

---

Wolfgang Demtröder

# Experimentalphysik 3

Atome, Moleküle und Festkörper

Dritte, überarbeitete Auflage

Mit 706, meist zweifarbigen Abbildungen,  
9 Farbtafeln, 48 Tabellen,  
zahlreichen durchgerechneten Beispielen  
und 149 Übungsaufgaben  
mit ausführlichen Lösungen

# Inhaltsverzeichnis

## 1. Einleitung

1.1	Inhalt und Bedeutung der Atomphysik .....	1
1.2	Moleküle: Grundbausteine der Natur .....	2
1.3	Festkörperphysik und ihre technische Bedeutung .....	3
1.4	Überblick über das Konzept des Lehrbuches .....	4

## 2. Entwicklung der Atomvorstellung

2.1	Historische Entwicklung .....	7
2.2	Experimentelle und theoretische Hinweise auf die Existenz von Atomen .....	9
2.2.1	Daltons Gesetz der konstanten Proportionen .....	9
2.2.2	Gesetze von Gay-Lussac und der Begriff des Mols .....	10
2.2.3	Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Avogadro-Konstanten .....	12
2.2.4	Die Bedeutung der kinetischen Gastheorie für die Atomvorstellung .....	16
2.3	Kann man Atome sehen? .....	17
2.3.1	Brownsche Molekularbewegung .....	18
2.3.2	Nebelkammer .....	21
2.3.3	Mikroskope mit atomarer Auflösung .....	21
2.4	Bestimmung der Atomgröße .....	26
2.4.1	Bestimmung von Atomgrößen aus dem Kovolumen der van-der-Waals-Gleichung .....	26
2.4.2	Abschätzung der Atomgrößen aus den Transportkoeffizienten in Gasen .....	26
2.4.3	Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen .....	27
2.4.4	Vergleich der Methoden zur Atomgrößenbestimmung ....	28
2.5	Der elektrische Aufbau von Atomen .....	29
2.5.1	Kathoden- und Kanalstrahlen .....	30
2.5.2	Messung der Elementarladung .....	31
2.5.3	Erzeugung freier Elektronen .....	31
2.5.4	Erzeugung freier Ionen .....	34
2.5.5	Bestimmung der Elektronenmasse .....	36
2.5.6	Wie neutral ist ein Atom? .....	37
2.6	Elektronen- und Ionenoptik .....	39
2.6.1	Brechungsgesetz für Elektronenstrahlen .....	39
2.6.2	Elektronenbahnen in axialsymmetrischen Feldern .....	40

2.6.3	Elektrostatische Elektronenlinsen .....	42
2.6.4	Magnetische Linsen .....	44
2.6.5	Anwendungen der Elektronen- und Ionenoptik .....	46
2.7	Bestimmung der Atommassen; Massenspektrometer .....	46
2.7.1	Überblick .....	47
2.7.2	Parabelspektrograph von J. J. Thomson .....	47
2.7.3	Geschwindigkeitsfokussierung .....	49
2.7.4	Richtungsfokussierung .....	50
2.7.5	Massenspektrometer mit doppelter Fokussierung .....	51
2.7.6	Flugzeit-Massenspektrometer .....	52
2.7.7	Quadrupol-Massenspektrometer .....	54
2.7.8	Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer .....	56
2.7.9	Isotope .....	57
2.8	Die Struktur von Atomen .....	58
2.8.1	Streuversuche; integraler und differentieller Streuquerschnitt .....	58
2.8.2	Grundlagen der klassischen Streutheorie .....	59
2.8.3	Bestimmung der Ladungsverteilung im Atom aus Streuexperimenten .....	63
2.8.4	Das Thomsonsche Atommodell .....	63
2.8.5	Rutherfordsches Atommodell .....	66
2.8.6	Rutherfordsche Streuformel .....	67
	Zusammenfassung .....	68
	Übungsaufgaben .....	69

### 3. Entwicklung der Quantenphysik

3.1	Experimentelle Hinweise auf den Teilchencharakter elektromagnetischer Strahlung .....	73
3.1.1	Hohlraumstrahlung .....	74
3.1.2	Das Plancksche Strahlungsgesetz .....	75
3.1.3	Wiensches Verschiebungsgesetz .....	78
3.1.4	Das Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz .....	79
3.1.5	Photoelektrischer Effekt .....	80
3.1.6	Compton-Effekt .....	82
3.1.7	Eigenschaften des Photons .....	84
3.1.8	Photonen im Gravitationsfeld .....	84
3.1.9	Wellen- und Teilchenbeschreibung von Licht .....	85
3.2	Der Wellencharakter von Teilchen .....	87
3.2.1	Die de-Broglie-Wellenlänge und Elektronenbeugung .....	87
3.2.2	Beugung und Interferenz von Atomen .....	88
3.2.3	Bragg-Reflexion und Neutronenspektrometer .....	90
3.2.4	Neutronen-Interferometrie .....	90
3.2.5	Anwendungen der Welleneigenschaften von Teilchen .....	91
3.3	Materiewellen und Wellenfunktionen .....	92
3.3.1	Wellenpakete .....	92
3.3.2	Statistische Deutung der Wellenfunktion .....	95
3.3.3	Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation .....	96

3.3.4	Das Auseinanderlaufen eines Wellenpaketes .....	99
3.3.5	Unbestimmtheitsrelation für Energie und Zeit .....	99
3.4	Die Quantenstruktur der Atome .....	101
3.4.1	Atomspektren .....	101
3.4.2	Das Bohrsche Atommodell .....	103
3.4.3	Die Stabilität der Atome .....	106
3.4.4	Franck-Hertz-Versuch .....	107
3.5	Was unterscheidet die Quantenphysik von der klassischen Physik? .....	109
3.5.1	Klassische Teilchenbahnen gegen Wahrscheinlichkeitsdichten der Quantenphysik ....	109
3.5.2	Interferenzerscheinungen bei Licht- und Materiewellen .....	110
3.5.3	Die Rolle des Meßprozesses .....	113
3.5.4	Die Bedeutung der Quantenphysik für unser Naturverständnis .....	113
	Zusammenfassung .....	115
	Übungsaufgaben .....	116
<b>4.</b>	<b>Grundlagen der Quantenmechanik</b> .....	
4.1	Die Schrödingergleichung .....	117
4.2	Anwendungsbeispiele der stationären Schrödingergleichung .....	119
4.2.1	Das freie Teilchen .....	119
4.2.2	Potentialstufe .....	120
4.2.3	Tunneleffekt .....	123
4.2.4	Teilchen im Potentialkasten .....	126
4.2.5	Harmonischer Oszillator .....	128
4.3	Mehrdimensionale Probleme .....	131
4.3.1	Teilchen im zweidimensionalen Potentialkasten .....	131
4.3.2	Teilchen im kugelsymmetrischen Potential .....	133
4.4	Erwartungswerte und Operatoren .....	136
4.4.1	Operatoren und Eigenwerte .....	137
4.4.2	Der Drehimpuls in der Quantenmechanik .....	139
	Zusammenfassung .....	142
	Übungsaufgaben .....	143
<b>5.</b>	<b>Das Wasserstoffatom</b> .....	
5.1	Schrödingergleichung für Einelektronen-Atome .....	145
5.1.1	Trennung von Schwerpunkt- und Relativbewegung .....	145
5.1.2	Lösung der Radialgleichung .....	147
5.1.3	Quantenzahlen und Wellenfunktionen des H-Atoms .....	149
5.1.4	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und Erwartungswerte des Elektrons in verschiedenen Quantenzuständen .....	151
5.2	Normaler Zeeman-Effekt .....	153
5.3	Vergleich der Schrödinger-Theorie mit den experimentellen Befunden .....	156
5.4	Relativistische Korrektur der Energieterme .....	158
5.5	Elektronenspin .....	159

5.5.1	Stern-Gerlach-Experiment .....	159
5.5.2	Einstein-de-Haas-Effekt .....	160
5.5.3	Spin-Bahn-Kopplung; Feinstruktur .....	161
5.5.4	Anomaler Zeeman-Effekt .....	163
5.6	Hyperfeinstruktur .....	166
5.7	Vollständige Beschreibung des Wasserstoffatoms .....	169
5.7.1	Gesamtwellenfunktion und Quantenzahlen .....	169
5.7.2	Termbezeichnung und Termschema .....	170
5.7.3	Lamb-Verschiebung .....	171
5.8	Korrespondenzprinzip .....	176
5.9	Das Modell des Elektrons und seine Probleme .....	177
	Zusammenfassung .....	179
	Übungsaufgaben .....	180

## 6. Atome mit mehreren Elektronen

6.1	Das Heliumatom .....	181
6.1.1	Näherungsmodelle .....	182
6.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion .....	183
6.1.3	Berücksichtigung des Elektronenspins .....	184
6.1.4	Das Pauliprinzip .....	185
6.1.5	Termschema des Heliumatoms .....	185
6.1.6	Heliumspektrum .....	187
6.2	Aufbau der Elektronenhüllen größerer Atome .....	188
6.2.1	Das Schalenmodell der Atomhüllen .....	189
6.2.2	Sukzessiver Aufbau der Atomhüllen mit steigender Kernladungszahl .....	189
6.2.3	Atomvolumen und Ionisierungsenergien .....	192
6.2.4	Das Periodensystem der Elemente .....	194
6.3	Alkaliatome .....	196
6.4	Theoretische Modelle von Mehrelektronen-Atomen .....	199
6.4.1	Modell unabhängiger Elektronen .....	199
6.4.2	Das Hartree-Verfahren .....	199
6.5	Elektronenkonfigurationen und Drehimpulskopplungen .....	201
6.5.1	Kopplungsschemata für die Elektronendrehimpulse .....	201
6.5.2	Elektronenkonfiguration und Atomzustände leichter Atome .....	206
6.6	Angeregte Atomzustände .....	208
6.6.1	Einfachanregung .....	208
6.6.2	Anregung mehrerer Elektronen, Autoionisation .....	208
6.6.3	Innerschalenanregung, Auger-Prozeß .....	209
6.6.4	Rydbergzustände .....	210
6.6.5	Planetarische Atome .....	212
6.7	Exotische Atome .....	213
6.7.1	Myonische Atome .....	213
6.7.2	Pionische und kaonische Atome .....	214
6.7.3	Antiwasserstoff .....	215
6.7.4	Positronium und Myonium .....	216

Zusammenfassung .....	217
Übungsaufgaben .....	218

## 7. Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Atome

7.1 Übergangswahrscheinlichkeiten .....	219
7.1.1 Induzierte und spontane Übergänge; Einstein-Koeffizienten .....	219
7.1.2 Übergangswahrscheinlichkeiten und Matrixelemente .....	222
7.1.3 Messung relativer Übergangswahrscheinlichkeiten .....	223
7.1.4 Übergangswahrscheinlichkeiten für Absorption und induzierte Emission .....	223
7.2 Auswahlregeln .....	224
7.2.1 Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl .....	225
7.2.2 Paritätsauswahlregeln .....	226
7.2.3 Auswahlregeln für die Spinquantenzahl .....	227
7.2.4 Multipol-Übergänge höherer Ordnung .....	228
7.3 Lebensdauern angeregter Zustände .....	229
7.4 Linienbreiten der Spektrallinien .....	231
7.4.1 Natürliche Linienbreite .....	232
7.4.2 Doppler-Verbreiterung .....	234
7.4.3 Stoßverbreiterung von Spektrallinien .....	236
7.5 Röntgenstrahlung .....	239
7.5.1 Bremsstrahlung .....	240
7.5.2 Charakteristische Röntgenstrahlung .....	241
7.5.3 Absorption und Streuung von Röntgenstrahlung .....	242
7.5.4 Röntgenfluoreszenz .....	246
7.5.5 Messung von Röntgenwellenlängen .....	246
7.6 Kontinuierliche Absorptions- und Emissionsspektren .....	248
7.6.1 Photoionisation .....	249
7.6.2 Rekombinationsstrahlung .....	251
Zusammenfassung .....	252
Übungsaufgaben .....	253

