



1949

**Nagy energia- és szögfelbontású
elektronspektroszkópiai vizsgálatok fotonok és
töltött részecskék atomokkal és molekulákkal való
ütközésének megfigyelésére**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Ábrók Levente

Témavezetők:

Dr. Orbán Andrea

Dr. Ricz Sándor

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2022

Készült a
Debreceni Egyetem
Fizikai Tudományok Doktori Iskolában
és
az Atommagkutató Intézetben
(ATOMKI)

Prepared at
The University of Debrecen
PhD School in Physics
and
the Institute for Nuclear Research
(ATOMKI)

*Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai
Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskola Atom- és
molekulafizika programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem
természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.
Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más
PhD disszertáció részét.
Debrecen, 2022. június 17.*

.....
*Ábrók Levente
doktorjelölt*

*Tanúsítom, hogy Ábrók Levente doktorjelölt 2015- 2022 között a fent
megnevezett Doktori Iskola Atom- és molekulafizika programjának
keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt
eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan
hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt
eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.
Az értekezés elfogadását javasolom.*

Debrecen, 2022. június 17.

.....
*Dr. Orbán Andrea
témavezető*

**Nagy energia- és szögfelbontású
elektronspektroszkópiai vizsgálatok fotonok és
töltött részecskék atomokkal és molekulákkal való
ütközésének megfigyelésére**

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a fizikai tudományágban

Írta: Ábrók Levente okleveles fizikus

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok doktori iskolája
Atom és molekulafizika programja keretében

Témavezetők: Dr. Orbán Andrea, Dr. Ricz Sándor

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Sailer Kornél

tagok: Dr. Halász Gábor

Dr. Hamza Andrea

.....

.....

.....

A doktori szigorlat időpontja: 2020. december 2.

Az értekezés bírálói:

Dr.

.....

Dr.

.....

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

.....

tagok: Dr.

.....

Dr.

.....

Dr.

.....

Dr.

.....

Az értekezés védésének időpontja: 20... ..

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. Atomi folyamatok	3
1.1. Rugalmas és rugalmatlan szóródás	3
1.2. Fotoeffektus	4
1.3. Auger-folyamat	5
2. Fotoionizáció leírása	7
2.1. Átmeneti valószínűség, hatáskeresztmetszet	7
2.2. Hossz-mérték	10
2.3. Mátrixelemek számítása	15
2.4. Fotoelektronok szögeloszlása	19
2.5. Fotogerjesztés, rezonancia	20
3. Numerikus módszerek	23
3.1. Numerov-módszer	23
3.2. Fázis, normálás, számolás hitelesítése	24
3.3. Cowan program	29
4. Módszerek és eszközök	30
4.1. Gerjesztő források	30
4.2. Elektrosztatikus elektronspektrométer	34
5. Tudományos eredmények	43
5.1. Többdetektoros elektronspektrométer kalibrálása	43
5.1.1. Szögfüggő transzmisszió meghatározása	44
5.1.2. Detektorok hatásfokának meghatározása	47
5.1.3. Az abszolút normalizációs módszer	50
5.1.4. Konklúzió	52
5.2. Tetrahidrofurán molekula fotoionizációja	53
5.2.1. THF fotoionizációjának elméleti leírása	55
5.2.2. THF fotoelektron szögeloszlása	56

5.2.3. Konklúzió	62
5.3. Fotoionizáció szögeloszlásának kísérleti és elméleti vizsgálata	63
5.3.1. Motiváció	64
5.3.2. A kísérlet leírása	64
5.3.3. Elméleti megfontolások	66
5.3.4. Kísérleti anizotrópia paraméterek	67
5.3.5. Elméleti anizotrópia paraméterek viselkedése és összehasonlítása a kísérlettel	72
5.3.6. Konklúzió	82
6. Összefoglalás	83
7. Summary	86
8. Köszönetnyilvánítás	89

Bevezetés

Az emberi kíváncsiságot hosszú ideje foglalkoztatja a körülöttünk levő világ felépítése és működése. Már az ókori görögök is feltételezték, hogy az anyagi világ oszthatatlan egységekből, "atomokból" épül fel. Közel két évezreddel később pedig megszületett az elemek periódusos rendszere, majd a modern fizika érdeklődése az atomok felépítése és a bennük lejátszódó folyamatok megértése felé fordult. Ennek kapcsán született meg a kvantumfizika, amely új fizikai jelenségek megismeréséhez és a használt matematikai eszköztár bővüléséhez vezetett.

Az atomok és molekulák környezetükkel való kölcsönhatása alapvető fontosságú a hétköznapi életben tapasztalható jelenségek megértésében, így a mai napig fontos területe az alap- és az alkalmazott kutatásoknak. A labor-körülmények között, irányított módon kiváltott gerjesztések lehetőséget teremtenek a folyamatok mélyebb vizsgálatára és megértésére. Az információ-szerzés egyik legfontosabb alkalmazott módszere az elektronspektroszkópia, amely a gerjesztett rendszerből kilépő elektronok tulajdonságait elemzi, és segítségével következtethetünk a folyamatok részleteire. Az emittált elektron energiájához és szögeloszlásához kapcsolódó kétszeresen differenciális hatáskeresztmetszetek kísérleti meghatározása nagyon érzékeny módszer a különféle gerjesztési folyamatok vizsgálatára.

Ph.D. munkám során egy egyedi elektrosztatikus elektronspektrométer megépítésébe és fejlesztésébe kapcsolódtam be. Ezen munka során megismertem a kapcsolódó kísérleti technikákat és az adatok elemzésének módját. Nemesgázokkal és a tetrahidrofurán (THF) molekulával végeztem kísérleteket foton- és elektronforrással gerjesztve azokat. Emellett elméleti számolásokkal fotoionizáció során emittált elektronok szögeloszlását határoztam meg, magasabb multipólus tagokat is figyelembe véve. Az eltelt évek alatt több alkalommal volt lehetőségem külföldi intézeteket meglátogatni, így értékes kísérleti tapasztalatokat szereztem szinkrotronok és részecskegyorsítók mellett: DESY-Hamburg, BESSY II-Berlin, PTB-Braunschweig.

A dolgozatom első fejezetében röviden ismertetem azokat a folyamatokat, amelyek a kutatásaimhoz kapcsolódnak.

A második fejezetben ismertetem az általam alkalmazott elméleti leírást

a fotoionizáció tárgyalására. Ennek részeként megadom a foton-atom kölcsönhatásban szereplő különböző multipólus tagokat, valamint a rezonáns gerjesztés általam figyelembe vett hatását a direkt fotoionizációra.

A harmadik fejezetben a számolásaimban alkalmazott numerikus módszereket ismertetem, valamint korábbi eredményekkel összehasonlítva ellenőrzöm az általam írt program működésének megbízhatóságát.

A negyedik fejezetben bemutatom a munkám során használt gerjesztő forrásokat. Részletesebben írok az általam használt elektronspektrométer működéséről és azon fejlesztésekről, amelyekben részt vettem.

Az ötödik fejezetben ismertetem a tudományos eredményeimet, amelynek része az általam használt elektronspektrométer kalibrálása és az elméleti munkámhoz tartozó programkód fejlesztése is.

1. fejezet

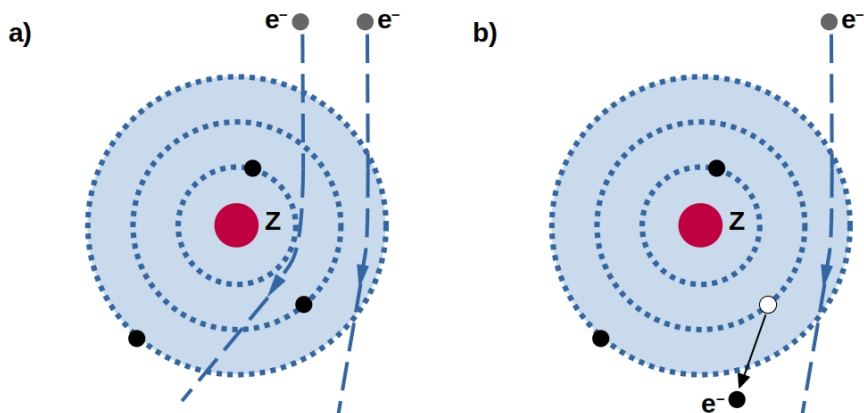
Atomi folyamatok

A dolgozatomban atomok és molekulák fotonnal és töltött részecskékkel való ütközéseit vizsgálom. A végállapot megfigyeléséből következtetni lehet a végbemenő folyamatokra, valamint információ szerezhető az atomok szerkezetéről valamint az elektron korreláció szerepéről. A végállapot vizsgálata a jelen munkában az ütközésből kilépő elektronok energia- és szögeloszlásának megfigyelését jelenti. Fotoabszorpció, és az azt követő ionizáció és relaxáció során a megjelenő részecskék száma és típusa is változhat a bemenő ütközési csatornához képest.

1.1. Rugalmas és rugalmatlan szóródás

Ütközések során az egyik legalapvetőbb folyamat a bombázó részecske *rugalmas szóródása* a céltárgyon. Amennyiben a szórócentrum tömegéhez képest elhanyagolhatóan kicsi a lövedék tömege, ebben az esetben a kiinduló részecskék típusa és energiája nem, de impulzusvektoruk megváltozhat. Az elektron atomon történő rugalmas szóródásakor a Coulomb-kölcsönhatásnak köszönhető a lövedék impulzusvektorának irányváltozása. A pozitív töltésű atommag vonzza, míg az elektronfelhő taszítja a lövedék elektront.

Mivel nem történik energiaátadás, az atom belső állapota változatlan marad. A rugalmasan szóródó elektronok viszont információt hordoznak az általuk érzékelt atomi potenciálról, ahogyan azt a 1.1.a) ábra is mutatja.



1.1. ábra. Elektronok rugalmas a) és rugalmatlan b) szóródása szabad atomon.

Amennyiben az ütközés során energiaátadás történik, abban az esetben az atom egy magasabb főkvantumszámú gerjesztett állapotba kerül, vagy az ionizációs küszöböt meghaladva atomi elektronok emissziója jön létre. Ezt a folyamatot rugalmatlan szóródásnak nevezzük (lásd a 1.1.b) ábrát). A gerjesztést relaxálódási folyamat követheti a megváltozott atomi szerkezettől és a fennmaradó többlet energiától függően.

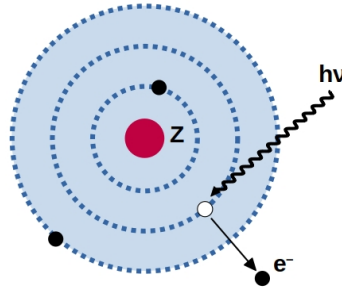
A dolgozat a rugalmas és rugalmatlan szóródás elméleti leírásával [1, 2] nem foglalkozik, az elektrosztatikus elektronspektrométer kalibrálásában, és így a kísérleti spektrumok hitelesítésében viszont fontos szerepe volt mindkettőnek. A kalibrálás során kihasználtuk a rugalmas folyamat egyszerűségét: a lövedék irányra merőleges síkban mérhető szögeloszlás izotróp voltát, és tetszőleges elektron energián való alkalmazhatóságát.

1.2. Fotoeffektus

A foton atommal való ütközése során szóródhat (pl. Compton-szórás) vagy elnyelődhet, így megváltoztathatja az atom állapotát. Amennyiben a foton energiája meghaladja az adott alhéj kötési energiáját fotoionizáció, ettől eltérő esetben fotogerjesztés történik. A fotoionizáció során emittált elektron kinetikus energiája

$$E_{kin} = h\nu - E_{kötési}, \quad (1.1)$$

ahol ν a foton frekvenciája, $E_{kötési}$ pedig az atomi elektron kötési energiája.



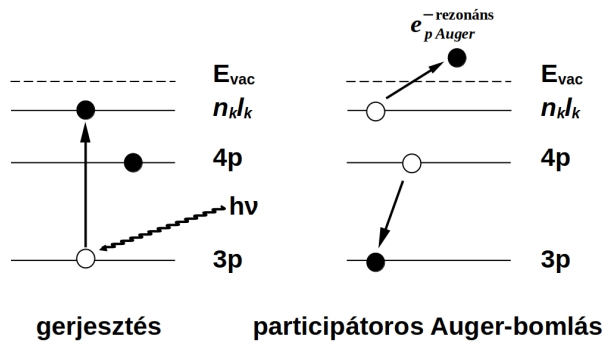
1.2. ábra. Foton abszorpciója és az azt követő ionizáció.

Az ütközésre az energia- és az impulzus megmaradás törvényei érvényesek, így például az úgynevezett *dipól közelítésben* a kirepülő elektron $l' = l \pm \pm 1$ pályamomentummal fog rendelkezni, ahol l az elektronnak a kölcsönhatás előtti, az atomi rendszerre jellemző mellékkvantumszáma. Az elnyelt foton átadja az energiáját és impulzusmomentumát az atomi rendszernek.

1.3. Auger-folyamat

Az atom gerjesztése vagy ionizációja során egy belső héjon lyuk keletkezhet. Amennyiben egy külső héjról származó elektron betölti a lyukat, a felszabaduló energia átadódhat egy másik külső héjon levő elektronnak, amely így szabad állapotba kerül. Ezt a folyamatot *Auger-effektusnak* nevezzük. Az emittált elektron energiája karakterisztikus, a lyuk és a résztvevő 2 elektron energiaszintjeitől függ.

Amennyiben a lyuk gerjesztés útján jön létre, a gerjesztett elektron két módon viselkedhet. Az úgynevezett *spektátor Auger-folyamatban* passzív szerepet játszik, más alhéjakon található elektronok vesznek részt a relaxációban. Amennyiben a gerjesztett elektron aktív szereplője a folyamatnak (betölti a lyukat vagy szabaddá válik), akkor *participátoros Auger-átmenetről* beszélünk (lásd a 1.3. ábrát). Mindkét esetben egyszeres ionizáció játszódik le indirekt módon, több lépésben.



1.3. ábra. Egy lehetséges relaxálódási folyamat Kr 3p alhéj gerjesztésekor.

2. fejezet

Fotoionizáció leírása

2.1. Átmeneti valószínűség, hatáskeresztmetszet

A foton-atom kölcsönhatás leírására egy egyszerű leírást követek a relativisztikus effektusok és az elektron spin elhanyagolásával, független részecske modellt alkalmazva.

Jelölje $\mathbf{p}_i$ az i -edik atomi elektron impulzusvektorát, m pedig a tömegét. Az atomi elektronok Hamilton-operátora:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + H_{Coulomb}, \quad (2.1)$$

ahol N az elektronok számát jelöli. Az első tag az elektronok kinetikus energiáját írja le, míg a második tag az elektron-elektron, illetve atommag-elektron Coulomb-kölcsönhatásából származó potenciális energia. Az atomot külső elektromágneses térbe helyezve a kinetikus energia operátor megváltozik, kiegészül a vektorpotenciállal ($\mathbf{A}$).

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{p}_i - q\mathbf{A})^2}{2m} + H_{Coulomb} \quad (2.2)$$

Elvégezve a négyzetre emelést és Coulomb-mértéket alkalmazva ($\mathbf{A}$ és $\mathbf{p}_i$ felcserélhető) a következő kifejezést kapjuk:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_i^2 - 2q\mathbf{A}\mathbf{p}_i + q^2\mathbf{A}^2) + H_{Coulomb}. \quad (2.3)$$

A 2.3 egyenletben szereplő tagok szétválaszthatók térmentes és tértől függő

részekre.

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + H_{Coulomb}}_{H_0} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (-2q\mathbf{A}\mathbf{p}_i + q^2\mathbf{A}^2)}_{V_{int}} \quad (2.4)$$

Az $\mathbf{A}^2$ -et tartalmazó utolsó tag kétfotonos folyamatokat ír le, ami az általam vizsgált esetben, gyenge térben, elhanyagolhatónak tekinthető. Amennyiben V_{int} kicsinek tekinthető H_0 -hoz képest (gyenge terek esetén, ilyen például a szinkrotron sugárzás), alkalmazhatjuk a perturbációszámítás módszerét. Vizsgálatainkban egyetlen aktív elektront tekintünk, ezért a Hamilton-operátor kifejezésében az i -re való összegzés elhagyható és esetünkben $q = -e$, így

$$H = H_0 + V_{int}, \text{ ahol } V_{int} = \frac{e\mathbf{A}\mathbf{p}}{m}. \quad (2.5)$$

Az időfüggő Schrödinger egyenlet felírható az

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = [H_0 + V_{int}(t)] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.6)$$

alakban. A vektorpotenciál kifejezése adott t időpillanatban az atommagtól mért $\mathbf{r}$ pontban a következő alakot ölti

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0(\omega) \boldsymbol{\epsilon} \{ \exp [i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] + c.c. \}, \quad (2.7)$$

ahol a $c.c.$ jelölés a komplex konjugáltat jelöli, így figyelembe vesszük mindkét irányban a propagáló elektromágneses hullámot. Az elektromágneses hullám körfrekvenciáját ω -val, a polarizációs vektort $\boldsymbol{\epsilon}$ -nal, a hullámszámvektort $\mathbf{k}$ -val, míg $A_0(\omega) = \hbar N(\omega)/(2\varepsilon_0\omega V)$ -vel jelöljük, ahol a V térfogatban levő ω körfrekvenciájú fotonok száma $N(\omega)$. A H_0 a nem perturbált Hamilton-operátor, amelynek normált sajátfüggvényeit az időtől független Schrödinger-egyenlet

$$H_0 \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

megoldásával kapjuk. A perturbációt is tartalmazó H teljes Hamilton-operátor sajátfüggvényeit a perturbálatlan Hamilton-operátor sajátfüggvényeinek szuperpozíciójaként keressük:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i(t) \psi_i(\mathbf{r}) \exp(-i E_i t/\hbar), \quad (2.9)$$

ahol $c_i(t)$ sorfejtési együttható. Felhasználva a 2.9 és 2.6 egyenleteket, majd balról $\langle \psi_f |$ -vel beszorozva az időfüggő Schrödinger-egyenletet a következő csatolt differenciálegyenlet rendszerhez jutunk

$$\frac{dc_f(t)}{dt} = (i\hbar)^{-1} \sum_{i=1}^{\infty} V_{int}^{fi}(t) c_i(t) \exp(i\omega_{fi}t), \quad (2.10)$$

ahol a perturbációs operátor mátrixelemét $V_{int}^{fi}(t) = \langle \psi_f(\mathbf{r}) | V_{int}(t) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle$ jelöli, $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ pedig a ψ_f és ψ_i állapotokhoz tartozó sajátenergiák különbségéből számolt körfrekvencia. A fenti egyenletet integrál alakban felírva a kifejtési együttható megoldását iteratív módon kereshetjük. Feltételezve, hogy $t \leq t_0$ időpillanatban a rendszer perturbálatlan állapotban van ($c_i^{(0)} = \delta_{fi}$), a perturbációszámítás első rendjében a $c_f(t)$ paraméter a következő alakot ölti:

$$\begin{aligned} c_f^{(1)}(t) &= (i\hbar)^{-1} \int_0^t V_{int,fi}(t') \exp(i\omega_{fi}t') dt' = \\ &= -(i\hbar)^{-1} \frac{e}{m} \int_0^t \langle \psi_f(\mathbf{r}) | \mathbf{A}(t') \mathbf{p} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \exp(i\omega_{fi}t') dt'. \end{aligned} \quad (2.11)$$

A vektorpotenciál kifejezését a 2.7 egyenletből behelyettesítve

$$\begin{aligned} c_f^{(1)}(t) &= -(i\hbar)^{-1} \frac{e}{m} A_0(\omega) \left[\langle \psi_f(\mathbf{r}) | \exp(i\mathbf{kr}) \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{p} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \int_0^t dt' \exp(i(\omega_{fi} - \omega)t') + \right. \\ &\quad \left. + \langle \psi_f(\mathbf{r}) | \exp(-i\mathbf{kr}) \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{p} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \int_0^t dt' \exp(i(\omega_{fi} + \omega)t') \right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

alakot kapjuk.

Vizsgáljuk meg az időfüggő részeket: az exponenciális függvény időben oszcilláló viselkedéssel rendelkezik, amelyet $\omega_{fi} - \omega$ és $\omega_{fi} + \omega$ frekvenciák jellemeznek. Az oszcilláció két esetben szűnik meg, ami két folyamatnak felel meg: $\omega_{fi} = \omega$ esetben a foton elnyelődik, és az energiájának megfelelő átmenet jön létre az atomban, az $\omega_{fi} = -\omega$ esetben az atom energiát veszít egy kibocsátott foton formájában, fotoemisszió jön létre. A jelen dolgozatban a fotoionizációnak, illetve fotogerjesztésnek lesz szerepe, így a továbbiakban csak az első esetre szorítkozom. Ebben az esetben, $t = 0$ időpillanattól integrálva a kifejezést,

$$c_f^{(1)}(t) = \frac{e}{m} A_0(\omega) \langle \psi_f(\mathbf{r}) | \exp(i\mathbf{kr}) \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{p} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \frac{\exp(i(\omega_{fi} - \omega)t) - 1}{\hbar(\omega_{fi} - \omega)} \quad (2.13)$$

kifejezést kapjuk. A $c_f^{(1)}(t)$ együttható abszolút érték négyzete, ami a folyamat valószínűségével arányos mennyiség, a következő alakban írható fel

$$\left| c_f^{(1)}(t) \right|^2 = 4 \left(\frac{e}{m} \right)^2 A_0^2(\omega) \left| \langle \psi_f(\mathbf{r}) | \exp(i\mathbf{kr}) \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{p} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \right|^2 \frac{\sin^2 \left[\frac{(\omega_{fi} - \omega)t}{2} \right]}{\hbar^2(\omega_{fi} - \omega)^2}. \quad (2.14)$$

Megfelelően nagy t érték esetén a frekvenciát tartalmazó hányados $\sin^2 \left[\frac{(\omega_{fi} - \omega)t}{2} \right] / \hbar^2 (\omega_{fi} - \omega)^2$ a $\delta(E_{fi} - \hbar\omega)t$ kifejezéssel arányos. Az időben folytonosnak tekinthető fotonnyalábokra, mint például a szinkrotron sugárzás, ez a feltétel teljesül. Tehát

$$\left| c_f^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m} \right)^2 A_0^2(\omega) |\langle \psi_f(\mathbf{r}) | \exp(i\mathbf{kr}) \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{p} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E_{fi} - \hbar\omega)t, \quad (2.15)$$

így az idő függvényében lineáris kifejezést kapunk. Az időegység alatt bekövetkező átmenetek valószínűsége pedig

$$\frac{d \left| c_f^{(1)}(t) \right|^2}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m} \right)^2 A_0^2(\omega) |\langle \psi_f(\mathbf{r}) | \exp(i\mathbf{kr}) \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{p} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E_{fi} - \hbar\omega). \quad (2.16)$$

A továbbiakban az átmeneti mátrixelemre az

$$M_{fi} = \langle \psi_f(\mathbf{r}) | \exp(i\mathbf{kr}) \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{p} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.17)$$

jelölést alkalmazom. A rezonáns foton energián

$$\frac{d \left| c_f^{(1)}(t) \right|^2}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m} \right)^2 A_0^2(\omega) |M_{fi}|^2, \quad (2.18)$$

amely az intenzitás segítségével $I(\omega) = 2\varepsilon_0\omega^2 c A_0^2(\omega)$ az

$$\frac{d \left| c_f^{(1)}(t) \right|^2}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{I(\omega)}{2\varepsilon_0\omega^2 c} |M_{fi}|^2, \quad (2.19)$$

alakban írható [3]. Az egységnyi energiaelnyelést $\hbar\omega \frac{d \left| c_f^{(1)}(t) \right|^2}{dt}$ az intenzitással elosztva megkapjuk a hatáskeresztmetszetet

$$\sigma_{fi} = \frac{4\pi^2}{m^2} \frac{\alpha \hbar}{\omega} |M_{fi}|^2, \quad (2.20)$$

ahol $\alpha = e^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar c) \simeq 1/137$ a finomszerkezeti állandó.

2.2. Hossz-mérték

Az átmeneti mátrixelem kifejezésében, 2.17 egyenlet, a $\mathbf{p}$ impulzus operátor is megjelenik, amelyet a számolások megkönnyítése érdekében az $\mathbf{r}$ operátorral szeretnénk kifejezni. Ezért tekintsük a Heisenberg-féle mozgásegyenletet, amely $V_{int} \ll H_0$ esetén a következő alakú:

$$i\hbar \frac{\mathbf{p}}{m} = [\mathbf{r}, H_0]. \quad (2.21)$$

A 2.21 egyenletet balról $\langle \psi_f(\mathbf{r}) |$ -vel, jobbról pedig $|\psi_i(\mathbf{r})\rangle$ -vel szorozva a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{i\hbar}{m} \langle \psi_f(\mathbf{r}) | \mathbf{p} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle = \langle \psi_f(\mathbf{r}) | \mathbf{r} H_0 - H_0 \mathbf{r} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2.22)$$

Bevezetve a $\langle \mathbf{p} \rangle = \langle \psi_f(\mathbf{r}) | \mathbf{p} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle$, $\langle \mathbf{r} \rangle = \langle \psi_f(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle$ és $\hbar\omega_{fi} = (E_f - E_i)$ jelöléseket

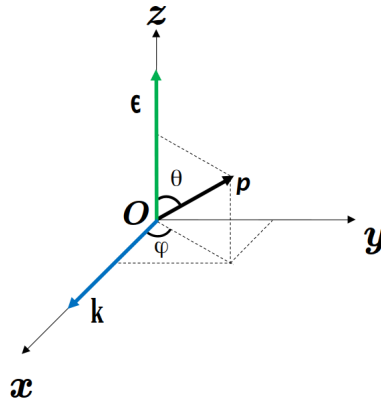
$$\langle \mathbf{p} \rangle = i m \omega_{fi} \langle \mathbf{r} \rangle. \quad (2.23)$$

A 2.23 összefüggés egy egyszerű lineáris kapcsolatot teremt a mátrixelemek és így a $\mathbf{p}$ impulzus- és $\mathbf{r}$ helyoperátorok között. Ez az összefüggés minden esetben igaz, amíg H_0 sajátvektorainak terében dolgozunk.

A 2.7 egyenletben definiált $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ vektorpotenciál helyfüggő exponenciális részét Taylor-sorba fejthetjük:

$$\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{p} = \left[1 + i\mathbf{k}\mathbf{r} + \frac{1}{2!}(i\mathbf{k}\mathbf{r})^2 + \dots \right] \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{p}. \quad (2.24)$$

A nulladik közelítésben, csak az 1-est őrizve meg a sorfejtésből, kapjuk a jól ismert *dipól közelítést* (E1-nek nevezzük ezt a tagot), amelynek alkalmazása évtizedek óta elterjedt a kis- és közepes foton energiájú atomi ionizációs folyamatok leírásában (néhány keV energiáig). Ez a feltételezés annak ellenére népszerű, hogy például $\mathbf{k}\mathbf{r} \ll 1$ esetén, ahol $\mathbf{k}\mathbf{r} \simeq 0.01$ és $\mathbf{r} \simeq 1 \text{ \AA}$ az atomi elektronok pályasugarának nagyságrendje, $\lambda \simeq 628 \text{ \AA}$ és a foton energiájára $\hbar\omega \simeq 20 \text{ eV}$ adódik, ami jóval kisebb, mint az alkalmazások néhány keV-es tartománya. A kísérleti technikák, gerjesztő fotonforrások fejlődésével és a fotoionizációs szögeloszlások részletesebb vizsgálatával megfigyelhetővé váltak a korábban elhanyagolhatónak gondolt nondipól járulékok is [4–10].



2.1. ábra. A számításokban használt koordináta rendszer.

Amennyiben $\epsilon = [0,0,1]$ a polarizáció vektora z irányba mutat (lineárisan polarizált), és az elektromágneses hullám az x -tengely irányában terjed $\mathbf{k} = [k_x, 0, 0]$, lásd 2.1 ábra, a sorfejtésünk

$$\exp(ik_x x)p_z = p_z + ik_x xp_z + \frac{1}{2}ik_x^2 x^2 p_z + \dots \quad (2.25)$$

alakú lesz. A 2.23 egyenlet az első tagja $p_z = im\omega_{fi}z$ alakban írható, amelynek az irodalomban elterjedt megnevezése a *hosszmérték*. További mértékek (sebesség és gyorsulás) is definiálhatók, én a számolásaimat csak hossz-mértékben végeztem el, így a további tárgyalást is ebben folytatom.

A továbbiakban az 2.25-es egyenlet következő két tagjának kifejtését fogom elvégezni. A sor x szerint lineáris tagját két részre bontjuk és hozzáadunk 0-t az $\frac{1}{2}p_x z$ tag egyidejű hozzáadásával és levonásával:

$$\begin{aligned} xp_z &= \frac{1}{2}(xp_z + p_x z) + \frac{1}{2}(xp_z - p_x z) = \frac{1}{2}(i\hbar)^{-1}m(x[z, H_0] + [x, H_0]z) + \\ &+ \frac{1}{2}(xp_z - p_x z) = \frac{1}{2}(i\hbar)^{-1}m(xzH_0 - H_0xz) + \frac{1}{2}L_y, \end{aligned} \quad (2.26)$$

ahol L_y az impulzusmomentum operátor y komponense. Az előző kifejezésben az $xzH_0 - H_0xz$ tagot beszorozva balról és jobbról a $\psi_f(\mathbf{r})$ és $\psi_i(\mathbf{r})$ sajátállapotokkal a következőt kapjuk

$$\langle \psi_f(\mathbf{r}) | (xzH_0 - H_0xz) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle = \langle xz \rangle E_f - E_i \langle xz \rangle, \quad (2.27)$$

ahol az egyszerűség kedvéért az $\langle O \rangle = \langle \psi_f | O | \psi_i \rangle$ jelölést használtam. A 2.27 egyenlet az operátorok között a $xzH_0 - H_0xz = xz(E_f - E_i)$ összefüggést eredményezi. Tehát

$$xp_z = \frac{1}{2}im\omega_{fi}xz + \frac{1}{2}L_y, \quad (2.28)$$

ahol az első, a helykoordinátákban kvadratikusan tagot *elektromos kvadrupól-nak* ($E2$), míg a másodikat, az impulzusmomentum operátor komponenseit tekintve lineáris tagot *mágneses dipólnak* ($M1$) nevezzük [11].

A Taylor-sor kvadratikusan tagjához hozzáadva és kivonva a xzp_x tagot a következő szétválasztás valósítható meg

$$x^2 p_z = x \left[\underbrace{\frac{1}{2}(xp_z + zp_x)}_{I.} + \underbrace{\frac{1}{2}(xp_z - zp_x)}_{II.} \right]. \quad (2.29)$$

Az I -es kifejezést megvizsgálva kapjuk

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}x(xp_z + zp_x) &= \frac{1}{2}(i\hbar)^{-1}mx[x(zH_0 - H_0z) + (xH_0 - H_0x)z] \\
&= \frac{1}{2}(i\hbar)^{-1}m(x^2zH_0 - xH_0xz) \\
&= \frac{1}{2}(i\hbar)^{-1}m\left[x^2zH_0 - \left(H_0x + (i\hbar)^{-1}\frac{p_x}{m}\right)xz\right] \\
&= \frac{1}{2}(i\hbar)^{-1}m(x^2zH_0 - H_0x^2z) - \frac{1}{2}p_xxz \quad (2.30)
\end{aligned}$$

Az előző kifejezésben az $x^2zH_0 - H_0x^2z$ tagot beszorozva balról és jobbról a $\psi_f(\mathbf{r})$ és $\psi_i(\mathbf{r})$ sajátállapotokkal a következőt kapjuk

$$\langle\psi_f(\mathbf{r})|(x^2zH_0 - H_0x^2z)|\psi_i(\mathbf{r})\rangle = \langle x^2z\rangle E_f - E_i\langle x^2z\rangle, \quad (2.31)$$

amely az operátorok között a következő összefüggést eredményezi $x^2zH_0 - H_0x^2z = x^2z(E_f - E_i)$. Amennyiben 2.30 egyenlet utolsó tagját, $\frac{1}{2}p_xxz$, hozzáadjuk a 2.29-es egyenlet II -es kifejezéséhez, valamint hozzáadva és kivonva az x^2p_z tagot az

$$\frac{1}{2}x(xp_z - zp_x) - \frac{1}{2}p_xxz = \frac{1}{2}\left[x\underbrace{(xp_z - zp_x)}_{-L_y} - p_xxz + x^2p_z - x^2p_z\right] \quad (2.32)$$

egyenlethez jutunk. Felhasználva azt a tényt, hogy $\mathbf{p}$ és $\mathbf{r}$ egymástól eltérő komponensei egymással kommutálnak

$$\frac{1}{2}x(xp_z - zp_x) - \frac{1}{2}p_xxz = \frac{1}{2}\left(-xL_y - \underbrace{p_xzx + xp_zx}_{-L_yx} - x^2p_z\right). \quad (2.33)$$

Összegezve a 2.30-as és 2.33-es egyenleteket a Taylor-sor kvadratikus tagja

$$x^2p_z = -\frac{1}{2}(i\hbar)^{-1}m\hbar\omega_{fi}x^2z - \frac{1}{2}(xL_y + L_yx) - \frac{1}{2}x^2p_z. \quad (2.34)$$

Átrendezve az egyenletet a

$$x^2p_z = \frac{1}{3}(im\omega_{fi}x^2z - xL_y - L_yx) \quad (2.35)$$

kifejezést kapjuk. A helykoordinátákban köbös kifejezés (x^2z) az *elektromos oktupól* ($E3$) tag. A hely és impulzusmomentum komponenseket egyaránt tartalmazó (vegyes) tagoknak nincs speciális elnevezésük az irodalomban. A Taylor-sor kifejtésekor megjelennek csak az impulzusmomentum operátor komponenseit tartalmazó további mágneses multipólus tagok is ($M2$, $M3$,

...). Nemrelativisztikus hullámfüggvények esetén a mágneses multipólusok mátrixelemei zérus értéket adnak. A jelen munkámban spinfüggetlen hullámfüggvényeket használtam, így csak az elektromos multipólusokkal foglalkoztam, elhagyva a vegyes tagokat is. A továbbiakban atomi egységeket fogok használni: $\hbar = 1$, $e = 1$, $m_e = 1$, $\alpha = 1/137$, $c = 1/\alpha$.

