

3. Entwicklung der Quantenphysik

Zu Beginn dieses Jahrhunderts gab es eine Reihe experimenteller Befunde, die durch bisher gewohnte „klassische“ Vorstellungen nicht erklärt werden konnten und die den Anstoß zur Entwicklung der Quantenphysik gaben. Beispiele sind die Diskrepanz zwischen theoretisch vorhergesagter und experimentell beobachteter Spektralverteilung der Hohlraumstrahlung (die sogenannte *Ultraviolett-Katastrophe*), die Erklärung des photoelektrischen Effektes, die Deutung des *Compton-Effektes*, eine befriedigende Erklärung für die Stabilität der Atome und für ihre Linienspektren sowie der *Franck-Hertz-Versuch*.

Es zeigte sich, daß sowohl das Teilchenmodell der klassischen Mechanik, das für jedes Teilchen mit bekanntem Anfangsort und Anfangsimpuls eine wohldefinierte Bahn in einem äußeren Kraftfeld vorhersagt (siehe Bd. 1, Abschn. 2.1), als auch das durch die Maxwellgleichung vollständig beschriebene Wellenmodell der elektromagnetischen Felder einer kritischen Revision bedurfte, wenn man den Mikrobereich der Atome und Moleküle betrachtete.

In diesem Kapitel sollen die wichtigsten experimentellen Hinweise auf eine notwendige Erweiterung und Modifikation der klassischen Physik, die zur Entwicklung der Quantenphysik geführt haben, vorgestellt werden [3.1, 2].

3.1 Experimentelle Hinweise auf den Teilchencharakter elektromagnetischer Strahlung

Im 18. Jahrhundert gab es einen langandauernden Streit über die Natur des Lichtes. *Newton* und seine Anhänger postulierten, daß Licht aus Partikeln bestehen müßte [3.3]. Sie konnten die geradlinige Ausbreitung

von Licht und auch das Brechungsgesetz durch die Teilchenhypothese erklären. *Huygens* und andere vertraten die Auffassung, daß Licht eine Welle sei, und die Beobachtungen über Interferenz und Beugung ließen sich zwanglos mit Hilfe der Wellentheorie verstehen [3.4].

Das Wellenmodell des Lichtes schien endgültig den Sieg zu erringen, als *Heinrich Hertz* die elektromagnetischen Wellen entdeckte und als klar wurde, daß Licht ein auf den Wellenlängenbereich $\lambda = 0,4\text{--}0,7\ \mu\text{m}$ begrenzter Spezialfall elektromagnetischer Wellen ist, der wie Wellen in anderen Bereichen des elektromagnetischen Spektrums durch die Maxwell-Gleichungen fast vollständig beschrieben werden kann (siehe Bd. 2, Abschn. 7.10).

Wir wollen nun zeigen, daß im Sinne der Quantenphysik beide Richtungen teilweise recht hatten, daß aber zur vollständigen Beschreibung aller Eigenschaften von Licht und Teilchen sowohl das Wellenmodell als auch der Teilchenaspekt berücksichtigt werden müssen. Der wichtige Punkt ist dabei, daß sich beide Modelle nicht widersprechen, sondern sich ergänzen. Je nachdem, welche Eigenschaft von Licht beschrieben werden soll, eignet sich das Wellenmodell (Interferenz und Beugung) oder das Teilchenmodell (Absorption und Emission) besser.

In der „klassischen Physik“ wird eine ebene elektromagnetische Welle

$$E = A \cos(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}),$$

die sich in der Richtung \mathbf{k} ausbreitet, durch ihre Amplitude $A = |A| \cdot \hat{\mathbf{e}}_p$, ihre Frequenz ω , ihren Wellenvektor \mathbf{k} und im Falle einer polarisierten Welle auch durch den Polarisationsvektor $\hat{\mathbf{e}}_p$ beschrieben (Bd. 2, Kap. 7). Die Energiedichte dieser Welle

$$w_{\text{em}} = \varepsilon_0 E^2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 (E^2 + c^2 B^2) \tag{3.1}$$

und ihre *Intensität* (Leistung pro bestrahlter Flächeneinheit)

$$I = c\varepsilon_0 E^2 \quad (3.2)$$

hängen quadratisch von der Wellenamplitude ab und sind *kontinuierliche Funktionen* der Feldstärke E und des Ortes innerhalb des Raumes, in dem sich die Welle ausbreitet. Die *Impulsdichte* der Welle (Impuls pro Volumeneinheit) (siehe Bd. 2, Abschn. 7.6)

$$\boldsymbol{\pi}_{St} = \frac{1}{c^2} \cdot \boldsymbol{S} = \varepsilon_0 (\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{B}); \quad |\boldsymbol{\pi}_{St}| = \frac{1}{c} w_{em}$$

ist proportional zum *Poynting-Vektor* \boldsymbol{S} , und ihr Betrag $|\boldsymbol{\pi}_{St}|$ ist gleich der Energiedichte w_{em} , dividiert durch die Lichtgeschwindigkeit c .

Mit Hilfe der Maxwellgleichungen (Bd. 2, Abschn. 4.6) ließen sich alle damals bekannten elektrischen und optischen Phänomene im Rahmen einer Wellentheorie quantitativ richtig beschreiben. Warum mußte dann dieses bewährte Konzept erweitert werden?

Der erste Hinweis auf eine notwendige Korrektur der kontinuierlichen Energie eines elektromagnetischen Felds kam aus der experimentellen Untersuchung der Hohlraumstrahlung und ihrer theoretischen Deutung.

3.1.1 Hohlraumstrahlung

Man kann einen Schwarzen Körper, dessen Absorptionsvermögen $A \equiv 1$ ist (siehe Bd. 1, Abschn. 10.2.4), experimentell in guter Näherung realisieren durch einen Hohlraum mit absorbierenden Wänden (Abb. 3.1), der eine Öffnung mit der Fläche ΔF hat, die sehr klein gegen die gesamte Innenfläche des Hohlraums ist. Strahlung, die durch die Öffnung eintritt, erleidet viele Reflexionen an den absorbierenden Innenwänden, bevor sie die Öffnung wieder erreichen kann, so daß sie praktisch aus dem Hohlraum nicht mehr herauskommt. Das Absorptionsvermögen der Fläche ΔF der Öffnung ist daher $A \approx 1$.

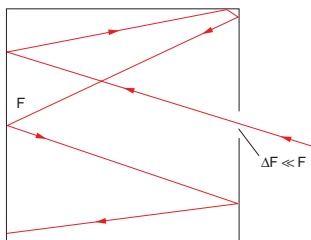


Abb. 3.1. Ein Hohlraum mit einer kleinen Öffnung ΔF verschluckt praktisch die gesamte durch ΔF eintretende Strahlung

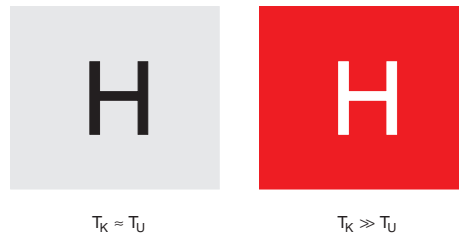


Abb. 3.2. Der in einen Graphitblock tief eingefräste Buchstabe H erscheint dunkler als seine Umgebung bei tiefen, aber heller bei hohen Temperaturen

Wenn man die Wände des Hohlraums auf eine Temperatur T aufheizt, so wirkt die Öffnung als eine Strahlungsquelle, deren Emissionsvermögen E^* von allen Körpern mit gleicher Temperatur T den maximalen Wert hat, weil ein Schwarzer Körper mit $A = 1$ das größtmögliche Emissionsvermögen hat.

Dies läßt sich durch folgenden Versuch demonstrieren (Abb. 3.2): In einem Graphitwürfel ist der Buchstabe H tief eingefräst. Bei Zimmertemperatur wirkt das H wesentlich schwarzer als die übrige Oberfläche. Heizt man den Würfel auf etwa 1000 K, so strahlt das H wesentlich heller als seine Umgebung.

Für die Hohlraumstrahlung lassen sich durch einfache Überlegungen die folgenden Gesetze aufstellen:

- Im stationären Zustand müssen Emission und Absorption der Hohlraumwände im Gleichgewicht sein, d.h. es gilt für alle Frequenzen ν der Hohlraumstrahlung für die von einem beliebigen Flächenelement absorbierte bzw. emittierte Leistung:

$$\frac{dW_A(\nu)}{dt} = \frac{dW_E(\nu)}{dt}. \quad (3.3)$$

In diesem Gleichgewichtszustand definieren wir als Temperatur T der Hohlraumstrahlung die Temperatur der Wände.

- Die Hohlraumstrahlung ist isotrop, die spektrale Strahlungsdichte ($[S_\nu^*] = \text{W m}^{-2} \text{Hz}^{-1} \text{sr}^{-1}$) ist also in jedem Punkt des Hohlraums unabhängig von der Richtung und auch von der Art oder Form der Wände. Wäre dies nicht so, dann könnte man eine schwarze Scheibe in den Hohlraum bringen und sie so orientieren, daß ihre Flächennormale in die Richtung der größten Strahlungsdichte S^* zeigt. Die Scheibe würde in dieser Richtung mehr Strahlung absorbieren und sich dadurch stärker auf-

heizen. Dies wäre ein Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.

- Die Hohlraumstrahlung ist homogen, d. h. die spektrale Energiedichte w_ν , ist unabhängig vom speziellen Ort innerhalb des Hohlraums. Auch hier würde sonst ein Perpetuum mobile zweiter Art möglich sein.

Bringen wir in den Hohlraum einen Körper, so fällt auf das Flächenelement dF seiner Oberfläche aus dem Raumwinkel $d\Omega$ die spektrale Strahlungsleistung $S_\nu^* d\nu dF d\Omega$ im Intervall von $\nu + d\nu$, so daß die von dF absorbierte Strahlungsleistung

$$\frac{dW_A}{dt} = A_\nu S_\nu^* dF \cdot d\Omega \cdot d\nu \tag{3.4a}$$

wird, während die Leistung

$$\frac{dW_E}{dt} = E_\nu^* dF \cdot d\Omega \cdot d\nu \tag{3.4b}$$

emittiert wird (Abb. 3.3). A_ν und E_ν^* heißen spektrales Absorptions- bzw. Emissionsvermögen.

Im thermischen Gleichgewicht muß ebensoviel Leistung absorbiert wie emittiert werden. Da die Hohlraumstrahlung isotrop ist, muß dies für jede Richtung θ, φ gelten. Deshalb folgt aus (3.4) das **Kirchhoffsche Gesetz**:

$$\frac{E_\nu^*}{A_\nu} = S_\nu^*(T). \tag{3.5}$$

Für alle Körper im thermischen Gleichgewicht mit der Hohlraumstrahlung ist das Verhältnis von spektralem Emissions- zu Absorptionsvermögen bei der Frequenz ν gleich der spektralen Strahlungsdichte S_ν^* der Hohlraumstrahlung.

Für einen Schwarzen Körper ist $A \equiv 1$, so daß aus (3.5) folgt:

Das spektrale Emissionsvermögen E_ν^* eines Schwarzen Körpers ist identisch mit der spektralen Strahlungsdichte S_ν^* der Hohlraumstrahlung.

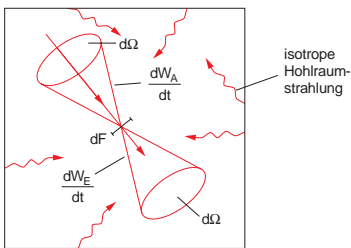


Abb. 3.3. Körper im thermischen Gleichgewicht mit dem thermischen Strahlungsfeld im Hohlraum

Wir wollen nun die spektrale Verteilung $S_\nu^*(\nu)$ der Hohlraumstrahlung und damit auch der Strahlung eines Schwarzen Körpers bestimmen.

3.1.2 Das Plancksche Strahlungsgesetz

In Bd. 2, Abschn. 7.8 wurde gezeigt, daß aus der Wellengleichung Bd. 2, (7.3) mit den Randbedingungen Bd. 2, (7.29) für stehende Wellen in einem kubischen Hohlraum nur bestimmte stationäre Eigenschwingungen des elektromagnetischen Feldes im Hohlraum möglich sind, die wir *Moden* des Hohlraums genannt hatten. Es zeigte sich (siehe Bd. 2, (7.39)), daß für Spektralbereiche, in denen die Wellenlänge λ der Strahlung klein gegen die Hohlraumdimensionen ist, die *spektrale Modendichte*, d. h. die Zahl $n(\nu) d\nu$ dieser Moden pro m^3 im Frequenzintervall zwischen ν und $\nu + d\nu$ durch

$$n(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \tag{3.6}$$

gegeben ist. Wie man sich überlegen kann (siehe Bd. 2, Abb. 7.21), wird die Modendichte $n(\nu)$ unabhängig von der Form des Hohlraums, wenn die Hohlraumdimension L sehr groß gegen die Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ ist. In Abb. 3.4 ist die Modendichte als Funktion der Frequenz angegeben.

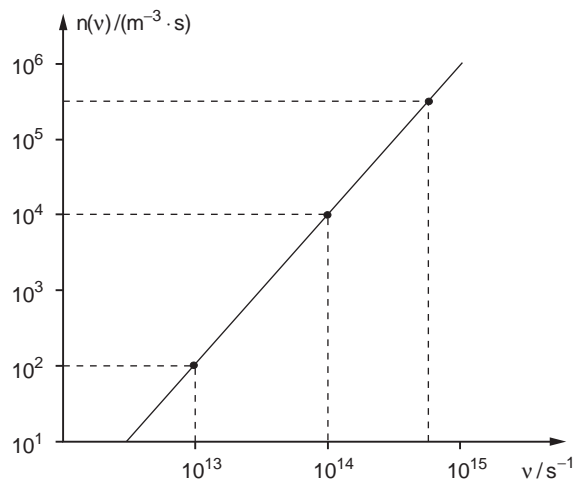


Abb. 3.4. Spektrale Modendichte $n(\nu)$ als Funktion der Frequenz, dargestellt im doppelt-logarithmischen Maßstab

BEISPIEL

Man sieht aus (3.6), daß im sichtbaren Bereich ($\nu = 6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \hat{=} \lambda = 500 \text{ nm}$) die spektrale Modendichte $n(\nu) = 3 \cdot 10^5 \text{ m}^{-3} \text{ Hz}^{-1}$ ist. Dies heißt, daß innerhalb eines Frequenzintervalls $\Delta\nu = 10^9 \text{ s}^{-1}$ (dies entspricht der Frequenzbreite einer dopplerverbreiterten Spektrallinie) $n(\nu)\Delta\nu = 3 \cdot 10^{14}$ Moden/ m^3 liegen, d. h. die Modendichte ist im Sichtbaren sehr groß.

Die spektrale Energiedichte $w_\nu(\nu)$ der Hohlraumstrahlung ist dann

$$w_\nu(\nu) d\nu = n(\nu) \cdot \overline{W}_\nu(T) d\nu, \quad (3.7)$$

wenn $\overline{W}_\nu(T)$ die von der Temperatur abhängige mittlere Energie pro Eigenschwingung in dem Frequenzintervall $d\nu$ ist.

Um $\overline{W}_\nu(T)$ zu bestimmen, verwendeten *Rayleigh* und *Jeans* ein klassisches Modell für die Eigenschwingungen des elektromagnetischen Feldes im Hohlraum, in dem jeder Eigenschwingung, genau wie beim klassischen harmonischen Oszillator, die mittlere Energie $k \cdot T$ zugeordnet wurde (siehe Bd. 1, Abschn. 11.1.8).

Nach dem klassischen Modell würde die räumliche Energiedichte (3.7) im Frequenzintervall $d\nu$ mit (3.4)

$$w_\nu(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu \quad (3.8)$$

quadratisch mit der Frequenz ν anwachsen (**Rayleigh-Jeansches Strahlungsgesetz**).

Aus einem kleinen Loch des Hohlraums würde dann die Strahlungsdichte $S_\nu^*(\nu) d\nu = (c/4\pi)w_\nu(\nu) d\nu$ in den Raumwinkel $\Delta\Omega = 1$ Sterad emittiert. Dies ergäbe mit (3.8)

$$S_\nu^*(\nu) d\nu = \frac{2\nu^2}{c^2} kT d\nu. \quad (3.9)$$

Während die experimentelle Nachprüfung für genügend kleine Werte von ν (bei $T = 5000 \text{ K}$ muß $\lambda = c/\nu > 2 \mu\text{m}$ sein, also im Infrarot-Bereich) gute Übereinstimmung mit (3.9) ergibt, treten für den sichtbaren und erst recht für den Ultraviolett-Bereich drastische Diskrepanzen auf. Bei Gültigkeit der Rayleigh-Jeans-Formel käme es zur **Ultraviolett-Katastrophe**, d. h. die spektrale Energiedichte und die integrierte Strahlungsdichte S^* würden für $\nu \rightarrow \infty$ unendlich groß werden.

Was ist am Rayleigh-Jeans-Modell falsch?

Max Planck hat sich 1900 mit dieser Frage auseinandergesetzt und dabei zur Vermeidung der Ultraviolett-Katastrophe eine bis dahin völlig unge wohnte Hypothese aufgestellt, die er Quantenhypothese nannte [3.2, 5].

Auch er betrachtete die Eigenmoden des Hohlraums als Oszillatoren. Aber *Planck* nahm an, daß jeder Oszillator Energie nicht in beliebig kleinen Beträgen aufnehmen kann (wie dies für $W_\nu = kT$ bei kontinuierlich ansteigender Temperatur der Fall wäre), sondern nur in bestimmten **Energiequanten**. Diese Energiequanten hängen von der Frequenz ν der Eigenschwingung ab und sind immer ganzzahlige Vielfache eines kleinsten Quants $h \cdot \nu$, wobei die Konstante

$$h = 6,6260693 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

das **Plancksche Wirkungsquantum** heißt. Die kleinstmöglichen Energiequanten $h \cdot \nu$ der Eigenschwingungen des elektromagnetischen Feldes heißen **Photonen**.

Die Energie einer Eigenschwingung mit n Photonen der Frequenz ν ist dann

$$W_\nu = n \cdot h \cdot \nu. \quad (3.10)$$

Im thermischen Gleichgewicht ist die Wahrscheinlichkeit $p(W)$, daß eine Eigenschwingung die Energie $W = n \cdot h \cdot \nu$ hat, also mit n Photonen besetzt ist, proportional zum Boltzmann-Faktor $\exp[-W/kT]$ (siehe Bd. 1, Kap. 7). Die Wahrscheinlichkeit

$$p(W) = \frac{e^{-n \cdot h \cdot \nu / (kT)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \cdot h \cdot \nu / (kT)}} \quad (3.11)$$

ist so normiert, daß $\sum_{n=0}^{\infty} p(nh\nu) = 1$ wird, wie man sofort aus (3.11) sieht. Dies muß natürlich so sein, weil jede Schwingung ja irgendeine Energie $nh\nu$ haben muß, d. h. die Wahrscheinlichkeit $\sum p(W)$, über alle erlaubten Energien summiert, muß 1 sein.

Die *mittlere* Energie pro Eigenschwingung wird dann

$$\begin{aligned} \overline{W} &= \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \cdot p(nh\nu) \\ &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \cdot e^{-nh\nu/(kT)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/(kT)}} = \frac{h \cdot \nu}{e^{h\nu/(kT)} - 1}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

BEWEIS

Mit $\beta = 1/kT$ ergibt sich:

$$1. \quad \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \cdot e^{-nh\nu\beta} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu\beta} \right) \\ = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu\beta}} \right) \\ = \frac{h\nu \cdot e^{-h\nu\beta}}{(1 - e^{-h\nu\beta})^2}$$

$$2. \quad \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu\beta} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu\beta}}$$

$$\frac{1.}{2.} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/(kT)} - 1}.$$

Die spektrale Energiedichte $w_\nu(\nu)$ der Hohlraumstrahlung ist dann

$$w_\nu(\nu, T) = n(\nu) \cdot \overline{W}(\nu, T). \quad (3.13)$$

Einsetzen von (3.6) und (3.12) ergibt die berühmte **Plancksche Strahlungsformel**

$$w_\nu(\nu) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{h\nu/(kT)} - 1} \quad (3.14a)$$

der spektralen Energiedichteverteilung $w_\nu(\nu)$ der Hohlraumstrahlung. Die Größe $w_\nu(\nu)$ gibt die räumliche Energiedichte pro Frequenzintervall $d\nu = 1 \text{ s}^{-1}$ an ($\text{J m}^{-3} \text{ s}$).

Die Strahlungsdichte der vom Flächenelement dF eines Schwarzen Körpers in den Raumwinkel $d\Omega$ emittierten Strahlung (Abb. 3.5) ist dann:

$$S_\nu^* d\nu d\Omega = \frac{c}{4\pi} w_\nu d\nu d\Omega \\ = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{d\nu d\Omega}{e^{h\nu/(kT)} - 1}, \quad (3.15)$$

in vollkommener Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen.

Für $h \cdot \nu \ll kT$ kann man den Nenner in (3.15) wegen $e^{+x} \approx 1 + x$ durch $h\nu/(kT)$ annähern und erhält dann:

$$S_\nu^*(\nu) \approx \frac{2\nu^2}{c^2} kT \Rightarrow w_\nu(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT, \quad (3.16)$$

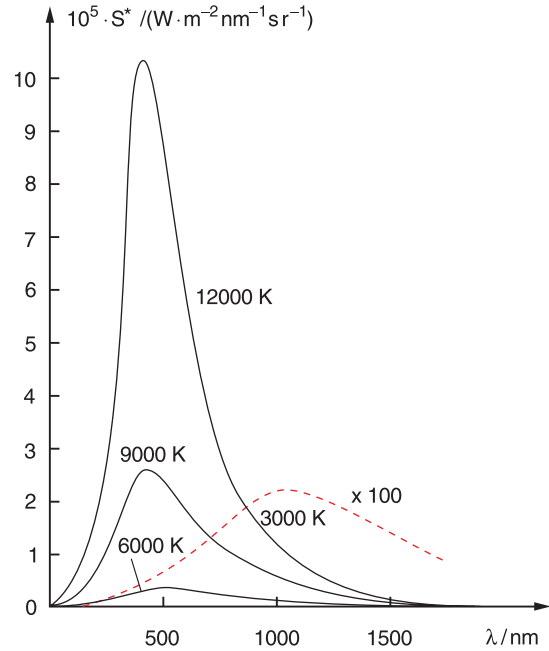


Abb. 3.5. Spektrale Verteilung $S^*(\lambda)$ der Strahlungsdichte eines Schwarzen Körpers im Wellenlängenintervall $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$. Die Kurve für 3000 K ist 100-fach überhöht

also das Rayleigh-Jeans-Gesetz, das sich damit als Grenzfall der allgemeinen Planckschen Strahlungsformel für $h\nu \ll kT$ erweist.

Wegen $\lambda = c/\nu$ kann man das Plancksche Strahlungsgesetz (3.14a) auch als Funktion der Wellenlänge λ schreiben. Dabei muß man jedoch beachten, daß $d\lambda/d\nu = -c/\nu^2 \Rightarrow d\lambda = -(c/\nu^2) d\nu$ gilt. Wenn $w_\lambda(\lambda)$ die spektrale Energiedichte pro Wellenlängenintervall $d\lambda = 1 \text{ m}$ ist, erhält man aus (3.14a)

$$w_\lambda(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/(\lambda kT)} - 1}. \quad (3.17)$$

Aus $dw_\lambda/d\lambda = 0$ erhält man dann die Wellenlänge λ_m , bei der w_λ maximal wird:

$$\lambda_m = \frac{2,88 \cdot 10^{-3}}{T[\text{K}]} [\text{m}] \quad (3.18)$$

(siehe Aufg. 3.1).

In Abb. 3.6 sind für zwei unterschiedliche Temperaturen die spektralen Intensitätsverteilungen nach *Planck* und nach *Rayleigh-Jeans* dargestellt.

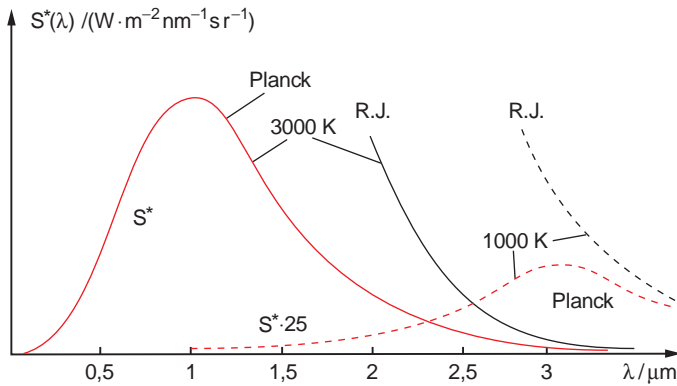


Abb. 3.6. Vergleich von Planckschem und Rayleigh-Jeanschem Gesetz für die Strahlung eines Schwarzen Körpers bei zwei unterschiedlichen Temperaturen

BEISPIEL

Die Sonne kann in guter Näherung als Schwarzer Strahler angesehen werden. Nach (3.15) ist die Strahlungsdichte S^* , die bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ ($\nu = 6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$) von 1 m^2 der Sonnenoberfläche in den Raumwinkel $\Delta\Omega = 1 \text{ sr}$ im Wellenlängenintervall $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ ($\triangleq \Delta\nu = 1,2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$) abgestrahlt wird, bei einer Oberflächentemperatur der Sonne von 5800 K

$$S_v^* \Delta\nu \approx 4,5 \cdot 10^4 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{ sr}}.$$

Integriert über alle Wellenlängen ergibt das eine Strahlungsdichte $S^* = 1 \cdot 10^7 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ sr})$.

Die Erde erscheint vom Mittelpunkt der Sonne aus unter dem Raumwinkel

$$\Delta\Omega = \frac{R_E^2/4}{(1,5 \cdot 10^{11})^2} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ sr}.$$

Integriert man die Strahlungsdichte (3.15) über die Sonnenoberfläche, so läßt sich die Intensität der auf die Erde auffallenden Strahlungsleistung berechnen (Aufg. 3.2). Die Erde bekommt im sichtbaren Spektralbereich zwischen $\nu_1 = 4 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ und $\nu_2 = 7 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ ($\Delta\nu \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$) dann etwa $500 \text{ W}/\text{m}^2$ zugestrahlt. Dies sind etwa 36% der gesamten auf die Erde auftreffenden Intensität der Sonnenstrahlung [3.6, 7].

Wir haben aus den beiden vorigen Abschnitten gesehen, daß die experimentellen Befunde richtig theoretisch erklärt werden können, wenn man annimmt, daß das Strahlungsfeld quantisiert ist, d. h. daß die Energiedichte w_ν keine kontinuierliche Funktion der Temperatur ist, sondern daß es kleinste „Energiequanten“ $h \cdot \nu$ gibt. Der klassische Ansatz $w_\nu \propto kT$ muß ersetzt werden durch das Plancksche Gesetz (3.14a).

Es gibt viele weitere Hinweise auf die Richtigkeit des Planckschen Strahlungsgesetzes. Zu ihnen gehört die Verschiebung des Maximums der Intensitätsverteilung mit der Temperatur.

3.1.3 Wiensches Verschiebungsgesetz

Um die Lage des Intensitätsmaximums der Planckschen Strahlung (d. h. der Strahlung des Schwarzen Körpers) zu finden, müssen wir die Ableitung $dS^*(\nu)/d\nu$ bilden und gleich Null setzen. Einfacher ist es, den Logarithmus zu bilden und

$$\frac{d}{d\nu} (\ln S^*(\nu)) = 0$$

zu setzen, was uns natürlich die gleiche Frequenz ν_m liefert. Das Ergebnis ist (siehe Aufg. 3.1)

$$\begin{aligned} \nu_m &= \frac{2,82}{h} kT \\ &= 5,873 \cdot 10^{10} [\text{s}^{-1} \text{K}^{-1}] \cdot T [\text{K}]. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Die Frequenz ν_m des Strahlungsmaximums steigt also linear mit der Temperatur T an, d. h. der Quotient ν_m/T bleibt konstant.

