
Physik IV

Atome, Moleküle, Wärmestatistik

Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2003

Prof. Dr. Rudolf Gross

Walther-Meissner-Institut
Bayerische Akademie der Wissenschaften
und
Lehrstuhl für Technische Physik (E23)
Technische Universität München

Walther-Meissner-Strasse 8
D-85748 Garching
Rudolf.Gross@wmi.badw.de

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	xiii
I Physik der Atome und Moleküle	1
1 Einführung in die Quantenphysik	3
1.1 Der Welle-Teilchen Dualismus	4
1.1.1 Dualismus des Lichtes	4
1.1.2 Dualismus der Materie	6
1.2 Materiewellen und Wellenfunktionen	10
1.2.1 Wellenpakete	11
1.2.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation	13
1.2.3 Messprozess und Observable	17
1.2.4 Dispersion von Materiewellen	17
1.2.5 Gegenüberstellung Quantenphysik – klassische Physik	19
1.3 Grundlagen der Quantenmechanik	22
1.3.1 Schrödinger-Gleichung und Materiewellen	22
1.3.2 Operatoren	29
1.3.3 Erwartungswerte	33
1.3.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen	34
1.3.5 Zulässige Operatoren	36
1.3.6 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Bewegungsgleichung	37
1.3.7 Vertiefungsthema: Vertauschungsrelationen und Heisenbergsche Unschärferelation	38
1.3.8 Anwendungen	40
1.4 Ununterscheidbarkeit	41
1.5 Fermionen und Bosonen	45

1.5.1	Der Spin von Quantenteilchen	45
1.5.2	Quantenteilchen mit ganz- und halbzahligem Spin	46
1.6	Austauschsymmetrie und Pauli-Verbot	48
1.6.1	Die Austauschsymmetrie	48
1.6.2	Das Pauli-Verbot	50
1.7	Vertiefungsthema: Zur Axiomatik der Quantenmechanik	52
2	Aufbau der Atome	57
2.1	Historisches	58
2.2	Experimenteller Nachweis der Existenz von Atomen	59
2.3	Größe, Masse und elektrischer Aufbau von Atomen	63
2.3.1	Größe von Atomen	63
2.3.2	Der elektrische Aufbau von Atomen	64
2.3.3	Bestimmung der Atommasse	65
2.4	Die Struktur von Atomen	69
2.4.1	Geschichtliche Entwicklung	69
2.4.2	Grundlagen zu Streuexperimenten	71
3	Das Einelektronenatom	81
3.1	Experimentelle Grundlagen	82
3.1.1	Spektralanalyse	82
3.1.2	Anregung von Atomen	83
3.1.3	Das Spektrum des Wasserstoffs	84
3.2	Das Bohrsche Atommodell	88
3.3	Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome	94
3.3.1	Schwerpunkt- und Relativbewegung	94
3.3.2	Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial	96
3.3.3	Winkelabhängigkeit	98
3.3.4	Der Drehimpuls	106
3.3.5	Die Radialabhängigkeit	113
3.3.6	Quantenzahlen	119
3.3.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten	122
3.4	Der Elektronenspin	125
3.4.1	Experimentelle Fakten	125
3.4.2	Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins	127

4	Das Wasserstoffatom	135
4.1	Experimentelle Befunde	136
4.2	Relativistische Korrektur der Energieniveaus	137
4.3	Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur	139
4.3.1	Der Spin-Bahn-Kopplungsterm	139
4.3.2	Der Gesamtdrehimpuls	141
4.3.3	Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung	143
4.3.4	Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom	145
4.4	Die Lamb-Shift	148
4.5	Die Hyperfeinstruktur	154
4.6	Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt	159
4.6.1	Klassisches Teilchen im Magnetfeld	159
4.6.2	Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung	165
4.7	Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt	168
4.7.1	Der anomale Zeeman-Effekt	168
4.7.2	Der Paschen-Back-Effekt	172
4.8	Der Stark-Effekt	175
4.9	Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms	176
4.10	Vertiefungsthemen	178
4.10.1	Das Modell des Elektrons	178
4.10.2	Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip	180
5	Wasserstoffähnliche Systeme	185
5.1	He^+ , Li^{++} und Be^{+++}	186
5.2	Die schweren Wasserstoffisotope	187
5.3	Rydbergatome	188
5.4	Exotische Atome	191
5.4.1	Myonische Atome	191
5.4.2	Anti-Wasserstoff	193
5.4.3	Positronium	194
5.5	Quarkonium	196
5.6	Exzitonen	196

6	Übergänge zwischen Energieniveaus	199
6.1	Übergangswahrscheinlichkeiten	200
6.1.1	Spontane und stimulierte Übergänge	200
6.2	Lebensdauer angeregter Zustände	205
6.3	Linienbreiten von Spektrallinien	208
6.3.1	Natürliche Linienbreite	209
6.3.2	Dopplerverbreiterung	211
6.3.3	Stoßverbreiterung	213
6.4	Übergangsmatrixelemente	217
6.4.1	Parität	219
6.4.2	Auswahlregeln	221
6.4.3	Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln . . .	222
6.4.4	Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl	223
6.4.5	Auswahlregeln für die Spinquantenzahl	227
6.4.6	Stärke des Dipolübergangs	228
6.4.7	Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung	232
6.4.8	Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge	232
6.4.9	Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen	234
7	Mehrelektronenatome	237
7.1	Das Heliumatom	238
7.1.1	Die Zentralfeldnäherung	239
7.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion	243
7.2	Numerische Methoden und Näherungsverfahren	249
7.2.1	Das Modell unabhängiger Elektronen	249
7.2.2	Das Hartree-Verfahren	250
7.3	Der Gesamtdrehimpuls	252
7.3.1	Die L-S - oder Russel-Saunders-Kopplung	252
7.3.2	Die j-j -Kopplung	253
7.3.3	Termschema bei L-S-Kopplung	255
7.3.4	Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata	256
7.4	Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hundzsche Regeln	258

7.5	Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus	261
7.6	Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen	262
7.6.1	Schalen und Unterschalen	263
7.6.2	Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl	265
7.6.3	Das Periodensystem der Elemente	270
7.7	Spektren der Mehrelektronenatomen	273
7.7.1	Termschema des Heliumatoms	273
7.7.2	Alkalimetalle	275
7.7.3	Erdalkalimetalle	278
8	Angeregte Atomzustände	281
8.1	Einfachanregungen	283
8.1.1	Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse	284
8.2	Komplexere Anregungsprozesse	286
8.2.1	Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation	286
8.2.2	Innerschalenanregungen	287
8.3	Röntgenstrahlung	289
8.3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung	290
8.3.2	Das Röntgenspektrum	292
8.3.3	Die Feinstruktur der Röntgenlinien	301
8.3.4	Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung	303
8.3.5	Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz	307
8.3.6	Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung	308
9	Moleküle	313
9.1	Das Einelektronen-Molekül — H_2^+ -Molekülion	316
9.1.1	Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls	316
9.1.2	Die adiabatische Näherung	317
9.1.3	Lösung der elektronischen Wellengleichung	318
9.2	Das Vielelektronen-Molekül — H_2 -Molekül	328
9.2.1	Die Molekülorbitalnäherung	328
9.2.2	Die Heitler-London Näherung	330

9.2.3	Vergleich der Näherungen	332
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle	335
9.3.1	Symmetrieeigenschaften	336
9.3.2	Elektronenkonfiguration und spektroskopische Symbole	336
9.3.3	Valenzelektronen	339
9.3.4	Vertiefungsthema: Excimere	339
9.4	Die Molekülbindung	341
9.5	Die Kernbewegung	345
9.5.1	Der starre Rotator	345
9.5.2	Molekülschwingungen	348
9.6	Hybridisierung	352
9.6.1	Das Wassermolekül	352
9.6.2	sp-, sp ² - und sp ³ -Hybridisierung	353
II	Wärme-statistik	363
10	Grundlagen der Wärmelehre	365
10.1	Systeme, Phasen und Gleichgewicht	366
10.1.1	Systeme	366
10.1.2	Phasen	366
10.1.3	Gleichgewicht	367
10.2	Zustandsgrößen	369
10.2.1	Definitionen	369
10.2.2	Die Temperatur	371
10.2.3	Der Druck	371
10.2.4	Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl	372
10.2.5	Die Entropie	373
10.3	Die thermodynamischen Potenziale	374
10.3.1	Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie	374
10.3.2	Innere Energie als Potenzial	374
10.3.3	Entropie als thermodynamisches Potenzial	375
10.3.4	Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial	375
10.3.5	Die Enthalpie	376

10.3.6	Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial	377
10.3.7	Die Maxwell-Relationen	378
10.3.8	Thermodynamische Stabilität	379
10.4	Die kinetische Gastheorie	381
10.4.1	Druck und Temperatur	381
10.4.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung	382
10.4.3	Freiheitsgrade	383
10.4.4	Der Gleichverteilungssatz	384
10.5	Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze	385
10.5.1	Energieformen	385
10.5.2	Energieumwandlung	387
10.5.3	Die Wärmekapazität	388
10.5.4	Zustandsänderungen	389
11	Statistische Beschreibung	391
11.1	Grundbegriffe der Statistik	393
11.1.1	Wahrscheinlichkeiten	393
11.1.2	Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung	394
11.2	Phasenraum und Verteilungen	396
11.2.1	Mikro- und Makrozustände	396
11.2.2	Der Phasenraum	396
11.2.3	Verteilungen	397
11.3	Das Spin-1/2 System	400
11.3.1	Die Magnetisierung	401
11.3.2	Entartung der Zustände	402
11.3.3	Statistische Eigenschaften der Magnetisierung	404
11.3.4	Die Gauß-Verteilung für große N	406
11.3.5	Die Energie des Spin-1/2-Systems	407
11.4	Grundlegende Annahmen der Wärmephysik	408
11.4.1	Zeitmittel und Scharmittel	410
11.5	Systeme in thermischem Kontakt	413
11.6	Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial	420
11.6.1	Entropie	420
11.6.2	Statistische Definition der Temperatur	422

11.6.3	Statistische Definition des chemischen Potentials	422
11.6.4	Der 3. Hauptsatz	423
11.6.5	Der 2. Hauptsatz	423
11.6.6	Wärmefluss	424
11.6.7	Teilchenfluss	425
11.6.8	Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen	426
11.7	Der Zeitpfeil	429
11.8	Magnetische Kühlung	430
12	Verteilungsfunktionen	437
12.1	Repräsentative Ensemble	438
12.1.1	Abgeschlossenes System	438
12.1.2	System in Kontakt mit einem Wärmereservoir	438
12.1.3	System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir	439
12.2	Gibbs- und Boltzmann-Faktoren	440
12.2.1	Der Gibbs-Faktor	442
12.2.2	Der Boltzmann-Faktor	442
12.3	Zustandssummen und Mittelwerte	445
12.3.1	Große Zustandssumme	445
12.3.2	Mittelwerte	445
12.3.3	Zustandssumme	447
12.3.4	Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften	450
12.4	Anwendungen der Verteilungsfunktionen	452
12.4.1	Das ideale einatomige Gas	452
12.4.2	Gültigkeit der klassischen Näherung	455
12.4.3	Der Gleichverteilungssatz	456
12.5	Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	460
12.5.1	Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages	462
12.5.2	Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente	465
12.5.3	Die barometrische Höhenformel	467
12.5.4	Thermalisierung	468