A fotoionizáció folyamatának leírásában az $E1$, $E2$ és $E3$ tagokat vettem figyelembe, így az átmeneti mátrixelemet a következőképpen határoztam meg:

$$M_{fi} = i\omega\langle z \rangle + \frac{1}{2}(\alpha\omega)i^2\omega\langle xz \rangle - (\alpha\omega)^2\frac{1}{3}i\omega\langle x^2z \rangle. \quad (2.36)$$

A hatáskeresztmetszet a mátrixelem abszolútérték négyzetével arányos, ami esetünkben a következőképpen adható meg:

$$\begin{aligned} |M_{fi}|^2 &= \overbrace{\omega^2|\langle z \rangle|^2}^{E1-E1} + \frac{1}{4}\overbrace{\alpha^2\omega^4|\langle xz \rangle|^2}^{E2-E2} + \overbrace{(\alpha\omega)^4\frac{1}{9}\omega^2|\langle x^2z \rangle|^2}^{E3-E3} + \\ &+ \overbrace{\frac{1}{2}\alpha\omega^3i\left(\langle z \rangle^*\langle xz \rangle - \langle z \rangle\langle xz \rangle^*\right)}^{E1-E2} + \\ &+ \overbrace{\frac{1}{6}\alpha^2\omega^4\left(-\langle z \rangle\langle x^2z \rangle^* - \langle z \rangle^*\langle x^2z \rangle\right)}^{E1-E3} + \\ &+ \overbrace{(\alpha\omega)^3\frac{1}{12}\omega^2i\left(\langle xz \rangle^*\langle x^2z \rangle - \langle xz \rangle\langle x^2z \rangle^*\right)}^{E2-E3} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Az első 3 tag kivételével a többi a különböző elektromos multipólusok interferenciájának eredménye. Az $\alpha\omega$ hatványok szerint vezető tagokat ($E1-E1$, $E2-E2$, $E1-E2$ és $E1-E3$) vettem figyelembe a számolásaimban, mivel a kísérleteket alacsony fotonenergiákon végeztük (kb. 200 eV). Az $E3-E3$ és $E2-E3$ tagokat mellőztem, de mivel ω^5 és ω^6 -nal arányosak, így nagyobb foton energiákon a jelentőségük nem elhanyagolható, járuléku fontos a fotoionizációs hatáskeresztmetszetek leírása szempontjából.

2.3. Mátrixelemek számítása

Az atomi hullámfüggvény $\psi_i(\mathbf{r})$ alakja gömbi koordinátákban

$$\psi_i(r, \Theta, \Phi) = R_{n_i, l_i}(r) Y_{l_i}^{m_i}(\Theta, \Phi), \quad (2.38)$$

ahol $R_{n_i, l_i}(r)$ a radiális rész, az $Y_{l_i}^{m_i}(\Theta, \Phi)$ gömbfüggvény a szögfüggést írja le, Θ és Φ pedig a polár és azimut szögek. A szabad elektron $\psi_f(\mathbf{r})$ hullámfüggvényét a Schrödinger-egyenlet atomi potenciálon történő megoldásával kapjuk, amelyet parciális hullámok szerint sorbafejthetünk:

$$\psi_f(r, \Theta, \Phi) = \sum_{l_f=0}^{\infty} \sum_{m_f=-l_f}^{l_f} i^{l_f} \exp(-i\delta_{l_f}) R_{\omega, l_f}(r) Y_{l_f}^{m_f*}(\theta, \varphi) Y_{l_f}^{m_f}(\Theta, \Phi). \quad (2.39)$$

A megjelenő θ és φ szögek az elektron kirepülési irányát adják meg, míg δ_{l_f} a fázisfaktor.

Az elektromos multipólusok operátorainak szögfüggő része kifejezhető gömbfüggvények segítségével.

$$z = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^0(\Theta, \Phi) \quad (2.40)$$

$$xz = \sqrt{\frac{2\pi}{15}} r^2 [Y_2^{-1}(\Theta, \Phi) - Y_2^1(\Theta, \Phi)] \quad (2.41)$$

$$x^2 z = \frac{2\pi}{3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r^3 [Y_1^{-1}(\Theta, \Phi) - Y_1^1(\Theta, \Phi)]^2 Y_1^0(\Theta, \Phi). \quad (2.42)$$

Kihasználva a gömbfüggvények azon tulajdonságát, hogy két gömbfüggvény szorzata mindig felírható gömbfüggvények lineáris kombinációjaként

$$\begin{aligned} Y_{l_1}^{m_1}(\Theta, \Phi) Y_{l_2}^{m_2}(\Theta, \Phi) &= \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi}} \sum_{L, M} (-1)^M \sqrt{(2L+1)} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Y_L^M(\Theta, \Phi) \end{aligned} \quad (2.43)$$

az $x^2 z$ kifejezés felírható

$$\begin{aligned}
x^2 z &= \frac{2\pi}{3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r^3 \left(Y_1^{-1}(\Theta, \Phi) - Y_1^1(\Theta, \Phi) \right)^2 Y_1^0(\Theta, \Phi) = \\
&= \frac{2\pi}{3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r^3 \sqrt{\frac{3 \cdot 3 \cdot 5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3 \cdot 5 \cdot 7}{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\
&\times \left[- \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 1 & -2 \end{pmatrix} Y_3^2(\Theta, \Phi) - \right. \\
&- \left. \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix} Y_3^{-2}(\Theta, \Phi) \right] + \\
&+ \frac{2\pi}{3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r^3 \sqrt{\frac{3 \cdot 3 \cdot 5}{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\
&\times \left[2 \sqrt{\frac{3 \cdot 5 \cdot 3}{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Y_1^0(\Theta, \Phi) + \right. \\
&+ \left. 2 \sqrt{\frac{3 \cdot 5 \cdot 7}{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Y_3^0(\Theta, \Phi) \right] = \\
&= \sqrt{\frac{2\pi}{105}} \left[Y_3^2(\Theta, \Phi) + Y_3^{-2}(\Theta, \Phi) \right] + \frac{2\sqrt{\pi}}{5\sqrt{3}} \left[Y_1^0(\Theta, \Phi) - \sqrt{\frac{3}{7}} Y_3^0(\Theta, \Phi) \right]
\end{aligned} \tag{2.44}$$

alakban. A fenti kifejezésekben a $\begin{pmatrix} \cdots \\ \cdots \end{pmatrix}$ jelölés a Wigner 3-j szimbólumokra vonatkozik.

Az M_{fi} átmeneti mátrixelem a következőképpen határozható meg dipól átmenet esetén:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_f | z | \psi_i \rangle &= \int \psi_f(\mathbf{r})^* z \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int dr \int d\Omega \sum_{l_f=0}^{\infty} \sum_{m_f=-l_f}^{l_f} (-i)^{l_f} \exp(i\delta_{l_f}) \times \\
&\times R_{\omega, l_f}^*(r) Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \varphi) Y_{l_f}^{m_f*}(\Theta, \Phi) \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^0(\Theta, \Phi) R_{n_i, l_i}(r) Y_{l_i}^{m_i}(\Theta, \Phi) = \\
&= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{l_f=0}^{\infty} \sum_{m_f=-l_f}^{l_f} (-i)^{l_f} \exp(i\delta_{l_f}) \underbrace{\int dr R_{\omega, l_f}^*(r) r R_{n_i, l_i}(r)}_{I_{r, l}(r^1)} \times \\
&\times \underbrace{\int d\Omega Y_{l_f}^{m_f*}(\Theta, \Phi) Y_1^0(\Theta, \Phi) Y_{l_i}^{m_i}(\Theta, \Phi) Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \varphi)}_{I_{\Omega}},
\end{aligned} \tag{2.45}$$

ahol a $I_r(r^n) = \int dr R_{\omega, l_f}^*(r) r^n R_{n_i, l_i}(r)$ jelölést vezettem be a radiális integrál általános kifejezésére, I_Ω pedig 3 gömbfüggvény szorzatának integrálja a teljes térszögre. Felhasználva a

$$\begin{aligned} \int d\Omega Y_{l_1}^{m_1}(\Theta, \Phi) Y_{l_2}^{m_2}(\Theta, \Phi) Y_{l_3}^{m_3}(\Theta, \Phi) &= \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.46)$$

azonosságot a dipól átmeneti mátrixelem röviden így írható:

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | z | \psi_i \rangle &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{l_f=0}^{\infty} (-i)^{l_f} \exp(i\delta_{l_f}) I_{r,l}(r) \sqrt{\frac{(2l_f+1)(2+1)(2l_i+1)}{4\pi}} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l_f & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_f & 1 & l_i \\ -m_i & 0 & m_i \end{pmatrix} (-1)^{m_i} Y_{l_f}^{m_i}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (2.47)$$

A Wigner 3j szimbólumok tulajdonságai miatt a $\begin{pmatrix} l_f & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ kifejezés csak $l_f = l_i \pm 1$ esetén ad nem nulla értéket.

A kvadrupól és oktapól átmeneti mátrixelemek is hasonló módon meghatározhatók. A kvadrupól átmeneti mátrixelem kifejezése

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | xz | \psi_i \rangle &= \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \sum_{l_f=0}^{\infty} (-i)^{l_f} \exp(i\delta_{l_f}) I_{r,l}(r^2) \sqrt{\frac{(2l_f+1)(4+1)(2l_i+1)}{4\pi}} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l_f & 2 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left[\begin{pmatrix} l_f & 2 & l_i \\ -(m_i-1) & -1 & m_i \end{pmatrix} (-1)^{m_i-1} Y_{l_f}^{m_i-1}(\theta, \varphi) - \right. \\ &\quad \left. - \begin{pmatrix} l_f & 2 & l_i \\ -(m_i+1) & 1 & m_i \end{pmatrix} (-1)^{m_i+1} Y_{l_f}^{m_i+1}(\theta, \varphi) \right], \end{aligned} \quad (2.48)$$

míg az oktapól átmeneti mátrixelem

$$\begin{aligned}
\langle \psi_f | x^2 z | \psi_i \rangle &= \frac{2\pi}{3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{l_f=0}^{\infty} (-i)^{l_f} \exp(i\delta_{l_f}) I_{r,l}(r^3) \times \\
&\times \sqrt{\frac{45}{4\pi}} \sqrt{\frac{105}{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\
&\times \left[- \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 1 & -2 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{(2l_f+1)(6+1)(2l_i+1)}{4\pi}} \times \right. \\
&\left(\begin{matrix} l_f & 3 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \begin{pmatrix} l_f & 3 & l_i \\ -(m_i+2) & 2 & m_i \end{pmatrix} (-1)^{m_i+2} Y_{l_f}^{m_i+2}(\theta, \varphi) - \\
&- \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{(2l_f+1)(6+1)(2l_i+1)}{4\pi}} \times \\
&\times \left(\begin{matrix} l_f & 3 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \begin{pmatrix} l_f & 3 & l_i \\ -(m_i-2) & -2 & m_i \end{pmatrix} (-1)^{m_i-2} Y_{l_f}^{m_i-2}(\theta, \varphi) \Big] + \\
&+ \frac{2\pi}{3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{l_f=0}^{\infty} (-i)^{l_f} \exp(i\delta_{l_f}) I_{r,l}(r^3) \times \\
&\times \sqrt{\frac{45}{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\
&\times \left[2 \sqrt{\frac{45}{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{(2l_f+1)(2+1)(2l_i+1)}{4\pi}} \times \right. \\
&\times \begin{pmatrix} l_f & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_f & 1 & l_i \\ -m_i & 0 & m_i \end{pmatrix} (-1)^{m_i} Y_{l_f}^{m_i}(\theta, \varphi) + \\
&+ 2 \sqrt{\frac{45}{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{(2l_f+1)(6+1)(2l_i+1)}{4\pi}} \times \\
&\times \begin{pmatrix} l_f & 3 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_f & 3 & l_i \\ -m_i & 0 & m_i \end{pmatrix} (-1)^{m_i} Y_{l_f}^{m_i}(\theta, \varphi) \Big] = \\
&= \frac{1}{\sqrt{30}} \sum_{l_f=0}^{\infty} (-i)^{l_f} \exp(i\delta_{l_f}) I_{r,l}(r^3) \times \\
&\times \left[\sqrt{(2l_f+1)(2l_i+1)} \begin{pmatrix} l_f & 3 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_f & 3 & l_i \\ -(m_i+2) & 2 & m_i \end{pmatrix} (-1)^{m_i+2} Y_{l_f}^{m_i+2}(\theta, \varphi) + \right. \\
&+ \sqrt{(2l_f+1)(2l_i+1)} \begin{pmatrix} l_f & 3 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_f & 3 & l_i \\ -(m_i-2) & -2 & m_i \end{pmatrix} (-1)^{m_i-2} Y_{l_f}^{m_i-2}(\theta, \varphi) \Big] + \\
&+ \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{l_f=0}^{\infty} (-i)^{l_f} \exp(i\delta_{l_f}) I_{r,l}(r^3) \times
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\frac{1}{\sqrt{5}} \sqrt{(2l_f + 1)(2l_i + 1)} \begin{pmatrix} l_f & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_f & 1 & l_i \\ -m_i & 0 & m_i \end{pmatrix} (-1)^{m_i} Y_{l_f}^{m_i}(\theta, \varphi) - \right. \\
& \left. - \sqrt{3} \sqrt{(2l_f + 1)(2l_i + 1)} \begin{pmatrix} l_f & 3 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_f & 3 & l_i \\ -m_i & 0 & m_i \end{pmatrix} (-1)^{m_i} Y_{l_f}^{m_i}(\theta, \varphi) \right] \\
& \hspace{15em} (2.49)
\end{aligned}$$

formulával adható meg. A fentiek alapján a kiválasztási szabályok kvadrupól átmenet esetén $l_f = l_i$ és $l_f = l_i \pm 2$, míg oktapól átmenet esetén $l_f = l_i \pm 1$ és $l_f = l_i \pm 3$.

2.4. Fotoelektronok szögeloszlása

A fotoionizáció során kirepülő elektronok energia- és szögeloszlása információt hordoz a vizsgált atomi rendszerről, a lejátszódó folyamatokról és a többielektronos kölcsönhatásról (sokrészesekés viselkedés). Alacsony foton energiákon (néhány 100 eV) a dipól kölcsönhatáson túli viselkedés elhanyagolhatónak tekinthető a becslések szerint (hosszú hullámú közelítés) [11]. Ezzel szemben nagy energiákon (5 keV fölött) a különböző, magasabb multipólusok járuléka elengedhetetlenek a jelenségek leírása és értelmezése szempontjából [12]. A szinkrotron berendezések valamint a kísérleti eszközök fejlődése nyomán megkérdőjeleződött a dipól közelítés helytállósága. Ezzel egyidőben, még a kis energiákon is, néhány 10 eV-es fotonenergia tartományban, a nondipól viselkedés megfigyelése lehetővé vált [13], [14], [5]. Több olyan elméleti és kísérleti eredmény született, amely rámutatott a nondipól hatások fontosságára olyan jelenségek leírásában, mint pl. a Cooper-minimum [15] vagy fotoionizáció során a rezonáns folyamatokkal való interferencia [8, 16]. A manapság széles körűen vizsgált magas harmonikus keltés (HHG) vizsgálata ismét előtérbe hozta ezen folyamatok tanulmányozásának fontosságát, pl. a harmonikusok energiaspektrumában megfigyelhető Cooper-minimum [17] vagy a rezonáns folyamat általi intenzitás növekedés (felerősítés) [18, 19]. Ezen esetek is azt mutatják, hogy a dipól közelítés csak igen korlátozottan használható kis és közepes energiákon. Éppen ezért az alapkutatás és a különböző elméleti modellek helyességének vizsgálata szempontjából ma is fontos a fotoelektron szögeloszlások (photoelectron angular distribution, PAD) és az azokat jellemző anizotrópia paramétereknek a kísérleti meghatározása.

Az előző alfejezetben meghatározott dipól, kvadrupól és oktapól átmeneti mátrixelemeket felhasználva (a 2.47, 2.48 és 2.49 egyenletekből) felírható a szögfüggő hatáskeresztmetszet lineárisan polarizált foton esetén:

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma_{nlj}}{d\Omega} = & \frac{\sigma_0}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta) + (\delta + \gamma \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \varphi + \\ & + \lambda P_2(\cos \theta) \cos 2\varphi + \mu \cos 2\varphi + \\ & + \nu(1 + \cos 2\varphi)P_4(\cos \theta)],\end{aligned}\quad (2.50)$$

ahol σ_0 a teljes integrális hatáskeresztmetszet, a bevezetett β , γ , δ , λ , μ és ν paraméterek az 2.37-es egyenlet figyelembe vett tagjaival ($E1 - E1$, $E1 - E2$, $E1 - E3$ és $E2 - E2$) állnak kapcsolatban. P_2 és P_4 a másod- és negyedrendű Legendre-polinomok. Mivel méréseinket a 2.1. ábra szerinti xOz síkban végeztük, így a 2.50-es kifejezés egyszerűsödik:

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma_{nlj}}{d\Omega} = & \frac{\sigma_0}{4\pi} [1 + (\beta + \lambda)P_2(\cos \theta) + (\delta + \gamma \cos^2 \theta) \sin \theta + \\ & \mu + 2\nu P_4(\cos \theta)].\end{aligned}\quad (2.51)$$

Ennek eredményeképp a λ paraméter csak a β -val együtt mérhető, nem választhatók szét. A korábbi kísérleti tapasztalatok azt mutatták, hogy egy viszonylag széles energiatartományban (60-110 eV) a ν értéke jóval nagyobb, mint amit az elmélet alapján várnánk (nagyjából két nagyságrend különbség), míg a μ nagyon kicsi [20]. Így a kísérleti adatok kiértékelésekor az illesztésnél csak a β , γ , δ és ν tagokat vettem figyelembe, míg a λ és μ tagokat elhanyagoltam.

Dipól közelítésben csak az $l - 1$ és $l + 1$ pályamomentummal rendelkező szabad állapotok lehetségesek, az izotróp szögeloszlástól való eltérést a β paraméter határozza meg. Ebben az esetben

$$\beta = \frac{l(l-1)I_{r,l-1}^2(r) + (l+1)(l+2)I_{r,l+1}^2(r) - 6l(l+1)I_{r,l-1}(r)I_{r,l+1}(r) \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})}{(2l+1)[lI_{r,l-1}^2(r) + (l+1)I_{r,l+1}^2(r)]},\quad (2.52)$$

ahol a 2.47-es egyenletben jelentkező Wigner 3-j szimbólumok jelentősen leegyszerűsödtek. Jól látható az is, hogy a szögeloszlást meghatározó paraméter a radiális integrálokról és a kimenő állapotok fázisainak különbségéről hordoz információt [21].

2.5. Fotogerjesztés, rezonancia

A foton elnyelődhet akkor is, ha az energiája megegyezik egy betöltött elektron állapot és egy magasan elhelyezkedő betöltetlen állapot energiáinak különbségével, ahogyan azt láttuk a 1.3 fejezetben. Ebben az esetben az elektron gerjesztett állapotba kerül, ami idővel elbomlik, az atom egy- vagy több lépésben relaxálódik (lásd a 1.3. ábrán).

Amennyiben a gerjesztett elektron egy belső héjról származik, az egyik lehetséges bomlási folyamat a keletkezett lyuk betöltődése és egy külső héjon elhelyezkedő elektron emittálása. Ebben az esetben fotoionizáció játszódik le.

$$\begin{aligned} \text{direkt} \quad & |\psi_i\rangle + \hbar\omega \xrightarrow{\text{ioniz.}} |\psi_f\rangle \\ \text{indirekt} \quad & |\psi_i\rangle + \hbar\omega \xrightarrow{\text{gerj.}} |\psi_m\rangle \xrightarrow{\text{autoioniz.}} |\psi_f\rangle \end{aligned} \quad (2.53)$$

Mivel a fotoionizáció nem direkt módon, hanem egy gerjesztett állapot relaxációja során jön létre, a folyamatot *autoionizációnak* is nevezzük [22]. Míg a direkt fotoionizáció bármely, a kötési energiánál nagyobb átadott fotonenergia hatására bekövetkezik, addig a gerjesztés csak az állapotok közti átmenetnek megfelelő energiaértékek esetén jöhet létre. Az autoionizáció során ezen átmeneti energia átadásával szabaddá válik egy elektron.

A direkt ionizáció és a participátoros Auger-folyamat során végbemenő indirekt ionizációs folyamat végállapotai megegyeznek, így az emittált elektronok nem különböztethetők meg, interferálnak egymással. Az interferencia eredményeképpen mind az ionizációs hatáskeresztmetszet, mind az elektronok szögeloszlása megváltozik a gerjesztési fotonenergia környezetében. Az elméleti számolások [23] és a kísérleti eredmények [8, 10, 16] is alátámasztották ennek a csatorna kölcsönhatásnak a jelentőségét az anizotrópia paraméterek energiafüggő viselkedésének megértésében.

Feltételezzük, hogy a gerjesztés következtében kirepülő elektron egy két lépéses folyamat eredménye: egy atomi kötött elektron felgerjesztése magasabb energiájú állapotba, valamint egy participátor Auger típusú átmenet:

$$M_{fmi}^{\text{indir.}} \sim \underbrace{\langle \psi_f | V_{ee} | \psi_m \rangle}_{\text{Auger}} \underbrace{\langle \psi_m | V_{int} | \psi_i \rangle}_{\text{gerjesztés}}, \quad (2.54)$$

ahol V_{ee} az elektron-elektron kölcsönhatást leíró Coulomb potenciál, V_{int} pedig a már korábban ismertetett atomi elektronok és a foton tér közti kölcsönhatást jellemzi. A ψ_f azonos a direkt folyamat lehetséges állapotaival, a ψ_m egy köztes (gerjesztett) állapot, valamint a gerjesztési-Auger folyamat ψ_i kiinduló állapota az alapállapot. A direkt és indirekt folyamatok összegeként felírható teljes átmeneti mátrixelem pedig:

$$M^{\text{dir.}+\text{indir}} = \sum M_{fi}^{\text{dir.}} + \sum M_{fmi}^{\text{indir.}}, \quad (2.55)$$

ahol az összegzés a lehetséges végállapotokra és köztes (közbenső) állapotokra történik. Számolásaimban a gerjesztési mátrixelemmel (kötött-kötött) helyettesítettem a két lépéses folyamat átmeneti mátrixelemét, hasonlóan a

Kr 4p alhéj ionizációjához a 3d alhéj rezonáns gerjesztésének energia tartományában [9]. Ezen közelítés segítségével relatíve jó becslést tudtak adni a rezonáns gerjesztés jelenségének a fotoionizáció szögeloszlására gyakorolt hatására a folyamat komplexitása ellenére. Így a módszer alkalmasnak tűnt más ütközési rendszerek kvalitatív vizsgálatára is.

3. fejezet

Numerikus módszerek

3.1. Numerov-módszer

Az emittált elektron hullámfüggvényének meghatározásához a Schrödinger-egyenletet kell megoldani az atomi potenciáltérben, ami egy másodrendű differenciálegyenlet megoldását jelenti:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + k^2(x)y(x) = 0. \quad (3.1)$$

Numerikus megoldásához a Numerov-módszert alkalmaztam, amely az ilyen típusú differenciálegyenletek nagy pontosságú megoldását teszi lehetővé. A módszer alkalmazhatóságának fontos feltétele, hogy elsőrendű derivált ne szerepeljen az egyenletben, ami esetünkben teljesül.

Tekintsük az $y(x + h)$ függvény Taylor sorát kis h esetén:

$$y(x + h) = y(x) + hy'(x) + \frac{h^2}{2!}y''(x) + \frac{h^3}{3!}y'''(x) + \frac{h^4}{4!}y''''(x) + \dots \quad (3.2)$$

Hasonló módon a Taylor-sor felírható az $y(x - h)$ függvényre is, amelyet összeadva az $y(x + h)$ függvénnyel a következőt kapjuk:

$$y(x + h) + y(x - h) = 2y(x) + h^2 y''(x) + \frac{h^4}{12} y''''(x) + O(h^6). \quad (3.3)$$

A másodrendű derivált kifejezhető a következő alakban:

$$y''(x) = \frac{y(x + h) + y(x - h) - 2y(x)}{h^2} - \frac{h^2}{12} y''''(x) + O(h^4). \quad (3.4)$$

A másodrendű derivált meghatározásához szükségünk van még $y''''(x)$ kifejezésére is. Ehhez a 3.1 egyenletre alkalmazzuk az $1 + \frac{h^2}{12} \frac{d^2}{dx^2}$ operátort:

$$y''(x) + \frac{h^2}{12} y''''(x) + k^2(x)y(x) + \frac{h^2}{12} \frac{d^2}{dx^2} (k^2(x)y(x)) = 0. \quad (3.5)$$

Behelyettesítve a negyedrendű derivált kifejezését a 3.5 egyenletből a 3.4 egyenletbe az

$$y(x+h) + y(x-h) - 2y(x) + h^2 k^2(x) y(x) + \frac{h^4}{12} \frac{d^2}{dx^2} (k^2(x) y(x)) + O(h^6) = 0 \quad (3.6)$$

eredményt kapjuk. Az utolsó tagot, amely a $k^2(x)y(x)$ kifejezés második deriváltja, közelíthetjük a differenciál hányadosokat felhasználva:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} (k^2(x) y(x)) &\simeq \frac{d}{dx} \left(\frac{k^2(x+h)y(x+h) - k^2(x)y(x)}{h} \right) \simeq \\ &\simeq \frac{k^2(x+h)y(x+h) + k^2(x-h)y(x-h) - 2k^2(x)y(x)}{h^2}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Így jutunk el az

$$y(x+h) = \frac{2 \left(1 - \frac{5}{12} h^2 k^2(x)\right) y(x) - \left(1 + \frac{1}{12} h^2 k^2(x-h)\right) y(x-h)}{1 + \frac{1}{12} h^2 k^2(x+h)} \quad (3.8)$$

rekurzív összefüggéshez. A differenciál egyenlet megoldásához szükségünk van az $y(x)$ függvény értékére két pontban. Ezen kezdeti értékeket a vizsgált probléma határozza meg. Az általunk vizsgált esetben a radiális hullámfüggvénynek az origóból kell indulnia és annak kis h környezetében polinommal közelítem a függvény viselkedését [24]. Ezen polinom segítségével megadható a radiális hullámfüggvény két pontban (h , $2h$), majd a hullámfüggvény tetszőleges r értékre meghatározható a Numerov-módszer 3.7-es rekurzív képletét alkalmazva. A polinom alakjának részletei megtalálhatók D. R. Hartree könyvében [25] és az M. D. Pauli által fejlesztett Herman-Skillman program kódjában [24].

3.2. Fázis, normálás, számolás hitelesítése

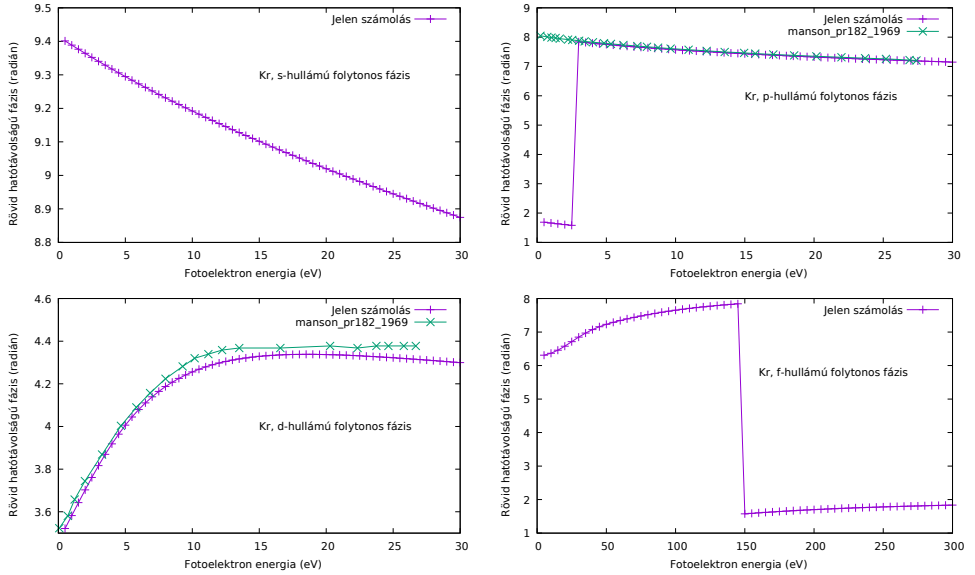
Miután a szabad elektron hullámfüggvényét numerikusan meghatároztuk, szükség van annak megfelelő normálására is. A jelen modellben energiára való normálást alkalmaztam, a normálási faktort pedig jelölje C . Ha az elektron elég távol kerül az atommagtól, $r > r_{aszimpt}$, akkor a visszamaradó ion töltésállapotának megfelelő ponttöltést érzékeli. Ezen a tartományon a hullámfüggvény tisztán Coulomb-típusú viselkedést mutat, egy δ_{sr} rövid hatósugarú fázissal eltolva, amely megmutatja, hogyan módosul a szabad elektron hullámfüggvénye, miközben áthalad az atomi potenciálgacon:

$$P_{num}(r) \sim \cos(\delta_{sr}) F_l(\eta, r) + \sin(\delta_{sr}) G_l(\eta, r), \quad r \rightarrow \infty \quad (3.9)$$

ahol $F_l(\eta, r)$ és $G_l(\eta, r)$ pedig a reguláris és irreguláris Coulomb-hullámfüggvények, η pedig a Coulomb-potenciálra jellemző paraméter. A magtól távol levő r_1 és r_2 pontokban a numerikusan számolt hullámfüggvényt és a Coulomb-hullámfüggvényeket felhasználva a rövid hatósugarú fázis a következőképpen számolható ki [26]:

$$\tan(\delta_{sr}) = \frac{P_{num}(r_2) F_l(\eta, r_1) - P_{num}(r_1) F_l(\eta, r_2)}{P_{num}(r_1) G_l(\eta, r_2) - P_{num}(r_2) G_l(\eta, r_1)}. \quad (3.10)$$

A 3.1. ábrákon a kripton 4p alhéjának fotoionizációjára meghatározott δ_{sr} értékek láthatók különböző l értékek esetén, összehasonlítva Manson és kollegái korábbi számolásaival [27].

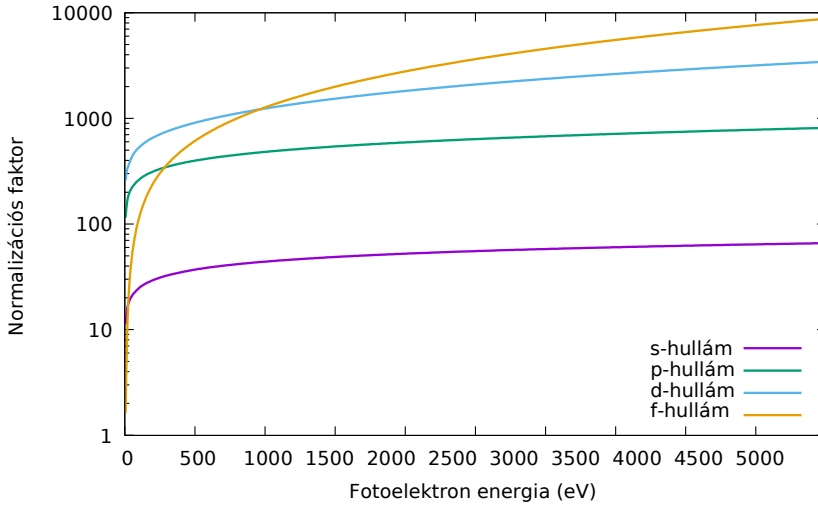


3.1. ábra. Rövid hatótávolságú fázisok $l = 0,1,2,3$ értékek (s, p, d, f hullámok) esetén. A függvények 2π szerint periodikusak. Saját számolásaim lila színnel, a korábbi számolások eredménye zöld színnel van feltüntetve [27].