## 8. Laser

8.1 Physikalische Grundlagen .....	255
8.1.1 Schwellwertbedingung .....	256
8.1.2 Erzeugung der Besetzungsinversion .....	257
8.1.3 Frequenzverteilung der induzierten Emission .....	259
8.2 Optische Resonatoren .....	259
8.2.1 Offene optische Resonatoren .....	260
8.2.2 Moden des offenen Resonators .....	261
8.2.3 Beugungsverluste offener Resonatoren .....	263
8.2.4 Das Frequenzspektrum optischer Resonatoren .....	264
8.3 Einmodenlaser .....	265
8.4 Verschiedene Lasertypen .....	266
8.4.1 Festkörperlaser .....	266

8.4.2	Halbleiterlaser .....	267
8.4.3	Farbstofflaser .....	268
8.4.4	Gaslaser .....	270
8.5	Erzeugung kurzer Laserpulse .....	272
8.5.1	Güteschaltung von Laserresonatoren .....	272
8.5.2	Modengekoppelte Pulse .....	274
8.5.3	Optische Pulskompression .....	275
	Zusammenfassung .....	277
	Übungsaufgaben .....	278

## 9. Moleküle

9.1	Das $H_2^+$ -Molekülion .....	279
9.1.1	Ansatz zur exakten Lösung für das starre Molekül .....	280
9.1.2	Molekülorbitale und die LCAO-Näherung .....	282
9.1.3	Verbesserungen des LCAO-Ansatzes .....	285
9.2	Das $H_2$ -Molekül .....	286
9.2.1	Molekülorbitalnäherung .....	286
9.2.2	Heitler-London-Näherung .....	288
9.2.3	Vergleich beider Näherungen .....	288
9.2.4	Verbesserungen der Näherung .....	289
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle .....	290
9.3.1	Molekülorbitalkonfigurationen .....	290
9.3.2	Angeregte Molekülzustände .....	292
9.3.3	Excimere .....	294
9.3.4	Korrelationsdiagramme .....	294
9.4	Die physikalischen Ursachen der Molekülbindung .....	295
9.4.1	Chemische Bindung .....	295
9.4.2	Multipolentwicklung .....	296
9.4.3	Induzierte Dipolmomente und van-der-Waals-Potential ...	298
9.4.4	Allgemeine Potentialentwicklung .....	299
9.4.5	Bindungstypen .....	300
9.5	Rotation und Schwingung zweiatomiger Moleküle .....	301
9.5.1	Born-Oppenheimer-Näherung .....	301
9.5.2	Der starre Rotator .....	302
9.5.3	Zentrifugalaufweitung .....	304
9.5.4	Der Einfluß der Elektronenbewegung .....	304
9.5.5	Schwingung zweiatomiger Moleküle .....	305
9.5.6	Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung .....	307
9.5.7	Rotationsbarriere .....	308
9.6	Spektren zweiatomiger Moleküle .....	309
9.6.1	Das Übergangsmatrixelement .....	309
9.6.2	Schwingungs-Rotations-Übergänge .....	310
9.6.3	Die Struktur elektronischer Übergänge .....	312
9.6.4	Franck-Condon-Prinzip .....	315
9.6.5	Kontinuierliche Spektren .....	316
9.7	Elektronische Zustände mehratomiger Moleküle .....	317
9.7.1	Das $H_2O$ -Molekül .....	317

9.7.2	Hybridisierung .....	318
9.7.3	Das CO <sub>2</sub> -Molekül .....	322
9.7.4	Walsh-Diagramm .....	323
9.7.5	Das NH <sub>3</sub> -Molekül .....	323
9.7.6	$\pi$ -Elektronensysteme .....	324
9.8	Rotation mehratomiger Moleküle .....	325
9.8.1	Rotation symmetrischer Kreisel-moleküle .....	326
9.8.2	Asymmetrische Kreisel-moleküle .....	327
9.9	Schwingungen mehratomiger Moleküle .....	328
9.9.1	Normalschwingungen .....	328
9.9.2	Quantitative Behandlung .....	329
9.10	Chemische Reaktionen .....	331
9.10.1	Reaktionen erster Ordnung .....	332
9.10.2	Reaktionen zweiter Ordnung .....	332
9.10.3	Exotherme und endotherme Reaktionen .....	332
9.10.4	Die Bestimmung der absoluten Reaktionsraten .....	334
9.11	Moleküldynamik und Wellenpakete .....	335
	Zusammenfassung .....	336
	Übungsaufgaben .....	337

## 10. Experimentelle Methoden der Atom- und Molekülphysik

10.1	Spektroskopische Verfahren .....	340
10.1.1	Mikrowellenspektroskopie .....	341
10.1.2	Fourierspektroskopie .....	342
10.1.3	Klassische Emissions- und Absorptionsspektroskopie ....	345
10.1.4	Ramanspektroskopie .....	346
10.2	Laserspektroskopie .....	348
10.2.1	Laser-Absorptionsspektroskopie .....	348
10.2.2	Optoakustische Spektroskopie .....	349
10.2.3	Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie .....	350
10.2.4	Resonante Zweistufen-Photoionisation .....	351
10.2.5	Laserspektroskopie in Molekularstrahlen .....	352
10.2.6	Nichtlineare Absorption .....	352
10.2.7	Sättigungsspektroskopie .....	353
10.2.8	Dopplerfreie Zweiphotonenabsorption .....	356
10.3	Messung magnetischer und elektrischer Momente von Atomen und Molekülen .....	357
10.3.1	Die Rabi-Methode .....	358
10.3.2	Stark-Spektroskopie .....	359
10.4	Elektronenspektroskopie .....	360
10.4.1	Elektronenstreuversuche .....	360
10.4.2	Photoelektronenspektroskopie .....	361
10.5	Molekül-Atom-Streuung .....	362
10.5.1	Elastische Streuung .....	362
10.5.2	Inelastische Streuung .....	364
10.5.3	Reaktive Streuung .....	365
10.6	Zeitaufgelöste Messungen an Atomen und Molekülen .....	366



10.6.1	Lebensdauermessungen .....	367
10.6.2	Zeitaufgelöste Messungen der Moleküldynamik .....	368
10.6.3	Energietransferprozeß .....	370
10.7	Optisches Kühlen und Speichern von Atomen .....	370
	Zusammenfassung .....	374
	Übungsaufgaben .....	375

## 11. Die Struktur fester Körper

11.1	Die Struktur von Einkristallen .....	378
11.1.1	Symmetrien von Raumgittern .....	379
11.1.2	Bravaisgitter .....	380
11.1.3	Kristallstrukturen .....	383
11.1.4	Gitterebenen .....	386
11.2	Das reziproke Gitter .....	387
11.3	Experimentelle Methoden zur Strukturbestimmung .....	389
11.3.1	Bragg-Reflexion .....	389
11.3.2	Laue-Beugung .....	390
11.3.3	Debye-Scherrer-Verfahren .....	392
11.4	Genauere Behandlung der Röntgenbeugung .....	393
11.4.1	Streuamplitude und Streufaktor .....	393
11.4.2	Der atomare Streufaktor .....	395
11.4.3	Debye-Waller-Faktor .....	396
11.5	Reale Kristalle .....	397
11.5.1	Leerstellen im Gitter .....	397
11.5.2	Frenkelsche Fehlordnung .....	398
11.5.3	Diffusion von Punktdefekten .....	398
11.5.4	Gitterversetzungen .....	400
11.5.5	Polykristalline Festkörper .....	400
11.6	Warum halten Festkörper zusammen? .....	400
11.6.1	Edelgaskristalle .....	401
11.6.2	Ionenkristalle .....	402
11.6.3	Metallische Bindung .....	403
11.6.4	Kovalente Kristalle .....	403
11.6.5	Wasserstoffbrückenbindung .....	404
	Zusammenfassung .....	404
	Übungsaufgaben .....	405

## 12. Dynamik der Kristallgitter

12.1	Gitterschwingungen .....	407
12.1.1	Die lineare Kette .....	407
12.1.2	Optische und akustische Zweige .....	410
12.2	Spezifische Wärme von Festkörpern .....	412
12.2.1	Das Einstein-Modell der spezifischen Wärme .....	413
12.2.2	Das Debye-Modell der spezifischen Wärme .....	414
12.3	Phononenspektroskopie .....	416
12.3.1	Infrarotabsorption .....	417
12.3.2	Brillouin- und Ramanstreuung .....	417

12.3.3	Inelastische Neutronenstreuung .....	419
12.3.4	Ist Phononenspektroskopie mit Röntgenstrahlung möglich? .....	420
12.3.5	Phononenspektrum und Kraftkonstanten .....	421
12.3.6	Phononen als Quasiteilchen .....	421
12.4	Mößbauer-Effekt .....	421
	Zusammenfassung .....	427
	Übungsaufgaben .....	427

### 13. Elektronen im Festkörper

13.1	Freies Elektronengas .....	429
13.1.1	Elektronen im eindimensionalen Potentialkasten .....	429
13.1.2	Freies Elektronengas im dreidimensionalen Potentialkasten .....	431
13.1.3	Fermi-Dirac-Verteilung .....	432
13.1.4	Eigenschaften des Elektronengases bei $T = 0$ K .....	434
13.1.5	Elektronengas bei $T > 0$ K .....	434
13.1.6	Spezifische Wärme der Elektronen .....	435
13.2	Elektronen im periodischen Potential .....	436
13.2.1	Blochfunktionen .....	436
13.2.2	Energie-Impuls-Relationen .....	438
13.2.3	Energiebänder .....	440
13.2.4	Isolatoren und Leiter .....	440
13.2.5	Reale Bandstrukturen .....	441
13.3	Supraleitung .....	443
13.3.1	Das Cooper-Paar-Modell .....	443
13.3.2	Experimentelle Prüfung der BCS-Theorie .....	444
13.3.3	Hochtemperatursupraleiter .....	447
13.4	Nichtmetallische Leiter .....	448
13.5	Elektronenemission .....	449
13.5.1	Glühemission .....	449
13.5.2	Feldemission .....	450
	Zusammenfassung .....	452
	Übungsaufgaben .....	453

### 14. Halbleiter

14.1	Reine Elementhalbleiter .....	455
14.1.1	Elektronen und Löcher .....	456
14.1.2	Effektive Masse .....	457
14.1.3	Elektrische Leitfähigkeit von reinen Halbleitern .....	458
14.1.4	Die Bandstruktur von Halbleitern .....	460
14.2	Dotierte Halbleiter .....	461
14.2.1	Donatoren und n-Halbleiter .....	461
14.2.2	Akzeptoren und p-Halbleiter .....	463
14.2.3	Halbleitertypen .....	463
14.2.4	Störstellen-Leitung .....	464
14.2.5	Der p-n-Übergang .....	464