13 Quantenstatistik	475
13.1 Identische Teilchen	476
13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik	476
13.1.2 Quantenmechanischer Fall	476
13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen	479
13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung	479
13.2.2 Photonen-Statistik	482
13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik	483
13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik	486
13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall	487
13.3 Die Zustandsdichte	491
13.3.1 Das freie Elektronengas	494
13.3.2 Das Photonengas	498
13.4 Vertiefungsthema:	
Die Bose-Einstein Kondensation	501
13.4.1 Historische Entwicklung	501
13.4.2 Temperatur der Bose-Einstein Kondensation	502
13.4.3 Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats	508
13.4.4 Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation	512
13.4.5 Atomlaser und Kohärenz	514
 III Anhang	 519
A Rutherfordsche Streuformel	521
B Krummlinige Koordinaten	526
C \hat{L}_i, \hat{L}^2 in Kugelkoordinaten	532
D Vertauschungsrelationen \hat{L}_i, \hat{L}^2	534
E Heliumatom	536
F Literatur	539
G SI-Einheiten	541
G.1 Geschichte des SI Systems	541
G.2 Die SI Basiseinheiten	543
G.3 Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten	544
G.4 Vorsätze	546
G.5 Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren	547
H Physikalische Konstanten	551

Kapitel 8

Angeregte Atomzustände

Die in Kapitel 7 diskutierten optischen Spektren reichten vom ultravioletten über den sichtbaren bis in den infraroten Spektralbereich hinein. Den einzelnen Linien waren dabei Übergänge eines einzelnen Leuchtelektrons (*Einelektronenanregung*) zwischen Energieniveaus zugeordnet, die alle oberhalb denen des Grundzustands des Atoms liegen. Das heißt, das Leuchtelektron konnte nicht in Niveaus tiefer liegender Schalen und Unterschalen übergehen, da diese Niveaus alle besetzt und somit Übergänge aufgrund des Pauli-Prinzips verboten waren. Die typischen Energien der betrachteten Übergänge lagen alle im Elektronenvoltbereich. Die Anregung der Atome konnte über inelastische Stöße, durch Absorption elektromagnetischer Strahlung oder durch hohe Temperaturen erfolgen.

Wir wollen uns nun mit den Möglichkeiten beschäftigen, Atome in höher angeregte Zustände zu bringen, bei denen die inneren Schalen der Atome beteiligt sind. Die in Emission erhaltenen Linien entsprechen dann Übergängen eines Leuchtelektrons in einen freien Zustand in einer inneren Schale. Umgekehrt werden bei der Absorption Elektronen aus der entsprechenden inneren Schale emittiert. Ist dabei nur ein Elektron beteiligt, sprechen wir wiederum von *Einelektronenanregungen*. Ganz allgemein wollen wir von *Einelektronenanregungen* sprechen, wenn im Modell unabhängiger Elektronen, in dem ja die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nur in Form eines effektiven Potenzials berücksichtigt wird, sich die Quantenzahl nur eines einzelnen Elektrons ändert. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass aufgrund der Korrelationen der Elektronen die beim Übergang vom Zustand E_k zum Zustand E_i zugeführte Energie nicht nur auf das eine Elektron übertragen wird, sondern zum Teil auch auf die anderen. Dies liegt daran, dass sich die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen ändert. Dieser Prozess ist besonders ausgeprägt bei der Anregungen von Elektronen aus inneren Schalen. Er spielt dagegen kaum eine Rolle bei der Anregung eines außen liegenden Leuchtelektrons in eine höhere Schale (z.B. die Anregung des einzelnen äußeren s -Elektrons von Alkaliatomen in eine höhere Schale oder Unterschale). Bei stärkeren äußeren Störungen können auch mehrere Elektronen gleichzeitig angeregt werden. In diesem Fall sprechen wir dann von *Mehrelektronenanregungen*.

Die beim Übergang von Elektronen in innere Schalen frei werdenden Photonen haben typische Energien von 100 eV bis 100 keV. Wir bezeichnen diese hochenergetische Strahlung als *Röntgenstrahlung*. Das Röntgenspektrum schließt sich zu kurzen Wellenlängen hin an das ultraviolette Gebiet des elektromagnetischen Spektrums an. Wir werden im Zusammenhang mit der Diskussion angeregter Atomzustände also auch auf die Röntgenstrahlung zu sprechen kommen. Die so genannte *charakteristische Röntgenstrahlung* wird in angeregten Atomen beim Übergang von Elektronen aus höheren Energieniveaus E_i in innere Schalen mit Energien E_k erzeugt. Sie besteht deshalb aus Photonen mit einer diskreten Energie $\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k$, die für das betreffende Atom charakteristisch ist.

Die thermische Energie reicht, sofern keine ganz extremen Bedingungen vorliegen, nicht mehr aus, um Elektronen aus inneren Schalen der Atome anzuregen. Solche Anregungen erfolgen überwiegend durch

Stoßprozesse mit Elektronen oder Photonen. Wir werden deshalb in diesem Kapitel solche Prozesse diskutieren. Wir wollen an dieser Stelle auch darauf hinweisen, dass bei angeregten Atomen die Zahl der möglichen Drehimpulskopplungen im Allgemeinen wesentlich größer ist als im Grundzustand, da sich die Hauptquantenzahl n des angeregten Elektrons von denjenigen der anderen Elektronen der Hülle unterscheidet und deshalb das Pauli-Prinzip keine Beschränkungen für die anderen Quantenzahlen auferlegt.

8.1 Einfachanregungen

Anregungen in Mehrelektronenatomen können generell sehr komplex sein. Es stellt sich aber glücklicherweise heraus, dass wir in vielen Fällen von Eielektronanregungen sprechen können. Dem liegt die Annahme zu Grunde, dass sich sowohl der Grund- als auch der angeregte Zustand durch eine Slater-Determinante aus Eielektronwellenfunktionen (antisymmetrischer Zustand) darstellen lässt. Bei der Eielektronanregung ändern sich dann in diesem Modell die Quantenzahlen nur einer Zeile der Slater-Determinante. Dabei muss allerdings die Anregungsenergie ΔE nicht mit der Differenz der Einzelenergien $E_i - E_k$ übereinstimmen (siehe hierzu Abb. 8.1). Dabei bezeichnen E_i und E_k die Eigenwerte, die wir mit dem Einteilchen-Hamilton-Operator erhalten, d.h. sie geben den Beitrag des an der Anregung beteiligten Elektrons zur Gesamtenergie E im Grund- bzw. im angeregten Zustand wieder (vergleiche hierzu Abschnitt 7.1.1). Durch die mit der Anregung verbundene Ladungsumverteilung des Elektrons wird aber das effektive Zentralpotenzial aller anderen Elektronen verändert. Dies führt dazu, dass alle anderen Einzelenergien ebenfalls neu bestimmt werden müssen. Die Anregungsenergie wird also auf Grund der Korrelation der Elektronenorbitale auch bei der Eielektronanregung nicht dem angeregten Elektron alleine zuteil.

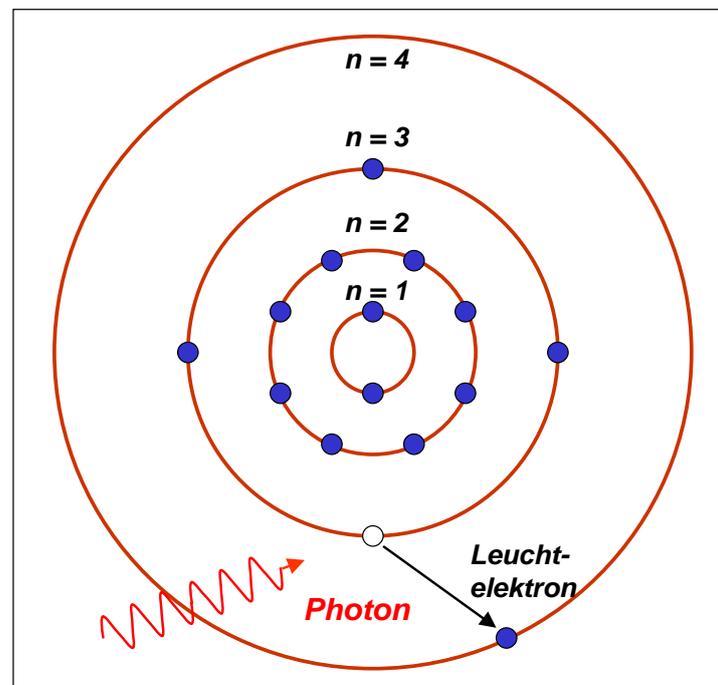


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung einer Eielektronanregung. Das Leuchtelektron wird aus der nicht vollständig gefüllten $n = 3$ Schale in die $n = 4$ Schale angehoben. Diese Veränderung wirkt sich auch auf das Potenzial aller anderen Elektronen in der $n = 3$ Schale aus. Die Energie des anregenden Photons muss deshalb nicht mit der Differenz $\Delta E = E_i - E_k$ der "Einteilchenenergien" übereinstimmen.

Für die Emission und Absorption von Licht gelten im Falle dieser Eielektronanregungen des Mehrelektronensystems ähnliche Auswahlregeln wie wir sie in Kapitel 6 für das Eielektronenatom abgeleitet haben (siehe Abschnitt 6.4).

Regt man nur ein Elektron der Elektronenhülle an, so spricht man von *einfach angeregten Zuständen* oder *Einfachanregungen*. Die geringste Energie für eine solche Anregung benötigt man, wenn man ein Elektron in einer äußeren Schale (Valenzelektron) in höhere Energiezustände anregt. Die Anregungsenergien dieser Valenzelektronen liegen typischerweise im Bereich von 1 bis 10 eV. Der angeregte Zustand E_i geht spontan durch Lichtemission wieder in tieferliegende Zustände E_k über. Die mittlere Lebensdauer τ_i ei-

nes angeregten Zustandes hängt von den entsprechenden Einstein-Koeffizienten A_{ik} ab (siehe Kapitel 6). Für manche Zustände ist die Übergangswahrscheinlichkeit sehr gering und deshalb ihre Lebensdauer entsprechend groß. Solche Zustände nennen wir *metastabil*. Beispiele für metastabile Zustände sind:

$$\begin{aligned} \text{H}(2^2S_{1/2}) : \quad \tau_i &= 8 \text{ s} \\ \text{He}(2^1S_0) : \quad \tau_i &= 19.6 \times 10^{-3} \text{ s} \\ \text{He}(2^3S_1) : \quad \tau_i &= 7870 \text{ s} . \end{aligned} \tag{8.1.1}$$

8.1.1 Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse

Wir wollen kurz die Stoßprozesse zwischen Atomen und Elektronen sowie Photonen diskutieren, die es erlauben, Energieänderungen der Hüllenelektronen von Atomen zu erzeugen. Zu jedem Prozess gibt es auch einen Umkehrprozess, sofern jeder der Vorgänge in einem sich im thermischen Gleichgewicht befindlichen System abläuft.

Stoßprozesse zwischen Elektronen und Atomen haben wir bereits bei der Diskussion des Franck-Hertz-Versuchs (siehe Physik III) kennengelernt. Atome A werden hier durch Elektronen e , die in einem elektrischen Feld beschleunigt wurden, in einen angeregten Zustand A^+ versetzt:



Hierbei ist e_1 das stoßende Elektron mit der kinetischen Energie E_1 und e_2 dasjenige mit der kinetischen Energie $E_2 < E_1$ nach dem Stoß. Wir nennen einen solchen Prozess einen *Stoß 1. Art*. Da die Masse des Atoms groß gegenüber der Elektronenmasse ist, ändert sich die kinetische Energie des Atoms beim Stoß praktisch nicht. Der Umkehrprozess zum Stoß erster Art ist der *Stoß 2. Art*:



wobei wiederum $E_2 < E_1$ gilt. Beim Stoß zweiter Art wird die Energie des angeregten Atoms durch Stoß auf den Stoßpartner übertragen. Dabei erfolgt keine Strahlungsemission.