A normalizációs faktor pedig ennek felhasználásával a

$$C = \frac{\cos(\delta_{sr}) F_l(\eta, r) + \sin(\delta_{sr}) G_l(\eta, r)}{P_{num}(r)}, \quad (3.11)$$

alakot ölti, ahol r az aszimptotikus tartományban helyezkedik el. Az ilyen módon meghatározott C faktor a szabad elektron teljes radiális hullámfüggvényének normálására alkalmas. A 3.2. ábrán az általam meghatározott C normalizációs faktorok láthatók különböző parciális hullámok esetén.

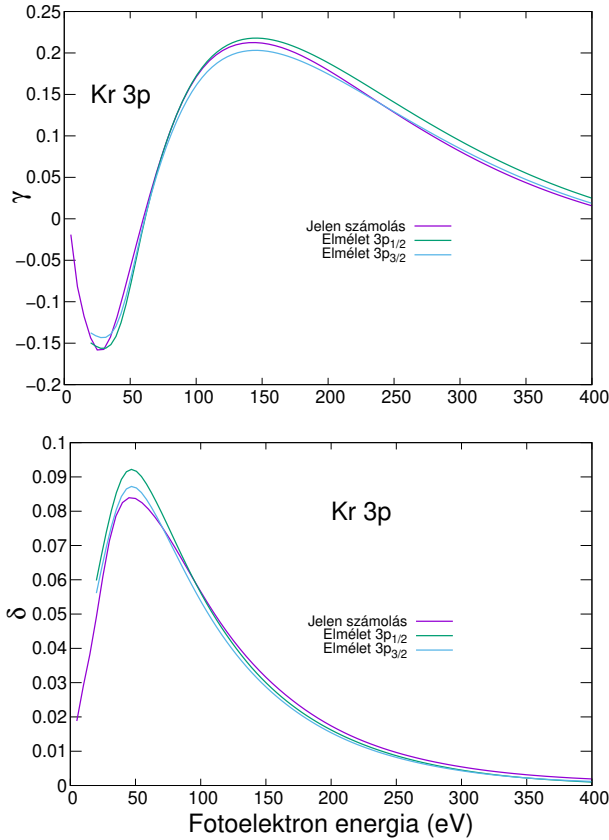


3.2. ábra. Normalizációs faktorok az elektron kinetikus energiájának függvényében, $l = 0,1,2,3$ mellékkvantumszámok esetén.

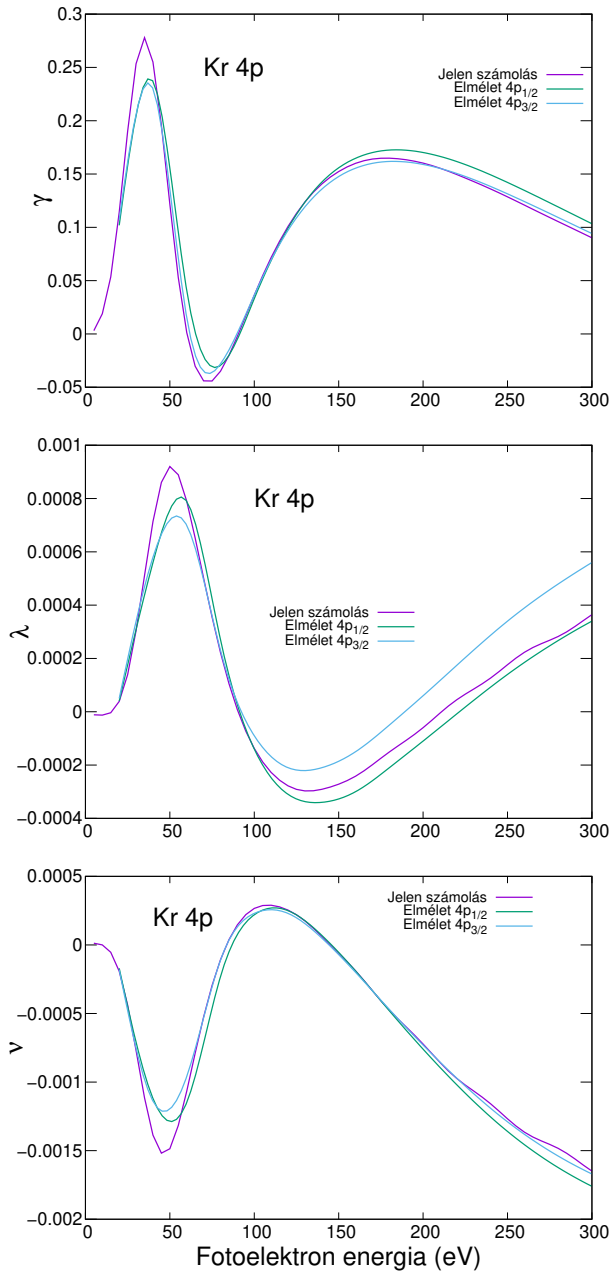
A δ_{sr} fázis periódusa 2π , de a 3.10 egyenletből kapott értékek a tangens függvény viselkedése miatt π periódussal rendelkeznek. Ahhoz, hogy biztosítsuk a fázisfüggvény helyes viselkedését, folytonosságát, megköveteljük, hogy a normálási faktor $C > 0$ értéket vegyen fel. Ettől eltérő esetben a kapott rövid hatósugarú fázis értékéből kivonunk π -t ($\delta'_{sr} = \delta_{sr} - \pi$). Így a kinetikus energiától függő fázisfüggvény folytonossá válik, C értéke pedig mindig pozitív lesz.

A 2.39 egyenlet δ_{lf} fázisa nem csupán a δ_{sr} rövid hatótávolságú fázisból áll, hanem egy $\delta_{coul} = \arg \Gamma(l + 1 + i\eta)$ hosszú hatótávolságú Coulomb-fázisból is.

Az általam írt Fortran program segítségével kiszámoltam a rövid és hosszú hatótávolságú fázisokat, a szabad elektronok normált hullámfüggvényét valamint az átmeneti mátrixelemeket és a szögfüggő hatáskeresztmetszetet tetszőleges foton energiára. A direkt fotoionizáció esetében határoztam meg az anizotrópia paramétereit és összehasonlítottam az eredményeket Derevianko és Johnson spinfüggő számolásaival [28]. Ezen számolásaim láthatók a 3.3. és 3.4. ábrákon. Jól látható, hogy a korábbi eredményekkel viszonylag jó egyezést mutatnak az általam meghatározott értékek egy relatíve nagy fotonenergia tartományon.



3.3. ábra. Az általam számolt anizotrópia paraméterek (γ és δ) energiafüggése a Kr 3p alhéj esetében (lila folytonos vonal), összehasonlítva Derevianko és Johnson [28] spinfüggő eredményeivel (kék és zöld folytonos vonalak).



3.4. ábra. Az általam számolt anizotrópia paraméterek (γ , λ és μ) energiafüggése a Kr 4p alhéj esetében (lila folytonos vonal), összehasonlítva Derevianko és Johnson [28] spinfüggő eredményeivel (kék és zöld folytonos vonalak).

3.3. Cowan program

Az eredetileg R. D. Cowan által kidolgozott, atomszerkezeti számolásokhoz használt szoftver ma is fontos szerepet tölt be a kutatásokban [29, 30]. A program főbb funkciói így foglalhatók össze:

- Hartree-Fock módszerrel egyelektron radiális hullámfüggvények meghatározása tetszőleges atomi elektron konfigurációra, az elektron spinjének figyelembe vételével
- radiális integrálok, konfigurációs kölcsönhatások meghatározása
- atomi energiaszintek és radiatív ráták meghatározása

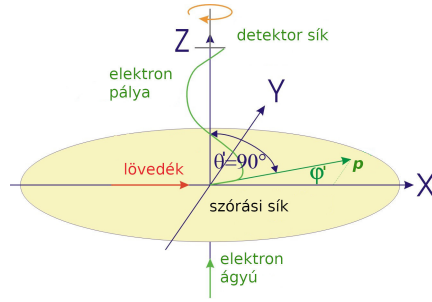
Bár ma már léteznek sokkal pontosabb elméleti módszerek és programok, ez a szoftver relatíve gyors és pontos becsléseket ad. A saját munkám során a szoftver segítségével a Kr $3p$ állapota és magasabb gerjesztett állapotok közötti átmeneti energiákat határoztam meg, amelyet a kísérleti eredmények megértésénél használtam fel.

4. fejezet

Módszerek és eszközök

4.1. Gerjesztő források

A dolgozat témájával kapcsolatos eredmények kapcsán az Atomkiban két gerjesztő forrást használtam: egy helyben készített elektron ágyút, valamint egy ECR típusú VUV fotonforrást. Az egyes gerjesztő források az ESA-22 elektronspektrométer függőleges tengelyéhez (Z-tengely) képest merőlegesen (X-tengely) (lásd 4.1. ábrán) vagy pedig azzal párhuzamosan (lásd 4.1. ábrán) helyezhetők el. A németországi Braunschweig-ben végzett mérések során egy 3.75 MeV-es Van de Graaff gyorsító protonnyalábját használtam. Ph.D. munkám során részt vettem az oxigén anion kétszeres és háromszoros fotoionizációjának kísérleti vizsgálatában is, amit a hamburgi PETRA III szinkrotron mellett végeztünk, ezen eredmények nem tartoznak a dolgozatom témájához. Ebben a fejezetben röviden bemutatom az egyes források felépítését és működését.



4.1. ábra. Mérési geometria foton/proton és elektron forrás esetén. A bejövő foton/proton nyaláb X irányú, míg az elektron nyaláb a spektrométer tengelyével párhuzamos, Z irányú. Az emittált elektronok impulzus vektora $\mathbf{p}$. Az elektronspektrométer az ábrán jelölt síkba emittált elektronokat analízálja.

Elektron ágyú

Elektronforrásként egy wolfram szál, Pierce típusú elektron ágyút használtam, amelyet az Atomkiban terveztek és gyártottak. A fűtőszál (katód) a rajta áthaladó áram hatására felmelegszik, így szélesítve a termikus energiaeloszlást, majd elektronokat bocsát ki, ha energiájuk túllépi a fűtőszálra jellemző kilépési munkát. A katódból kilépő, az anód irányába haladó elektronok áramát és mozgását a katód és az anód közötti potenciálkülönbség határozza meg. A fűtőtápegység potenciálját megemelve és az anódot föld potenciálra kötve a feszültséggel arányos kinetikus energiájú elektron nyalábot lehet létrehozni. Mivel elektronokról van szó (egységnyi töltés), az elektron energia és a feszültség értéke számszerűleg közelítőleg megegyezik. További elektronoptikai elemek segítségével, amelyek makor kerámia gyűrűkkel vannak elszigetelve egymástól, az elektronnyalábot fókuszálni lehet. Végül az elektron nyaláb egy földelt kollimátorcsövön és egy blendén keresztül távozik az ágyúból majd ütközik a fúvókából kiáramló céltárgy atomokkal.

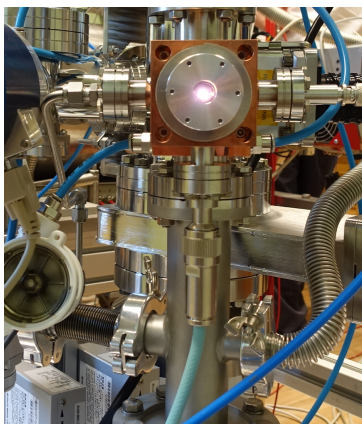
VUV fotonforrás

Az általam használt fotonforrás egy MB Scientific AB típusú He lámpa, amely az ultraibolya tartományba eső sugárzást bocsát ki. Legfontosabb elemei a plazmakamra és a monokromátorként szolgáló optikai rács. A plazmakamra mágneses térben van elhelyezve. A vákuumban levő elektronok a

B mágneses tér hatására ω körfrekvenciájú mozgást végeznek.

$$\omega = \frac{eB}{m_e} \quad (4.1)$$

Az elektronok a kívülről becsatolt, nagyfrekvenciájú elektromágneses térrel rezonanciába kerülnek, így energiát nyernek a mikrohullámú sugárzási teretől. A kamrába beengedett kis nyomású He gáz a tér hatására felgyorsult elektronokkal kölcsönhatva gerjesztődik és/vagy ionizálódik. A legerjesztődés során az ionizáció fokának megfelelő energiájú VUV foton távozik. Az általunk használt lámpa a HeI (21.21 eV) és HeII (40.81 eV) vonalaknak megfelelő fotonokat állít elő.



4.2. ábra. A VUV He lámpa működés közben

A monokromátor megfelelő beállításával a különböző energiájú fotonok más szögben verődnek vissza róla, így lehetővé válik egy adott energia kiválasztása és a mérőkamrába irányítása.

Van de Graaff, Braunschweig

A Német Mérésügyi Hivatal (PTB) egyik intézete Braunschweig-ben található. Itt üzemel egy 3.75 MeV energiájú Van de Graaff (VdG) típusú gyorsító berendezés, amelynek 300 keV-es protonnyalábját használtuk a méréseinkhez. A VdG berendezések elektrosztatikus tér segítségével gyorsítják az ionforrásból származó ionokat. A nyaláb töltött részecskéit a VdG által keltett nagyfeszültség gyorsítja fel

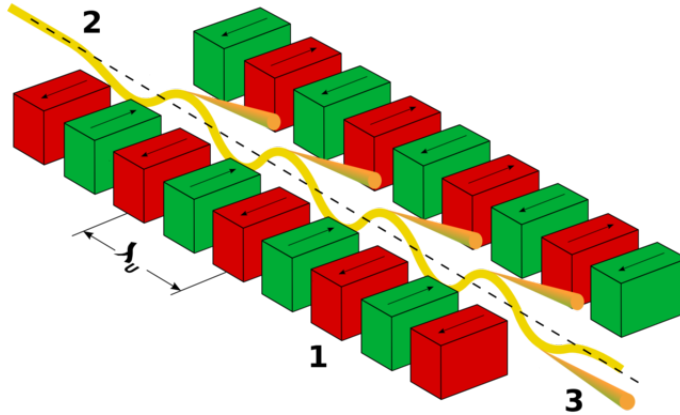
$$E_{kin} = q U \quad (4.2)$$

energiára. Az így keletkező nyalábot kvadrupól lencsék és eltérítő mágnesek rendszere fókuszálja és analizálja. A kiválasztott nyalábenergia bizonytalan-sága ± 1 keV.

Szinkrotron-DORIS III

A töltött részecskék gyorsulásuk vagy lassulásuk során elektromágneses sugárzást bocsátanak ki, amely a mozgási energiájukat csökkenti. Amennyiben az elvesztett energiát megfelelő időközönként pótoljuk, a részecskéket stabil periodikus mozgásra kényszerítjük, az emittált sugárzás pedig állandóvá és kontrollálhatóvá válik. Az így létrejövő, úgynevezett *szinkrotron sugárzás* széles körben felhasználható alapkutatói és ipari célokra.

A hamburgi DORIS III olyan tárológyűrűs szinkrotron forrás, amely pozitron nyaláb hosszú idejű tárolásán alapszik. A pozitronok gyorsítását és kinetikus energia veszteségük pótlását időben változó mágneses és elektromos terekkel érik el. Az általunk használt BW3-as nyalábcsatorna úgynevezett undulátor típusú. Az undulátorok több egymás mellett elhelyezett állandó mágnesből épülnek fel, amelyek polaritása egymással ellentétesen követi egymást. Ennek hatására a pozitronok kis mértékű kitérésekre kényszerülnek. A szinuszoidális pálya megválasztása olyan, hogy az egyes mágnesszegmenseknél kilépő szinkrotron sugárzások interferáljanak egymással, intenzitásnövekedést eredményezve.



4.3. ábra. Az állandó mágnesekből felépített undulátor [31].

A keletkező szinkrotron sugárzás monokromatikusnak tekinthető és igen fényes (intenzitás), a foton fluxus $10^{11} - 10^{13}$ nagyságrendű másodpercenként.

4.2. Elektrosztatikus elektronspektrométer

Az Atommagkutató Intézetben az ion-atom ütközések vizsgálatában nagy hagyománya van az elektrosztatikus elektronspektrométerek fejlesztésének és építésének [32, 33]. Munkám során az ESA-22 elnevezésű analizátort használtam, jelentős részem volt az átalakított, továbbfejlesztett kísérleti berendezés létrejöttében és tesztelésében.

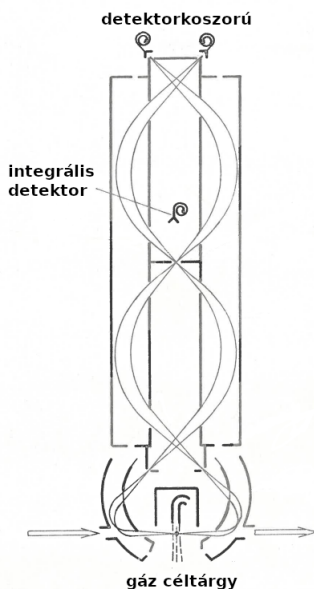
Egy mozgó, töltött részecskére mind elektromos, mind mágneses térben erők hatnak, amelyek befolyásolják a részecske pályáját. Ez a tény lehetőséget biztosít arra is, hogy megfelelően megválasztott külső terekkel meghatározzuk egy adott töltött részecske energiáját és impulzusát, vagyis szétválasszuk a részecskéket a mozgásállapotuk szerint (diszperzió). A dolgozatban kizárólag elektronokról lesz szó, de a megállapítások többsége bármely töltött részecskére fennáll.

Homogén elektrosztatikus térben mozgó, különböző kinetikus energiával és beesési szöggel rendelkező elektronok eltérő pályán mozognak. Amennyiben az analizátor geometriáját, az elektródák közötti feszültségeket és az elektronok útjába helyezett rések paramétereit megfelelően választjuk meg, az analizátoron áthaladó elektronok közül kiválaszthatók azok, amelyek adott energiával és beesési szöggel érkeztek az analizátorba. Így a detektorba már csak ezen analizálva áthaladt elektronok jutnak be. Ez a legegyszerűbb típusú analizátor. Inhomogén elektrosztatikus terek alkalmazásával sokféle analizátor építhető, amelyek különböző elektronoptikai tulajdonságokkal rendelkeznek [22]. A megfelelő típus kiválasztásában elsődleges szerepe van annak, hogy a vizsgált folyamat eredményeként megjelenő elektronok várhatóan milyen energiával rendelkeznek. Jelen esetben a fő követelmény egy adott szórási síkból kilépő elektronok energiájának és szögeloszlásának egyidejű mérése volt. A jól ismert hengertükör analizátorokkal jó energiafelbontással szögeloszlás is mérhető, de csak korlátozottan, egy kúpfelület mentén [34]. Ezért szükséges volt a hengertükört egy olyan új elemmel bővíteni, amely képes a tengelyére merőleges szórási síkból az elektronokat olyan szögtartományba irányítani, amiben a hengertükör jó energiafelbontással működtethető. Erre a célra alkalmasnak bizonyult egy megfelelően illesztett gömbtükör.

Az ESA-22 egy diszperzív, tükör típusú elektronspektrométer [35], amelynek főbb jellemzői a következők:

- adott ütközési síkban az adott energiájú, de különböző szög alatt kilépő elektronokat fókuszálja
- az elektronokat egy negatív potenciálú henger elektróda tükrözi
- a spektrométerfüggvény az elektródákra adott feszültség függvényében írja le a detektált részecskék számát és eloszlását, adott résméret mellett
- a spektrométer konstans (c) az elektródákra adott feszültségnek és az elekt-

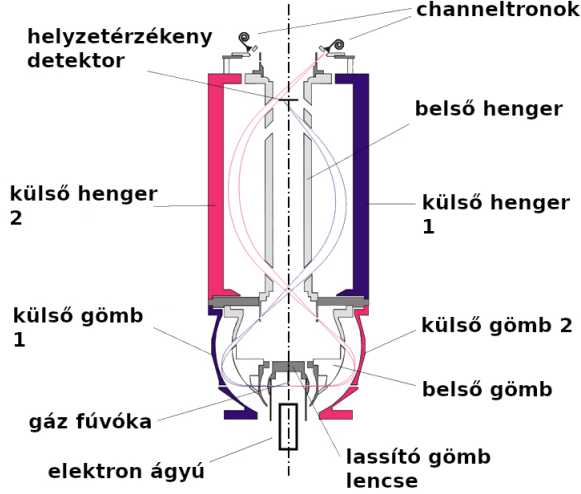
ronok kinetikus energiájának hányadosa $c = \frac{U}{E}$
 - amennyiben az E energiájú elektronnyaláb fókuszálásához szükséges elekt-
 róda potenciált megváltoztatjuk, akkor a nyaláb nem szóródik szét, hanem a
 detektált kép helyzete tolódik el, az elektronok becsapódásának/detektálásának
 helye a lineáris diszperzióknak megfelelően változik (állandó potenciál mellett
 ΔE energiaváltozás Δx eltolódást eredményez)



4.4. ábra. Az ESA-21 elektronspektrométer vázlatrajza kétmenetes hengertükörrel [35]

Az ESA-22 elektrosztatikus elektronspektrométer (lásd a 4.5. ábrát) az ESA-21 módosított változata [36]. Mindkettő egy gömbtükör analizátorból (GTA) és egy hengertükör analizátorból (HTA) áll. A GTA egy gömbhéj pár elektródából, a HTA pedig egy henger pár elektródából épül fel. Az elektróda párok között létrehozott potenciál térbe lépnek be az elektronok. A GTA feladata, hogy a HTA tengelyére merőleges síkban mozgó elektronok pályáját elfordítsa, szögforgatást valósítson meg. Így az elektronok a HTA bemenetére az analizáláshoz megfelelő szögben érkeznek. A GTA széles elektron energia tartományban összegyűjti, és a HTA bemenetén egy körgyűrűre fókuszálja az elektronokat a szórási síkból, a HTA pedig a kívánt kinetikus energiájú elektronokat továbbítja a detektor rendszerhez. A két spektrométer közti fő különbség a HTA felépítésében rejlik. Az ESA-21 spektrométer két hengertükörből áll, kétmenetes (lásd a 4.4. ábrát). Az első hengertükör a bemenetére érkező elektronokat egy pontba fókuszálja,

amit a második henger ismét gyűrűbe fókuszál. Ettől eltérően az ESA-22 spektrométer egyetlen hengertükörrel rendelkezik, egymeneses spektrométer (lásd a 4.5. ábrát), és a bemenetére érkező GTA által fókuszált gyűrűt szintén gyűrűre fókuszálja. Ebben a síkban helyezük el a detektorrendszert.



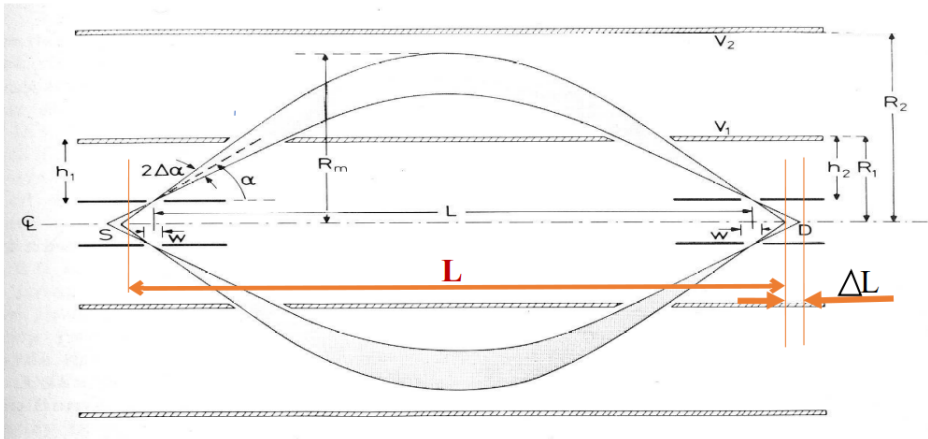
4.5. ábra. Az ESA-22 elektronspektrométer vázlatrajza. A két fél spektrométert eltérő színek (rózsaszín és kék) jelzik. Mind az elektronok detektálásának két módját (CEM és MCP), mind a két fókuszálási esethez tartozó elektronpályát is szemlélteti az ábra.

Nemrelativisztikus elektronok esetén az elektrosztatikus térben való mozgás egyenletéből meghatározhatjuk a hengertükör L_α fókusz távolságát [35] (lásd a 4.6 ábrán):

$$L(\alpha) = \left[4pe^{p^2} \int_0^p e^{-x^2} dx + h \right] \cot \alpha \quad (4.3)$$

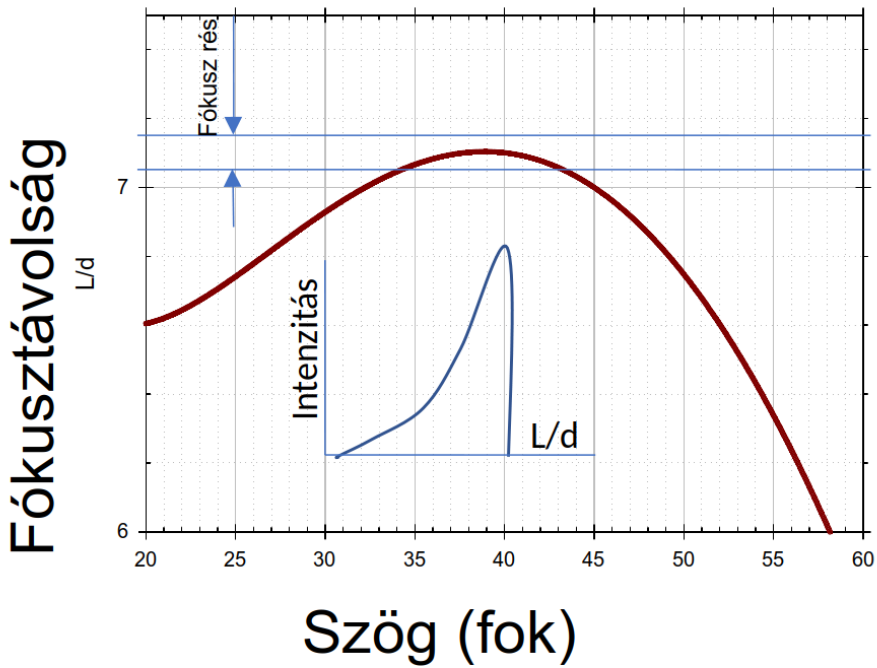
$$p = \frac{\sin \alpha}{\sqrt{K}}, \quad K = \frac{Ue}{E \ln \frac{R_2}{R_1}}, \quad h = h_1 + h_2, \quad (4.4)$$

ahol az E kinetikus energiájú elektronok a spektrométer tengelyéhez képest mért belépési szögét α , a belső és külső henger elektródák sugarát R_1 és R_2 jelölik, U pedig a külső elektródára kapcsolt feszültség, amennyiben a belső elektróda földelt. A p az elektron pályájára vonatkozó paraméter (nem összekeverendő az impulzussal), h pedig a hengertükör bemenő (h_1) és kimenő (h_2) réseinek a hengertől való távolsága. Az elektronok pályája (lásd a 4.6. ábrát) és a fókusz távolság a henger spektrométer fizikai méretétől függ. Annak érdekében, hogy a henger bemenetére érkező elektronok



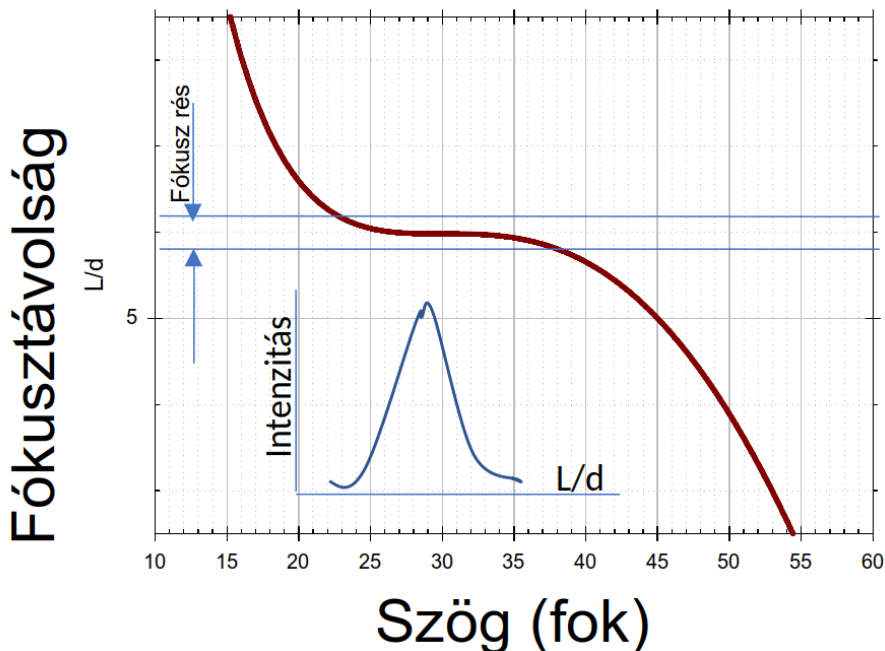
4.6. ábra. A hengertükörben haladó elektronok pályáinak szemléltetése¹.

az energia analízis és a fókuszálás szempontjából optimális szögben érkezenek, meg kell találnunk az ideális összefüggést h , α és K értékek között. Elsőrendű fókusz esetén, $\frac{\partial L}{\partial \alpha} = 0$, adott h résméretnél több α , K értékpár is



4.7. ábra. Elsőrendű fókusznál a fókusz távolság függése a spektrométerbe belépő elektronok szögétől, adott henger feszültség esetében¹.

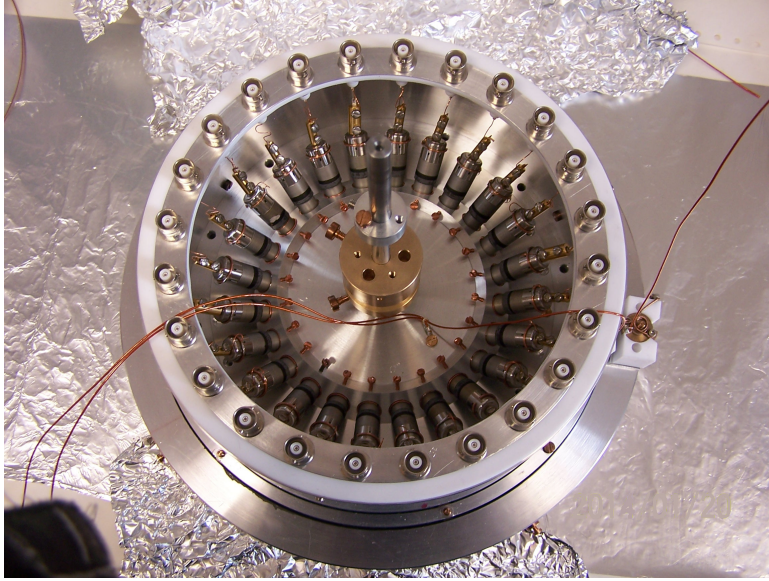
kiegyenlíti az egyenletet. Ezen kívül, ebben az esetben a fókuszálás aszimmetrikus vonal alakot hoz létre, ugyanis az alacsonyabb energiák irányában szélesebb csúcstalpat eredményez az elektronoptika, így az adatok kiértékelése nagyobb bizonytalanságú (lásd a 4.7. ábrát). A másodrendű fókusz megkövetelésével, $\frac{\partial^2 L}{\partial \alpha^2} = 0$, adott h réspoziciók esetén egyetlen lehetséges megoldás létezik α és K értékére, így jobb energia feloldás érhető el. Ebben az esetben a vonalalak szimmetrikus (lásd a 4.8. ábrát). Az ESA-21



4.8. ábra. Másodrendű fókusznál a fókusztávolság függése a spektrométerbe belépő elektronok szögétől, adott henger feszültség esetében¹.

és ESA-22 spektrométerek másodrendű fókusszal rendelkeznek. Az ESA-22 spektrométer esetén kétféle detektorrendszer állt a rendelkezésünkre: egy mikrocsatornás detektor (MCP) és egy csatorna elektronsokszorozókból álló detektorkoszorú (channel electron multiplier, CEM), lásd a 4.9 ábrát. Az MCP a henger elektródán belül helyezhető el, ebben az esetben egy 20 mm átmérőjű gyűrűfókuszálást, míg a 24 db CEM-ből álló koszorú esetén a hengeren kívül egy 90 mm-es átmérőjű fókuszálást valósítunk meg. Ebben a munkában a CEM-eket használtuk a kalibráláshoz és a méréshez is. Detektáláskor a $\varphi' = [15^\circ : 345^\circ]$ azimutszög tartományt fedjük le a nyalábirányhoz viszonyítva (lásd a 4.1. ábrát).

