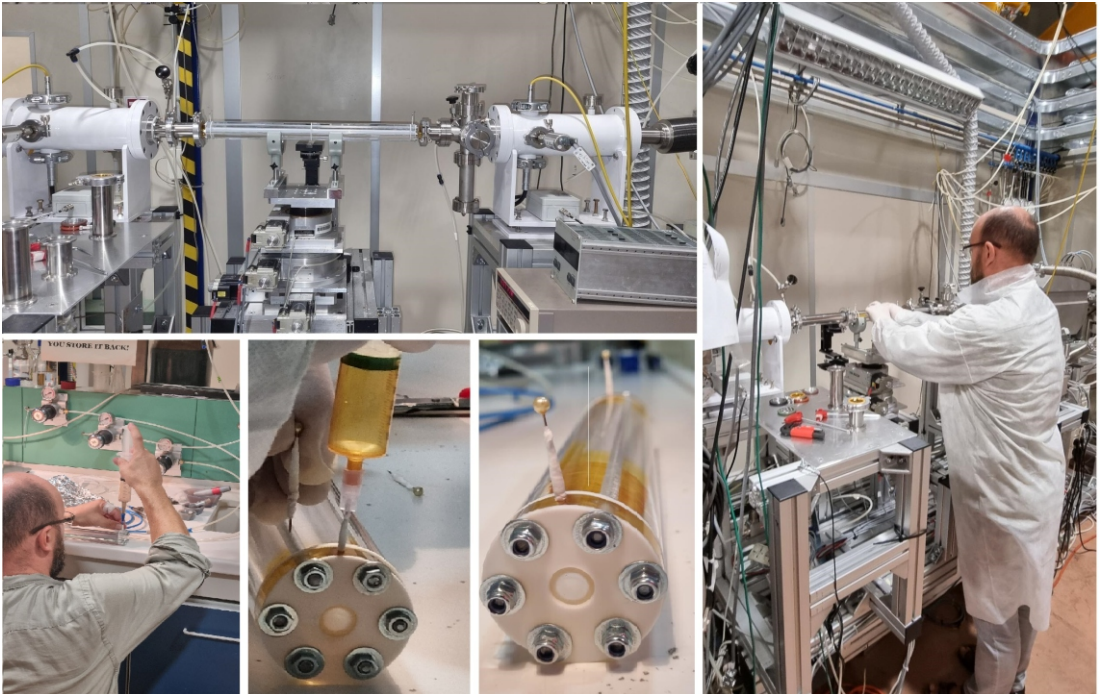


OBZORNIK ZA MATEMATIKO IN FIZIKO



OBZORNIK ZA MATEMATIKO IN FIZIKO

Glasilo Društva matematikov, fizikov in astronomov Slovenije
Ljubljana, JUNIJ 2023, letnik 70, številka 2, strani 41–80

Naslov uredništva: DMFA Slovenije, Jadranska ulica 19, 1000 Ljubljana **Telefon:** (01) 4766 500 **Elektronska pošta:** tajnik@dmfa.si **Internet:** <http://www.obzornik.si/> **Transakcijski račun:** SI56 0205 3001 1983 664
Mednarodna nakazila: Nova Ljubljanska banka d.d., Ljubljana, Trg republike 2, Ljubljana **SWIFT (BIC):** LJBASIX **IBAN:** SI56 0205 3001 1983 664

Uredniški odbor: Peter Legiša, Sašo Strle (urednik za matematiko in odgovorni urednik), Aleš Mohorič (urednik za fiziko), Mirko Dobovišek, Irena Drevenšek Olenik, Damjan Kobal, Petar Pavešič, Marko Razpet, Nada Razpet, Peter Šemrl, Tadeja Šekoranja (tehnična urednica).

Jezikovno pregledal Grega Rihtar.

Natisnila tiskarna DEMAT v nakladi 200 izvodov.

Člani društva prejemajo Obzornik brezplačno. Celoletna članarina znaša 25 EUR. Naročnina za ustanove je 30 EUR, za tujino 35 EUR.

DMFA je včlanjeno v Evropsko matematično društvo (EMS), v Mednarodno matematično unijo (IMU), v Evropsko fizikalno društvo (EPS) in v Mednarodno združenje za čisto in uporabno fiziko (IUPAP). DMFA ima pogodbo o recipročnosti z Ameriškim matematičnim društvom (AMS).

Revija izhaja praviloma vsak tretji mesec. Sofinancira jo Javna agencija za znanstvenoraziskovalno in inovacijsko dejavnost Republike Slovenije iz sredstev državnega proračuna iz naslova razpisa za sofinanciranje domačih znanstvenih periodičnih publikacij.

© 2023 DMFA Slovenije

NAVODILA SODELAVCEM OBZORNIKA ZA ODDAJO PRISPEVKOV

Revija Obzornik za matematiko in fiziko objavlja izvirne znanstvene in strokovne članke iz matematike, fizike in astronomije, včasih tudi kak prevod. Poleg člankov objavlja prikaze novih knjig s teh področij, poročila o dejavnosti Društva matematikov, fizikov in astronomov Slovenije ter vesti o drugih pomembnih dogodkih v okviru omenjenih znanstvenih ved. Prispevki naj bodo zanimivi in razumljivi širšemu krogu bralcev, diplomantov iz omenjenih strok.

Članek naj vsebuje naslov, ime avtorja (oz. avtorjev), sedež institucije, kjer avtor(ji) dela(jo), izvleček v slovenskem jeziku, naslov in izvleček v angleškem jeziku, ključne besede in citirano literaturo. Slike in tabele, ki naj bodo oštevilčene, morajo imeti dovolj izčrpen opis, da jih lahko večinoma razumemo tudi ločeno od besedila. Avtorji člankov, ki želijo objaviti slike iz drugih virov, si morajo za to sami priskrbeti dovoljenje (copyright). Prispevki so lahko oddani v računalniški datoteki PDF ali pa natisnjeni enostransko na belem papirju formata A4. Zaželen velikost črk je 12 pt, razmik med vrsticami pa vsaj 18 pt.

Prispevke pošljite odgovornemu uredniku ali uredniku za matematiko oziroma fiziko na zgoraj napisani naslov uredništva. Vsak članek se praviloma pošlje dvema anonimnima recenzentoma, ki morata predvsem natančno oceniti, kako je obravnavana tema predstavljena, manj pomembna pa je originalnost (in pri matematičnih člankih splošnost) rezultatov. Če je prispevek sprejet v objavo, potem urednik prosi avtorja še za izvirne računalniške datoteke. Le-te naj bodo praviloma napisane v eni od standardnih različic urejevalnikov \TeX oziroma \LaTeX , kar bo olajšalo uredniški postopek.

Avtor se z oddajo članka strinja tudi z njegovo kasnejšo objavo v elektronski obliki na internetu.

O PREDSTAVITVI VSEH PRAŠTEVIL S CELOŠTEVILSKIMI KVADRATNIMI FORMAMI DVEH SPREMENLJIVK

MARJAN JENKO¹ IN MARKO PETKOVŠEK²

¹Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Univerza v Ljubljani

²Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani

Math. Subj. Class. (2010): 11–01, 11A41, 11E25

V članku pokažemo, da unija zalog vrednosti celoštevilskih kvadratnih form $x^2 + y^2$, $2x^2 + y^2$ in $2x^2 - y^2$ vsebuje vsa praštevila . . .

ON REPRESENTATION OF ALL PRIMES BY INTEGRAL BINARY QUADRATIC FORMS

We show that the union of ranges of the integral binary quadratic forms $x^2 + y^2$, $2x^2 + y^2$, and $2x^2 - y^2$ contains all primes . . .

Uvod

Vsem matematikom je dobro znan

Izrek 1. *Praštevilo p lahko zapišemo v obliki $x^2 + y^2$, kjer sta $x, y \in \mathbb{Z}$, če in samo če p pri deljenju s 4 daje ostanek 1 ali če je $p = 2$.*

Nekaj zgledov:

$$2 = 1 + 1 = 1^2 + 1^2 \checkmark$$

$$3 = 1 + 2 \text{ ne gre, saj število 2 ni popoln kvadrat}$$

$$5 = 1 + 4 = 1^2 + 2^2 \checkmark$$

$$7 = 1 + 6 = 2 + 5 = 3 + 4 \text{ ne gre, saj nobeno od števil 6, 2, 3 ni popoln kvadrat}$$

Izraz $x^2 + y^2$ je poseben primer *celoštevilske kvadratne forme dveh spremenljivk*, tj. izraza $F(x, y) = ax^2 + bxy + cy^2$, kjer so a, b in c cela števila. Kvadratna forma $F(x, y)$ nam bo hkrati predstavljala tudi pripadajočo preslikavo oziroma funkcijo dveh spremenljivk $F: \mathbb{Z} \times \mathbb{Z} \rightarrow \mathbb{Z}$, ki paru celih števil (x, y) priredi vrednost $F(x, y)$. Pri dani kvadratni formi F pa nas bo zanimalo, katera praštevila pripadajo njeni zalogi vrednosti $F(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$.

Osnovno vprašanje članka: *Ali obstaja taka **končna množica celoštevilskih kvadratnih form dveh spremenljivk**, da unija njihovih zalog vrednosti vsebuje vsa praštevila?*

V naslednjem razdelku bomo na elementaren način pokazali, da je odgovor na to vprašanje pozitiven.

Predstavitev vseh praštevil

Naj bo $\mathbb{N} = \{1, 2, 3, \dots\}$ množica naravnih števil in p liho praštevilo.

Definicija 2. Število $a \in \mathbb{Z}$ je *kvadrat* po modulu p , če obstaja tako število $b \in \mathbb{Z}$, da je $a \equiv b^2 \pmod{p}$.

Število 0 je kvadrat po vsakem modulu, saj je $0 \equiv 0^2 \pmod{p}$ za vse p . Odslej se pri določanju kvadratne narave celega števila po izbranem praštevilskem modulu p omejimo na števila $a \not\equiv 0 \pmod{p}$. Izkaže se, da je pri tem ugodno uporabljati *Legendrov simbol* $\left(\frac{a}{p}\right)$, katerega vrednost je definirana takole:

$$\left(\frac{a}{p}\right) = \begin{cases} 1, & \text{če je } a \text{ kvadrat po modulu } p, \\ -1, & \text{če } a \text{ ni kvadrat po modulu } p. \end{cases}$$

Po viru [6] povzemamo naslednje rezultate.