14.3	Anwendungen von Halbleitern .....	467
14.3.1	Gleichrichter-Dioden .....	467
14.3.2	Heißeiter und Halbleiter-Thermometer .....	468
14.3.3	Photodioden und Solarzellen .....	468
14.3.4	Transistoren .....	470
14.3.5	Feldeffekt-Transistoren .....	472
	Zusammenfassung .....	473
	Übungsaufgaben .....	474

## **15. Dielektrische und optische Eigenschaften von Festkörpern**

15.1	Dielektrische Polarisierung und lokales Feld .....	475
15.2	Festkörper mit permanenten elektrischen Dipolen .....	477
15.3	Frequenzabhängigkeit der Polarisierung und dielektrische Funktion .....	478
15.3.1	Elektronische Polarisierung in Dielektrika .....	479
15.3.2	Optische Eigenschaften von Ionenkristallen .....	481
15.3.3	Experimentelle Bestimmung der dielektrischen Funktion .....	484
15.4	Optische Eigenschaften von Halbleitern .....	485
15.4.1	Interbandübergänge .....	485
15.4.2	Dotierte Halbleiter .....	486
15.4.3	Exzitonen .....	486
15.5	Störstellen und Farbzentren .....	487
	Zusammenfassung .....	489
	Übungsaufgaben .....	490

## **16. Amorphe Festkörper; Flüssigkeiten, Flüssigkristalle und Cluster**

16.1	Gläser .....	492
16.1.1	Grundlagen .....	492
16.1.2	Die Struktur von Glas .....	493
16.1.3	Physikalische Eigenschaften von Gläsern .....	494
16.2	Metallische Gläser .....	495
16.2.1	Herstellungsverfahren .....	496
16.2.2	Struktur metallischer Gläser .....	497
16.2.3	Eigenschaften metallischer Gläser .....	497
16.3	Amorphe Halbleiter .....	498
16.3.1	Struktur und Herstellung von amorphem Silizium a-Si:H .....	498
16.3.2	Elektronische und optische Eigenschaften .....	499
16.4	Flüssigkeiten .....	499
16.4.1	Makroskopische Beschreibung .....	499
16.4.2	Mikroskopische Struktur .....	501
16.4.3	Experimentelle Untersuchungsmethoden .....	503
16.5	Flüssige Kristalle .....	503
16.5.1	Strukturtypen .....	504
16.5.2	Anwendungen von Flüssigkristallen .....	505
16.6	Cluster .....	507
16.6.1	Klassifikation der Cluster .....	508
16.6.2	Herstellungsverfahren .....	509
16.6.3	Physikalische Eigenschaften .....	510

16.6.4 Anwendungen .....	512
Zusammenfassung .....	513
Übungsaufgaben .....	513
 <b>17. Oberflächen</b>	
17.1 Die atomare Struktur von Oberflächen .....	516
17.2 Experimentelle Untersuchungsmethoden .....	517
17.3 Adsorption und Desorption von Atomen und Molekülen .....	521
17.4 Chemische Reaktionen an Oberflächen .....	524
17.5 Schmelzen von Festkörperoberflächen .....	526
Zusammenfassung .....	526
Übungsaufgaben .....	527
 <b>Zeittafel</b> .....	529
 <b>Lösungen der Übungsaufgaben</b> .....	533
 <b>Farbtafeln</b> .....	587
 <b>Literatur</b> .....	595
 <b>Sach- und Namenverzeichnis</b> .....	605

Erweitert man jetzt das Sektorfeld der Abb. 2.60 nach links um den Winkel  $\varphi$ , so erhält man die Sektorzylinderlinse der Abb. 2.59. Ionen, die aus  $S_1$  starten, treten als auf der Mittelebene paralleles Bündel senkrecht in die zweite Sektorhälfte ein und werden dann auf den Spalt  $S_2$  wieder kollimiert. Aus (2.69) und dem Dreieck  $\triangle DHF$  in Abb. 2.60 folgt, daß  $S_1$  und  $S_2$  in Abb. 2.59 auf einer Geraden durch  $M$  liegen müssen.

In der Richtung senkrecht zur Zeichenebene (d.h. parallel zum Magnetfeld) wird nicht fokussiert, d.h. jeder Punkt des Eintrittsspalt  $S_1$  wird auf die Spaltlinie  $S_2$  abgebildet, wie bei einer Zylinderlinse in der Optik.

### 2.6.5 Anwendungen der Elektronen- und Ionenoptik

Wir wollen die Anwendungen der Elektronenoptik am Beispiel eines modernen Transmissions-Elektronenmikroskops illustrieren (Abb. 2.61). Die dünne zu untersuchende Probe wird von einem parallelen Elektronenstrahl durchlaufen. Die Elektronen erleiden dabei durch Wechselwirkung mit den Atomen bzw. Molekülen der Probe elastische und unelastische Streuprozesse. Der Energieverlust bei inelastischen Stößen hängt von der Art der Atome in der Probe ab und kann deshalb zur Elementanalyse ausgenutzt werden. Die Elektronen werden dann durch ein elektrostatisches Linsensystem auf einen Zwischenfokus abgebildet, der als objektseitiger Brennpunkt für das folgende magnetische Sektorfeld dient. In diesem Magnetfeld werden sie dann entsprechend ihrer Geschwindigkeit abgelenkt auf einen elektrostatischen Spiegel, der durch ein elektrisches Gegenfeld realisiert wird und der die Elektronen ins Magnetfeld reflektiert. Hier werden sie auf einen Spalt gelenkt. Da die Ablenkung im Magnetfeld von der Geschwindigkeit abhängt, wird die Lage  $x_F(E)$  des Fokuspunktes in der Ebene des Energieselektionsspaltes von der Energie abhängen. Man kann durch Verschieben des Spaltes die Energie der in der Abbildungsebene detektierten Elektronen selektieren und damit entweder nur die elastisch gestreuten oder nur die inelastischen Elektronen mit der Energie  $E - \Delta E$  aussondern. Dies erhöht den Kontrast des in der Abbildungsebene entstehenden vergrößerten Bildes und erlaubt es, bestimmte Teile einer Probe, die z.B. schwere Atome enthält, selektiv abzubilden [2.14, 19, 38].

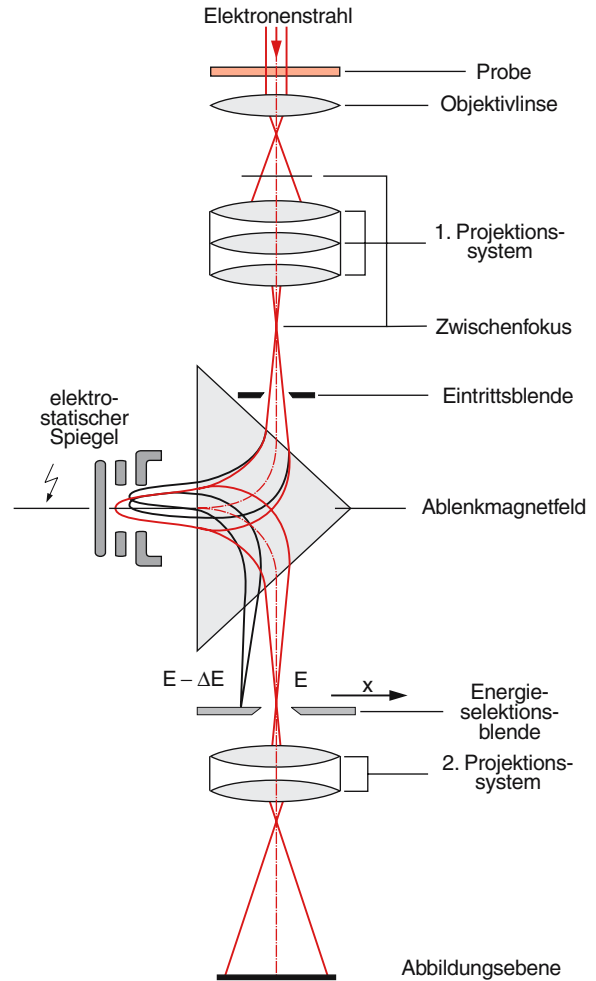


Abb. 2.61. Modernes Elektronenmikroskop. Mit freundlicher Genehmigung der Firma Zeiss, Oberkochen

Beispiele für die Anwendung der *Ionenoptik* sind die verschiedenen Arten von Massenspektrometern, die im nächsten Abschnitt behandelt werden.

## 2.7 Bestimmung der Atommassen; Massenspektrometer

Nachdem in den vorigen Abschnitten Experimente zur Bestimmung der Atomgrößen und der elektrischen Eigenschaften der Atome vorgestellt wurden, wollen wir jetzt Methoden zur Messung von absoluten Atommassen kennenlernen [2.39–41].

### 2.7.1 Überblick

Das einfachste Verfahren zur Messung von Atommassen verwendet die Kenntnis der Avogadro-Konstante  $N_A$  (siehe Abschn. 2.2). Mißt man die Masse  $M$  eines Mols atomaren Gases (bei gasförmigen Stoffen ist dies ein Volumen von  $22,4 \text{ dm}^3$  bei  $p = 1013 \text{ hPa}$  und  $T = 0^\circ \text{C}$ ), so ist die Masse  $m_x$  eines Atoms:

$$m_x = M/N_A.$$

Kennt man die *relative* Massenzahl

$$A = 12 \frac{m_x}{m(^{12}\text{C})},$$

so ergibt sich die absolute Masse  $m_x$  aus der Masse  $M = N_A \cdot m_x$  eines Mols (das sind  $A$  Gramm) und der Avogadrozahl  $N_A$  zu

$$m_x = \frac{A \cdot 10^{-3}}{N_A} \text{ kg}. \quad (2.70)$$

Bei der Kenntnis von  $A$  und  $N_A$  läßt sich die Atommasse  $m_x$  also ohne weitere Messung bestimmen.

In einem Kristall kann man die Atomabstände mit Hilfe der Röntgenbeugung messen (siehe Abschn. 2.4.4). Aus den Abmessungen des Gesamtkristalls erhält man dadurch die Gesamtzahl  $N$  der Atome. Man wiegt den Kristall, dessen Masse  $M$  sei, und erhält die absolute Atommasse

$$m_x = M/N.$$

Die genaueste Methode der Massenbestimmung von Atomen benutzt (genau wie bei der Messung der Elektronenmasse) die Ablenkung von Ionen in elektrischen oder magnetischen Feldern. Aus der gemessenen Masse  $m(A^+)$  eines einfach geladenen Ions  $A^+$  erhält man die Atommasse

$$m(A) = m(A^+) + m(e^-) - \frac{1}{c^2} E_B, \quad (2.71)$$

wobei der letzte Term das (im allgemeinen vernachlässigbar kleine) Massenäquivalent der Bindungsenergie  $E_B$  des Elektrons im Atom  $A$  ist.

Wir wollen im folgenden einige historische und einige moderne Massenspektrometer kurz behandeln.