¹ Kövér Ákos engedélyével

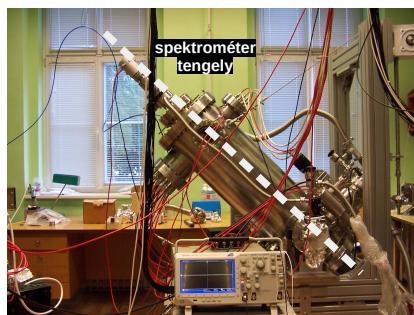
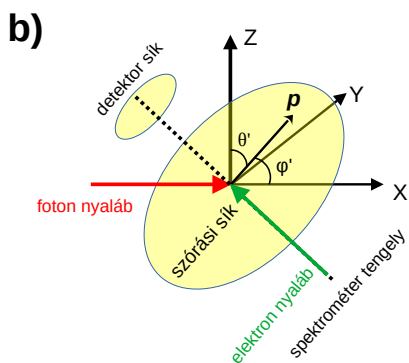
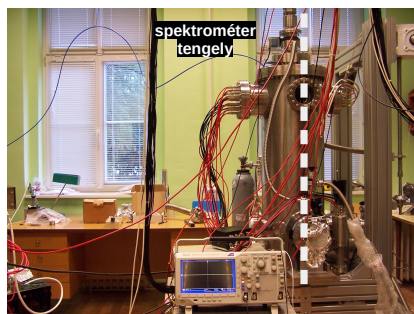
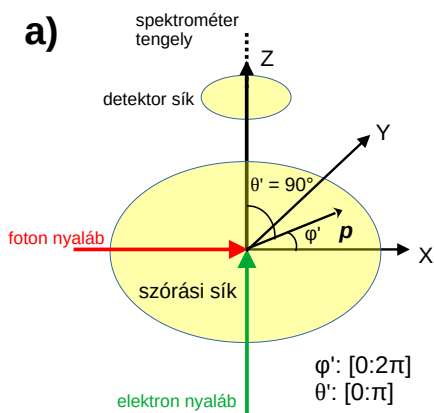


4.9. ábra. A 24 darab CEM-ből álló detektorkoszorú.

A külső gömb és a külső henger két elszigetelt félrészből áll, amely lehetővé teszi az elektronok szögeloszlásának egyidejű (koincidencia) mérését két, egymástól független energián. A két spektrométer közötti illesztési síkban térkorrekciós elektródák vannak elhelyezve annak érdekében, hogy az elektron pályákat megzavaró tértorzulásokat minimalizálják, közel ideális elektromos teret biztosítva a két spektrométer között. Koincidencia méréseknél az egyik spektrométer az MCP-re, míg a másik a CEM koszorúra fókuszálja az elektronokat. Ebben az elrendezésben (lásd a 4.5. ábrát) az ESA-22 alkalmas elektron-elektron [37], vagy elektron-ion koincidencia mérésekre is. A mérőrendszer relatív energiafelbontását ($\Delta E/E$) a spektrométer lineáris nagyítása, a leképezési hibák, valamint a bemenő és kimenő rések geometriája határozza meg. Elektrosztatikus rendszer esetében a relatív energiafelbontás állandó. Az ütközési térfogat körül egy fékezőlencse található, amelynek segítségével az ütközésből kilépő elektronok energiája csökkenthető, így javítható a rendszer abszolút energia felbontása. A relatív energia felbontás fékezés nélkül kisebb, mint 2.8×10^{-3} .

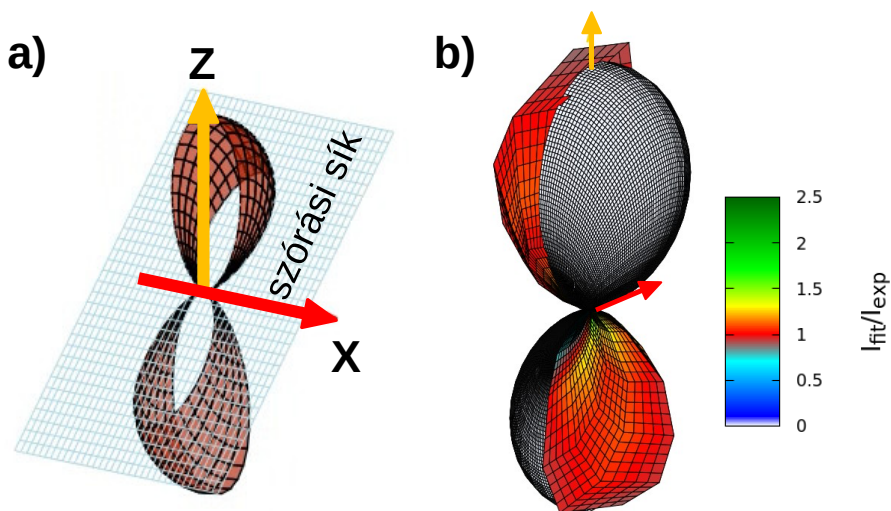
Annak érdekében, hogy az ütközésből kilépő elektronokat ne csak egyetlen szórási síkban tudjuk megfigyelni, a spektrométert el kell fordítani a bejövő lövedék irányához képest. Így az ESA-22 spektrométerhez egy olyan új mágneses árnyékolással ellátott vákuumkamra (ultra high vacuum, UHV) készült, amely forgatható UHV körülmények között, lásd a 4.10. és 4.11. ábrákat. A reakcióterefogatot és a spektrométert egy 3 mm vastag μ -metál lemezből készült mágneses árnyékolás védi a Föld mágneses terének hatá-

sától, mivel az a kis energiájú elektronok pályáját könnyen módosítja. A szórási síkban mért maradék mágneses tér kisebb 5 mGauss-nál ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$). UHV körülmények között nemcsak a vákuumkamra forgatható a foton- vagy töltött részecske nyaláb iránya körül (x-tengely a 4.10. ábrán), hanem a CEM-koszorú is a spektrométer tengelye körül. A kamra forgatása lehetővé teszi az ütközési térfogatban emittált elektronok detektálását, különböző szórási síkokban, vagyis különböző θ' polár szögeknél. Az így szkennelt síkokból összeállíthatóvá válik a teljes térbeli (4π) szögeloszlás. A



4.10. ábra. Mérési geometria az ESA-22 spektrométer két pozíciójában: a) $\theta' = 90^\circ$, b) $\theta' = 140^\circ$.

detektortartó egység forgatásának segítségével pedig lehetővé válik az egyes detektorok relatív hatásfokának és az analizátor szögfüggő transzmisszió-



4.11. ábra. a) A különböző szórási síkokból rekonstruált várható fotoelektron szögeloszlás dipól átmenetet feltételezve, X irányba haladó lineárisan polarizált gerjesztő foton nyaláb esetén. A elektromágneses tér polarizációs vektora a Z irányba mutat. b) Mért fotoelektron szögeloszlás 200 eV fotonenergiájú foton és hélium ütközésében. A színskála a mért és illesztett eredmények relatív eltéréseit mutatja.

jának (átvitelének) meghatározása tetszőleges elektron energián. A tartószerkezetben 15° -onként 24 darab CEM van elhelyezve. A CEM-ek térszöge (látószöge) $\pm 1.7^\circ$ függőlegesen és $\pm 3.5^\circ$ vízszintesen. A kalibrációs mérés során a polárszög állandó volt ($\theta' = 90^\circ \pm 1.7^\circ$) és merőleges az elektron nyalábra. A szögeloszlások mérése az azimutszög függvényében történt (φ' a 4.1 ábrán). A spektrométer tengelyével párhozamosan elhelyezett elektron ágyú (lásd a 4.5. és 4.1 ábrákat) lehetővé teszi a kalibrációt tetszőleges elektron energián, felhasználva a rugalmas és rugalmatlan szóródási folyamatokat.

A spektrométerhez tartozik egy mérésvezérlő és adatgyűjtő rendszer, valamint egy vezérlő- és egy kiértékelő program. Az elektronspektrumok rögzítése adott energián történik, amit a spektrométer elektródáinak potenciálja határoz meg. Ezt egy számítógép által vezérelt nagyfeszültségű tápegység hozza létre. A detektorok által generált elektronikus jelek egy előerősítőn, majd egy diszkriminátoron mennek keresztül, így jutnak a számláló egységbe. A mérések során rögzítjük az adott elektron energián való mérési idejét, az áramintegrátor által mért nyalábáramot, valamint a kapacitás manométer jeléből nyert, majd digitalizált és integrált nyomásértéket. A kamrában mért

háttérnyomás nagyságrendileg 10^{-8} mbar, míg a mérések során alkalmazott gáznyomás 10^{-5} mbar volt. Ezen adatok segítségével normáljuk a kapott eredményeket. A kísérlet során rögzített fotoelektron spektrumok háttérlevonás utáni integrálásával kapjuk meg az intenzitás értékeket. A mérési eredmények kiértékelésénél még figyelembe vesszük a detektorok hatásfokát és a mérőrendszer szögfüggő transzmisszióját.

5. fejezet

Tudományos eredmények

5.1. Többdetektoros elektronspektrométer kalibrálása

A kísérleti eredmények megbízhatósága szempontjából fontos a mérési körülmények, paraméterek állandósága, vagy időbeli változásuk nyomon követése. A hosszú mérési időt igénylő kísérletek szempontjából többek között állandónak tekinthető a környezeti hőmérséklet vagy a használt berendezések, elektromos eszközök viselkedése hibátlan működés esetén. Időben változó paraméterek lehetnek például a céltárgyként használt gáz nyomása vagy a bombázó részecske nyaláb intenzitása. Amennyiben különböző körülmények között végzett méréseket szeretnénk összehasonlítani és kontrollálni, vagy az eredmények reprodukálhatóságát vizsgáljuk, szükség van az adatok megfelelő normálására.

A 4. fejezetben bemutatott ESA-22 elektrosztatikus elektronspektrométer 24 darab CEM detektora lehetővé teszi a szög szerint differenciált hatás keresztmetszet méréseket. Ugyanakkor az egymástól függetlenül működő, de kisebb-nagyobb eltérésekkel rendelkező detektorok által mért elektronhozamok összehasonlítása komoly kihívást jelent az adatok elemzése szempontjából. A következőkben egy olyan kalibrációs módszert ismertetek, amely nemcsak az egyes detektorok hatásfokának jellemzésére alkalmas, hanem az általunk használt spektrométer teljes elektron optikájának szögfüggő transzmissziója is meghatározhatóvá válik. A munkám során méréseket végeztem, majd az adatokat feldolgozva meghatároztam a spektrométerre jellemző paramétereket. A következőkben bemutatásra kerülő kalibrációs módszerek más típusú kísérleti berendezések karakterisztikájának jellemzésére is használhatók. Az ezen eredményeket ismertető tézispont a [38]-as publikáción alapul.

5.1.1. Szögfüggő transzmisszió meghatározása

Az elektronspektroszkópiában abszolút és relatív kalibrációs módszereket alkalmaznak. Az abszolút módszerek esetében mindegyik, az 5.1 egyenletben szereplő környezeti paraméter (pl. gázsűrűség, nyaláb áram) meghatározása egymástól függetlenül történik [39]. Relatív kalibráció esetén az irodalomban már ismert hatáskeresztmetszet adatokat használnak fel arra, hogy a mért hatáskeresztmetszet értékeket meghatározzák. A korábbi fotoelektron szögeloszlásokat vizsgáló kísérletekben Ricz és munkatársai [40–42] a második (relatív) módszert alkalmazták a detektorok hatásfokának és a spektrométer transzmissziójának meghatározásához, az argon *LMM* Auger vonalait felhasználva. Az egyszerűen differenciált kísérleti hatáskeresztmetszet a következő alakban írható fel:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_d}{I_p n_t L T \eta \Delta\Omega}, \quad (5.1)$$

ahol I_d és I_p a detektált elektronok és a lövedék részecskéinek száma. n_t a használt céltárgy gázsűrűségét jellemzi ($atom/cm^3$), L pedig a céltárgy méretét a ütköző nyaláb haladási irányában. η az egyes detektorok (CEM-ek) detektálási valószínűsége. T a spektrométer transzmissziója, míg $\Delta\Omega$ egy adott CEM látószöge (sr). I_p meghatározható a Faraday csészével mért áram értékéből. A céltárgy sűrűsége (n_t) gáz minta esetében meghatározható egy abszolút nyomást mérő eszközzel, L pedig egy izotróp folyamat megméréssel (pl. mi az $L_{23}M_{23}M_{23}$ Auger csúcsokat mértük, amelyeket Ar gáz 2 MeV energiájú proton és 1.9 keV energiájú elektron nyalábbal való ütközésében vizsgáltunk). $\Delta\Omega$ az analizátor geometriai paramétereiből meghatározható (a belső gömbön található rés méretéből és a CEM-ek érzékeny felületének méretéből. Értéke $4.7(2) \times 10^{-3}$ sr egy szögcsatorna (1 CEM) esetén.

Egy ideális spektrométernél a T transzmisszió (átvitel) értéke 1, de egy valós kísérleti eszköz esetében ez általában nem teljesül. Meghatározása bonyolult a belső gömb és henger réseinél fellépő lencsehatások, a maradék mágneses tér, az elektródák felületének egyenetlen vezetési tulajdonságai, vagy egyéb tényezők miatt. Továbbá, az egyes detektorok hatásfoka is különbözik egymástól a gyártási folyamat során fellépő eltérések és a felületükön levő szennyeződések miatt, amelyek vákuum körülmények között is jelen vannak. A CEM hatásfokok az idő múlásával is változhatnak (sérülések, kémiai folyamatok, stb.).

Az itt bemutatott kalibrációs módszer alkalmazása során mind a detektorok hatásfokát, mind a spektrométer transzmisszióját kísérletileg meghatároztuk 205 eV energiájú elektronok argon atomokon történő rugalmas szóródásának segítségével. Az elektron nyaláb átmérője 0.6 mm volt az ütközési térfogatban. A 4.1 ábrán mutatott, a spektrométer tengelyének irányába

mutató elektron ágyút alkalmazó elrendezésben csak a bejövő nyaláb irányához képest $\theta' = 90^\circ$ polárszögben emittált elektronok kerülnek detektálásra. A φ' azimutszöget az X tengelyhez képest mértük.

A rugalmas szóródás szögfüggő folyamat, a bejövő nyaláb haladási irányához képest mért szög szerint változik a szóródó elektronok intenzitása. Mivel nincs másik kitüntetett irány a folyamatban, így hengerszimmetria jellemzi. Ennek fontos következménye, hogy bármely, a haladási irányra merőleges síkban mindig izotróp a szóródott elektronok eloszlása. Így az általunk vizsgált kétszeresen differenciális hatáskeresztmetszeteknek meg kell egyezniük minden megfigyelési szög esetében (φ' a 4.1. ábrán). Amennyiben az egyes detektorok által észlelt intenzitások eltérnek, szögfüggés tapasztalható, abból arra következtethetünk, hogy vagy a transzmisszió értékek vagy a detektor hatásfokok (esetleg mindkettő) eltérnek az ideális esetben várt értéktől ($\neq 1$). Annak érdekében, hogy meghatározzuk a tapasztalt eltérések forrását, a detektorkoszorút forgattuk a spektrométer szimmetriatengelye körül (Z-tengely a 4.1. ábrán).

A szóródott elektronok intenzitását minden egyes detektorral minden egyes φ'_j megfigyelési szögnél rögzítettük, 15° -tól 345° -ig, az X-tengelyhez viszonyítva 15° -os lépésekben (lásd a 4.1 ábrát). A 0° és 180° -on kívül további két szög pozíció (90° és 270°) a spektrométer felépítése miatt a detektálás szempontjából árnyékban volt, így nem lettek figyelembe véve.

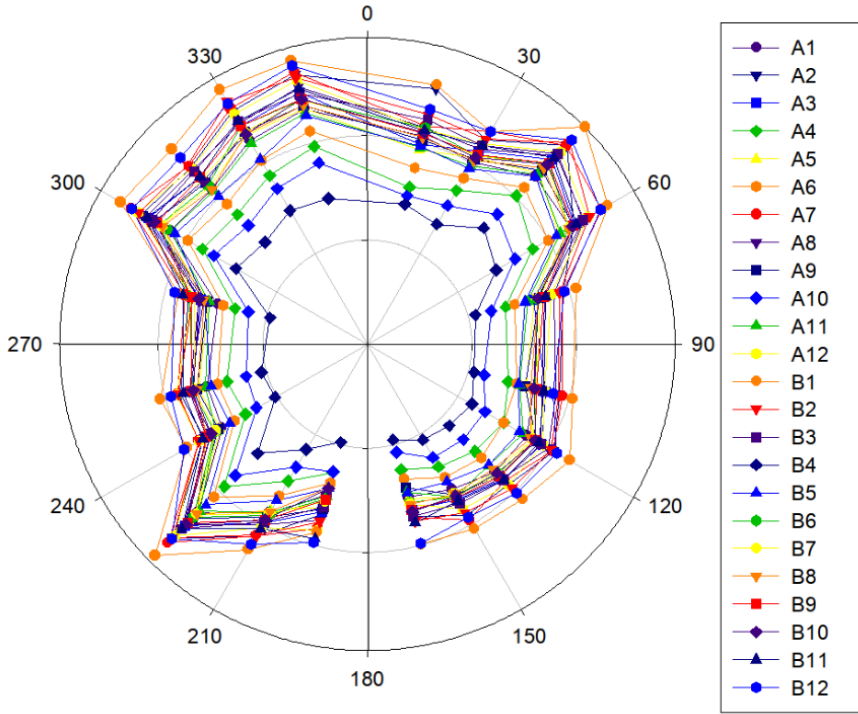
A 5.1. ábra azt mutatja, hogy a detektorok által különböző szögpozíciókban mért intenzitásgörbék alakja hasonló minden egyes CEM esetében és csak a detektált elektronok számában különböznek. Feltételezve, hogy az egyes detektorok hatásfokai nem változtak meg a mérés során (3 nap), a megfigyelt szögfüggés az analizátor transzmissziójának ideálistól való eltérésére vezethető vissza.

A transzmisszió értékének megbecsülésére minden i -edik detektorra, ahol $i = 1 \dots 24$, $\langle I_i \rangle$ átlag intenzitásokat határoztunk meg a mért értékek segítségével:

$$\langle I_i \rangle = \frac{\sum_{j=1}^{20} I_i(\varphi'_j)}{20}, \quad (5.2)$$

ahol $I_i(\varphi_j)$ jelöli az i -edik detektorral mért intenzitást, $\varphi'_j = \varphi'_{i0} + (j-1)\Delta\varphi'$ az i -edik detektor szögpozíciója, $\Delta\varphi' = 15^\circ$ a detektorkoszorú forgatásának egy lépése ebben a kísérletben. φ'_{i0} az i -edik detektor kiinduló pozíciója, még a forgatás megkezdése előtt. Az átlagos intenzitásértéket felhasználva az i -edik detektor j szögpozícióban kapott $t_i(\varphi'_j)$ transzmissziójára a következőt kapjuk:

$$t_i(\varphi'_j) = \frac{I_i(\varphi'_j)}{\langle I_i \rangle}. \quad (5.3)$$

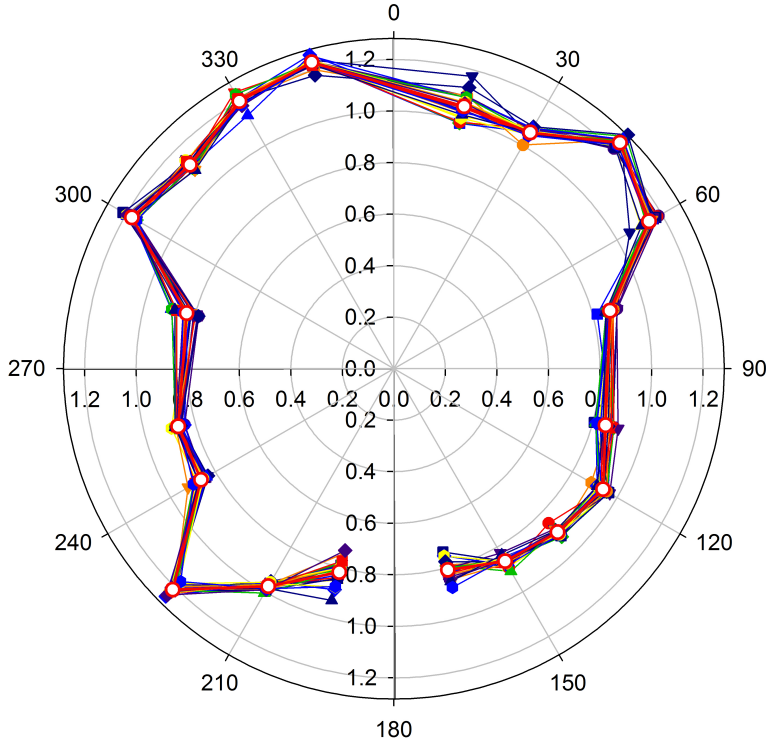


5.1. ábra. Mért intenzitás eloszlás a megfigyelési szög φ' függvényében, gömbi koordináta rendszerben (lásd a 4.1. ábrát). A folytonos vonallal összekötött szimbólumok mutatják a rugalmas csúcs egyes detektorok (A1-A12 és B1-B12 jelölésekkel) által mért intenzitását különböző szögpozíciókban. Minden szín egy másik, eltérő pozícióban levő CEM, míg az azonos szín egy adott CEM forgatása során felvett pozíciókban mért intenzitásokat mutatja. A rugalmasan szóródó elektronok kinetikus energiája 205 eV volt.

Ilyen módon egy 24×20 -as transzmissziós mátrixot készítettünk. Az átlagos transzmisszió $\langle T(\varphi'_j) \rangle$ egy adott φ'_j megfigyelési szögnél a következő:

$$\langle T(\varphi'_j) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{24} t_i(\varphi'_j)}{24}. \quad (5.4)$$

A 5.2. ábrán láthatók az előbb ismertetett módon kapott transzmisszió értékek a megfigyelési szög függvényében. Az eredmények alapján a különböző detektorokkal kapott transzmisszió értékek jó egyezést mutatnak egymással, függetlenül a detektorok hatásfokától. Az egyezésükből az is következik, hogy a detektor hatásfokok stabilak voltak a kísérlet több napos időtartama alatt.

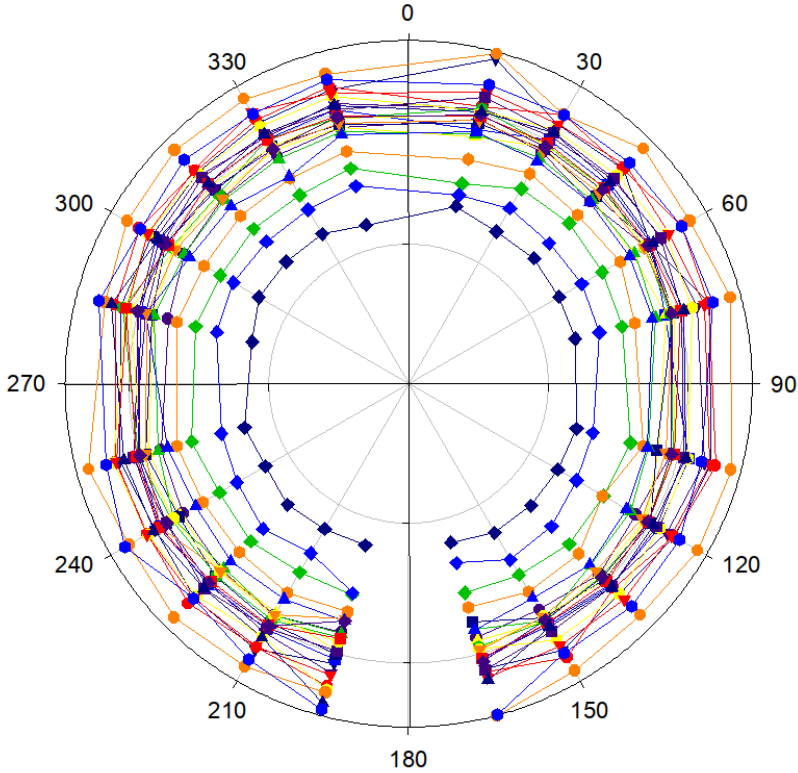


5.2. ábra. Az egyes CEM-ekkel mért transzmisszió értékek $t_i(\varphi'_j)$ (szimbólumok vonalakkal összekötve) és az átlagértékük (piros karika, vastag vörös vonal). A szimbólumok, vonalak színe megegyezik a 5.1. ábrán használttal. A rugalmasan szóródó elektronok kinetikus energiája 205 eV volt.

5.1.2. Detektorok hatásfokának meghatározása

A mért intenzitásokat a $\langle T(\varphi'_j) \rangle$ átlagos transzmisszióval korrigálva közel izotróp szögeloszlásokat kapunk minden detektor esetében, de eltérő intenzitás értékekkel (lásd a 5.3. ábrát). Ezeket az eltéréseket értelmezhetjük az egyes detektorokhoz tartozó eltérő hatásfok paraméterekkel. A detektor hatásfokok meghatározásához definiálhatunk egy szögtől független átlagértéket $\langle I_i^T \rangle$ az i -edik detektorra, a $I_i^T(\varphi'_j)$ transzmisszióval korrigált intenzitás értékeket felhasználva:

$$\langle I_i^T \rangle = \frac{\sum_{j=1}^{20} I_i^T(\varphi'_j)}{20}. \quad (5.5)$$



5.3. ábra. Transzmisszióval korrigált csúcs intenzitások a megfigyelési szög függvényében. A szimbólumok és vonalak színe megegyezik a 5.1. ábrán láthatóval. A rugalmasan szóródó elektronok kinetikus energiája 205 eV volt.

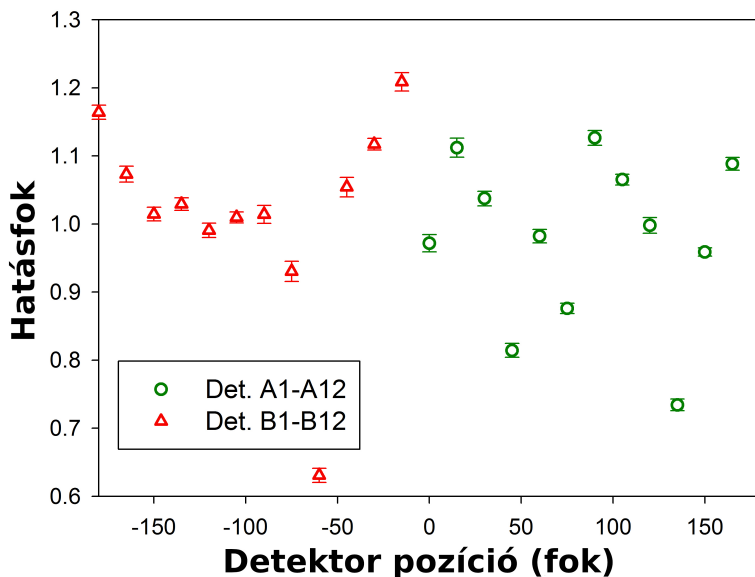
Így a detektoroktól független intenzitás értéket az

$$\langle I \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{24} I_i^T}{24}. \quad (5.6)$$

összefüggés definiálja. Az i -edik detektor relatív hatásfoka η_i , amelyet az előzőleg definiált mennyiségek segítségével a következőképpen írhatunk fel:

$$\eta_i = \frac{\langle I_i^T \rangle}{\langle I \rangle}. \quad (5.7)$$

A 5.4. ábrán látható, hogy az így meghatározott relatív CEM hatásfok értékek jórészt egy $\pm 20\%$ -os tartományon belül mozognak. A kapott eltérések igen jelentősek, így ezen információ fontos értékkel bír bármely kísérleti eredmény analizálása szempontjából.



5.4. ábra. A CEM-ek relatív hatásfokai az eredeti szögpozíciójuk szerint, a két spektrométer szerint szétválasztva (zöld körök: $A1=0^\circ$, $A2=15^\circ$, ... and $B1=-15^\circ$, $B2=-30^\circ$, ...). A rugalmasan szóródó elektronok kinetikus energiája 205 eV volt.

Az eddigiekben ismertetett módszerek segítségével mind a spektrométer transzmisszióját, mind a detektorok hatásfokát meghatároztuk 205 eV gerjesztő elektron energia esetén, a rugalmas szóródás folyamatát vizsgálva. Annak érdekében, hogy az elektron nyaláb irányának a szórási síkkal bezárt szögét ellenőrizzük, a rugalmatlan szóródás folyamatára is megismételtük a kísérletet: az $\text{Ar } L_{23}M_{23}M_{23}$ Auger csúcsokat, amelyek nagyjából 205 eV kinetikus energiájúak, gerjesztettük 1.9 keV energiájú elektronokkal. Az így kapott transzmisszió és hatásfok értékek jó egyezést mutattak a rugalmas szóródási kísérletek során kapottakkal. Így meggyőződünk, hogy nincs dőlésre utaló jel a szórási sík és az elektronnyaláb iránya között, vagyis a polár szög $\theta' = 90^\circ$ (lásd az 4.1 ábrán).

Mivel az elektrosztatikus rendszerek transzmissziójának a detektált elektronok energiájától függetlennek kell lennie, így az elvégzett méréseket és számolásokat megismételtük 50 eV és 804 eV-es elektronok rugalmas szóródásának vizsgálatával Kr és Ne gáz céltárgyak esetén. Továbbá 1.9 keV elektron energiát használva rugalmatlan szóródási folyamatok vizsgálatával, a Kr és a Ne $M_{45}N_{23}N_{23}$ és $KL_{23}L_{23}$ Auger vonalainak megfigyelésével. Az

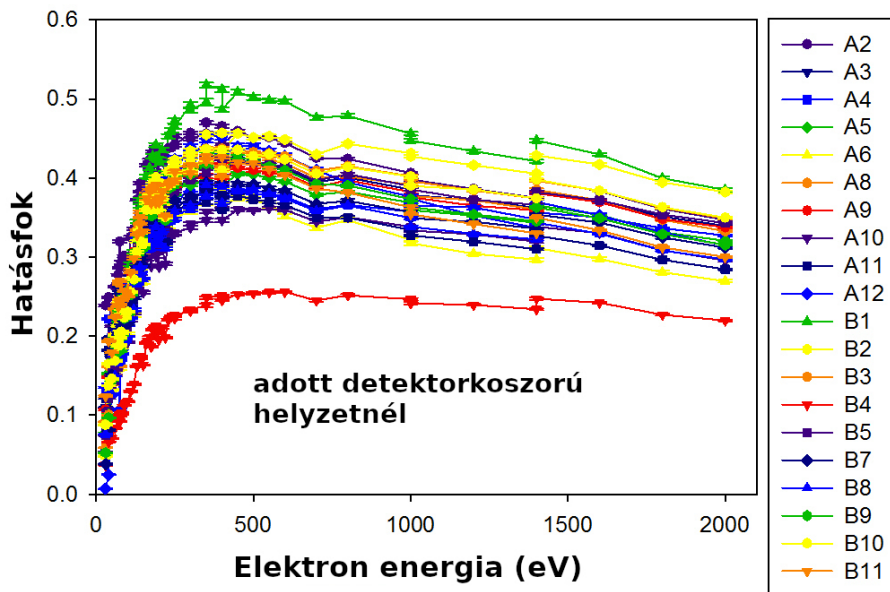
ilyen módon meghatározott szögfüggő transzmisszió értékek jó egyezést mutatnak a különböző méréseket összehasonlítva. Mindez alátámasztja a kísérleti berendezés energiafüggetlen és stabil átviteli képességét. Ez egyben azt is jelenti, hogy a detektorok relatív hatásfokát meghatározhatjuk a detektor tartó forgatása nélkül is, vagyis csak a gerjesztő nyaláb energiáját kell változtatnunk. A 5.3. ábrán látható, hogy a közel izotróp transzmisszió értékekkel korrigált rugalmas csúcsok intenzitásai egyben a detektorok relatív hatásfokait is szemléltetik normalizáció használata nélkül.