Izrek 3. *Naj bosta a in b celi števili, tuji lihemu praštevilu p . Potem velja:*

- (i) $\left(\frac{ab}{p}\right) = \left(\frac{a}{p}\right) \left(\frac{b}{p}\right)$ [6, str. 127, izrek 86.(c)]
- (ii) $\left(\frac{-1}{p}\right) = (-1)^{\frac{p-1}{2}}$ [6, str. 127, izrek 86.(e)]
- (iii) $\left(\frac{2}{p}\right) = (-1)^{\frac{p^2-1}{8}}$ [6, str. 131, izrek 89]

Trditev 4. *Naj bosta $a \in \mathbb{Z}$ ter $p \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$ tuji števili. Potem obstajata naravni števili $x, y \in \{1, 2, \dots, \lfloor \sqrt{p} \rfloor\}$, za kateri velja:*

$$ax \equiv y \pmod{p} \quad \text{ali} \quad ax \equiv -y \pmod{p}. \quad (1)$$

Dokaz: Naj bo $P = \{(x, y); x, y \in \{0, 1, \dots, \lfloor \sqrt{p} \rfloor\}\}$. Število elementov množice P je $(\lfloor \sqrt{p} \rfloor + 1)^2 > (\sqrt{p})^2 = p$, torej obstajata različna urejena para $(x_1, y_1), (x_2, y_2) \in P$, za katera je $ax_1 - y_1 \equiv ax_2 - y_2 \pmod{p}$ oziroma

$$a(x_1 - x_2) \equiv y_1 - y_2 \pmod{p}. \quad (2)$$

Iz $y_1 = y_2$ bi zaradi (2) sledilo $a(x_1 - x_2) \equiv 0 \pmod{p}$, od tod pa zaradi tujosti a in p še $x_1 \equiv x_2 \pmod{p}$ in končno $x_1 = x_2$, saj x_1, x_2 pripadata

O predstavitvi vseh praštevil s celoštevilskimi kvadratnimi formami dveh spremenljivk

množici $\{0, 1, \dots, \lfloor \sqrt{p} \rfloor\}$, ki ima zaradi $p \geq 2$ kvečjemu p elementov. To pa ni mogoče, saj $(x_1, y_1) \neq (x_2, y_2)$. Iz $x_1 = x_2$ pa bi zaradi (2) sledilo $y_1 \equiv y_2 \pmod{p}$ in od tod $y_1 = y_2$, kar spet ni mogoče. Torej za $x = |x_1 - x_2|$, $y = |y_1 - y_2|$ velja: $x, y \in \{1, 2, \dots, \lfloor \sqrt{p} \rfloor\}$, od tod in iz (2) pa sledi (1). ■

Izrek 5. *Naj bo*

$$\begin{aligned} F_0(x, y) &= x^2 + y^2, \\ F_1(x, y) &= 2x^2 + y^2, \\ F_2(x, y) &= 2x^2 - y^2. \end{aligned}$$

Potem:

1. $F_0(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$ vsebuje praštevilo 2 in vsa praštevila, ki pri deljenju s 4 dajejo ostanek 1,
2. $F_1(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$ vsebuje vsa praštevila, ki pri deljenju z 8 dajejo ostanek 3,
3. $F_2(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$ vsebuje vsa praštevila, ki pri deljenju z 8 dajejo ostanek 7,
4. $F_0(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z}) \cup F_1(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z}) \cup F_2(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$ vsebuje vsa praštevila.

Dokaz:

1. Očitno je $F_0(1, 1) = 1 + 1 = 2$, torej $F_0(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$ vsebuje praštevilo 2. Naj bo zdaj p praštevilo oblike $4k + 1$, kjer je $k \in \mathbb{N}$. Po izreku 3(ii) je

$$\left(\frac{-1}{p}\right) = (-1)^{\frac{p-1}{2}} = (-1)^{\frac{4k}{2}} = (-1)^{2k} = 1,$$

torej obstaja tak $a \in \mathbb{Z}$, da je $a^2 \equiv -1 \pmod{p}$. Po trditvi 4 obstajata števili $x, y \in \{1, 2, \dots, \lfloor \sqrt{p} \rfloor\}$, za kateri je $ax \equiv \pm y \pmod{p}$. Potem je $a^2 x^2 \equiv y^2 \pmod{p}$ in $a^2 x^2 \equiv -x^2 \pmod{p}$, torej $y^2 \equiv -x^2 \pmod{p}$ oziroma $x^2 + y^2 \equiv 0 \pmod{p}$, kar pomeni, da je $x^2 + y^2 = tp$ za neki $t \in \mathbb{N}$. Iz $1 \leq x, y \leq \lfloor \sqrt{p} \rfloor$ sledi $1 \leq x^2, y^2 \leq \lfloor \sqrt{p} \rfloor^2 < p$, od tod pa $tp = x^2 + y^2 < 2p$ in zato $1 \leq t < 2$, torej $t = 1$ in $p = x^2 + y^2$. Zaključimo, da $F_0(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$ vsebuje tudi vsa praštevila oblike $4k + 1$.

2. Naj bo p praštevilo oblike $8k + 3$, kjer je $k \in \mathbb{N}$. Po izreku 3(ii) je

$$\left(\frac{-1}{p}\right) = (-1)^{\frac{p-1}{2}} = (-1)^{\frac{8k+2}{2}} = (-1)^{4k+1} = -1,$$

po izreku 3(iii) pa prav tako

$$\begin{aligned} \left(\frac{2}{p}\right) &= (-1)^{\frac{p^2-1}{8}} = (-1)^{\frac{(8k+3)^2-1}{8}} = (-1)^{\frac{64k^2+48k+8}{8}} \\ &= (-1)^{8k^2+6k+1} = -1. \end{aligned}$$

Po izreku 3(i) je torej

$$\left(\frac{-2}{p}\right) = \left(\frac{-1}{p}\right) \left(\frac{2}{p}\right) = (-1)^2 = 1,$$

zato obstaja $a \in \mathbb{Z}$, za katerega je $a^2 \equiv -2 \pmod{p}$. Po trditvi 4 obstajata taka $x, y \in \{1, 2, \dots, \lfloor \sqrt{p} \rfloor\}$, da je $ax \equiv \pm y \pmod{p}$. Potem je $a^2 x^2 \equiv y^2 \pmod{p}$ in $a^2 x^2 \equiv -2x^2 \pmod{p}$, torej $y^2 \equiv -2x^2 \pmod{p}$ oziroma $2x^2 + y^2 \equiv 0 \pmod{p}$, kar pomeni, da je $2x^2 + y^2 = tp$ za neki $t \in \mathbb{N}$. Kot zgoraj velja $1 \leq x^2, y^2 < p$, zato je $tp = 2x^2 + y^2 < 3p$ in torej $t \in \{1, 2\}$. To pomeni, da praštevilo p dobimo kot vrednost celoštevilske kvadratne forme $2x^2 + y^2$ ali kot vrednost kvadratne forme $x^2 + \frac{y^2}{2}$ z racionalnimi koeficienti. A če je $x^2 + \frac{y^2}{2} = p$, mora biti y sodo število, torej $y = 2z$ za neki $z \in \mathbb{Z}$ in je $p = x^2 + \frac{4z^2}{2} = x^2 + 2z^2$. To pa pomeni, da dobimo praštevilo p tudi kot vrednost forme $2x^2 + y^2$ in torej forme $x^2 + \frac{y^2}{2}$ ne potrebujemo. Zaključimo, da $F_1(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$ vsebuje vsa praštevila oblike $8k + 3$.

3. Naj bo p praštevilo oblike $8k + 7$, kjer je $k \in \mathbb{N}$. Po izreku 3(iii) je

$$\begin{aligned} \left(\frac{2}{p}\right) &= (-1)^{\frac{p^2-1}{8}} = (-1)^{\frac{(8k+7)^2-1}{8}} = (-1)^{\frac{64k^2+112k+48}{8}} \\ &= (-1)^{8k^2+14k+6} = 1, \end{aligned}$$

torej obstaja $a \in \mathbb{Z}$, za katerega je $a^2 \equiv 2 \pmod{p}$. Po trditvi 4 obstajata taka $x, y \in \{1, 2, \dots, \lfloor \sqrt{p} \rfloor\}$, da je $ax \equiv \pm y \pmod{p}$. Potem je $a^2 x^2 \equiv y^2 \pmod{p}$ in $a^2 x^2 \equiv 2x^2 \pmod{p}$, torej $y^2 \equiv 2x^2 \pmod{p}$, kar pomeni, da je $2x^2 - y^2 = tp$ za neki $t \in \mathbb{Z}$. Kot zgoraj velja $1 \leq x^2, y^2 < p$, zato je $2 - p < 2x^2 - y^2 = tp < 2p - 1$ in torej $t \in \{0, 1\}$. Iz $t = 0$ bi sledilo $y^2 = 2x^2$, torej $\frac{y}{x} = \pm\sqrt{2}$. A to ne gre, saj je leva stran zadnje enačbe racionalna, desna pa ne. Sledi $t = 1$ in $p = 2x^2 - y^2$. Zaključimo, da $F_2(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$ vsebuje vsa praštevila oblike $8k + 7$.

4. Praštevila oblike $4k + 3$ pri deljenju z 8 dajejo ostanek 3 ali 7, torej množica $F_1(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z}) \cup F_2(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$ vsebuje vsa praštevila oblike $4k + 3$. Ker $F_0(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$ vsebuje praštevilo 2 in vsa praštevila oblike $4k + 1$, množica $F_0(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z}) \cup F_1(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z}) \cup F_2(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$ vsebuje vsa praštevila. ■

S tremi kvadratnimi formami $x^2 + y^2$, $2x^2 + y^2$ in $2x^2 - y^2$ lahko torej predstavimo vsa praštevila, s čimer smo pozitivno odgovorili na osnovno vprašanje iz uvoda.

Dodatno vprašanje: *Ali lahko predstavimo vsa praštevila že z dvema kvadratnima formama dveh spremenljivk? Ali morda celo z eno samo?*

Drugi del gornjega vprašanja ni nesmiseln, saj je Lagrange leta 1770 dokazal *izrek štirih kvadratov*, ki pravi, da vsako naravno število, in torej

tudi vsako praštevilo, pripada zalogi vrednosti celoštevilске kvadratne forme štirih spremenljivk $L(x_1, x_2, x_3, x_4) = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2$.

Nekaj zgodovinskih opomb in napotkov na dodatne vire

Teorija števil sodi skupaj z geometrijo med najstarejša področja matematike. Fragment babilonske glinene tablice iz časa pribl. 1800 pred Kristusom, imenovane *Plimpton 322*, vsebuje 15 pitagorejskih trojic. Evklid iz Aleksandrije (deloval okrog leta 300 pred Kristusom) je dokazal, da je praštevil neskončno mnogo, po Diofantu (prav tako iz Aleksandrije, živel v 3. stoletju po Kristusu) pa so poimenovane diofantske enačbe in diofantska aproksimacija.

Nov razcvet je doživela teorija števil v 17. stoletju s Fermatom, Girardom, Mersennom in Pascalom. Girard je leta 1625 prvi opisal vsa naravna števila (ne nujno praštevila), ki jih lahko zapišemo v obliki vsote dveh popolnih kvadratov, Fermat pa je 25. decembra 1640 v pismu Mersennu navedel tudi število možnih zapisov potenc danega praštevila v tej obliki. To je najbrž razlog, da izrek 1 iz uvoda (omejen na liha praštevila p) včasih imenujejo *Girardov izrek* ali tudi *Fermatov (božični) izrek*. Žal niti Girard niti Fermat nista navedla dokazov svojih trditev – tako je prvi dokaz tega izreka podal šele Euler leta 1749.