### 2.7.2 Parabelspektrograph von J. J. Thomson

Die durch die Spannung  $U$  in  $z$ -Richtung beschleunigten Ionen (Masse  $m$ , Ladung  $q$ ) durchlaufen mit der Geschwindigkeit  $v = (2qU/m)^{1/2}$  ein homogenes Magnetfeld  $\mathbf{B} = \{B_x, 0, 0\}$ , das von einem homogenen elektrischen Feld  $\mathbf{E} = \{E_x, 0, 0\}$  überlagert ist (Abb. 2.62). Die Bewegungsgleichungen (2.40) und (2.41) lauten dann mit  $B_x = B$ ,  $E_x = E$ :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{q}{m} E, \quad (2.72a)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{q}{m} v \cdot B. \quad (2.72b)$$

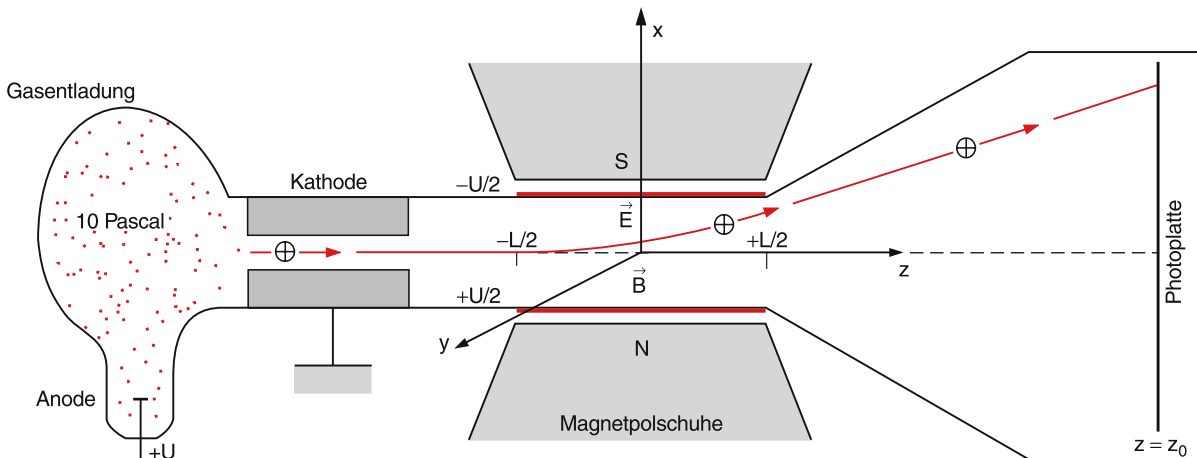


Abb. 2.62. Parabelspektrograph von J.J. Thomson

Die Bahngleichungen  $x(z)$  und  $y(z)$  erhält man daraus, wenn man die Zeit  $t$  eliminiert durch die Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dz} \frac{dz}{dt} = v_z \cdot \frac{dx}{dz} \approx v \cdot \frac{dx}{dz},$$

weil die Geschwindigkeitszunahme im elektrischen Ablenkfeld klein ist gegen die Eintrittsgeschwindigkeit, und daher gilt:  $v_z \approx v$ . Es folgt

$$\frac{d^2x}{dt^2} = v^2 \frac{d^2x}{dz^2}, \quad \frac{d^2y}{dt^2} = v^2 \frac{d^2y}{dz^2}.$$

Einsetzen in (2.72) ergibt:

$$\frac{d^2x}{dz^2} = \frac{q}{m \cdot v^2} E, \quad (2.73a)$$

$$\frac{d^2y}{dz^2} = \frac{q}{m \cdot v} B. \quad (2.73b)$$

Für  $z$ -Werte  $-L/2 \leq z \leq +L/2$  im Kondensator liefert die Integration von (2.73a)

$$\frac{dx}{dz} = \int_{-L/2}^z \frac{q \cdot E}{mv^2} dz' = \frac{q \cdot E}{mv^2} \left( \frac{L}{2} + z \right)$$

und damit

$$x(z) = \frac{q \cdot E}{2mv^2} \left( \frac{L}{2} + z \right)^2. \quad (2.74)$$

Analog folgt aus der Integration von (2.73b)

$$y(z) = \frac{q \cdot B}{2mv} \left( \frac{L}{2} + z \right)^2. \quad (2.75)$$

Nach Durchlaufen des Kondensators und des Magneten sind für  $z > L/2$  sowohl  $E = 0$  als auch  $B = 0$ . Die Gesamtkraft auf das Ion ist Null und seine Bahn daher eine Gerade, deren Startpunkt die Koordinaten  $\{x(L/2), y(L/2), L/2\}$  hat und deren Steigung in  $x$ -Richtung durch

$$\left( \frac{dx}{dz} \right)_{L/2} = \frac{q \cdot E}{mv^2} \cdot L \quad (2.76)$$

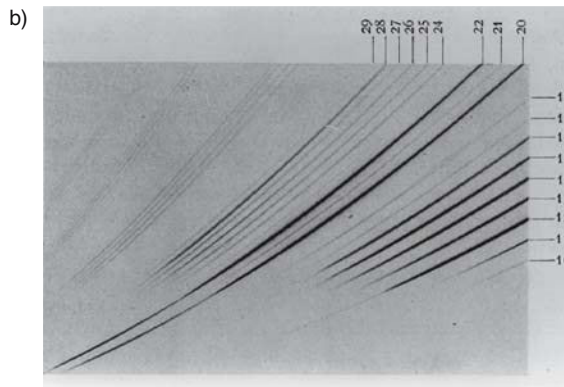
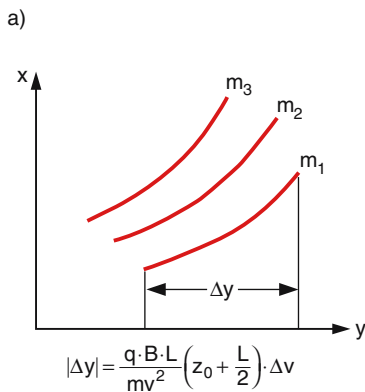
gegeben ist. Die Ionen treffen daher auf eine Photoplate in der Ebene  $z = z_0$  bei einer  $x$ -Koordinate

$$\begin{aligned} x(z_0) &= \frac{qEL^2}{2mv^2} + \frac{qEL}{mv^2} \left( z_0 - \frac{L}{2} \right) \\ &= \frac{qEL}{mv^2} z_0 \end{aligned} \quad (2.77a)$$

auf. Analog erhält man für die  $y$ -Koordinate auf der Photoplate:

$$\begin{aligned} y(z_0) &= \frac{qBL^2}{2mv} + \frac{qBL}{mv} \left( z_0 - \frac{L}{2} \right) \\ &= \frac{qBL}{mv} z_0. \end{aligned} \quad (2.77b)$$

Bei fester Geschwindigkeit  $v = (2qU/m)^{1/2}$  trifft jedes Ion, je nach seinem  $q/m$ -Wert, auf einen Punkt  $(x(z_0), y(z_0))$  der Photoplate auf. Bei dem originalen Thomsonschen Massenspektrographen wurden die Ionen in einer Gasentladung erzeugt und hatten deshalb unterschiedliche Geschwindigkeiten  $v$  in  $z$ -Richtung.



**Abb. 2.63a,b.**

Parabelförmige Spuren auf der Photoplate des Parabelspektrographen für verschiedene Ionenmassen.

(a) Prinzip; (b) Messung der verschiedenen Neon-Isotope aus einer isotonenangereicherten Neonentladung, der noch Wasserdampf und Benzol beigemischt wurde. Aus J. Mat-  
tauch [2.42]

Um eine Beziehung zwischen  $x(z_0)$  und  $y(z_0)$  zu erhalten, muß deshalb die Geschwindigkeit  $v$  eliminiert werden. Löst man (2.77b) nach  $v$  auf und setzt dies in (2.77a) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} x(z_0) &= \frac{m}{q} \frac{E}{B^2 L z_0} y^2 \\ &= a(m) y^2. \end{aligned} \quad (2.78)$$

Dies ergibt für jeden Wert  $m/q$  eine Parabel  $x = a \cdot y^2$  (Abb. 2.63), aus deren Vorfaktor  $a(m)$  bei bekannten Werten von  $E$  und  $B$  das Verhältnis  $q/m$  bestimmt werden kann. In Abb. 2.63b sind zur Illustration solche gemessenen Parabeln für verschiedene Neon-Isotope (siehe Abschn. 2.7.9) gezeigt.

Einem Geschwindigkeitsintervall  $\Delta v$  entspricht nach (2.77) ein Wegintervall

$$\begin{aligned} \Delta s_p &= \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2} \\ &= \frac{q \cdot L}{mv^2} z_0 \cdot \sqrt{B^2 + \frac{2E^2}{v^2}} \Delta v. \end{aligned} \quad (2.79)$$

Man sieht aus (2.77a) und (2.77b), daß die Ablenkung eines geladenen Teilchens durch ein *elektrisches* Feld umgekehrt proportional zu seiner kinetischen Energie ist, während sie im *magnetischen* Feld umgekehrt proportional zu seinem Impuls ist. Die Ablenkung in elektrischen Feldern kann deshalb zur Messung der Energie geladener Teilchen benutzt werden, die Ablenkung in Magnetfeldern zur Impulsmessung.

### 2.7.3 Geschwindigkeitsfokussierung

Beim Thomson-Parabelspektrograph wurden gleiche Massen mit verschiedener Geschwindigkeit auf verschiedene Stellen der Photoplatte (entlang der entsprechenden Parabel für einen festen Wert von  $q/m$ ) abgebildet. Aus Intensitätsgründen ist es erwünscht, alle Ionen gleicher Masse, aber verschiedener Geschwindigkeit auf einen Punkt (z. B. die Eintrittsblende eines Detektors, der Ionen zählt) zu fokussieren. Dies wird erreicht beim Massenspektrographen von *Francis William Aston* (1877–1945) (Abb. 2.64), bei dem das elektrische Feld  $\mathbf{E} = \{E_x, 0, 0\}$  und das magnetische Feld  $\mathbf{B} = \{0, B_y, 0\}$  räumlich getrennt und so gerichtet sind, daß die Ablenkung der Ionen in entgegengesetzte Richtung erfolgt. Wird der Ionenstrahl vor dem Eintritt in das elektrische Feld so durch zwei Blenden  $B_1$  und  $B_2$  abgelenkt, daß alle Ionen praktisch in  $z$ -Richtung fliegen (d. h.  $v_x, v_y \ll v_z$ ), so wird die Ionenbahn nach Verlassen des  $E$ -Feldes um den Winkel  $\alpha$  abgelenkt, für den wir nach (2.76) erhalten:

$$\tan \alpha = \frac{q \cdot E \cdot L_1}{mv^2}, \quad (2.80)$$

während die Ablenkung  $\beta$  im nachfolgendem Magnetfeld mit der Ausdehnung  $L_2$  durch

$$\tan \beta = \frac{q \cdot B \cdot L_2}{mv} \quad (2.81)$$

gegeben ist.