Die entsprechenden Prozesse beim Stoß mit Photonen kennen wir bereits. Es sind dies die *optische Anregung*



und die *spontane Emission*:



Besitzt ein stoßendes Elektron bzw. Photon eine genügend hohe Energie, so kann es zu einer *Stoßionisation*

$$A + e_1 \Rightarrow A^+ + e_2 + e , \quad (8.1.6)$$

wobei $E_2 < E_1$ gilt, bzw. zu einer *Photoionisation*

$$A + \hbar\omega \Rightarrow A^+ + e_1 \quad (8.1.7)$$

kommen. Der zur Stoßionisation gehörige Umkehrprozess ist der *Dreierstoß*

$$A^+ + e_2 + e \Rightarrow A + e_1 , \quad (8.1.8)$$

wobei $E_1 > E_2 + E_e$ gelten muss. Die Anwesenheit des 2. Elektrons ist dabei notwendig, um die frei werdende Bindungsenergie aufzunehmen. Der zur Photoionisation gehörige Umkehrprozess ist der *Zweierstoß*

$$A^+ + e_1 \Rightarrow A + \hbar\omega , \quad (8.1.9)$$

bei dem die frei werdende Bindungsenergie in die Emission eines Photons geht.

Es ist weiterhin möglich, dass eine Elektron bei der Wechselwirkung mit der Elektronenhülle eines Ions nur abgebremst wird, ohne dass es eingefangen wird und in einen stationären Zustand übergeht:

$$A + e_1 \Rightarrow A^+ + e_2 + \hbar\omega , \quad (8.1.10)$$

wobei $E_2 < E_1$ gilt. Das Spektrum der bei diesem Vorgang entstehenden Strahlung ist kontinuierlich und wird als *Bremsspektrum* bezeichnet. Wir werden das Bremsspektrum später bei der Diskussion der Röntgenstrahlung noch ausführlicher diskutieren.

8.2 Komplexere Anregungsprozesse

8.2.1 Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation

Ist die Störung des atomaren Systems durch Einstrahlung von Licht oder durch Stoßprozesse hinreichend stark, so kann es zur Anregung mehrerer Elektronen kommen. Wir wollen kurz den Fall der *Zweielektronenanregung* diskutieren. Bringt man zwei Elektronen in höhere Anregungszustände, so kann man die Gesamtenergie des Atoms im angeregten Zustand schreiben als

$$E = E_1 + E_2 + \Delta E, \quad (8.2.1)$$

wobei E_i die Energien der Einzelanregungen der Elektronen sind und ΔE die durch die Anregung geänderte Wechselwirkungsenergie.

Da das angeregte Atom metastabil ist, wird es normalerweise wieder durch spontane oder induzierte Emission von 2 Photonen in den Grundzustand zurückkehren. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass eines der beiden Elektronen bei der Rückkehr in den Grundzustand seine Energie nicht an das Strahlungsfeld, sondern an das zweite angeregte Elektron abgibt. Dieser Prozess kann allerdings nur dann stattfinden, wenn Orbitale entsprechender Energie existieren. Für den Fall, dass die Energie nur zur weiteren Anhebung in einen gebundenen Zustand ausreicht, ist aufgrund der diskreten Natur dieser Zustände die Wahrscheinlichkeit dafür gering. Ist die Energie aber größer als die Erstionisationsenergie aus dem angeregtem Zustand, so steht zur Aufnahme des zweiten Elektrons ein Kontinuum von Zuständen zur Verfügung. Die Wahrscheinlichkeit für den Energieübertragungsprozess steigt deshalb sprunghaft an. Als Endprodukt erhält man ein freies Elektron und ein positiv geladenes Ion. Man spricht von *Autoionisation* (siehe Abb. 8.2a).

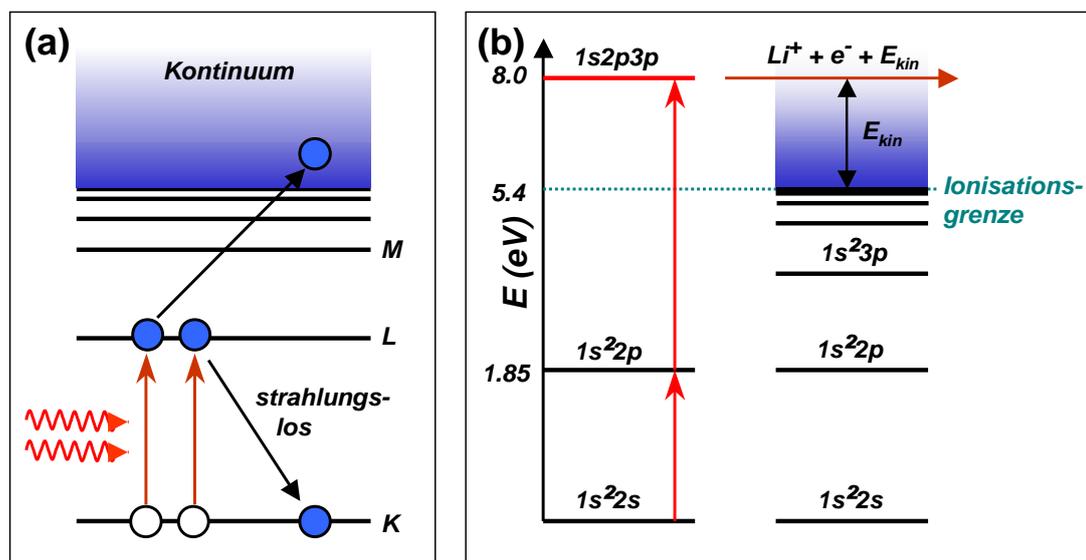


Abbildung 8.2: (a) Schematische Darstellung der photoinduzierten Autoionisation. (b) Termschema des Li-Atoms mit Autoionisation.

In Abb. 8.2b ist als Beispiel das Termschema des Li-Atoms gezeigt. Auf der rechten Seite sind die Energieniveaus für ein einzelnes angeregtes Elektron abgebildet. Für $n \rightarrow \infty$ konvergieren die Energieniveaus gegen die Ionisationsgrenze. Auf der linken Seite sind die Energieniveaus für den doppelt angeregten

$1s2p3p$ Zustand gezeigt. Wir erkennen, dass die Energie des $1s2p3p$ Zustandes bereits oberhalb der Ionisationsgrenze für die Anregung einzelner Elektronen liegt. Gibt daher das zweite Elektron seine Energie an das erste ab, so kann dieses das Atom verlassen und besitzt die endliche Energie E_{kin} (siehe Abb. 8.2b).

8.2.2 Innerschalenanregungen

Charakteristische Röntgenstrahlung

Wir haben bisher in erster Linie von der Anregung der Elektronen in der äußersten Schale (Valenz- bzw. Leuchtelektronen) gesprochen. Es ist aber auch möglich, Elektronen aus den inneren abgeschlossenen Schalen auszulösen. Man spricht dann von *Innerschalenanregungen*. Dazu ist wegen der größeren Bindungsenergie der inneren Elektronen, die ja fast eine unabgeschirmte Kernladung sehen, aber hochfrequenteres Licht (z.B. UV-Licht oder Röntgen Strahlung) bzw. im Falle einer Stoßanregung eine höhere kinetische Energie der Stoßpartner notwendig.

Bei Innerschalenanregungsprozessen wird im Normalfall das Elektron nicht auf einem höheren Niveau eingefangen, sondern geht in einen nichtgebundenen Kontinuumszustand über (Ionisation). Das dadurch entstehende Loch in der inneren Schale kann durch ein Elektron aus den äußeren Schale aufgefüllt werden, wobei eine für den Übergang charakteristische Strahlung $\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k$ freigesetzt wird. Dieser Prozess ist die Quelle der *charakteristischen Röntgenstrahlung*. Die beobachteten Serien von Emissionslinien bei Innerschalenanregungen lassen sich mit den Schalen des Mehrelektronensystems identifizieren, aus der das Elektron herausgelöst wurde:

$n = 1$:	K-Linien	$n = 2$:	L-Linien
$n = 3$:	M-Linien	$n = 4$:	N-Linien ...

Das heißt, die K-Linien sind diejenigen Spektrallinien, die beim Auffüllen des Lochs in der K-Schale durch weiter außen liegende Elektronen entstehen.

Zum Herauslösen des Elektrons bedarf es einer für die jeweilige Schale charakteristischen, minimalen Energie $E_{K,L,M,\dots}$, welche z.B. im Falle der photoinduzierten Ionisation durch das absorbierte Photon aufgebracht werden muss. Es kommt daher zu den so genannten Absorptionskanten. Im Falle des Rhodiums benötigt man z.B. zur Beobachtung aller Linien Anregungsenergien von mindestens 23 keV. Durch das Studium dieser Kanten sowie deren Feinstruktur lassen sich wertvolle Informationen über den Schalenbau gewinnen. Details zu den Linienspektren und deren Feinstruktur werden wir in Abschnitt 8.3 diskutieren.

Der Auger-Effekt

Die Energiedifferenz $E_i - E_k$, die beim Auffüllen eines Lochs in einer inneren Schale durch ein weiter außen liegendes Elektron frei wird, kann auch direkt auf ein anderes Elektron der Hülle übertragen werden. Ist dessen Bindungsenergie E_B kleiner als $E_i - E_k$, so kann es das Atom verlassen, d.h. es tritt Autoionisation auf. Dieser Prozess wird *Auger-Effekt* genannt. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons beträgt $E_{\text{kin}} = E_i - E_k - E_B$. Das Auger-Elektron hat also eine charakteristische Energie, die anzeigt, aus welchem Zustand es kommt. Ferner sind die Energien charakteristisch für eine bestimmte Atomsorte. Der Auger-Effekt kann deshalb zur Materialanalyse verwendet werden (Auger-Elektronenspektroskopie). Da

die Elektronen aus einer nur wenige Atomlagen dicken Oberflächenschicht heraustreten, ist die Methode sehr oberflächensensitiv.

Die Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung und Auger-Elektronen sind konkurrierende Prozesse. Der Anteil der Übergänge, der zur Aussendung von charakteristischer Röntgenstrahlung führt, heißt *Fluoreszenzausbeute*. Sie hängt vom Zustand E_k und von der Kernladungszahl Z ab. Für etwa $Z < 30$ überwiegt der Auger-Prozess, für $Z > 30$ die Emission charakteristischer Röntgen-Strahlung. Für $Z > 60$ erreicht die Fluoreszenzausbeute bereits über 90%, wenn E_k in der K-Schale liegt.

8.3 Röntgenstrahlung

Im Jahr 1895 entdeckte **Wilhelm Conrad Röntgen** (1845-1923) beim Experimentieren mit von **Philipp Lenard** entwickelten Gasentladungsröhren, dass aus diesen Röhren Strahlung austritt, die verschiedene Stoffe wie Holz, Glas oder menschliches Gewebe durchdringen können. Da Röntgen über die Natur dieser Strahlen noch nichts wusste, bezeichnete er die Strahlen als *X-Strahlen*. Im englischen Sprachraum werden Röntgenstrahlen deshalb als X-rays bezeichnet. Für die Entdeckung dieser Strahlen, die bald nach ihm *Röntgen-Strahlen* genannt wurden, erhielt er als erster Physiker überhaupt 1901 den Nobelpreis.