Pravi »kvantni preskok« v sodobno algebraično teorijo števil pa je prinesla Gaussova knjiga *Disquisitiones Arithmeticae* iz leta 1801, v kateri je Gauss med drugim dokazal kvadratni reciprocitetni zakon za Legendrove simbole (prim. [6, str. 131, izrek 90]) in razvil teorijo celoštevilskih kvadratnih form dveh in treh spremenljivk. Kot se izkaže, je zaloga vrednosti celoštevilске kvadratne forme $F(x, y) = ax^2 + bxy + c^2$ odvisna od njene diskriminante $\Delta F = b^2 - 4ac$. Tako je npr. za kvadratne forme iz izreka 5

$$\begin{aligned}\Delta F_0 &= 0 - 4 \cdot 1 \cdot 1 = -4, \\ \Delta F_1 &= 0 - 4 \cdot 2 \cdot 1 = -8, \\ \Delta F_2 &= 0 - 4 \cdot 2 \cdot (-1) = 8,\end{aligned}$$

kar ni nepovezano z dejstvom, da je pri določanju zaloge vrednosti F_0 pomemben modul 4, pri določanju zaloge vrednosti F_1 in F_2 pa modul 8. Več o tem lahko zainteresirana bralka in bralec izvesta v virih [1] in [12]. Vir [3] pa vsebuje dokaz, da množica $G_1(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z}) \cup G_2(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$, kjer je $G_1(x, y) = x^2 + 2y^2$ in $G_2(x, y) = x^2 - 2y^2$, vsebuje vsa praštevila oblike $4k + 3$. Pripomnimo, da to ni v neskladju z našim izrekom 5, iz katerega izhaja enaka trditev za množico $F_1(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z}) \cup F_2(\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$, kjer je $F_1(x, y) = 2x^2 + y^2$ in $F_2(x, y) = 2x^2 - y^2$. Formi F_1 in G_1 imata očitno enako zalogo vrednosti, saj se razlikujeta le v poimenovanju spremenljivk. Enako velja tudi za formi F_2 in G_2 , ki sta

ekvivalentni, tj. povezani s spremembo baze, kot pokaže naslednji račun. Forma G_2 ima pri $x = 2a + b$, $y = a + b$ enako vrednost kot forma F_2 pri $x = a$, $y = b$, saj je $(2a + b)^2 - 2(a + b)^2 = 2a^2 - b^2$, forma F_2 pa ima pri $x = a - b$, $y = 2b - a$ enako vrednost kot forma G_2 pri $x = a$, $y = b$, saj je $2(a - b)^2 - (2b - a)^2 = a^2 - 2b^2$.

Zgodovinske opombe zaključimo z nekaj podatki o teoriji števil v Sloveniji po ustanovitvi ljubljanske univerze l. 1919. Zanimivo je, da sta bila njena prva rektorja, Josip Plemelj in Rihard Zupančič, oba matematika. Profesor Plemelj je v svojih predavanjih iz algebre in teorije števil, ki so bila izdana v obliki učbenika šele mnogo kasneje [15], obdelal sodobno algebraično teorijo števil (kvadratne obsege števil, idealske module, idealske razrede in njihovo število itd.). V njegovi bibliografiji najdemo vsaj en znanstveni članek s tega področja [14]. Po drugi svetovni vojni je bil daleč največji pospeševalec in popularizator teorije števil pri nas profesor Josip Grasselli, o čemer po eni strani priča 24 člankov na to témo v reviji Presek, 9 člankov v Obzorniku za matematiko in fiziko, učbenik [7], pet knjig v knjižnici Sigma [4], [6], [8], [9], [11], monumentalna *Enciklopedija števil* na 691 straneh [10] in poročilo o raziskovalni nalogi [5], po drugi strani pa mentorstva pri kar 38 diplomskih delih in nalogah ter enem magisteriju s področja teorije števil. Da je bil velik ljubitelj teorije števil tudi profesor Ivan Vidav, pa kažejo knjige [16], [17, poglavja V, VI, X], [18] in [19]. V zadnjem času je na FMF UL teorijo števil predaval profesor Sašo Strle, ki je tudi soavtor znanstvenega članka [13] s tega področja.

O nastajanju pričujočega članka

Prvega avtorja najbolje predstavimo s sporočilom Fakultete za gradbeništvo in geodezijo UL iz leta 2020 [2].

MARJAN JENKO 1928–2020

Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo Univerze v Ljubljani z žalostjo sporoča, da je sklenil svojo življenjsko pot Marjan Jenko.

Marjan Jenko je deloval na področju geodetskih referenčnih koordinatnih sistemov. Na fakulteti je bil zaposlen kot asistent v obdobju od 1959 do 1969, kot učitelj s skrajšanim delovnim časom pa v obdobju 1973 do 1995. Leta 1983 je bil izvoljen v naziv docent. Bil je tudi nosilec več raziskovalnih nalog. Rezultati njegovih raziskav so objavljeni v obsežnih elaboratih z naslovom »Temeljne triangulacijske mreže SRS«. Kot priznani strokovnjak je imel vrsto predavanj doma in v tujini.

Pomembna dela Marjana Jenka so vodstvo računske faze geodetskih del za Coastal Belt Water Project v Libiji, v dolžini nad 1200 km, sodelovanje in strokovno mentorstvo pri geodetskih delih za karavanski predor, geodetska

opazovanja v geodinamičnih in mikro-triangulacijskih geodetskih mrežah ter izdelava več geodetskih programskih paketov. Leta 1981 je izračunal lego geometričnega središča Slovenije GEOSS.

Marjan Jenko je bil spoštovan pedagog in raziskovalec. Rezultati njegovega dela kažejo, da si je vseskozi prizadeval za razvoj in modernizacijo geodetske znanosti in stroke. Svoja znanja ter bogate praktične izkušnje je znal na zelo preprost, pa vendar znanstveni način prenašati na mlajši rod, tako na fakulteti kot širše v stroki. Za prispevek k razvoju geodezije in vzgoji kadrov mu je ob svoji 100-letnici Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo podelila srebrno priznanje.

Prvi avtor pa ni bil le odličen geodet in pedagog, ampak tudi izvrsten rodoslovec in navdušen ljubiteljski matematik, ki je svoj prosti čas posvečal številnim projektom s teh področij. Dne 28. 2. 2018 je drugemu avtorju sporočil, da se je s svojim programabilnim elektronskim kalkulatorjem lotil generiranja praštevil s pomočjo primitivnih pitagorejskih trojic $(m^2 - n^2, 2mn, m^2 + n^2)$, saj je opazil, da je hipotenuza $m^2 + n^2$ pogosto praštevilo. Ker s formo $m^2 + n^2$ ni dobil vseh praštevil, je dodajal in preskušal še druge kvadratne polinome dveh spremenljivk. Dne 26. 4. 2018 je napisal tole:

Raziskoval sem še naprej in prišel do lepega rezultata: v množici vrednosti naslednjih 4 izrazov

$$m^2 + n^2,$$

$$m^2 + mn + n^2,$$

$$m^2 + 3mn + n^2,$$

$$2m^2 + mn + 2n^2,$$

kjer je m naravno in n celo število, nastopajo vsa praštevila od 1 do 3001.

Drugi avtor je s pomočjo programa *Mathematica* preveril, da te štiri kvadratne forme generirajo tudi vsa praštevila med 3000 in 10^6 , in prvemu avtorju obljubil, da bo raziskal, ali morda na ta način dobimo sploh vsa praštevila. Lotil se je študija obsežnega vira [12], a zaradi obilice drugih dolžnosti ni prišel daleč. Po pomoč se je obrnil na zdaj tudi že pokojnega kolega dr. Marjana Jermana, ki je prijazno svetoval vir [1]. Potem pa je nastopil covid-19 in nato še druge nevšečnosti, tako da prvi avtor rešitve problema žal ni dočakal. Drugi avtor se je lahko ponovno lotil problema šele jeseni 2022. Prebral je Grassellijev dokaz izreka 98 v viru [6, str. 154–56], ki pravi, da je vsako praštevilo oblike $4k + 1$ mogoče izraziti s celoštevilsko kvadratno formo $x^2 + y^2$. Opazil je, da je s pomočjo lastnosti Legendrovega simbola mogoče na podoben način dokazati izrazljivost vsakega praštevila oblike $8k + 3$ s kvadratno formo $2x^2 + y^2$ in izrazljivost vsakega praštevila oblike $8k + 7$ s kvadratno formo $2x^2 - y^2$, kar pomeni, da je odgovor na

osnovno vprašanje tega članka pozitiven. Odprta pa ostaja (vsaj za drugega avtorja) domneva, da je mogoče vsa praštevíla izraziti tudi s pomočjo kvadratnih form $x^2 + y^2$, $x^2 + xy + y^2$, $x^2 + 3xy + y^2$ in $2x^2 + xy + 2y^2$, do katerih je pri svojem delu prišel prvi avtor.

LITERATURA

- [1] P. L. Clark, *8430 Handout 3: Elementary theory of quadratic forms*, ogled 18. 12. 2022, dostopno na <https://silo.tips/download/8430-handout-3-elementary-theory-of-quadratic-forms>, 14 str.
- [2] Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo UL, *Marjan Jenko 1928 – 2020*, ogled 4. 1. 2023, dostopno na <https://www.fgg.uni-lj.si/marjan-jenko-1928-2020/>.
- [3] S. Galovich in J. Resnick, *Representing primes by binary quadratic forms*, Math. Magazine **64** (1991), 1, 34–38.
- [4] J. Grasselli, *Osnove teorije števíl*, Knjižnica Sigma 14, Državna založba Slovenije, Ljubljana 1966.
- [5] J. Grasselli, *Adicijski izreki v teoriji grup in teoriji števíl*, raziskovalno poročilo, Ljubljana 1974.
- [6] J. Grasselli, *Osnove teorije števíl*, 2. predelana izdaja, Knjižnica Sigma 14a, Državna založba Slovenije, Ljubljana 1975.
- [7] J. Grasselli, *Algebráična števíla*, zbirka Matematika, DMFA Slovenije, Ljubljana 1983.
- [8] J. Grasselli, *Diofantske enačbe*, Knjižnica Sigma 38, DMFA Slovenije, Ljubljana 1984.
- [9] J. Grasselli, *Diofantski približki*, Knjižnica Sigma 51, DMFA Slovenije, Ljubljana 1992.
- [10] J. Grasselli, *Enciklopedija števíl*, DMFA Slovenije, Ljubljana 2008.
- [11] J. Grasselli, *Elementarna teorija števíl*, Knjižnica Sigma 87, DMFA Slovenije, Ljubljana 2009.
- [12] A. Hatcher, *Topology of Numbers*, ogled 18. 12. 2022, dostopno na <https://pi.math.cornell.edu/~hatcher/TN/TNpage.html>, 348 str.
- [13] B. Owens in S. Strle, *A characterization of the $\mathbb{Z}^n \oplus \mathbb{Z}(\delta)$ lattice and definite nonunimodular intersection forms*, Amer. J. Math., **134** (2012), 4, 891–913.
- [14] J. Plemelj, *Die Unlösbarkeit von $x^5 + y^5 + z^5 = 0$ im Körper $k\sqrt{5}$* , Monatsh. Math. Phys. **23** (1912), 1, 305–308.
- [15] J. Plemelj, *Algebra in teorija števíl*, Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Ljubljana 1962.
- [16] I. Vidav, *Rešeni in nerešeni problemi matematike*, Knjižnica Sigma 1, Mladinska knjiga, Ljubljana 1959.
- [17] I. Vidav, *Algebra*, zbirka Matematika, Mladinska knjiga, Ljubljana 1972.
- [18] I. Vidav, *Teorija števíl in elementarna geometrija: izbor člankov*, Knjižnica Sigma 62, DMFA Slovenije, Ljubljana 1996.
- [19] I. Vidav, *O deljenju z ostankom in še čem*, DMFA – založništvo, Ljubljana 2016.