5.1.3. Az abszolút normalizációs módszer

A detektorok abszolút hatásfokának $\eta(E)$ energiafüggése meghatározható a rugalmas szóródás vizsgálatával és a kísérletből kapott, a spektrométerre jellemző transzmisszió függvény felhasználásával. Ha az 5.1 egyenletet alkalmazzuk ennek a folyamatnak a leírására, csak a detektor hatásfokok energiafüggése marad ismeretlen. Így egy adott megfigyelési szögre (CEM-ra) kifejezhető

$$\eta(E) = \frac{I_d}{(d\sigma(E)/d\Omega)I_p n_t L T \Delta\Omega} \quad (5.8)$$

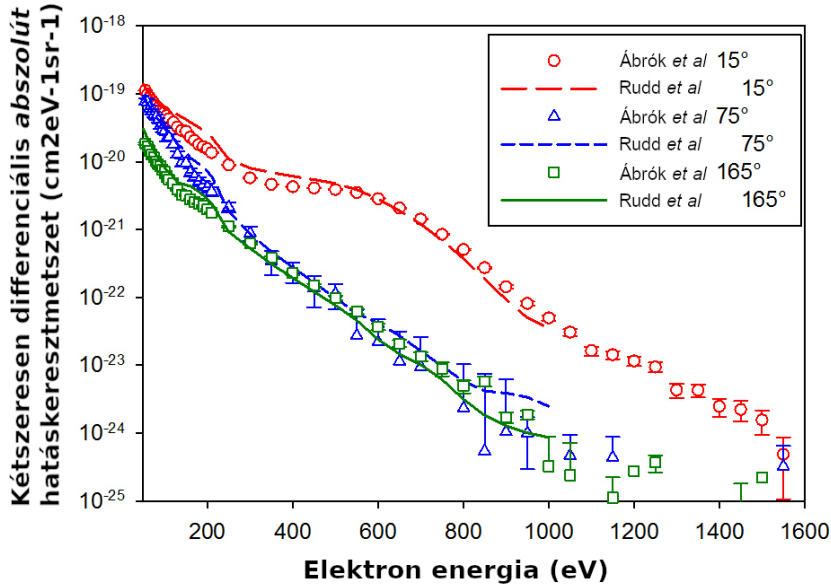
alakban. Annak érdekében, hogy meghatározzuk az $\eta(E)$ energiafüggő hatásfokokat, differenciális rugalmas szórási hatáskeresztmetszeteket mértünk elektronok és argon atomok ütközésében 50 eV és 2000 eV közötti elektron energiákon. A NIST adatbázist [43] használtuk fel a 5.8 egyenlethez a rugalmas szórási hatáskeresztmetszetek összehasonlítása céljából. A kísérleteket homogén argon gáz feltöltéssel végeztük. A vákuumkamrában levő nyomás értéke 1×10^{-4} mbar volt feltöltéssel és 5×10^{-8} mbar feltöltés nélkül (háttér nyomás). Elárasztást használva a céltárgy L vastagsága független a megfigyelési szögtől. A térszög $\Delta\Omega$ értéke meghatározható a belső gömb bemenő részének és a megfigyelő detektor fizikai méreteiből. Az elektron áramot egy ORTEC 439 típusú digitális áramintegrátorral mértük. A 5.5. ábrán a meghatározott abszolút detektor hatásfokok láthatók 20 CEM detektorra a szóródott elektronok energiájának függvényében. Mivel forgatás nem történt, így 4 CEM állandó árnyékban volt a spektrométer felépítése miatt az adatgyűjtés folyamán. A kísérletet megismételtük 1 nappal később több gerjesztő elektron energián is. Az észlelt kis eltérések (maximum 6 %, lásd a 5.5. ábrát) a kísérleti adatok között a gáznyomás beállításának pontatlanságát tükrözik.



5.5. ábra. A 20 darab CEM detektor abszolút hatásfoka (szimbólumok vonallal összekötve) az elektron energia függvényében. Néhány elektron energián két egymás fölötti, azonos szimbólum jelöli az eltérő időpontban megismételt mérést.

Mivel a kísérleti adatainkat a NIST adatbázis [43] elméleti hatáskeresztmetszeteivel vetettük össze, nem tudtuk teljes mértékben kielégíteni az abszolút kalibrálás feltételét az elektronspektrométerre. De a leírt módszer jól használható szögeloszlás mérésekben a detektált elektronok egy széles energiatartományában, amennyiben eltekintünk az abszolút hatáskeresztmetszetre vonatkozó adatok meghatározásától.

A kalibrálási módszer további tesztelésére, a Német Mérésügyi Hivatal (PTB) együttműködve, kétszeresen differenciált (energia és szög szerinti) ionizációs hatáskeresztmetszeteket mértünk 300 keV-es protonok argonnal való ütközése során. A vizsgált polár szög tartomány (φ' a 4.1 ábrán) 15° és 345° között helyezkedett el, a proton nyaláb irányához képest (X-tengely az 4.1 ábrán). A PTB (Braunschweig, Németország) 3.75 MV-os Van de Graaff gyorsítójánál végeztük el a kísérleteket. A 5.6. ábrán jelenlegi mérésünket hasonlítottuk össze Rudd és kollégái [44] korábbi kétszeresen differenciált méréseivel 15° , 75° és 165° szögeknél (proton nyaláb irányához képest) az elektron energia függvényében. A két adatsor közötti jó egyezés bizonyítja, hogy a bemutatott módszer megbízhatóan alkalmazható egy elektronspektrométer kalibrálására.



5.6. ábra. Kísérleti kétszeresen differenciális ionizációs hatáskeresztmetszetelek 300 keV-es proton nyalábbal bombázott argon ionizációjára. A szimbólumok a jelen mérési eredményeket jelölik, amelyeket összehasonlítottunk Rudd és kollégái [44] méréseivel (folytonos és szaggatott vonalak).

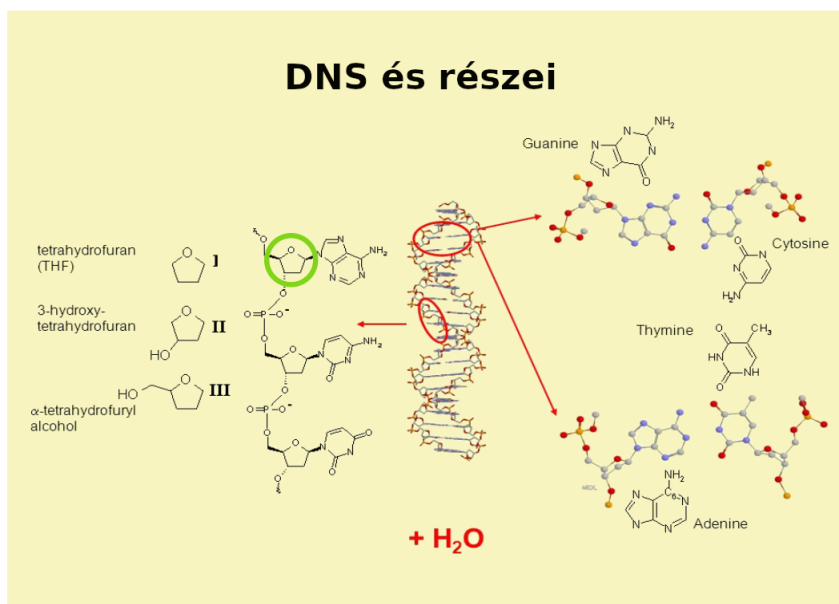
5.1.4. Konklúzió

A nemrégiben továbbfejlesztett ESA-22 elektrosztatikus spektrométer jellemzésére egy új kalibrálási módszert dolgoztunk ki. Egy elektron ágyút helyeztünk el a spektrométer tengelye mentén és egy, a hengeranalizátor tengelye körül forgatható detektor tartót is beépítettünk. Meghatároztuk a spektrométer elektron transzmissziójának függvényét, valamint az egyes detektorok relatív és abszolút hatásfokát elektronok rugalmas és rugalmatlan szóródását vizsgálva. A kalibrációs módszer helyességét ellenőriztük 300 keV-es protonok argonnal való ütközésében, kétszeresen differenciált ionizációs hatáskeresztmetszetelek mérésével. A kísérleti adatokat összehasonlítottuk Rudd és kollégái [44] méréseivel. Az adatsorok közti jó egyezés megerősíti a kalibrációs módszerünk alkalmazhatóságát.

5.2. Tetrahidrofurán molekula fotoionizációja

A DNS molekula sugárzások hatására bekövetkező károsodásának pontos ismerete számos területen, pl. sugárterápia biztonságos alkalmazása, rendkívül fontos [45, 46]. Az élő szervezetekben és az élettelen anyagokban lejátszódó sugárkárosodás mechanizmusának pontos megértéséhez nélkülözhetetlen az alapvető folyamatok pl. foton, ion és elektron (beleértve az ionizáció során keletkező másodlagos elektronokat is) atommal vagy molekulával való kölcsönhatásának ismerete. Az egyik módja annak, hogy az elemi folyamatokról részletes információt gyűjtsünk, az ütközési folyamat során kirepülő elektronok energia- és szögeloszlásának vizsgálata. A DNS károsodásának modellezéséhez okvetlenül szükséges az atomi vagy molekuláris rendszerekben lejátszódó folyamatok megismerése. Az ionizációs folyamat dinamikájára (elektron korreláció, multipól és csatorna kölcsönhatások,...) érzékeny vizsgálati módszerek egyike nagy energia felbontású szögfeloldott spektroszkópia (HR-ARPES) és keskeny félérték szélességű He(I) vákuum ultraibolya (VUV) sugárzás együttes alkalmazása.

A tetrahidrofurán egy olyan molekula (THF, C_4H_8O), amely alkalmas arra, hogy a DNS vázát alkotó dezoxiribóz csoportot modellezze, lásd az 5.7. ábrát, ez is magyarázza a széleskörűen elterjedt vizsgálatát [47–49]. A THF

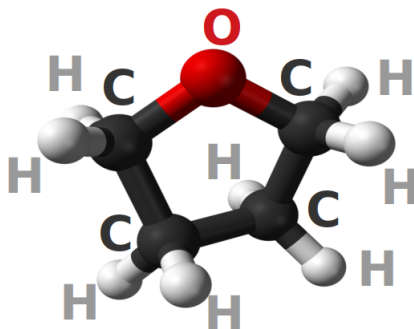


5.7. ábra. A DNS-t alkotó főbb molekulák, köztük a THF [50].

teljes ionizációs hatáskeresztmetszetét vizsgálták már korábban is elektronnal és pozitronnal való ütközések során [51]. Emellett a THF ionizációs

és gerjesztési tulajdonságainak vizsgálata elektron ütközési folyamatokban [52–61] és fotoionizáció során [62–67] is jelentős szakirodalommal rendelkezik. Ezen vizsgálatok mellett a THF ionizáló sugárzás hatására bekövetkező fragmentációja [55, 65], amely a sugárkárosodás szempontjából lényeges, is a kutatások középpontjában áll. Jelentős eredmény volt annak felfedezése is, hogy az ionizáló sugárzás hatására keletkező másodlagos elektronok töréseket okozhatnak a DNS szálban, jóval az ionizációs küszöb alatti energiák esetén is [68]. Ez az eredmény is bizonyítja, hogy a THF fotoelektron emissziója nagy jelentőséggel bír. Habár nagyon sok kutatás irányult a THF fotoelektron spektrumának feltérképezésére, tudomásunk szerint még nem végeztek korábban olyan kísérletet, amely az elektronok szögeloszlására irányult volna.

A THF nem síkbeli molekula (lásd az 5.8. ábrát), 4 konformációs izomere létezik, amelyeket a C_1 , C_2 , C_s és a C_{2v} pontcsoportok írják le [69, 70]. Elektron momentum spektroszkópiai kísérletek alapján a kereskedelmi for-



5.8. ábra. A THF molekula kémiai szerkezete.

galomban beszerezhető mintákban a C_s típusú a leggyakoribb konformer [71]. Újabb vizsgálatok megállapították, hogy a THF 45%-a C_s , míg 55%-a C_2 izomer [61]. Egy másik csoport arra jutott, hogy szobahőmérsékleten ($T = 298$ K) a C_s és C_2 izomerek 44.5% illetve 55.5%-át teszi ki a vizsgált THF mintának [63].

Ezen munkában a THF He(I) VUV sugárzással keltett fotoionizációját vizsgáltuk [72], amely egyik tézispontom alapját képezi. A külső alhéjakról származó fotoelektronok energia- és szögeloszlását mértük meg és hasonlítottuk össze más, rendelkezésre álló kísérleti eredményekkel. A kísérlet során a fotonnyaláb a 4.1. ábra X tengelyének irányában halad, míg a spektrométer tengelye függőlegesen a Z irányba mutatott. A korábban bevezetett konvenciótól eltérően a φ' kísérleti szöget nem az OX tengelytől, hanem az -OY tengelytől mértem, amelyre azért volt szükség, mert az elméleti és kísérleti

eredmények összevetését egyszerűsíti. Legjobb tudomásunk szerint egyetlen korábbi mérés sem fókuszált a THF szögeloszlásának és az energiaspektrumának együttes (egyszerre történő) vizsgálatára, melyhez kapcsolódóan elméleti számítást is végeztünk.

5.2.1. THF fotoionizációjának elméleti leírása

A 2. fejezetben atomok fotoionizációjára ismertetett elmélet molekulákra úgy terjeszthető ki, hogy a többcentrumú molekula hullámfüggvényeket egy centrumon pl. a molekula tömegközéppontja körül fejtjük sorba. Egy adott i molekulapálya többcentrumú hullámfüggvénye atomi állapotokból felépítve az alábbi módon írható fel [73]:

$$\tilde{\Phi}_i(\mathbf{x}') = \sum_{j,k} c_{jk}^i \Phi_{jk}(\mathbf{x}' - \mathbf{R}'_j), \quad (5.9)$$

ahol c_{jk}^i kifejtési együtthatók, Φ_{jk} a j -edik atom k -adik atomi hullámfüggvénye, $\mathbf{R}'_j$ a j -edik atom helyvektora a molekula középpontjától, a molekula koordinátarendszerében, $\mathbf{x}'$ pedig az elektron helyvektora. Az atomi hullámfüggvényeket és a c_{jk}^i együtthatókat a kvantumkémiai Gaussian programcsomag segítségével határoztuk meg [74]. Az 5.9-es egyenletet a gömbfüggvények szerint sorbafejtve a molekula tömegközéppontja körül kapjuk

$$\tilde{\Phi}_i(\mathbf{x}') = \sum_{l_i\nu} u_{l_i\nu}(x) Y_{l_i}^\nu(\mathbf{x}'), \quad (5.10)$$

ahol az együtthatókat a

$$u_{l_i\nu}(x) = \int d\hat{\mathbf{x}}' [Y_{l_i}^\nu(\hat{\mathbf{x}}')]^* \tilde{\Phi}_i(\mathbf{x}') \quad (5.11)$$

összefüggés adja. A szabaddá vált elektron $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ hullámfüggvényét is a molekula tömegközéppontja körüli gömbfüggvények szerinti sorfejtéssel írhatjuk fel.

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{x\sqrt{k}} \sum_{l,m} i^l e^{-i\delta_l} u_{kl}(x) [Y_l^m(\hat{\mathbf{x}})]^* Y_l^m(\hat{\mathbf{k}}), \quad (5.12)$$

ahol $u_k(x)$ a radiális hullámfüggvényt jelöli. $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ -t a $h_m = \frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{x}} + V_m^+(x)$ Hamilton operátor írja le [75], ahol $\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{x}}$ a kinetikus energia operátora, $V_m^+(x)$ pedig a molekula gömbszimmetrikus potenciálját jelöli [76]

$$V_m^+(x) = V_n(x) + V_e(x), \quad (5.13)$$

ahol az elektronok járuléka

$$V_e(x) = - \sum_i n_i \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{x}_1 \frac{|\Phi_i(\mathbf{x}_1)|^2}{x_{>}}, \quad x_{>} : \max(x_1, x) \quad (5.14)$$

ahol i az egyes molekulapályák indexe n_i pedig az elektronok száma az i -edik pályán. $V_n(x) = \sum_j V_{n_j}(x)$ az atommagok járuléka

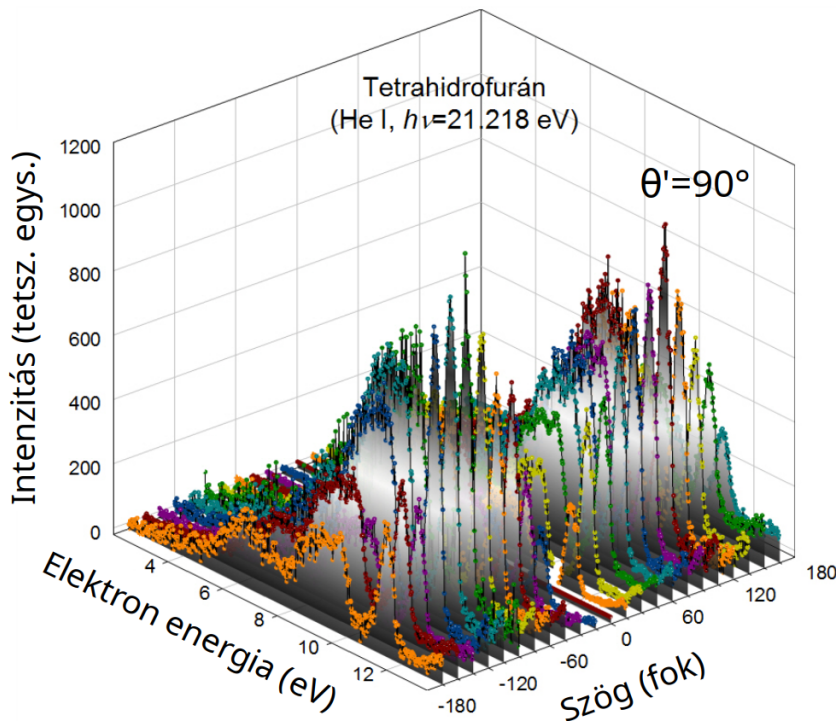
$$V_{n_j}(x) = \begin{cases} -\frac{Z_j}{R_j} & \text{if } x < R_j, \\ -\frac{Z_j}{x} & \text{if } x > R_j, \end{cases} \quad (5.15)$$

ahol Z_j jelöli a molekula tömegközéppontjától R_j távolságra található j -edik atommag töltését. A THF alapállapotú geometriájának és elektron szerkezetének optimalizációját (C_s és C_2 szimmetriákkal) a GAUSSIAN 09 program [77] sűrűségfukcionál módszerével végeztük [78]. A nemlokális hibrid Becke három paraméteres Lee-Yang-Parr funkcionált (B3LYP) [79, 80] és a Dunning korreláció konzisztens polarizált valencia bázist dupla ζ "minőség"-gel (cc-pVDZ) használtunk a molekulapályák meghatározásánál [81]. A fotoelektronok energiaspektrumában jól látható csúcsokat, a kötési energiájuknak és szimmetriájuknak megfelelően azonosítottuk a külső valencia Green-függvény (OVGF) számolások segítségével. A 5.1 táblázatban láthatók a C_s és C_2 konformerekre kapott, alapállapotú elektronállapotokra kapott kötési energiák értékei (3. oszlop).

Természetesen a molekulapályáknak irányultsága is van, amit a számításokban figyelembe kell venni. Ez esetünkben a kezdeti állapotokra vonatkozik, mivel azokat nem gömbszimmetrikus potenciálon határoztuk meg. Azonban a kísérletekben irányultságot nem vizsgáltunk, ezért a molekula orientációjára átlagolást végeztünk [73].

5.2.2. THF fotoelektron szögeloszlása

A THF kétszeresen differenciális fotoelektron spektruma látható a 5.9. ábrán. Több sáv figyelhető meg az energia eloszlásokban, amelyek intenzitása közel azonos mértékben változik a megfigyelési szög függvényében. A fotoelektronok energia spektrumában a legszembetűnőbb csúcsokat a kötési energiájuk alapján lehet azonosítani az OVGF számolások segítségével, lásd a 5.1 táblázatot. Minden csúcs egy molekuláris sávval/pályával kapcsolható össze, legalábbis a külső valencia tartományban. A megfigyelt csúcsok félérték szélessége néhány tized eV és kiszélesedésük a rezgési állapotok Frank-Condon átfedésének eredménye. A belső valencia tartományban szatellit csúcsok módosítják az intenzitás értékeket és energia pozíciókat, amelyek egy- vagy több lyuk konfigurációval rendelkező kvázi degenerált állapotok



5.9. ábra. Kinetikus energia és kilépési szög szerint differenciális fotoelektron eloszlás rögzített $\theta' = 90^\circ$ polárszögnél

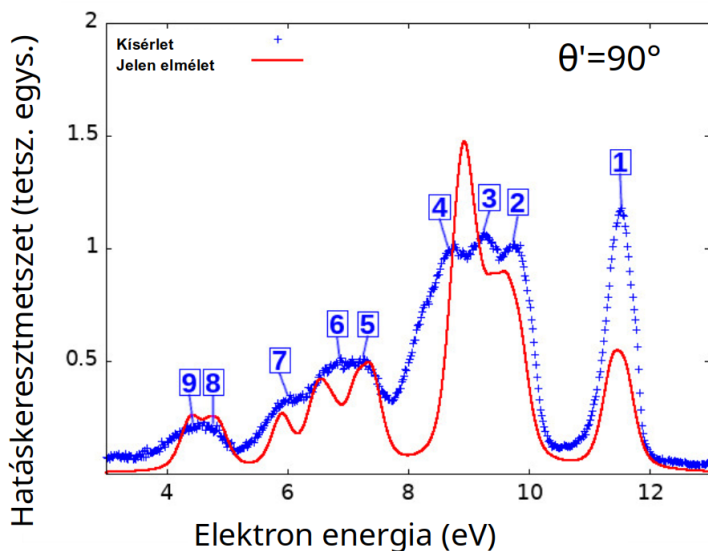
konfigurációs kölcsönhatásainak eredményei. A különböző sávok pozíciói és nagyságrendje könnyebben meghatározható a 5.10. ábráról, ahol a 5.9. ábrán levő fotoelektron spektrum a megfigyelési szögre történt integrálás után látható. A csúcsok OVGF energiák szerinti elnevezése a 5.1 táblázatban található. A legnagyobb energiájú csúcs (1-es energiasáv) $E_e = 11.54$ eV-nél található, amelyhez $E_i = -9.678$ eV kötési energia tartozik, amely a 9b és 12a' pályák kötési energiái közé esik. Bár e két pálya kötési energiájának különbsége $\Delta E = 0.24$ eV, a csúcshoz tartozó járulékok nem figyelhető meg a használt VUV forrás viszonylag nagy fizikai mérete miatt. Sajnos a forrás kiterjedtsége jelentős mértékben befolyásolja a jelen mérés energia felbontását és a többi csúcs azonosítását is. Megjegyzendő, hogy a két ion állapot rezgési eloszlása szintén akadályozhatja a két csúcs feloldását [62, 65]. Fontos megemlíteni, hogy egy jobban fókuszált nyalábot szükséges használnunk a későbbi méréseink során. Három másik csúcs-csoport is megfigyelhető a spektrumban, amelyek elsősorban a (2, 3, 4), (5, 6, 7) és (8, 9) jelzésű sávoktól származnak. A 5.10. ábrán a fentebb ismertetett elméleti számításunk eredményei is láthatók. Az E_i kötési energiákhoz tartozó

MO	pont csoport	OVGF (eV)	CS1 $10^{-19}cm^2$	CS2 $10^{-19}\frac{cm^2}{rad}$	jelölés a 5.10. ábrán
5b	C ₂	-16.803	16.52	8.165	9
7a'	C _s	-16.802	16.71	9.501	9
7a	C ₂	-16.488	13.01	9.119	8
8a'	C _s	-16.317	18.59	11.58	8
5a''	C _s	-15.288	32.69	18.91	7
6b	C ₂	-14.773	15.57	8.627	6
8a	C ₂	-14.654	31.80	18.79	6
9a'	C _s	-14.437	22.45	12.97	6
7b	C ₂	-14.056	38.69	22.68	5
6a''	C _s	-13.784	50.24	29.31	5
9a	C ₂	-12.419	43.12	28.08	4
10a'	C _s	-12.304	53.22	34.81	4
8b	C ₂	-12.270	42.24	26.92	3
7a''	C _s	-12.188	52.39	33.04	3
10a	C ₂	-12.022	41.74	22.05	3
8a''	C _s	-11.793	62.40	34.27	2
11a'	C _s	-11.564	65.58	38.09	2
11a	C ₂	-11.341	56.71	33.61	2
9b	C ₂	-9.820	53.34	30.50	1
12a'	C _s	-9.580	48.47	27.90	1

5.1. táblázat. Molekulapályák és fotoionizációs hatáskeresztmetszetek THF-re. A kötési energiákra történt OVGF becslésekhez a cc-pVDZ bázisfüggvény rendszert használtuk. CS1 a teljes hatáskeresztmetszet és CS2 a szögfüggő differenciális hatáskeresztmetszet $\theta' = 90^\circ$ -ban.

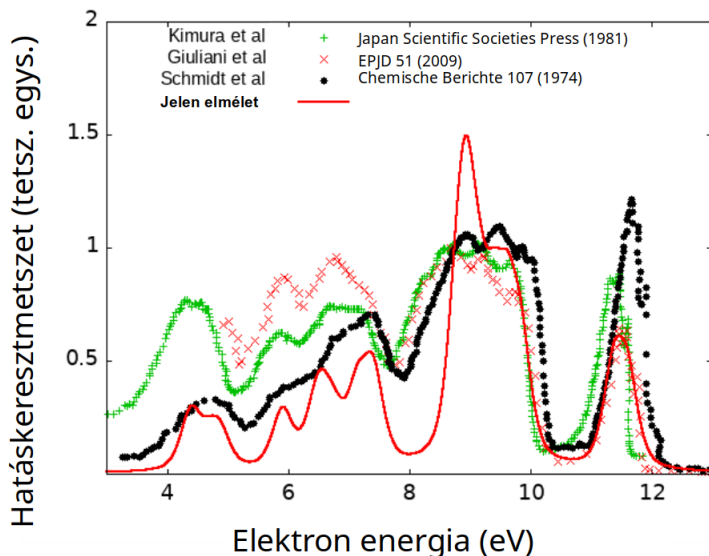
differenciális hatáskeresztmetszeteket φ' szerint integráltuk $\theta' = 90^\circ$ feltétel mellett. A számolás eredményét egy kvázi-Voight függvénnyel konvolváltuk, amely egy Gauss és egy Lorentz függvény összege, lásd Wertheim [82]. A választott félérték szélesség 0.4 eV volt, ez adta a legjobb egyezést a kísérleti eredményekkel. A kísérleti és elméleti eredményeket összenormáltuk 8.75 eV energián. A konvolvált eredmények jó egyezést mutatnak a kísérlettel alacsony energián. Az elméleti alábecsüli a mért intenzitásokat 2-2.5 faktossal az 1-es sáv esetén, miközben túlbecsüli a 4-es sávot 1.5-ös faktossal. Emellett nem tudja feloldani a 3-as és 4-es sávok járulékait. A elmélet által jósolt hatáskeresztmetszetek gyakorlatilag megegyeznek a 3-as és 4-es sávokhoz tartozó pályákra vonatkozóan, bár a kötési energiák különbsége kicsi a használt konvolúciós szélességhez képest.

A 5.11. ábrán Kimura *et al* [83], Giuliani *et al* [63] és Schmidt *et al* [84]



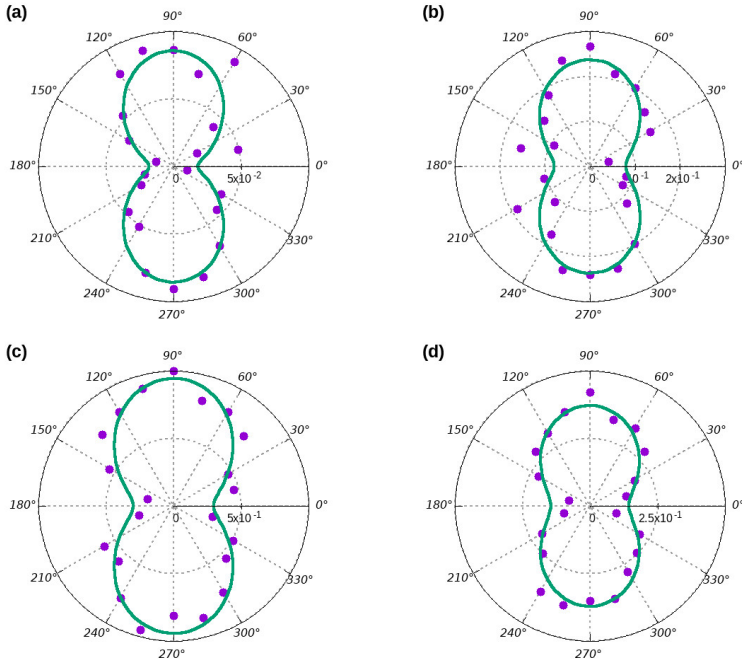
5.10. ábra. Fotoelektronok energia eloszlása. Kísérlet: jelen mérés, kék színű +. Elméleti számolás: konvolvált hatáskeresztmetszet (piros vonal), részletek a szövegben. Az elméleti eredmény a kísérlethez lett illesztve 8.75 eV energiánál a jobb összehasonlítás érdekében.

teljes szögtartományból gyűjtött (totális) kísérleti adatai láthatók a hozzájuk kapcsolódóan elvégzett elméleti számításainkkal együtt. A könnyebb összehasonlítás érdekében normalizáltuk a különböző eredményeket (kísérleti) 8.75 eV-nél, ahogyan tettük a 5.10. ábra esetében is. A 5.10. és 5.11. ábrákat összehasonlítva észrevehető, hogy az elméleti számolások közel meg-egyeznek a szög szerint korlátozott és a teljes fotoelektron eloszlásokra. A kísérleti eredményeket tekintve leginkább Schmidt *et al* [84] eredményeivel mutat jó egyezést a jelenlegi mérés, vagyis az energia eloszlások nagyon hasonlóak. Viszont ez nem igaz abban az esetben, ha Kimura [83] és Giuliani *et al* [63] eredményeivel hasonlítjuk össze. A jelen számolás mind a kis, mind a nagy energiás részen eltér tőlük. A külső valencia tartományban a jelen eredmények erősebb hatáskeresztmetszet csökkenést jeleznek csökkenő E_e esetén, mint Kimura [83] és Giuliani *et al* [63]. Kimura méréseiben [83] az 1-es sáv (11 eV körüli tartomány) több szerkezetet mutat, hasonlóan Giuliani és kollégái [63] eredményeihez. A legalacsonyabb energiájú csúcshoz $E_e = 9.433$ eV kötési energia tartozik és a további csúcsok rezgési gerjesztések eredményei [63]. Ki kell hangsúlyoznom, hogy a különböző kutatócsoportok által végzett mérések eredményei [63, 83, 84] jelentősen eltérnek egymástól és a saját mérésünk leginkább Schmidt és kollégái [84] eredményeivel egyezik.



5.11. ábra. Fotoelektron energia eloszlások. Kimura et al [83] eredményei (zöld +). Giuliani et al [63] (piros ×) eredményei. Schmidt et al [84] (fekete •) eredményei. Jelenlegi számolások: konvolvált teljes (Ω_e -ban integrált) hatáskeresztmetszet (piros vonal). Az eredmények 8.75 eV energián vannak összenormálva.

Az ESA-22 spektrométer egyik nagy előnye, hogy lehetőséget ad a fotoelektronok teljes térszögben (4π) való mérésére. Ahogy fentebb említettük, a jelen mérés egy kiválasztott geometriában ($\theta' = 90^\circ$ polárszög) történt, pontosabban az elektron eloszlást az x - y síkban mértük (lásd a 4.1 ábrát). Néhány kinetikus energián mért fotoelektron szögeloszlás látható a 5.12. ábrán. Az itt bemutatott négy szögeloszlást a 5.10. ábrán látható 1, 2-4, 5-7 és 8-9 sávokhoz tartozó energiákon mértük. A kísérleti és elméleti eredmények között jó egyezés mutatkozik. Fontos megjegyezni, hogy a kísérleti adatok bizonytalansága nagyobb a kisebb kinetikus energiájú elektronokra, mivel a detektorok hatásfoka energiafüggő. Részletekért lásd a korábbi, a spektrométerre vonatkozó hatásfok és transzmisszió vizsgálatainkat [38]. A mért adatok elemzése azt mutatta, hogy a dipól átmenet dominálja a szögeloszlást a vizsgált energiatartományban. Az elméleti számolások is azt támasztják alá, hogy a nondipól járulékok kevesebb, mint 0.1% hozzájárulást jelentenek. Dipól közelítésben a β anizotrópia paraméter jellemzi a szögeloszlást $\frac{d\sigma}{d\Omega_e} = \frac{\sigma_0}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \varphi')]$ [21], ahol σ_0 a teljes hatáskeresztmetszet és P_2 a másodrendű Legendre polinom. A kísérleti β paraméter úgy határozható meg, hogy az előbbi képletnek megfelelően illesztjük a kísérleti adatok értékeire. A 5.2 táblázatban a különböző sávokra kapott β paraméterek vannak



5.12. ábra. A 5.10. ábrán látható sávok 8-9 (a); 5-7 (b); 2-4 (c) és 1 (d) fotoelektron szögeloszlásai. Pont: jelenlegi mérés. Vonal: jelenlegi számolás. A sugárirányú intenzitás skálák eltérnek.

feltüntetve.

vizsgált energiasáv	kísérlet	β hiba	elmélet
8-9	1.200	0.180	1.112
5-7	0.781	0.139	0.795
2-4	0.772	0.088	0.839
1	0.893	0.086	0.689

5.2. táblázat. A β anizotropia paraméterek különböző energiákra

A jövőben szeretnénk teljes 3-dimenziós fotoelektron szögeloszlás méréseket végezni a THF-re, amely a spektrométer forgatásával valósítható meg. Ezt a célt segíti egy helyzet érzékeny MCP detektor beszerzése és beépítése is, a CEM-ek helyett. Az MCP használatával a mérési idő jelentősen rövidül a CEM-ekhez képest, mivel egy energiasávot leszünk képesek egyidőben detektálni. Továbbá a jelenleginél részletesebb szögeloszlások mérése is lehetővé válik.