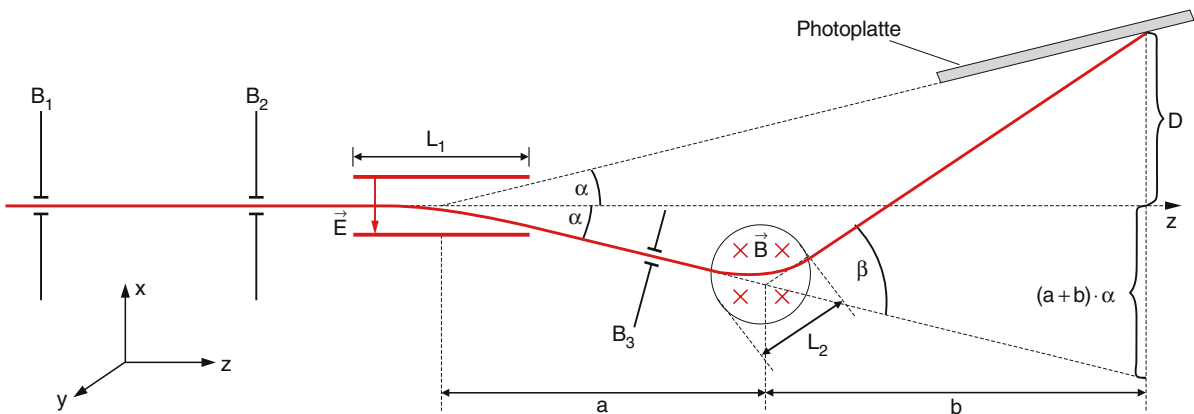


Abb. 2.64. Astonscher Massenspektrograph mit Geschwindigkeitsfokussierung



Für kleine Ablenkwinkel ( $\alpha \ll 1$ ,  $\beta \ll 1$ ) können wir  $\tan \alpha \approx \alpha$  und  $\tan \beta \approx \beta$  setzen. Dann gilt

$$\frac{d\alpha}{dv} = -\frac{2q \cdot E \cdot L_1}{mv^3} = -\frac{2\alpha}{v}, \quad (2.82a)$$

$$\frac{d\beta}{dv} = -\frac{q \cdot B \cdot L_2}{mv^2} = -\frac{\beta}{v}. \quad (2.82b)$$

Die Gesamtablenkung  $D$  der Ionen von der  $z$ -Achse ist damit näherungsweise:

$$D \approx (a+b) \cdot \alpha - b \cdot \beta. \quad (2.83)$$

Wenn  $dD/dv = 0$  wird, heißt dies, daß die Ablenkung  $D$  unabhängig von der Geschwindigkeit  $v$  wird (**Geschwindigkeitsfokussierung**). Aus (2.82, 83) erhält man:

$$\begin{aligned} (a+b) \frac{d\alpha}{dv} - b \frac{d\beta}{dv} &= -\frac{2(a+b)\alpha}{v} + \frac{b \cdot \beta}{v} = 0, \\ \Rightarrow b \cdot \beta &= 2(a+b) \cdot \alpha \\ \Rightarrow D &= -(a+b) \cdot \alpha. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Die Photoplatte muß deshalb in einer Ebene liegen, die um den Winkel  $\alpha$  gegen die  $z$ -Richtung geneigt ist und die  $z$ -Achse in der Mitte des Kondensators schneidet. Man muß einen mittleren Wert von  $\alpha$  durch eine Blende  $B_3$  festlegen, um damit die Neigung der Photoplatte zu bestimmen. Dies bedeutet nach (2.80), daß man nicht alle Geschwindigkeiten  $v$  der Ionen zulassen kann, sondern nur ein Intervall  $\Delta v$  um einen gewählten Mittelwert  $\bar{v}$ . Geschwindigkeitsfokussierung heißt deshalb:

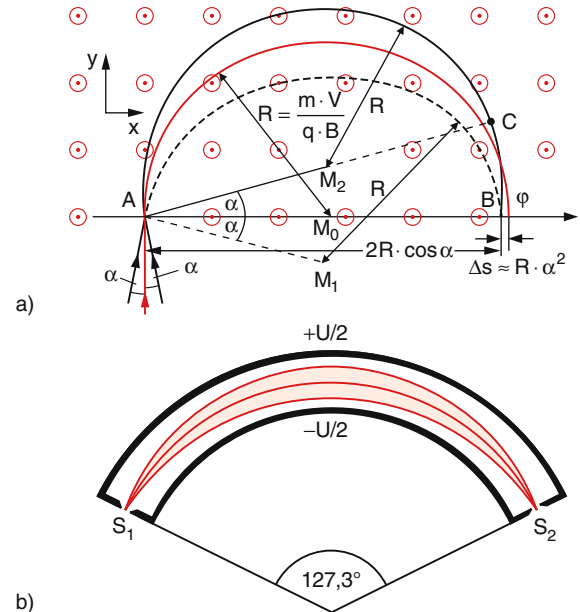
Alle Ionen mit Geschwindigkeiten  $v$  im Intervall  $\bar{v} - \Delta v/2$  bis  $\bar{v} + \Delta v/2$  werden auf ein schmales Streckenintervall  $\Delta s$  auf der Photoplatte abgebildet, wobei  $\Delta s$  wesentlich kleiner ist als das der Geschwindigkeitsbreite  $\Delta v$  entsprechende Stück  $\Delta s_p$  auf der Parabel beim Thomsonschen Spektrographen; d. h. man gewinnt an Intensität (Zahl der pro Streckenintervall  $\Delta s$  auftreffenden Ionen)!

### 2.7.4 Richtungsfokussierung

Bisher wurde angenommen, daß die Ionen als paralleler Strahl in  $z$ -Richtung in das  $E$ - bzw.  $B$ -Feld

eintreten. Dies läßt sich zwar annähernd mit Blenden realisieren (Abb. 2.64), aber man verliert dadurch stark an Intensität, weil die aus der Ionenquelle austretenden Ionen auch Querkomponenten  $v_x$  und  $v_y$  ihrer Geschwindigkeit haben, und bei zwei Blenden mit Durchmesser  $b$  im Abstand  $d$  nur Ionen mit  $v_x/v_z \leq \tan \varepsilon = b/d$  von den Blenden durchgelassen werden. Es wäre daher wünschenswert, wenn Ionen mit verschiedenen Richtungen ihrer Anfangsgeschwindigkeit wieder refokussiert werden und damit zum Signal beitragen könnten.

Dies ist zuerst 1918 realisiert worden von *Arthur Jeffrey Dempster* (1886–1950), der ein magnetisches  $180^\circ$ -Massenspektrometer mit Richtungsfokussierung baute, in dem die Ionen Halbkreise mit Radius  $R = m \cdot v/(q \cdot B)$  durchlaufen (siehe Bd. 2, Abschn. 3.3.2). Alle Ionen, deren Geschwindigkeitsrichtung beim Eintritt in das Magnetfeld im Winkelbereich von  $-\alpha$  bis  $+\alpha$  um die  $y$ -Achse liegt, durchlaufen beim Austritt das Streckenelement  $\Delta s \approx R\alpha^2$  (Abb. 2.65a). Dies sieht man wie folgt: Es gilt:  $\overline{AC} = 2R$  und  $\overline{AB} \approx 2R \cdot \cos \alpha \approx 2R(1 - \alpha^2/2) \Rightarrow \Delta s = \overline{AC} - \overline{AB} = R\alpha^2$ .



**Abb. 2.65a,b.** Vergleich der Richtungsfokussierung (a) im  $180^\circ$ -Magnetfeld und (b) im elektrischen  $127,3^\circ$ -Zylinderkondensator

### BEISPIEL

$R = 10 \text{ cm}$ ,  $\alpha = 3^\circ = 0,05 \text{ rad} \Rightarrow \Delta s = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ .  
Setzt man einen Spalt mit  $0,25 \text{ mm}$  Breite in die Austrittsebene, so werden alle Ionen mit gleichem Wert  $q/m$  mit Geschwindigkeitsrichtungen im Bereich  $-3^\circ$  bis  $+3^\circ$  durchgelassen.

Wie in Abschn. 2.6.4 gezeigt wurde, kann man magnetische Sektorfelder mit beliebigem Sektorwinkel  $\varphi_m$  verwenden, die dann wie eine Zylinderlinse der Brennweite

$$f = \frac{m \cdot v}{e \cdot B} \cdot \frac{1}{\sin(\varphi_m/2)}$$

für Ionen der Masse  $m$  und der Geschwindigkeit  $v$  wirken.

Ein Vergleich des magnetischen Sektorfelds mit dem Zylinderkondensator (siehe Bd. 2, Aufg. 1.13) zeigt, daß völlig äquivalente Verhältnisse beim elektrischen Sektorfeld vorliegen, wenn man den Krümmungsradius  $R_0$  im Magnetfeld ersetzt durch den Radius  $r_0 = R_0 \cdot \sqrt{2}$  der Zylinderplatten und den Sektorwinkel  $\varphi_m$  durch  $\varphi_{el} = \varphi_m / \sqrt{2}$ . Einem magnetischen  $180^\circ$ -Sektorfeld entspricht daher ein elektrischer  $127,3^\circ$ -Zylinderkondensator (Abb. 2.65b).

### 2.7.5 Massenspektrometer mit doppelter Fokussierung

Durch eine Kombination von elektrischen und magnetischen Sektorfeldern mit geeigneten Sektorwinkeln kann in einem Massenspektrometer gleichzeitig Geschwindigkeits- und Richtungsfokussierung erreicht werden. In Abb. 2.66 ist als Beispiel eine solche Kombination eines elektrischen Zylinderkondensators mit

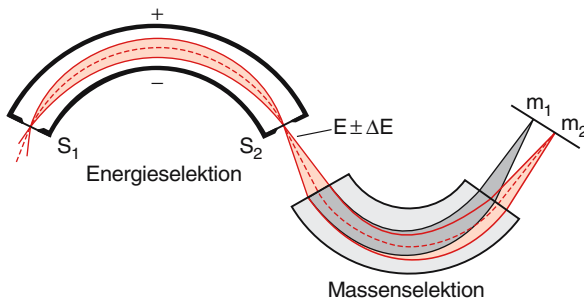


Abb. 2.66. Beispiel eines doppelfokussierenden Massenspektrographen

einem magnetischen Sektorfeld gezeigt. Durch die Blende  $S_1$  wird ein Ionenstrahl mit einem bestimmten Öffnungswinkel  $\alpha$  in den Zylinderkondensator eingeschossen. Dieser fokussiert die Ionen gemäß ihrer Energie auf Fokalfunkte in der Ebene der Blende  $S_2$ . Da alle Ionen aus der Ionenquelle durch die gleiche Spannung  $U$  beschleunigt werden, haben sie, unabhängig von ihrer Masse, die gleiche Energie! Das elektrische Sektorfeld läßt daher alle Massen mit Energien  $E$  innerhalb eines Intervalls  $\Delta E$  durch. Durch die Breite der Blende  $S_2$  wird das Energieintervall  $\Delta E$  der Ionen bestimmt, die in das magnetische Sektorfeld eintreten (siehe Abschn. 2.7.3).

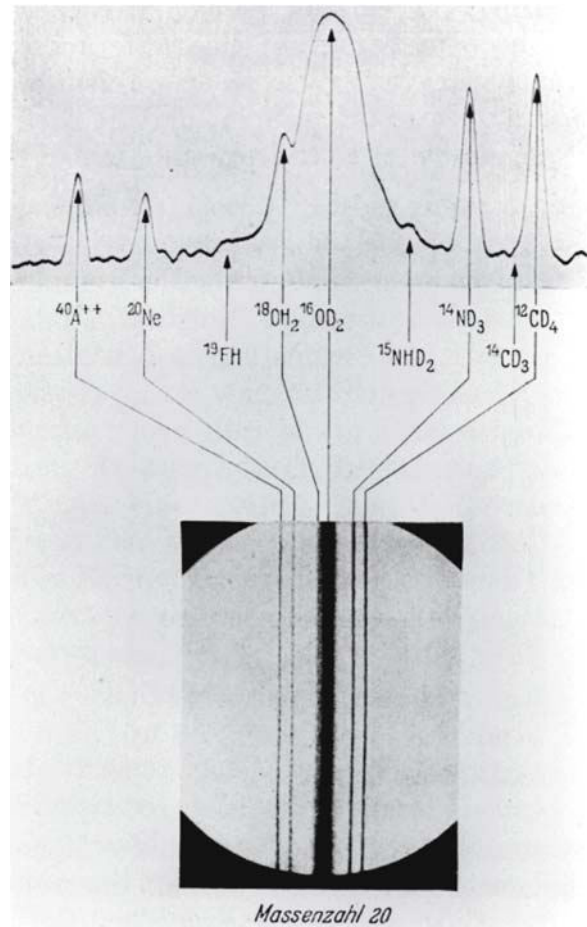


Abb. 2.67. Ausschnitt aus einem hochauflösenden Massenspektrum von Ionen im Massenbereich um 20 AME aus einer Gasentladung von Argon und Neon, gemischt mit Methan, Ammoniak und Wasserdampf. Aus J. Mattauch [2.42]

Hier geschieht die Massentrennung, da das Magnetfeld nach Impulsen  $m \cdot v = \sqrt{2mE}$  trennt. Wie in den vorigen Abschnitten gezeigt wurde, erfolgt in beiden Feldern eine Richtungsfokussierung, wenn die Sektorwinkel  $\varphi_{\text{el}}$  und  $\varphi_m$  richtig gewählt werden.