Aus (3.18) folgt, daß das Produkt $\lambda_m \cdot T = 2,88 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$ unabhängig von der Temperatur ist:

$$\Rightarrow \boxed{\lambda_m \cdot T = \text{const}}. \quad (3.20)$$

Ebenso sieht man aus (3.19), daß $\nu_m/T = 2,82 \text{ k}/h$ unabhängig von T ist. Dies nennt man das **Wiensche Verschiebungsgesetz** (Abb. 3.7), welches das

Maximum der Intensitätsverteilung der thermischen Strahlung mit der Temperatur T der Strahlungsquelle verknüpft. Es folgt unmittelbar aus der Planckschen Strahlungsformel und stimmt hervorragend mit entsprechenden Messungen überein.

Man beachte, daß das Maximum von $w_\lambda(\lambda)$ nicht bei $\lambda = c/\nu_m$ liegt. Dies liegt daran, daß $w_\lambda(\lambda)$ die Energiedichte im Einheitswellenlängenintervall (z. B. $d\lambda = 1 \text{ nm}$) ist, während $w_\nu(\nu)$ die Energiedichte im Einheitsfrequenzintervall $d\nu = 1 \text{ s}^{-1}$ ist. Wegen $d\lambda = -(c/\nu^2) d\nu$ nimmt $d\lambda$ bei konstantem $d\nu$ mit $1/\nu^2$ ab mit steigendem ν . Mit einem Spektrographen wird w_λ gemessen.

BEISPIELE

1. Für $T = 6000 \text{ K}$ (Temperatur der Mitte der Sonnenoberfläche) ist $\lambda_m = 480 \text{ nm}$, während $\nu_m = 3,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ist.

2. Für den Glühfaden einer Glühlampe ist $T \approx 2800 \text{ K} \Rightarrow \lambda_m = 1028 \text{ nm}$.

Das Maximum der Lichtemission liegt also im Infraroten. Für die Beleuchtung kann nur ein kleiner Teil der emittierten Strahlung genutzt werden, d. h. die Lichtausbeute

$$\eta = \frac{\text{emittierte sichtbare Lichtleistung}}{\text{aufgewandte elektrische Leistung}}$$

einer Glühlampe ist klein gegen 1.

3. Auch bei Zimmertemperatur $T = 300 \text{ K}$ strahlen alle Körper Energie als Wärmeenergie mit dem Maximum bei etwa $\lambda_m \approx 9,7 \mu\text{m}$ ab.

3.1.4 Das Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz

Die gesamte Energiedichte der Hohlraumstrahlung, integriert über alle Frequenzen, ist

$$w(T) = \int_{\nu=0}^{\infty} w_\nu(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_{\nu=0}^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/(kT)} - 1} \tag{3.21}$$

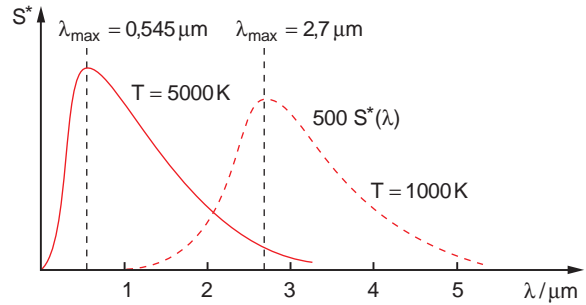


Abb. 3.7. Wiensches Verschiebungsgesetz, illustriert an zwei Planckverteilungen für $T = 5000 \text{ K}$ und $T = 1000 \text{ K}$

Das Integral kann mit $x = h\nu/(kT)$ und der Reihenentwicklung:

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx}$$

durch gliedweise Integration gelöst werden. Mit

$$\nu = \frac{kT}{h} x \Rightarrow d\nu = \frac{kT}{h} dx$$

folgt:

$$w(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \sum_{n=1}^{\infty} \int x^3 e^{-nx} dx .$$

Man erhält:

$$w(T) = a \cdot T^4 \quad \text{mit} \quad a = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} . \tag{3.22}$$

Die Strahlungsdichte S^* der von dem Flächenelement $dF = 1 \text{ m}^2$ eines Schwarzen Körpers in den Raumwinkel $d\Omega = 1 \text{ sr}$ emittierten Strahlung ist wegen $S^* = c/(4\pi)w$

$$S^*(T) = \frac{c}{4\pi} \cos \theta \cdot T^4 = \frac{2\pi^4 k^4}{15h^3 c^2} \cdot \cos \theta \cdot T^4 . \tag{3.23}$$

In den gesamten Halbraum ($d\Omega = 2\pi$) wird dann pro Flächeneinheit der Strahlungsquelle die Strahlungsleistung

$$\frac{dW}{dt} = \int S^*(T) d\Omega = \sigma \cdot T^4 \tag{3.24}$$

abgestrahlt (Stefan-Boltzmannsche Strahlungsformel).

Die Konstante

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

heißt **Stefan-Boltzmann-Konstante**.

Viele experimentelle Befunde (z. B. die Abstrahlung der Sonne oder die Wärmestrahlung heißer Körper) zeigen die Gültigkeit des Stefan-Boltzmann-Gesetzes (3.24), das aus der Planckschen Strahlungsformel hergeleitet wurde.

3.1.5 Photoelektrischer Effekt

Bestrahlt man eine gegen ihre Umgebung negativ aufgeladene isolierte Metallplatte mit ultraviolettem Licht (Abb. 3.8), so stellt man fest, daß die Ladung auf der Platte abnimmt (*Heinrich Hertz* (1857–1894) 1887, *Wilhelm Hallwachs* (1859–1922) 1895). Es müssen also Elektronen die Platte verlassen haben.

Diese durch Licht induzierte Elektronenemission kann quantitativ mit der Anordnung in Abb. 3.9 gemessen werden (*Lenard* 1902). Die bestrahlte Platte in einem evakuierten Glaskolben dient als Kathode, der eine Anode gegenübersteht. Der Photostrom $I_{\text{Ph}}(U)$ wird mit einem empfindlichen Amperemeter als Funktion der Spannung U zwischen Anode und Kathode gemessen (Abb. 3.9b). Er beginnt bereits bei einer negativen Gegenspannung U_0 , wächst mit abnehmender Gegenspannung an, bis er einen konstanten Sättigungswert $I_S(P_\lambda)$ erreicht, der von der Leistung P_λ der auf die Kathode fallenden UV-Strahlung abhängt. Die Photoelektronen müssen also eine kinetische Energie $E_{\text{kin}} \leq e \cdot U_0$ haben.

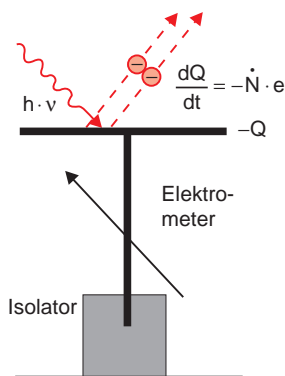


Abb. 3.8. Versuch von *Hallwachs* zum Nachweis des photoelektrischen Effekts

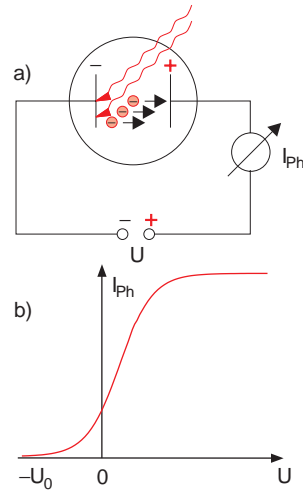


Abb. 3.9. (a) Photozelle zur Messung des Photostroms als Funktion der angelegten Spannung; (b) Photostrom $I(U)$

Durch sorgfältige Messungen fand *Lenard* 1902 folgende Resultate:

- Die kinetische Energie $\frac{m}{2} v^2$ der Photoelektronen ist nur von der Frequenz ν des Lichtes, *nicht von seiner Intensität* abhängig.
- Die *Zahl* der Photoelektronen ist proportional zur Lichtintensität.
- Zwischen Lichteinfall und Elektronenaustritt gibt es keine meßbare Verzögerung.

Einstein konnte 1905 die experimentellen Befunde *Lenards* mit Hilfe des Lichtquanten-Modells erklären [3.8]: Jedes absorbierte Photon gibt seine Energie $h \cdot \nu$ vollständig an *ein* Photoelektron ab. Für die maximale kinetische Energie der Photoelektronen folgt dann aus dem Energiesatz:

$$E_{\text{kin}}^{\text{max}} = h \cdot \nu - W_a, \quad (3.25)$$

wobei $W_a = -e(\phi_{\text{Vak}} - \phi)$ die Austrittsarbeit des Kathodenmaterials ist (man wählt meistens $\phi_{\text{Vak}} = 0$). Dies ist diejenige Energie, die man aufwenden muß, um das Elektron gegen die Kräfte, die es im Metall binden, aus dem Metall ins Vakuum zu bringen (siehe Abschn. 13.5 und Bd. 2, Abschn. 2.9.1). Da die maximale kinetische Energie

$$E_{\text{kin}}^{\text{max}} = -e \cdot U_0 \quad (U_0 < 0!)$$

aus der gemessenen Gleichspannung U_0 , bei der der Photostrom einsetzt, bestimmt werden kann, läßt sich

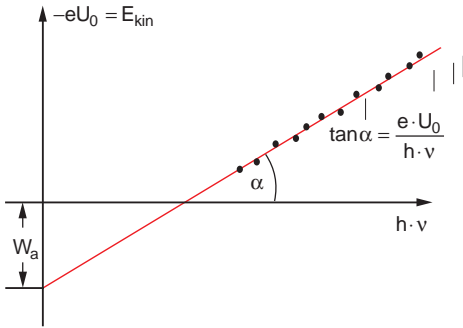


Abb. 3.10. Messung der maximalen Gegenspannung U_0 als Funktion der Frequenz ν des einfallenden Lichtes

(3.25) auch schreiben als

$$-e \cdot U_0 = h \cdot \nu - W_a. \quad (3.26)$$

Trägt man daher $-eU_0$ gegen die Photonenergie $h \cdot \nu = hc/\lambda$ auf, so erhält man aus der Steigung der Geraden $U_0(\nu)$ die Planck-Konstante h und aus dem Achsenabschnitt die Austrittsarbeit W_a (Abb. 3.10).

Einstein (Bd. 1, Abb. 1.8) erhielt 1921 für seine Theorie des Photoeffektes den Nobelpreis für Physik.

Im klassischen Wellenmodell sollte die auf die Fläche F auftreffende Lichtleistung $P_L = I_L \cdot F$ gleichmäßig auf alle Elektronen verteilt werden. Bei einer Eindringtiefe $\Delta z \approx \lambda$ der Lichtwelle (siehe Bd. 2, Abschn. 8.4.2) und einer Dichte N ($[N] = 1 \text{ m}^{-3}$) der Leitungselektronen im Metall würde jedes Elektron im Mittel im Zeitintervall Δt die Energie

$$\overline{\Delta W} = \frac{P_L}{N \cdot F \cdot \lambda} \Delta t \quad (3.27)$$

aufnehmen. Damit $\overline{\Delta W}$ größer als die Austrittsarbeit W_a wird, muß $\Delta t > W_a \cdot N \cdot F \cdot \lambda / P_L$ sein.

BEISPIEL

Eine Zinkplatte ($W_a \approx 4 \text{ eV}$) sei 1 m entfernt von der Lichtquelle, die (durch ein Spektralfilter) 1 W Lichtleistung bei $\lambda = 250 \text{ nm}$ emittiert. Auf 1 cm^2 der Platte fällt dann die Lichtintensität

$$I_L = \frac{1 \text{ W}}{4\pi R^2} \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ W/cm}^2,$$

die sich bei einer Eindringtiefe λ der Lichtwelle auf $N = 10^{23} / \text{cm}^3 \cdot \lambda = 2,5 \cdot 10^{18}$ Elektronen pro cm^2 verteilen.

Die pro Elektron im Mittel aufgenommene Leistung ist dann

$$P_{el} \approx 3 \cdot 10^{-24} \text{ W} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ eV/s}.$$

Es würde etwa $\Delta t = W_a / P_{el} = 2 \cdot 10^5 \text{ s}$ dauern, bis Elektronen emittiert würden, im krassen Widerspruch zum Experiment.

Es gibt in der physikalischen Literatur zahlreiche Beschreibungen von detaillierten Experimenten, die Einsteins Erklärung des Photoeffektes eindeutig bestätigen [3.1]. Als Beispiel sei ein Experiment von Joffé und Dobronrawov aus dem Jahre 1925 angeführt, bei dem die Ladungsänderungen ΔQ eines kleinen elektrisch geladenen Wismut-Kügelchens mit der Ladung Q gemessen wird, das in einem Millikan-Kondensator (Bd. 2, Abschn. 1.8) schwebt und mit schwacher Röntgenstrahlung beleuchtet wird (Abb. 3.11). Jede Ladungsänderung führt zu einer Störung des mechanischen Gleichgewichtszustandes des Kügelchens, das mit einem Mikroskop beobachtet wird.

Bei einer Strahlungsleistung der fast punktförmigen Röntgenquelle von $P = 10^{-12} \text{ W}$ (dies entspricht einer Emissionsrate von etwa $\dot{N} = 10^3$ Röntgenquanten pro Sekunde mit Energien $h \cdot \nu = 10^4 \text{ eV}$) wurde im Mittel etwa alle 30 min eine Ladungsänderung des Bi-Teilchens beobachtet. Die Quantenhypothese erklärt dies wie folgt:

Die Zahl Z der Röntgenquanten, die im Zeitintervall Δt auf ein Bi-Teilchen treffen, ist $Z = \dot{N} \cdot \Delta t \cdot d\Omega / 4\pi$, wobei $d\Omega$ der Raumwinkel ist, unter dem die Querschnittsfläche des Bi-Teilchens von der Röntgenquelle aus erscheint. Die daraus berechnete Rate Z stimmt gut mit der experimentell beobachteten Rate der Ladungsänderungen ΔQ überein.

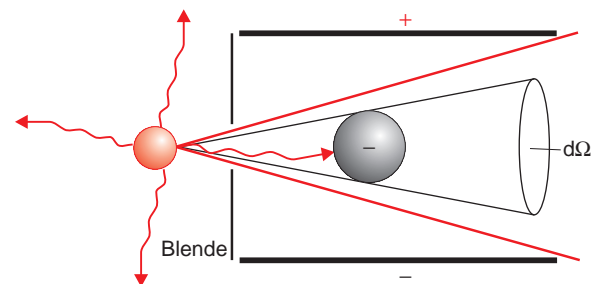


Abb. 3.11. Experiment von Joffé und Dobronrawov zur Bestätigung der Photonenhypothese

Im Wellenmodell breitet sich die Röntgenstrahlung in Form einer Kugelwelle von der Quelle her in alle Richtungen aus. Genau wie im Quantenmodell wird der Bruchteil $dP = P \cdot d\Omega/4\pi$ der emittierten Leistung vom Bi-Teilchen absorbiert, sollte sich aber auf *alle* $N \approx 10^{12}$ Elektronen verteilen. Auch im Wellenmodell würde das gesamte Bi-Teilchen nach etwa 30 min genügend Energie absorbiert haben, um für *ein* Elektron die Austrittsarbeit zu überwinden. Aber warum sollten alle N Elektronen ihren Energieanteil plötzlich auf ein ausgewähltes Elektron übertragen?

Man sieht hieraus, daß die Unzulänglichkeit des Wellenmodells darin besteht, daß in ihm die Wellenenergie nicht lokalisiert ist auf ein einzelnes Atom bzw. Elektron. Wie in [3.9] gezeigt wird, kann man jedoch diese Schwierigkeit umgehen, wenn man auch den Elektronen im Metall Welleneigenschaften zuordnet (siehe Abschn. 11.3).

3.1.6 Compton-Effekt

Der korpuskulare Charakter der Lichtquanten wird besonders deutlich bei einem von *Arthur Holly Compton* (1892–1962) 1922 entdeckten Phänomen: Bestrahlt man beliebiges Material mit Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ_0 , so findet man in der Streustrahlung außer der erwarteten Wellenlänge λ_0 auch Anteile mit größerer Wellenlänge $\lambda_S > \lambda_0$ (Abb. 3.12). Die Wellenlängenverteilung dieser langwelligen Streustrahlung hängt stark vom Streuwinkel ϑ ab, weniger vom Streumaterial (Abb. 3.12d).

Im Photonenmodell wird der Compton-Effekt als direkter elastischer Stoß zwischen einem Photon mit der Energie $h\nu$ und dem Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ und einem schwach gebundenen Elektron des Streumaterials gedeutet (Abb. 3.12b). Ist die Bindungsenergie E_B des Elektrons sehr klein gegen die Photonenenergie ($E_B \ll h\nu$), so können wir sie vernachlässigen und das Elektron als frei ansehen. Wir nehmen zur Vereinfachung der folgenden Rechnung ferner an, daß es sich vor dem Stoß in Ruhe befindet.

Bei dem Stoß

$$h\nu_0 + e^- \rightarrow h\nu_S + e^-(E_{\text{kin}}) \quad (3.28)$$

müssen Energie und Impuls erhalten bleiben. Da das Photon Lichtgeschwindigkeit hat und auch das Elektron nach dem Stoß große Geschwindigkeiten erreichen kann, müssen wir den relativistischen Energie- und Im-

pulsatz anwenden (siehe Bd. 1, Abschn. 4.4.3). Wir wählen unser Koordinatensystem so, daß die Strahlung in x -Richtung einfällt und die x - y -Ebene die Streuebene ist (Abb. 3.12c). Der Energiesatz lautet dann mit $\beta = v/c$:

$$h\nu_0 = h\nu_S + E_{\text{kin}}^e \quad (3.29)$$

mit

$$E_{\text{kin}}^e = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} - m_0 c^2. \quad (3.30)$$

Ordnen wir dann dem Photon mit der Energie $h\nu$ den Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ mit $|\mathbf{p}| = \hbar k = h/\lambda = h\nu/c$ zu, so ergibt der Impulsatz

$$\hbar\mathbf{k}_0 = \hbar\mathbf{k}_S + \mathbf{p}_e \quad \text{mit} \quad \mathbf{p}_e = \frac{m_0 \mathbf{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}. \quad (3.31)$$

Auflösen nach \mathbf{p}_e und Quadrieren ergibt

$$\frac{m_0^2 v^2}{1-\beta^2} = \frac{h^2}{c^2} (v_0^2 + v_S^2 - 2v_0 v_S \cos \varphi) \quad (3.32)$$

mit φ als dem Winkel zwischen Einfall- und Streurichtung des Photons. Aus dem Energiesatz (3.29) ergibt sich durch Quadrieren:

$$(h\nu_0 - h\nu_S + m_0 c^2)^2 = \frac{m_0^2 c^4}{1-\beta^2},$$

woraus man durch Umordnen erhält:

$$\frac{m_0^2 v^2}{1-\beta^2} = \frac{h^2}{c^2} (v_0 - v_S)^2 + 2h(v_0 - v_S)m_0. \quad (3.33)$$

Durch Vergleich von (3.32) mit (3.33) erhält man dann

$$v_0 - v_S = \frac{h}{m_0} \frac{v_0 v_S}{c^2} (1 - \cos \varphi). \quad (3.34)$$

Mit $\lambda = c/\nu$ und $(1 - \cos \varphi) = 2 \sin^2(\varphi/2)$ wird dies die Compton-Streufmel:

$$\lambda_S = \lambda_0 + 2\lambda_c \sin^2(\varphi/2) \quad (3.35)$$

mit

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0 c} = 2,4262 \cdot 10^{-12} \text{ m}. \quad (3.36a)$$

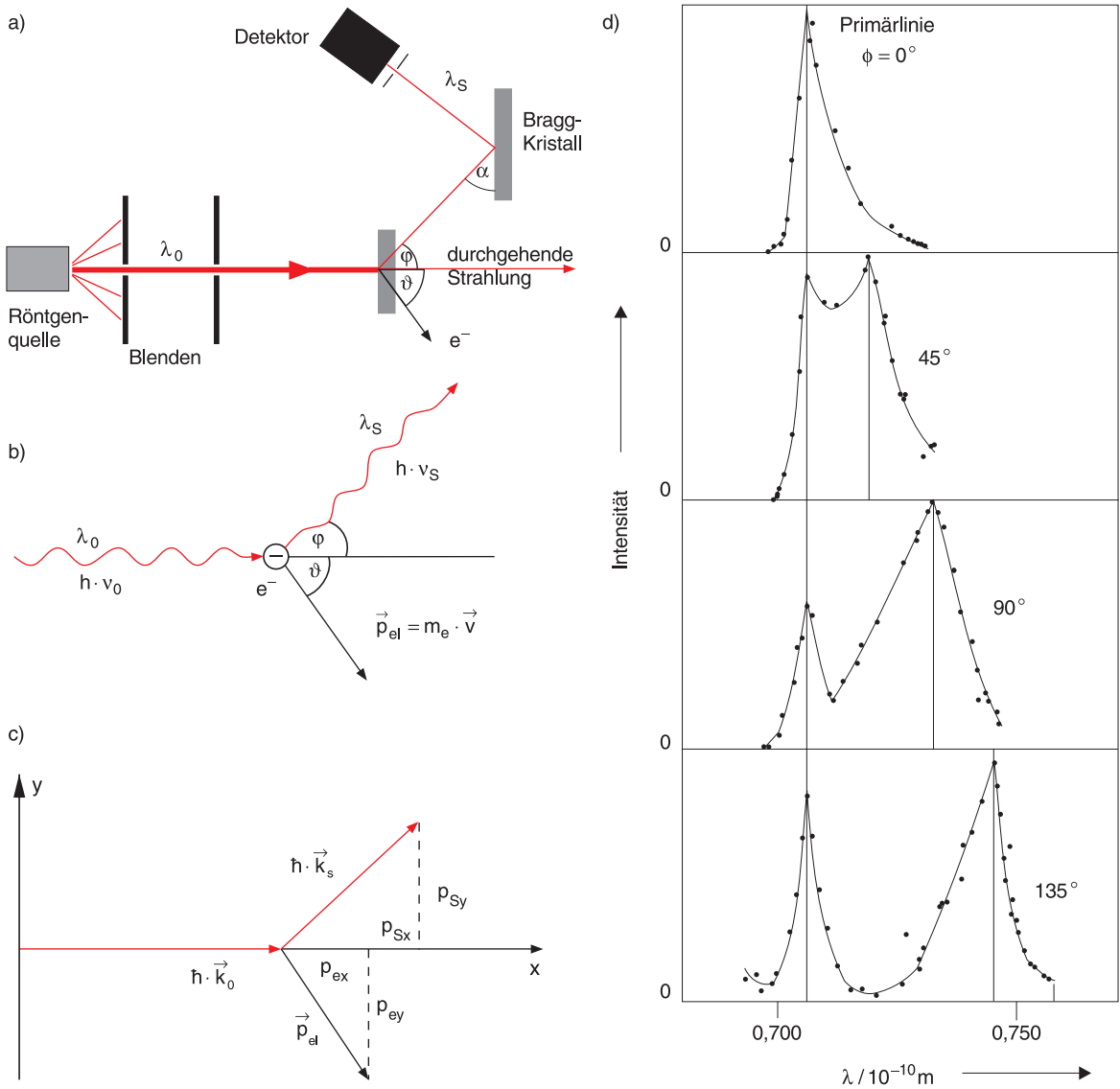


Abb. 3.12a–d. Comptoneffekt: (a) Experiment; (b) Schema; (c) Vektordiagramm; (d) Wellenlängen λ_S als Funktion des

Streuwinkels für die Streuung der K_α -Strahlung von Mo in Graphit (siehe Abschn. 7.6) gemessen 1923 von Compton

Die Konstante λ_c wird die **Compton-Wellenlänge** des Elektrons genannt. Sie gibt die Wellenlängenänderung $\Delta\lambda = \lambda_S - \lambda_0$ bei einem Streuwinkel von $\varphi = 90^\circ$ an. Erweitert man die rechte Seite von (3.36a) mit c , so ergibt dies

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_0} = \frac{h\nu_0}{m_0c^2} \tag{3.36b}$$

Das Verhältnis λ_c/λ_0 gibt also das Verhältnis von Photonenenergie $h\nu_0$ der einfallenden Strahlung zur Ruheenergie m_0c^2 des Elektrons an. Die Meßergebnisse stimmen mit den theoretischen Resultaten (3.35) hervorragend überein. Aus der Messung von λ_S und φ läßt sich λ_c und damit auch die Planck-Konstante h (bei Kenntnis der Elektronenmasse m_0) bestimmen.

3.1.7 Eigenschaften des Photons

Die in den vorigen Abschnitten diskutierten Experimente haben den Teilchenaspekt elektromagnetischer Wellen demonstriert. Jedes elektromagnetische Feld der Frequenz ν besteht aus Energiequanten $h\nu$, den **Photonen**. Bei einer Energiedichte w_{em} ist die Zahl der Photonen pro m^3

$$n = w_{\text{em}}/(h\nu). \quad (3.37)$$

Bei einer elektromagnetischen Welle mit der Intensität $I = c \cdot \varepsilon_0 E^2$ fallen

$$\dot{N} = I/(h\nu) \quad \text{mit} \quad \dot{N} = n \cdot c \quad (3.38)$$

Photonen pro Zeit- und Flächeneinheit auf die beleuchtete Fläche. Wie der Compton-Effekt gezeigt hat, läßt sich jedem Photon der Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ mit dem Betrag

$$p = h\nu/c \quad (3.39)$$

zuordnen, so daß der Gesamtimpuls pro Volumeneinheit, den die Welle mit einer Energiedichte w_{em} hat, durch

$$\pi_{\text{St}} = n \cdot \hbar\mathbf{k} \quad \text{mit} \quad \hbar = h/2\pi, \quad (3.40)$$

gegeben ist mit dem Betrag

$$\pi_{\text{St}} = nh/\lambda = w_{\text{em}}/c. \quad (3.41)$$

Bei der Absorption von Licht durch freie Atome wird beobachtet, daß jedes absorbierte Photon den Drehimpuls des Atoms um den Betrag $\hbar = h/2\pi$ ändert.

Man kann daher aus der Erhaltung des Drehimpulses des Systems Photon/Atom schließen, daß das Photon einen Drehimpuls \hbar haben muß, *unabhängig von seiner Energie* $h \cdot \nu$. Wird links-zirkular polarisiertes Licht (σ^+ , siehe Bd. 2, Abschn. 12.7), das in z -Richtung läuft, von freien Atomen absorbiert, so ändert sich nur die Drehimpulskomponente J_z um den Betrag $\Delta J_z = \hbar$ (siehe Abschn. 6.5), bei σ^- -Polarisation um $\Delta J_z = -\hbar$. Wir müssen daraus schließen, daß der Drehimpuls aller Photonen bei σ^+ -Licht in die Ausbreitungsrichtung der Photonen, bei σ^- -Licht entgegen dieser Richtung orientiert ist.