5.2.3. Konklúzió

Ebben a részben bemutattam a THF VUV gerjesztése során létrejött fotoelektronok spektrumát, azok szögeloszlásával együtt. Ezen kísérleti vizsgálat az első, ahol a 0° - 360° tartományban szögeloszlást mértek és meghatároztuk a β paramétereket is. Ezen kívül elméleti számolásokat is végeztünk a kísérleti eredmények értelmezése céljából. Az energiaeloszlásban látható sávokat a kilépő elektronok OVGF módszerrel meghatározott kötési energiáinak segítségével azonosítottuk. Az 1-es és 4-es sávokat leszámítva a fotoelektron intenzitások jó egyezést mutatnak az elmélettel. A jelen mérés során kapott energia eloszlásokat (korlátozott szögtartományban $\theta' = 90^\circ$) összehasonlítottuk más csoportok eredményeivel [63, 83, 84], amelyeket a teljes szögtartományra (integrális) végeztek. A mi eredményeink legjobban Schmidt és kollégáiéval egyeznek [84]. Kimura és Giuliani és kollégái [63, 83] mérései több részletet mutatnak a sávok szerkezetéről. Érdekes módon az elmélet túlbecsüli Schmidt és kollégái eredményét a 4-es sávra és alulbecsüli az 1-es sávra [84]. Ugyanerre a következtetésre jutunk a limitált szögtartományt vizsgáló méréseink alapján is. A megfigyelhető szögeloszlások a dipól átmenet jellemzőit mutatják a vizsgált elektron energia tartományban, az elmélettel egyetemben. Az energia és szög felbontás javítása érdekében a jövőben egy jobban fókuszált foton nyalábra lesz szükségünk.

5.3. Fotoionizáció szögeloszlásának kísérleti és elméleti vizsgálata

A fotoionizáció során kirepülő elektronok energia- és szögeloszlása információt hordoz a vizsgált atomi rendszerről, a lejátszódó folyamatokról és a többelektronos kölcsönhatásról (sokrészesekés viselkedés). Alacsony foton energiákon (néhány 10 eV-től néhány keV-ig) a nondipól járulékokat elhanyagolhatónak tekintik, a dipól közelítést alkalmazzák [11]. Ezzel szemben nagy energiákon (5 keV fölött) a különböző, magasabb multipólusok járuléka elengedhetetlenek a jelenségek leírása és értelmezése szempontjából [12]. A szinkrotron berendezések és a kísérleti eszközök fejlődése azonban a mérések pontosabbá válásával megkérdőjelezte a dipól közelítés helytállóságát alacsony foton energiákon [5]. Bár a nondipól járulékok figyelmen kívül hagyása kis energiákon elfogadott nézet, a kísérleti eredmények azt támasztották alá, hogy fontos szerepük lehet akár néhány 10 eV-es energiákon is [13, 14]. A Ne 2p fotoionizációjára vonatkozó mérés nem csupán a dipólkvadrupól interferenciából származó nondipól járulékot mutatott ki széles energiatartományban (800-1500 eV), hanem az oktapól járulék jelenlétét is [6]. Később Holste és kollégái az elméleti jóslatok által vártnál jóval nagyobb nondipól járulékokat tapasztaltak a Kr fotoionizációjánál 60-110 eV energia tartományban [20], ahol a hatáskeresztmetszet kvadrupól járulékának minimuma is található [85] (kvadrupól csatornák Cooper-minimuma). Ezen kívül a gerjesztések folyamatos jelenléte sem hanyagolható el a direkt ionizáció kísérleti eredményeinek értelmezésénél. A Johnson és Cheng által a Xe 5s és 5p alhéjára végzett, fotoionizációs szögeloszlásra vonatkozó számolások azt mutatták, hogy a relativisztikus véletlenszerű fázisú közelítés (Relativistic Random-Phase Approximation, RRPA) jelentősen eltérő eredményeket ad a figyelembe vett gerjesztési csatornák számától függően, néhány 10 eV-es foton energiától egészen 200 eV-ig [23]. Az általuk meghatározott nondipól anizotrópia paraméterek energiafüggő viselkedése nagyban különbözött a gerjesztéseket figyelmen kívül hagyó RRPA eredményektől. Továbbá felhívták a figyelmet az ezzel kapcsolatos kísérleti kutatások hiányára is.

Több olyan elméleti és kísérleti munka is született, amely a nondipól hatásokra fókuszált a Cooper-minimum [15] energiatartományában vagy a direkt ionizáció rezonáns folyamatokkal való interferenciájának vizsgálatára fotoionizáció során [8, 16]. Olyan jelenségeket, mint a Cooper-minimum [17] vagy a rezonanciák hatására bekövetkező foton intenzitás növekedés a magas harmonikus keltés (HHG) során is megfigyeltek [18, 19], amely szintén a dipól közelítés megbízhatóságát kérdőjelezi meg kis energiákon. Épp ezért a fotoionizáció folyamatának vizsgálata során kis energiákon sem hanyagolhatjuk el a nondipól járulékokat.

Korábbi mérések a Kr 4s és a Xe 5s alhéjainak energiafüggő fotoionizációja során megmutatták, hogy a $3d \rightarrow np$ és a $4d \rightarrow np$ belső alhéjak gerjesztései miatt a dipól paraméter értéke (β) csak a rezonáns folyamatok segítségével, a két folyamat (direkt fotoionizáció és rezonáns gerjesztés) közti csatorna kölcsönhatással magyarázható [16]. Egy korábbi mérés során Ricz és munkatársai a dipól és nondipól anizotrópia paraméterek értékét vizsgálták a Kr 4p alhéjának ionizációja során, a 3d alhéj rezonáns gerjesztésének energiatartományában [9]. Kvalitatív egyezést találtak a mért értékek és az elméleti modelljük becslése között a β paraméterre. Az általuk vizsgált anizotrópia paraméterek mindegyike jól megfigyelhető rezonáns viselkedést mutatott a foton energia függvényében, ennek magyarázata a direkt ionizáció és a rezonáns gerjesztést követő participátor Auger folyamat közötti interferencia.

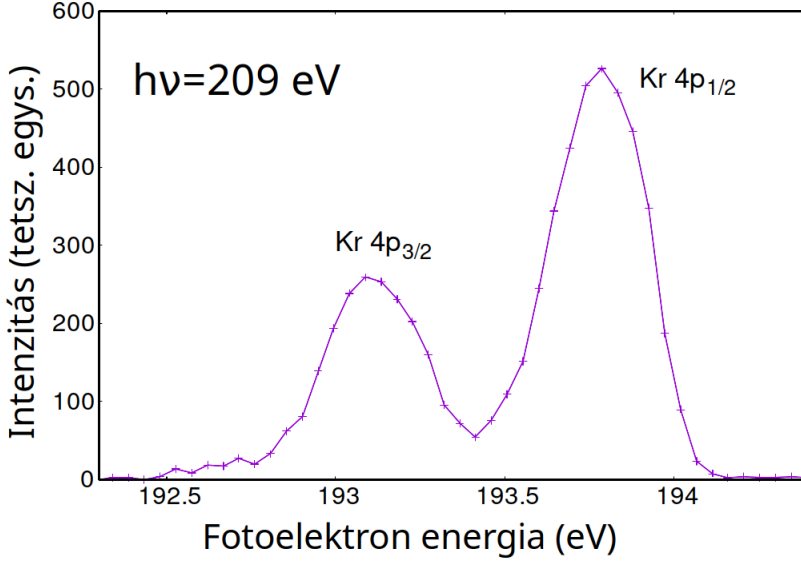
5.3.1. Motiváció

A következőkben egy olyan Kr 4p fotoionizációs kísérletre fókuszálok, amely esetén az energetikailag mélyebben kötött 3p állapot gerjesztései miatt jelentősebb változásokat várunk a 3d-hez képest úgy a megfigyelt szögeloszlás paramétereinek, mint az elméleti modell jóslatainak energiafüggő viselkedésében. Ezen eredményeket ismertető tézispontom a [86]-es publikáción alapul. Mivel a 3p alhéj a maghoz jóval közelebb, az elektronfelhő belsejében található, így azt várjuk, hogy a 3d esethez képest jelentősen eltérő elektron korreláció miatt egészen más energiafüggés jellemzi a szögfüggő hatáskeresztmetszetet. A foton nyaláb energiája 205-230 eV között változott, ebben az energia tartományban helyezkednek el a Kr 3p dipól és kvadrupól gerjesztései. A mért szögeloszlások alapján meghatároztam a dipól (β) és nondipól (γ , δ és ν) anizotrópia paramétereket a Kr 4p fotoionizációjának spinfüggő finomszerkezetei esetén. A kísérleti eredmények magyarázatához továbbfejlesztettem a korábban alkalmazott elméleti modellt, mely a dipól paraméter esetében kvalitatív egyezést mutatott a mérési eredményekkel a 3d gerjesztések energia tartományában [9]. A korábban használt hidrogén-szerű hullámfüggvényeket Hartree-Fock-ra cseréltem, a gerjesztéseket is beleértve. Továbbá a direkt ionizáció esetében kiterjesztettem a számolásokat magasabb multipólusokra, így a nondipól paraméterek értékét is meghatároztam.

5.3.2. A kísérlet leírása

A kísérletek a DORIS III szinkrotron BW3-as nyalábcsatornájánál történtek a HASYLAB-nál, Hamburgban, Németországban. A nyaláb lineárisan polarizált volt a kísérletben. Az ESA-22 elektrosztatikus spektrométert hasz-

nálták az emittált elektronok detektálására. A Kr 4p fotoelektronok szögeloszlását 50 eV átmenő energiát alkalmazva mérték meg, ami ~ 114 meV energiafelbontást tesz lehetővé a használt spektrométerrel. A foton nyaláb energiaszélessége 500 mikronos monokromátor rés szélességénél ~ 470 meV volt a vizsgált fotonenergia tartományban. Az analizátor felbontása és a fotonnyaláb energiaszélessége lehetővé tette a Kr 4p fotoelektronok finomszerkezeti (spin szerinti) szétválasztását (lásd a 5.13. ábrát).



5.13. ábra. A kripton 4p alhéjának fotoelektron spektruma 209 eV foton energiánál, $\varphi' = 30^\circ$ és $\theta' = 90^\circ$ szögeknél. A spin-pálya felhasadás okozta finomszerkezeti komponensek jól láthatóan elkülönülnek.

A CEM-ek relatív hatásfoka a Ne 2s alhéjára jellemző dipól szögeloszlás segítségével lett meghatározva, 250 eV foton energiánál. Az emittált elektronok kinetikus energiája a vizsgált Kr 4p ionizáció elektronjainak energiatartományába esett. A Kr 4p fotoelektronok anizotrópia paramétereinek meghatározásához a hatásfokkal korrigált mért intenzitások értékét illeszttem a 2.51 képlet szerint:

$$\frac{d\sigma_{nlj}}{d\Omega} = \frac{\sigma_0}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \varphi') + (\delta + \gamma \cos^2 \varphi') \sin \varphi' + 2\nu P_4(\cos \varphi')] \quad (5.16)$$

ahol σ_{nlj} az nlj alhéj differenciális hatáskeresztmetszete, P_2 és P_4 a második és a negyedik Legendre-polinomokat jelölik, σ_0 , β , γ , δ és ν pedig illesztési paraméterek (lásd később). Az itt alkalmazott kísérleti elrendezés

megegyezik azzal, amit a THF mérések során is alkalmaztunk, lásd a 5.2 fejezetet, azzal a kiegészítéssel, hogy a jelen mérésben lineárisan polarizált fotonforrást alkalmaztunk, ahol a polarizációs vektor iránya a -OY tengely irányába mutatott. Az 5.16-os összefüggés leírja a lineárisan polarizált foton nyaláb által keltett, véletlenszerű orientációjú mintából kirepülő fotoelektronok szögeloszlását.

5.3.3. Elméleti megfontolások

Ahhoz, hogy a direkt ionizáció és a rezonáns Auger folyamat közötti csatorna kölcsönhatást leírjuk, kidolgoztunk egy modellt, amely a zárt héjú atomoknál alkalmazott független részecske közelítésen alapul, lásd a 2. fejezetet. Az elektronok spinjét ez a modell nem veszi figyelembe. A következő két folyamatot vettem figyelembe:

$$\begin{aligned} h\nu + Kr ([Mg] 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6) &\rightarrow Kr^+(4p)^{-1} + e_{photo}^{-} \text{ direct} \\ h\nu + Kr ([Mg] 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6) &\rightarrow Kr^*[(3p)^{-1}n_k l_k] \rightarrow \\ &\rightarrow Kr^+(4p)^{-1} + e_{p_{Auger}}^{-} \text{ resonant} \end{aligned}$$

Az első sor a direkt fotoionizációs folyamatot mutatja, míg a második a gerjesztést és az azt követő Auger bomlást. A gerjesztett állapot főkvantumszáma n_k , l_k pedig a mellékkvantumszám. Fontos hangsúlyozni, hogy a második folyamat csak akkor lehetséges, ha az alapállapot és a gerjesztett állapot energiakülönbsége megegyezik a foton energiájával. Interferencia abban az esetben léphet fel a direkt ionizáció és a gerjesztett-elbomló csatornák között, ha a két folyamat során emittált elektronok kinetikus energiája megegyezik.

Megvizsgáltam, miként hat az ionizációval azonos végállapotot eredményező $((4p)^{-1}$ ion állapot) participátoros Auger folyamat az anizotrópia paraméterekre. A $3p^{-1}$ gerjesztett állapot más csatornákon keresztül is elbomolhat (relaxálódhat), pl. spektátor Auger, Coster-Kronig átmenet vagy a már említettől eltérő, más participátor Auger folyamat során. A kísérlet arra az elektron kinetikus energia tartományra koncentrált, amelyben a relaxálódás a $4p$ direkt ionizációval azonos végállapotot eredményez (azonos a kirepülő elektronok kinetikus energiája). A kisebb kinetikus energiájú elektronok nem kerültek detektálásra ebben a mérésben, így a modell sem tartalmazza a korábban felsorolt, egyéb lehetséges bomlási csatornákat. Csak dipól típusú gerjesztéseket vettem figyelembe ezen folyamat és végállapotának leírásában. Hangsúlyozni szeretném, hogy modellben a különböző folyamatok közötti interferenciának az anizotrópia paraméterekre vonatkozó lehetséges hatásaira koncentráltam, nem a kapott eredmények

számbeli helytállóságára. Így a rezonáns viselkedést tekintve nem várok közeli egyezést a kísérlettel. A figyelembe vett köztes állapotok: $n_k l_k = 4d, 5s, 5d, 6s, 6d, 7s, 7d, 8s, 8d$. A direkt ionizáció leírásánál elektromos dipól ($l' = 0, 2$), elektromos kvadrupól ($l' = 1, 3$) és elektromos oktapól ($l' = 0, 2, 4$) átmeneteket vettem figyelembe. Dipól közelítésben a két folyamat során emittált elektronok mágneses kvantumszámaira a következő feltételek teljesülése szükséges lineárisan polarizált fény esetén: $m'' = m_k, m' = m$, kvadrupól átmenetek esetén $m' = m \pm 1$, oktapól átmenetnél pedig $m' = m, m \pm 2$.

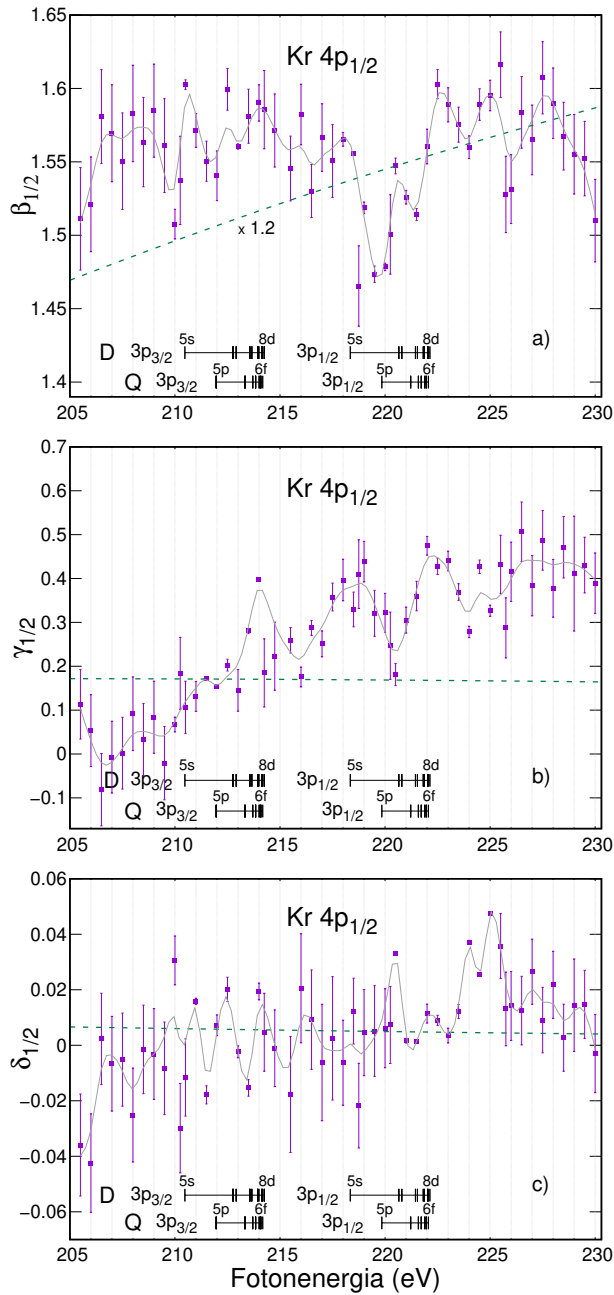
Figyelembe véve az elektromos dipól, kvadrupól és oktapól tagokat fotoionizációra, valamint a rezonanciák esetén a dipól tagot, a szögfüggő hatáskeresztmetszet végső formája a 5.16 kifejezés, amelyet a kísérleti adatok illesztésekor alkalmaztam.

5.3.4. Kísérleti anizotrópia paraméterek

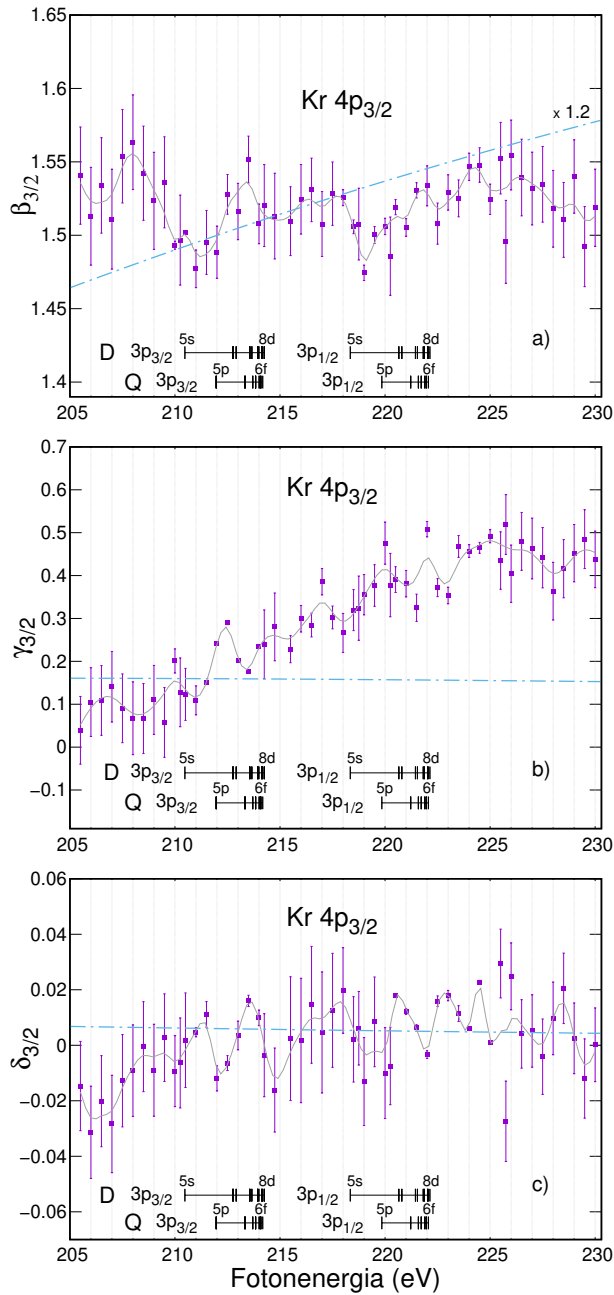
A kripton 4p fotoionizációs mérések során több alkalommal is a 5.3.2 alfejezetben leírt kalibrációs mérésekre került sor, hogy a foton áram mérésének, a spektrométer elektron transzmissziójának és a detektorok hatásfokának bizonytalanságai is figyelembe legyenek véve a mérési adatok kiértékelésekor. Minden egyes foton energiánál két különböző kalibráció segítségével került sor a hatásfokkal korrigált intenzitások meghatározására. A 5.14, 5.15, 5.18 és 5.19. ábrákon látható anizotrópia paramétereket ezen két intenzitáseloszlás kiértékelése adta: mindkét esetben a hatásfokkal korrigált intenzitásokat hibával súlyozottan megillesztettem a 5.16 egyenlet alapján, szögfüggő módon, és az így kapott két illesztési paraméter sorozat átlaga látható az ábrákon. A 2 hetes mérés során több detektornál is jel/zaj arány csökkenés volt tapasztalható. Ennek köszönhető, hogy néhány foton energia esetében nagyobbak a feltüntetett hibák, amelyeket a két illesztési paraméterből számolt szórással adtam meg. Ezen kísérleti anizotrópia paramétereket bemutató ábrákon a szürke görbe harmadfokú spline módszerrel lett meghatározva, figyelembe véve a mérési pontok hibáját, mint súlyfaktort. Ezért a szürke görbe által mutatott szerkezeteket az adott pontokban való hibájukkal együtt kell tekinteni.

Az 5.14. and 5.15. ábrákon a mért dipól (β) és nondipól (γ and δ) paraméterek láthatók a Kr $4p_{1/2}$ és a Kr $4p_{3/2}$ alhéjaknak megfelelően. A megfigyelt energiafüggésben struktúrák fedezhetők fel, hegyek és völgyek találhatóak a 211 – 215 eV és 218 – 225 eV tartományokban. A mért spektrumokat Derevianko és Johnson spinfüggő Hartree-Fock fotoionizációs számolásaiival hasonlítottam össze [28]. A direkt ionizációra vonatkozó elméleti görbék a foton energia függvényében a $4p_{1/2}$ komponensre zöld színnel (5.14 ábra), míg a $4p_{3/2}$ komponensre (5.15 ábra) kék színnel vannak feltüntetve. A saját

számolásaimat a 3.4. ábrán szélesebb fotonenergia tartományon összehasonlítottam ezen spinfüggő számolások eredményeivel. Jelen mérésben, mindkét spin komponens esetén, a megfigyelt β és γ paraméterek erőteljes eltérést mutatnak az elméleti görbékhez képest.



5.14. ábra. A kísérleti β , γ és δ (lila négyzet) anizotrópia paraméterek Kr $4p_{1/2}$ fotoelektronokra a $3p$ alhéj rezonáns gerjesztéseinek megfelelő foton energia tartományban. A szürke görbe csak a szem vezetésére szolgál (hibával súlyozott illesztés). A függőleges fekete vonalak az ábrák alján a dipól (D, $5s$, $4d$, $6s$, $5d$, $7s$, $6d$, $8s$, $7d$, $9s$, $8d$) és kvadrupól gerjesztések (Q, $5p$, $6p$, $4f$, $7p$, $5f$, $8p$, $6f$) energia értékeit mutatják.



5.15. ábra. A kísérleti β , γ és δ (lila négyzet) anizotrópia paraméterek Kr $4p_{3/2}$ fotoelektronokra a $3p$ alhéj rezonáns gerjesztéseinek megfelelő foton energia tartományban. A szürke görbe csak a szem vezetésére szolgál (hibával súlyozott illesztés). A függőleges fekete vonalak az ábrák alján a dipól (D, $5s$, $4d$, $6s$, $5d$, $7s$, $6d$, $8s$, $7d$, $9s$, $8d$) és kvadrupól gerjesztések (Q, $5p$, $6p$, $4f$, $7p$, $5f$, $8p$, $6f$) energia értékeit mutatják.

Felhívnám a figyelmet arra, hogy a feltüntetett elméleti $\beta_{1/2}$ és $\beta_{3/2}$ paraméterek értékei 1.2-es faktorral vannak megszorozva. A δ paraméter esetén fontos hangsúlyozni, hogy a kísérleti értékek kicsik, miközben az illesztési hibájuk nagy, így az elmélettel való összehasonlításból nem vonható le határozott következtetés.

A különböző autoionizációs csatornák azonosítása nehezebb a jelen mérésben, mint a korábbi Kr 3d alhéj gerjesztése esetén [9]. Mivel a mostani kísérleti vizsgálat nagyobb foton energiákon (~ 200 eV) történt, így több nyitott csatorna lehetséges, ezért a megfigyelt anizotrópia paraméterek energiafüggő viselkedése bonyolultabb képet mutat, mint amit a 3d gerjesztések esetében tapasztaltak alacsonyabb foton energiákon (~ 90 eV) [9]. Ezen kívül fontos megjegyezni, hogy a 3d alhéjhoz képest a jelenleg vizsgált 3p mélyebben kötött pálya a Kr-ban, így az elektron korreláció szerepe, valamint az árnyékolásban bekövetkező változások eltérő hatást gyakorolhatnak a fotoionizációra.

Ahhoz, hogy a mérésekben tapasztalt változatos struktúrákat azonosítani tudjuk, a dipól (D) és kvadrupól (Q) gerjesztésekre meghatározott foton energiákat is feltüntettem a 5.14 és 5.15. ábrákon, amelyeket a relativisztikus Hartree-Fock módszert alkalmazó Cowan program segítségével határoztam meg [29, 30]. A kapott rezonancia energiák a 5.14 és 5.15. ábrák alsó részén láthatók. A $3p - 5s$ átmenetre vonatkozó kísérleti eredmény alapján [87] az energia értékeket alacsonyabb energia irányába toltam el 3.5 eV-val. Az energiapozíciók egy része korrelálni látszik néhány, az anizotrópia paraméterek energiafüggésében megfigyelhető struktúrával: hegyek és völgyek láthatók találhatóak a D és Q átmeneti energiák közelében a β és a γ paraméterek esetén, különösen az $1/2$ spinkomponensre. A δ paraméter esetén a nagy hibák miatt nem tehetünk ilyen egyértelmű megállapítást. A finomszerkezetre kapott paraméterek összehasonlítása $\beta_{1/2}$ és $\beta_{3/2}$, $\gamma_{1/2}$ és $\gamma_{3/2}$ and $\delta_{1/2}$ és $\delta_{3/2}$ alapján a spin-pálya kölcsönhatás jól észrevehető hatást gyakorol a rezonáns viselkedésre, míg a direkt ionizációs számolások esetében nagyon kis eltéréseket okoz csak [28].

Az egyik legérdekesebb viselkedést a γ paraméter energiafüggése mutatja, amely mindkét spinkomponens esetén növekvő tendenciát mutat (0.1-0.5) a vizsgált energiatartományban (205-230 eV). Ez erősen eltér mind a saját számolásom, mind más korábbi számolások eredményeitől [28, 85], amelyek közel állandó értéket jósolnak (0.15) kb. 200 eV foton energiánál, lásd a 3.4. ábrát. Bár nagyrészt a β paraméter értéke határozza meg a szögeloszlások alakját, a γ és a δ paraméterek előre-hátra aszimmetriát okoznak, a foton haladási irányára nézve, amely a kísérletekben is megfigyelhető. Hogy érzékeltessem a dipól közelítésen túli effektusok hatását a szögeloszlásra, kiszámoltam az intenzitások relatív eltérését előre és hátra történő emisszió

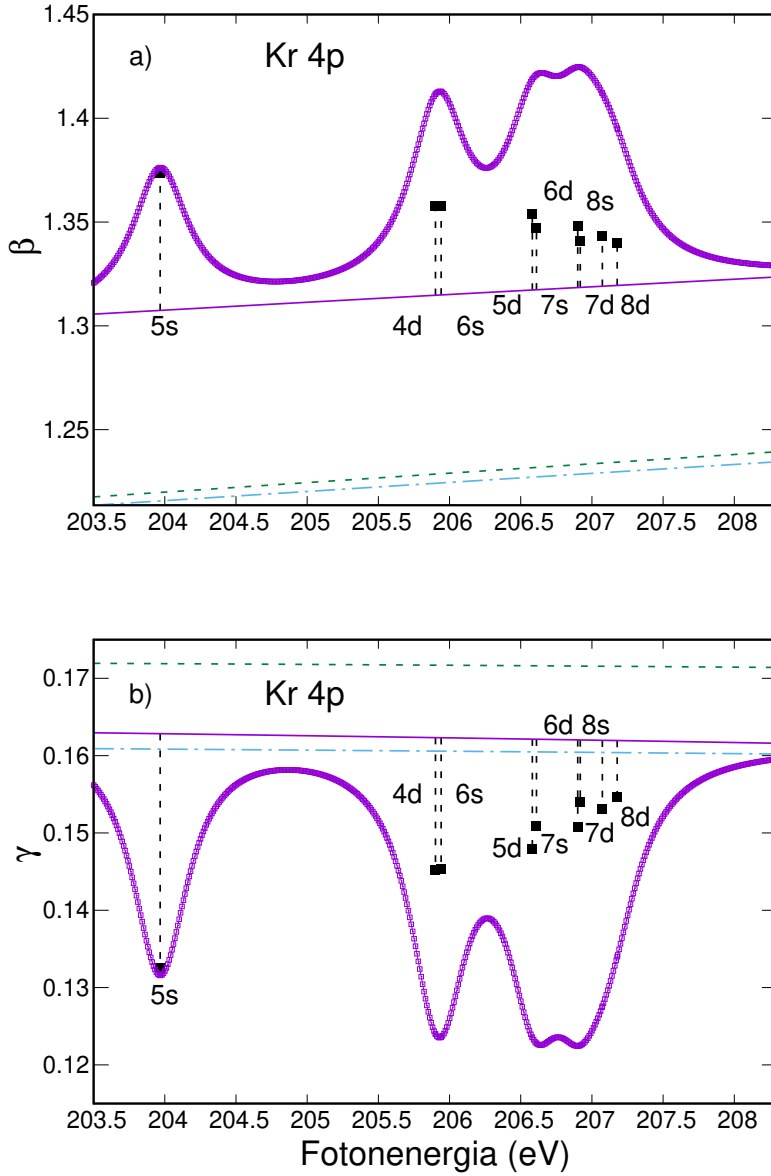
között. Például az átlagos értékű $\beta = 1.5$ és a $\gamma = 0.1$ és 0.5 esetekben vizsgáltam, az energiafüggés két szélső szakaszán (lásd a 5.15. ábrán). Összehasonlítva a kiválasztott előre (30°) és hátra szögben (-30°) kapott intenzitásokat $\gamma = 0.1$ esetben 4% eltérést, míg $\gamma = 0.5$ esetén 21% relatív eltérést kapunk. Mivel a δ anizotrópia paraméter értéke egy nagyságrenddel kisebb a γ értékeinél, valamint a ν paraméter nem okozhat előre-hátra aszimmetriát, a becslés során mindkét értéket nullának tekintettem.