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 spektri, elektronske korelacije, teorija gostotnega funkcionala (DFT), FDMNES.

V članku opišemo 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 5*p* (SnH₄, SbH₃, TeH₂ 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.

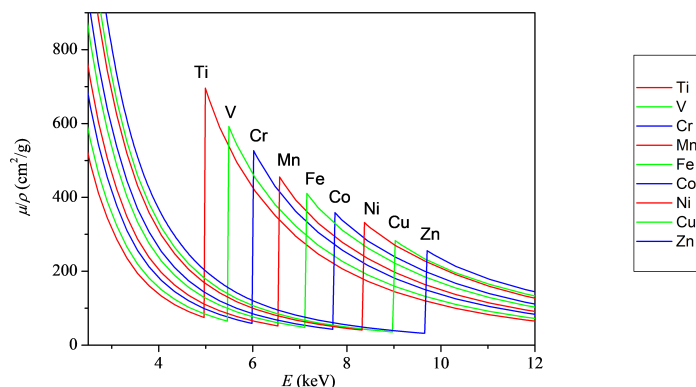
X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY AND THEORETICAL CALCULATIONS

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 5*p* elements (SnH₄, SbH₃, TeH₂ 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 okolici absorpcijskih robov nudijo vpogled v relaksacijske procese v atomu ob nastanku globokih vrzeli, sklopitve 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 okolici absorpcijskih robov zaporednih elementov. Prikazani so robovi K , ki ustrezajo fotoefektu na najmočnejše vezanih elektronihi v atomih. Povzeto po [13].

Kemijska okolica, v katero so vezani atomi, vpliva na obliko absorpcijskega roba zaradi sipanja 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 strukturnem 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 merilne 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 lahkih 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 meritev 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 zunanji elektron in en naboj v jedru, lahko boljše 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 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 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 okolici 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], raziščemo 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_{m_s} , ki ni odvisen od koordinat, dobimo $\psi = R_{nl}Y_{lm_l}\chi_{m_s}$.

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. Paulijevo izključitveno 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

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

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 nadaljnjimi koraki več ne spreminja, govorimo o samousklajenem 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 najmočnejše vezani, pripadajoči absorpcijski rob K pa leži pri največji energiji fotonov.

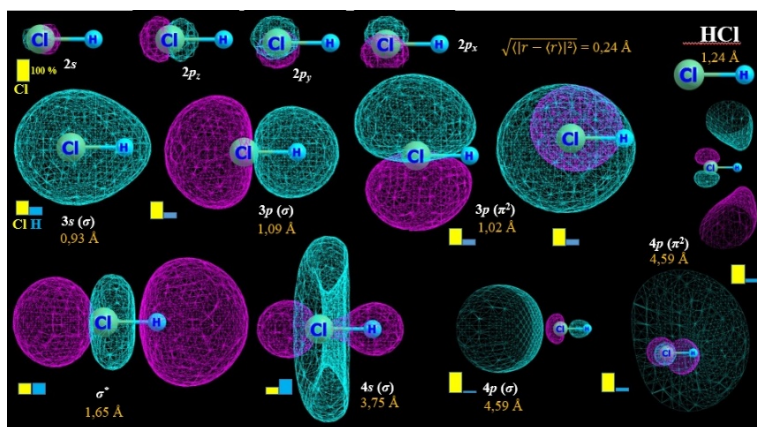
Elektronska konfiguracija predstavlja razporeditev elektronov v atomu po podlupinah, v osnovnem stanju atoma zasedejo elektroni energijsko najnižja razpoložljiva stanja. Elektroni iz iste podlupine imajo podobne vezavne energije. Z valenčnimi elektroni iz zunanje podlupine, ki so najmanj vezani na atomsko jedro, 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 (atomskih 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 molekulska orbitala (vezna orbitala), višje ležeča (antivezna) molekulska 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).



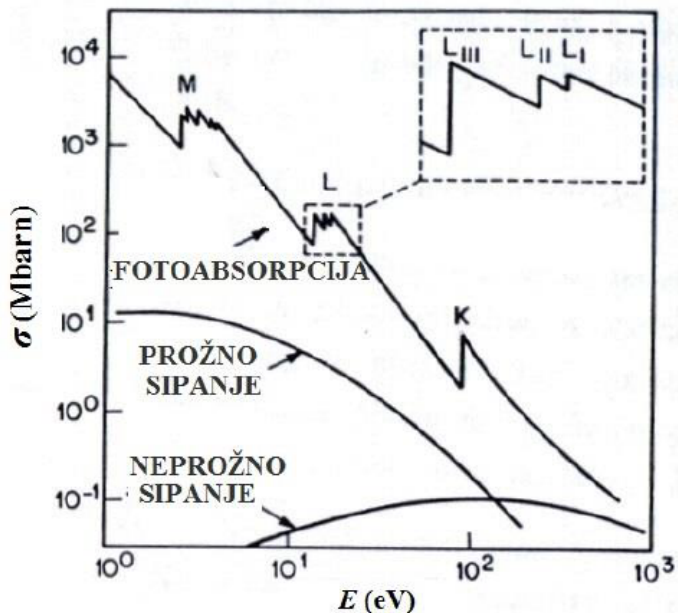
Slika 2. Primeri (izračunanih) molekulskih orbital pri molekuli HCl. Povzeto po [7].

Absorpcija svetlobe

Absorpcija v atomih in molekulah

V območju energij fotonov, ki ustrezajo vezavnim energijam notranjih elektronov (rentgenska svetloba), je fotoefekt prevladujoči proces med svetlobo 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 življenjskega 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

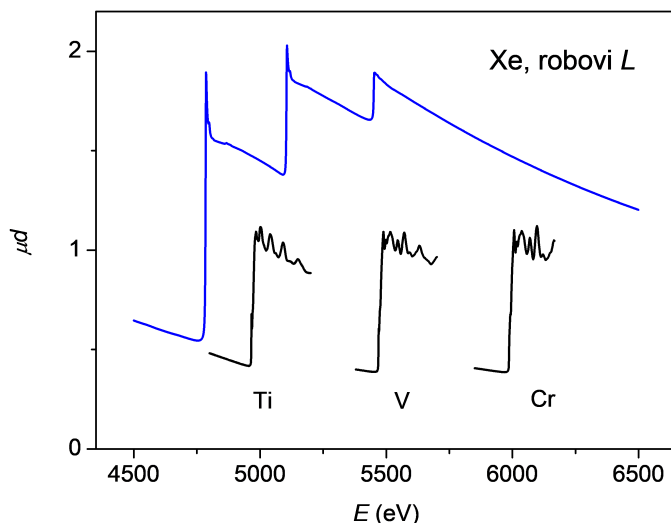
$$\mu d = \sum_i \frac{N_i \sigma_i}{S},$$

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 naslovnici). Žarek monokromatske rentgenske sinhrotronske svetlobe je dovolj močan in kolimiran, gostota fotonov je okrog $10^{10}/s$, kar teoretično omogoča zaznavo relativne spremembe absorpcije do 10^{-5} . 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 transmisijski 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).



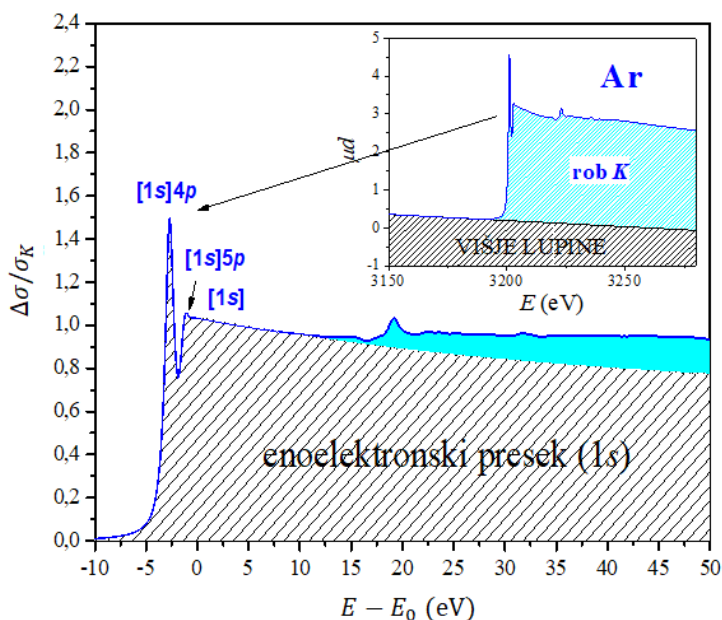
Slika 4. Primer izmerjenega absorpcijskega spektra ksenona na absorpcijskih robovih L (L_3 , L_2 , L_1) skupaj z referenčni spektri kovinskega titana, vanadija in kroma na robu K . Slednji so poljubno premaknjeni v navpični smeri, v njih lahko opazimo strukturalni signal EXAFS (nihanje) zaradi kemijske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

Spektralne strukture

V analizi izmerjenih absorpcijskih spektrov 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).