Da diese Richtung durch den Wellenvektor \mathbf{k} festgelegt ist, gilt für den Drehimpuls s_{ph} eines Photons, den man auch **Photonenspin** nennt

$$s_{\text{ph}} = \pm \hbar \cdot \mathbf{k}/|k|. \quad (3.42)$$

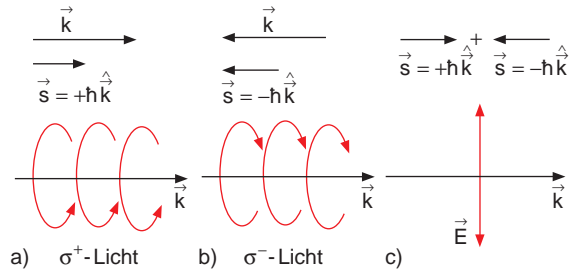


Abb. 3.13a–c. Photonmodell von polarisiertem Licht. (a) Linkszirkular, (b) rechtszirkular, (c) linear polarisiert

Da linear polarisiertes Licht durch Überlagerung gleicher Anteile von σ^+ - und σ^- -Licht entsteht, müssen in einer linear polarisierten elektromagnetischen Welle die Hälfte aller Photonen den Spin $s_+ = +\hbar k/k$ und die andere Hälfte den Spin $s_- = -\hbar k/k$ haben, so daß der gesamte Drehimpuls einer linear polarisierten Welle Null ist (Abb. 3.13).

Gemäß der Beziehung $E = mc^2$ zwischen Masse m und Energie E eines Teilchens kann man dem Photon formal die Masse

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} \quad (3.43)$$

zuordnen. Man beachte jedoch, daß es keine *ruhenden* Photonen gibt, so daß „Masse“ nicht der Ruhemasse eines klassischen Teilchens entspricht.

Aus dem relativistischen Energiesatz

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} \quad (3.44)$$

(siehe Bd. 1, Abschn. 4.4.3) folgt mit $E = h \cdot \nu$ und $p = E/c$ für die Ruhemasse m_0 eines Photons $m_0 = 0$. Dies hätte man natürlich auch sofort aus Bd. 1, (4.42) für die relativistische Masse $m = m_0/\sqrt{1-\beta^2}$ sehen können, da nur Teilchen mit $m_0 = 0$ sich mit Lichtgeschwindigkeit ($\beta = 1$) bewegen können.

3.1.8 Photonen im Gravitationsfeld

Schreibt man den Photonen eine Masse $m = h \cdot \nu/c^2$ zu, so muß ein Photon die Arbeit

$$W = m \cdot \Delta\phi_G = \frac{h\nu}{c^2} (\phi_G(r_2) - \phi_G(r_1)) \quad (3.45)$$

verrichten, wenn es im Gravitationsfeld von einem Ort mit dem Gravitationspotential $\phi_G(\mathbf{r}_1)$ zum Ort \mathbf{r}_2 mit

$\phi_G(\mathbf{r}_2)$ gelangt. Aus Gründen der Energieerhaltung muß daher seine Energie $h \cdot \nu$ sich um diesen Betrag ändern. Die Frequenz des Photons ändert sich dann zu

$$\nu_2 = \nu_1 \left(1 - \frac{\Delta\phi_G}{c^2} \right) \Rightarrow \frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta\phi_G}{c^2}. \quad (3.46)$$

BEISPIELE

1. Eine Lichtquelle auf dem Erdboden sendet Licht vertikal nach oben aus. In der Höhe H wird die Frequenz

$$\nu_2 = \nu_1 \left(1 - \frac{g \cdot H}{c^2} \right)$$

gemessen. Mit $H = 20$ m, $g = 9,81$ m/s² erhält man: $\Delta\nu/\nu \approx 2,5 \cdot 10^{-15}$. Diese Rotverschiebung wurde in der Tat von *Pound* und *Rebka* [3.10] mit Hilfe des Mößbauer-Effektes (siehe Abschn. 12.4) gemessen (Abb. 3.14).

2. Licht, das von der Oberfläche der Sonne mit der Frequenz ν_1 ausgesandt wird, hat auf der Erde die kleinere Frequenz

$$\nu_2 = \nu_1 \left(1 - G \cdot \frac{M_\odot}{R_\odot \cdot c^2} \right),$$

wobei die Frequenzvergrößerung durch das Erdgravitationsfeld vernachlässigt werden kann. Einsetzen der Zahlenwerte ergibt $\Delta\nu/\nu \approx 5 \cdot 10^{-7}$. Diese Verschiebung läßt sich mit modernen Interferometern relativ leicht messen [3.11].

Man merke sich also:

Licht erfährt beim Aufsteigen im Gravitationsfeld eine Rotverschiebung, die der Zunahme ΔW_{pot} an potentieller Energie $m \cdot \Delta\phi_G$ einer Masse $m = h\nu/c^2$ entspricht.

3.1.9 Wellen- und Teilchenbeschreibung von Licht

Man sieht aus den vorigen Abschnitten, daß die Teilcheneigenschaften Masse, Energie und Impuls des Photons

$$m = \frac{h\nu}{c^2}, \quad E = h\nu,$$

$$p = \hbar\mathbf{k} \quad \text{mit} \quad |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

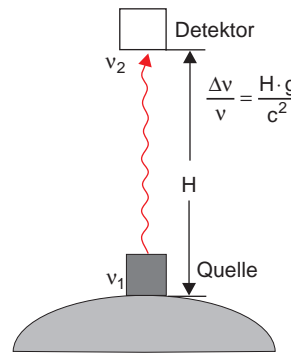


Abb. 3.14. Nachweis der Rotverschiebung von Photonen im Gravitationsfeld

nur über die Welleneigenschaften Frequenz ν bzw. Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ definiert sind.

Dies zeigt bereits eine enge Verknüpfung zwischen Teilchen- und Wellenmodell für elektromagnetische Strahlung. Wir wollen als Beispiel den Zusammenhang zwischen Intensität einer Welle und der Photonendichte diskutieren.

Wenn N Photonen $h \cdot \nu$ pro Volumeneinheit mit der Geschwindigkeit c senkrecht durch die Flächeneinheit fliegen, dann ist im Teilchenbild die Intensität der Lichtwelle (Energie pro m² und s)

$$I = N \cdot c \cdot h \cdot \nu. \quad (3.47a)$$

Im Wellenbild ist sie

$$I = \epsilon_0 c E^2. \quad (3.47b)$$

Sollen beide Ausdrücke identisch sein, so muß der Betrag der elektrischen Feldstärke der Lichtwelle

$$E = \sqrt{\frac{h \cdot \nu}{\epsilon_0}} \cdot N \quad (3.48)$$

proportional zur Wurzel aus der Photonenzahl N sein.

Man kann die Photonenstruktur des Lichtes in vielen verschiedenen Experimenten demonstrieren. Ein Beispiel ist das Experiment von *Taylor* (Abb. 3.15), bei dem auf einem Kreis im Abstand R um eine Lichtquelle mehrere gleiche Detektoren D_i angeordnet sind [3.12]. Im klassischen Wellenmodell sendet die Lichtquelle eine Kugelwelle

$$E = (A/r) e^{i(\omega t - kr)} \quad (3.49)$$

aus, so daß alle Detektoren D_i mit der Empfängerfläche F pro Zeiteinheit die gleiche Strahlungsleistung

$$\frac{dW}{dt} = c\epsilon_0 \frac{A^2}{R^2} \cdot F \quad (3.50)$$

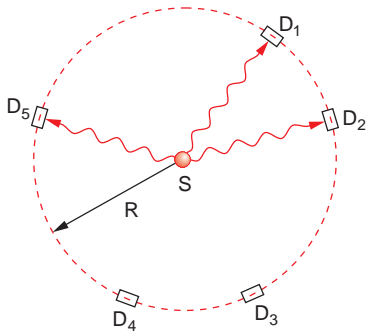


Abb. 3.15.
Experiment von
Taylor zur
Photonenstruktur
einer Lichtwelle

empfangen. Dies wird bei genügend großen Intensitäten in der Tat beobachtet.

Wenn jedoch die Lichtintensität der Lichtquelle soweit vermindert wird, daß $dW/dt \ll h \cdot \nu/\tau$ wird, wobei τ das zeitliche Auflösungsvermögen der Detektoren ist, so mißt man Empfangssignale der Detektoren, die zeitlich statistisch über die einzelnen Detektoren verteilt sind. Es erreicht nämlich dann im Zeitintervall $\Delta t = \tau$ höchstens ein Photon einen der Detektoren, während im gleichen Intervall die anderen Detektoren kein Signal erhalten.

Das bedeutet, daß bei diesen kleinen Intensitäten die Quantennatur des Lichtes augenfällig wird. Die Energie wird *nicht* gleichzeitig in alle Richtungen emittiert, sondern in ganz bestimmte Richtungen, die jedoch statistisch verteilt sind. Mittelt man über längere Zeiten, in denen jeder Detektor viele Photonen erhalten hat, zeigt sich, daß im Mittel jeder Detektor fast gleich viele Photonen zählt. Die Anzahl der Photonen, die auf die einzelnen Detektoren treffen, zeigt eine Poisson-Verteilung (siehe Bd. 1, Abschn. 1.8.4). Die Standardabweichung beträgt $\sigma = \sqrt{N}$. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein beliebiger Detektor $N = \bar{N} \pm 3\sqrt{\bar{N}}$ Photonen gezählt hat, ist $p = 0,997$.

Dies illustriert, daß die klassische Beschreibung von Licht als elektromagnetische Welle den Grenzfall großer Photonenzahlen darstellt. Die relative Schwankung der räumlichen Photonendichte

$$\frac{\Delta N}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

nimmt mit wachsender Photonenzahl ab.

Ein besonderes Merkmal des klassischen Teilchens ist seine Lokalisierbarkeit auf ein kleines Raumgebiet, das Volumen des Teilchens, im Gegensatz zur Welle, die über ein größeres Raumgebiet ausgebreitet ist. Wie auch

für diesen scheinbaren Widerspruch Photonen- und Wellenmodell in Einklang gebracht werden können, wollen wir in Abschn. 3.3 näher behandeln [3.13].

Über die Frage, ob das Licht als Welle oder als aus Teilchen bestehend aufzufassen ist, gab es einen lange andauernden Streit zwischen *Isaac Newton* (1642–1727), der die Korpuskeltheorie vertrat, und *Christiaan Huygens* (1629–1695), der das Wellenmodell für richtig hielt [3.14]. Die beiden kamen 1689 in London zusammen und diskutierten ihre kontroversen Ansichten, kamen aber zu keiner Einigung. Experimente, die von *Huygens*, *Thomas Young* (1773–1829) und vielen anderen Forschern durchgeführt wurden und welche eindeutig Interferenz- und Beugungserscheinungen des Lichtes offenbarten, entschieden den Streit dann zugunsten des Wellenmodells, weil man damals glaubte, daß mit Teilchen keine Interferenz- und Beugungserscheinungen beobachtbar sein sollten.

Es ist sehr instruktiv, die Interferenz von Licht an einem Doppelspalt (Youngscher Interferenzversuch siehe Bd. 2, Abschn. 10.2) bei sehr kleinen Lichtintensitäten zu untersuchen (Abb. 3.16). Man beobachtet, daß die einzelnen Photonen fast statistisch verteilt an den Orten x in der Beobachtungsebene ankommen und

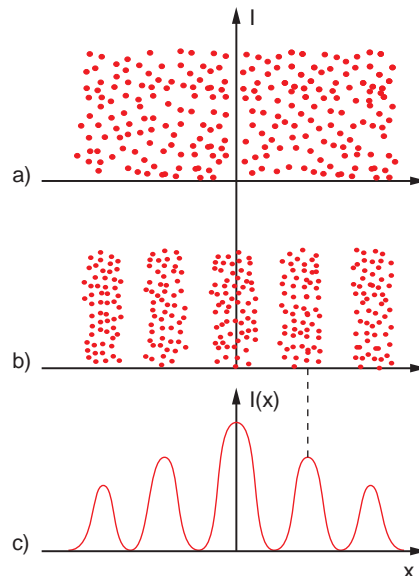


Abb. 3.16a–c. Erzeugung einer Interferenzstruktur mittels Interferenz am Doppelspalt (a) für sehr kleine Lichtintensitäten, bei denen die statistische Schwankung ΔN der Photonenzahl $\Delta N > N_{\max} - N_{\min}$ ist; (b) für $\Delta N \approx N_{\max} - N_{\min}$; (c) für große Intensitäten

Tabelle 3.1. Charakteristische Eigenschaften des Photons

Energie	Impuls	Drehimpuls	Massen- äquivalent
$E = h\nu$	$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$	$s = \pm\hbar\hat{k}$	$m = E/c^2$ $= h/(c \cdot \lambda)$
$E = \hbar\omega$	$ \mathbf{p} = h/\lambda$ $= E/c$	$ s = \hbar$	$m_0 = 0$

Elektromagnetische Welle mit der Photonendichte n , der elektrischen Feldstärke E und der Intensität I :

spektrale Energiedichte	Intensität	Impulsdichte
$w_0 = n \cdot h\nu$ $= \varepsilon_0 \mathbf{E} ^2$	$I = n \cdot c \cdot h\nu$ $= c\varepsilon_0 \mathbf{E} ^2$	$\pi_{St} = (1/c^2) \cdot S$ $= n\hbar k$

dort z. B. auf einer Photoplatte eine körnige Struktur schwarzer Punkte erzeugen, aus denen man anfangs noch keine Interferenzstruktur erkennen kann, solange \sqrt{N} noch nicht wesentlich größer als der Unterschied $N_{\max} - N_{\min}$ in der fast statistischen Verteilung $N(x)$ der auf der Photoplatte ankommenden Photonen ist (Abb. 3.16a). Belichtet man jedoch die Photoplatte genügend lange, so sieht man immer deutlicher die Interferenzstruktur (Abb. 3.16b,c), obwohl die Lichtintensität so klein ist, daß im gleichen Zeitintervall ΔT (Flugzeit der Photonen von der Quelle zum Detektor) immer höchstens nur ein Photon „unterwegs“ ist, so daß es nicht ohne weiteres verständlich ist, wie es zur Interferenz der Photonen kommen kann. Dieses Paradoxon wurde dann durch die Quantentheorie gelöst, die wir in Kap. 4 behandeln wollen.

Aus den Beispielen dieses Abschnitts wird jedoch deutlich, daß nach unserer heutigen Vorstellung Licht sowohl Wellen- als auch Teilchencharakter hat.

Zum Schluß dieses Abschnitts sollen noch einmal die Eigenschaften des Photons und ihr Zusammenhang mit dem klassischen Wellenmodell in Tabelle 3.1 zusammengefaßt werden.

Im nächsten Abschnitt werden wir sehen, daß auch bei Objekten wie Elektronen, Neutronen, Atomen oder Molekülen, die üblicherweise eindeutig als Teilchen angesehen werden, Beugungs- und Interferenzphänomene beobachtet werden.

3.2 Der Wellencharakter von Teilchen

Louis de Broglie (1892–1987) (Abb. 3.17) machte 1924 den Vorschlag, die duale Beschreibung $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ durch Wellen- und Teilchenmodell, die sich bei Licht bewährt hatte, auch auf Teilchen wie Elektronen, Neutronen oder Atome zu übertragen, deren Wellencharakter bis zum damaligen Zeitpunkt nie beobachtet wurde [3.15]. Für diese Arbeit erhielt de Broglie 1929 den Nobelpreis.

3.2.1 Die de-Broglie-Wellenlänge und Elektronenbeugung

Wendet man die Beziehung $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ auf Teilchen der Masse m an, die sich mit der Geschwindigkeit v bewegen, so muß man im dualen Modell wegen $k = 2\pi/\lambda$



Abb. 3.17. *Louis de Broglie.* Aus E. Bagge: *Die Nobelpreisträger der Physik* (Heinz-Moos-Verlag, München 1964)

den Teilchen die *de-Broglie-Wellenlänge*

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2m \cdot E_{\text{kin}}}} \quad (3.51)$$

zuordnen. Die de-Broglie-Wellenlänge eines Teilchens ist demnach umgekehrt proportional zu seinem Impuls. Beschleunigt man z.B. Elektronen durch eine Spannung U auf die Geschwindigkeit $v \ll c$, wird wegen $E_{\text{kin}} = e \cdot U$ ihre de-Broglie-Wellenlänge von der Beschleunigungsspannung U abhängig:

$$\lambda = h / \sqrt{2meU}. \quad (3.52)$$

BEISPIEL

$$U = 100 \text{ V}, m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}, h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \Rightarrow \lambda = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,12 \text{ nm}.$$

Clinton Joseph Davisson (1881–1958) (Nobelpreis 1937) und Lester Halbert Germer (1896–1971) konnten dann in der Tat 1926 demonstrieren, daß beim Durchgang schneller Elektronen durch eine dünne Folie aus kristallinem Material auf einer Photoplatte im Abstand d hinter der Folie Beugungsringe zu sehen waren, deren Durchmesser mit zunehmender Beschleunigungsspannung U der Elektronen abnahmen (Abb. 3.18a), völlig analog zu den Beugungserscheinungen beim Durchstrahlen der Folie mit Röntgenstrahlen (Abb. 3.18b).

Dies bedeutet: Elektronen, die bisher eindeutig als Teilchen angesehen worden waren, zeigen in diesem Experiment Welleneigenschaften, im Einklang mit der Hypothese von de Broglie [3.1].

In Abb. 3.19 werden die Beugungsstrukturen von Licht und von Elektronen bei der Beugung an einer Kante gezeigt. Dies soll illustrieren, daß bei gleichem Produkt $\lambda \cdot r_0$ von Wellenlänge λ und Abstand r_0 zwischen Kante und Beobachtungsebene

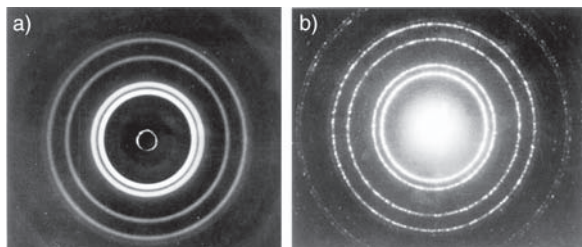


Abb. 3.18a,b. Vergleich (a) der Elektronenbeugung und (b) der Röntgenbeugung an einer dünnen Folie

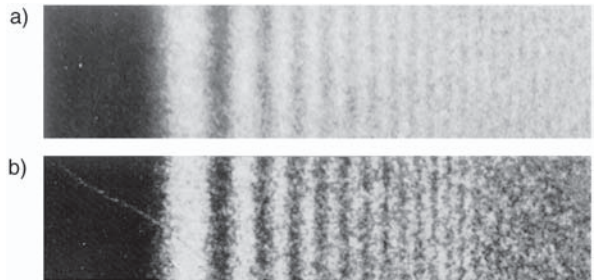


Abb. 3.19a,b. Vergleich (a) der Lichtbeugung und (b) der Elektronenbeugung ($E_{\text{kin}} = 38 \text{ keV}$) an einer Kante eines MgO-Einkristalls. Dabei wurde in (b) der Abstand r_0 der Photoplatte so eingestellt, daß $r_0 \cdot \lambda$ genau so groß wie in (a) war. Aus H. Raether: Elektroneninterferenzen, in: *Handbuch der Physik*, Bd. 32, 443 (1957)

die Beugungsstrukturen und ihr Kontrastverhältnis für Elektronen und Licht durchaus vergleichbar sind.

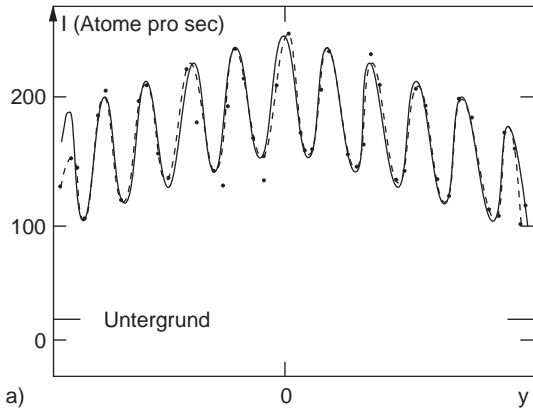
3.2.2 Beugung und Interferenz von Atomen

Weitere Experimente zeigten, daß diese Beugungserscheinungen nicht auf Elektronen beschränkt sind, sondern daß auch mit Strahlen neutraler Atome Beugungs- und Interferenzphänomene, die typisch sind für Welleneigenschaften, beobachtet werden [3.16].

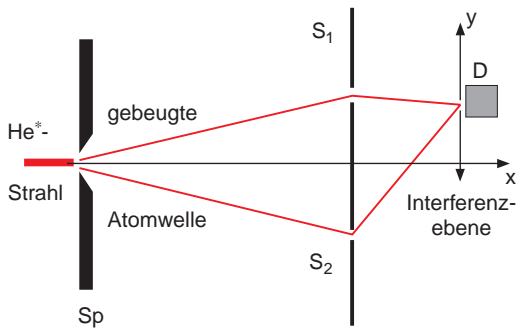
Wir wollen dies an zwei Beispielen verdeutlichen. In Abb. 3.20 trifft ein Helium-Atomstrahl auf einen engen Spalt der Breite $b = 12 \mu\text{m}$. Die am Spalt Sp gebeugten Atomwellen treffen dann 64 cm entfernt auf einen Doppelspalt (jeweils $1 \mu\text{m}$ breit, $8 \mu\text{m}$ Abstand). In der Beobachtungsebene entsteht ein Interferenzmuster $I(y)$, das mit einem Detektor D hinter einem in y -Richtung verschiebbaren Spalt gemessen wird. Man sieht eine Interferenzverteilung, die völlig analog zu der Intensitätsverteilung von Licht beim Youngschen Doppelspaltversuch ist (siehe Bd. 2, Abschn. 10.5).

Hinweis

Um die Heliumatome einfacher nachweisen zu können, benutzt man energetisch angeregte Atome in einem langlebigen *metastabilen* Zustand. Treffen diese angeregten Atome auf eine Metallplatte, so können sie ihr angeregtes Elektron abgeben, d. h. ionisiert werden. Die Ionen können dann mit einem Ionendetektor (siehe Abschn. 2.5) nachgewiesen werden [3.17].



a)



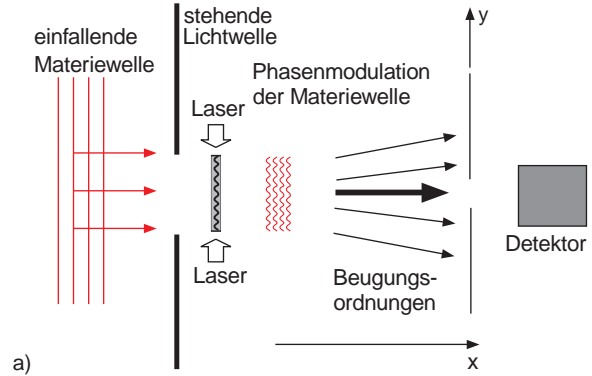
b)

Abb. 3.20a,b. Beugung eines kollimierten Heliumatomstrahls an einem Spalt und Beobachtung der Doppelspalt-Interferenz. (a) Beobachtete Interferenzstruktur; (b) experimentelle Anordnung [3.17]

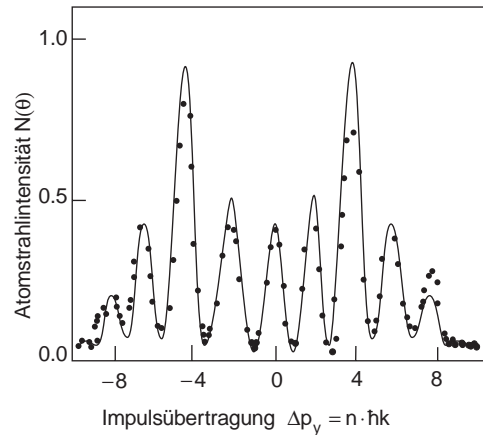
In einem zweiten Experiment in Abb. 3.21 wird ein kollimierter Strahl metastabiler He-Atome durch eine stehende Lichtwelle mit der Wellenlänge λ_L geschickt. In den Knoten der stehenden Welle ist die Lichtamplitude Null, und die Atome können dort ungehindert durchfliegen. Die Lichtintensität ist in den Bäuchen maximal, und die Atome können das Licht absorbieren, wenn die Lichtfrequenz ν auf einen atomaren Übergang abgestimmt ist, so daß $h \cdot \nu = E_2 - E_1$ gilt. Hinter der Welle beobachtet man das in Abb. 3.21b gezeigte Interferenzmuster für die Intensitätsverteilung $N(\theta)$ der He-Atome, wenn man den Detektorspalt in y -Richtung verschiebt [3.17].

Man kann das Ergebnis mit zwei verschiedenen, *sich nicht widersprechenden* Modellen erklären:

Im Wellenmodell wirkt die stehende Lichtwelle für die de-Broglie-Welle der He-Atome wie ein Phasengitter-



a)



b)

Abb. 3.21a,b. Beugungs- und Interferenzphänomene beim Durchgang eines Heliumstrahls durch eine stehende Lichtwelle. (a) Anordnung; (b) beobachtete Interferenzstruktur (Intensitätsverteilung $N(\theta)$ mit $y = L \cdot \sin \theta$) [3.17]

ter, das zu Interferenzerscheinungen führt, völlig analog zum Phasen- oder Amplitudengitter in der Lichtoptik. Durch Beugung an der periodischen Gitterstruktur mit der Gitterkonstante $d = \lambda_L/2$ werden die Teilwellen der einfallenden Materiewellen abgelenkt. Die Phasendifferenz $\Delta\varphi = (2\pi/\lambda_D) \cdot \Delta s$ zwischen benachbarten Teilwellen hängt von der Wegdifferenz $\Delta s = d \cdot \sin \theta = \frac{1}{2} \lambda_L \cdot \sin \theta$ ab.

Man erhält Interferenzmaxima für die Beugungswinkel θ , für die gilt

$$m \cdot \lambda_D = \Delta s = \frac{1}{2} \lambda_L \cdot \sin \theta. \quad (3.53)$$

Man kann das Meßergebnis in Abb. 3.21b auch im Teilchenbild interpretieren, wenn man konsequent He-Atome *und* Photonen als Teilchen behandelt.

Durch Absorption von n Photonen in $\pm y$ -Richtung wird ein Rückstoßimpuls

$$\Delta p_y = \pm n \cdot \hbar k = \pm n \cdot h/\lambda_L \quad (3.54)$$

in $\pm y$ -Richtung übertragen. Die Atome fliegen daher etwas schräg mit einem Impuls $\mathbf{p} = \{p_x, \pm n\hbar k\}$, so daß den Beugungsmaxima n -ter Ordnung Teilchen mit einer Impulsübertragung $\Delta p = n \cdot \hbar k$ zugeordnet werden können [3.18, 19].

Dieses Beispiel macht deutlich, daß sowohl Teilchen- als auch Wellenmodell Beschreibungen des gleichen physikalischen Sachverhaltes sind.

3.2.3 Bragg-Reflexion und Neutronenspektrometer

Trifft ein kollimierter Strahl von Teilchen mit dem Impuls $p = m \cdot v$ und der de-Broglie-Wellenlänge $\lambda_D = h/p$ unter dem Winkel α gegen die parallelen Gitterebenen eines regelmäßigen Kristalls, so interferieren die an den verschiedenen Gitterebenen mit dem Abstand d reflektierten Anteile genau dann konstruktiv, wenn der Wegunterschied $\Delta s = n \cdot \lambda$ wird (Abb. 2.10). Dies führt analog zur Bragg-Reflexion von Röntgenstrahlen zur Bedingung

$$2d \cdot \sin \alpha = n \cdot \lambda_D, \quad n \text{ ganzzahlig.} \quad (3.55)$$

Durch Messung der Einfallswinkel α , bei denen Maxima der Intensität der reflektierten Teilchen auftreten, läßt sich daher bei bekanntem Netzebenenabstand d die de-Broglie-Wellenlänge λ bestimmen. In Abb. 3.22 wird dies am Beispiel eines **Neutronenspektrometers** verdeutlicht: Die Neutronen werden in einem Kernreaktor (siehe Bd. 4) erzeugt, durch Stöße mit Paraffin abgebremst und verlassen dann den Reaktor durch Kollimationsblenden als kollimierter Strahl mit einer thermischen Geschwindigkeitsverteilung. Durch einen drehbaren Kristall mit bekanntem Netzebenenabstand d kann ein wählbarer Einfallswinkel α_1 eingestellt werden. Damit können in der Richtung $2\alpha_1$ gegen die Einfallsrichtung nur Neutronen mit einer de-Broglie-Wellenlänge $\lambda_D = 2d \cdot \sin \alpha_1$, also einer Geschwindigkeit $v = h/(2md \sin \alpha_1)$ selektiert werden. Der Kristall wirkt als Monochromator und ist in seiner Wirkungsweise völlig analog zum Gittermonochromator in der optischen Spektroskopie.