5.3.5. Elméleti anizotrópia paraméterek viselkedése és összehasonlítása a kísérlettel

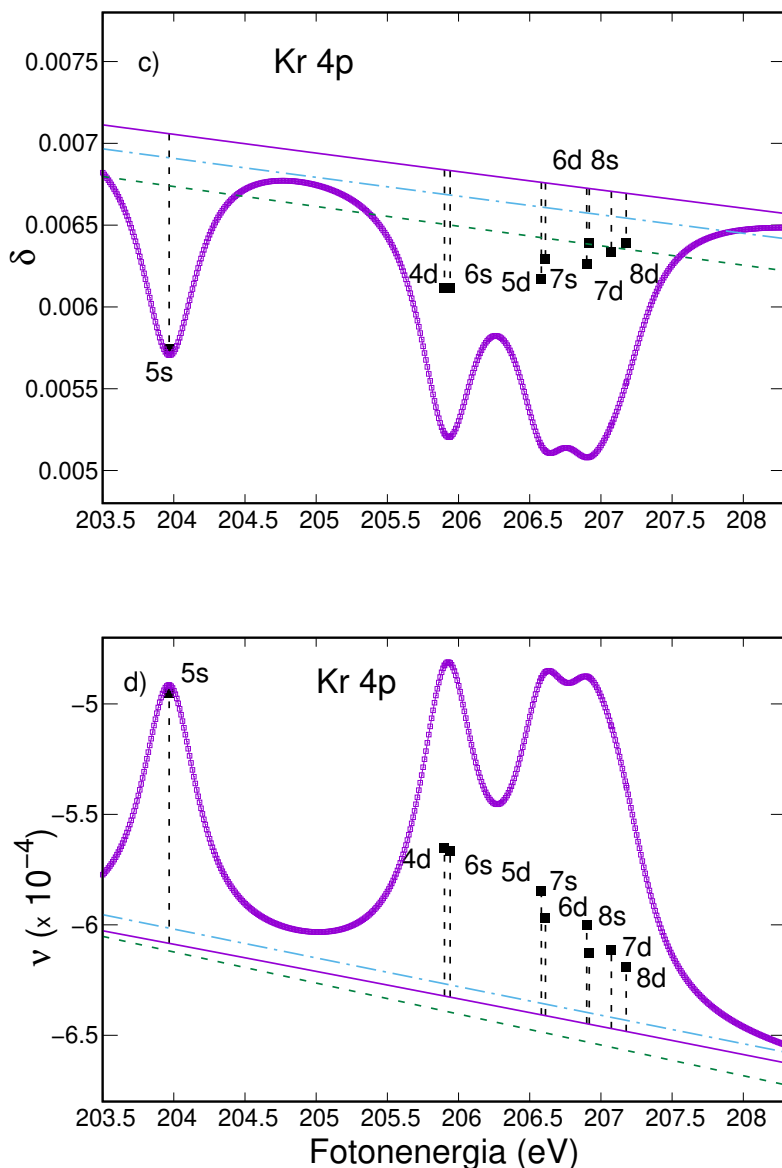
Figyelembe véve a dipól átmenet szerint kapott autoionizációs csatornákat, amelyet a 2. fejezetben részleteztem, az általam alkalmazott egyszerű modellel meghatároztam a fotoionizációs szögeloszlást jellemző paraméterek energiafüggését a csatorna kölcsönhatások figyelembe vételével, lásd a 5.16. és 5.17. ábrákat. A kiszámolt értékeket egy FWHM=470 meV szélességű Lorentz-görbével konvolváltam, figyelembe véve az élettidőből adódó kiszélesedést és a kísérletben használt foton energia szélességet. A kísérleti eredményeket a fotonnyaláb energiaszélessége határozta meg, ami nagyobb volt, mint a spektrométerünk energia felbontása. Az 5.16.a ábrán az általam számolt β értéket hasonlítottam össze a spinfüggő számolás eredményével [28]. A saját számolásom nagyobb értékeket ad és közelebb áll a kísérleti eredményhez, mint ezen korábbi számolások, lásd a 5.14a és 5.15.a ábrákat.

Az elméleti számításaim egyik jóslata, hogy a nondipól paraméterek esetén a rezonáns viselkedés és a kizárólag direkt fotoionizáció esetén számolt értékek relatív aránya nagyobb, mint a β esetében, vagyis nagyobb változásokat okoz a rezonancia a nondipól paraméterek energiafüggő viselkedésében, lásd a 5.16 és 5.17 ábrákon a folytonos lila vonal és a lila pontozott közötti különbséget. Fontos hangsúlyozni, hogy a rezonanciák jelenléte nélkül is a γ, δ, ν nondipól paraméterek különféle átmenetek interferenciájának eredményei (pl. E1-E2, E1-E3). Így érzékenyebbek a különböző csatornák közötti fáziskülönbségekre, mint a β dipól paraméter esetén, ugyanis dipól közelítésben a kiválasztási szabályok miatt csak az $l - 1$ és $l + 1$ csatornák lehetségesek.

Mivel nem veszek figyelembe minden lehetséges nyitott csatornát pl. többelektronos átmenettel járó folyamatokat vagy kvadrupól gerjesztéseket, így nem tudok számot adni a kísérleti adatokban látható struktúrák mindegyikéről.



5.16. ábra. Elméleti β és γ értékek a Kr 4p fotoionizációja esetén a $3p \rightarrow ns/md$ rezonáns gerjesztési csatornák energiatartományában, dipól gerjesztéseket figyelembe véve (lila vonal négyzetekkel). A vékony folytonos lila vonal csak a direkt ionizációs csatornát tekintő számolás eredménye. A teljes átmeneti mátrixelemből a 2.55-es egyenlettel számolt értékek fekete négyzettel vannak jelölve, az energiapozíciók pedig HF-számolásokból kapott értékek [75]. Lorentz konvolúciót alkalmaztunk. A zöld és kék vonalak spinfüggő számolások eredményei direkt fotoionizációra [28], a $4p_{1/2}$ és $4p_{3/2}$ finomszerkezetre.

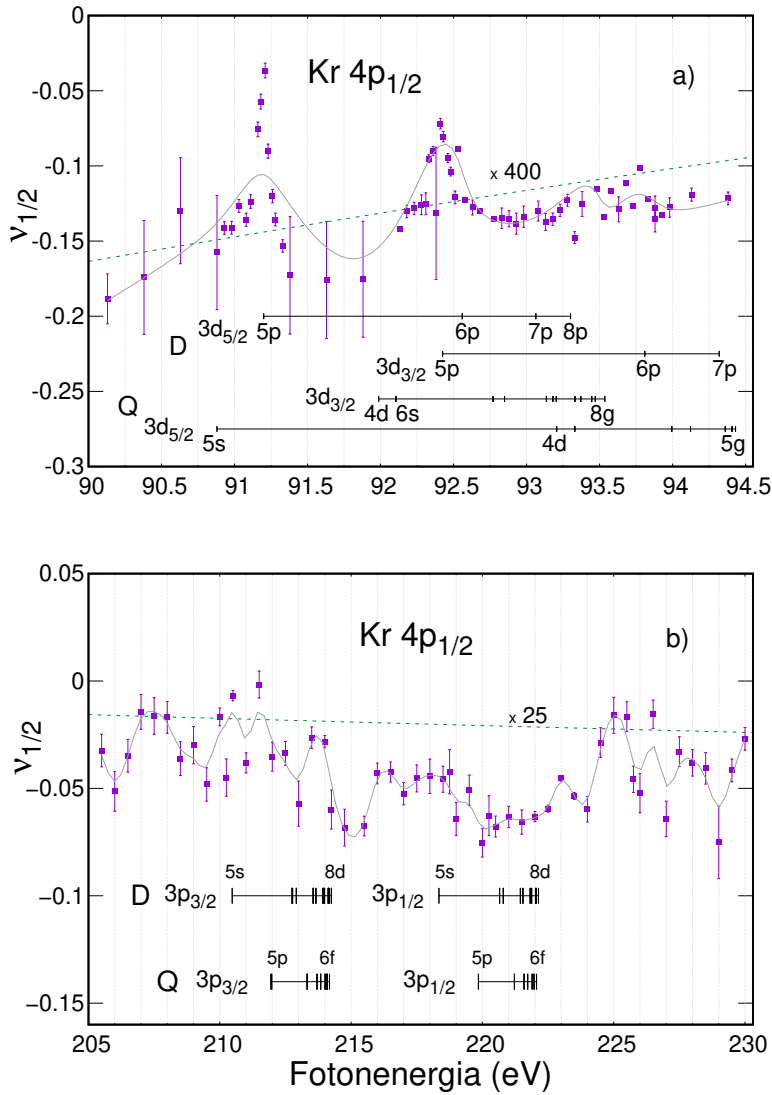


5.17. ábra. Elméleti δ és ν értékek a Kr 4p fotoionizációja esetén a $3p \rightarrow ns/md$ rezonáns gerjesztési csatornák energiatartományában, dipól gerjesztéseket figyelembe véve (lila vonal négyzetekkel). A vékony folytonos lila vonal csak a direkt ionizációs csatornát tekintő számolás eredménye. A teljes átmeneti mátrixelemből a 2.55-es egyenlettel számolt értékek fekete négyzettel vannak jelölve, az energiapozíciók pedig HF-számolásokból kapott értékek [75]. Lorentz konvolúciót alkalmaztunk. A zöld és kék vonalak spinfüggő számolások eredményei direkt fotoionizációra [28], a $4p_{1/2}$ és $4p_{3/2}$ finomszerkezetre.

A kísérleti adatokban egyszerre megfigyelhetők hegyek és völgyek, míg az elméleti anizotrópia paraméterek esetén kizárólag egyik vagy másik van jelen. Ennek oka, hogy számolásaim során egy egyszerűsített modellt használtam [9], amelyben az elektron-elektron korreláció mátrixelemét figyelmen kívül hagytam, beleértve a fázisokat és a $3p$ és a $4p$ alhéjak finomszerkezetét is. Az elektron emisszió során a fázisok nem megfelelő figyelembe vétele könnyen kizárólagos viselkedésre (csak hegy vagy csak völgy) vezethet az anizotrópia paraméterek energiafüggő viselkedésében.

Ahogy a 2. fejezetben megmutattam, az általam számolt anizotrópia paraméterek a korábbi számításokkal megegyező energiafüggést mutatnak a direkt ionizációra [28] (lásd a 3.3, 3.4 valamint a 5.16. és 5.17. ábrákat, egy kis energiaeltolástól eltekintve. A különbségek a spin-pálya kölcsönhatás figyelembe vételéből adódnak [28], míg az RRPA módszer esetén az elektron korrelációt is figyelembe veszik [85]. A kísérleti anizotrópia paramétereink mindkét spinkomponensre számbeli és viselkedésbeli eltéréseket mutatnak az elméletekhez képest. Se a korábbi számolások, se a saját eredményeim nem magyarázzák a kísérleti adatok viselkedését, rezonanciákat tartalmazó energiatartományon kívül sem. Emellett a rendelkezésre álló elméleti eredmények nem jósolnak gazdag rezonancia struktúrákat, mivel nem veszik figyelembe azokat. A kísérlet és a különféle elméleti modellek közötti különbségek a rezonáns gerjesztési csatornák figyelmen kívül hagyásával magyarázhatók, pl. a kvadrupól átmeneteknek is szerepe lehet.

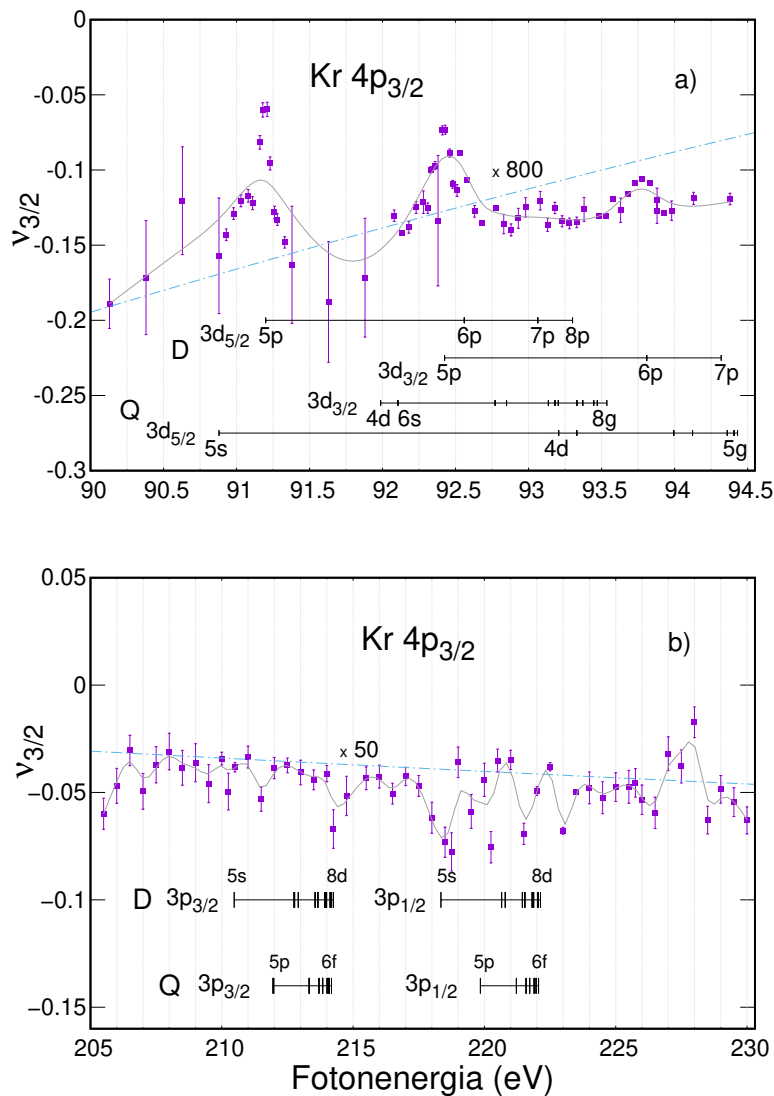
A kísérleti adatok kiértékelése és az elméleti számolás során P_4 típusú nondipól járulékot is figyelembe vettem (lásd a 5.16 egyenletet). A számolások azt jósolják, hogy az ehhez kapcsolódó ν paraméter hatása még a δ -nál is kisebb, értéke legalább egy nagyságrenddel kisebb (lásd a 5.17. c,d ábrákat). Az általam számolt ν értékek jó egyezést mutatnak a rendelkezésre álló elméleti adatokkal [28], lásd a 3.4 ábrát, viszont sokkal kisebbek a kísérletből kapott értékeknél, amelyek a 5.18 és a 5.19 ábrákon láthatók.



5.18. ábra. Kísérleti ν anizotrópia paraméter Kr $4p_{1/2}$ fotoelektronokra (lila négyzet) a $3d$ (a) és a $3p$ (b) rezonáns gerjesztések energiatartományában. A szürke vonal a szem vezetésére szolgál. Az ábrák alján a fekete vízszintes vonalak az a) ábrán [9]-ből származnak, a b) esetén a részletek a 5.14. ábra szövegben találhatóak. A zöld vonal Derevianko spin függő számolását mutatja [28].

A korábbi $3d$ gerjesztésekre vonatkozó kísérleti eredményeket is újraértékeltem, és meghatároztam a kísérleti ν paramétert. Az erre vonatkozó eredményeket a 5.18.a és a 5.19.a ábrákon tüntettem fel a $4p_{1/2}$ és $4p_{3/2}$

spinkomponensekre. Az elmélettel összehasonlítva körülbelül két nagyságrendnyi eltérés mutatkozik.

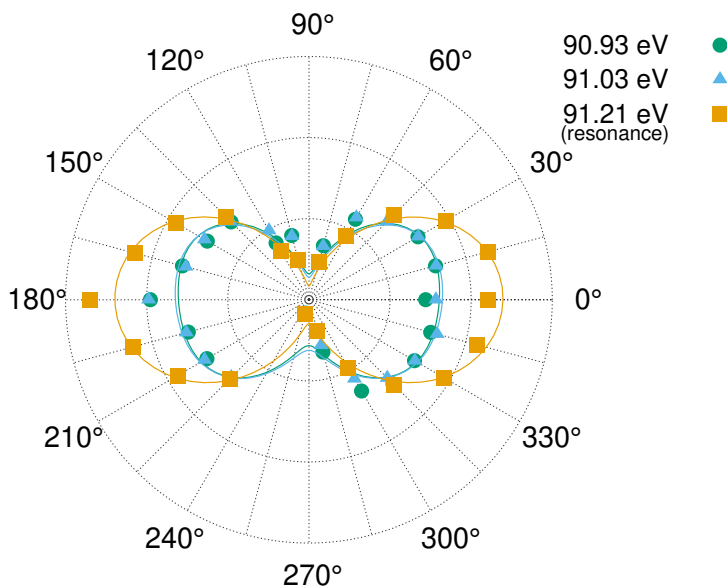


5.19. ábra. Kísérleti ν anizotrópia paraméter Kr $4p_{3/2}$ fotoelektronokra (lila négyzet) a 3d (a) és a 3p (b) rezonáns gerjesztések energiatartományában. A szürke vonal a szem vezetésére szolgál. Az ábrák alján a fekete vízszintes vonalak az a) ábrán [9]-ből származnak, a b) esetén a részletek a 5.14. ábra szövegben találhatóak. A kék vonal Derevianko spin függő számolását mutatja [28].

A $3d$ gerjesztésekre vonatkozó kísérletben a foton nyaláb energiaszélessége sokkal kisebb volt (20 meV), mint a $3p$ gerjesztéseket magában foglaló mérés során (470 meV). Így a dipól és nondipól paraméterek energiafüggésében könnyebb volt azonosítani a rezonáns folyamatokat a $3d$ gerjesztéseket magában foglaló energia tartományban.

Mind a $3p$ esetén, mind a korábbi $3d$ mérésben az elméleti jósolatoktól jelentősen eltérő kísérleti értékeket tapasztaltam, minden anizotrópia paraméter esetében. A szögeloszlások további elméleti vizsgálata szükséges a kísérleti adatok megerősítéséhez és megértéséhez. Az eredmények felhívják a figyelmet arra, hogy a nagy szögfelbontással bíró, szögfüggő kísérleti hatáskeresztmetszetek fontosak a dipól kölcsönhatást meghaladó viselkedés tanulmányozásához, és az anizotrópia paraméterek megbízható meghatározásához.

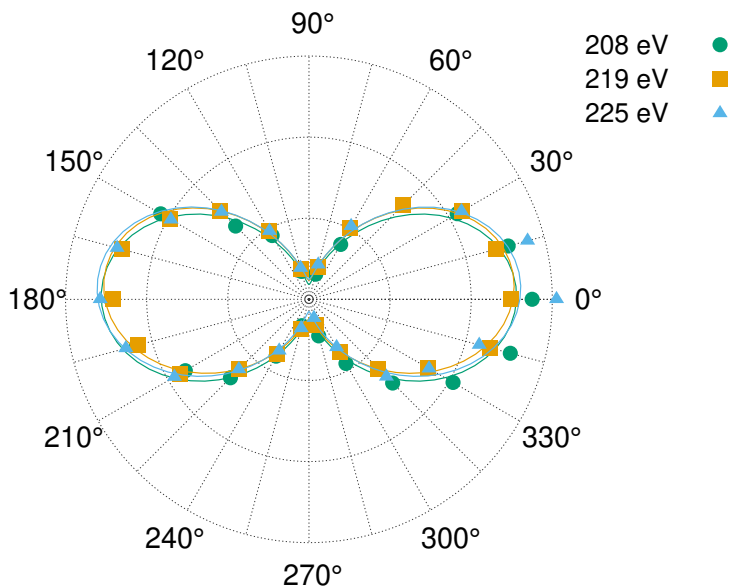
A szögeloszlásokat jellemző anizotrópia paraméterek jelentős mértékben változhatnak a foton energia függvényében. Hogy láthatóvá tegyem és kihangsúlyozzam ezeket a változásokat, összehasonlítottam a mért kísérleti PAD-okat különböző foton energiákon, amelyek a $3d$ rezonanciák környezetében a 5.20. ábrán, míg a $3p$ esetén a 5.21. ábrán láthatók.



5.20. ábra. Normalizált szögeloszlások különböző foton energiákon (szimbólum) és illesztési görbék (vonallal) a Kr $3d$ rezonánsan gerjesztett állapotainak közelében.

Annak érdekében, hogy összehasonlíthatók legyenek, minden PAD-ot

beosztottam az illesztés során kapott teljes hatáskeresztmetszettel (σ_0), normalizálva azokat. Ilyen módon, a különböző energiákon végzett mérések esetében, kiszűrtem a kísérleti körülmények okozta eltéréseket, mint például mérési idő, fotonintenzitás eltérések, stb. A Kr $3d$ esetén megfigyelhető egy erősítés 0° és 180° környezetében a kiválasztott rezonancia energián (narancs), a nem-rezonáns energiákhoz képest (zöld és kék), lásd a 5.20. ábrát. Bár a PAD alakját elsősorban a β paraméter határozza meg, de előre-hátra aszimmetria (90° és 270° közelében) is megfigyelhető, amelyet a nondipól járulékok okoznak.



5.21. ábra. Normalizált szögeloszlások különböző foton energiákon (szimbólum) és illesztési görbék (vonallal) a Kr $3p$ rezonánsan gerjesztett állapotainak közelében.

A Kr $3p$ gerjesztések esetén 220 eV-nél, ahol a legegértelműbb struktúrát látjuk a $\beta_{1/2}$ paraméterben (5.14.a ábra), a PAD (narancs) nem sokban különbözik a többi, nem-rezonáns energián tapasztalt viselkedéstől (kék és zöld).

Ennek oka, hogy a $\beta_{1/2}$ paraméter, amely meghatározza a főbb jellemzőket, csak relatíve kis mértékben változik a vizsgált energiatartományban. A 5.20 és 5.21. ábrákon bemutatott kísérleti PAD-okra jellemző anizotrópia paraméterek megtalálhatók a 5.3 és 5.4 táblázatokban.

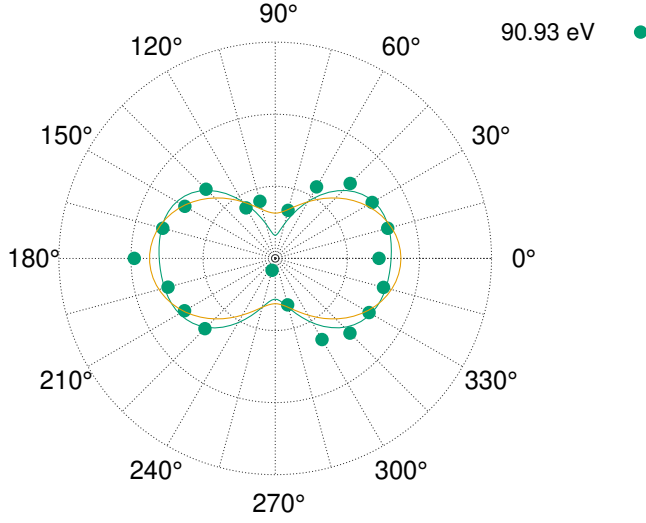
Fotonenergia (eV)	β	γ	δ	ν
90.93	0.904 ± 0.006	0.210 ± 0.01	-0.124 ± 0.001	-0.141 ± 0.004
91.03	0.911 ± 0.005	0.264 ± 0.01	-0.175 ± 0.001	-0.126 ± 0.004
91.21	1.483 ± 0.008	0.086 ± 0.015	-0.063 $\pm 10^{-4}$	-0.036 ± 0.005

5.3. táblázat. A kísérleti adatokra történt illesztéssel kapott kísérleti anizotrópia paraméterek (5.20 ábra) a Kr $3d$ rezonánsan gerjesztett állapotai közelében.

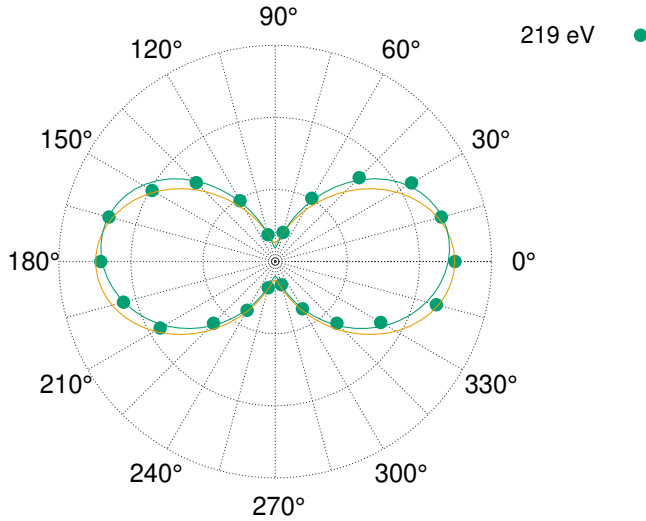
Fotonenergia (eV)	β	γ	δ	ν
208	1.559 ± 0.049	0.151 ± 0.139	-0.037 ± 0.031	-0.023 ± 0.065
219	1.516 ± 0.027	0.471 ± 0.077	-0.006 ± 0.017	-0.117 ± 0.036
225	1.602 ± 0.046	0.335 ± 0.141	0.047 ± 0.029	-0.044 ± 0.069

5.4. táblázat. A kísérleti adatokra történt illesztéssel kapott anizotrópia paraméterek (5.21 ábra) a Kr $3p$ rezonánsan gerjesztett állapotai közelében.

Kétféle illesztést elvégezve megvizsgáltam azt is, hogyan hatnak a különböző járulékok a PAD-ra: az egyik illesztést dipól közelítésben végeztem, míg a másikat a magasabb rendekkel bővített 5.16 képlet szerint. Az egyes PAD-okra meghatározott illesztések eredményei (folytonos görbék) a $3d$ esetén (90.93 eV) és a $3p$ esetén (219 eV) a 5.22. és 5.23. ábrákon láthatók.



5.22. ábra. Normált szögeloszlások (zöld pont) és illesztések dipól ($\beta_{DA}=0.743$ (narancs vonal) és magasabb rendű közelítésben (5.16-es egyenlet) $\beta=0.904$, $\gamma=0.210$, $\delta=-0.124$ és $\nu=-0.141$ (zöld vonal), 90.93 eV foton energián a Kr 3d rezonánsan gerjesztett állapotai közelében.



5.23. ábra. Normált szögeloszlások (zöld pont) és illesztések dipól ($\beta_{DA}=1.49$ (narancs vonal) és magasabb rendű közelítésben (5.16-es egyenlet) $\beta=1.516$, $\gamma=0.471$, $\delta=-0.006$ és $\nu=-0.117$ (zöld vonal), 219 eV foton energián a Kr 3p rezonánsan gerjesztett állapotai közelében.

Mindkét esetben γ járulék figyelhető meg, amely az előre-hátra aszimmetria jelenlétéért felelős. Mind a kísérleti pontok, mind az illesztett görbék tükrözik ezt a viselkedést: a $3d$ esetben a függőleges tengely menti begyűrődések eltérése, míg a $3p$ esetben a vízszintes tengely által kijelölt felső és alsó részek szimmetriától való "elhajlása" miatt látványos ez az effektus.

5.3.6. Konklúzió

Az egyedi ESA-22 elektronspektrométer jó energia- és szögfeloldási képességének köszönhetően sikerült kísérletileg meghatározni a dipól (β) és nondipól (γ , δ és ν) anizotrópia paraméterek energiafüggését a Kr $4p$ külső alhéjának spinfüggő fotoionizációjára a $3p \rightarrow ns/md$ rezonáns gerjesztéseknek megfelelő fotonenergia tartományban. Annak érdekében, hogy értelmezni tudjam a kísérleti adatokat, kidolgoztam egy elméleti modellt, amely figyelembe veszi a csatorna kölcsönhatásokat a direkt ionizációs folyamat és az autoionizáció között. A mért anizotrópia paraméterek, a mérési bizonytalanságokon belül, egészen más jellegű energiafüggést mutatnak, mint amit a rendelkezésre álló elméleti számolások jósolnak, beleértve a saját eredményeimet is. A kísérletből meghatározott ν paraméter értéke pedig sokkal nagyobb, mint azt az elméletek jósolják. A számolásom, amely csak dipól átmeneti gerjesztéseket vesz figyelembe, nem tudja magyarázni a kísérletben tapasztalt viselkedést, és mindegyik struktúrát. Meghatároztam a kvadrupól átmenetek energiáit is, de ezek segítségével sem tudtam értelmezni a kísérleti eredményeket.

Az elméleti számolásaim rezonáns struktúrákat mutatnak az anizotrópia paraméterekben a fotonenergia függvényében. Bár ezen eredmények nem adnak számot a kísérletben megfigyelt viselkedésre, de bizonyítják a csatorna kölcsönhatások szerepét. A kísérletek megmutatták, hogy a PAD-okon tapasztalt előre-hátra aszimmetria nondipól járulékok eredménye. A PAD-ok érzékenyek az anizotrópia paraméterek változásaira, így fontos a jövőbeli precíz, jó szögérzékeléssel rendelkező mérések végzése ezek pontos meghatározásához. Így a különböző elméleti eredményekkel összehasonlítva lehetőség nyílik azok fejlesztésére, és fontos tanulságok levonására. Jelenleg a kísérleti berendezésünk továbbfejlesztése folyik, amely során a CEM-koszorút egy nagyméretű helyzetérzékeny MCP detektorral váltjuk ki. Ezzel a fejlesztéssel a fotoelektronok szögeloszlását gyakorlatilag folytonosan mérhetjük, nem leszünk szögcsatornákra korlátozva.

6. fejezet

Összefoglalás

Az atomi és molekuláris elektronfolyamatok vizsgálata mind a kísérletek, mind az elméletek szempontjából nagy jelentőséggel bír, a különböző módon kapott eredmények összehasonlítása a jelenségek jobb megértését segíti. Így igazolhatóvá vagy épp cáfolhatóvá válnak az alkalmazott modellek, felismerhetjük az elméleti közelítések hibáit és a jövőbeli kísérletek lehetséges irányait. Doktori dolgozatomban kétszeresen differenciált, az emittált elektron energiája és kirepülési szöge szerinti, hatáskeresztmetszet mérésekkel és elméleti számolásaimmal kapcsolatos eredményeimet ismertettem.

Az általam használt elektronspektrométer Atomkiban történt fejlesztésében folyamatában aktívan részt vettem. Argon gáz elektronokkal való rugalmas és rugalmatlan ütközési folyamatainak vizsgálatával meghatároztam és alaposan megismertem az elektron optikai rendszert jellemző paramétereket. A gerjesztő elektron forrást a detektálási síkra és az egyébként alkalmazható más gerjesztő források irányára merőlegesen helyeztük el. Így lehetővé vált a rendszer kalibrálása és működésének folyamatos nyomon követése külső forrásokkal végzett kísérletekkel egy időben is, az aktuálisan vizsgált folyamattól függetlenül. Ez jelentősen növelte a megbízhatóságot időigényes mérések végzése esetén.

A detektált elektronok hosszú utat tesznek meg a vákuumkamrában az ütközési térfogattól kezdve, különböző elektromos terek hatására réseken keresztül áthaladva a detektorig. A szimulációk alapján megtervezett ideális geometria, a mechanikai pontatlanságok és az így kialakuló, az ideálistól eltérő terek miatt a spektrométer elektron átviteli tulajdonságai módosulnak. Éppen ezért egyik célkitűzésünk volt, hogy a kísérleti eredmények alapján meghatározzuk a spektrométer jellemző valódi átviteli függvényt, amelynek meghatározásában a detektorok spektrométer tengelye körüli forgatásának is fontos szerepe volt.

A fejlesztések során beépített CEM-koszorú vákuumkörülmények között,

automatizált módon forgatható, amely lehetőséget ad az egyes detektorok viselkedésének, karakterisztikájának jellemzésére. Ez olyan információ, amely nem áll rendelkezésre semmilyen forrásból. Az egyéni eltérésekről, amelyek a gyártási folyamatok vagy a környezeti hatások következményei, semmit sem tudunk, csupán egy általános információ érhető el az adott típusú detektorról. Az ESA-22 spektrométer nemcsak energia, hanem szög szerinti információkat is gyűjt a vizsgált folyamatról, így az eredmények szempontjából kritikus fontossággal bír a detektorok megbízhatósága. Az általunk kidolgozott módszerrel sikerült részletes adatokat nyerni a kísérletekben használt CEM detektorokról. Meghatároztuk a detektorok relatív hatásfokait és az elektron energiától függő detektálási görbéjüket is. Ezen vizsgálat megmutatta, hogy jelentős különbségek vannak a külsőleg teljesen megegyező detektorok hatásfokaiban, miközben az energiafüggő viselkedésük közel azonos.

A németországi PTB-val közös munka során proton nyalábbal végeztünk ionizációs abszolút hatáskeresztmetszetekre vonatkozó kísérleteket. Az irodalomban elérhető adatokkal való összehasonlítás során jó egyezést tapasztaltunk, ami igazolta a megbízható kalibrációra tett erőfeszítéseink sikerét, továbbá méréseinkkel sikerült a rendelkezésre álló adatok elérhetőségét kiterjeszteniük magasabb elektron energiákra is.

Az ionizáció folyamata az elektromágneses sugárzás hatására is bekövetkezhet, amelynek megértése nemcsak az alapvető fizikai folyamatok, hanem a biológia szempontjából is kiemelt fontossággal bír. Az élő szervezeteket folyamatos, különböző természetes és mesterséges forrásokból származó sugárzás éri, így a kutatásoknak érdemben foglalkozniuk kell ezen hatások várható következményeivel. Ez motivált bennünket az úgynevezett tetrahidrofurán molekula VUV foton gerjesztés hatására bekövetkező ionizációjának vizsgálatára az általunk fejlesztett elektronspektrométerrel. A THF molekula a DNS vázában található dezoxiribóz analógja, a kísérletek szempontjából pedig könnyen hozzáférhető és kezelhető. Célunk a THF molekulából kilépő fotoelektronok energia- és szögeloszlásának mérése volt, utóbbi vizsgálatára tudomásunk szerint korábban még nem irányult kísérleti kutatás. Egy közel 10 eV-es elektron energia tartományban végeztünk méréseket, amelynek előkészítésében, kivitelezésében és a kísérleti eredmények elemzésében is részt vettem. A Dr. Gulyás László elméleti számolásai alapján meghatározott kötési energiák segítségével azonosítottuk az energia spektrumban megjelenő szerkezeteket, valamint összehasonlítottuk korábbi irodalmi eredményekkel. Az összehasonlítás rámutatott arra is, hogy az eltérő csoportok által végzett mérések jelentős intenzitás és alakbeli különbségekkel rendelkeznek. Néhány energiasáv esetében, a mért szögeloszlások elemzésével, meghatároztuk a β anizotrópia paramétert, amely alacsonyabb energiákon jó egyezést mutatott

az elméleti jóslattal.