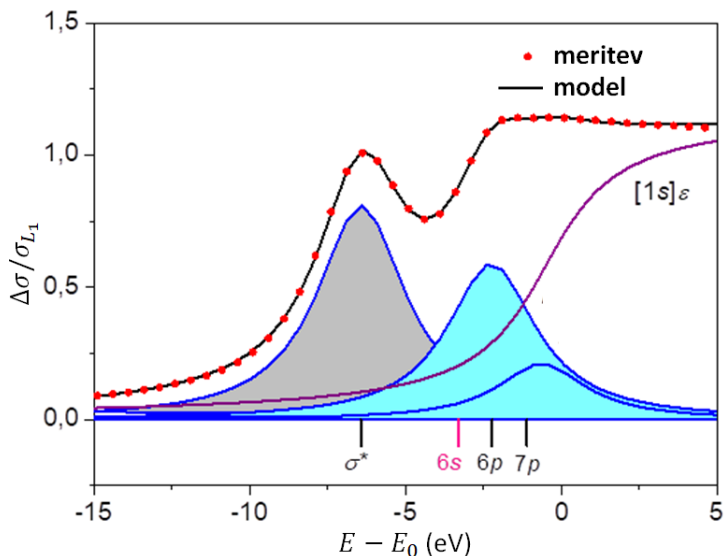
Nad absorpcijskim robom so na gladki padajoči »enelektronski« potek absorpcije naložene manjše spremembe absorpcije, povezane s sovzbu-



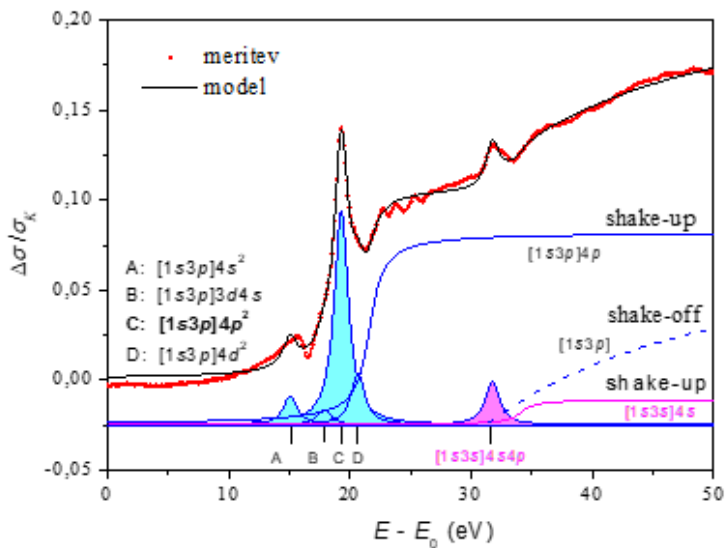
Slika 5. Normiranje spektra argona, izmerjenega na absorpcijskem robu K (vstavek), ter prikaz pod-robnih in nad-robnih struktur. Spremembe absorpcije, povezane z valenčnimi sovzbuditvami, so označene modro. Povzeto po [7].

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 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 treba določiti potek enoenlektronskega 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 – resonance, 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):

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

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 $E_{XC}[\rho]$ izmenjalno-korelacijsko energijo, ki vključuje spinske interakcije med elektroni. Glavni vir napak pri izračunih DFT je približek za E_{XC} . Pri lokalnem gostotnem približku LDA (local density approximation) je izmenjalno-korelacijska energija definirana kot:

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

kjer je $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ izmenjalno-korelacijski potencial na mestu elektrona. Enačba predstavlja zgolj približek, saj pozitivni in negativni naboj nista uniformno razporejena v molekulah. Izmenjalno-korelacijski potenciali so prirejeni 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 ekspanzijskih 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 korelacij, 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.

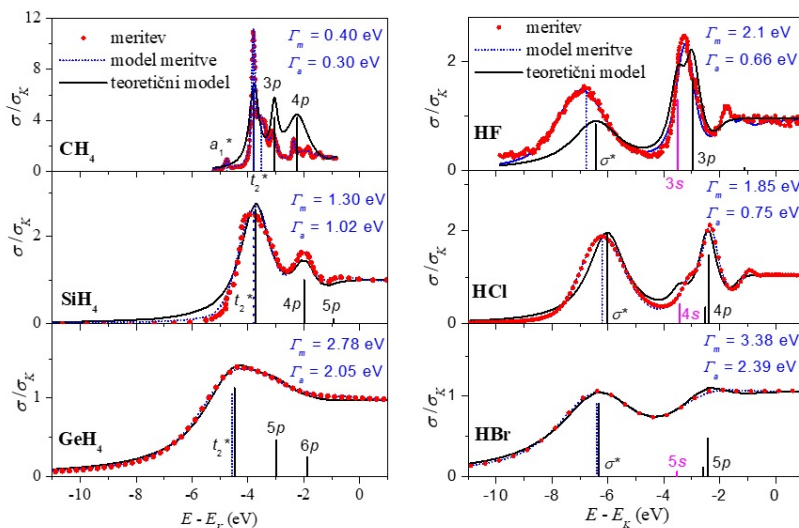
V programih za izračun molekularskih struktur prevladuje uporaba standardnih nastavkov (»basis set method«), kjer z vnaprej pripravljenimi baznimi funkcijami, ki so že razvite za posamezne atome, nadomestimo eksaktne valovne funkcije. Reševanje Schrödingerjeve enačbe in iskanje eksaktne valovne funkcije 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 sipanja 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 programskim paketom ORCA [12], v teoretični model je vgrajen še prehod v kontinuum. Modelski spektri so bili prilagojeni izmerjenim tako, 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 »enoelektronskega« ozadja, na katerega so naložene strukture MEPE (slika 5, 7). Tega neposredno iz izračunanih parametrov s programskim paketom 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 arbitrarna. 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, uporabljene v modelskem spektru, so prikazane z navpičnimi črtami pri energijah pragov. Povzeto po [5].

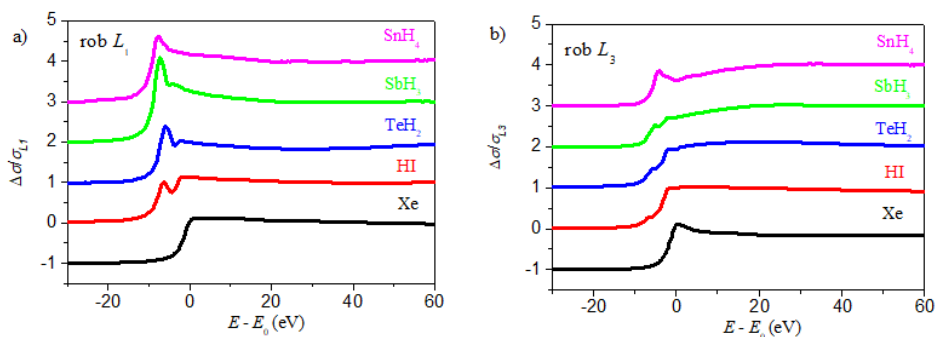
retične izračune in na izračune s programom FEFF9 [6]. Za analizo MEPE so tako koristne kakršnekoli dodatne informacije o absorpciji v energijskem območju nad robom oz. dodatni teoretični izračuni spektrov v tem območju.

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 definirane 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.

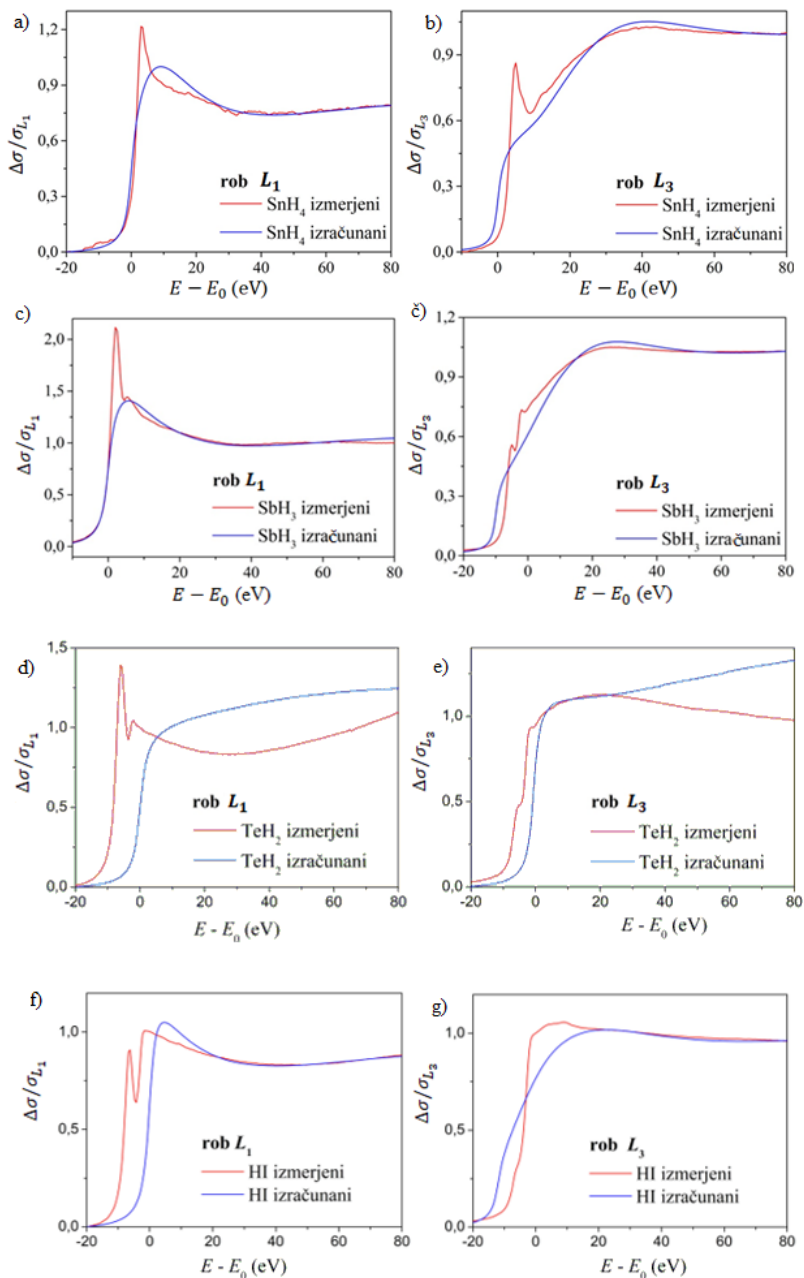


Slika 9. Izmerjeni zaporedji spektrov hidridov elementov skupine $5p$ na absorpcijskem robu L_1 (levo) in L_3 (desno) skupaj z izmerjenima spektroma Xe . Uporabljena je relativna energijska skala glede na energijo absorpcijskega roba (E_0). Zaradi preglednosti so spektri medsebojno premaknjeni v navpični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

Na sliki 9 sta prikazani izmerjeni zaporedji absorpcijskih spektrov molekul hidridov elementov skupine $5p$ v okolici 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-robni 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 sovzbuditev 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 pripišemo (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) spreminjala, 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 spektrih 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.

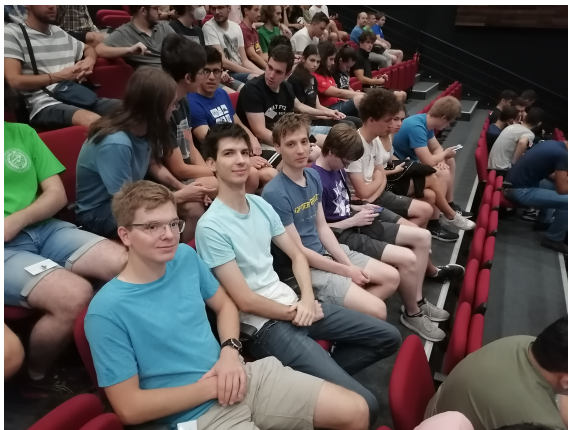
LITERATURA

- [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, *Phys. 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.