Statt der Bragg-Reflexion an einem bekannten Kristall kann auch eine Flugzeitmethode zur Geschwindigkeitsselektion der Neutronen verwendet werden.

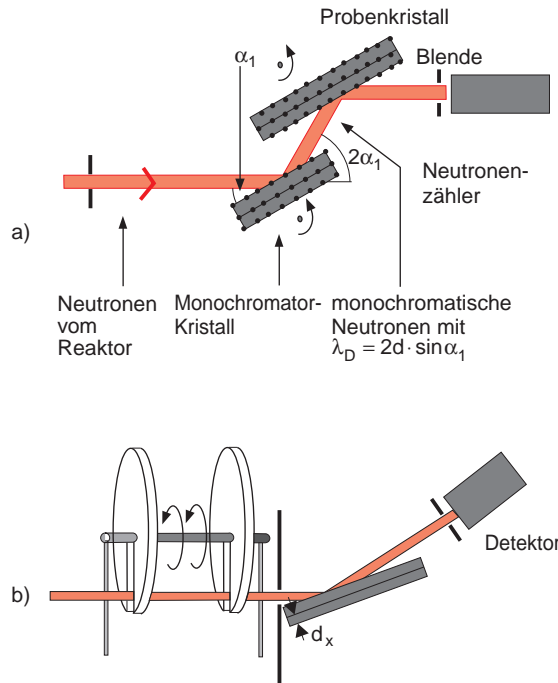


Abb. 3.22a,b. Neutronen-Spektrometer. (a) Monochromatisierung der Neutronen durch Bragg-Reflexion; (b) Selektion einer wählbaren Geschwindigkeitsklasse $N(v \pm \Delta v/2)$ durch eine Flugzeitmethode

Durch eine rotierende Scheibe mit einem Schlitz werden die Teilchen nur während eines kurzen Zeitintervalls Δt zur Zeit $t = 0$ durchgelassen. Mißt man den Zeitpunkt t_1 ihrer Ankunft am Detektor, so ist bei einer Flugstrecke L ihre Geschwindigkeit $v = L/t_1$.

Diese Neutronen mit bekannter de-Broglie-Wellenlänge λ_D können jetzt auf einen Kristall mit unbekanntem Netzebenenabstand d_x treffen, so daß aus den Einfallswinkeln α_x , für die man Interferenz-Maxima erhält, die Netzebenenabstände d_x bestimmt werden können. Die reflektierten Neutronen werden mit einem neutronenempfindlichen Detektor (Zählrohr) mit Bortrifluorid (siehe Bd. 4) nachgewiesen.

3.2.4 Neutronen-Interferometrie

Man kann die Welleneigenschaften von Neutronen ausnutzen, um analog zum Röntgeninterferometer in Abb. 2.12 ein Neutroneninterferometer zu bauen. Dies

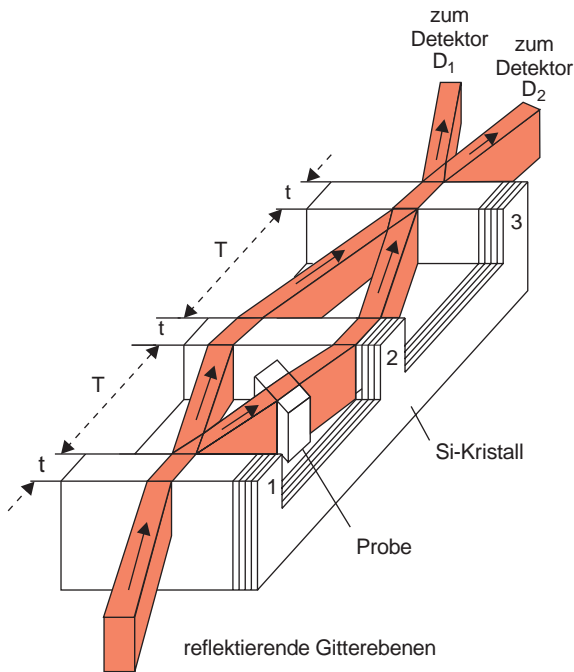


Abb. 3.23. Neutronen-Interferometer

wurde in mehreren Labors realisiert (Abb. 3.23) und brachte eine Fülle neuer Untersuchungsmethoden für fundamentale physikalische Fragestellungen und für Probleme der angewandten Physik und Technik [3.20].

Man benutzt wie beim Röntgeninterferometer die Bragg-Reflexion an Kristallscheiben, die aus einem Silizium-Einkristall herausgeschnitten wurden, und mißt am Ausgang die Interferenz-Intensität der sich in der Scheibe 3 wieder überlagernden Teilstrahlen. Die Intensität hängt bekanntlich von der Phasendifferenz $\Delta\varphi$ zwischen den Teilwellen ab. Jetzt kann man in einen der beiden Teilstrahlen eine zu untersuchende Probe einbringen, die eine zusätzliche Phasenverschiebung verursacht und daher zu einer Änderung des Meßsignals führt. Man erhält zwei Richtungen am Ausgang, in denen sich die Teilwellen überlagern. Die Summe der Signale an den Detektoren D_1 und D_2 muß unabhängig von der Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ sein (Erhaltung der Teilchenzahl!).

Eine Phasenverschiebung kann auch durch das Gravitationsfeld der Erde erzeugt werden, wenn die beiden Teilstrahlen in verschiedener Höhe verlaufen, d. h. wenn der Kristall in Abb. 3.23 um 90° um die

Längsachse gedreht wird. Das Interferometer ist so empfindlich, daß es den Unterschied der Gravitationswirkung bei einem Höhenunterschied von wenigen cm noch nachweisen kann [3.21].

3.2.5 Anwendungen der Welleneigenschaften von Teilchen

Man kann die de-Broglie-Wellenlänge $\lambda_D = h/(m \cdot v)$ durch geeignete Wahl der Teilchengeschwindigkeit v an das jeweilige Problem optimal anpassen. Bei der Vermessung von Gitterebenenabständen d durch Bragg-Reflexion von Teilchen sollte λ_D etwas kleiner als d sein. In Tabelle 3.2 sind die Zahlenwerte von λ_D für Elektronen, Neutronen und Heliumatome bei verschiedenen Energien $E_{\text{kin}} = (m/2) v^2$ angegeben.

BEISPIEL

He-Atome haben bei Zimmertemperatur ($T = 300 \text{ K}$) eine mittlere Geschwindigkeit $\bar{v} \approx 1300 \text{ m/s}$ und eine mittlere kinetische Energie $\bar{E}_{\text{kin}} \approx 0,03 \text{ eV}$. Ihre de-Broglie-Wellenlänge ist dann $\lambda_D = 8,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$, also etwa halb so groß wie der Atomabstand in einem Kristall.

Mit solchen *thermischen* Heliumatomen kann man die Oberflächenstruktur von Festkörpern abtasten, indem die Beugung eines parallelen, unter dem Winkel α einfallenden Strahls durch Messung der Intensitätsverteilung der von der Oberfläche reflektierten Atome gemessen wird. Da die Atome, im Gegensatz zu den Neutronen, nicht in den Festkörper eindringen, wird die Oberflächenstruktur der obersten Atomlage gemessen. Weitere Beispiele für Anwendungen der „Atomoptik“ werden im Kap. 10 gegeben.

Tabelle 3.2. De-Broglie-Wellenlängen λ_D in $10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$ für Elektronen, Neutronen und Heliumatome bei verschiedenen Energien E_{kin}

E_{kin}/eV	Elektronen	Neutronen	He-Atome
0,03	70,9	1,65	0,83
1	12,3	0,28	0,143
10^4	0,123	0,003	0,001

Betrachten wir die Elektronen in einem Elektronenmikroskop als de-Broglie-Welle, so ergibt sich bei einer Energie $E_{\text{kin}} = 10^5 \text{ eV}$ eine Wellenlänge $\lambda_D \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ m}$, also um etwa fünf Größenordnungen kleiner als die Lichtwellenlänge. Deshalb liegt die beugungsbedingte Auflösungsgrenze mit $\Delta x \geq \lambda/2$ entsprechend tiefer. Die wirklich erreichte Auflösung des Elektronenmikroskops wird nicht durch die Beugung, sondern durch Abbildungsfehler der Elektronenoptik begrenzt.

3.3 Materiewellen und Wellenfunktionen

Zur Wellenbeschreibung eines Teilchens der Masse m , das sich mit der Geschwindigkeit v in x -Richtung bewegt, wählen wir für die **Materiewelle** eine zur Lichtwelle analog Darstellung

$$\psi(x, t) = C \cdot e^{i(\omega t - kx)} = C \cdot e^{i/\hbar \cdot (Et - px)}, \quad (3.56)$$

wobei die Frequenz ω der Materiewelle mit der kinetischen Energie E_{kin} des Teilchens durch $\omega = E_{\text{kin}}/\hbar$ verknüpft ist. Für die Photonen der Lichtwelle bzw. die Teilchen der Materiewelle gelten die Relationen

$$E = \hbar\omega \quad \text{und} \quad p = \hbar k \quad (3.57)$$

mit $|k| = 2\pi/\lambda$. Es besteht jedoch ein wichtiger Unterschied: Die Phasengeschwindigkeit, die man aus der Bedingung

$$\frac{d}{dt}(\omega t - kx) = 0 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = v_{\text{ph}} = \frac{\omega}{k} \quad (3.58)$$

erhält, ist für elektromagnetische Wellen unabhängig von der Frequenz ω , weil $k = \omega/c$ und daher $v_{\text{ph}} = c$ ist, d. h. die Dispersion $dv_{\text{ph}}/d\omega$ der Lichtwellen im Vakuum ist Null.

Für Materiewellen gilt dies nicht! Aus den Relationen (3.56) und (3.57) mit $E = E_{\text{kin}} = p^2/2m$ für ein freies Teilchen (d. h. das Teilchen bewegt sich kräftefrei im konstanten Potential) folgt mit $p = \hbar k$ und $\omega = E/\hbar$

$$\begin{aligned} \omega = \frac{\hbar}{2m} k^2 &\Rightarrow v_{\text{ph}} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar}{2m} \cdot k \\ &\Rightarrow \frac{dv_{\text{ph}}}{d\omega} = \frac{1}{k} \neq 0. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Die Phasengeschwindigkeit hängt also vom Wellenvektor k , d. h. vom Impuls des Teilchens ab. Mit der

Teilchengeschwindigkeit $v_T = p/m = \hbar k/m$ folgt:

$$v_{\text{ph}} = \frac{1}{2} v_T. \quad (3.60)$$

Materiewellen zeigen also **Dispersion**, und ihre Phasengeschwindigkeit ist gleich der halben Teilchengeschwindigkeit.

Deshalb ist die Materiewelle (3.56) und ihre Phasengeschwindigkeit v_{ph} nicht ohne weiteres geeignet, die Teilchenbewegung zu beschreiben, zumal die ebene Welle (3.56) sich im ganzen Raum ausbreitet, das Teilchen jedoch wenigstens ungefähr lokalisierbar sein sollte. Wir werden sehen, daß man diesen Mangel durch die Einführung von Wellenpaketen beheben kann.

3.3.1 Wellenpakete

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Materiewelle (3.56) und einem Teilchen im klassischen Sinn liegt darin, daß die ebene Welle eine ortsunabhängige Amplitude hat, also über den gesamten Raum ausgebreitet ist, während das klassische Teilchen zu jeder Zeit an einem bestimmten Ort x lokalisiert werden kann.

Durch die Konstruktion von **Wellenpaketen** (auch **Wellengruppen** genannt) kann man Materiewellen in definierter Weise „lokalisieren“, wie im folgenden gezeigt werden soll:

Überlagert man mehrere ebene monochromatische Wellen mit Amplituden C_j , nahe benachbarten Frequenzen ω_j und parallelen Wellenvektoren k_j , die in x -Richtung laufen, so zeigt ihre Überlagerung (Abb. 3.24)

$$\psi(x, t) = \sum_j C_j e^{i(\omega_j t - k_j x)} \quad (3.61)$$

maximale Amplituden an bestimmten Orten x_m , die sich mit der **Gruppengeschwindigkeit** $v_g = \Delta\omega/\Delta k$ in x -Richtung bewegen (siehe Bd. 1, Abschn. 11.9.7).

Bei der Überlagerung von unendlich vielen Wellen, deren Frequenzen ω das Intervall

$$\omega_0 - \Delta\omega/2 \leq \omega \leq \omega_0 + \Delta\omega/2$$

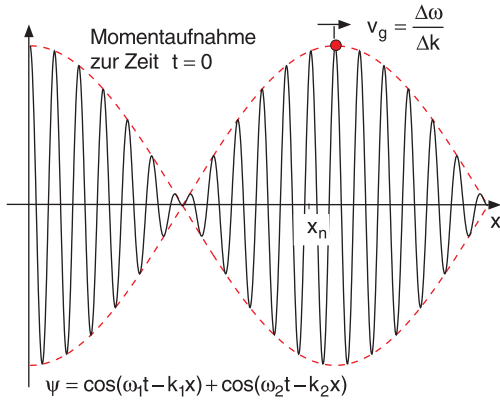


Abb. 3.24. Überlagerung von zwei monochromatischen Wellen mit etwas unterschiedlichen Frequenzen ω_j und gleichen Amplituden C_j

ausfüllen und deren Wellenzahlen im Intervall $k = k_0 \pm \Delta k/2$ liegen, geht die Summe (3.61) in das Integral

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k/2}^{k_0 + \Delta k/2} C(k) \cdot e^{i(\omega t - kx)} dk \quad (3.62)$$

über. Wenn $\Delta k \ll k_0$ gilt, kann man die Funktion

$$\omega(k) = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} \cdot (k - k_0) + \dots \quad (3.63)$$

in eine Taylorreihe entwickeln, deren höhere Glieder wir vernachlässigen.

Wenn sich die Amplitude $C(k)$ im engen Intervall Δk (man beachte, daß $\Delta k \ll k$ gewählt wurde) nicht wesentlich ändert, können wir $C(k)$ durch den konstanten Wert $C(k_0)$ ersetzen und erhalten durch Einsetzen von (3.63) in (3.62) mit den Abkürzungen $\kappa = k - k_0$ und $u = (d\omega/dk)_{k_0} \cdot t - x$:

$$\psi(x, t) = C(k_0) \cdot e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \int_{-\Delta k/2}^{+\Delta k/2} e^{i u \kappa} d\kappa.$$

Die Integration ist elementar ausführbar und ergibt

$$\psi(x, t) = A(x, t) e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \quad (3.64a)$$

mit

$$A(x, t) = 2C(k_0) \frac{\sin(u \Delta k/2)}{u}. \quad (3.64b)$$

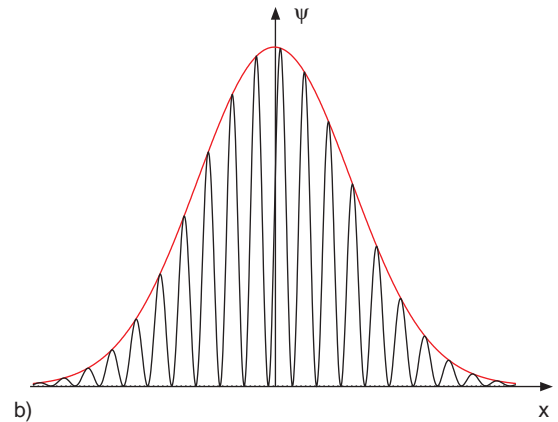
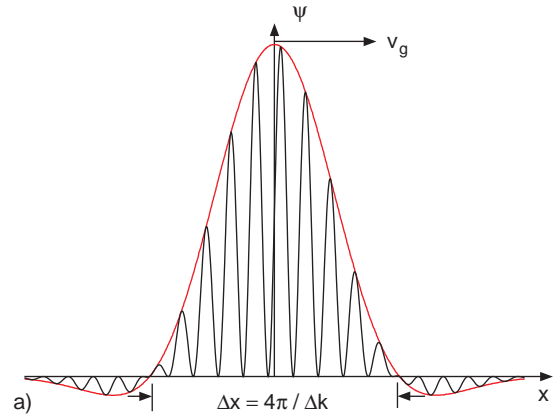


Abb. 3.25a,b. Wellenpaket als Überlagerung von unendlich vielen Wellen mit Frequenzen ω im Bereich $\omega_0 \pm \Delta\omega/2$ (a) mit konstanter Amplitude $C(k) = C(k_0)$ der Teilwellen, (b) mit gaußförmiger Verteilung der Amplituden

Die Funktion $\psi(x, t)$ beschreibt eine ebene Welle, deren Amplitude A ein Maximum bei $u = 0$ hat, also bei $x_m = (d\omega/dk)_{k_0} \cdot t$ (Abb. 3.25). Wir nennen $\psi(x, t)$ ein **Wellenpaket**. Die Form des Wellenpaketes (Höhe und Abstand der Nebenmaxima) hängt von der Größe des Intervalls Δk und von der Amplitudenverteilung $C(k)$ in (3.62) ab. Sein Maximum bewegt sich mit der Gruppengeschwindigkeit

$$v_g = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} \quad (3.65)$$

in x -Richtung. Aus den Relationen

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2m\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

folgt

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v_T \quad (3.66)$$

Ein Wellenpaket eignet sich besser zur Beschreibung bewegter Mikroteilchen als die ebene Materiewelle (3.56), weil seine charakteristischen Eigenschaften mit entsprechenden Größen des klassischen Teilchenmodells verknüpft werden können:

- Die Gruppengeschwindigkeit v_g des Wellenpaketes ist gleich der Teilchengeschwindigkeit v_T .
- Der Wellenvektor k_0 des Gruppenzentrums bestimmt den Teilchenimpuls $p_T = \hbar k_0$.
- Im Gegensatz zur ebenen Welle ist das Wellenpaket lokalisiert. Seine Amplitude hat nur in einem beschränkten Raumgebiet Δx maximale Werte. Aus (3.64b) erhält man zu einem Zeitpunkt $t = 0$ für die volle Fußpunktsbreite des zentralen Maximums wegen $\Delta k < 2k_0$:

$$\Delta x = 4\pi / \Delta k \geq 2\pi / k_0 = \lambda_D, \quad (3.67)$$

woraus man sieht, daß dieses Maximum mindestens so breit wie die de-Broglie-Wellenlänge λ_D der Materiewelle des Teilchens ist.

Teilchen können durch Wellenpakete beschrieben werden. Die Teilchengeschwindigkeit entspricht der Gruppengeschwindigkeit des Wellenpaketes.

Anmerkung

Die zusätzlichen Nebenmaxima in Abb. 3.25a verschwinden, wenn man für die Amplituden C_k der Teilwellen keinen konstanten Wert, sondern z. B. eine Gaußverteilung

$$C_k = C(k_0) \cdot \exp\left(-\frac{(k - k_0)^2}{2\Delta k^2}\right)$$

annimmt (Abb. 3.25b).

Trotz dieser Verknüpfungen kann man das Wellenpaket aus folgenden Gründen nicht direkt als das Wellenmodell des Teilchens ansehen:

- Die Wellenfunktion $\psi(x, t)$ in (3.64a) kann komplexe und auch negative Werte annehmen, die nicht unmittelbar mit realen Meßgrößen verknüpft werden können.
- Die Breite des Wellenpaketes wird, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, wegen der Dispersion der Materiewellen, aus denen es aufgebaut ist, im Laufe der Zeit größer. Es verändert also seine Form während der Ausbreitung im Raum im Gegensatz zu einem klassischen Teilchen, das seine Gestalt beibehält.
- Ein elementares Teilchen wie das Elektron stellen wir uns unteilbar vor. Eine Welle kann aber, z.B. durch einen Strahlteiler, in zwei Komponenten aufgeteilt werden, die sich dann in verschiedene Richtungen weiter ausbreiten.

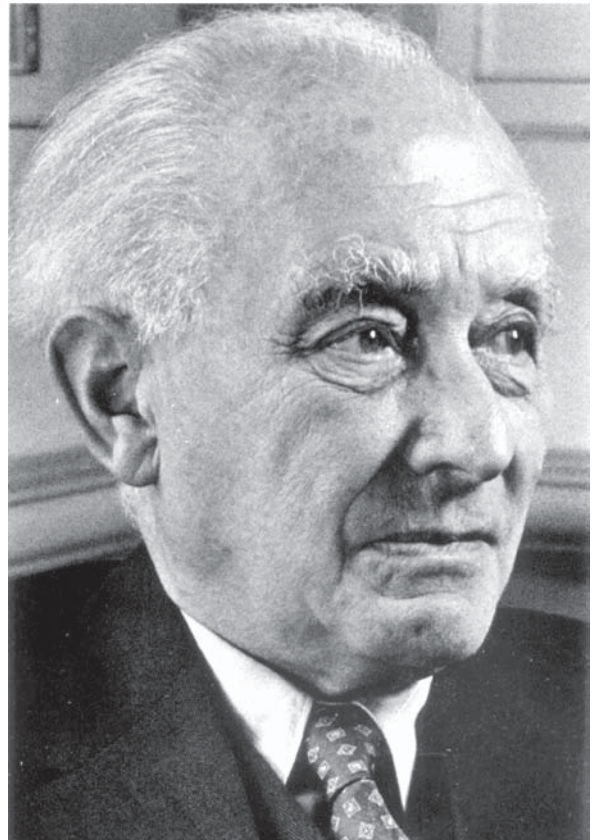


Abb. 3.26. Max Born. Aus E. Bagge: *Die Nobelpreisträger der Physik* (Heinz-Moos-Verlag, München 1964)

Diese Schwierigkeiten bewogen *Max Born* (1882–1970, Abb.3.26) 1927, eine statistische Deutung der Materiewellen vorzuschlagen [3.22].

3.3.2 Statistische Deutung der Wellenfunktion

Da ein Teilchen beim Auftreffen auf eine Grenzfläche *entweder* reflektiert *oder* transmittiert wird, liegt es nahe, die Aufteilung der entsprechenden Materiewellen in einen reflektierten und einen transmittierten Anteil der Wellenamplitude mit den *Wahrscheinlichkeiten* für Reflexion bzw. Transmission des Teilchens zu verbinden.

Da die Wahrscheinlichkeit definitionsgemäß eine reelle positive Zahl zwischen Null und Eins ist, kann die komplexe Wellenamplitude selbst nicht als Maß für diese Wahrscheinlichkeit verwendet werden. *Born* schlug folgende Definition vor:

Die Wahrscheinlichkeit $W(x, t) dx$, daß sich ein Teilchen zur Zeit t im Ortsintervall von x bis $x + dx$ befindet, ist proportional zum Absolutquadrat $|\psi(x, t)|^2$ der das Teilchen beschreibenden Materiewellenfunktion $\psi(x, t)$:

$$W(x, t) dx \propto |\psi(x, t)|^2 dx. \quad (3.68)$$

Man nennt $|\psi(x, t)|^2$ die **Wahrscheinlichkeitsdichte** am Ort x zur Zeit t (Abb. 3.27a).

Ein Teilchen, das sich entlang der x -Achse bewegt, muß mit der Wahrscheinlichkeit $W = 1$ *irgendwo* zwischen $x = -\infty$ und $x = +\infty$ zu finden zu sein. Deshalb muß die Normierungsbedingung gelten:

$$\int_{x=-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (3.69)$$

Mit dieser Normierung wird der Proportionalitätsfaktor in (3.68) gleich eins, und es gilt:

$$W(x, t) dx = |\psi(x, t)|^2 dx. \quad (3.70)$$

Kann sich das Teilchen frei im Raum bewegen, ordnen wir ihm ein dreidimensionales Wellenpaket $\psi(x, y, z, t)$ zu (siehe auch Abb. 3.27b). Da ein existierendes Teilchen mit Sicherheit, d. h. mit der

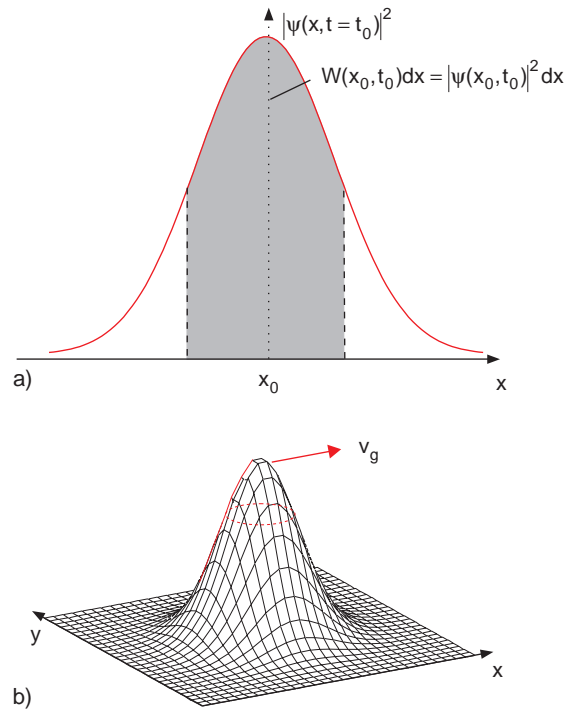


Abb. 3.27. (a) Absolutquadrat der Wellenfunktion eines Wellenpaketes als Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Teilchen um den Ort $x = x_0$ zur Zeit $t = t_0$ zu finden; (b) zweidimensionales Wellenpaket $|\psi(x, y, t_0)|^2$

Wahrscheinlichkeit $W = 1$, irgendwo im Raum sein muß, gilt für den dreidimensionalen Fall:

$$\iiint_V |\psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz \equiv 1. \quad (3.71)$$

Wir können also zusammenfassen: Jedes physikalische „Teilchen“ kann durch ein Wellenpaket dargestellt werden, das durch eine Wellenfunktion $\psi(x, y, z, t)$ (z. B. (3.64)) beschrieben wird. Die Größe

$$W(x, y, z, t) dx dy dz = |\psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz$$

dieser gemäß (3.71) normierten Funktion ψ gibt die Wahrscheinlichkeit $W(x, y, z)$ an, das Teilchen zur Zeit t im Volumenelement $dV = dx dy dz$ zu finden. Diese Wahrscheinlichkeit ist am größten für das Zentrum des Wellenpaketes, das sich mit der Gruppengeschwindigkeit v_g im Raum fortbewegt, die identisch mit der Teilchengeschwindigkeit ist. Die Wahrscheinlichkeit ist jedoch *in einem endlichen Volumen* ungleich

Null, d. h. man kann das Teilchen nicht exakt an einem Punkte $\{x, y, z\}$ lokalisieren. Seine Ortsbestimmung weist eine gewisse *Unschärfe* auf, die mit der räumlichen Verteilung des Wellenpaketes zusammenhängt und die wir jetzt genauer quantifizieren wollen.