Heute versteht man unter Röntgenstrahlung kurzwellige elektromagnetische Strahlung, die sich an das Gebiet der Ultraviolettstrahlung anschließt. Der typische Wellenlängenbereich liegt zwischen 100 und 0.1 \AA , was in etwa Frequenzen ν zwischen 10^{16} und 10^{19} Hz und Photonenenergien $h\nu$ zwischen 0.1 und 100 keV entspricht. Wie wir sehen werden, wird die Röntgenstrahlung durch das Abbremsen schneller Elektronen bei ihrer Wechselwirkung mit der Elektronenhülle von Atomen und beim Auffüllen von Löchern in den inneren Schalen der Atomhülle erzeugt. Noch kurzwelligere (höher energetische) elektro-

Wilhelm Conrad Röntgen (1845 - 1923), Nobelpreis für Physik: 1901

Wilhelm Conrad Röntgen wurde am 27. März in Lennep geboren.

Er studierte Physik an der Universität Utrecht und später an der ETH Zürich. Er hörte dort die Vorlesungen von Clausius und arbeitete auch in den Labors von Kundt. 1869 promovierte er an der ETH Zürich und wurde dort zum Assistenten von Kundt ernannt. Er ging anschließend mit Kundt nach Würzburg und 3 Jahre später nach Straßburg. Bereits 1874 wurde er Dozent an der Universität Straßburg und wurde 1875 zum Professor an der Landwirtschaftlichen Hochschule in Hohenheim ernannt. 1876 kehrte er aber als Professor für Physik nach Straßburg zurück. Nur 3 Jahre später akzeptierte er einen Ruf auf einen Lehrstuhl für Physik an der Universität Giessen.

Nachdem Röntgen Rufe an die Universitäten Jena (1886) und Utrecht (1888) abgelehnt hatte, akzeptierte er einen Ruf an die Universität Würzburg (1888), wo er die Nachfolge von Kohlrausch antrat und als Kollegen u.a. Helmholtz und Lorenz antraf. 1899 lehnte er ein Angebot der Universität Leipzig ab, nahm dann aber 1900 auf besonderen Wunsch der Bayerischen Staatsregierung einen Ruf an die Universität München als Nachfolger von E. Lommel an. Dort blieb er bis zum Ende seiner Laufbahn, obwohl er weitere interessante Angebote erhielt (Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin und Lehrstuhl für Physik der Berliner Akademie der Wissenschaften).

Obwohl sich Röntgen mit vielen anderen Dingen beschäftigt hat, wird sein Name natürlich hauptsächlich mit der Entdeckung der Röntgenstrahlung assoziiert. Im Jahr 1895 studierte er Phänomene, die beim Durchgang eines Stroms durch ein Gas extrem niedrigen Drucks auftreten. Diese Phänomene wurden schon von mehreren Wissenschaftlern wie z.B. J. Plucker (1801-1868), J. W. Hittorf (1824-1914), C. F. Varley (1828-1883), E. Goldstein (1850-1931), Sir William Crookes (1832-1919), H. Hertz (1857-1894) und Ph. von Lenard (1862-1947) untersucht und waren bereits gut bekannt. Röntgen's Arbeit über Kathodenstrahlen führte ihn aber zur Entdeckung einer neuen und völlig anderen Art von Strahlen. Für seine Entdeckung erhielt er als erster Physiker überhaupt im Jahr 1901 den Nobelpreis für Physik.

Am Abend des 8. November 1895 fand Röntgen, dass, obwohl die Entladungsröhre in einen dicken schwarzen Karton eingeschlossen wurde, um alles Licht abzuschirmen, eine Papierscheibe, die auf einer Seite mit Bariumplatinocyanid beschichtet war, zu fluoreszieren begann, wenn sie in den Weg der Strahlen gebracht wurde. Diese Erscheinung wurde selbst in 2 Meter Entfernung beobachtet. Röntgen untersuchte die Eigenschaften dieser Strahlen intensiv und entdeckte bald, dass sie zur Abbildung des menschlichen Skeletts geeignet sind. Er nahm u.a. ein Röntgenbild der Hand seiner Frau auf. Da Röntgen nichts über diese neuen Strahlen wusste, nannte er sie X-Strahlen.

Röntgen erhielt für seine Entdeckung eine Vielzahl von Ehrungen und Auszeichnungen, deren Aufzählung leicht eine Seite füllen würde. Röntgen behielt immer seine Liebe zur Natur. Er war ein hervorragender Bergsteiger und verbrachte seine Ferien häufig in Weilheim am Fuße der Bayerischen Alpen. Er scheute sich immer davor, einen Assistenten zu haben, und bevorzugte es, alleine zu arbeiten. Viele Apparaturen hat er mit viel Genialität und experimentellem Geschick selbst gebaut.

Röntgen starb am 10. Februar 1923 in München an Darmkrebs.



magnetische Strahlung wird als γ -Strahlung bezeichnet. Diese wird im Allgemeinen durch Prozesse im Atomkern erzeugt. Die Grenzen zwischen harter UV- und weicher Röntgenstrahlung auf der einen Seite, sowie harter Röntgen- und weicher γ -Strahlung auf der anderen Seite sind fließend. Die oben angegebenen Zahlen stellen nur grobe Richtwerte dar.

Röntgenstrahlung besitzt aufgrund ihrer im Vergleich zu Licht hohen Frequenz und damit größeren Energie eine große Durchdringungsfähigkeit von Materie. Etwa 100 Jahre nach ihrer Entdeckung haben die Röntgenstrahlen eine Fülle von Anwendungen erschlossen und sind aus vielen Gebieten wie der Medizintechnik, der Materialforschung, der Sterilisation von Lebensmitteln oder der Röntgenastronomie nicht mehr wegzudenken.

8.3.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Die wichtigsten Methoden zur Erzeugung von Röntgenstrahlung sind die Abbremsung schneller Elektronen beim Beschuss von Metallanoden in so genannten Röntgenröhren und die Ablenkung hochenergetischer Elektronen in Beschleunigern mit Hilfe von Magnetfeldern.

Die Röntgenröhre

Das ursprünglich von **Röntgen** benutzte Verfahren zur Erzeugung von Röntgenstrahlen basiert auf der Bestrahlung von Materie mit schnellen Elektronen ($E_{\text{kin}} \sim 10 - 100 \text{ keV}$). Das Prinzip einer Röntgenröhre ist in Abb. 8.3 dargestellt. Von der Glühkathode werden Elektronen emittiert und mittels eines elektrisch geladenen Metallzylinders (Wehnelt-Zylinder, Wehnelt-Spannung U_W) zu einer Stahl fokussiert. Der Elektronenstrahl durchläuft das Spannungsgefälle zur geerdeten Anode und wird dabei entsprechend beschleunigt (Beschleunigungsspannung U_B). Beim Auftreffen der schnellen Elektronen auf der Anode werden Röntgenstrahlen emittiert. Die Anode besteht aus Metallen wie z.B. Kupfer, Molybdän oder Wolfram. Um Streuprozesse der Elektronen zu vermeiden, befindet sich die ganze Anordnung in einer Vakuumröhre.

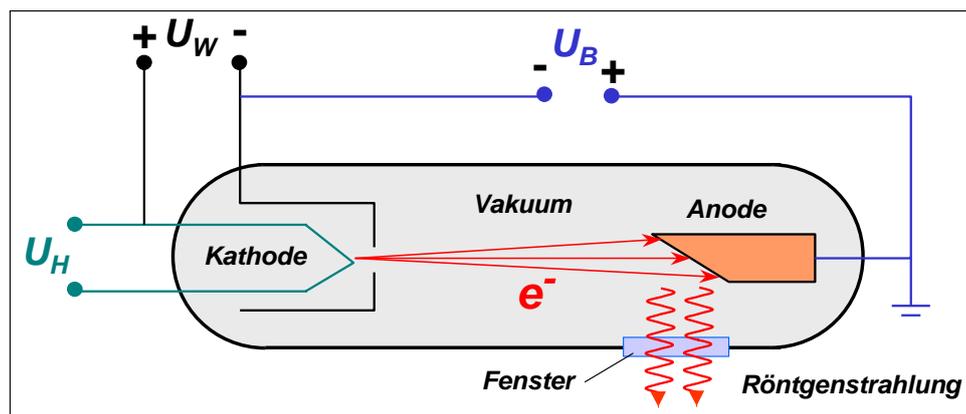


Abbildung 8.3: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Röntgenröhre. Die Anode ist geerdet, um die Kühlung zu erleichtern. Die Kathode liegt auf negativer Hochspannung. Der Wehnelt-Zylinder ist gegenüber der Kathode leicht negativ vorgespannt und dient zur Fokussierung der aus der geheizten Kathode austretenden Elektronen.

Nur ein geringer Anteil der kinetischen Energie der Strahlelektronen wird in Röntgenstrahlung umgewandelt und verlässt das System wieder. Der größte Anteil wird in Wärme umgewandelt. Die Anode muss deshalb sehr gut gekühlt werden. Hochleistungsröntgenröhren arbeiten mit Strömen von etwa

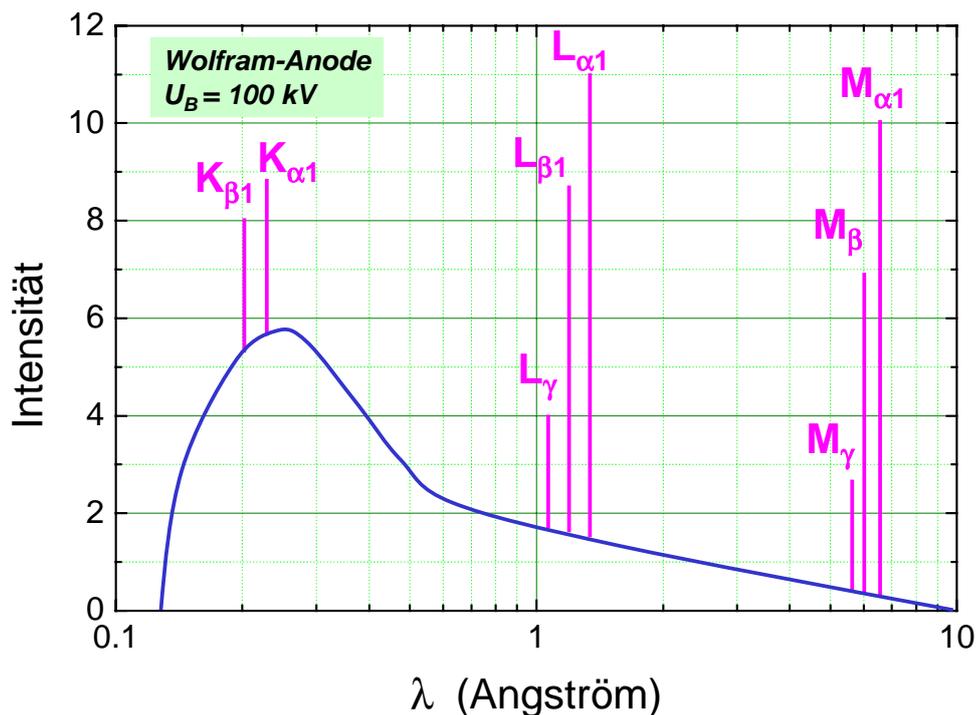


Abbildung 8.4: Schematische Darstellung der spektralen Verteilung der Röntgenstrahlung einer Röntgenröhre mit Wolfram-Anode. Das kontinuierliche Bremsspektrum ist von den charakteristischen Röntgenlinien überlagert.

500 mA und Anodenspannungen von etwa 100 keV, was einer Leistung von 50 kW entspricht. In solchen Fällen verwendet man so genannte *Drehanoden*, d.h. die Anode ist eine drehbare Scheibe. Damit verteilt sich die Wärmebelastung auf eine größere Anodenfläche.