Die Geschwindigkeitsfokussierung wird genau wie beim Astonischen Spektrographen erreicht. Ein Ion mit überhöhter Geschwindigkeit wird in beiden Feldern weniger stark abgelenkt. Da die Ablenkungen gegenseitig sind, können die Ablenkungsabweichungen bei geeigneter Anordnung kompensiert werden.

Für  $\varphi_{\text{el}} = \pi/\sqrt{2}$  werden alle Ionen mit den Energien  $E \pm \Delta E/2$ , die durch den Eintrittsspalt  $S_1$  gehen, auf den Austrittsspalt  $S_2$  abgebildet. Für  $\varphi_m = 60^\circ$  wird  $S_2$  dann auf die Photoplatte (bzw. den Detektorspalt) abgebildet mit einer Brennweite  $f_0 = R/\sin 30^\circ = 2R = 2m \cdot v/(q \cdot B)$  (siehe Abschn. 2.6.2). Abbildung 2.67 zeigt zur Illustration ein von *J. Mat-tauch* in Mainz mit einem doppelt-fokussierenden Massenspektrometer gemessenes Massenspektrum in der Umgebung der Massenzahl 20. Man beachte die große Massenauflösung  $m/\Delta m \approx 6 \cdot 10^3$ .

### 2.7.6 Flugzeit-Massenspektrometer

Das Prinzip des Flugzeit-Massenspektrometers ist einfach (Abb. 2.68). Zur Zeit  $t = 0$  werden Ionen mit der Masse  $m$  und der Ladung  $q$ , die in einem begrenzten Volumen  $V$  erzeugt werden, durch eine Spannung  $U$  beschleunigt und erhalten dadurch die Geschwindigkeit  $v = (2qU/m)^{1/2}$ . Die Ionen durchlaufen dann

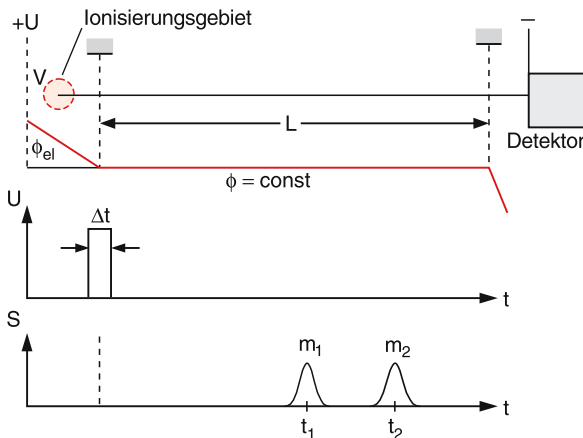


Abb. 2.68. Prinzip des Flugzeitmassenspektrometers

eine feldfreie Strecke  $L$ , bevor sie vom Detektor (Ionenmultiplier oder Kanalplattenverstärker) registriert werden.

Mißt man das Zeitintervall zwischen der Ankunftszeit  $t = T_m$  eines Ions und seiner Erzeugung zur Zeit  $t = 0$ , so ergibt sich wegen

$$T_m = L/v = \frac{L}{\sqrt{2qU/m}}$$

seine Masse  $m$  aus der gemessenen Flugzeit  $T_m$  zu:

$$m = \frac{2qU}{L^2} \cdot T_m^2.$$

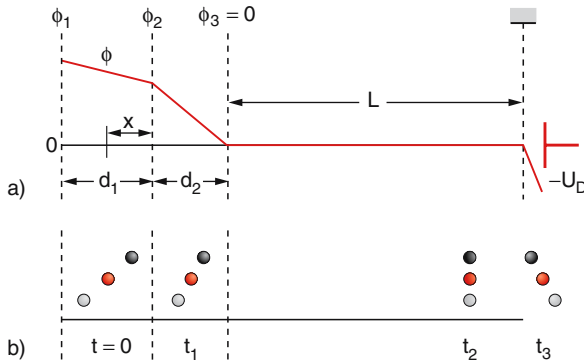
### BEISPIEL

$L = 1 \text{ m}$ ,  $U = 1 \text{ kV}$ ,  $m = 100 \text{ AME} = 1,67 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$ ,  
 $q = e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \Rightarrow T_m = 52 \mu\text{s}$ .

Die Genauigkeit der Massenbestimmung hängt ab von der Genauigkeit, mit der Flugstrecke  $L$ , Flugzeit  $T_m$  und Beschleunigungsspannung  $U$  gemessen werden können. Dazu muß die Dauer  $\Delta t$  des anfänglichen Ionenimpulses genügend kurz sein. Man kann entweder die Ionen gepulst erzeugen (z. B. durch Photoionisation mit einem gepulsten Laser) oder die im Ionisationsvolumen befindlichen Ionen nur während einer kurzen Zeitspanne  $\Delta t$  heraus lassen (durch Anlegen eines kurzen Spannungspulses für die Abziehspannung).

Nun entstehen die Ionen nicht alle am gleichen Ort, sondern in einem ausgedehnten Gebiet, in dem das elektrische Potential  $\phi_{\text{el}}$ , das durch die Beschleunigungselektrode erzeugt wird, nicht konstant ist. Die Ionen erhalten daher je nach ihrem Entstehungsort  $x$  eine etwas unterschiedliche kinetische Energie  $q \cdot \phi(x)$  und damit unterschiedliche Geschwindigkeiten. Dies führt zu einer zeitlichen Verschmierung des Signals  $S(t)$  am Detektor und begrenzt sowohl die Genauigkeit der Massenbestimmung als auch das Massenauflösungsvermögen.

Um dies zu verbessern, wurde von McLaren et al. [2.43] eine Modifikation vorgeschlagen (Abb. 2.69), bei der die Beschleunigung der Ionen in zwei Stufen erfolgt, was durch insgesamt drei Netzblenden auf den Potentialen  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  und  $\phi_3 = 0$  im Abstand  $d_1$  und  $d_2$  erreicht wird, die homogene elektrische Felder  $E_1$  im linken Raum und  $E_2$  zwischen  $\phi_2$  und  $\phi_3$  erzeugen.



**Abb. 2.69a,b.** Flugzeitspektrometer von McLaren mit verbesserter Massenauflösung. (a) Netzblendenanordnung; (b) Weg-Zeit-Verhalten von Ionen gleicher Masse, die an verschiedenen Orten erzeugt wurden

Entsteht ein Ion am Ort  $x$ , so erhält man seine Flugzeit  $T_1$  bis zur Blende 2 aus der Bewegungsgleichung

$$x = \frac{1}{2} \frac{q \cdot E_1}{m} T_1^2 \Rightarrow T_1 = \sqrt{\frac{2m \cdot x}{q \cdot E_1}}. \quad (2.85)$$

Es erreicht die Blende 2 mit der Geschwindigkeit

$$v_1 = \frac{dx}{dt} = \frac{q \cdot E_1}{m} T_1.$$

Am Ende des zweiten Feldes gilt dann:

$$v_2 = v_1 + \frac{q \cdot E_2}{m} T_2,$$

wobei  $T_2$  die Flugzeit von Blende  $B_2$  mit Potential  $\phi_2$  nach  $B_3$  über die Strecke  $d_2$  ist. Durch Integration ergibt sich:

$$d_2 = v_1 T_2 \cdot \frac{1}{2} \frac{q \cdot E_2}{m} T_2^2 = \frac{1}{2} \frac{q}{m} (2E_1 T_1 T_2 + E_2 T_2^2). \quad (2.86)$$

Die Driftzeit durch die feldfreie Strecke  $L$  ist dann  $T_3 = L/v_2$ . Die Gesamtflugzeit der Ionen

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \quad (2.87)$$

soll unabhängig vom Entstehungsort  $x$  der Ionen sein, d. h. es muß gelten:  $dT/dx = 0$ .

Dies läßt sich erreichen durch geeignete Wahl der beiden Feldstärken  $E_1$  und  $E_2$  und der Driftlänge  $L$ . Anschaulich kann man sich dies an Hand der Abb. 2.69b klarmachen, in der das Weg-Zeit-Verhalten für drei

Ionen gleicher Masse gezeigt ist, die von drei unterschiedlichen Orten  $x$ ,  $x - \Delta x$  und  $x + \Delta x$  zur gleichen Zeit  $t = 0$  starten, deshalb zur Zeit  $T_1$  noch ungleiche Strecken zurückgelegt haben, aber nach Durchlaufen einer Strecke  $L_x$  auf Grund ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeiten alle zur gleichen Zeit  $t_2$  am Ort  $x_2$  ankommen.

Die Gesamtflugzeit  $T$  wird unabhängig vom Entstehungsort  $x$  für  $dT/dx = 0$ . Aus (2.85, 86) ergibt sich daraus die Bedingung

$$L = d_1 \cdot k^{3/2} \left( 1 - \frac{d_2}{d_1} \frac{1}{k + \sqrt{k}} \right) \quad (2.88)$$

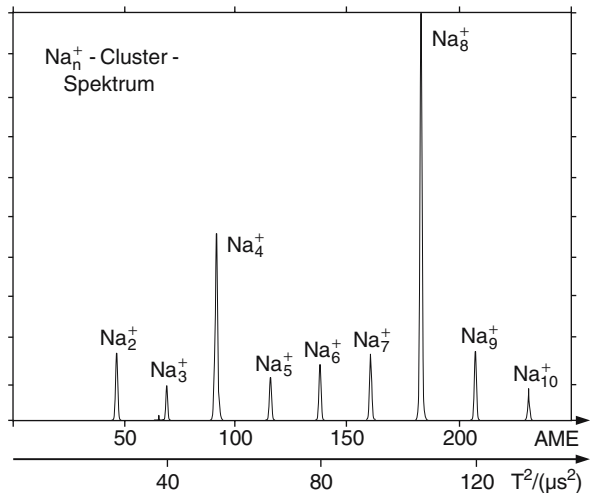
mit

$$k = 1 + 2 \frac{d_2}{d_1} \frac{E_2}{E_1} = 1 + \frac{2U_2}{U_1}.$$

Man kann also durch Wahl der Spannungen  $U_1$ ,  $U_2$  die Driftstrecke  $L$  bestimmen, bei der die Flugzeit für alle Ionen einer Masse fast unabhängig vom Bildungsort innerhalb des Ionisierungsvolumens  $V$  ist.