3.3.3 Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation

Als Beispiel für ein Wellenpaket wählen wir eine Überlagerung von ebenen Wellen, deren Amplituden

$$C(k) = C_0 \exp \left[- \left(\frac{a}{2} \right)^2 (k - k_0)^2 \right] \quad (3.72)$$

um $k = k_0$ gaußverteilt sind (Abb. 3.27). Das eindimensionale Wellenpaket wird damit

$$\psi(x, t) = C_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(a/2)^2 (k - k_0)^2} e^{i(kx - \omega t)} dk. \quad (3.73)$$

Die Integration über k ist analytisch ausführbar und liefert für den Zeitpunkt $t = 0$ mit der Normierungskonstanten $C_0 = \sqrt{a}/(2\pi)^{3/4}$

$$\psi(x, 0) = \left(\frac{2}{\pi a^2} \right)^{1/4} \cdot e^{-x^2/a^2} \cdot e^{ik_0 x}. \quad (3.74)$$

Die so normierte Funktion hat die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$|\psi(x, 0)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi a^2}} e^{-2x^2/a^2}, \quad (3.75)$$

welche der Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, 0)|^2 dx = 1 \quad (3.76)$$

genügt, wie man durch Einsetzen von (3.75) in (3.76) sieht.

Das Wellenpaket von (3.74) hat seine maximale Amplitude bei $x = 0$. Für $x_{1,2} = \pm a/2$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(x, 0)|^2$ auf $1/\sqrt{e}$ ihres Maximalwertes abgesunken. Man definiert üblicherweise das Intervall $x_1 - x_2 = \Delta x = a$ als die volle Breite des Wellenpaketes (3.75).

Gemäß (3.73) setzt sich das Wellenpaket aus ebenen Wellen mit einer Amplitudenverteilung $C(k)$ zusammen. Die Breite $\Delta k = k_1 - k_0$ der Verteilung $C(k)$ zwischen den Wellenzahlen k_1 und k_0 , für die gilt: $|C(k_1)|^2 = C_0^2/\sqrt{e}$, ist nach (3.72) $\Delta k = 1/a$.

Wir erhalten daher das wichtige Ergebnis:

Das Produkt aus räumlicher Breite Δx des Wellenpaketes und der Breite Δk des Wellenzahlintervalls der das Wellenpaket bildenden Materiewellen ist gleich 1.

$$\Delta x \cdot \Delta k = 1 \quad (3.77)$$

Dieses Ergebnis ist uns bereits aus der Optik bekannt (siehe Bd. 2, Abschn. 11.6.4). In einem Spektralapparat ist das kleinste noch auflösbare Frequenzintervall $\Delta\omega = 1/\Delta t_{\max}$ durch die maximale Laufzeitdifferenz $\Delta t_{\max} = \Delta x/c$ der miteinander interferierenden Teilwellen begrenzt. Mit $\Delta\omega = c \cdot \Delta k$ entspricht dies genau (3.77).



Abb. 3.28. Werner Heisenberg. Aus E. Bagge: *Die Nobelpreisträger der Physik* (Heinz-Moos-Verlag, München 1964)

Seine Bedeutung für die quantenmechanische Beschreibung von Teilchen erhält (3.77) durch Interpretation des Absolutquadrates des Wellenpaketes (3.75) als Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Aufenthaltsort eines Teilchens. Mit der de-Broglie-Beziehung $p_x = \hbar k$ für den Impuls des Teilchens, das sich in x -Richtung bewegt, wird aus (3.77) die Gleichung

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \hbar. \quad (3.78)$$

Man kann zeigen [3.23], daß ein gaußförmiges Wellenpaket das minimale Produkt $\Delta x \cdot \Delta p_x$ aus Orts- und Impulsbreite liefert. Bei allen anderen Amplitudenverteilungen gilt $\Delta x \cdot \Delta p_x > \hbar$. Wir kommen damit zur Aussage der erstmals von *Werner Karl Heisenberg* (1901–1975, Abb. 3.28) formulierten **Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation**, oft auch **Unschärferelation** genannt:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar. \quad (3.79)$$

Das Produkt aus der Unbestimmtheit Δx der Ortsbestimmung des Teilchens, definiert als die räumliche Breite des Wellenpaketes, und der Impulsunschärfe Δp_x des Teilchens, definiert als die Breite der Impulsverteilung der das Wellenpaket aufbauenden Wellen mit den Impulsen $p_x = \hbar k_x$, ist immer größer oder gleich \hbar (Abb. 3.29).

Anmerkung

Oft wird als Breite Δx einer Gaußverteilung das Intervall zwischen den Punkten gewählt, bei denen die Funktion auf $1/e$ (statt auf $1/\sqrt{e}$) ihres Maximalwertes gesunken ist. Dann ergibt sich für Δk aus (3.72) $\Delta k = 2 \cdot 2/a = 4/a$ und aus (3.75) $\Delta x = 2 \cdot a/\sqrt{2} = a \cdot \sqrt{2}$. Man erhält dann statt (3.77) $\Delta k \cdot \Delta x = 4 \cdot \sqrt{2}$ und für die Unschärferelation

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq 4 \cdot \sqrt{2} \hbar \approx 5,7 \cdot \hbar. \quad (3.80)$$

Wählt man als Breite des Wellenpaketes den Abstand der beiden ersten Nullstellen auf beiden Seiten des zentralen Maximums, so erhält man $\Delta x \cdot \Delta k = 2\pi$, und aus (3.79) wird dann

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h, \quad (3.81)$$

d. h. \hbar wird durch $h = 2\pi\hbar$ ersetzt.

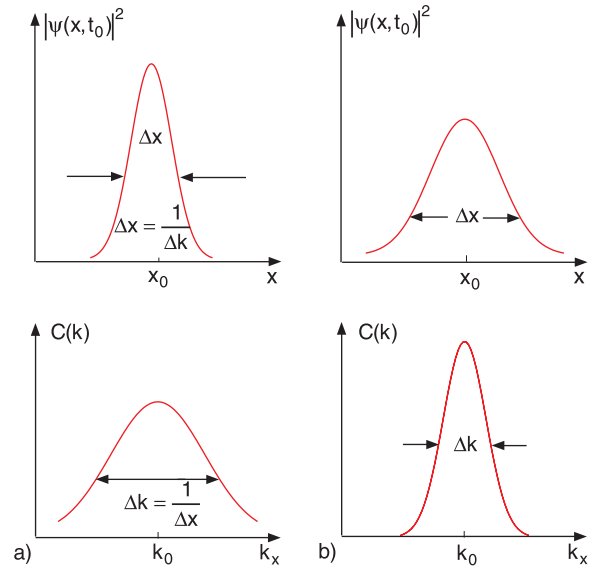


Abb. 3.29a,b. Darstellung der Unbestimmtheitsrelation durch die Orts- und Impulsunschärfen eines Wellenpaketes: (a) kleine Ortsunschärfe; (b) große Ortsunschärfe

Der Zahlenwert der unteren Grenze für das Produkt $\Delta x \cdot \Delta p_x$ hängt von der Definition der Ortsunschärfen Δx bzw. Δp_x ab.

Für die anderen Raumrichtungen eines dreidimensionalen Wellenpaketes erhält man analog zu (3.79)

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar. \quad (3.82)$$

Wir wollen uns die Unbestimmtheitsrelation an einigen Beispielen verdeutlichen:

a) Beugung von Elektronen an einem Spalt

Auf einen Spalt der Breite $\Delta x = b$ falle senkrecht ein paralleler, in x -Richtung ausgedehnter Strahl von Elektronen mit dem Impuls $\mathbf{p} = \{0, p_y, 0\}$ (Abb. 3.30). Vor dem Durchlaufen des Spalts ist ihre Impulskomponente $p_x = 0$, während wir über die x -Koordinate eines Elektrons keine genauere Angaben machen können.

Von allen einfallenden Elektronen passieren jedoch nur solche den Spalt, deren x -Koordinate im Intervall $x = 0 \pm b/2$ liegt, d. h. für diese transmitt-

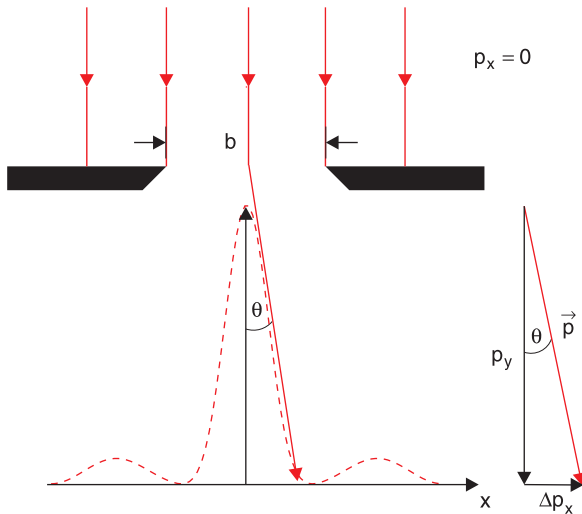


Abb. 3.30. Beugung von Elektronen an einem Spalt, interpretiert durch die Unbestimmtheitsrelation

tierten Elektronen läßt sich die Unbestimmtheit ihrer x -Koordinate einengen auf das Intervall $\Delta x = b$. Nach der Unbestimmtheitsrelation (3.81) wird dadurch die Unbestimmtheit der Impulskomponente $p_x \geq h/b$, d. h. die Elektronen können hinter dem Spalt in einem Winkelbereich $-\theta \leq \varphi \leq +\theta$ angetroffen werden mit

$$\sin \theta = \frac{\Delta p_x}{p} = \frac{h}{b \cdot p}. \quad (3.83a)$$

Beschreiben wir die Elektronen durch eine de-Broglie-Welle mit der Wellenlänge $\lambda = h/p$, so wird diese am Spalt gebeugt, und wir erhalten ein zentrales Beugungsmaximum mit der Fußpunktsbreite $\Delta \varphi = 2\theta$ zwischen den ersten beiden Nullstellen der Intensitätsverteilung.

Analog zur Beugung in der Optik (siehe Bd. 2, Kap. 10) gilt:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{b} = \frac{h}{b \cdot p}, \quad (3.83b)$$

was sich als identisch mit (3.83a) erweist.

Dies macht deutlich, daß die Unschärferelation nichts weiter als die Wellenbeschreibung von Teilchen und die bei einer räumlichen Begrenzung der Welle auftretenden Beugungserscheinungen berücksichtigt.

b) Räumliche Auflösungsgrenze eines Lichtmikroskops auf Grund der Unschärferelation

Angenommen, wir wollten mit einem Lichtmikroskop den Ort x eines ruhenden Mikroteilchens bestimmen. Dazu müssen wir das Teilchen beleuchten, um aus dem von ihm gestreuten Licht der Wellenlänge λ seinen Ort feststellen zu können (Abb. 3.31).

Ein gestreutes Photon muß in einen Raumkegel mit dem Öffnungswinkel 2α gestreut werden, damit es vom Objektiv (Durchmesser d) des Mikroskops erfaßt werden kann, wobei $\sin \alpha \approx \tan \alpha = d/2y$. Seine Impulskomponente p_x hat dann eine Unbestimmtheit

$$\Delta p_x = p_{\text{Ph}} \cdot \sin \alpha \approx \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{d}{2y}. \quad (3.84)$$

Wegen der Impulserhaltung beim Streuvorgang hat dann auch das Teilchen, an dem das Photon gestreut wurde und das dadurch einen Rückstoß bekommt, die Impulsunschärfe Δp_x .

Paralleles Licht, das in Abb. 3.31b von oben in y -Richtung auf das Mikroskop trifft, erzeugt in der Fokusebene im Abstand y vom Objektiv wegen der Beugung am Objektivrand eine Beugungsstruktur, deren zentrales Maximum den Durchmesser

$$D = 1,22y \cdot \sin \theta \approx 2y \cdot \lambda / d \quad (3.85)$$

hat (siehe Bd. 2, Abschn. 10.5.1).

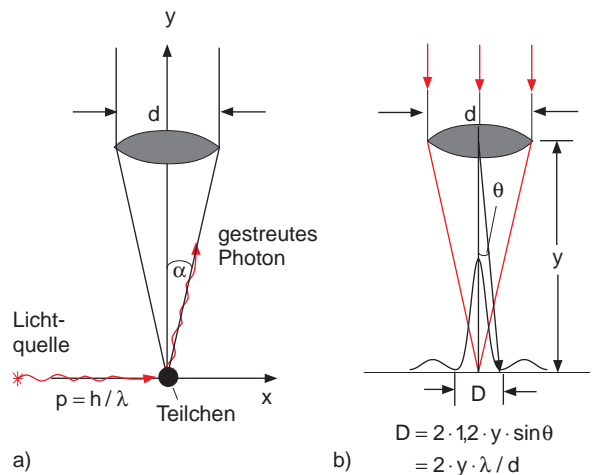


Abb. 3.31. Erklärung der räumlichen Auflösungsgrenze eines Mikroskops mit Hilfe der Unschärferelation

10. Experimentelle Methoden der Atom- und Molekülphysik

Ziel aller Untersuchungen in der Atom- und Molekülphysik ist die Aufklärung der Struktur von Atomen und Molekülen und ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen, die Bestimmung von Bindungs- und Ionisationsenergien, von elektrischen und magnetischen Momenten sowie eine möglichst genaue Kenntnis der molekularen Dynamik, d. h. der zeitlichen Entwicklung molekularer Zustände, welche durch interne Umordnung der Molekülstruktur oder auch durch Stöße erfolgen kann.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde eine große Vielfalt verschiedener Experimentiertechniken entwickelt, die man aber alle den folgenden drei Bereichen zuordnen kann:

- **Spektroskopische Methoden**, bei denen die Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung durch freie Atome oder Moleküle beobachtet wird. Aus der Messung der *Wellenlängen* der entsprechenden Spektrallinien lassen sich die Energieniveaus und damit die Molekülstruktur ermitteln. Die *Intensitäten* der Linien geben Aufschluß über die Übergangswahrscheinlichkeiten und damit über die Symmetrien der Zustände und ihre gegenseitigen Kopplungen. Aus den Linienbreiten lassen sich oft Lebensdauern angeregter Molekülzustände bestimmen, aus Messungen der Druckverbreiterung die Wechselwirkungspotentiale zwischen Stoßpartnern. Zeitlich auflösende Verfahren geben Aufschluß über die Moleküldynamik.
- **Messungen integraler und differentieller Streuquerschnitte** und ihrer Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner bei atomaren oder molekularen Stoßprozessen. Aus den elastischen Streuquerschnitten gewinnt man Informationen über das Wechselwirkungspotential zwischen den Stoßpartnern. Messungen inelastischer Stoßquerschnitte erlauben detaillierte Einsichten in die verschiedenen Möglichkeiten des Energietrans-

fers bei Stößen und geben Aufschluß über die Primärprozesse chemischer Reaktionen.

- **Untersuchungen makroskopischer Phänomene** wie die Transporteigenschaften molekularer Gase (Diffusion, Wärmeleitung, Reibung, siehe Bd. 1, Kap. 7) oder die Abhängigkeiten zwischen thermodynamischen Größen (Druck p , Volumen V , Temperatur T) eines realen Gases. Bei diesen Verfahren werden nicht einzelne molekulare Stöße erfaßt, sondern statistische Mittelwerte über eine ungeheuer große Zahl ($> 10^{20}$) von Stoßprozessen bei statistisch verteilten Relativgeschwindigkeiten und Orientierungen der Moleküle.

Die Informationen, welche aus den verschiedenen Verfahren gewonnen werden, ergänzen sich. So liefert z. B. die Spektroskopie überwiegend Daten über gebundene Zustände von Molekülen, deren Geometrie nicht weit von der Gleichgewichtsgeometrie entfernt ist, während Stoßprozesse hauptsächlich vom langreichweitigen Teil des Potentials beeinflusst werden.

In den letzten Jahren sind bei der Verwendung von Lasern eine Reihe von Verfahren entwickelt worden, die Spektroskopie und Streuphysik miteinander verbinden und dadurch weit mehr und wesentlich detailliertere Informationen über Molekülstruktur und Moleküldynamik ergeben.

Wir wollen nun in diesem Kapitel grundlegende Experimentiertechniken inklusive neuerer Verfahren diskutieren, um eine etwas genauere Vorstellung darüber zu vermitteln, wie unsere heutige Kenntnis über Atome und Moleküle, die in den vorangegangenen Kapiteln behandelt wurde, durch Experimente gewonnen wurde [10.1, 2].

10.1 Spektroskopische Verfahren

Bei allen spektroskopischen Verfahren spielt das *spektrale Auflösungsvermögen*

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda_{\min}} \tag{10.1}$$

die entscheidende Rolle. Dabei gibt $\Delta\lambda_{\min}$ das minimale noch auflösbare Wellenlängenintervall an, d. h. zwei Spektrallinien, deren Abstand $\Delta\lambda$ größer ist als $\Delta\lambda_{\min}$, können noch als getrennte Linien erkannt werden.

Ein zweites wichtiges Kriterium der spektroskopischen Technik ist ihre Empfindlichkeit. Diese wird bestimmt durch die minimale Zahl der auf einem atomaren oder molekularen Übergang $E_i \rightarrow E_k$ emittierten bzw. absorbierten Photonen, die gerade noch nachgewiesen werden kann.

Das spektrale Auflösungsvermögen hängt bei den meisten spektroskopischen Techniken ab vom jeweils verwendeten dispersiven Instrument zur Trennung der verschiedenen Wellenlängen (z. B. Spektrograph oder Interferometer, siehe Bd. 2, Abschn. 11.6), ist also apparatbedingt. Nur bei einigen Verfahren stellt die Linienbreite (Dopplerbreite, Druckverbreiterung, siehe Abschn. 7.5) der absorbierenden bzw. emittierenden Übergänge eine prinzipielle Grenze für die spektrale Auflösung dar.

Verschiedene Laserverfahren erlauben eine dopplerfreie Spektroskopie, bei der die natürliche Linienbreite vermessen werden kann, obwohl sie sehr viel schmaler ist als die Dopplerbreite (siehe Abschn. 10.2.5–2.7).

Die Empfindlichkeit bei der Absorptionsspektroskopie kann mit Hilfe des minimalen noch meßbaren Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu)$ angegeben werden. Fällt eine elektromagnetische Welle mit der Frequenz ν und der Intensität I_0 auf eine absorbierende Probe (Abb. 10.1), so wird die transmittierte, vom Detektor

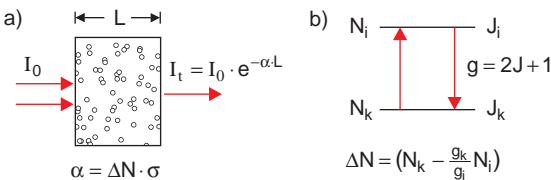


Abb. 10.1. Absorption einer monochromatischen Welle durch eine Probe mit Absorptionskoeffizient α und Absorptionslänge L

gemessene Intensität

$$I_t(\nu) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\nu) \cdot x} \tag{10.2}$$

Der spektrale Nettoabsorptionskoeffizient $\alpha_\nu(\nu_{ki})$ mit $[\alpha_\nu] = 1 \text{ m}^{-1} \text{ Hz}^{-1}$ für einen molekularen Übergang $E_k \rightarrow E_i$ ist durch die Differenz von Absorptionsrate minus induzierter Emissionsrate bestimmt. Nach Abschn. 8.1.1 gilt:

$$\alpha_\nu(\nu_{ki}) = [N_k - (g_k/g_i) N_i] \cdot \sigma_\nu(\nu_{ki}), \tag{10.3}$$

wobei N_i, N_k die Besetzungszahldichten (in m^{-3}) der Niveaus E_i, E_k sind, g_i, g_k die statistischen Gewichte der Niveaus mit Drehimpulsen J_i, J_k , welche durch die Zahl $2J + 1$ der Orientierungsmöglichkeiten gegeben ist, und $\sigma(\nu_{ki})$ ist der Absorptionsquerschnitt pro Molekül auf dem Übergang $E_k \rightarrow E_i$, welcher mit dem in (7.2) definierten Einsteinkoeffizienten B_{ki} für Absorption durch die Relation

$$B_{ki} = \frac{c}{h \cdot \nu_{ki}} \int \sigma_\nu(\nu_{ki}) \cdot d\nu$$

verknüpft ist. Die Integration erfolgt über alle Frequenzen von $\nu = 0$ bis $\nu = \infty$. Allerdings trägt der Integrand nur innerhalb des Linienprofils $I(\nu)$ merklich zum Integral bei.

Für kleine Exponenten $\alpha \cdot x \ll 1$ läßt sich die Näherung $e^{-\alpha x} \approx 1 - \alpha x$ verwenden, und (10.2) geht für eine Absorptionslänge $x = L$ über in

$$\begin{aligned} \frac{I_0 - I_t}{I_0} &= \frac{\Delta I}{I_0} \approx \alpha \cdot L \\ &= [N_k - (g_k/g_i) N_i] \cdot \sigma(\nu_{ki}) \cdot L. \end{aligned} \tag{10.4}$$

Die minimale noch nachweisbare Intensitätsänderung $\Delta I = I_0 - I_t$ hängt von der Empfindlichkeit des Detektors ab, wird aber meistens begrenzt durch statistische Schwankungen ΔI_R (Rauschen) der einfallenden Intensität I_0 , d. h. der Lichtquelle, da absorptionsbedingte Änderungen $\Delta I \ll \Delta I_R$ nicht mehr nachgewiesen werden können.

Die Erfindungsgabe des Experimentators muß sich daher auf Methoden zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses $\Delta I / \Delta I_R$ konzentrieren [10.3].

10.1.1 Mikrowellenspektroskopie

Reine Rotationsübergänge von Molekülen liegen im Mikrowellenbereich (siehe Abschn. 9.5). Da man aus der sehr genau möglichen Messung der Absorptionsfrequenzen

$$\nu_{ki} = 2c \cdot B_v(J_k + 1) \tag{10.5}$$

bzw. der Wellenzahlen $\bar{\nu}_{ki} = 1/\lambda_{ki} = \nu_{ki}/c$ bei einem Rotationsübergang $J_k \rightarrow J_i = J_k + 1$ die Rotationskonstanten B_v zweiatomiger Moleküle im Schwingungszustand v und damit den mittleren Kernabstand R bestimmen kann (siehe Abschn. 9.5), stellt die Mikrowellenspektroskopie die genaueste Methode zur Bestimmung der Molekülstruktur im elektronischen Grundzustand dar. Bei mehratomigen Molekülen muß man zur Bestimmung der Molekülstruktur die drei Trägheitsmomente um die Hauptträgheitsachsen ermitteln (siehe Abschn. 9.8), also drei Rotationskonstanten messen. Dazu braucht man mehrere Rotationsübergänge, d. h. viele Linien im Mikrowellenspektrum. Die Analyse solcher Spektren ist nicht immer eindeutig, und oft muß man verschiedene Isotopomere eines Moleküls vermessen, um die Bindungslängen und -winkel in größeren Molekülen eindeutig festzulegen.

Durchläuft eine Mikrowelle ein Zelle, welche das absorbierende Molekülgas bei der Temperatur T enthält, so gilt für die Besetzungszahlen bei thermodynamischem Gleichgewicht (siehe Bd. 1, Kap. 7)

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} \cdot e^{-\Delta E/k_B T} \tag{10.6}$$

Setzt man dies in (10.3) ein, so erhält man

$$\alpha_\nu(\nu_{ki}) = N_k (1 - e^{-\Delta E/k_B T}) \cdot \sigma_\nu(\nu_{ki}) \tag{10.7}$$

Bei Zimmertemperatur ($T = 300 \text{ K} \Rightarrow k_B T \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$) gilt für Mikrowellenübergänge $k_B T \gg \Delta E$.

BEISPIEL

$$B_v = 0,2 \text{ cm}^{-1}, J_k = 5 \Rightarrow \bar{\nu}_{ik} = 2,4 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \Delta E = h \cdot c \cdot \bar{\nu}_{ik} = 4,3 \cdot 10^{-23} \text{ J} \Rightarrow \Delta E/k_B T \approx 10^{-2}.$$

Deshalb läßt sich die Exponentialfunktion in (10.7) entwickeln als $\exp(-\Delta E/k_B T) \approx 1 - \Delta E/k_B T$, und man erhält für den Absorptionskoeffizienten

$$\alpha(\nu_{ki}) \approx N_k \cdot (\Delta E/k_B T) \cdot \sigma(\nu_{ki}) \tag{10.8}$$

Für $\Delta E \ll k_B T$ ergibt sich aus (10.6)

$$\frac{\Delta N}{N_k} = \frac{\Delta E}{k_B T} \ll 1.$$

Die relative Besetzungsdifferenz wird also sehr klein.

Auf Grund der sehr kleinen relativen Besetzungszahldifferenz $(N_k - N_i)/N_k$ wird die Absorption fast vollständig kompensiert durch die nur wenig kleinere induzierte Emission. Anders ausgedrückt: Die effektive Zahl N_k absorbierender Moleküle wird um den Faktor $\Delta E/k_B T$ verringert.

BEISPIEL

Bei einem Gasdruck von 10 mbar ist die Moleküldichte $N = \sum N_i$ etwa $N \approx 3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Die Besetzung verteilt sich auf viele Rotations-Schwingungs-Niveaus. Wenn sich 1% aller Moleküle im Niveau E_k befindet und das Verhältnis $\Delta E/k_B T = 10^{-2}$ angenommen wird, dann wird der Absorptionskoeffizient $\alpha = 3 \cdot 10^{19} \cdot \sigma(\nu_{ik})/\text{m}^3$. Bei einem Absorptionsquerschnitt von $\sigma = 10^{-24} \text{ m}^2$ wird die relative Absorption auf 1 m Absorptionslänge $\Delta I/I_0 \approx 3 \cdot 10^{-5}$. Um dies nachzuweisen, darf die einfallende Intensität nur um weniger als $3 \cdot 10^{-5}$ schwanken.

Man muß deshalb die Empfindlichkeit des Nachweises steigern, um ein genügend großes Verhältnis von Absorptionssignal S zum Rauschen R des Untergrundes (**Signal-Rauschverhältnis** S/R) zu erhalten. Dies kann erreicht werden durch eine Modulation

$$\nu = \nu_m(1 + a \cdot \cos(2\pi ft)) ; \quad a \leq 1 \tag{10.9}$$

der durchstimmbaren Mikrowellenfrequenz ν_m , so daß die einfallende Intensität

$$I(t) = I_0 \cdot \cos^2[2\pi\nu_m(1 + a \cdot \cos 2\pi ft)t]$$

periodisch um ihre Mittenfrequenz ν_m moduliert ist. Wird jetzt ν_m kontinuierlich über eine Absorptionslinie hinweg gefahren, so wird der Absorptionskoeffizient $\alpha(\nu)$ und damit auch das detektierte Signal, das proportional zur transmittierten Intensität ist, mit der Modulationsfrequenz f moduliert (Abb. 10.2). Die

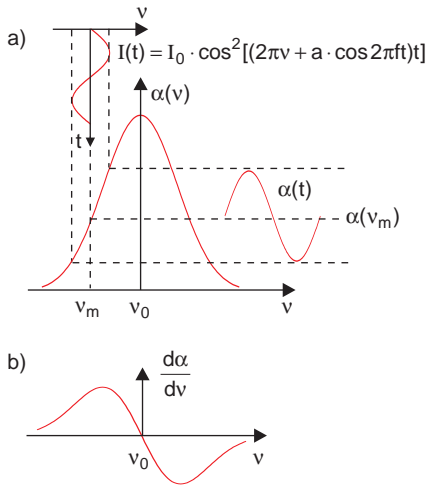


Abb. 10.2a,b. Absorption $\alpha(t)$ bei modulierter Frequenz der einfallenden Intensität. (a) Modulation von $\alpha(f)$; (b) Absorptionsprofile $d\alpha/d\nu$ phasenempfindlich gemessen auf der Frequenz f

transmittede Intensität läßt sich in eine Taylor-Reihe

$$I_t(\nu) = I_t(\nu_0) + \sum_n \frac{a^n}{n!} \left(\frac{d^n I_t}{d\nu^n} \right)_{\nu_0} \nu_0^n \cdot \cos^n(2\pi f t) \tag{10.10}$$

entwickeln. Wird von einem phasenempfindlichen Verstärker nur der Anteil des Detektorsignals auf der Modulationsfrequenz f durchgelassen, so mißt man beim Durchstimmen der Frequenz ν_m nur die Modulation der Differenz $\Delta I = I_0 - I_t$ auf der Frequenz f , nämlich:

$$\Delta I_t(f) = \nu_0 \cdot a \cdot \left(\frac{dI_t}{d\nu} \right)_{\nu_0} \cdot \cos(2\pi f t). \tag{10.11}$$

Das gemessene Signal ist also proportional zur ersten Ableitung $dI_t/d\nu$ der transmittierten Intensität, d.h. wegen (10.4) auch zur ersten Ableitung des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu)$ (Abb. 10.2b).