A fotoionizáció során kirepülő elektronok szögeloszlása az alap kutatások számára is érdekes információt hordoz, így az atomi rendszerek vizsgálata nem hanyagolható el. Az elmúlt években Dr. Ricz Sándor és munkatársai szinkrotron nagyberendezések mellett a fotoelektronok szögeloszlásaira jellemző anizotrópia paraméterek energiafüggését tanulmányozták. Az egyik fontos eredményük a gerjesztési csatornák megnyílása által okozott rezonancia jellegű viselkedésre vonatkozó megfigyelésük volt, amelynek oka a direkt ionizáció és a gerjesztést követő relaxáció között létrejövő csatorna kölcsönhatás. A PhD munkám során kriptonra vonatkozó korábbi mérési sorozatuk kiértékelését és elemzését végeztem el, valamint továbbfejlesztettem a folyamat leírására alkalmazott korábbi modelljüket. A kísérleti szögeloszlásokra a dipól közelítésen túli járulékokat figyelembe vevő elméleti görbét illesztettem, amelyből különböző anizotrópia paraméterek értékét határoztam meg. Bár a kísérlet során alkalmazott fotonnyaláb energiaszélessége viszonylag nagy volt, sikerült megfigyelni néhány gerjesztéshez köthető struktúrát a paraméterek energiafüggő viselkedésében. A vizsgált foton energia tartományban (205-230 eV) a nondipól járulékok meghatározása korábban nem történt meg, a nondipól viselkedésre vonatkozó kísérleti eredmények irodalma pedig máig szűkösen mondható.

A kísérleti eredmények jobb megértéséhez egy olyan Fortran programot készítettem, amely a kétszeresen differenciált hatáskeresztmetszetek meghatározására képes, tetszőleges atom esetében. A számolások során figyelembe vettem a leggyakrabban használt dipól járulékon kívül a kvadrupól és az oktapól tagokat is. Az eredményeim ellenőrzése céljából összehasonlítottam a program segítségével meghatározott paramétereket korábban közölt elméleti számolásokkal. Emellett figyelembe vettem dipól típusú gerjesztéseket is. A számolások igazolták, hogy a direkt ionizáció és a gerjesztést követő relaxáció folyamata közötti interferencia hatással van a fotoelektronok szögeloszlására.

A mérésekből meghatározott anizotrópia paraméterek energiafüggése egészen más viselkedést mutatott, mint az elméleti jóslatok, aminek több oka is lehet: az alkalmazott független részecske modell érvényét veszti, és/vagy más típusú gerjesztések (pl. kvadrupól vagy kételektronos gerjesztések) is hatással vannak a szögeloszlásokra. A külső héjak fotoionizációjának leírására alkalmazott modell segítségével a kísérleti megfigyelések jól értelmezhetőnek bizonyultak, a mostani belső héj fotoionizáció leírására viszont nem túl sikeres. Mindez azt mutatja, hogy pontosabb modellekre van szükség ezen folyamatok megértésére.

7. fejezet

Summary

The study of electron processes in atomic and molecular systems is important both from theoretical and experimental point of view, since by comparing the different types of results we can deepen our understanding on the underlying physics. It helps us to verify or reject certain models, or can highlight the weakness of our theoretical approximations and give ideas for future experimental directions. During my PhD work I studied double differential cross sections, by energy and angle resolved photoelectron spectroscopy.

I took part in the development of the electron spectrometer used in our experiments at Atomki. I used the elastic and non-elastic electron scattering process for Ar gas target to determine the transmission and detection characteristics of the electron optic system. An electron gun was placed inside the vacuum chamber perpendicular to the detection plane and the direction of other possible sources. This makes it possible to calibrate and to continuously monitor the system during the measurement of different processes induced by another source. In this way we increased the overall reliability for long, time-consuming experiments.

The electrons' relatively long trajectory is obstructed with different slits inside the vacuum chamber and is influenced by the electrostatic field, eventually reaching the detectors. The electron transport properties of the different parts of the spectrometer can vary as the electric field will be different from the ideal one for various reasons e.g. the geometry is designed through simulation, effects of the inaccurate mechanical realisation of the electrodes. For this reason one of our aims was to determine the electron transmission function of the experimental setup through experiments in which we rotated the detectors around the spectrometer axis.

The CEM detector holder was designed to be rotatable under UHV vacuum conditions, which makes it possible to characterize each detector. This

information is not available from any sources. The individual differences of the detectors, which are the result of the manufacturing process and the environmental effects are unknown, only the general properties are available. The ESA-22 spectrometer is capable of collecting energy- and angle resolved information on the observed process, thus the reliability of the detectors is crucial for the experiments and in the evaluation of the data. We developed a method that can extract detailed information from the measurements about the CEMs. We determined the relative detection efficiency of the individual detectors and their energy dependent efficiency function. While their outer appearance is the same, the comparison of the different CEMs showed large differences between their efficiencies. The energy dependent behaviour was determined to be similar.

In a collaboration with the National Metrology Institute (PTB) in Germany we measured the double differential cross sections for ionization in the collision process of protons and Ar gas. We compared our results with the previous experiments available in the literature and found good/excellent agreement which supports the applicability of our calibration method. Through our measurements we also extended the available data to higher electron energies.

The importance of ionization caused by electromagnetic radiation is not limited to the understanding of the basic processes, but it is significant for biology as well. Living organisms are continuously affected by radiation originating from natural and artificial sources, thus scientific research has a responsibility to study the possible effects. With this in mind we turned our attention to the VUV photoionization of the tetrahydrofuran molecule (THF) which we can study with our experimental setup. The reason for choosing the THF molecule is that it is an analogue of the deoxyribose found in the DNA backbone while it is also commercially accessible and easy to handle in experiments. Our aim was to measure the energy- and angle resolved photoelectron distribution of the THF molecule which has not been studied previously as far as we know. During the measurement a 10 eV photoelectron kinetic energy range was measured. I took part in the preparation of the experiment and in the evaluation of the results. The binding energies calculated by László Gulyás were used to identify the structures observed in the electron spectra. We also compared our results with previous experimental data which showed significant differences between the various measurements. The comparison highlights the differences in the intensities and the energy dependent shapes among the various groups. For a few energy bands we determined the β anisotropy parameter and found good agreement with the theoretical predictions at lower kinetic energies.

The angular distributions of the emitted electrons after photoionization

hold valuable information about the processes, thus the study of atomic systems cannot be neglected for a better understanding.

Previously Dr. Sándor Ricz and his colleagues measured the photon energy dependent behaviour of the angular distributions, characterized by the anisotropy parameters, employing synchrotron sources for photoionization studies. One of their important findings was the observation of resonant behaviour due to the opening of excitation channels. This is the result of the channel interaction between the direct ionization and the excitation-relaxation pathways. In my PhD work I evaluated and analyzed the results of one of their earlier experimental data related to the photoionization of Krypton. I made calculations improving their theoretical model, and I fitted the experimental data with an angle dependent theoretical function which included nondipole contributions to determine the anisotropy parameters characterizing the angular distributions. During the experiment the photon energy bandwidth was large compared to the expected resonances, but some structures were still visible in the energy dependence of the parameters. None of the previous experiments measured nondipole parameters in the studied photon energy range (205-230 eV) and experimental results beyond the dipole approximation are not common even nowadays in the literature.

For a better understanding of the experimental results I made a Fortran program, which can calculate double differential photoionization cross sections for an arbitrary atom. The calculations included the dipole, the quadrupole and the octupole contributions for photoionization. To validate my results I compared the calculated values with previous theoretical studies and found good agreement. I also included dipole type excitations and the results supported that the interference effects between different processes affect the angular distributions. The anisotropy parameters determined from the measurements showed very different energy dependence compared to the theoretical predictions. Some possible reasons for the discrepancy is the breakdown of the independent particle model used here, or other excitations (quadrupole transitions, two electron excitations) which are not included in the calculations but can affect the angular distributions. The model used to describe the photoionization of the outer shells showed qualitative agreement with the experimental observations, but it is not capable to describe the photoionization of inner shells. This highlights the need for better models to understand the underlying processes.

8. fejezet

Köszönetnyilvánítás

Elsőként köszönettel tartozom a témavezetőimnek, Dr. Orbán Andreának és Dr. Ricz Sándornak. Az eltelt évek alatt nyújtott szakmai és emberi támogatásuk nélkülözhetetlen volt ahhoz, hogy sikeresen befejezzem a doktori munkámat és az ezt összefoglaló disszertációm. Emellett beszélgetések és sok közös munka által szélesítették a látókörömet és olyan tapasztalatokhoz jutottam, amelyek a jövőben is segítenek majd helytállni, bármely területen is folytassam pályámat. Csak remélhetem, hogy Sándor több évtizedes, a fizika iránt lelkesedő kísérleti szemléletéből egy kevés rám is ragadt. Továbbá köszönöm Andrea fáradhatatlan türelmét és folytonos ösztönzését, amelyhez fogható hozzáállással csak igen kevesen rendelkeznek.

Az Atomi Ütközések Labor munkatársainak is sokat köszönhetek, akikhez mindig fordulhattam a kérdéseimmel, név szerint kiemelve Dr. Kövér Ákos, Dr. Varga Dezső és Dr. Gulyás László segítségét.

Köszönöm a társszerzőimnek a közös munkát és a hosszú, tartalmas diszkussziókat.

Továbbá szeretném megköszönni Dr. Sohler Dóra segítségét, aki a doktoranduszok útját már sok éve a háttérből egyengeti, és akihez mindig lehetett egy újabb kérdésem.

Köszönöm a családom, valamint a barátok és ismerősök támogatását és biztatását, amelyekre minden nap számíthattam, a nehézségek ellenére is.

Irodalomjegyzék

- [1] M. Saleem. *Quantum Mechanics*. IOP Publishing, Bristol, UK, 2015.
- [2] M. Inokuti and S. T. Manson. Cross sections for inelastic scattering of electrons by atoms - selected topics related to electron microscopy. <https://www.osti.gov/servlets/purl/6369744>.
- [3] Brian Harold Bransden and Charles Jean Joachain. *Physics of atoms and molecules*. Longman Scientific & Technical, 1979.
- [4] O. Hemmers, R. Guillemin, E. P. Kanter, B. Krässig, D. W. Lindle, S. H. Southworth, R. Wehlitz, J. Baker, A. Hudson, M. Lotrakul, D. Rolles, W. C. Stolte, I. C. Tran, A. Wolska, S. W. Yu, M. Ya. Amusia, K. T. Cheng, L. V. Chernysheva, W. R. Johnson, and S. T. Manson. Dramatic nondipole effects in low-energy photoionization: Experimental and theoretical study of xe 5s. *Phys. Rev. Lett.*, 91:053002, 2003.
- [5] O. Hemmers, R. Guillemin, and D. W. Lindle. Nondipole effects in soft x-ray photoemission. *Radiation Physics and Chemistry, Review*, 70(1): 123–147, 2004.
- [6] A. Derevianko, O. Hemmers, S. Oblad, P. Glans, H. Wang, S. B. Whitfield, R. Wehlitz, I. A. Sellin, W. R. Johnson, and D. W. Lindle. Electric-octupole and pure-electric-quadrupole effects in soft-x-ray photoemission. *Phys. Rev. Lett.*, 84(10):2116, 2000.
- [7] S. Ricz, R. Sankari, Á. Kövér, M. Jurvansuu, D. Varga, J. Nikkinen, T. Ricsóka, H. Aksela, and S. Aksela. Strong nondipole effect created by multielectron correlation in 5s photoionization of xenon. *Phys. Rev. A*, 67:012712, 2003.
- [8] S. Ricz, J. Nikkinen, R. Sankari, T. Ricsóka, Á. Kövér, D. Varga, S. Fritzsche, H. Aksela, and S. Aksela. Interference effects in the angular distribution of ar 3p photoelectrons across the $2p \rightarrow ns/md$ resonances. *Phys. Rev. A*, 72:014701, 2005.

- [9] S. Ricz, T. Ricsóka, K. Holste, A. Borovik Jr, D. Bernhardt, S. Schippers, Á. Kövér, D. Varga, and A. Müller. Interference effect in the dipole and nondipole anisotropy parameters of the Kr 4p photoelectrons in the vicinity of the $\text{Kr}(3d)^{-1} \rightarrow np$ resonant excitations. *Phys. Rev. A*, 81:043416, 2010.
- [10] T. Ricsóka. *Magasabb rendű folyamatok foton- és töltött részecske-atom ütközésekben*. Egyetemi doktori (PhD) értekezés, Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolája, 2007.
- [11] H. A. Bethe and E. E. Salpeter. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*. Springer-Verlag, Berlin, 1957.
- [12] H. K. Tseng, R. H. Pratt, S. Yu, and A. Ron. Photoelectron angular distributions. *Phys. Rev. A*, 17:1061, 1978.
- [13] N. L. S. Martin, D. B. Thompson, R. P. Bauman, C. D. Caldwell, M. O. Krause, S. P. Frigo, and M. Wilson. Electric-dipole–quadrupole interference of overlapping autoionizing levels in photoelectron energy spectra. *Phys. Rev. Lett.*, 81:1199–1202, 1998.
- [14] B. Krässig, M. Jung, D. S. Gemmell, E. P. Kanter, T. LeBrun, S. H. Southworth, and L. Young. Nondipolar asymmetries of photoelectron angular distributions. *Phys. Rev. Lett.*, 75:4736, 1995.
- [15] G. B. Pradhan, J. Jose, P. C. Deshmukh, L. A. LaJohn, R. H. Pratt, and S. T. Manson. Cooper minima: a window on nondipole photoionization at low energy. *J. Phys. B*, 44:201001, 2011.
- [16] S B Whitfield, R Wehlitz, H R Varma, T Banerjee, P C Deshmukh, and S T Manson. Resonance-induced deviations of β from 2.0 for rare gas s-subshell photoionization. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(21):L335–L343, oct 2006. doi: 10.1088/0953-4075/39/21/101. URL <https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/21/101>.
- [17] A. D. Shiner, B. E. Schmidt, C. Trallero-Herrero, J.-C. Kieffer, P. B. Corkum, F. Légaré, and D. M. Villeneuve. Observation of cooper minimum in krypton using high harmonic spectroscopy. *J. Phys. B*, 45:074010, 2012.
- [18] Jan Rothhardt, Steffen Hädrich, Stefan Demmler, Manuel Krebs, Stephan Fritzsche, Jens Limpert, and Andreas Tünnermann. Enhancing the macroscopic yield of narrow-band high-order harmonic generation by fano resonances. *Phys. Rev. Lett.*, 112:233002, Jun 2014.

- [19] E. S. Toma, Ph. Antoine, A. de Bohan, and H. G. Muller. Resonance-enhanced high-harmonic generation. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32(24):5843–5852, dec 1999.
- [20] K. Holste, A. Borovik Jr., T. Buhr, S. Ricz, Á. Kövér, D. Bernhardt, S. Schippers, and D. Varga A. Müller. Electric octupole contribution to the angular distribution of the krypton 4p photoelectrons. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 488:022041, 2014.
- [21] J. W. Cooper. Photoelectron-angular-distribution parameters for rare-gas subshells. *Phys. Rev. A*, 47:1841, 1993.
- [22] W. Mehlhorn. *Electron Spectrometry of Auger and Autoionizing States: Experiment and Theory*. University of Freiburg, Germany, 1978.
- [23] W. R. Johnson and K. T. Cheng. Strong nondipole effects in low-energy photoionization of the 5s and 5p subshells of xenon. *Phys. Rev. A*, 63:022504, 2001.
- [24] Mark D. Pauli. Hartree-fock-slater self-consistent atomic field program. 2000. URL <https://atom-molecule-algerien1970.blogspot.com/2019/01/herman-skillman-program-code-hermsk.html>. University of Wisconsin.
- [25] Douglas Rayner Hartree. *The calculation of atomic structures*. John Wiley and Sons, Inc., 1957.
- [26] Jesús Vigo-Aguiar and Higinio Ramos. A variable-step numerov method for the numerical solution of the schrödinger equation. *Journal of Mathematical Chemistry*, 37(3):255–262, 2005.
- [27] S. T. Manson. Dependence of the phase shift on energy and atomic number for electron scattering by atomic fields. *Phys. Rev.*, 182(1), 1969.
- [28] A. Derevianko, W. R. Johnson, and K. T. Cheng. Non-dipole effects in photoelectron angular distributions for rare gas atoms. *Data Nucl. Data Tables*, 73:153, 1999.
- [29] R.D. Cowan, "Theory of Atomic Spectra", (University of California Press, Berkely, 1981); The collisional excitation code is based on the method of Mann: J.B. Mann, At. Dat. Nuc. Data Tables, Vol. 29, pg. 407, (1983).
- [30] A. Kramida. Cowan code: 50 years of growing impact on atomic physics. *Atoms*, 7(64):1, 2019.

- [31] Bastian Holst. Undulator-prinzip. <https://en.wikipedia.org/wiki/Undulator>, 2005.
- [32] Á. Kövér, S. Ricz, and B. Paripás. Efficiency calibration of a cylindrical mirror electron spectrometer. *ATOMKI Közlemények*, 22:23, 1980.
- [33] B. Paripás, Á. Kövér, and S. Ricz. Measurement of the efficiency of an electron spectrometer. *ATOMKI Közlemények*, 22:83, 1980.
- [34] J. S. Risley. Design parameters for the cylindrical mirror energy analyzer. *Rev. Sci. Instrum.*, 43(1), 1972.
- [35] D. Varga. *Instrumentális kutatások és fejlesztések mag- és elektron-spektroszkópiai vizsgálatokra*. Kandidátusi Értekezés, 1979.
- [36] D. Varga, I. Kádár, S. Ricz, J. Végh, Á. Kövér, B. Sulik, and D. Berényi. A spherical mirror-double cylindrical mirror electron spectrometer for simultaneous energy and angular distribution measurements: design, construction and experiences. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 313:163, 1992.
- [37] S. Ricz, Á. Kövér, M. Jurvansuu, D. Varga, J. Molnár, and S. Aksela. High-resolution photoelectron–Auger-electron coincidence study for the L_{23} - $M_{23}M_{23}$ transitions of argon. *Phys. Rev. A*, 65:042707, 2002.
- [38] Levente Ábrók, Tícia Buhr, Ákos Kövér, Róbert Balog, Dávid Hatvani, Péter Herczku, Sándor Kovács, and Sándor Ricz. A method for intensity calibration of an electron spectrometer with multi-angle detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 369:24 – 28, 2016. ISSN 0168-583X. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.10.037>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X15010447>. Photon and fast Ion induced Processes in Atoms, Molecules and Nanostructures (PIPAMON).
- [39] S. K. Srivastava, H. Chutjian, and S. Trajmar. Absolute elastic differential electron scattering cross sections in the intermediate energy region. I. H_2 . *J. Chem. Phys.*, 63:2659, 1975.
- [40] S. Ricz, T. Buhr, Á. Kövér, K. Holste, Jr. A. Borovik, S. Schippers, D. Varga, and A. Müller. Experimental investigation of left-right asymmetry in photon-atom interaction. *Phys. Rev. A*, 90:013410, 2014.
- [41] S. Ricz, T. Ricsóka, K. Holste, Jr. A. Borovik, D. Bernhardt, S. Schippers, Á. Kövér, D. Varga, and A. Müller. *Phys. Rev. A*, 81:043416, 2010.

- [42] S. Ricz, J. Nikkinen, R. Sankari, T. Ricsóka, Á. Kövér, D. Varga, S. Fritzsche, H. Aksela, and S. Aksela. Interference effects in the angular distribution of ar 3p photoelectrons across the $2p \rightarrow ns/md$ resonances. *Phys. Rev. A*, 72:014701, 2005.
- [43] A. Jablonski, F. Salvat, and C. J. Powell. *Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database - Version 3.2*, 2010.
- [44] M. E. Rudd, L. H. Toburen, and N. Stolterfoht. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 23:405–442, 1979.
- [45] Michael A. Huels, Ina Hahndorf, Eugen Illenberger, and Léon Sanche. Resonant dissociation of dna bases by subionization electrons. *Journal of Chemical Physics*, 108(4):1309–1312, jan 1998. ISSN 00219606. doi: 10.1063/1.475503. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.475503>.
- [46] G. Hanel, B. Gstir, S. Denifl, P. Scheier, M. Probst, B. Farizon, M. Farizon, E. Illenberger, and T. D. Märk. Electron Attachment to Uracil: Effective Destruction at Subexcitation Energies. *Physical Review Letters*, 90(18):4, may 2003. ISSN 10797114. doi: 10.1103/PhysRevLett.90.188104. URL <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.90.188104>.
- [47] M. Takeshita, C. N. Chang, F. Johnson, S. Will, and A. P. Grollman. Oligodeoxynucleotides containing synthetic abasic sites. Model substrates for DNA polymerases and apurinic/apyrimidinic endonucleases. *Journal of Biological Chemistry*, 262(21):10171–10179, jul 1987. ISSN 00219258. doi: 10.1016/S0021-9258(18)61093-2. URL <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/2440861/>.
- [48] Stefano Tonzani and Chris H. Greene. Radiation damage to dna: Electron scattering from the backbone subunits. *The Journal of Chemical Physics*, 125(9):094504, 2006. doi: 10.1063/1.2333455. URL <https://doi.org/10.1063/1.2333455>.
- [49] Ewa Erdmann, Marie-Christine Bacchus-Montabonel, and Marta Łabuda. Modelling charge transfer processes in $c2+$ -tetrahydrofuran collision for ion-induced radiation damage in dna building blocks. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:19722–19732, 2017. doi: 10.1039/C7CP02100C. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP02100C>.
- [50] Sherbrooke University. Dna and sub-units. <https://slideplayer.com/slide/5355452/>.

- [51] Antonio Zecca, Chiara Perazzolli, and Michael J. Brunger. Positron and electron scattering from tetrahydrofuran. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38(13):2079–2086, jul 2005. ISSN 09534075. doi: 10.1088/0953-4075/38/13/002. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-4075/38/13/002https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-4075/38/13/002/meta>.
- [52] M. Allan. Absolute angle-differential elastic and vibrational excitation cross sections for electron collisions with tetrahydrofuran. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 40(17):3531–3544, 2007. URL <http://stacks.iop.org/0953-4075/40/i=17/a=020>.
- [53] C. J. Colyer, S. M. Bellm, B. Lohmann, G. F. Hanne, O. Al-Hagan, D. H. Madison, and C. G. Ning. Dynamical (e, 2e) studies using tetrahydrofuran as a dna analog. *The Journal of Chemical Physics*, 133(12):124302, 2010. doi: 10.1063/1.3491030. URL <https://doi.org/10.1063/1.3491030>.
- [54] Marcin Dampe, Ireneusz Linert, Aleksandar R. Milosavljević, and Mariusz Zubek. Vibrational excitation of tetrahydrofuran by electron impact in the low energy range. *Chemical Physics Letters*, 443(1):17 – 21, 2007. ISSN 0009-2614. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.06.048>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261407007968>.
- [55] Marcin Dampe, Ewelina Szymańska, Brygida Mielewska, and Mariusz Zubek. Ionization and ionic fragmentation of tetrahydrofuran molecules by electron collisions. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44(5):055206, 2011. URL <http://stacks.iop.org/0953-4075/44/i=5/a=055206>.
- [56] T. P. T. Do, M. Leung, M. Fuss, G. Garcia, F. Blanco, K. Ratnavelu, and M. J. Brunger. Excitation of electronic states in tetrahydrofuran by electron impact. *The Journal of Chemical Physics*, 134(14):144302, 2011. doi: 10.1063/1.3575454. URL <https://doi.org/10.1063/1.3575454>.
- [57] D. Duflot, J.-P. Flament, A. Giuliani, J. Heinesch, and M.-J. Hubin-Franskin. Ab initio and experimental study of the k-shell spectra of 2,5-dihydrofuran. *Chemical Physics*, 310(1):67 – 75, 2005. ISSN 0301-0104. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2004.10.007>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010404005695>.

- [58] Denis Duflot, Jean-Pierre Flament, Jacques Heinesch, and Marie-Jeanne Hubin-Franskin. The k-shell spectra of tetrahydrofuran studied by electron energy loss spectroscopy and abinitio calculations. *Chemical Physics Letters*, 495(1):27 – 32, 2010. ISSN 0009-2614. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.06.058>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261410008675>.
- [59] M. Fuss, A. Muñoz, J. C. Oller, F. Blanco, D. Almeida, P. Limão Vieira, T. P. D. Do, M. J. Brunger, and G. García. Electron-scattering cross sections for collisions with tetrahydrofuran from 50 to 5000 ev. *Phys. Rev. A*, 80:052709, Nov 2009. doi: 10.1103/PhysRevA.80.052709. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.80.052709>.
- [60] D.B. Jones, J.D. Builth-Williams, S.M. Bellm, L. Chiari, H. Chaluvadi, D.H. Madison, C.G. Ning, B. Lohmann, O. Ingólfsson, and M.J. Brunger. Dynamical (e,2e) investigations of tetrahydrofuran and tetrahydrofurfuryl alcohol as dna analogues. *Chemical Physics Letters*, 572:32 – 37, 2013. ISSN 0009-2614. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.04.028>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261413004958>.
- [61] C. G. Ning, Y. R. Huang, S. F. Zhang, J. K. Deng, K. Liu, Z. H. Luo, and F. Wang. Experimental and theoretical electron momentum spectroscopic study of the valence electronic structure of tetrahydrofuran under pseudorotation. *The journal of physical chemistry. A*, 112: 11078–87, Nov 2008.
- [62] Marcin Dampc, Brygida Mielewska, Michele R.F. Siggel-King, George C. King, and Mariusz Zubek. Threshold photoelectron spectra of tetrahydrofuran over the energy range 9-29 ev. *Chemical Physics*, 359(1):77 – 81, 2009. ISSN 0301-0104. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.03.009>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010409000901>.
- [63] A. Giuliani, P. Limão-Vieira, D. Duflot, A. R. Milosavljevic, B. P. Marinkovic, S. V. Hoffmann, N. Mason, J. Delwiche, and M.-J. Hubin-Franskin. Electronic states of neutral and ionized tetrahydrofuran studied by vuv spectroscopy and ab initio calculations. *The European Physical Journal D*, 51(1):97–108, Jan 2009. ISSN 1434-6079. doi: 10.1140/epjd/e2008-00154-7. URL <https://doi.org/10.1140/epjd/e2008-00154-7>.
- [64] M. G. P. Homem, P. Iza, L. S. Farenzena, R. L. Cavasso-Filho, M. T. Lee, and I. Iga. Cross-section measurements of photoabsorption and io-

nization quantum yields for tetrahydrofuran in the vacuum-ultraviolet energy range. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 42(23):235204, 2009. URL <http://stacks.iop.org/0953-4075/42/i=23/a=235204>.

- [65] Paul M. Mayer, Martyn F. Guest, Louise Cooper, Larisa G. Shpinkova, Emma E. Rennie, David M. P. Holland, and David A. Shaw. Does tetrahydrofuran ring open upon ionization and dissociation? a tpes and tpepico investigation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(41):10923–10932, 2009. doi: 10.1021/jp906440p. URL <https://doi.org/10.1021/jp906440p>. PMID: 19775111.
- [66] S. H. Reza Shojaei, Filippo Morini, and Michael S. Deleuze. Photoelectron and electron momentum spectroscopy of tetrahydrofuran from a molecular dynamical perspective. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(9):1918–1929, 2013. doi: 10.1021/jp310722a. URL <https://doi.org/10.1021/jp310722a>. PMID: 23387306.
- [67] Ryan M. Young, Margaret A. Yandell, Markus Niemeyer, and Daniel M. Neumark. Photoelectron imaging of tetrahydrofuran cluster anions $(thf)_n^-$ ($1 \leq n \leq 100$). *The Journal of Chemical Physics*, 133(15):154312, 2010. doi: 10.1063/1.3489686. URL <https://doi.org/10.1063/1.3489686>.
- [68] Badia Boudaïffa, Pierre Cloutier, Darel Hunting, Michael A. Huels, and Léon Sanche. Resonant formation of dna strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. *Science*, 287(5458):1658–1660, 2000. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.287.5458.1658. URL <http://science.sciencemag.org/content/287/5458/1658>.
- [69] Beniamino Cadioli, Enzo Gallinella, Christian Coulombeau, Hervé Jobic, and Gaston Berthier. Geometric structure and vibrational spectrum of tetrahydrofuran. *Journal of Physical Chemistry*, 97(30):7844–7856, 1993. ISSN 00223654. doi: 10.1021/j100132a010. URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100132a010>.
- [70] Víctor Rayón and Jose Sordo. Pseudorotation motion in tetrahydrofuran: An ab initio study. *The Journal of chemical physics*, 122:204303, 06 2005. doi: 10.1063/1.1899123.
- [71] Tiecheng Yang, Guolin Su, Chuangang Ning, Jingkan Deng, Feng Wang, Shufeng Zhang, Xueguang Ren, and Yanru Huang. New diagnostic of the most populated conformer of tetrahydrofuran in the gas phase. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(23):4927–4933, 2007.

doi: 10.1021/jp066299a. URL <https://doi.org/10.1021/jp066299a>.
PMID: 17511427.

- [72] I. Márton, L. Ábrók, D. Nagy, Á. Kövér, L. Gulyás, S. Demes, and S. Ricz. Angular distribution and energy spectra of photoelectrons from tetrahydrofuran illuminated by VUV photon source. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 249:147070, 2021.
- [73] L. Gulyás, S. Egri, H. Ghavaminia, and A. Igarashi. Single and multiple electron removal and fragmentation in collisions of protons with water molecules. *Phys. Rev. A*, 93:027043, 2016.
- [74] M. J. Frisch et al. Gaussian 09 revision a.1. *Gaussian Inc., Wallingford, CT*, 2009.
- [75] L. Gulyás, P. D. Fainstein, and A. Salin. CDW-EIS theory of ionization by ion impact with Hartree-Fock description of the target. *J. Phys. B*, 28:245, 1995.
- [76] L. Gulyás, I. Tóth, and L. Nagy. CDW-EIS calculation for ionization and fragmentation of methane impacted by fast protons. *J. Phys. B*, 46:075201, 2013.
- [77] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision E.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [78] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross. *Density Functional Theory*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [79] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652,

1993. doi: 10.1063/1.464913. URL <https://doi.org/10.1063/1.464913>.

- [80] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, Jan 1988. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [81] Thom H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2):1007–1023, 1989. doi: 10.1063/1.456153. URL <https://doi.org/10.1063/1.456153>.
- [82] G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West, and D. N. E. Buchanan. Determination of the gaussian and lorentzian content of experimental line shapes. *Review of Scientific Instruments*, 45(11):1369–1371, 1974. doi: 10.1063/1.1686503. URL <https://doi.org/10.1063/1.1686503>.
- [83] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T Yamazaki, and S. Iwata. *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules: Ionization Energies, Ab Initio Assignments and Valence Electronic Structure for 200 Molecules*. Japan Scientific Societies Press, 1981. URL <https://books.google.hu/books?id=SPZ0swEACAAJ>.
- [84] Hartmut Schmidt and Armin Schweig. Notiz zur transanularen n/π -wechselwirkung in 2,5-dihydrofuran. *Chemische Berichte*, 107(2):725–726, 1974. doi: <https://doi.org/10.1002/cber.19741070249>. URL <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cber.19741070249>.
- [85] T. Banerjee, P. C. Deshmukh, and S. T. Manson. Krypton E2 photoionization cross-section and angular distribution of photoelectrons. *J. Phys. Conf. Ser.*, 80:012001, 2007.
- [86] L. Ábrók, T. Buhr, Á. Kövér, D. Varga, K. Holste, Jr. A. A. Borovik, S. Schippers, A. Müller, L. Gulyás, A. Orbán, and S. Ricz. Non-dipole anisotropy parameters in the photoionization of Kr in the region of deep inner shell excitations. *submitted to J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 2022. two positive referee reports (10. 05.2022.).
- [87] E. Seres, J. Seres, S. Namba, J. Afa, and C. Serrat. Attosecond sublevel beating and nonlinear dressing on the 3d-to-5p and 3p-to-5s core-transitions at 91.3 eV and 210.4 eV in Krypton. *Optics Express*, 25: 31774, 2017.