Das von einer Röntgenröhre emittierte Spektrum besteht aus zwei Anteilen:

1. einem kontinuierlichen Spektrum, das als *Bremsspektrum* bezeichnet wird. Das Bremsspektrum besitzt eine kontinuierliche spektrale Intensitätsverteilung $I(\lambda)$, deren Verlauf von der Energie der Elektronen abhängt und eine kurzwellige Grenze besitzt.
2. einem Linienspektrum, das charakteristisch für das Element ist, aus dem die Anode gefertigt ist und gegenüber dem optischen Spektrum des entsprechenden Elements verblüffend wenige Linien besitzt. Man spricht von dem *charakteristischen Spektrum*. Auch das charakteristische Spektrum besitzt eine kurzwellige Grenze.

Beide Anteile sind elektromagnetische Strahlung, wie durch Messung der Polarisation durch den englischen Physiker **Charles Glover Barkla** (1877-1944, Nobelpreis 1917) und aus Beugungs- und Interferenzexperimenten zuerst von **Max von Laue** (1897-1960) und später von **William Henry Bragg** (1862-1942) und seinem Sohn **William Lawrence Bragg** (1890-1971), die beide zusammen 1915 den Nobelpreis erhielten, nachgewiesen wurde. Das von einer Röntgenröhre emittierte Spektrum ist in Abb. 8.4 schematisch dargestellt.

Aus der Optik ist bekannt, dass unpolarisiertes Licht durch Streuung polarisiert werden kann. Dazu lässt man einen Strahl unpolarisierten Lichts auf ein streuendes Medium treffen. Die elektrischen Feldvektoren liegen dabei senkrecht zur Strahlachse, sind aber sonst beliebig verteilt. Dadurch werden Atome und Moleküle des streuenden Mediums mit einem Dipolmoment senkrecht zur Strahlachse zu Schwingungen angeregt. Es entsteht dadurch sekundäre Streustrahlung, die sich aufgrund der Abstrahlcharakteristik

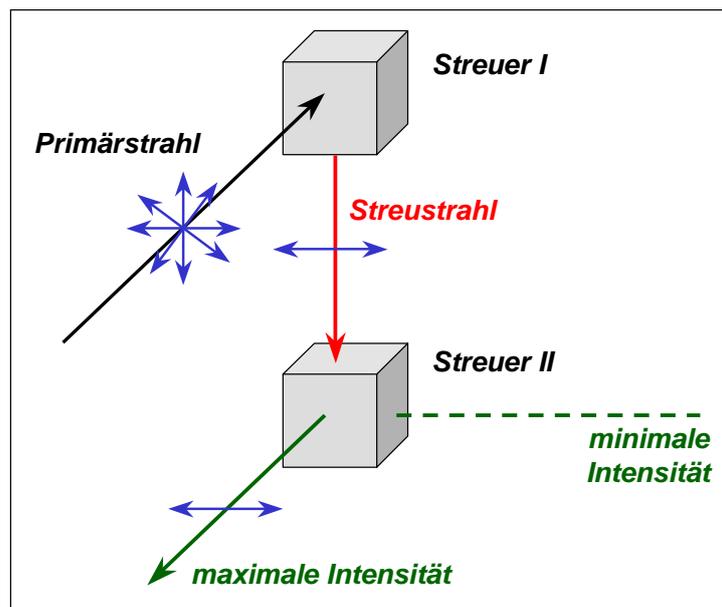


Abbildung 8.5: Zur Bestimmung der Polarisation der Röntgenstrahlung durch Streuung.

eines Dipolstrahlers bevorzugt senkrecht zum jeweiligen Dipolmoment ausbreitet. Das bedeutet, dass das senkrecht zum ursprünglichen Strahl beobachtete Streulicht linear polarisiert ist (siehe Physik III, Polarisation durch Streuung). Auch die Polarisation von Röntgenstrahlen kann mit Hilfe von Streuung erreicht werden. Als streuendes Medium wird hierbei eine stark wasserstoffhaltige Substanz wie z.B. Paraffin verwendet. Man lässt einen primären Röntgenstrahl auf den Streuer fallen und blendet aus der senkrecht zum Primärstrahl beobachteten Streustrahlung eine bestimmte Richtung aus. Bringt man in diesen sekundären Streustrahl einen zweiten Streuer, so streut dieser aufgrund der linearen Polarisation des Streustrahls vorzugsweise in die Richtung parallel zum Primärstrahl. Senkrecht dazu und senkrecht zum Streustrahl ist die Streuintensität Null. Mit diesem Experiment wies Barkla im Jahr 1905 den transversalen Charakter der Röntgenstrahlung nach.

Das Synchrotron

In modernen Teilchenbeschleunigern können Elektronen auf sehr hohe Geschwindigkeiten beschleunigt werden. Beeinflusst man den Elektronenstrahl durch ein senkrecht zur Strahlrichtung ausgerichtetes Magnetfeld, so wird der Elektronenstrahl durch die auf die bewegten Ladungen wirkende Lorentzkraft auf eine Kreisbahn gezwungen. Die Strahlelektronen erfahren also eine Radialbeschleunigung und sind demnach eine Quelle von Bremsstrahlung, die in diesem Fall *Synchrotronstrahlung* genannt wird. Wie weiter unten noch genau diskutiert wird, ist das emittierte Spektrum kontinuierlich. Es tritt aber eine minimale Wellenlänge auf, die durch das Gesetz von Duane und Hunt (8.3.1) bestimmt ist (siehe Abb. 8.8).

8.3.2 Das Röntgenspektrum

Bremsstrahlung

Beim Durchlaufen des Coulombfeldes der positiv geladenen Atomkerne des Anodenmaterials ändern die eintreffenden schnellen Elektronen ihre Geschwindigkeit. Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik sendet ein geladenes Teilchen, wenn es beschleunigt wird, elektromagnetische Strahlung

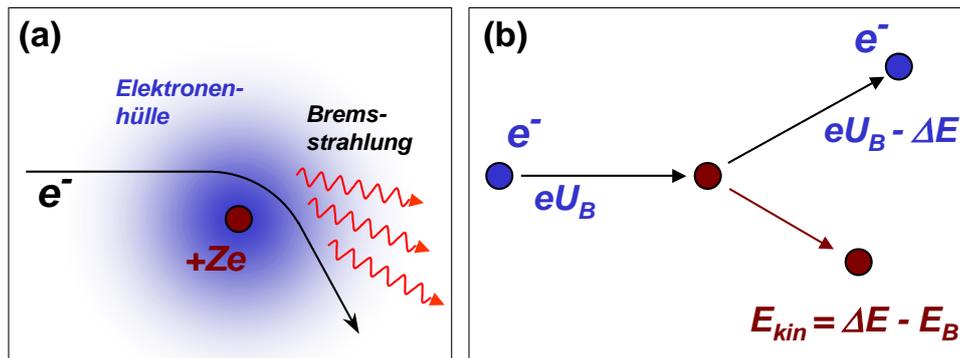


Abbildung 8.6: (a) Zur Entstehung von Bremsstrahlung. (b) Inelastischer Stoß des schnellen Elektrons mit einem Hüllenelektron des Anodenmaterials. E_B ist die Bindungsenergie des Hüllenelektrons.

aus (siehe Abb. 8.6a). Die abgestrahlte Energie wird der kinetischen Energie des Teilchens entnommen, wodurch dieses langsamer wird. Man spricht deshalb von *Bremsstrahlung*. Die Elektronen durchlaufen dabei keine quantisierten, gebundenen Zustände, weshalb das dazugehörige Spektrum kontinuierlich ist. Beim Auftreffen der Elektronen auf das Anodenmaterial können diese auch Stöße mit den Elektronen der Anodenatome ausführen. Dieser Prozess führt zu einer Erwärmung des Anodenmaterials aber auch zum Herauslösen von Elektronen aus den inneren Schalen. Das Auffüllen der Löcher in den inneren Schalen führt dann zur charakteristischen Röntgenstrahlung (siehe Abschnitt 8.2.2).

Das Bremsspektrum ist zwar kontinuierlich, besitzt aber zu kurzen Wellenlängen bzw. hohen Frequenzen hin eine charakteristische Abschneidewellenlänge bzw. -frequenz. Die maximale Frequenz bzw. die minimale Wellenlänge, die die Bremsstrahlung erreichen kann, ist dann gegeben, wenn das einfallende Elektron seine gesamte kinetische Energie in einem einzigen atomaren Bremsvorgang verliert. Das Bremsspektrum muss also bei der Wellenlänge λ_{\min} abbrechen (siehe Abb. 8.7). Falls U_B die Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre ist, so gilt:

$$E_{\text{kin}} = eU_B = \hbar\omega_{\text{max}} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\min}}, \quad (8.3.1)$$

woraus wir das *Gesetz von Duane und Hunt* für die minimale Wellenlänge λ_{\min} erhalten:

$$\lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e U_B}. \quad (8.3.2)$$

Einsetzen der Werte für die Naturkonstanten e , h und c ergibt

$$\lambda_{\min}[\text{nm}] = 1234.58 \frac{1}{U_B[\text{Volt}]}.$$

Die Abstrahlung im Bereich nahe bei λ_{\min} erfolgt in einem einzigen Prozess. Der Abstrahlungsprozess kann somit mit einem mit der Frequenz ω_{max} schwingenden Dipol dargestellt werden. Die Bremsstrahlung ist deshalb nahe der Grenzwellenlänge polarisiert. Für sehr hochenergetische Elektronen erfolgt die

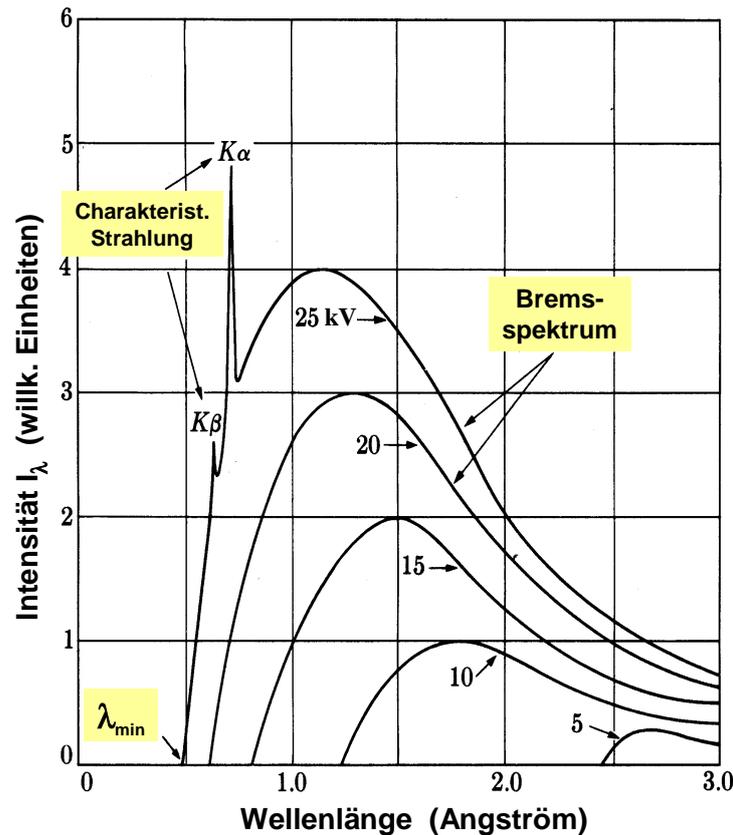


Abbildung 8.7: Röntgenspektren einer Molybdänanode bei verschiedenen Anodenspannungen. Man erkennt, dass sich die Abschneidewellenlänge mit abnehmender Anodenspannung zu größeren Werten verschiebt.

Abstrahlung bevorzugt in Richtung des einfallenden Elektrons. Dies folgt aus der Impulserhaltung. Für ein relativistisches Elektron gilt $p \simeq E/c$, für das emittierte Photon gilt $\hbar k = E/c$ und damit $p \simeq \hbar k$.