Flugzeit-Massenspektrometer haben folgende Vorteile [2.43–45]:

- Man kann bei einem Gemisch verschiedener Massen alle Massenkomponten gleichzeitig messen.
- Auch sehr große Massen (bis  $10^5$  AME), die dann eine entsprechend lange Flugzeit haben, können noch nachgewiesen werden.
- Das Flugzeitspektrometer ist einfach zu bauen und billiger als andere Massenspektrometer.



**Abb. 2.70.** Flugzeitmassenspektrum von Natrium-Clustern

- Man kann das Massenauflösungsvermögen weiter steigern, indem die Ionen am Ende der Flugstrecke durch einen elektrostatischen Reflektor bei einem Einfallswinkel  $\alpha$  um  $2\alpha$  abgelenkt und nach einer weiteren Flugstrecke  $L$  auf den Detektor gelangen (Reflektrom [2.44]) (Aufg. 2.14c).

In Abb. 2.70 ist zur Illustration das Flugzeitspektrum von  $\text{Na}_n$ -Clustern gezeigt [2.46]. Dies sind schwach gebundene Aggregate aus  $n$  Natriumatomen, an denen der Übergang vom freien Molekül zu festen oder flüssigen Mikropartikeln studiert werden kann.

### 2.7.7 Quadrupol-Massenspektrometer

Wir hatten in Abschn. 2.6.2 gesehen, daß ein axialsymmetrisches hyperbolisches elektrostatisches Feld je nach angelegter Gleichspannung fokussierend oder defokussierend auf geladenen Teilchen wirkt. Das Quadrupol-Massenspektrometer, das von *Wolfgang Paul* (1913–1994) und *H. Steinwedel* 1953 entwickelt wurde [2.47], benutzt ein elektrisches hyperbolisches Potential

$$\phi(x, z) = \frac{\phi_0}{2r_0^2} (x^2 - z^2), \quad (2.89)$$

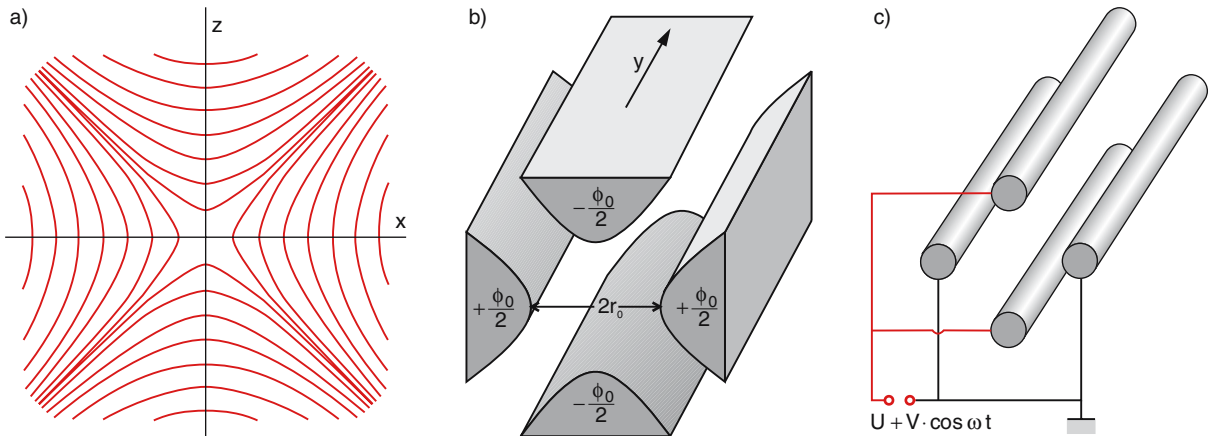
das *nicht* axialsymmetrisch ist und durch vier hyperbolisch geformte Elektroden erzeugt werden kann, bei denen gegenüberliegende Elektroden, die auf den Potentialen  $+\phi_0/2$  bzw.  $-\phi_0/2$  liegen, miteinander verbunden sind (Abb. 2.71). Man beachte den Unterschied

zwischen dem Potentialbild in Abb. 2.52, das rotationsymmetrisch um die  $z$ -Achse ist und von Elektroden mit entsprechender Rotationssymmetrie erzeugt wird, und Abb. 2.71, die im Schnittbild der  $x$ - $z$ -Ebene zwar gleich aussieht, aber keine Rotationssymmetrie aufweist. Die Ionen werden durch eine Spannung  $U_0$  vor ihrem Eintritt in das Spektrometer in  $y$ -Richtung beschleunigt und fliegen in  $y$ -Richtung zwischen den Elektroden. Bei einer zeitlich konstanten Spannung  $U = \phi_0$  zwischen den Elektroden wirkt wegen der Feldstärkekomponente  $E_x = -\phi_0 x/r_0^2$  eine rücktreibende Kraft  $F_x = +qE_x$ . Die Ionen führen daher in der  $x$ - $y$ -Ebene harmonische Schwingungen aus. Wegen des umgekehrten Vorzeichens der Komponente  $E_z = +\phi_0 z/r_0^2$  ist die Kraftkomponente  $F_z$  von der Achse weggerichtet, und die Ionen werden bei ihrem Flug in  $y$ -Richtung exponentiell in  $z$ -Richtung von der Achse weggetrieben – ihre Bahn in der  $y$ - $z$ -Ebene ist also instabil.

Man kann die Ionen in  $x$ - und  $z$ -Richtung stabilisieren, wenn man zusätzlich zur Gleichspannung  $U$  noch eine Wechselspannung an die Elektroden anlegt, so daß

$$\phi_0 = U + V \cdot \cos \omega t$$

wird. Die Polarität der Spannung zwischen den Elektroden wechselt dann periodisch, so daß die Ionen abwechselnd während einer Halbperiode in  $x$ -Richtung stabilisiert und in  $z$ -Richtung destabilisiert werden und in der nächsten Halbperiode umgekehrt in  $x$ -Richtung destabilisiert und in  $z$ -Richtung stabilisiert werden. Dies führt im Zeitmittel zu einer Stabilisierung in bei-



**Abb. 2.71a–c.** Quadrupolmassenspektrometer. (a) Äquipotentiallinien; (b) hyperbolische Elektroden; (c) in der Praxis verwendete runde Stäbe



den Richtungen für bestimmte Ionenmassen und zu einer Destabilisierung für andere Massen, wobei die Massenselektion durch die Frequenz  $\omega$  und das Verhältnis  $U/V$  von Gleich- und Wechsellspannungsamplitude bestimmt wird, wie im Folgenden gezeigt wird. Die Bewegungsgleichungen der Ionen lauten

$$\ddot{x} + \frac{q}{mr_0^2} (U + V \cdot \cos \omega t) x = 0, \quad (2.90a)$$

$$\ddot{z} - \frac{q}{mr_0^2} (U + V \cdot \cos \omega t) z = 0. \quad (2.90b)$$

Nun führt man die dimensionslosen Parameter

$$a = \frac{4qU}{mr_0^2\omega^2}; \quad b = \frac{2qV}{mr_0^2\omega^2}; \quad \tau = \frac{1}{2}\omega t \quad (2.91)$$

ein, wobei  $a$  das doppelte Verhältnis von potentieller Energie  $U$  im Gleichspannungsfeld zu kinetischer Energie  $mv^2/2 = m\omega_0^2 r_0^2/2$  der Schwingung mit Amplitude  $r_0$  und  $b$  das Verhältnis  $E_{\text{pot}}$  im Wechselfeld zu  $E_{\text{kin}}$  angibt.

Mit diesen Parametern gehen die Bewegungsgleichungen (2.90) über in die (in der Mathematik wohlbekannten) *Mathieschen Differentialgleichungen*

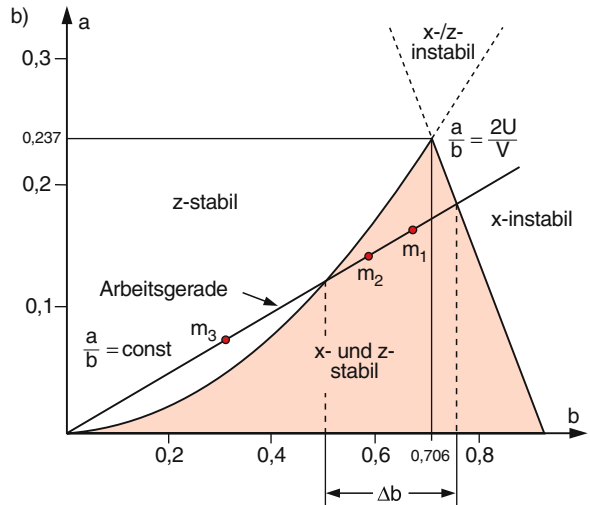
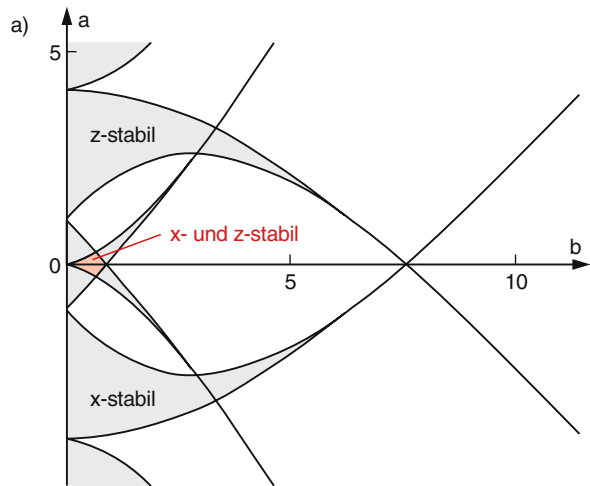
$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (a + 2b \cos 2\tau)x = 0, \quad (2.92a)$$

$$\frac{d^2 z}{d\tau^2} - (a + 2b \cos 2\tau) z = 0. \quad (2.92b)$$

Diese Gleichungen haben, je nach Größe der Parameter  $a$  und  $b$ ,

- *stabile* Lösungen, d. h. die Ionen schwingen mit begrenzter Amplitude in  $x$ - und  $z$ -Richtung und durchqueren das Quadrupolfeld in  $y$ -Richtung, ohne an die Elektroden zu stoßen;
- *instabile* Lösungen, bei denen die Schwingungsamplituden in  $x$ - oder in  $z$ -Richtung exponentiell anwachsen, so daß die Teilchen das Ende des Spektrometers bei  $y = L$  nicht erreichen, weil sie vorher an die Elektroden stoßen.

Man kann in einem  $a$ - $b$ -Diagramm die stabilen Bereiche darstellen (Abb. 2.72). Wichtig ist, daß diese Stabilitätsbereiche nur von  $a$  und  $b$  abhängen, *nicht* von den Anfangsbedingungen der eingeschossenen Teilchen. Da beide Parameter  $a$  und  $b$  von der Masse  $m$  der Teilchen abhängen, kann man durch geeignete Wahl



**Abb. 2.72.** (a) Stabilitätsbereiche des Quadrupolmassenfilters. (b) Ausschnitt aus (a) mit der Arbeitsgerade  $a/b = \text{const}$

von  $a$  und  $b$  erreichen, daß nur Teilchen der gewünschten Masse  $m$  vom Spektrometer durchgelassen werden. Dies ist in Abb. 2.72b illustriert, wo der erste Stabilitätsbereich für  $a < 0,237$  und  $b < 0,9$  aus Abb. 2.72a vergrößert dargestellt ist.