Devetindvajseto mednarodno tekmovanje študentov matematike

Po dveletni selitvi na splet je leta 2022 matematično tekmovanje za študente spet potekalo (tudi v fizični obliki). Na običajnem mestu, v Blagoevgradu v Bolgariji, se je med 1. in 7. avgustom zbralo 168 študentov. Poleg njih so lahko tekmovali tudi študenti po spletu, tako da je bilo vseh skupaj uvrščenih 663 študentov. Nekateri med njimi so bili združeni v ekipe (običajno glede na institucijo, ki so jo zastopali), teh je bilo letos natanko 100.

Iz Slovenije je bilo letos rekordno število udeležencev, kar 13. Šest je bilo študentov Fakultete za matematiko in fiziko, **Jaka Vrhovnik** iz prvega letnika, **Maša Žaucer** in **Luka Horjak** iz drugega letnika, **Matevž Mišičič** in **Beno Učakar** iz tretjega letnika ter **Žan Bajuk** iz prvega letnika druge stopnje. Šest jih je zastopalo Univerzo na Primorskem, natančneje FAMNIT: **Diar Gashi** in **Dren Neziri** iz prvega letnika, **Dorotea Redžepi** iz drugega letnika, **Ajla Šehović** in **Todor Antić** iz tretjega letnika ter **Mirza Redžić** iz prvega letnika druge stopnje. Brez ekipe je tekmoval **Lovro Drogenik**, študent prvega letnika Fakultete za strojništvo (UL). Vodji ekip sva bila Gregor Šega in Slobodan Filipovski.



Slika 1. Študenti Fakultete za matematiko in fiziko na otvoritveni slovesnosti.

Letos so naši tekmovalci spet dosegli izjemen uspeh. Luka Horjak, Lovro Drogenik in Matevž Mišičič so osvojili prvo nagrado, Maša Žaucer in Žan Bajuk drugo nagrado, Jaka Vrhovnik, Beno Učakar in Diar Gashi tretjo nagrado, Dren Neziri, Mirza Redžić in Todor Antić pohvalo, Dorotea Redžepi in Ajla Šehović pa potrdilo o udeležbi.



Slika 2. Študenti FMF pred začetkom prvega tekmovalnega dela.

Ekipno smo dosegli šestnajsto (ekipa Fakultete za matematiko in fiziko) ter sedeminsedemdeseto mesto (ekipa Famnit).

Z vrnitvijo na običajno tekmovalno lokacijo so se vrnila tudi nekatere obtekmovalne dejavnosti. Lepo je bilo videti, kako so se tekmovalci iz različnih držav družili, morda še toliko bolj, ker je bilo prisotnih tekmovalcev precej manj kot običajno in so se v enem tednu bivanja lahko vsi spoznali. Tega dela med tekmovalci, ki so tekmovali od doma, seveda ni bilo. Največ tekmovalcev je bilo iz države, ki je imela prepoved nastopa, okoli 80 je bilo tekmovalcev na daljavo iz Rusije. Eni ekipi ruskih študentov je celo uspelo priti v živo. Take sreče niso imeli študenti iz Ukrajine, ki so tekmovali le na daljavo (teh je bilo sicer 20). Kako bo v letu 2023, ko je načrtovano le tekmovanje v živo, bomo videli.

Dvojna narava tekmovanja se je izkazala za dokaj neposrečeno, kajti prisotni tekmovalci so dobili priznanja in medalje ter odpotovali domov, še preden so tekmovalci na daljavo sploh izvedeli za svoje rezultate. To je bila posledica ne ravno optimalno organiziranega pregledovanja nalog na daljavo. Očitno so bolj resni vodje ekip svoje ekipe pripeljali na tekmovanje v živo in niso ocenjevali na spletu.

Tokrat si oglejmo tri naloge s tekmovanja. Kot običajno priporočam, da poskušate naloge najprej rešiti sami.

Nalog iz analize letos ni bilo prav veliko. Edini integrali so bili v prvi nalogi, ki je tradicionalno zelo lahka. Vendar rešitev ne zahteva prav veliko uporabe analize.



Slika 3. Študenti med tekmovanjem.



Slika 4. Ocenjevanje izdelkov.

Naloga 1. Naj bo $f : [0, 1] \rightarrow (0, \infty)$ integrabilna funkcija, za katero velja $f(x) \cdot f(1 - x) = 1$ za vse $x \in [0, 1]$. Dokažite, da velja

$$\int_0^1 f(x) dx \geq 1.$$

Rešitev. Upoštevamo neenakost med aritmetično in geometrično sredino, da dobimo

$$f(x) + f(1 - x) \geq 2\sqrt{f(x)f(1 - x)} = 2.$$

Ker je $\int_{\frac{1}{2}}^1 f(x)dx = \int_0^{\frac{1}{2}} f(1-x)dx$, sledi, da je

$$\begin{aligned} \int_0^1 f(x)dx &= \int_0^{\frac{1}{2}} f(x)dx + \int_0^{\frac{1}{2}} f(1-x)dx \\ &= \int_0^{\frac{1}{2}} (f(x) + f(1-x))dx \geq \int_0^{\frac{1}{2}} 2dx = 1. \end{aligned}$$



Slika 5. Zaključna podelitev nagrad.

Po drugi strani je bilo algebre kar nekaj. En primer naloge z matrikami:

Naloga 2. Naj bodo A_1, A_2, \dots, A_k $n \times n$ idempotentne kompleksne matrike, za katere velja

$$A_i A_j = -A_j A_i \quad \text{za vse } i \neq j.$$

Dokažite, da ima vsaj ena izmed danih matrik rang manjši ali enak $\frac{n}{k}$.

Opomba: rečemo, da je matrika idempotentna, če velja $A^2 = A$.

Rešitev. Za idempotentne matrike velja $A^2 - A = 0$, zato za vsako lastno vrednost take matrike velja $\lambda^2 - \lambda = 0$. Sledi, da so vse lastne vrednosti enake bodisi 0 bodisi 1. Sledi, da je rang matrike enak številu lastnih vrednosti, ki so enake 1, sled matrike pa je enaka vsoti lastnih vrednosti. Ugotovili smo torej, da za idempotentno matriko A velja, da je $\text{sled}(A) = \text{rang}(A)$.

Naslednja opazka je, da je tudi vsota $\sum_{i=1}^k A_i$ idempotentna. Velja namreč

$$\left(\sum_{i=1}^k A_i\right)^2 = \sum_{i=1}^k A_i^2 + \sum_{i \neq j} (A_i A_j + A_j A_i) = \sum_{i=1}^k A_i.$$

Od tod dobimo

$$\sum_{i=1}^k \text{rang}(A_i) = \sum_{i=1}^k \text{sled}(A_i) = \text{sled}\left(\sum_{i=1}^k A_i\right) = \text{rang}\left(\sum_{i=1}^k A_i\right) \leq n,$$

iz česar trditev sledi.



Slika 6. Lepa bera medalj za Slovenijo.

Običajno je zadnja naloga najtežja. Zelo pogosto je s področja analize in rešitev se običajno sestavi kot zaporedje težko dokazljivih lem. Tokrat ni bilo tako. Bila pa je naloga s področja verjetnosti.

Naloga 3. Naj bosta $n, k \geq 3$ naravni števili in naj bo S poljubna krožnica. Na njej izberemo (enakomerno, neodvisno) n modrih in k rdečih točk. S F označimo presek konveksnih ogrinjač modrih in rdečih točk. Naj bo m število oglišč konveksnega mnogokotnika F (lahko je $m = 0$, če je presek prazen). Izračunajte pričakovano vrednost m .

Rešitev. Opazimo lahko, da ima presek modre in rdeče konveksne ogrinjače oglišče vsakič, ko sta na krožnici zaporedoma rdeča in modra točka. Natančneje, skoraj vsakič, izjema je primer, ko so vse rdeče točke skupaj,

takrat je F prazna množica, čeprav se na krožnici dvakrat dogodi, da sta zaporedoma točki različne barve. Uporabimo lahko metodo indikatorjev in zato definiramo

$$m = m_1 + m_2 + \cdots + m_n + r_1 + r_2 + \cdots + r_k,$$

pri čemer je m_i enak 1, če za i -to modro točko dobimo oglišče F (ob neki orientaciji krožnice), sicer je enak 0. Prav tako je r_i enak 1, če za i -to rdečo točko dobimo oglišče F , sicer je enak 0. Ker zaradi linearnosti pričakovane vrednosti velja $E(m) = E(m_1) + E(m_2) + \cdots + E(m_n) + E(r_1) + E(r_2) + \cdots + E(r_k)$ in je $E(m_i) = P(m_i = 1)$ in $E(r_i) = P(r_i = 1)$, potrebujemo le še navedene verjetnosti:

$$P(m_i = 1) = \frac{k}{k+n-1} - \frac{1}{\binom{k+n-1}{k}},$$

saj je za določeno modro lahko $k+n-1$ točk, izmed katerih je k rdečih. Vseh vrstnih redov teh $k+n-1$ točk, od katerih je k rdečih, je $\binom{k+n-1}{k}$. Vendar pa ne dobimo oglišča F , če so točke urejene tako, da so vse rdeče pred vsemi modrimi – tak je en vrstni red. Podobno razmislimo

$$P(r_i = 1) = \frac{n}{k+n-1} - \frac{1}{\binom{k+n-1}{n}}$$

ter končno dobimo

$$\begin{aligned} E(m) &= n \frac{k}{k+n-1} - \frac{n}{\binom{k+n-1}{k}} + k \frac{n}{k+n-1} - \frac{k}{\binom{k+n-1}{n}} \\ &= \frac{2kn}{k+n-1} - \frac{2(k+n)}{\binom{k+n}{n}}. \end{aligned}$$

Kogar zanimajo še druge naloge, si jih lahko ogleda na internetni strani tekmovanja www.imc-math.org.uk.

Vsi udeleženci 29. tekmovanja z veseljem zremo proti 30., za katerega so organizatorji obljubili, da ga bodo poskusili izvesti le v živo. Samo upamo lahko, da jim kakšne nepredvidene zunanje okoliščine tega ne preprečijo.

Gregor Šega

Ob 70. obletnici odprtja glavne stavbe Instituta »Jožef Stefan« (8. 2. 1953)

Prešernov dan, 8. februar, je slovenski kulturni praznik, ki ga vsako leto v spomin na največjega slovenskega pesnika Franceta Prešerna tudi primerno praznujemo. A le malokdo ve, da so pred 70 leti na Prešernov dan na Jamovi cesti 39 slavnostno odprli prve lastne prostore Fizikalnega inštituta Jožefa Stefana. Inštitut se je od takrat zelo povečal, večkrat spremenil svoje raziskovalne cilje in ime. Danes se imenuje Institut »Jožef Stefan«. Postal je največji slovenski raziskovalni zavod na področju naravoslovja in tehnologije, ki obsega več stavb in ima enoto v Podgorici (Reaktorski center). V njegovih 28 raziskovalnih odsekih in 21 centrih deluje 1170 ljudi, od katerih je 568 raziskovalcev z doktoratom.