Abb. 8.7 zeigt, dass das Röntgenspektrum bei der Grenzwellenlänge λ_{\min} abbricht. Diese Tatsache lässt sich noch deutlicher erkennen, wenn wir die Intensität $I_\nu(\nu)$ pro Frequenzintervall $d\nu$ als Funktion der Frequenz auftragen. In diesem Fall erhalten wir eine Gerade

$$I_\nu(\nu) = C \cdot (\nu_{\max} - \nu), \quad (8.3.3)$$

wobei $\nu_{\max} = c/\lambda_{\min}$. Die Konstante C ist im Wesentlichen proportional zur Kernladungszahl Z des Anodenmaterials. Der unterschiedliche Verlauf von $I_\nu(\nu)$ und der in Abb. 8.7 gezeigte Verlauf von $I_\lambda(\lambda)$, d.h. der Intensität pro Wellenlängenintervall, ergibt sich daraus, dass wir beim Umrechnen nicht nur ν durch c/λ ersetzen müssen, sondern auch das Frequenzintervall $|d\nu|$ durch $(c/\lambda^2)|d\lambda|$. Damit erhalten wir

$$I_\lambda(\lambda) = C \cdot \frac{c^2}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_{\min}} - \frac{1}{\lambda} \right). \quad (8.3.4)$$

Synchrotronstrahlung

Bei der Synchrotronstrahlung werden schnelle Elektronen durch ein senkrecht zur Strahlrichtung ausgerichtetes Magnetfeld beeinflusst. Die auf die Elektronen wirkende Lorentzkraft zwingt diese auf eine Kreisbahn. Die dadurch erfahrene Radialbeschleunigung führt zur Abstrahlung von Bremsstrahlung, die in diesem Fall *Synchrotronstrahlung* genannt wird.¹ Das emittierte Spektrum ist kontinuierlich und es tritt eine minimale Wellenlänge λ_{\min} auf, die durch das Gesetz von Duane und Hunt (8.3.1) bestimmt ist.

Ein charakteristischer Strahlparameter für Synchrotronstrahlung ist die *kritische Wellenlänge*

$$\lambda_c = \frac{4\pi}{3} \frac{R}{\gamma^3} \qquad \lambda_c[\text{nm}] = 5.59 \frac{R[\text{m}]}{E^3[\text{GeV}]}, \quad (8.3.5)$$

wobei R der Krümmungsradius der Elektronenbahn und $\gamma = E/m_0c^2$ das Verhältnis von kinetischer Energie zur Ruheenergie der Elektronen ist. Das Maximum des spektralen Strahlflusses eines Synchrotrons liegt bei etwa $1.5\lambda_c$.

Die insgesamt abgegebene Strahlleistung ist durch

$$P_{\text{Synchrotron}} = \frac{I\gamma^4}{R^2} \quad (8.3.6)$$

gegeben, wenn I die Stromstärke des Elektronenstrahls ist. Die Strahlleistung nimmt also mit der 4. Potenz der kinetischen Energie und proportional zu $1/R^2$ zu. Da die Energieabhängigkeit dominiert, wählt man bei Synchrotrons eine hohe Teilchenenergie, selbst wenn dies bei den maximal zur Verfügung stehenden Ablenkmagnetfeldern (etwa 2 Tesla) zu größeren Radien führt. Im Prinzip strahlen alle geladenen Teilchen auf gekrümmten Bahnen Synchrotronstrahlung ab. Bei gegebener kinetischer Energie ist wegen der γ^4 Abhängigkeit in (8.3.6) und wegen $\gamma = E/m_0c^2$ aber eine kleine Ruhemasse der Teilchen von Vorteil. Man verwendet deshalb stets Elektronen.²

Wir wollen uns kurz mit der Abstrahlcharakteristik der beschleunigten Elektronen befassen. Im Ruhesystem des Elektrons erfolgt die Abstrahlung senkrecht zur Beschleunigung mit der für Dipolstrahlung charakteristischen Winkelverteilung $I(\vartheta) \propto \sin^2 \vartheta$.³ Die Abstrahlcharakteristik ist rotationssymmetrisch um die Beschleunigungsrichtung, die auf den Mittelpunkt der Kreisbahn zeigt. In Richtung der Beschleunigungsrichtung wird nichts abgestrahlt (siehe Abb. 8.9a). Für langsame Elektronen ($\beta = v/c \ll 1$) ist der Unterschied der Abstrahlcharakteristik zwischen Ruhesystem und Laborsystem unbedeutend. Um hohe Strahlleistungen zu erreichen, werden allerdings sehr schnelle Elektronen verwendet. Im relativistischen Fall ($\beta \sim 1$) muss in das Laborsystem lorentztransformiert werden. Bewegt sich das Bezugssystem S gegenüber S' (Ruhesystem des Elektrons) mit der Geschwindigkeit $v \simeq c$ und sei die Geschwindigkeit des Elektrons in seinem Ruhesystem u' , so können wir gemäß der Lorentztransformation für die Geschwindigkeitskomponente u_y im Laborsystem schreiben:

¹Ein Synchrotron ist ein Kreisbeschleuniger für geladene Teilchen. Speziell bei der Beschleunigung von Elektronen im Synchrotron wurde diese Strahlungsform gefunden.

²Man kann natürlich auch Positronen verwenden, was in der neuen Synchrotronquelle am Argonne National Laboratory in den USA realisiert wurde.

³Hinweis: eine Kreisbewegung kann immer in zwei zueinander senkrechte harmonische Schwingungen mit Phasendifferenz $\pi/2$ zerlegt werden.

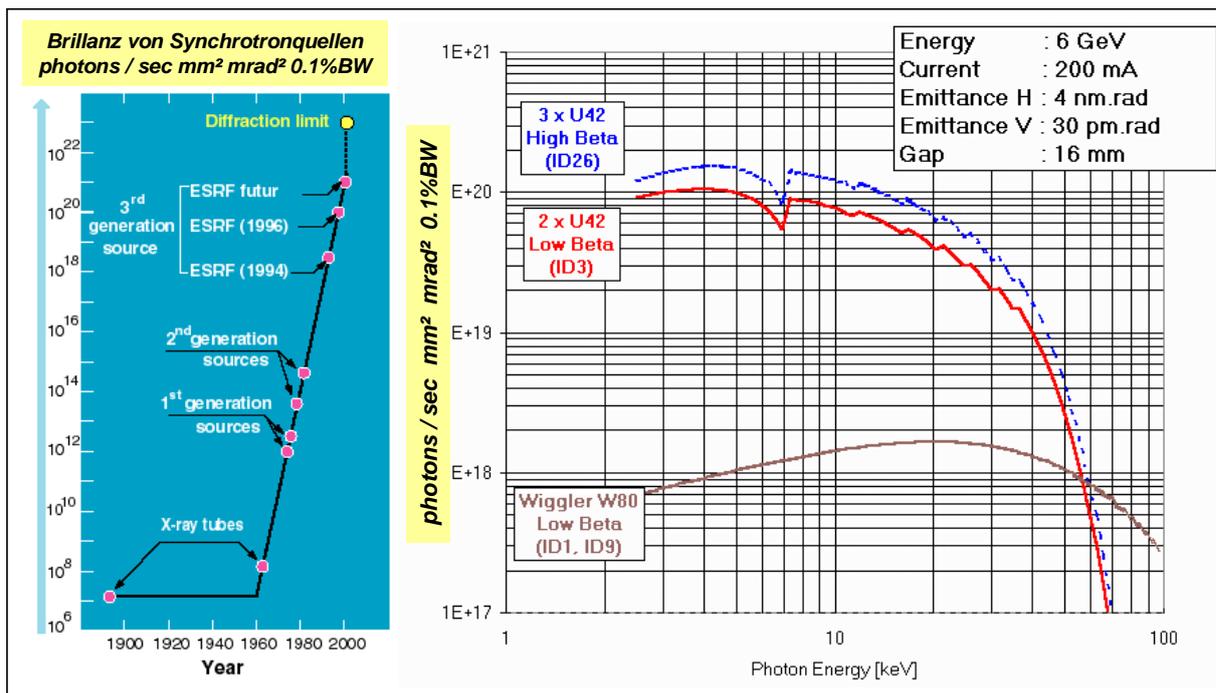


Abbildung 8.8: Links: Brillanz von Synchrotronstrahlungsquellen verschiedener Generationen. Die Brillanz ist definiert als Zahl der Photonen pro Einheitfläche der Quelle und Raumwinkel und für eine Bandbreite, die einem 1/1000-tel der Photonenenergie entspricht. Synchrotronquellen der 1. Generation (~ 1970) und der 2. Generation (~ 1980) benutzen die Ablenkung von schnellen Elektronen durch Magnetfelder. Die Quellen der 3. Generation (ab etwa 1995) benutzen so genannte *Insertion Devices* (Wellenlängenschieber, Wiggler, Undulatoren), die in lineare Bereiche eines Beschleunigerringes eingebracht werden. Die Quellen der 3. Generation haben eine etwa 10^{12} mal höhere Brillanz als eine Röntgenröhre. Rechts: Beispiele für die Brillanz, die an der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) als Funktion der Wellenlänge für verschiedene Insertion Devices erreicht wird (Stand: 1998). Quelle: ESRF.

$$u_x = \frac{u'_x + v}{1 + \frac{v}{c^2} u'_x} = \frac{u' \cos \vartheta' + v}{1 + \frac{v}{c^2} u' \cos \vartheta'} \quad (8.3.7)$$

Da im Ruhesystem des Elektrons $\vartheta' \simeq 90^\circ$ und damit $\cos \vartheta' \simeq 0$, folgt $u_x \simeq v$. Aus der Bedingung $u_x^2 + u_y^2 = u^2$ folgt dann

$$v^2 + u^2 \sin^2 \vartheta = u^2 \quad (8.3.8)$$

und mit $v \simeq c$

$$\sin \vartheta = \sqrt{1 - \frac{u^2}{v^2}} \simeq \sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}} = \sqrt{1 - \beta^2} \quad (8.3.9)$$

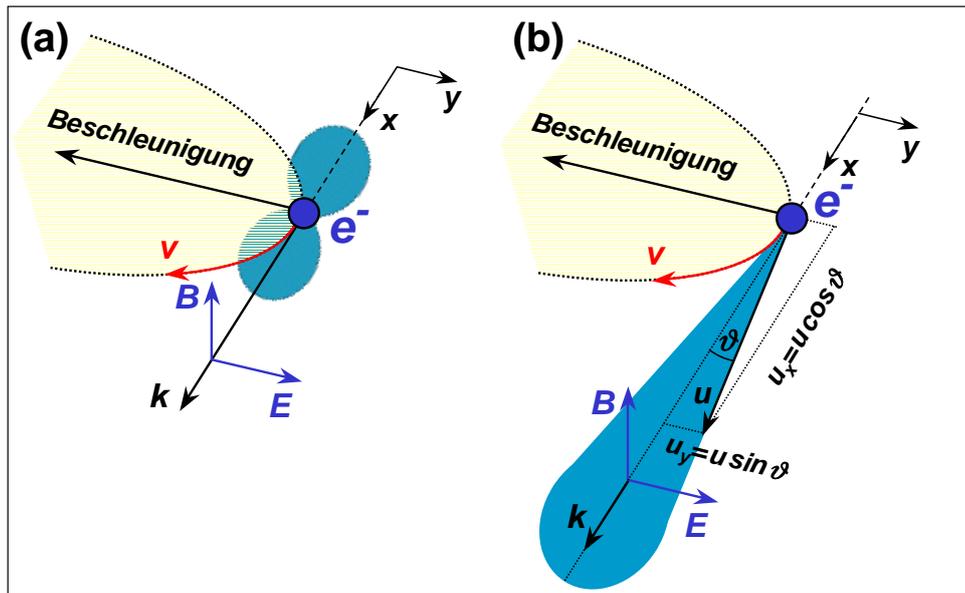


Abbildung 8.9: Abstrahlcharakteristik der Synchrotronstrahlung: (a) Im nicht-relativistischen Fall ($\beta = v^2/c^2 \ll 1$) ergibt sich die typische Dipolcharakteristik $I(\vartheta \propto \sin^2 \vartheta$). (b) Im relativistischen Grenzfall ($\beta = v^2/c^2 \simeq 1$) ist der Strahl sehr eng in Vorwärtsrichtung gebündelt. Die Abstrahlung erfolgt immer senkrecht zur Beschleunigungsrichtung, also tangential zur Kreisbahn.