Bei einer vorgegebenen Wahl der Spannungen  $U$  und  $V$  liegen gemäß (2.91) alle Massen  $m$  auf der Geraden  $a/b = 2U/V = \text{const.}$  Die Lage einer bestimmten Masse  $m = 4qU/(a \cdot r_0^2 \omega^2)$  hängt bei vorgegebenen Parametern  $r_0$  und  $\omega$  des Quadrupolspektrometers vom Wert  $a$  ab. Nur solche Massen gelangen durch das Spek-

trometer, die innerhalb des stabilen Bereiches liegen (in unserem Beispiel also die Massen  $m_1$  und  $m_2$ ). Je näher die Gerade der Spitze des stabilen Bereiches kommt, um so schmäler wird der durchgelassene Massenbereich  $\Delta m$ . Man kann also durch Wahl des Verhältnisses  $a/b$  das Massenauflösungsvermögen innerhalb gewisser Grenzen frei wählen, einfach durch Änderung des Spannungsverhältnisses  $U/V$  von Gleichspannung  $U$  zu Hochfrequenzamplitude  $V$ .

### 2.7.8 Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer

Diese Spektrometer wurden etwa 1965 entwickelt und in den folgenden Jahren weiter verbessert. Sie stellen heute die Massenspektrometer mit der genauesten Absolutmassenbestimmung und dem höchsten Massenauflösungsvermögen ( $m/\Delta m > 10^8$  !) dar.

Ihr Grundprinzip ist in Abb. 2.73 dargestellt [2.48]. Die Ionen werden in eine Vakuumkammer mit sehr niedrigem Druck ( $< 10^{-6}$  Pa) gebracht und dort in einem „Ionenkäfig“ eingefangen, der aus einer Überlagerung eines um die  $z$ -Achse rotationssymmetrischen hyperbolischen elektrischen Feldes (wie in Abb. 2.52) und eines homogenen magnetischen Feldes  $\vec{B}$  in  $z$ -Richtung besteht. Ein solcher Ionenkäfig heißt **Penningfalle**. Das Magnetfeld stabilisiert die Ionen in allen Richtungen senkrecht zur  $z$ -Achse, aber nicht in  $z$ -Richtung. Ohne elektrisches Feld wären

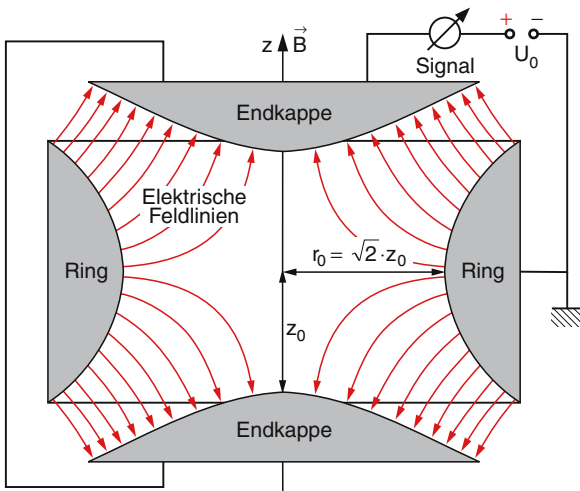


Abb. 2.73. Zyklotron-Resonanz-Massenspektrometer (Penningfalle)

die Ionenbahnen bei einer Anfangsgeschwindigkeit  $\vec{v} = (v_x, v_y, 0)$  Kreise in der  $x$ - $y$ -Ebene, deren Radius  $R = m \cdot v / (q \cdot B)$  ist. Die Umlaufkreisfrequenz

$$\omega_z = \frac{q \cdot B}{m} \quad (2.93)$$

heißt **Zyklotronfrequenz** und ist unabhängig vom Radius (siehe Abschn. 2.7.5).

Das elektrische Feld wird durch hyperbolisch geformte Elektroden erzeugt, die aus zwei Hyperbolkappen und einem Ring bestehen. Um die positiv geladenen Ionen in  $z$ -Richtung zu stabilisieren, muß eine positive Spannung  $U_0$  an den Kappen gegenüber dem geerdeten Ring angelegt werden. Das rotationssymmetrische elektrische Feld hat die Komponenten

$$E_r = \frac{U_0}{2z_0^2} r, \quad E_z = -\frac{U_0}{z_0} z. \quad (2.94)$$

Ohne Magnetfeld würden die Ionen wegen der rücktreibenden Kraft in  $z$ -Richtung harmonische Schwingungen in  $\pm z$ -Richtung ausführen, wären aber in der  $r$ -Richtung nicht stabilisiert. Durch die Überlagerung von Magnetfeld und elektrischem Feld werden die Ionen in allen Richtungen stabilisiert, aber die Ionenbahn wird komplizierter. Sie kann zerlegt werden in die Zyklotronbewegung (Kreis um die  $z$ -Richtung), in eine Bewegung, bei welcher der Mittelpunkt des Kreises Oszillationen in  $z$ -Richtung ausführt und dabei eine langsame Drift auf einer Kreisbahn in der  $x$ - $y$ -Ebene ausführt (**Magnetron-Bewegung**, Abb. 2.74).

Die Kreisfrequenz dieser periodischen Ionenbewegung ist

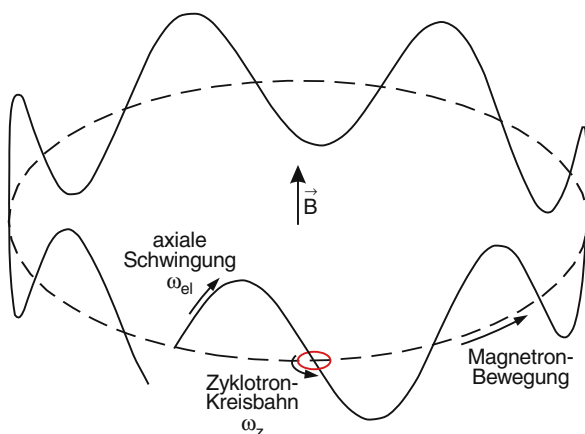
$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_z}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_z}{2}\right)^2 - \frac{\omega_{el}^2}{2}}, \quad (2.95)$$

wobei  $\omega_z$  die Zyklotronfrequenz (2.93) ist und  $\omega_{el}$  die Frequenz der durch die rücktreibende elektrische Kraft bedingten axialen Oszillation.

Die Ionenbewegung induziert in den Polkappenelektroden eine elektrische Wechselspannung  $U(t)$ , die zum Nachweis dieser Bewegung und zur Messung der Frequenzen dient. Die Fouriertransformierte

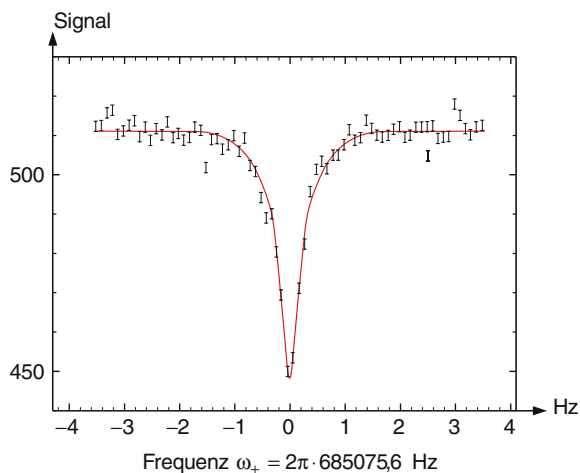
$$U(\omega - \omega_{\pm}) = \int U(t) e^{i(\omega - \omega_{\pm})t} dt \quad (2.96)$$

der gemessenen Spannung  $U(t)$  zeigt scharfe Maxima bei  $\omega = \omega_+$  und  $\omega = \omega_-$ , aus denen die genaue Bestimmung der Zyklotronfrequenz  $\omega_z$  und damit der Masse  $m$



**Abb. 2.74.** Zerlegung der Bahnbewegung des Ions in Zyklotronbewegungen, die axiale Schwingung und die Drift des Kreismittelpunktes um die Magnetfeldrichtung

möglich ist, wenn die Magnetfeldstärke  $B$  bekannt ist. Das Linienprofil um die Frequenz  $\omega_z = \omega_+ + \omega_-$  ist in Abb. 2.75 für die Zyklotronfrequenz von  $^{133}\text{Cs}$ -Ionen gezeigt, wie sie in Mainz gemessen wurde [2.49]. Die Halbwertsbreite des Profils beträgt nur 0,3 Hz bei einer Frequenz  $\omega_z = 2\pi \cdot 685\,075,6 \text{ Hz}$ . Die Mittenfrequenz kann mit einer Genauigkeit von mindestens 0,1 Hz bestimmt werden, so daß aus (2.93) eine relative Genauigkeit  $m/\Delta m \geq 10^8$  resultiert.



**Abb. 2.75.** Beispiel für das Massenaufklärungsvermögen des Zyklotron-Massenfilters. Gezeigt ist die Breite der Resonanzfrequenz  $\omega_+$  für das  $^{133}\text{Cs}^+$ -Ion [2.49]

### 2.7.9 Isotope

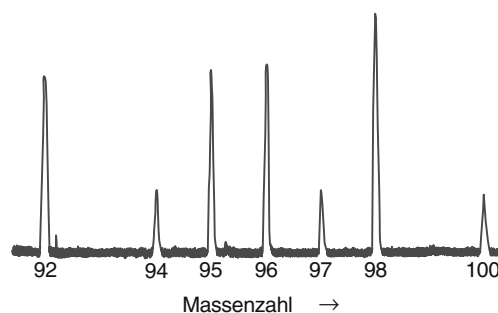
Die Bestimmung der Atomgewichte mit chemischen Methoden (Abschn. 2.1) brachte das Ergebnis, daß die meisten in der Natur vorkommenden Elemente Massenzahlen haben, die nahe bei ganzen Zahlen liegen, daß jedoch bei einigen Elementen große Abweichungen von dieser Regel auftreten.

Die Erklärung dieses Befundes wurde durch die genauen Messungen der Atommassen mit Hilfe von Massenspektrometern möglich. Es zeigte sich, daß viele chemische Elemente in der Natur als Gemisch aus Anteilen mit etwas verschiedenen Massen vorkommen. Diese verschiedenen **Isotope** eines Elementes haben alle die gleichen Eigenschaften, unterscheiden sich aber in ihrer Masse um kleine ganzzahlige Vielfache einer AME.

### BEISPIELE

1. Die natürliche Isotopenzusammensetzung von Sauerstoff besteht zu 99,75% aus Atomen mit 16 AME und zu 0,2% aus dem Isotop  $^{18}\text{O}$  mit 18 AME. Seine mittlere Massenzahl ist deshalb  $0,9975 \cdot 16 + 0,002 \cdot 18 = 16,005 \text{ AME}$ .
2. Natürliches Chlor setzt sich zusammen aus 75,5%  $^{35}_{17}\text{Cl}$  und 24,5%  $^{37}_{17}\text{Cl}$ , so daß die mittlere Massenzahl  $0,755 \cdot 35 + 0,245 \cdot 37 = 35,49$  wird.

Man schreibt die Massenzahl eines Isotops oben links vor das chemische Symbol, während die Ladungszahl, also die Zahl der Elektronen, welche die chemischen Eigenschaften des Elementes bestimmt (siehe Kap. 6), unten links geschrieben wird. So ist



**Abb. 2.76.** Isotopenhäufigkeiten von Molybdän, gemessen mit dem doppelfokussierenden Massenspektrometer von Mattauch [2.42]