Njegovi skromni začetki segajo v leto 1945. Že na prvi povojni seji predsedstva Akademije znanosti in umetnosti (AZU) 15. junija 1945 so na predlog predsednika slovenske vlade Borisa Kidriča, ki je bil vse do svoje smrti odločen podpornik slovenskih kulturnih in znanstvenih institucij, razpravljali o ureditvi raziskovalnih inštitutov pod okriljem Akademije. Ker niti okvirno ni bila znana finančna podpora države, brez katere znanstvenega središča po sovjetskem vzoru ne bi bilo mogoče ustvariti, je ostalo le pri idejah. O zamisli so razpravljali tudi na ljubljanski univerzi, kajti novih inštitutov ni bilo mogoče ustanoviti brez sodelovanja njenega znanstvenega osebja. Komaj dober mesec po seji AZU, 27. julija 1945, je Anton Peterlin, izredni profesor na Filozofski fakulteti in edini visoko usposobljeni fizik na Univerzi, na seji univerzitetne uprave predložil načrt za izgradnjo fizikalnega inštituta, ki ga je želel opremiti z nevtronskim generatorjem na podlagi reakcije $D(d,n) \text{ } ^3\text{He}$ za proučevanje sipanja nevtronov v snovi.

Že naslednji mesec je prek predsednika AZU Franceta Kidriča od njegovega sina Borisa dobil 3 milijone lir (v današnjem denarju okoli 125.000 evrov) v bankovcih po 100 lir za nakup instrumentov za potrebe takega inštituta. Ker je bilo denarja za tri kovčke, je za pot v Milano, kjer je želel kupiti fizikalne aparate, pregovoril asistenta Antona Moljka in Antona Kuhlja, profesorja mehanike na Tehniški fakulteti. Pred odhodom v Trst in naprej v Milano pa jih nihče ni opozoril, da bi morali od zavezniških oblasti vnaprej pridobiti dovoljenje za uvoz denarja. Ko so se 31. avgusta 1945 odpeljali v Trst, se je angleška mejna kontrola čudila, da nosijo denar na



Slika 1. Anton Peterlin v pogovoru z Mladenom Paićem (na levi), predstojnikom Oddelka za jedrske reakcije na Institutu »Ruđer Bošković« v Zagrebu, in s Stevanom Dedijerom (na desni), upravnikom Instituta za jedrska istraživanja v Vinči. Slednji je leta 1966 na univerzi v švedskem Lundu ustanovil in dolga leta vodil Research Policy Institute. ©Institut »Jožef Stefan«

tako neverjeten način. Na poti z avtobusom naprej v Milano je v Vicenzi policijska kontrola potnikov pri njih našla ta ogromen znesek denarja, jim ga odvzela, vse tri pa odpeljala v zapor. Novembra so jih premestili v taborišče za begunce in nato v britanski vojaški zapor v Padovi. Verjetno bi še dolge mesece životarili v zaporu, če ne bi posredovali angleški parlamentarci, ki jih je predsednik slovenske vlade Kidrič na obisku v Ljubljani prosil za pomoč. Po skoraj štirih mesecih so jih 21. 12. 1945 izpustili iz zapora, tako da so se tik pred božičem vrnili v Ljubljano. Prizadevanja za vrnitev zaplenjenega denarja so trajala dobrih šest let, a povrnili so le pičlega pol milijona lir.

Odprava v Italijo se je izjalovila, a ni zaustavila izvedbe Kidričeve zamisli o osrednji vlogi akademij pri organizaciji mreže znanstvenih inštitutov, ki naj bi tvorili osnovo naprednega gospodarskega razvoja Jugoslavije. Spomladi 1946 je predsedstvu AZU predlagal ustanovitev fizikalnega inštituta in statusno nadgradnjo kemijskega laboratorija, ki ga je vodil Maks Samec, v kemijski inštitut. Tistega leta so okvirno sestavili statute več inštitutov. Na Peterlinovo pobudo v dopisu z dne 28. 8. 1946 je glavna skupščina AZU



Slika 2. Vrhunski slovenski znanstveniki na odprtju v sejni sobi inštituta (od leve proti desni): fizik Lavo Čermelj, ravnatelj Inštituta za narodnostna vprašanja, strojnik Anton Kuhelj, rektor Tehniške visoke šole, zgodovinar Fran Zwitter, rektor Univerze v Ljubljani, umetnostni zgodovinar France Stelè, vodja Sekcije za zgodovino pri SAZU, matematik Josip Plemelj, ustanovni član Akademije v letu 1938, in kemik Maks Samec, upravnik Kemičnega inštituta SAZU. ©Institut »Jožef Stefan«

na svoji seji 21. 12. 1946 po iniciativi III. razreda za leto 1947 predvidela »ustanovitev posebnega fizikalnega inštituta za raziskovanje atomskih jeder in speleološkega inštituta v Postojni. Za oba je že izdelan statut in v proračunskem predlogu so tudi krediti za njuno aparaturo«. Toda v letu 1947 se ni veliko premaknilo. Šele na glavni skupščini 20. 12. 1947 so potrdili statute petih načrtovanih inštitutov, med njimi Fizikalnega inštituta, in imenovali njihove upravnike. V zvezi z novim zakonom in statutom Akademije, ki se je preimenovala v Slovensko akademijo znanosti in umetnosti (SAZU), so na skupščini 14. julija 1948 sklenili preurediti svoje inštitute in potrdili dopisnega člana Peterlina za upravnika Fizikalnega inštituta SAZU. A inštitut razen upravnika ni imel ničesar: ne osebja, ne opreme, ne literature in ne svojih prostorov. Do leta 1950 je gostoval v prostorih Fizikalnega inštituta Filozofske in Tehniške fakultete v visokem pritličju starega poslopja univerze na Kongresnem trgu.

Leta 1948 je jugoslovanski minister za gospodarstvo Boris Kidrič postal predsednik Zvezne planske komisije in bil kot tak odgovoren za izvedbo 1. petletnega gospodarskega plana. V ta namen je ustanovil Zvezno upravo

za pospeševanje proizvodnje (SUZUP), ki je med drugim financirala razvoj znanosti in izgradnjo raziskovalnih inštitutov. SAZU je pridobil investicijska sredstva iz zveznih skladov, tako da so po načrtih arhitekta Janka Omahna lahko začeli adaptirati nekdanje skladišče Kmetijske družbe na Salendrovi ulici za potrebe Kemičnega in Fizikalnega inštituta. Fizikalni inštitut je dobil prvega sodelavca, radijskega tehnika Leona Gradišarja, ki ga je redno nastavila Akademija. Začeli so nabavljati literaturo in opremo za laboratorije, a ker SAZU ni imel na voljo dovolj denarja, ni bilo pravega napredka. Peterlin je uvidel, da mu brez pogovora z ministrom Kidričem ne bo uspelo uresničiti hitrega razvoja inštituta. Zato se je 15. 12. 1948 sestal z njim v Beogradu, toda ker je Kidriča, tako kot veliko politikov tistega časa, očarala velikanska energija atomske bombe, je želel financirati le raziskovanje uporabe jedrske energije. Če je Peterlin hotel dobiti denar za svoj inštitut, je moral spremeniti njegovo raziskovalno usmerjenost in jo prilagoditi zahtevam politikov. Kidrič je na sestanku 16. 2. 1949 odobril Peterlinov načrt inštituta za jedrsko fiziko, ki bo pripravljala postavitve jedrskega reaktorja, in privolil v manjši oddelek za Peterlinovo strokovno področje, proučevanje polimerov. Kidrič, ki ni imel pravega zaupanja v uspeh Savičevega jedrskega inštituta v Vinči za postavitve jedrskega reaktorja, je za gradnjo in razvoj ljubljanskega inštituta odobril ogromno denarja, ki ga je uspešno upravljal ljubljanski zastopnik SUZUP Milan Osredkar¹. SUZUP je 19. 2. 1949 iz Beograda pisno obvestil Peterlina o investiciji 40 milijonov dinarjev (danes okoli 10 milijonov evrov) za Fizikalni inštitut in 30 milijonov dinarjev za Kemični inštitut v letu 1949. Ta in poznejše zvezne investicije so omogočile postavitve zgradb Fizikalnega inštituta, predavalnice in šest stanovanjskih hiš za sodelavce na Viču, nakup nujno potrebne opreme, literature in instrumentov, nastavitve tehničnega in administrativnega osebja ter strokovno izobraževanje nadarjenih mladih ljudi v priznanih jedrskih središčih v tujini. Februarja 1949 se je torej začel hiter in uspešen razvoj Fizikalnega inštituta, ustanovljenega na glavni skupščini SAZU 20. 12. 1947. Za ukinitve ali razpust tega inštituta in ustanovitev novega Fizikalnega inštituta SAZU v februarju 1949 ni nobenih podatkov.

¹Milan Osredkar je po ukinitvi SUZUP-a januarja 1953 prešel na inštitut, kjer je bil kot študent 3. letnika fizike redno nastavljen kot pomočnik upravnika. Direktor inštituta je bil v letih 1963–1975.

Arhitekt Emil Medvešček je po Peterlinovih zamislih izdelal načrte za stavbe in prostore, inž. Živič za delavnico in inž. Omahen za notranjo opremo. Avgusta 1949 je bil odobren lokacijski načrt in izdano gradbeno dovoljenje za glavno stavbo. Proti koncu leta so začeli izkopavati in betonirati temelje ter naslednje leto nadaljevali gradnjo. Peterlin, ki je vseskozi od blizu spremljal gradnjo, ki je trajala dobra tri leta, je v svoji neobjavljeni avtobiografiji napisal, da se je ta vsako pomlad ustavila: »Izvrgli so srbski pomočniki iz proračuna ves denar za ljubljanski inštitut, ker je bil denar baje bolj potreben drugje, skoraj gotovo kje na srbskem ozemlju. Torej sem se moral pritožiti pri Kidriču, ki je svojega pomočnika grdo ozmerjal in zahteval ponovno vključitev v predračun. To se je ponavljalo vsako leto. Vendar bi bilo napačno misliti, da so bile slovenske oblasti kaj bolj naklonjene inštitutu. Vsako jesen, na koncu gradbene sezone, so obile zidove rastočega inštituta z deskami, da se ne pokvari, ko stoji brez nadaljevanja, ker denarja za zidavo ni. Da gre tu za več, za enkratno možnost postavitve slovenskega inštituta, to je za vse preveč, tega se nihče trenutno ne zaveda, ker se vsi preveč ukvarjajo s samim seboj.« Zdelo se jim je »popolnoma nepotrebno, da se porablja državni denar za tako nepotrebno stvar, ko vendar že imamo podoben inštitut v Beogradu«.