Dies führt zu einem sehr engen tangentialen Strahlbündel in Vorwärtsrichtung (siehe hierzu Abb. 8.9b), dessen Öffnungswinkel $\Delta\vartheta \simeq 2\sqrt{1-\beta^2}$ ist und typischerweise im mrad-Bereich liegt. Da die Bahnebene der Elektronen durch die Geometrie des Speicherrings festliegt, ist die Synchrotronstrahlung ferner polarisiert und zwar rein linear in der Bahnebene. Die enge Strahlbündelung, der weite Spektralbereich, der sich über die Wahl von λ_c einstellen lässt, und der hohe Polarisationsgrad machen die Synchrotronstrahlung zu einer idealen Lichtquelle vom UV- bis zum Röntgenbereich.

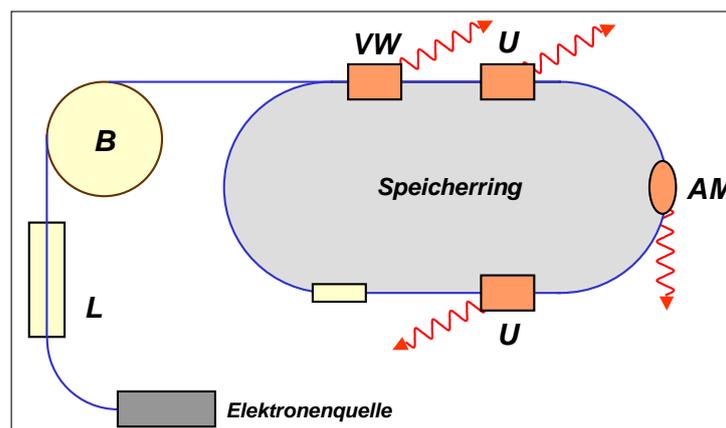


Abbildung 8.10: Schematische Darstellung einer Synchrotronstrahlungsquelle. Der Linearbeschleuniger L sorgt für die Anfangsbeschleunigung, der Booster B ist ein Synchrotron, mit dem die Elektronen bis auf ihre Endenergie (einige GeV) beschleunigt werden. Im Speicherring befinden sich einige Insertion Devices (Undulatoren U , Vielpolwiggler VW oder Ablenkmagneten AM etc.). Mit der Hochfrequenzbeschleunigungsstrecke RF wird der Energieverlust pro Umlauf ausgeglichen.

In den Synchrotronquellen der 1. Generation wurden Elektronenbeschleuniger (z.B. DESY in Hamburg) parasitär als Synchrotronstrahlungsquellen benutzt. Dies hat sich heute aufgrund der enormen Bedeutung der Synchrotronstrahlung in der Forschung völlig geändert. Es werden heute dezidierte Anlagen speziell

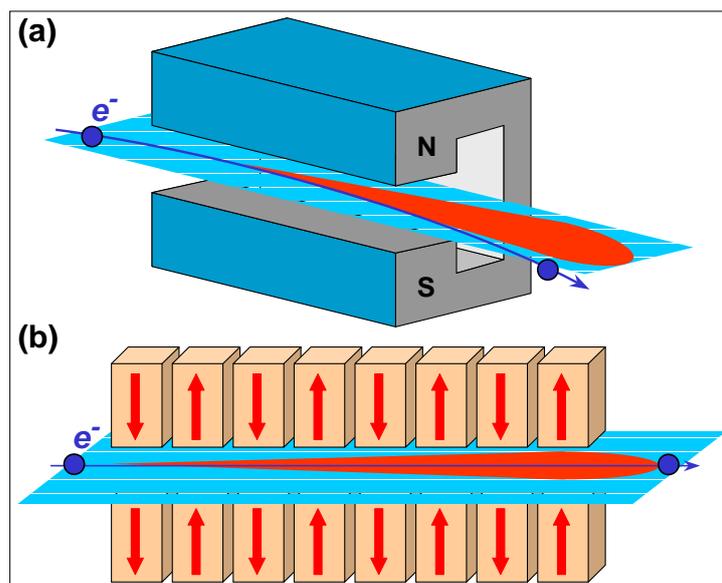


Abbildung 8.11: (a) Schematische Darstellung eines Dipolmagneten zur Ablenkung des Elektronenstrahl in einem Speicherring. (b) Schematische Darstellung eines Undulators. Durch die periodische Variation der Feldrichtung wird der Elektronenstrahl in der Strahlebene hin- und hergelenkt. Die Abstrahlung der Synchrotronstrahlung erfolgt gerichtet in Strahlrichtung (Quelle: ESRF).

als Synchrotronstrahlungsquellen gebaut. Dabei werden meist Elektronen in einem Teilchenbeschleuniger beschleunigt und dann in einen Speicherring eingeschossen. Der Speicherring ist ein evakuiertes Rohr, in dem man mit Hilfe von Ablenk- und Fokussiermagneten die schnellen Elektronen umlaufen lässt. Das heißt, man benutzt nicht den Teilchenbeschleuniger selbst als Strahlungsquelle, sondern injiziert die hochenergetischen Elektronen in einen Speicherring. In dem Ring existiert eine Hochfrequenz-Beschleunigungsstrecke, auf der die pro Umlauf entstehenden Strahlungsverlust wieder ausgeglichen werden.⁴ Das Prinzip einer modernen Synchrotronlichtquelle ist in Abb. 8.10 gezeigt.

Abb. 8.11a zeigt einen typischen Ablenkmagneten der europäischen Synchrotronstrahlungsquelle in Grenoble (ESRF). Das Dipolfeld des Ablenkmagneten lenkt den Strahl ab, um ihn auf einer geschlossenen Bahn zu halten und gleichzeitig die Abstrahlung von Synchrotronstrahlung zu verursachen. Der ESRF Speicherring hat 64 Dipolmagnete, von denen jeder den Strahl um 5.625° ablenkt. Für einen Speicherringbetrieb bei 6 GeV beträgt die benötigte Feldstärke etwa 0.8 Tesla, die auf besser als 0.05% über eine Länge von 2.45 m kontrolliert werden muss.

Wir wollen darauf hinweisen, dass Ablenkmagnete nicht die einzige Möglichkeit sind, Synchrotronstrahlung zu erzeugen. Heute verwendet man hauptsächlich so genannte *Insertion Devices*, die in lineare Abschnitte des Speicherrings z.B. zwischen zwei Ablenkmagneten eingebracht werden. Diese Insertion Devices sind so konzipiert, dass die Elektronen in ihnen schnelle Schlenker erfahren, wodurch intensive Synchrotronstrahlung entsteht. Ziel ist hierbei, zu kürzeren Wellenlängen zu kommen und zu einer höheren Brillanz. Die Insertion Devices sind für die hohe Brillanz verantwortlich, die man mit Synchrotronquellen der 3. Generation erhält. Sie bestehen üblicherweise aus einer Abfolge von kleinen Magneten mit wohldefinierter Stärke und Polarität (siehe Abb. 8.11b). An der ESRF sind zur Zeit etwa 50 Insertion Devices installiert, die in so genannte *Wiggler* und *Undulatoren* unterteilt werden können.

Wir betrachten als Beispiel einen Undulator. Der Vorzeichenwechsel des Magnetfeldes (siehe Abb. 8.11b) verursacht durch die Lorentz-Kraft eine horizontale Oszillation des Elektronenstrahls. Die

⁴Ein Speicherring ist in Wirklichkeit kein ringförmiges Gebilde, sondern ein Polygon, das aus vielen geraden Teilen besteht, an deren Ende jeweils ein Ablenkmagnet den Strahl um einen bestimmten Winkel ablenkt.

aufeinanderfolgenden Ablenkungen des Elektronenstrahls resultieren in der Emission von Synchrotronstrahlung enorm hoher Brillanz. Das Emissionsspektrum ist bei der Grundenergie (-frequenz) des Undulators und deren Harmonischen konzentriert. Die Grundfrequenz wird durch die Periode der Feldoszillation und die Feldstärke des Einzelmagnete bestimmt. Da letztere durch Änderung des Abstandes der oberen und unteren Undulatorhälfte variiert werden kann, kann das Emissionsspektrum entsprechend den Anforderungen des Experiments eingestellt werden.

Charakteristische Röntgenstrahlung

Den grundlegenden Mechanismus, der zur Aussendung der charakteristischen Röntgenstrahlung führt, haben wir bereits in Abschnitt 8.2.2 diskutiert. Schnelle Elektronen regen durch Stoßprozesse ein Hüllenelektron auch aus inneren Schalen bis ins Kontinuum hinein an. Zurück bleibt dann ein einfach ionisiertes Atom, das ein Loch in einer sonst ganz gefüllten inneren Schale besitzt. Dieser Lochzustand ist instabil und wird in sehr kurzer Zeit ($\tau \approx 10^{-13}$ sec) durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Dabei strahlt das Elektron die entsprechende Energiedifferenz ΔE als Röntgenstrahlung ab. Da die Lebensdauer des Lochzustandes sehr kurz ist, ist die Linienbreite $\Gamma \simeq \hbar/\tau$ der Röntgenlinie viel größer als die von optischen Linien.

Das die innere Schale auffüllende Elektron hinterlässt wiederum ein Loch in einer weiter außen liegenden Schale, das dann durch ein Elektron in einer noch weiter außen liegenden Schale aufgefüllt wird. Wir können diesen Vorgang als äquivalent zum Durchlaufen eines Loch durch die verschiedenen Schalen, und zwar von innen nach außen, ansehen.⁵ Der Lochzustand ist ein Einteilchenzustand und wir können deshalb das resultierende Linienspektrum durch ein wasserstoffähnliches Termschema charakterisieren (siehe Abb. 8.12).⁶

Gemäß dem in Abb. 8.12 gezeigten Termschema muss analog zum Wasserstoffatom für die Frequenz der Röntgenlinien gelten:

$$\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k = E_X Z_{\text{eff}}^2 \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right). \quad (8.3.10)$$

Hierbei ist Z_{eff} die effektive Kernladung, die das Loch in Gegenwart der anderen Elektronen sieht, und E_X die Rydberg-Energie des Atoms X . Aus Gleichung (8.3.10) erkennt man, dass die charakteristische Röntgenstrahlung analog zum Wasserstoff Spektralserien bildet, die man entsprechend der Startschale, aus der das Loch nach außen wandert, als K, L, M, ... Serien bezeichnet. Da das Loch von der Startschale in verschiedene Schalen übergehen kann, erhalten die Linien noch einen griechischen Buchstaben, um die Endschale festzuhalten (siehe Abb. 8.12):

K_α	Lochübergang von K nach L
K_β	Lochübergang von K nach M
K_γ	Lochübergang von K nach N

Gleichung (8.3.10) zeigt ferner, dass die Frequenzen der charakteristischen Röntgenstrahlung wesentlich höher liegen als die des optischen Lichts. Die Energieabstände zwischen den inneren Schalen sind

⁵Offensichtlich kann es für ein Wasserstoffatom keine charakteristische Röntgenstrahlung geben, da hier nur eine Schale besetzt ist.