Da nur Signale auf der Frequenz f nachgewiesen werden, gehen Schwankungen der Mikrowellenintensität I_0 auf allen anderen Frequenzen nicht in das Signal-Rauschverhältnis ein. Man wählt die Modulationsfrequenz f so, daß auf ihr möglichst geringes Rauschen detektiert wird.

Anstatt die Mikrowellenfrequenz zu modulieren, kann man auch die Absorptionsfrequenz ν_{ik} der Mole-

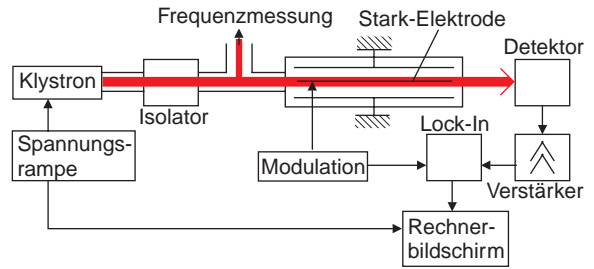


Abb. 10.3. Mikrowellenspektrometer

küle durch ein moduliertes elektrisches Feld variieren, das eine periodische *Starkverschiebung* der Absorptionslinien bewirkt (siehe Abschn. 10.3.2).

In Abb. 10.3 ist schematisch ein Mikrowellenspektrometer gezeigt. Die Mikrowelle wird z.B. durch ein Klystron (Bd. 2, Abschn. 6.3) erzeugt, durch Hohlleiter (Bd. 2, Abschn. 7.9) geleitet, die mit dem Absorptionsgas gefüllt sind, und von einer Mikrowellendiode detektiert. Das elektrische Feld zur Modulation der Absorption wird zwischen einer Metallplatte in der Mitte des Absorptionsrohres und den Wänden angelegt [10.4].

10.1.2 Fourierspektroskopie

Fourierspektroskopie ist im wesentlichen Zweistrahl-Interferometrie mit einem Michelson-Interferometer (siehe Bd. 2, Abschn. 10.3.4). Sie kann als Emissions- oder als Absorptionsspektroskopie betrieben werden [10.5]. Wir wollen uns ihr Prinzip am Beispiel der

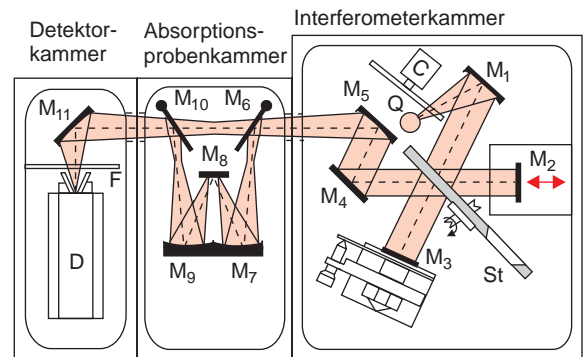


Abb. 10.4. Prinzip des Fourier-Spektrometers als Michelson-Interferometer (Polytec FIR 30)

Emissionsspektroskopie klarmachen (Abb. 10.4) (Für dieses Beispiel entfällt die Absorptionsprobenkammer in Abb. 10.4). Die Strahlung der Quelle Q, deren Spektrum $I(\nu)$ gemessen werden soll, wird durch einen Hohlspiegel gesammelt und in ein paralleles Strahlbündel transformiert. Dies wird am Strahlteiler St in zwei Teilbündel aufgespalten, zu zwei Spiegeln M_2 und M_3 gelenkt und nach der Reflexion wieder überlagert. Die vom Detektor gemessene Intensität ist dann von der Wegdifferenz Δs zwischen den beiden interferierenden Teilbündeln abhängig.

Nun wird der Spiegel M_2 mit konstanter Geschwindigkeit v bewegt, so daß $\Delta s = v \cdot t$ eine lineare Funktion der Zeit wird. Das dann als Funktion der Zeit gemessene Detektorsignal $S(t)$, das proportional ist zur Interferenzintensität $I_t(t)$ in der Detektorebene, heißt **Interferogramm**. Es enthält alle gewünschten Informationen über das Spektrum $I(\nu)$ der einfallenden Strahlung. Das Spektrum $I(\nu)$ kann durch eine Fouriertransformation aus dem Signal $S(t)$ gewonnen werden. Dies wird durch die folgenden Beispiele verdeutlicht:

Angenommen, die Quelle Q emittiere monochromatische Strahlung mit der Amplitude

$$E(\omega) = A_0 \cdot \cos \omega_0 t$$

und der Intensität

$$I(\omega) = c \cdot \epsilon_0 \cdot E^2 \\ = c \epsilon_0 A_0^2 \cos^2 \omega_0 t = I_0 \cdot \cos^2 \omega_0 t .$$

Die beiden interferierenden Teilbündel mit der Wellenzahl $k = \omega / c$ haben dann die Amplituden

$$A = \sqrt{R \cdot T} \cdot A_0$$

(R : Reflexionsvermögen, T : Transmission des Strahlteilers, $I_0 = c \cdot \epsilon_0 \cdot A_0^2$) und durchlaufen die Wege s_1 bzw. s_2 bis zur Detektorebene. Die Interferenzintensität am Detektor ist damit:

$$I_t = c \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T \cdot A_0^2 \cdot [\cos(\omega_0 t + ks_1) + \cos(\omega_0 t + ks_2)]^2 . \tag{10.12}$$

Sie hängt ab vom Wegunterschied $\Delta s = s_1 - s_2$ zwischen den beiden Teilbündeln.

Der Detektor kann den schnellen optischen Schwingungen mit der Frequenz ω_0 nicht folgen, so daß das Detektorsignal $S(t)$ proportional zum Zeitmittelwert $\bar{I}(t)$ wird. Wegen $\langle \cos \omega_0 t \rangle = 0$, $\langle \cos^2 \omega_0 t \rangle = 1/2$ erhält

man aus (10.12) mit $s_2 = s_1 + v \cdot t$:

$$S(t) \propto \bar{I}(t) \\ = R \cdot T \cdot I_0 \left[1 + \cos \left(\omega_0 \frac{v}{c} t \right) \right]^2 . \tag{10.13}$$

Statt der Frequenz ω_0 der Strahlungsquelle mißt der Detektor für die über die Detektorzeitkonstante gemittelte transmittierte Intensität eine Frequenz $\omega_0 \cdot v/c$, die um den Faktor v/c herabgesetzt ist und deshalb vom Detektor zeitlich aufgelöst werden kann.

Beim Michelson-Interferometer mit gleichförmig bewegtem Spiegel wird die optische Frequenz ω_0 der Strahlungsquelle auf den wesentlich kleineren Wert $(v/c) \cdot \omega_0$ herabtransformiert.

BEISPIEL

$$v = 3 \text{ cm/s}, \omega_0 = 10^{14} \text{ s}^{-1} \Rightarrow (v/c) \omega_0 = 10^4 \text{ s}^{-1} .$$

In Abb. 10.5 ist $\bar{I}(t)$ bei monochromatischer einfallender Strahlung als Funktion der Phase $\delta = \omega_0 v/c \cdot t$ gezeigt. Man erhält Maxima, wenn die Wegdifferenz $v \cdot t$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge $\lambda = 2\pi c/\omega_0$ wird. Mathematisch kann das Spektrum $\bar{I}(\omega)$ durch eine Fouriertransformation aus dem gemessenen Interferogramm $S(t)$ zurückgewonnen werden, denn (10.13) kann geschrieben werden als

$$\bar{I}(\omega) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_{t=0}^{\tau} S(t) \cos \left(\omega \frac{v}{c} t \right) dt , \tag{10.14}$$

wie man durch Einsetzen von (10.13) sieht.

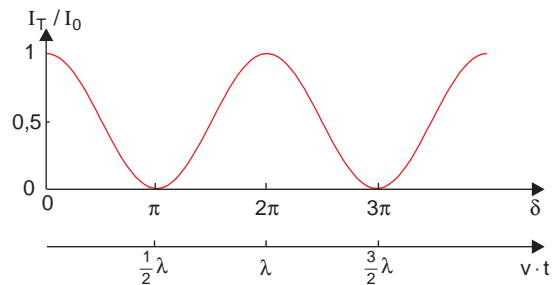


Abb. 10.5. Interferenzintensität $\bar{I}_t(t)$ bei einer monochromatischen einfallenden Welle

Enthält die Strahlungsquelle zwei Frequenzen ω_1 und ω_2 , so interferieren die beiden Teilbündel der Frequenz ω_1 miteinander, ebenso die der Frequenz ω_2 . Die Interferenz zwischen ω_1 und ω_2 mittelt sich zu Null, weil die Phasen der beiden Anteile $A_1(\omega_1)$ und $A_2(\omega_2)$ in der Quelle statistisch gegeneinander schwanken. Die gemessene transmittierte Intensität $I_t(t)$ ist deshalb einfach die Summe der beiden Teilintensitäten

$$I_t(t) = I_t(\omega_1) + I_t(\omega_2),$$

so daß auch das Interferogramm einfach die Überlagerung der Interferogramme für ω_1 und ω_2 ist. In Abb. 10.6 ist als Beispiel die transmittierte Intensität für eine einfallende Strahlung der Intensität $I_0 = I_1 + I_2$ mit zwei monochromatischen Anteilen $I_1(\omega_1)$ und $I_2(\omega_2)$ für den Fall $I_1 = I_2$ gezeigt.

Aus (10.13) erhalten wir dann:

$$\begin{aligned} \bar{I}_t(t) = R \cdot T \cdot \bar{I} & \left[1 + \cos\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} \cdot \frac{v}{c} t\right) \right. \\ & \left. \cdot \cos\left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \cdot \frac{v}{c} t\right) \right]. \end{aligned} \quad (10.15)$$

Man kann an Abb. 10.6 gut das spektrale Auflösungsvermögen des Fourierpektrometers diskutieren.

Um aus dem gemessenen Interferogramm die beiden Frequenzanteile

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} + \frac{\omega_1 - \omega_2}{2}, \\ \omega_2 &= \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} \end{aligned}$$

der Strahlungsquelle zu bestimmen, muß die Spiegelverschiebung Δs so groß sein, daß mindestens eine Schwebungsperiode in Abb. 10.6 durchfahren wird, damit $(\omega_1 - \omega_2)$ gemessen werden kann. Das minimal

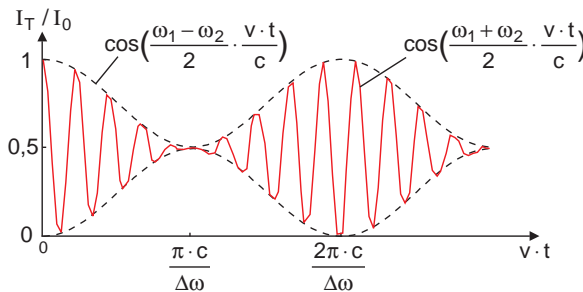


Abb. 10.6. Interferogramm einer polychromatischen Strahlungsquelle mit den beiden Frequenzen ω_1 und ω_2

noch auflösbare Frequenzintervall $\delta\omega = (\omega_1 - \omega_2)_{\min}$ ist mit der Meßzeit $\Delta t = \Delta s/v$ verknüpft durch

$$\delta\omega \cdot \Delta t \geq 2\pi. \quad (10.16)$$

Wenn die Strahlungsquelle auf vielen Frequenzen emittiert oder sogar ein kontinuierliches Spektrum aussendet, wird das Detektorsignal $S(t)$ komplizierter. Immer gilt jedoch:

$$S(t) = a \cdot \int_0^\infty \bar{I}(\omega) \left[1 + \cos\left(\omega \frac{v}{c} t\right) \right] d\omega. \quad (10.17)$$

Durch eine Fouriertransformation, die vom Rechner des Spektrometers durchgeführt wird, erhält man aus dem gemessenen Signal (10.17) das emittierte Spektrum

$$\bar{I}(\omega) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{a}{\tau} \int_0^\tau S(t) \cos\left(\omega \frac{v}{c} t\right) dt. \quad (10.18a)$$

Nun kann die Wegdifferenz Δs nicht unendlich groß werden, sondern hat einen maximalen Wert Δs_{\max} , der von der Konstruktion des Interferometers abhängt. Man kann dies berücksichtigen, indem man das gemessene Signal $S(t)$ mit einer Transmissionsfunktion $D(\Delta t)$ mit $\Delta t = \Delta s/v$ multipliziert, wobei $D(\Delta s/v)$ für konstante Transmission zwischen $\Delta s = 0$ und $\Delta s = \Delta s_{\max}$ eine Rechteckfunktion

$$D(\Delta s/v) = \begin{cases} 1 & \text{für } 0 \leq \Delta s \leq \Delta s_{\max} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

ist. Das durch die Fouriertransformation gemessene Spektrum (10.18a) heißt dann:

$$\bar{I}(\omega) = \int_0^\infty S(t) \cdot D \frac{\Delta s}{v} \cdot \cos\left(\omega \frac{v}{c} t\right) dt. \quad (10.18b)$$

Die Fouriertransformierte einer Rechteckfunktion $f(x)$ ist (wie bei der Beugung am Spalt) die Funktion $\sin x/x$. Deshalb entsteht bei der Transformation (10.18b) für jede Linie im Spektrum eine beugungsähnliche Struktur, die sich bei einem dichten Spektrum störend bemerkbar macht. Man gibt deshalb der Funktion $D(\Delta s/v)$ eine Form (z. B. eine Dreiecksform oder einen gaulßförmigen Verlauf), bei der die Verzerrung des Spektrums minimal wird (*Apodisierung*).

Um mit Hilfe der Fourierpektroskopie Absorptionskoeffizienten aufzunehmen, wird eine Strahlungsquelle Q mit kontinuierlichem Emissionsspektrum verwendet, und das Strahlungsbündel läuft durch eine

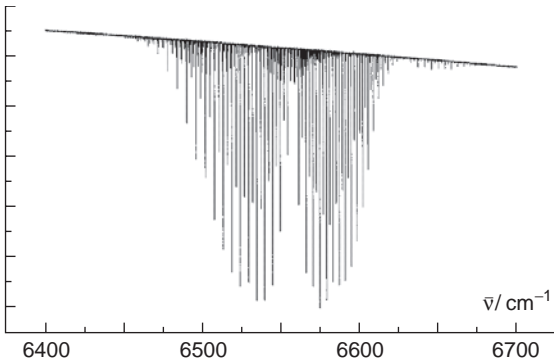


Abb. 10.7. Fourier-Spektrum der Obertonbande (10100 ← (00000) von Acetylen-Molekülen C₂H₂ bei $\bar{\nu} = 6550 \text{ cm}^{-1}$ (gemessen von Th. Platz, Kaiserslautern)

Absorptionszelle (Abb. 10.4), bevor es den Detektor erreicht. Um die Empfindlichkeit zu erhöhen, wird die Zelle mit Hilfe einer entsprechenden Spiegeloptik mehrmals durchlaufen.

In Abb. 10.7 ist als Beispiel ein Ausschnitt aus dem Fourierspektrum des Acetylenmoleküls C₂H₂ gezeigt, bei dem als Apodisierungsfunktion $D(\Delta s/\nu)$ eine Trapezfunktion verwendet wurde.

Der große Vorteil der Fourierspektroskopie ist neben der hohen erreichbaren spektralen Auflösung das gute Signal-Rauschverhältnis: Alle Frequenzanteile $I(\omega)$ der Strahlungsquelle werden gleichzeitig gemessen, während man z. B. in der Mikrowellenspektroskopie die Frequenz der Mikrowelle kontinuierlich durchfährt und deshalb in jedem Zeitintervall nur jeweils ein schmales Frequenzintervall mißt. Teilt man das gesamte gemessene Spektrum der Frequenzbreite $\Delta\omega$ in N Teilintervalle $\delta\omega$ mit $N \cdot \delta\omega = \Delta\omega$ auf, wobei $\delta\omega$ das kleinste noch auflösbare Spektralintervall ist, so gewinnt man bei gleicher Meßzeit den Faktor N an Signalgröße und damit den Faktor \sqrt{N} beim Signal-Rauschverhältnis.

BEISPIEL

$\Delta\bar{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \Delta\omega = 2\pi \cdot 3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\delta\bar{\nu} = 0,1 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow N = 10^4$. Man erhält hier bei 1% der Meßzeit bereits das gleiche Signal-Rauschverhältnis wie bei einer Messung desselben Spektrums, bei der ein Monochromator kontinuierlich über den Spektralbereich $\Delta\bar{\nu}$ durchgestimmt wird.

10.1.3 Klassische Emissions- und Absorptionsspektroskopie

Die klassische Spektroskopie verwendet Gitter- bzw. Prismenspektrometer zur spektralen Auflösung des zu messenden Spektrums (siehe Bd. 2, Abschn. 11.6).

Bei der Emissionsspektroskopie wird die Strahlungsquelle auf den Eintrittsspalt S_1 der Breite δx_1 des Spektrometers abgebildet (Abb. 10.8). Das Bild S_2 des Eintrittsspalt hat die Breite $\delta x_2 = (f_2/f_1) \delta x_1$ und seine Position $x_2(\lambda)$ in der Beobachtungsebene hängt von der spektralen Dispersion $dx/d\lambda$ des Spektrometers ab. Das kleinste noch auflösbare Wellenlängenintervall $\delta\lambda$ ist durch

$$\begin{aligned} \delta\lambda &= m \frac{d\lambda}{dx} \delta x_2 \\ &= \frac{f_2}{f_1} \cdot \delta x_1 \cdot \frac{d\lambda}{dx} \end{aligned} \tag{10.19}$$

bestimmt. Man hat nun zur Aufnahme des Spektrums zwei Möglichkeiten:

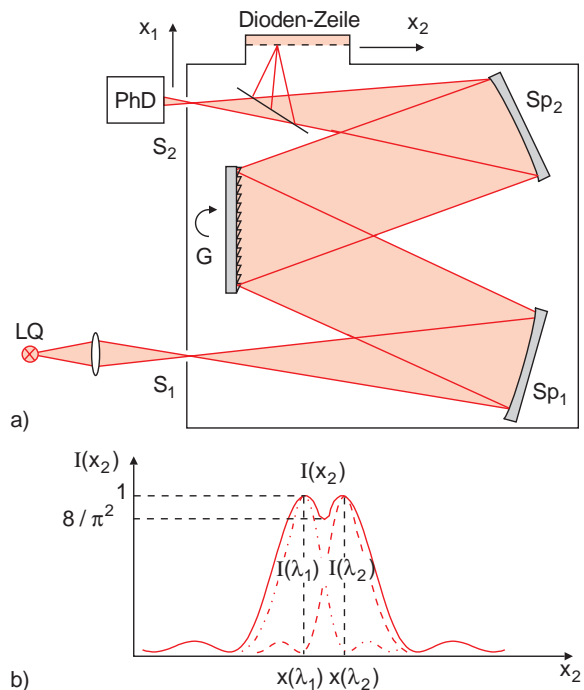


Abb. 10.8a,b. Experimentelle Anordnung zur Messung eines Emissionsspektrums mit einem Gitterspektrometer. (a) Strahlengang im Spektrometer; (b) Zwei gerade noch auflösbare Spektrallinienprofile

- Ein ganzer Spektralbereich wird gleichzeitig, aber spektral aufgelöst gemessen. Dazu wird in die Beobachtungsebene (dies ist die Brennebene des Spiegels Sp_2 in Abb. 10.8, in die der Eintrittsspalt abgebildet wird) ein in x -Richtung ausgedehnter Detektor gesetzt. Dies kann eine Photoplatte sein oder eine Diodenzeile bzw. eine CCD-Kamera, bei denen etwa 1024 bzw. 2048 schmale Photodioden (mit einer Breite $b \approx 10\text{--}20\ \mu\text{m}$) auf einem Chip nebeneinander angeordnet sind [10.6]. Die an jeder Photodiode Pd_i erzeugte Spannung, die proportional zur einfallenden Lichtenergie ist, wird ausgelesen und gespeichert. Die Spannung U_i an der Diode Pd_i ist ein Maß für die über die Meßzeit integrierte Lichtleistung im Wellenlängenintervall $\delta\lambda = (d\lambda/dx) \cdot b$. Die spektrale Auflösung ist durch $\delta\lambda$ und damit durch die Breite b der Dioden und die spektrale Dispersion $dx/d\lambda$ bestimmt.
- Man verwendet einen Austrittsspalt S_2 , dessen Breite $\delta_x = (f_2/f_1) \delta x_1$ gleich der Breite des Spaltbildes von S_1 ist. Die durch den Spalt S_2 mit der Höhe h hindurchgelassene Strahlungsleistung

$$P(\lambda) = I(\lambda) \cdot h \cdot \delta x_2$$

wird von einem photoelektrischen Detektor (z. B. Photomultiplier, Abschn. 2.5.3, oder Photodiode) gemessen. Beim gleichmäßigen Drehen des Gitters werden die Spaltbilder $B_1(\lambda)$ des Eintrittsspalt S_1 über den Austrittsspalt hinweggefahren, und man erhält ein Detektorsignal $S(\lambda)$, das als Funktion des Drehwinkels $\alpha(t)$ und damit der Zeit t aufgenommen wird. In dieser Betriebsweise wird das Spektrometer auch als **Monochromator** bezeichnet.

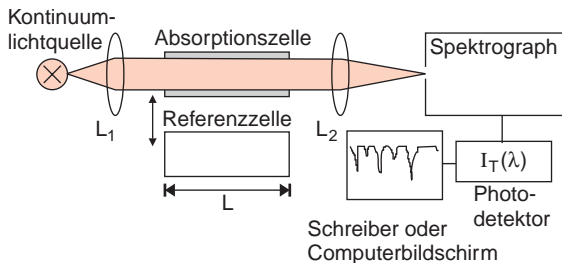


Abb. 10.9. Klassische Anordnung zur Absorptionsspektroskopie

Für die Absorptionsspektroskopie wird die Absorptionszelle vor das Spektrometer gesetzt und von dem parallelen Lichtbündel einer spektral kontinuierlichen Lichtquelle (z. B. ein heißer glühender Draht oder eine Hochdrucklampe) durchstrahlt. Die Absorptionslinien erscheinen dann als Einbrüche im kontinuierlichen Spektrum hinter dem Spektrometer (Abb. 10.9).

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wird eine leere Referenzzelle abwechselnd in in den Strahlengang geschoben und das Differenzsignal gemessen. Noch besser ist es, das einfallende Licht mit Hilfe eines rotierenden segmentierten Spiegelrades abwechselnd durch die Referenz- bzw. Absorptionszelle zu schicken und beide Teilstrahlen vor dem Spektrographen zu überlagern.

10.1.4 Ramanspektroskopie

Man kann die Ramanspektroskopie als inelastische Streuung von Photonen $\hbar\omega_0$ an Molekülen im Anfangszustand E_k auffassen, bei der das Molekül in einen höheren Zustand $E_i > E_k$ übergeht und das gestreute Photon $\hbar\omega_s$ die Energie $\Delta E = \hbar(\omega_0 - \omega_s) = E_i - E_k$ verloren hat (Abb. 10.10)

$$\hbar\omega_0 + M(E_k) \Rightarrow M^*(E_i) + \hbar\omega_s \quad (10.20)$$

Strahlt man auf die zu untersuchende molekulare Probe monochromatisches Licht eines Lasers, so beobachtet man in der Streustrahlung, die durch einen Monochromator spektral zerlegt wird, auf der langwelligen Seite der elastisch gestreuten Wellenlänge λ_0 (Rayleigh-

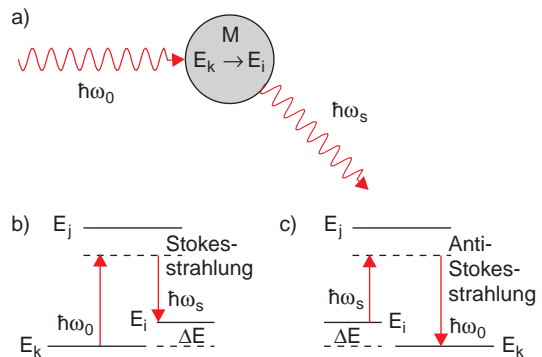


Abb. 10.10. (a) Ramanstreuung als inelastische Photonenstreuung an Molekülen. (b) Inelastische und (c) superelastische Streuung

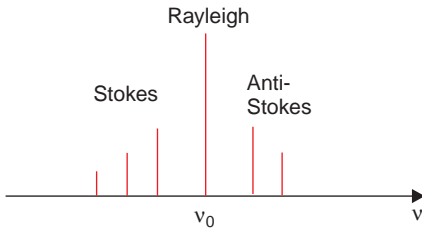


Abb. 10.11. Raman-Spektrum

Strahlung) neue Linien, die Stokes-Strahlung, deren Energieabstand Rotations-Schwingungs-Energiedifferenzen der Moleküle entsprechen (Abb. 10.11).

Manchmal erscheinen auch auf der kurzwelligen Seite der Wellenlänge λ_0 neue Linien (Anti-Stokes-Strahlung). Sie entstehen, wenn das einfallende Licht an bereits angeregten Molekülen gestreut wird, die dann in einen tieferen Zustand übergehen (superelastische Photonenstreuung).

Die klassische Beschreibung des Raman-Effektes geht davon aus, daß die einfallende Welle im Molekül ein elektrisches Dipolmoment $\mathbf{p}_{\text{el}}^{\text{ind}}$ induziert, das proportional zur elektrischen Feldstärke \mathbf{E} der Welle ist und sich einem eventuell bereits vorhandenem permanenten Dipolmoment \mathbf{p}_{el}^0 überlagert [10.7]. Das gesamte Dipolmoment ist dann

$$\mathbf{p}_{\text{el}} = \mathbf{p}_{\text{el}}^0 + \tilde{\alpha} \cdot \mathbf{E}, \quad (10.21a)$$

wobei $\tilde{\alpha}$ der Tensor der Polarisierbarkeit des Moleküls ist, dessen Komponenten α_{ik} von den Rückstellkräften der Elektronenhülle in den einzelnen Richtungen abhängen.