Leta 1949 je Peterlinu uspelo na inštitut pritegniti več študentov višjih letnikov, ki so delali zastoj ali za manjši honorar. Sestavljali so razne merilne naprave in z njimi že izvajali meritve ter reševali nekatere teoretične naloge, ki so bile potrebne za nadaljnje delo. Napredovala je tudi adaptacija začasnih prostorov na Salendrovi ulici. Leta 1950 se je »posrečilo izvršiti toliko instalacij . . . , da se je mogel vseliti kemijski in električni oddelek, oddelek za jedrsko tehniko in skladišče materiala«. Število zaposlenih, število laboratorijev in obseg raziskovalnega programa inštituta so se stalno povečevali. Dogaajale so se tudi druge spremembe. 24. 5. 1952 so na seji razreda za matematične, fizikalne in tehnične vede SAZU sprejeli Peterlinov predlog, naj se Fizikalni inštitut poimenuje po Jožefu Stefanu (1835–1893), najvidnejšem slovenskem fiziku svetovnega slovesa. Inštitut se je od tedaj imenoval Fizikalni inštitut Jožefa Stefana (FI JS). Novembra 1952, ko je bila zgrajena glavna stavba inštituta in se je začela selitev iz provizorija na Salendrovi ulici, je raziskovalno delo potekalo že v 13 laboratorijih, od katerih so imeli le trije vodjo z doktoratom. To sta bila Franjo Havliček, ki je

vodil dva laboratorija, in Ljubo Knop. Druge so vodili diplomirani sodelavci France Bremšak, Edvard Cilenšek, Janez Dekleva, Bibijana Dobovišek (por. Čujec), Darko Jamnik, Lado Kosta, Velibor Marinković, Gorazd Mohorčič, Anton Moljk in Ivan Perman. V njih so se posvečali študijam za postavitve reaktorja, problematiki obogatitve urana in izdelave jedrskega goriva UF₆, se ukvarjali z izdelovanjem planparalelnih plošč za načrtovani interferenčni refraktometer in velikih organskih kristalov za scintilacijske števec, izvajali analize uranovih rud, izdelovali jedrske emulzije za odkrivanje sledi fotonuklearnih reakcij, razvijali jedrsko tehniko in pripravili gradbene načrte za prizidek za betatron. Gradili so razne merilne instrumente (števce), van de Graaffov pospeševalnik za 2 MeV, nevtronski generator z napetostjo 140 kV, masni spektrometer in polindustrijsko napravo za pridobivanje težke vode z elektrolizo. Za raziskave makromolekul so izdelali aparat za sipanje svetlobe in aparaturu za meritev dvojnega loma v toku ter izvedli meritve na vzorcih, pripravljenih na Institutu. Vsa ta dela ne bi bila izvedljiva brez odličnih izdelkov iz mehanične, elektronske in steklarske delavnice. Na inštitutu je bilo zaposlenih 77 sodelavcev, od katerih so bili trije, med njimi upravnik Peterlin, le honorarno nastavljeni.

Od novembra 1952 je raziskovalno delo na Institutu počivalo, kajti vsi sodelavci so bili zaposleni s selitvijo iz provizorija na Salendrovi ulici v nove prostore na Jamovi 39, z urejanjem laboratorijev in s pripravami na slavnostno odprtje glavne stavbe inštituta. Za odprtje so po zamisli docenta Antona Moljka v visokonapetostnem stolpu pripravljali razstavo jedrskih merilnih naprav in zgodovinski pregled razvoja jedrske fizike in tehnike od Becquerelovega odkritja radioaktivnosti leta 1896 do danes. Razstavo, razdeljeno na osem poglavij, so poleg Moljka uredili predvsem M. Čopič, D. Jamnik, E. Cilenšek in L. Kosta. Pomagali so jim študenti višjih letnikov, ki več mesecev niso počeli nič drugega. Modele in »žive table«, na katerih so ponazorili principe nekaterih pojavov, merilnih naprav in pospeševalnikov, sta izdelala tehnika Leon Gradišar in Davorin Tomažič.

Na Prešernov praznik 8. februarja 1953 dopoldne so se v veliki predavalnici inštituta zbrali njegovi zaposleni in številni ugledni gosti (v Knjigi gostov je 70 podpisov), med njimi najvidnejši znanstveniki iz Slovenije in drugih republik, predstavniki oblasti, političnih in znanstvenih ustanov, kot so Univerza, Akademija, raziskovalni inštituti ... Slovesnost je odprl pred-

sednik SAZU Josip Vidmar, ki je na kratko orisal velik pomen Fizikalnega inštituta Jožefa Stefana za razvoj znanstvenega dela, čestital vsemu delovnemu kolektivu in vodji inštituta ter razglasil, da je glavna stavba odprta. Peterlin je nato podal kratek pregled razvoja inštituta. Odprtje so s kratkimi nagovori pozdravili še Stevan Dedijer, vodja Jedrskega inštituta v Vinči, Mladen Paić z Inštituta »Ruder Bošković« v Zagrebu, Željko Marković, predstavnik Jugoslovanske akademije znanosti in umetnosti v Zagrebu, in nazadnje Slobodan Nakićenović, predsednik Komisije za pomoč znanstvenim ustanovam. Po slovesnosti so si gostje pod vodstvom upravnika Peterlina ogledali laboratorije, delavnice in druge prostore inštituta. Ogled so zaključili z obiskom razstave, kjer so gostom strokovni sodelavci FI JS pokazali in razložili razne poskuse, razstavljene table in modele. Na »živih tablah« sta bila princip in potek nekaterih pojavov, merilnih instrumentov in pospeševalnikov prikazana z raznobarvnimi lučmi, ki so se po vrsti prižigale in ugašale. Razstava, ki je bila tisto popoldne odprta za javnost in nato vsak delavnik od 10. do 12. ure in po dogovoru ter od 22. februarja do 1. marca tudi od 15. do 18. ure, je lepo uspela. Obiskalo jo je več kot 10.000 ljudi.

Po ogledu razstave so vodilni sodelavci inštituta ugledne goste odpeljali na slovesno kosilo v novo urejeno restavracijo na Ljubljanskem gradu, na katero pa so morali čakati skoraj tri ure. Med čakajočimi so se razvili strokovni in drugi koristni pogovori. Po Peterlinovih besedah prisotni visoki slovenski politiki niso dojeli pomena inštituta za napredek slovenske znanosti in njenega uveljavljanja v svetu, kajti »edina opomba, ki sem jo slišal od predstavnikov ljubljanske vlade, ki so prišli na proslavo, [je bila,] zakaj imamo dva taka inštituta v državi, ko ima vendar Indija samo enega«.

Večina sodelavcev inštituta se slavnostnega kosila ni udeležila. Po pri-povedovanju izredno sposobnega tehnika Davorina Tomažiča je po zaprtju razstave praznovala na inštitutu. Vodiči, ki so popoldne obiskovalce vodili skozi razstavo, so že bili na inštitutu, preostali pa so se zdaj v spremstvu zakonskih partnerjev, družinskih članov, kolegov in prijateljev vrnili na inštitut. Vrnil se je tudi upravnik Peterlin. Praznovanje je organiziral kemik Jože Slivnik, znan po tem, da je leta 1962 prvi na svetu sintetiziral spojino XeF₆. Najprej je pevski zbor sodelavcev inštituta ob instrumentalni spremljavi zapel nekaj narodnih pesmi, nato je sledil skeč okrog kulise, velikega

okenskega okvirja, ki ga je izdelal inštitutski mizar. Za dekle v narodni noši, laborantko Marino Špenko, ki je stala za oknom, sta se pod njim potegovala dva fanta, Tomažič v noši in njen mož, laborant Jože Špenko v običajni obleki. Potem ko so zapeli Avsenikovo pesem »Dve let' in pol sva se midva ljubila ...«, prisposodbo na tri leta trajajočo zidavo inštituta in njen uspešen zaključek, se jim je pridružil celoten zbor in skupaj so veselo zaključili predstavo. Potem so skupaj s Peterlinom praznovali, peli in plesali dolgo v noč. Razigrani mladi ljudje, večina precej mlajših od 44-letnega Peterlina, so ga pozno zvečer vprašali, ali lahko na inštitut pripeljejo še njegovo ženo. Potem ko so dobili pritrdilni odgovor, je šofer Vinko Ravnikar v inštitutskem avtu odpeljal Tomažiča in izvrstnega elektronskega tehnika Stanka Vrščaja k Peterlinu na dom, kjer sta zbudila njegovo ženo. Ko je ta došla, za kaj gre, se je z veseljem pridružila praznujočim.

Tistega leta so za glavnim poslopljem prizidali še poseben del za betatron švicarskega podjetja Brown Boveri in stavbo najmodernejše predavalnice v Jugoslaviji za potrebe FI JS ter za potrebe študija fizike in matematike na univerzi. Potem ko so bili do jeseni dokončno urejeni in usposobljeni laboratoriji in delavnice, se je vse delo lahko osredotočilo na raziskovalne probleme. Inštitut, ki ob svoji ustanovitvi konec leta 1947 poleg upravnika Peterlina ni imel nobenega sodelavca in je bil brez znanstvenega podmladka, lastnih prostorov, instrumentov in literature, se je v petih letih do odprtja svoje glavne stavbe na Viču 8. februarja 1953 že lepo razvil. Ustvarjene so bile idealne razmere za hiter, obetaven in produktiven razvoj: moderno opremljeni in prostorni laboratoriji in delavnice, rastoče število mladih, sposobnih in sčasoma visoko kvalificiranih fizikov in pogoji za interdisciplinarno raziskovalno delo, ki je pogosto potekalo pod pretvezo, da je potrebno za razvoj jedrske fizike in za postavitev reaktorja. Začelo se je neverjetno bujno delo, ki je po nekaj letih obrodilo bogate sadove. Sodelavci so se s svojim raziskovalnim delom uveljavili v mednarodnih znanstvenih krogih in tako prinesli inštitutu svetovno priznanje. Razmah raziskovalnega dela ter rast sodelavcev in njihovih dosežkov so se nadaljevali do danes. Želimo si, da ostane tako tudi v prihodnosti.

Tatjana Peterlin Neumaier

OBZORNIK ZA MATEMATIKO IN FIZIKO

LJUBLJANA, JUNIJ 2023

Letnik 70, številka 2

ISSN 0473-7466, UDK 51 + 52 + 53

VSEBINA

Članki	Strani
O predstavitvi vseh praštevil s celoštevilskimi kvadratnimi formami dveh spremenljivk (Marjan Jenko in Marko Petkovšek)	41–48
Rentgenska absorpcijska spektroskopija in teoretični izračuni spektrov (Robert Hauko in Margerita Felicijan)	49–67
Vesti	
Devetindvajseto mednarodno tekmovanje študentov matematike (Gregor Šega)	68–73
Ob 70. obletnici odprtja glavne stavbe Instituta »Jožef Stefan« (8. 2. 1953) (Tatjana Peterlin Neumaier)	74–VII

CONTENTS

Articles	Pages
On representation of all primes by integral binary quadratic forms (Marjan Jenko and Marko Petkovšek)	41–48
X-ray absorption spectroscopy and theoretical calculations (Robert Hauko and Margerita Felicijan)	49–67
News	68–VII

Na naslovnici: Meritve rentgenskih absorpcijskih spektrov plinastih vzorcev na sinhrotonu Elettra v Trstu leta 2022. Avtor fotografij je prof. dr. Iztok Arčon. Več o tem si lahko preberete v članku na straneh 49–67.