Das elektrische Dipolmoment

$$\mathbf{p}_{\text{el}} = -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_k Z_k \mathbf{R}_k \quad (10.21b)$$

hängt von den Koordinaten \mathbf{r}_i der Elektronen und \mathbf{R}_k der Kerne ab. Sein über die schnelle Elektronenbewegung gemittelter Wert ist dann nur noch durch die Kernkoordinaten bestimmt und kann deshalb in eine Taylor-Reihe nach den Auslenkungen $Q_k = |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_k^0|$ der Kerne aus ihren Ruhelagen entwickelt werden. Die Q_k werden so gewählt, daß sie den Normalschwingungsauslenkungen (siehe Abschn. 9.9) entsprechen. Analog wird die Polarisierbarkeit entwickelt, so daß man die Abhängigkeiten des Dipolmomentes $\mathbf{p}(Q)$ und der Komponenten

$\tilde{\alpha}_{ij}(Q)$ des Polarisierbarkeitstensors

$$\mathbf{p}_{\text{el}}(Q) = \mathbf{p}_{\text{el}}(0) + \sum_n \left(\frac{\partial \mathbf{p}_{\text{el}}}{\partial Q_n} \right)_0 Q_n, \quad (10.22a)$$

$$\alpha_{ij}(Q) = \alpha_{ij}(0) + \sum_n \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_n} \right)_0 Q_n \quad (10.22b)$$

von den Normalkoordinaten erhält.

Für kleine Schwingungsamplituden können die Normalkoordinaten durch harmonische Schwingungen

$$Q_n(t) = Q_{n0} \cdot \cos \omega_n t \quad (10.23)$$

mit der Amplitude Q_{n0} und der Frequenz ω_n beschrieben werden. Setzt man (10.22) und (10.23) in (10.21a) ein, so ergibt sich das zeitabhängige elektrische Dipolmoment

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{\text{el}} = & \mathbf{p}_{\text{el}}^0 + \sum_n \left(\frac{\partial \mathbf{p}_{\text{el}}}{\partial Q_n} \right)_0 Q_{n0} \cos \omega_n t \\ & + \tilde{\alpha}(0) \mathbf{E}_0 \cos \omega t \\ & + \left(\sum_n \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_n} \right)_0 Q_{n0} \cos(\omega \pm \omega_n) t \right) \cdot \frac{\mathbf{E}_0}{2}. \end{aligned} \quad (10.24)$$

Der erste Term beschreibt das permanente Dipolmoment des Moleküls, der zweite den mit den Molekülschwingungen oszillierenden Anteil, der für das Infrarotspektrum des Moleküls verantwortlich ist. Die weiteren Terme in (10.24) geben die durch die einfallende Welle induzierten Anteile des molekularen Dipolmomentes an. Da ein oszillierender elektrischer Dipol elektromagnetische Wellen auf seiner Oszillationsfrequenz abstrahlt (siehe Bd. 2, Abschn. 6.5), zeigt (10.24), daß jedes Molekül einen mikroskopischen Anteil zur Streustrahlung beiträgt. Die Amplitude der elastischen Streuwelle (Rayleigh-Streuung) auf der Frequenz ω der einfallenden Welle hängt von der Polarisierbarkeit des Moleküls in Richtung des Vektors \mathbf{E}_0 der Welle ab.

Die Amplitude der inelastisch ($\omega - \omega_n$) bzw. superelastisch ($\omega + \omega_n$) gestreuten Welle wird durch die Abhängigkeit ($\partial \alpha_{ij} / \partial Q_n$) der Polarisierbarkeitskomponenten von den Auslenkungen Q_n der Kerne bestimmt.

Homonukleare Moleküle haben kein Infrarotspektrum, weil ($\partial \mathbf{p}_{\text{el}} / \partial Q_n$) = 0 ist (siehe Abschn. 9.6.2), aber sie haben ein Ramanspektrum, weil ($\partial \tilde{\alpha} / \partial Q$) \neq 0 gilt.

Aus den gemessenen Verschiebungen der Stokes-Linien bzw. Anti-Stokes-Linien kann man die Schwingungsfrequenzen ω_n der Moleküle bestimmen und bei genügend hoher spektraler Auflösung auch die Energieabstände ihrer Rotationsniveaus. Dabei können im Ramanspektrum mit geringer Intensität auch „Ober-töne“ mit $\Delta v > 1$ auftreten, bei denen das Molekül mehr als ein Schwingungsquant aufnimmt. In Abb. 10.12 ist als Beispiel ein solches rotationsaufgelöstes Oberton-Ramanspektrum des Wasserstoff-Isotops D_2 gezeigt, bei dem das D_2 -Molekül vom Zustand ($v'' = 0, J''$) in den Zustand ($v' = 2, J' = J''$) übergeht.

Aus den gemessenen Intensitäten der Streustrahlung lassen sich die Abhängigkeiten ($\partial\alpha_{ij}/\partial Q_n$) der Polarisierbarkeit von den Normalkoordinaten ermitteln, woraus man die Ladungsverschiebungen und die Rückstellkonstanten bei Molekülschwingungen bestimmen kann. Die Berechnung der Intensitäten verlangt eine quantentheoretische Behandlung, welche die Wellenfunktionen der am Raman-Übergang beteiligten Zustände liefert und daraus die Übergangselemente (Abschn. 7.2) berechnet, deren Absolutquadrat proportional zur Intensität ist [10.8].

Da die Intensität der inelastischen Streustrahlung sehr klein gegen die der elastischen Strahlung ist, muß ein Spektrometer mit starker Unterdrückung der Rayleigh-Strahlung verwendet werden. Man benutzt zwei oder drei Monochromatoren hintereinander (Doppel- bzw. Tripel-Monochromator).

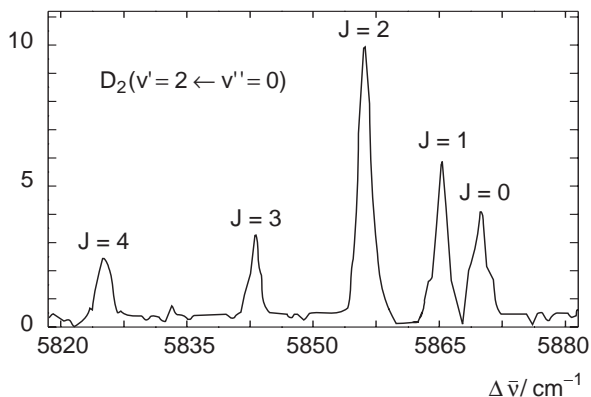


Abb. 10.12. Rotationsaufgelöstes Q-Zweig im Oberton-Ramanspektrum des D_2 -Moleküls [10.9]

10.2 Laserspektroskopie

Durch den Einsatz von Lasern in der Spektroskopie wurden die Möglichkeiten spektroskopischer Untersuchungen von Atomen und Molekülen sehr stark erweitert. Sowohl die Empfindlichkeit als auch die spektrale Auflösung konnten um mehrere Größenordnungen gesteigert werden.

Besonders interessant ist die Untersuchung schneller zeitlicher Vorgänge, die heute mit Lasern mit einer Zeitauflösung bis hinunter in den Femtosekundenbereich ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) möglich ist.

Wir wollen in diesem Abschnitt an Hand weniger ausgewählter Beispiele einige Verfahren der Laserspektroskopie kennenlernen. Für eine ausführliche Darstellung wird auf die Literatur [10.3, 10] verwiesen.

10.2.1 Laser-Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie mit monochromatischen, in ihrer Wellenlänge durchstimmbaren Lasern (siehe Abschn. 8.4.3) ist in mancher Hinsicht analog zur Mikrowellenspektroskopie (Abschn. 10.1.1). Der Vorteil der Laser ist jedoch ihr weiter Durchstimmbereich und die Tatsache, daß es mittlerweile Laser im gesamten Spektralbereich vom fernen Infrarot bis zum Vakuum-Ultraviolett gibt [10.11].

Die Vorteile der Laser gegenüber der klassischen Absorptionsspektroskopie mit inkohärenten Lichtquellen lassen sich wie folgt zusammenfassen (Abb. 10.13):

- Man braucht keinen Monochromator, da der Laser selbst monochromatisch ist und die Absorptionsspektren beim Durchstimmen der Laserwellenlänge automatisch spektral aufgelöst erscheinen.
- Die spektrale Auflösung ist nicht mehr instrumentell begrenzt, sondern nur noch durch die Breite der Absorptionslinien (im allgemeinen ist dies die Dopplerbreite, siehe Abschn. 7.5.2). Es gibt spezielle Methoden zur dopplerfreien Laserspektroskopie (siehe Abschn. 10.2.5–2.8).
- Wegen der guten Strahlbündelung von Laserstrahlen kann man durch Mehrfachreflexion lange Absorptionswege realisieren (Abb. 10.13), so daß man auch kleine Absorptionsübergänge oder geringe Konzentrationen absorbierender Moleküle noch nachweisen kann.

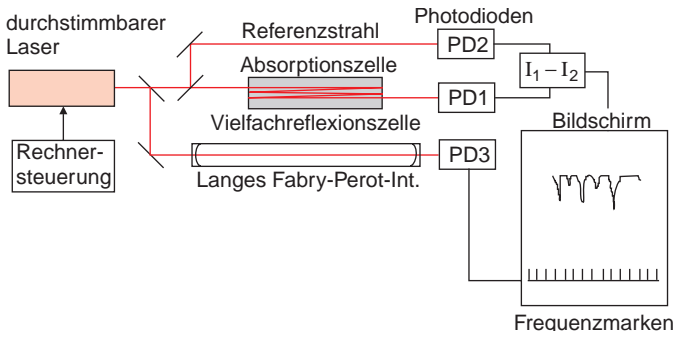


Abb. 10.13. Absorptionsspektroskopie mit einem kontinuierlich durchstimmbaren monochromatischen Laser

- Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wird, wie bei der Mikrowellenspektroskopie, die Laserfrequenz während des Durchstimmens moduliert und nur der modulierte Anteil der transmittierten Intensität auf der Modulationsfrequenz nachgewiesen. Damit werden Intensitätsschwankungen des Lasers weitgehend im Nachweis unterdrückt, und man erreicht eine Nachweisempfindlichkeit für Absorptionskoeffizienten von $\alpha_{\min} \approx 10^{-8} \text{ m}^{-1}$.

Bei der Absorptionsspektroskopie wird die absorbierte Leistung ΔP als (i. allg. sehr kleine) Differenz zwischen den beiden fast gleich großen Beträgen der einfallenden Leistung P_0 und der transmittierten Leistung P_t gemessen. Dies begrenzt die Empfindlichkeit, da ΔP größer sein muß als Schwankungen der Eingangsleistung P_0 .

Es gibt nun eine Reihe von Verfahren, bei denen die absorbierte Leistung direkt detektiert wird. Sie sollen im folgenden kurz vorgestellt werden:

10.2.2 Optoakustische Spektroskopie

Wird ein Molekül in einer Zelle mit dem Volumen V , die $N = n \cdot V$ Moleküle enthält, durch Absorption in das Energieniveau $E_i = E_k + h \cdot \nu$ angeregt (Abb. 10.14a), so kann es diese Energie durch Stöße in Translationsenergie (d. h. kinetische Energie der Stoßpartner) umwandeln, wenn die Wahrscheinlichkeit für einen solchen stoßinduzierten Energietransfer größer ist als die für die Strahlungsdeaktivierung. Bei Anregung von N_1 Molekülen wird bei solcher Stoßdeaktivierung die kinetische Energie um $\Delta E_{\text{kin}} = N_1 \cdot h \cdot \nu$ größer. Dadurch steigt die Temperatur T der Zelle wegen

$$E_{\text{kin}} = (3/2) k_B T \cdot N \text{ um}$$

$$\Delta T = \frac{(N_1/N) h \nu}{(3/2) k_B T} \tag{10.25}$$

und der Druck $p = n \cdot k_B \cdot T$ um

$$\Delta p = n \cdot k_B \cdot \Delta T$$

$$= \frac{2}{3} n \cdot (N_1/N) \cdot h \cdot \nu. \tag{10.26}$$

Die absorbierte Photonenenergie wird also durch inelastische Stöße in eine Druckerhöhung umgewandelt. Diese Umwandlung ist um so effizienter, je größer das Verhältnis $(\tau_{\text{rad}}/\tau_{\text{Stoß}})$ von strahlender zu stoßlimitierter Lebensdauer ist. Wird nämlich ein Teil der angeregten Moleküle durch Emission von Strahlung deaktiviert, so erscheint in (10.26) statt N_1 der Wert

$$N_1 \cdot W_{\text{Stoß}} / (W_{\text{Stoß}} + W_{\text{rad}}) = N_1 \cdot (1 + \tau_{\text{Stoß}}/\tau_{\text{rad}})^{-1},$$

wobei W die Wahrscheinlichkeit für die jeweilige Deaktivierung ist. Die Druckerhöhung Δp ist proportional zur Moleküldichte n und zum Bruchteil aller durch Stöße deaktivierten angeregten Moleküle und damit zum Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu)$.

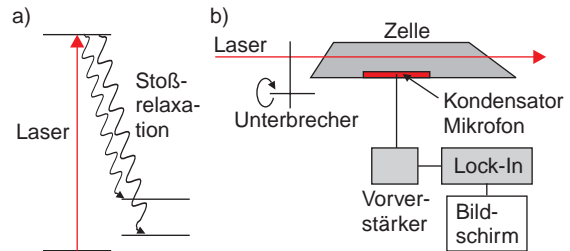


Abb. 10.14a,b. Optoakustische Spektroskopie. (a) Prinzip; (b) Experimentelle Anordnung

Wird der auf einen Absorptionsübergang abgestimmte Laserstrahl periodisch unterbrochen, so entstehen in der Absorptionzelle periodische Druckwellen (Schallwellen, siehe Bd. 1, Abschn. 10.14), die von einem Mikrofon in der Wand der Zelle empfindlich nachgewiesen werden (Abb. 10.14b). Wählt man die Unterbrecherfrequenz geeignet, so daß sie mit einer akustischen Eigenresonanz der Absorptionzelle übereinstimmt, so können sich stehende Schallwellen ausbilden, deren Amplitude resonant überhört ist.

Stimmt man die Laserwellenlänge über die Absorptionslinien der zu messenden Moleküle hinweg, so erscheinen die Absorptionslinien als elektrische Signale am Ausgang des Mikrofons, die dann in einem rauscharmen Verstärker weiter verstärkt werden können.

Da bei diesem Verfahren die absorbierte optische Energie in akustische (mechanische) Energie umgewandelt wird, nennt man es **optoakustische Spektroskopie** [10.12].

Die große Empfindlichkeit des Verfahrens wird in Abb. 10.15 am Beispiel des sehr schwachen Ober-tonüberganges $(2, 0, 3, 0^0, 0^0) \leftarrow (0, 0, 0, 0^0, 0^0)$ von Acetylen C_2H_2 illustriert, bei dem zwei der fünf Normalschwingungen von C_2H_2 gleichzeitig angeregt werden und dessen Absorptionskoeffizient bei einem Druck von 10^3 Pa nur $\alpha \approx 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ist, weil hier durch die Absorption nur eines Photons insgesamt fünf Schwingungsquanten angeregt werden.

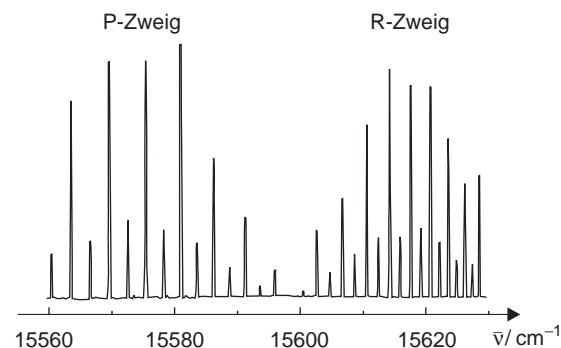


Abb. 10.15. Optoakustisches Rotationsspektrum der Ober-tonbande $(2, 0, 3, 0^0, 0^0) \leftarrow (0, 0, 0, 0^0, 0^0)$ des Azetylen-Moleküls H_2C_2 [Th. Platz, Kaiserslautern 1997]

10.2.3 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Wenn ein Atom oder Molekül durch Absorption eines Photons $h \cdot \nu$ in einen höheren Energiezustand E_i angeregt wurde (Abb. 10.16a), so kann es seine Anregungsenergie durch Aussendung von Photonen $h \cdot \nu'$ wieder abgeben. Diese spontane Emission von Strahlung heißt **Fluoreszenz**. Ihre räumliche Verteilung wird durch das Matrixelement (7.26) bestimmt.

Die Moleküle im optisch angeregten Niveau können durch Stöße eventuell in andere angeregte, aber langlebige Niveaus gebracht werden, die dann auch weiter durch Lichtemission deaktiviert werden. Diese „langsame“ Lichtemission heißt auch **Phosphoreszenz**, weil sie bei der Anregung von Phosphor durch radioaktive Strahlung erstmals beobachtet wurde.

Wenn Stoßdeaktivierung des angeregten Niveaus vernachlässigt werden kann, wird für jedes absorbierte Photon $h \cdot \nu_a$ ein Fluoreszenzphoton $h \cdot \nu_{Fl}$ (mit $\nu_{Fl} \leq \nu_a$) ausgesandt. Die Fluoreszenz kann in alle Richtungen emittiert werden. Ein Teil davon wird über Linsen oder

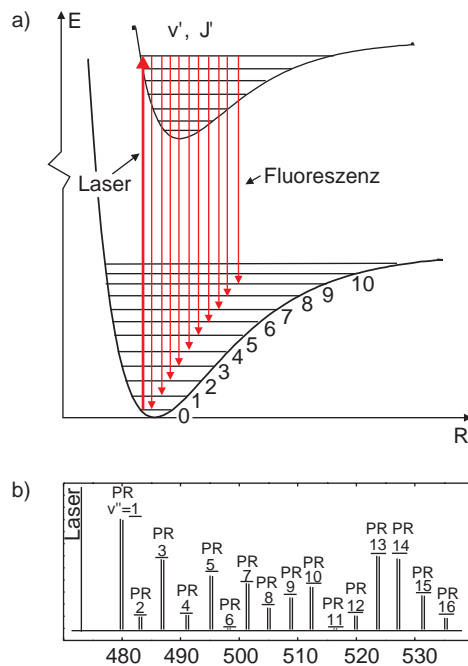


Abb. 10.16a,b. LIF (Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie). (a) Termschema; (b) LIF-Spektrum des $Na_2(B^1\Pi_u)$ -Zustandes in dem das Niveau $(v' = 6, J' = 27)$ selektiv von einer Argonlaserlinie bei $\lambda = 476,5 \text{ nm}$ angeregt wurde

Sammelspiegel auf den Detektor abgebildet. Jedes auf den Photomultiplier fallende Photon löst dort mit der Wahrscheinlichkeit $\eta < 1$ ein Photoelektron aus, das dann zu einer Elektronenlawine und damit zu einem Spannungspuls am Ausgang des Photomultipliers führt.

Ist $\varepsilon \leq 1$ die **Quantenausbeute** der Moleküle, d. h. der Bruchteil aller angeregten Moleküle, die nicht strahlungslos deaktiviert werden, sondern ein Fluoreszenzphoton aussenden, das vom Detektor innerhalb des Raumwinkels $\Delta\Omega$ erfaßt wird, so erhält man bei N_a absorbierten Photonen

$$N_e = N_a \cdot \eta \cdot \varepsilon \cdot (\Delta\Omega/4\pi) \tag{10.27}$$

Photoelektronen, die zu N_e Signalpulsen führen.

BEISPIEL

Bei einer einfallenden Laserleistung von $P = 100$ mW und einer Photonenenergie von $h \cdot \nu = 2$ eV ergibt sich die pro Zeiteinheit einfallende Zahl der Laserphotonen zu $N_L = 8 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$. Bei einer relativen Absorption $\Delta P/P = 10^{-14}$ wird die Zahl der absorbierten Photonen pro Zeiteinheit $dN_a/dt = 8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. Mit $\varepsilon = 1$ und $\eta = 0,2$, $\Delta\Omega/4\pi = 0,1$ folgt $dN_e/dt = 160 \text{ s}^{-1}$, d. h. man erhält eine Signalzählrate von 160 Pulsen/s. Hat der Photomultiplier eine Dunkelpulsrate von 10/s, so erreicht man selbst bei der kleinen relativen Absorption von $\Delta P/P = 10^{-14}$ bereits ein Signal-Untergrundverhältnis von 16.

Bei der LIF-Spektroskopie wird die Laserwellenlänge λ_L kontinuierlich durchgestimmt und die vom Detektor erfaßte Fluoreszenzleistung $P_{FI}(\lambda_L)$ als Funktion von λ_L gemessen. Das so erhaltene Spektrum heißt **Anregungsspektrum**. Es entspricht im wesentlichen dem Absorptionsspektrum $\alpha(\lambda_L) \propto N_a(\lambda_L)$, solange die Quantenausbeute ε in (10.27) nicht von λ_L abhängt.

Anmerkung

Die Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie hat die größte Empfindlichkeit für $\varepsilon = 1$, d. h. unter stoßfreien Bedingungen, während im Gegensatz dazu die optoakustische Spektroskopie gerade von der Stoßdeaktivierung der angeregten Niveaus (d. h. $\varepsilon \ll 1$) profitiert. Bei einem gegebenem Druck in der Absorptionszelle ist $\varepsilon \approx 1$ für genügend kurze Strahlungslebensdauern, während bei langlebigen Niveaus die stoßinduzierte

Deaktivierung wahrscheinlicher wird als die Strahlungsemission. Die beiden Methoden ergänzen sich daher. Je nach den vorliegenden Bedingungen ist eines der beiden Verfahren empfindlicher als andere.

10.2.4 Resonante Zweistufen-Photoionisation

Bei diesem empfindlichsten aller Nachweisverfahren werden zwei Laser benötigt: Der erste Laser wird wie bei der LIF über die Absorptionsbereiche der interessierenden Moleküle durchgestimmt. Die durch Absorption eines Photons besetzten angeregten Molekülzustände werden hier jedoch nicht wie bei der LIF durch die Fluoreszenz nachgewiesen, sondern sie werden durch einen zweiten Laser, dessen Wellenlänge λ_{L2} fest bleibt, ionisiert (Abb. 10.17). Ist W_{iI} die Wahrscheinlichkeit (pro Zeiteinheit) dafür, daß ein Molekül im angeregten Zustand $|i\rangle$ ionisiert wird, so ist die Rate der pro Volumeneinheit erzeugten Ionen

$$\dot{N}_{\text{Ion}} = N_i \cdot W_{iI} = N_i \cdot \sigma_{iI} \cdot \dot{N}_{L2} \tag{10.28}$$

vom Ionisationsquerschnitt σ_{iI} für das angeregte Niveau $|i\rangle$ und von der Intensität, d. h. der Zahl \dot{N}_{L2} der auf die angeregten Moleküle N_i pro Flächen- und Zeiteinheit treffenden Photonen des ionisierenden Lasers abhängig. Die zeitliche Änderung der Besetzungsdichte N_i wird durch Anregungs- und Zerfallsrate bestimmt:

$$\frac{dN_i}{dt} = N_k \sigma_{ki} \cdot \dot{N}_{L1} - N_i \cdot (A_i + \sigma_{iI} \dot{N}_{L2}), \tag{10.29}$$

wobei A_i die spontane Übergangswahrscheinlichkeit für Übergänge von Niveau $|i\rangle$ in tiefere Zustände angibt (siehe Abschn. 7.2). Für die Besetzung N_i im

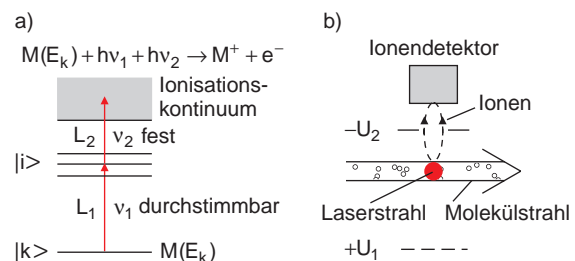


Abb. 10.17. (a) Detektion der Absorption auf dem Übergang $|i\rangle \leftarrow |k\rangle$ durch Photoionisation; (b) experimentelle Anordnung zur Zweiphotonen-Ionisation

stationären Zustand $dN_i/dt = 0$ folgt dann:

$$N_i = N_k \cdot \frac{\sigma_{ki} \dot{N}_{L_1}}{A_i + \sigma_{i1} \dot{N}_{L_2}}. \quad (10.30a)$$

Das gemessene Signal $S(\lambda_1)$ ist proportional zur Ionenrate (10.28), für die sich mit (10.30a) ergibt

$$\dot{N}_{\text{Ion}} = N_k \cdot \frac{\sigma_{ki} \dot{N}_{L_1}}{1 + A_i/(\sigma_{i1} \cdot \dot{N}_{L_2})}. \quad (10.30b)$$

Ist die Intensität des ionisierenden Lasers groß genug (d. h. $\dot{N}_{L_2} \sigma_{i1} \gg A_i$), so wird fast jedes angeregte Molekül ionisiert. Da man die gebildeten Ionen durch ein elektrisches Feld sammeln und auf einen Ionendetektor beschleunigen kann, lassen sich in diesem Fall *einzelne* angeregte Moleküle und damit auch einzelne absorbierte Photonen des anregenden Lasers L_1 nachweisen (Abb. 10.17b).

Den Übergang $|k\rangle \rightarrow |i\rangle$ kann man im allgemeinen bereits mit mäßigen Laserintensitäten sättigen, d. h. jedes Molekül im absorbierenden Zustand $|k\rangle$, das durch den Strahl des Lasers L_1 fliegt, wird angeregt. Für $\sigma_{i1} \cdot \dot{N}_{L_2} \gg A_i$ kann man mit Hilfe der resonanten Zweiphotonenionisation also einzelne Atome oder Moleküle noch nachweisen [10.13]!

10.2.5 Laserspektroskopie in Molekularstrahlen

In vielen Fällen verhindert die Dopplerbreite der Absorptions- bzw. Emissionslinien die Auflösung feinerer Details (z. B. der Hyperfeinstruktur) im Spektrum von Atomen oder Molekülen. Deshalb sind eine Reihe spektroskopischer Verfahren von Bedeutung, welche die Dopplerbreite „überlisten“. Eine dieser Methoden ist die Laserspektroskopie von Atomen und Molekülen in kollimierten Molekularstrahlen.

Die zu untersuchenden Moleküle fliegen vom Reservoir R durch ein enges Loch A ins Vakuum. Durch eine Blende B im Abstand d von A werden nur solche Moleküle durchgelassen, deren Geschwindigkeitskomponente v_x die Bedingung

$$v_x < v_z \cdot \tan \varepsilon = v_z \cdot b/2d \quad (10.31)$$

erfüllt (Abb. 10.18). Die Zahl $\tan \varepsilon \ll 1$ heißt das *Kollimationsverhältnis* des Molekularstrahls. Kreuzt hinter der Blende der parallele Strahl eines monochromatischen durchstimmbaren Lasers in x -Richtung senkrecht den kollimierten Molekularstrahl, dessen Achse in

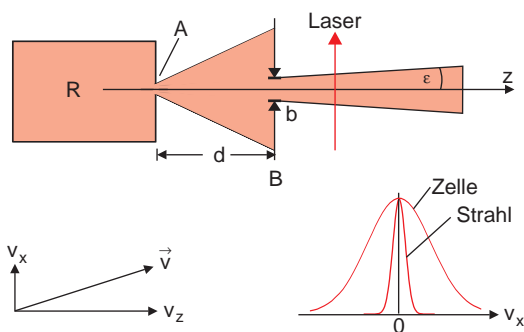


Abb. 10.18. Laserspektroskopie mit reduzierter Dopplerbreite in einem kollimierten Molekularstrahl

z -Richtung liege, so ist die Verteilung der Geschwindigkeitskomponenten v_x in Laserstrahlrichtung um den Faktor $\tan \varepsilon$ eingeeengt gegenüber derjenigen in z -Richtung. Nach (7.84–88) wird dadurch auch die Dopplerbreite der Absorptionslinien um diesen Faktor schmaler.

Man erhält gegenüber der Absorption in einer Zelle bei der Temperatur T im kollimierten Strahl eine reduzierte Dopplerbreite, die um das Kollimationsverhältnis schmaler ist.

BEISPIEL

$b = 1 \text{ mm}$, $d = 100 \text{ mm} \Rightarrow \tan \varepsilon = 5 \cdot 10^{-3}$. Statt einer Dopplerbreite von typischerweise $\Delta v_D \approx 10^9 \text{ Hz}$ in einer Absorptionszelle erhält man $\Delta v_D^{\text{red}} \approx 5 \cdot 10^6 \text{ Hz}$. Dies liegt bereits in der Größenordnung der natürlichen Linienbreite vieler Übergänge (siehe Abschn. 7.5).

10.2.6 Nichtlineare Absorption

Auf ein absorbierendes Medium mit dem Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$ möge eine ebene Welle der Intensität I_0 einfallen. Entlang der Absorptionslänge dx nimmt die Intensität $I(x)$ dann um

$$dI = -\alpha \cdot I \cdot dx \quad (10.32)$$

ab. Der Absorptionskoeffizient

$$\alpha(\omega) = (N_k - (g_k/g_i)N_i) \sigma(\omega)$$

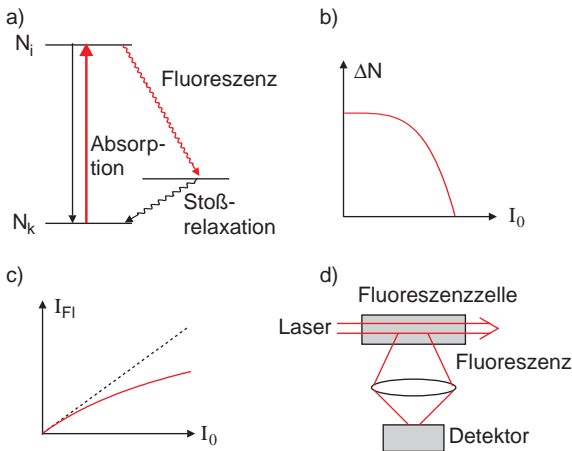


Abb. 10.19a–d. Zur nichtlinearen Spektroskopie. (a) Term-diagramm; (b) Besetzungsdifferenz $\Delta N(I_L)$ (c) Fluoreszenzleistung als Funktion der einfallenden Lichtintensität I_0 ; (d) Nachweis der Sättigung des absorbierenden Überganges über die laserinduzierte Fluoreszenzintensität $I_{FI}(I_0)$

ist durch die Besetzungsdifferenz $\Delta N = N_k - (g_k/g_i) N_i$ und den Absorptionsquerschnitt $\sigma(\omega)$ gegeben. Damit wird (14.31a) zu

$$dI = -\Delta N \cdot \sigma(\omega) \cdot I \cdot dx \tag{10.33}$$

Bei genügend kleinen Intensitäten I_0 werden die Besetzungsdichten N_i, N_k nicht merklich geändert, da Relaxationsprozesse die Absorptionsrate kompensieren (Abb. 10.19). Deshalb wird α unabhängig von I , und (14.31a) kann integriert werden. Man erhält dann das *Beersche Absorptionsgesetz* der linearen Absorption

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} = I_0 \cdot e^{-\Delta N \cdot \sigma \cdot x} \tag{10.34}$$

Bei größeren Intensitäten I_0 wird die Absorptionsrate größer als die Relaxationsraten, die das absorbierende Niveau wieder auffüllen. Dies bedeutet, daß die Besetzungsdifferenz ΔN mit zunehmender Intensität abnimmt und damit auch die Absorption der einfallenden Welle. Mit $\Delta N = \Delta N(I)$ wird aus (10.33)

$$dI = \Delta N(I) \cdot I \cdot \sigma \cdot dx \tag{10.35}$$

Die Abnahme dI der Intensität und damit auch die absorbierte Leistung hängt in *nichtlinearer* Weise von der Intensität I ab. Schreiben wir für die Besetzungsdichte des absorbierenden Niveaus

$$N_k = N_{k0} + \frac{dN_k}{dI} \cdot I + \frac{1}{2} \frac{d^2 N_k}{dI^2} \cdot I^2 + \dots \tag{10.36a}$$

und eine entsprechende Relation für das obere Niveau

$$N_i = N_{i0} + \frac{dN_i}{dI} \cdot I + \frac{1}{2} \frac{d^2 N_i}{dI^2} \cdot I^2 + \dots \tag{10.36b}$$

so erhält man für die Besetzungsdifferenz

$$\Delta N = \Delta N_0 + \frac{d}{dI} (\Delta N) \cdot I + \dots \tag{10.37}$$

Der erste Term in (10.37) gibt die lineare Absorption, der zweite die quadratisch von I abhängige Absorption, wobei dN_i/dI und $dN_k/dI > 0$ ist. Setzt man (10.37) in (10.35) ein, so ergibt dies

$$dI = \left[\Delta N_0 \sigma I + \frac{d}{dI} (\Delta N) \cdot I^2 \cdot \sigma \right] dx$$

mit $d(\Delta N)/dI < 0$.

Man kann die nichtlineare Absorption meßtechnisch erfassen, indem man z.B. die laserinduzierte Fluoreszenz $I_{FI}(I_0)$ als Funktion der einfallenden Lichtintensität mißt (Abb. 10.19c). Man sieht, daß anfangs $I_{FI} \propto I_0$ ansteigt, dann aber weniger als linear zunimmt (weil der Absorptionskoeffizient abnimmt) und dann gegen einen konstanten Wert konvergiert (Sättigung).

Man kann dieses Sättigungsverhalten ausnutzen, um mit Hilfe der Sättigungsspektroskopie dopplerfreie spektrale Auflösungen zu erhalten.

10.2.7 Sättigungsspektroskopie

Wir betrachten ein gasförmiges Medium aus Atomen oder Molekülen mit dopplerverbreiterten Absorptionsübergängen, durch das eine monochromatische Welle in $\pm z$ -Richtung läuft (Abb. 10.20a). In Abb. 10.20b ist die Besetzungsverteilung $N(v_z)$ und ihr Absorptionsprofil schematisch dargestellt. Atome mit $v_z = 0$ absorbieren Licht hauptsächlich innerhalb des Frequenzintervalls $\omega_0 - \delta\omega_n \leq \omega + \delta\omega_n$, wobei $\delta\omega_n$ die homogene Linienbreite des Überganges ist (z. B. bei kleinem Druck ist dies die natürliche Linienbreite). In den meisten praktischen Fällen ist $\delta\omega_n \ll \delta\omega_D$ (Dopplerbreite).

Eine in z -Richtung einfallende Welle mit der Frequenz $\omega \neq \omega_0$ und dem Wellenvektor k kann daher nur von solchen Atomen absorbiert werden, die auf Grund ihrer Dopplerverschiebung für die Lichtwelle die Absorptionsfrequenz ω haben. Wegen

$$\omega = \omega_0 (1 + k \cdot v_z)$$

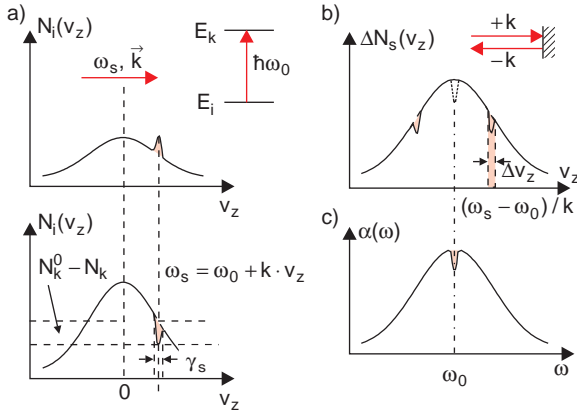


Abb. 10.20a–c. Geschwindigkeitsselektive Sättigung eines dopplerverbreiterten Überganges. **(a)** Schema der Messung mit einer laufenden Welle und Gaußprofil der Besetzungsverteilung $N_k(v_z)$; $N_i(v_z)$ im unteren und oberen Zustand mit Löchern bzw. lokalen Maxima für $\omega_L \neq \omega_0$; **(b)** symmetrisch zur Linienmitte erscheinende Löcher bei einer stehenden Welle; **(c)** Lamb-Dip im Absorptionsprofil $\alpha(\omega)$ für $\omega = \omega_0$

muß ihre Geschwindigkeitskomponente v_z im Intervall

$$v_z \pm \Delta v_z = (\omega - \omega_0 \pm \delta \omega_n) / k \quad (10.38)$$

liegen. Für diese Moleküle sinkt auf Grund der Absorption die Besetzungsdichte N_k im unteren Zustand, und die im oberen Zustand $N_i(v_z)$ steigt entsprechend, weil das absorbierte Photon ein Atom vom Zustand $|k\rangle$ nach $|i\rangle$ bringt. Die monochromatische Welle brennt ein Loch mit der Breite $\Delta v_z = \delta \omega_n / k$ in die Besetzungsverteilung $N_k(v_z)$ (Abb. 10.20a) und erzeugt eine entsprechende Spitze in der Verteilung $N_i(v_z)$ des oberen Zustandes.

Läßt man die einfallende Welle an einem Spiegel reflektieren, so kann für $\omega \neq \omega_0$ die reflektierte Welle nur von Atomen der entgegengesetzten Geschwindigkeitsklasse

$$-v_z \mp \Delta v_z = -(\omega - \omega_0 \pm \delta \omega_n) / k \quad (10.39)$$

absorbiert werden. Sie brennt daher ein zweites Loch bei einer anderen Geschwindigkeitskomponente v_z in die Verteilung $N_k(v_z)$ und erzeugt ein entsprechend schmales Maximum bei $N_i(v_z)$ (Abb. 10.20b).

Die Gesamtabsorption der Welle beim Hin- und Rückweg durch die Absorptionzelle mit der Länge L

ist daher

$$\Delta I = [I_1 \Delta N(v_z, I_1) + I_2 \Delta N(-v_z, I_2)] \cdot \sigma(\omega) \cdot 2L. \quad (10.40)$$

Für $\omega = \omega_0$ fallen beide Löcher zusammen. Da jetzt die gleiche Geschwindigkeitsklasse $N(v_z = 0 \pm \Delta v_z)$ mit beiden Wellen wechselwirkt, erfahren diese Moleküle eine größere Intensität $I = I_1 + I_2$. Die Sättigung der Besetzungsdifferenz ΔN ist deshalb stärker, und die Gesamtabsorption

$$\Delta I = (I_1 + I_2) \cdot \Delta N(v_z = 0, I_1 + I_2) \cdot \sigma(\omega) \cdot 2L \quad (10.41)$$

wird kleiner, weil $2\Delta N(I) < \Delta N(I_1) + \Delta N(I_2)$ ist.

Die Absorption hat deshalb für $\omega = \omega_0$ ein lokales Minimum (Abb. 10.20c), das nach *Willis Lamb*, der dieses Phänomen zuerst theoretisch untersucht hat, als **Lamb-Dip** bezeichnet wird.

Die Breite der Lamb-Dips ist für Übergänge im sichtbaren Spektralbereich um etwa zwei Größenordnungen schmäler als die Dopplerbreite. Ihre Messung für atomare bzw. molekulare Übergänge, die auf der selektiven Sättigung der Besetzung von Niveaus beruht, an der nur Moleküle, die senkrecht zu Laserstrahlen fliegen, teilhaben, heißt **Sättigungsspektroskopie** (oft auch **Lamb-Dip-Spektroskopie**). Ihr Vorteil für die spektrale Auflösung wird in Abb. 10.21 deutlich, wo zwei benachbarte Übergänge gezeigt sind, deren Dopp-

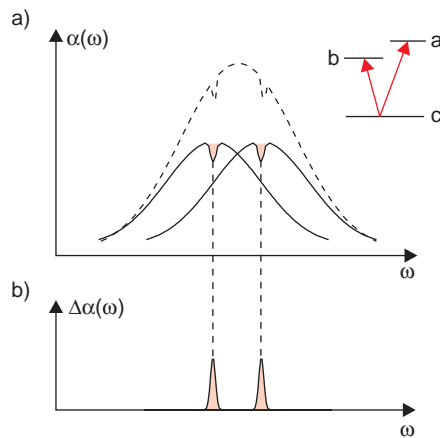


Abb. 10.21a,b. Spektrale Auflösung der Lamb-Dips zweier benachbarter Moleküllinien, deren Dopplerbreiten überlappen. **(a)** Ohne, **(b)** mit periodischer Unterbrechung des Sättigungsstrahls

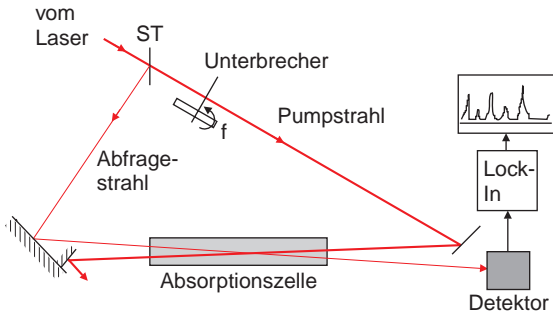


Abb. 10.22. Experimentelle Anordnung zur Sättigungsspektroskopie

lerprofile sich überlappen, so daß man sie nicht als getrennte Linien erkennen kann. Ihre Lamb-Dips sind dagegen sehr wohl getrennt.

Es gibt verschiedene experimentelle Anordnungen zur Realisierung der Sättigungsspektroskopie [10.3]. In Abb. 10.22 wird der Laserstrahl durch einen Strahlteiler ST in zwei Teilstrahlen aufgespalten: den stärkeren *Pumpstrahl*, der die Sättigung der molekularen Übergänge bewirkt, und den entgegenlaufenden *Abfragestrahl*, der auf Grund der selektiven Sättigung der absorbierenden Niveaus in der Mitte der dopplerverbreiterten Übergänge lokale Minima der Absorption erfährt (Lamb-Dips, Abb. 10.23a). Wird der Pumpstrahl periodisch unterbrochen und die transmittierte Intensität des Abfragestrahls mit und ohne Pumplaser

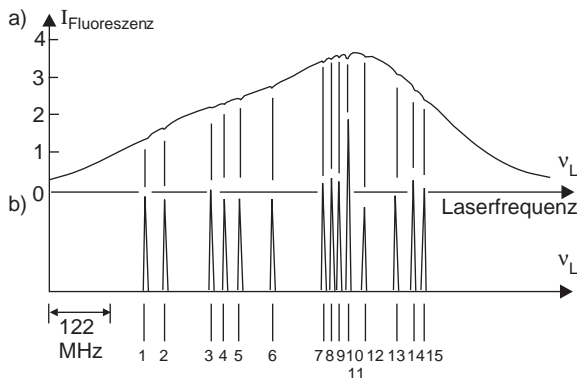


Abb. 10.23. (a) Lamb-Dip-Spektrum der Hyperfeinstruktur eines Überganges im J_2 -Molekül mit dopplerverbreitertem Übergang; (b) Elimination des Doppleruntergrundes durch Messung der Absorptionsdifferenz mit bzw. ohne Pumplaserstrahl

gemessen, so wird bei der Differenzbildung der dopplerverbreiterte Untergrund abgezogen, und man erhält nur die schmalen dopplerverfreien Signale, die den Lamb-Dips der Absorption, also Maxima der transmittierten Intensität, entsprechen (Abb. 10.23b).

In Abb. 10.24 wird die Probe, deren Spektrum gemessen werden soll, in den Resonator eines durchstimmbaren Lasers gesetzt, in dem die stehende Welle der oszillierenden Resonatormode als Überlagerung aus zwei entgegengesetzt laufenden Wellen angesehen werden kann. Die Lamb-Dips im Maximum der dopplerverbreiterten Absorptionslinien bei $\omega = \omega_0$ führen jeweils zu einem lokalen Minimum der Absorption, so daß für $\omega = \omega_0$ die Verluste des Lasers ein Minimum haben. Dies bewirkt ein entsprechendes Maximum der Laseremission (Abb. 10.24b). Moduliert man die Resonatorlänge d während des Durchstimmens der Laserwellenlänge, so erhält man bei phasenempfindlichem Nachweis der Laserintensität die erste Ableitung des Sättigungsspektrums (siehe Abschn. 10.1.1), also des dopplerverfreien Absorptionsspektrums der molekularen Probe im Laserresonator. Zur Illustration ist in Abb. 10.25 ein solches moduliertes Sättigungsspektrum der Hyperfeinstruktur einer Rotationslinie des elektronischen Übergangs $X^1\Sigma_g \rightarrow B^3\Pi_u$ des Iodmoleküls I_2 dargestellt, das auch zur Frequenzstabilisierung von Lasern verwendet wird.

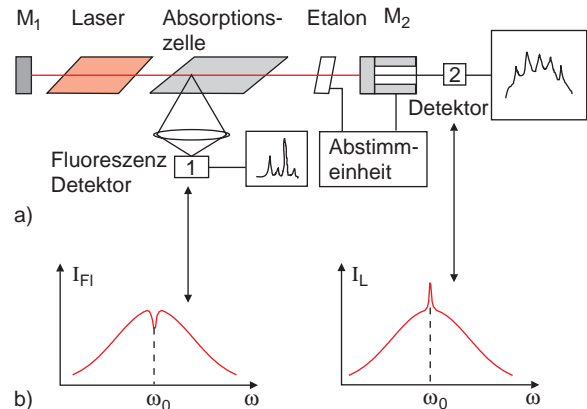


Abb. 10.24a,b. Sättigungsspektroskopie im Resonator eines Lasers. (a) Experimentelle Anordnung; (b) Lamb-Dip in der Fluoreszenzintensität und Lamb-Spitze in der Ausgangsleistung $P_L(\omega)$ des Lasers bei der Mittenfrequenz $\omega = \omega_0$



Abb. 10.25. Moduliertes Sättigungsspektrum des Überganges $B^3\Pi_u(v' = 58, J' = 11) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v'' = 1, J'' = 98)$ im J_2 -Molekül mit spektral aufgelöster Hyperfeinstruktur

10.2.8 Dopplerfreie Zweiphotonenabsorption

Bei genügend großer Lichtintensität kann es vorkommen, daß von einem Atom oder Molekül gleichzeitig *zwei* Photonen absorbiert werden. Dadurch wird auf das Atom der Drehimpuls $\Delta l = 0$ oder $\Delta l = \pm 2\hbar$ übertragen, je nach der relativen Orientierung der beiden Photonspins. Zweiphotonenübergänge sind um mehrere Größenordnungen weniger wahrscheinlich als die erlaubten elektrischen Dipolübergänge für Einphotonenabsorption (siehe Abschn. 7.2). Deshalb braucht man Laser mit genügend hohen Intensitäten, um sie beobachten zu können. Die Absorptionswahrscheinlichkeit wird jedoch stark erhöht, wenn ein Atom- bzw. Molekülniveau, das vom Ausgangsniveau E_i durch einen Einphotonenübergang erreicht werden kann, in der Nähe von $\hbar\omega_1$ oder $\hbar\omega_2$ (von E_i aus gerechnet) liegt (fast resonanter Zweiphotonenübergang, Abb. 10.26).

Bei einem Zweiphotonenübergang $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ muß für ein ruhendes Atom gelten

$$E_f - E_i = \hbar(\omega_1 + \omega_2). \tag{10.42}$$

Wenn sich das Molekül mit der Geschwindigkeit v bewegt, so wird die Frequenz ω der Lichtwelle im bewegten System des Moleküls dopplerverschoben zu $\omega' = \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$.

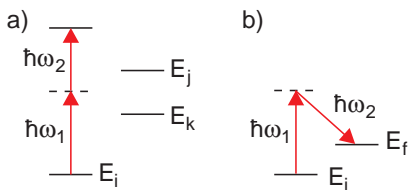


Abb. 10.26a,b. Zweiphotonenübergänge. (a) Zweiphotonenabsorption mit $\omega_1 = \omega_2$; (b) stimulierte Ramanstreuung mit $\omega_1 \neq \omega_2$

Die Resonanzbedingung (10.42) wird dann zu

$$E_f - E_i = \hbar(\omega_1 + \omega_2) - \hbar\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2). \tag{10.43}$$

Stammen die beiden absorbierten Photonen aus zwei verschiedenen antikollinear laufenden Lichtwellen mit der gleichen Frequenz $\omega_1 = \omega_2$, so wird $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$, und man sieht aus (10.43), daß die Dopplerverschiebung des Zweiphotonenüberganges zu Null kompensiert wird. In diesem Falle tragen *alle* Moleküle, unabhängig von ihrer Geschwindigkeit v , zur Zweiphotonenabsorption bei der gleichen Lichtfrequenz bei. Dies ist anders als bei der Sättigungsspektroskopie, wo nur eine schmale Geschwindigkeitsklasse (etwa 1% aller Moleküle im absorbierenden Zustand) zum Sättigungssignal beiträgt. Deshalb erhält man im allgemeinen in der dopplerfreien Zweiphotonenspektroskopie trotz der viel kleineren Übergangswahrscheinlichkeit Signale der gleichen Größenordnung wie bei der Sättigungsspektroskopie. In Abb. 10.27 ist eine mögliche experimentelle Anordnung zur Messung von Zweiphotonen-Absorptionsspektren gezeigt. Der Laserstrahl wird zur Erhöhung der Intensität mit Hilfe einer Linse in die Gaszelle mit den absorbierenden Molekülen fokussiert. Das transmittierte Licht wird durch einen Hohlspiegel so reflektiert, daß sein Fokus mit dem der einfallenden Welle übereinstimmt. Die Absorption kann über Fluoreszenz vom oberen Niveau E_f in tiefere Niveaus nachgewiesen werden.

Natürlich können beim Durchstimmen der Laserfrequenz auch je ein Photon aus beiden Strahlen zur Absorption beitragen. In diesem Falle ist $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$, und die dadurch bewirkte Absorption hat die doppelte Dopplerbreite wie ein Einphotonenübergang bei der Frequenz ω .

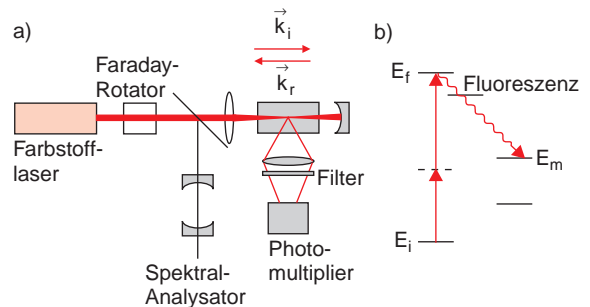


Abb. 10.27a,b. Experimentelle Anordnung zur Messung von Zweiphotonenabsorption

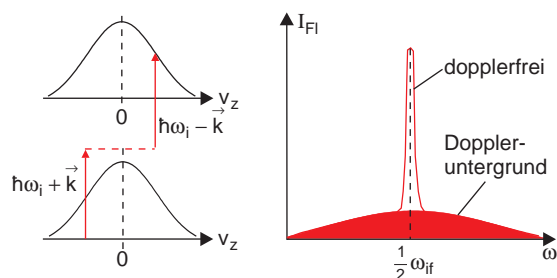


Abb. 10.28. Schematische Darstellung eines dopplerverbreiterten Untergrundes. Der dopplerverbreiterte Untergrund ist stark überhöht gezeichnet

Die Wahrscheinlichkeit für diesen Fall ist halb so groß wie die, daß beide Photonen aus unterschiedlichen Strahlen kommen. Die Fläche des dopplerverbreiterten Signals ist deshalb doppelt so groß wie die des verbreiterten Untergrundes. Da seine Breite jedoch um etwa zwei Größenordnungen schmäler ist, wird die Höhe des dopplerverbreiterten Signals mehr als 100 mal größer als die des Untergrundes (Abb. 10.28).

Ausführlichere Darstellungen der Mehrphotonenspektroskopie findet man in [10.14, 15].

10.3 Messung magnetischer und elektrischer Momente von Atomen und Molekülen

Viele Moleküle haben auf Grund von Bahndrehimpulsen oder Spins ihrer Elektronen oder auf Grund von Kernspins ein magnetisches Dipolmoment \mathbf{p}_m . Sie erfahren dann in äußeren Magnetfeldern \mathbf{B} ein Drehmoment $\mathbf{D} = \mathbf{p}_m \times \mathbf{B}$, das versucht, die Moleküle so zu orientieren, daß \mathbf{p}_m parallel zum Magnetfeld \mathbf{B} steht, weil dann die potentielle Energie

$$W_{\text{pot}} = -\mathbf{p}_m \cdot \mathbf{B} \quad (10.44)$$

minimal wird. Das magnetische Dipolmoment hat im molekülfesten Koordinatensystem eine feste Richtung, welche durch die Kernverbindungsachse und den elektronischen Gesamtdrehimpuls festgelegt ist.

Durch die Molekülrotation dreht sich \mathbf{p}_m , und es bleibt als zeitlicher Mittelwert nur die Projektion von \mathbf{p}_m auf die Richtung des Gesamtdrehimpulses \mathbf{J} (Abb. 10.29). Im äußeren Magnetfeld ist die mittlere

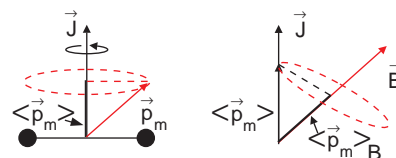


Abb. 10.29. Durch die Molekülrotation gemitteltes magnetisches Moment $\mathbf{p}_m(J)$, dessen Projektion $\langle \mathbf{p}_m(J) \rangle$ im Magnetfeld \mathbf{B} präzediert

potentielle Energie dann:

$$\langle W_{\text{pot}} \rangle = -\frac{(\mathbf{p}_m \cdot \mathbf{J}) \cdot (\mathbf{J} \cdot \mathbf{B})}{J^2}. \quad (10.45)$$

Auf Grund der thermischen Bewegung bei Temperaturen $T > 0$ überlagert sich dieser durch das Magnetfeld bewirkten Orientierungstendenz die durch Stöße verursachte statistisch in alle Raumrichtungen verteilte Desorientierung der Moleküle. Der Ausrichtungsgrad der molekularen magnetischen Momente resultiert in einer mittleren Magnetisierung

$$\langle M_m \rangle \propto \frac{\langle W_{\text{pot}} \rangle}{3/2 kT}, \quad (10.46)$$

die vom Verhältnis von mittlerer magnetischer zu thermischer Energie abhängt.

Man kann $\langle M_m \rangle$ berechnen, wenn man das über die Molekülrotation gemittelte magnetische Moment $\langle \mathbf{p}_m \rangle$ der Moleküle kennt.

Wenn die Ladungsschwerpunkte der Kernladungen und der Elektronenladungen nicht zusammenfallen, haben die Moleküle auch ein elektrisches Dipolmoment \mathbf{p}_{el} (siehe Bd. 2, Abschn. 1.8) (Beispiele: HCl, H₂O, NaCl). Auf solche Moleküle wirkt im homogenen elektrischen Feld das Drehmoment

$$\mathbf{D} = \mathbf{p}_{\text{el}} \times \mathbf{E}$$

und im inhomogenen Feld zusätzlich eine Kraft

$$\mathbf{F} = \mathbf{p}_{\text{el}} \cdot \mathbf{grad} \mathbf{E}. \quad (10.47)$$

Diese elektrischen und magnetischen Momente haben eine große wissenschaftliche und technische Bedeutung z. B. für die Orientierung von Molekülen in Flüssigkristallen, bei Meß- und Diagnoseverfahren (z. B. Kernspintomographie), bei der Optimierung von Piezokeramik, bei der Realisierung extrem tiefer Temperaturen mit Hilfe der adiabatischen Entmagnetisierung etc. Wir wollen im folgenden einige Verfahren zu ihrer Messung kurz vorstellen.