⁶Das Konzept des Loches wird in der Physik sehr häufig verwendet, z.B. in der Festkörperphysik zur Beschreibung von fehlenden Elektronen in einem fast vollständig gefüllten Band.

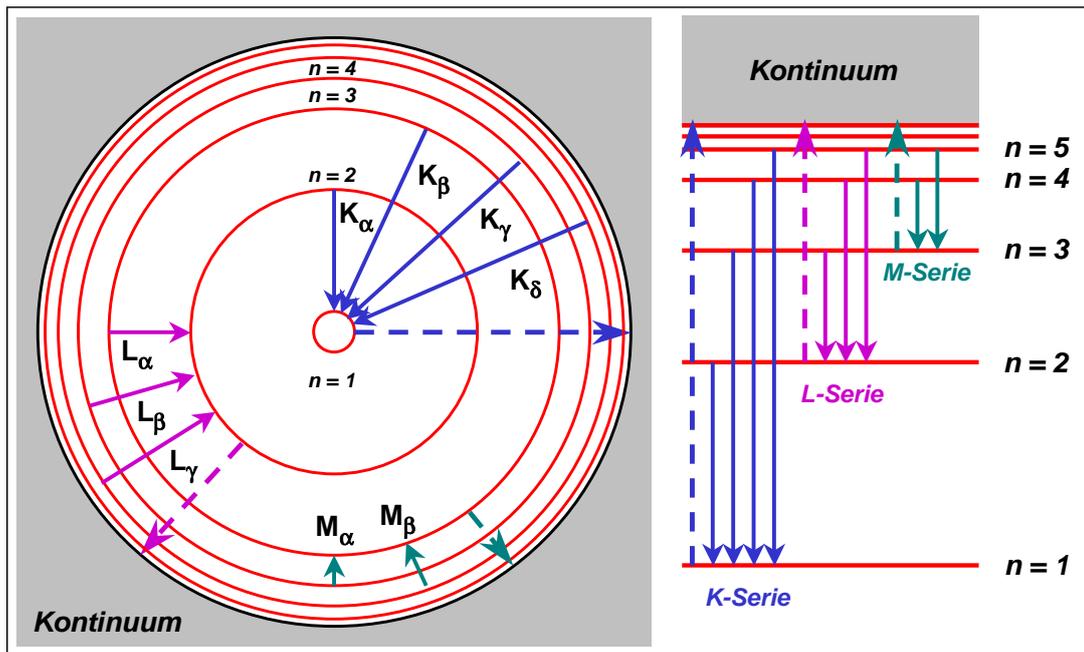


Abbildung 8.12: Termschema der Übergänge eines Elektronenloches in der K-, L- und M-Schale zur Erklärung der charakteristischen Röntgenstrahlung. Das Füllen eines Lochs in der K-Schale mit einem Elektron aus der L-Schale ist äquivalent zu einem Lochübergang von K nach L. Die Serien von charakteristischen Emissionslinien lassen sich mit den abgeschlossenen Schalen des Mehrelektronensystems identifizieren ($n = 1 \rightarrow K$, $n = 2 \rightarrow L$, $n = 3 \rightarrow M$, $n = 4 \rightarrow N$). Es wurde angenommen, dass die O-Schale die letzte gefüllte Schale ist. Die Absorptionskanten (gestrichelte Pfeile) bedeuten einen Elektronenübergang vom gebundenen Zustand an die Grenze des Kontinuums.

nämlich viel größer als die zwischen den äußeren Schalen, die bei optischen Übergängen die entscheidende Rolle spielen.⁷ Dieser Unterschied ist besonders bei schweren Atomen markant. Für leichte Atome ist er weniger ausgeprägt, hier liegen die Frequenzen der charakteristischen Röntgenstrahlung im UV-Bereich.

Zur Auslösung des Elektrons bedarf es einer für die jeweilige Schale charakteristischen, minimalen Energie $E_{K,L,M,\dots}$, welche z.B. im Falle der photoinduzierten Ionisation durch das absorbierte Photon aufgebracht werden muss. Es kommt daher zu den so genannten *Absorptionskanten*. Man spricht von Absorptionskanten, da sich bei der Frequenz $\hbar\omega_{K,L,M,\dots} = E_{K,L,M,\dots}$ die Absorption von Röntgenstrahlung sprunghaft ändert.

In Abb. 8.12 sind im Termschema zusätzlich zu den Emissionslinien auch die Absorptionskanten eingezeichnet (gestrichelte Pfeile). Wir erkennen, dass für einen bestimmten Kern immer

$$E_K^{\text{Absorption}} > E_K^{\text{Emission}} \quad (8.3.11)$$

gelten muss. Das gleiche gilt für die L, M, N, ... Zustände. Will man alle Röntgen-Linien beobachten, so muss man ein Elektron aus der innersten, d.h. der K-Schale herauslösen. Die Anregungsenergie der Photonen oder stoßenden Elektronen muss deshalb größer sein als $E_K^{\text{Absorption}}$. Die K-Absorptionskante

⁷Beispiel: Für einen Übergang zwischen den inneren Schalen K und L ist $(1/1^2 - 1/2^2) = 0.75$, während wir für einen Übergang zwischen den äußeren Schalen O und P $(1/5^2 - 1/6^2) = 0.012$, also einen viel kleineren Wert erhalten.

liegt im Falle des Rhodiums bei etwa 23 keV, für Molybdän bei 19.9 keV, für Kupfer bei 8.95 keV und für Nickel bei 8.31 keV. Die Anregungsenergie der Photonen oder stoßenden Elektronen muss also diese Werte übersteigen, damit alle Röntgen-Linien für diese Materialien beobachtet werden können. Durch das Studium der Absorptionskanten sowie deren Feinstruktur lassen sich wertvolle Informationen über den Schalenbau gewinnen.

Schon sehr früh (1913) wurde von **Henry G.J. Mosley** (1887-1915) festgestellt, dass für die Wellenzahl $\bar{\nu} = \nu/c$ der Absorptionskanten der Röntgen-Strahlen die Beziehung

$$\bar{\nu}_n = K_n \left(\frac{Z - \Sigma_n}{n} \right)^2. \quad (8.3.12)$$

gilt, wobei K_n eine von der Hauptquantenzahl n abhängige Konstante ist. Diese empirisch von Mosley gefundene Beziehung können wir im Bild der Termenergien der absorbierenden Elektronenhülle verstehen. Sehen wir von den Wechselwirkungen der Elektronen untereinander ab, so besitzt das auszulösende Elektron eine Bindungsenergie, die der effektiven Kernladung Z_{eff} proportional ist. Dies führt beim Übergang zwischen zwei Zuständen mit den Hauptquantenzahlen n_i und n_k zu einer Wellenzahl der emittierten Strahlung von

$$\bar{\nu}_{ik} = R_X (Z - \Sigma)^2 \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad (8.3.13)$$

wobei $(Z - \Sigma) = Z_{\text{eff}}$ die auf das Elektron wirkende effektive Kernladung ist, die einer durch die anderen Elektronen der Hülle teilweise abgeschirmten Kernladung entspricht.

Bei einer Ionisation ist $n_i = \infty$, wodurch wir für die K, L, M, ...-Absorptionskante

$$\bar{\nu}_{K,L,M,\dots} = R_X \cdot \left(\frac{Z - \Sigma_{K,L,M,\dots}}{n^2} \right)^2 \quad (8.3.14)$$

mit $n = 1, 2, 3, \dots$ für die K, L, M, ...-Absorptionskante erhalten. Ein Vergleich von (8.3.14) mit dem Mosleyschen Gesetz (8.3.12) zeigt, dass die Konstante K_n im Mosleyschen Gesetz der Rydberg-Konstante des Atoms und die empirische Größe Σ_n dem Abschirmparameter der n -ten Schale entspricht.

Durch Messen von $\nu_{K,L,M,\dots}$ kann direkt der Abschirmparameter $\Sigma_{K,L,M,\dots}$ der K-, L-, M-, ...-Schale bestimmt werden. Für die K-Kante, d.h. für $n = 1$, erwarten wir in erster Näherung ein nur durch das zusätzliche $1s$ -Elektron abgeschirmte Kernladung $Z_{\text{eff}} = Z - 1$, d.h. $\Sigma_K = 1$. Für Blei ergibt das Experiment für die K-Kante $\Sigma_K = 1.6$, was darauf hindeutet, dass noch andere als das $1s$ -Elektron an der Abschirmung teilnehmen. Dies ist verständlich, da diese Elektronen auch nahe beim Kern eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben.

8.3.3 Die Feinstruktur der Röntgenlinien

In der obigen Betrachtung haben wir angenommen, dass die Energieniveaus nur von der Hauptquantenzahl n abhängen. Dies ist natürlich nur eine grobe Näherung. In Wirklichkeit besitzen die Röntgen-Emissionsspektren, wie die optischen Spektren, eine Feinstruktur. Diese ist einerseits der Aufhebung

Quantenzahlen				Elektronen-zahl	Schale	
n	l	j	m_j			
1	0	1/2	-1/2, +1/2	2	K	
2	0	1/2	-1/2, +1/2	2	L_I	L
	1	1/2	-1/2, +1/2	2	L_{II}	
	1	3/2	-3/2, -1/2, +1/2, +3/2	4	L_{III}	
3	0	1/2	-1/2, +1/2	2	M_I	M
	1	1/2	-1/2, +1/2	2	M_{II}	
	1	3/2	-3/2, -1/2, +1/2, +3/2	4	M_{III}	
	2	3/2	-3/2, -1/2, +1/2, +3/2	4	M_{IV}	
	2	5/2	-5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2	6	M_V	

Tabelle 8.1: Elektronenzustände der ersten drei Atomshalen.

der l -Entartung, wie wir sie schon bei den Alkali-Atomen kennengelernt haben und andererseits der Spin-Bahn-Kopplung zuzuschreiben. Letztere kann bei schweren Atomen wegen der Z^4 -Abhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten sehr stark werden.⁸ Insgesamt erhalten wir für die Energieniveaus

$$E = E(n, l, j) .$$

Die Aufhebung der Entartung der Termenergien für Niveaus mit unterschiedlichem l oder j führt zu der Unterscheidung der Unterschalen L_I bis L_{III} und M_I bis M_V (siehe hierzu Tabelle 8.1).

Wir wollen nun die Auswahlregeln für die Übergänge zwischen den verschiedenen Zuständen diskutieren. Das durch den Ionisationsprozess in einer abgeschlossenen Schale entstandene Loch verhält sich, was die Drehimpulsquantenzahlen anbelangt, wie ein positiv geladenes Teilchen mit Spin $s = 1/2$ und Bahndrehimpuls l in einer ansonsten leeren Schale. Dies ist der Tatsache zuzuschreiben, dass abgeschlossenen Schalen der Drehimpulszustand 1S_0 , d.h. $S = 0, L = 0, J = 0$ zukommt (siehe Abschnitt 7.4, erste Hundesche Regel). Damit lassen sich die Lochzustände wie die Zustände der Alkaliatome charakterisieren. Übergänge finden zwischen solchen Lochzuständen in verschiedenen Schalen statt. Das Loch wandert sozusagen durch das Mehrelektronensystem. Damit ist die Analogie zum Alkaliatom perfekt und es ergibt sich das in Abb. 8.13 gezeigte Termschema. Auch die Auswahlregeln können direkt vom Ein-elektronenatom übernommen werden. Das Konzept der Löcher findet in der Physik, wie schon mehrfach erwähnt, vielfältige Anwendung (z.B. in der Festkörperphysik). Am Beispiel der Röntgen-Feinstruktur wird deutlich wie das Lochkonzept zu einer vereinfachten Beschreibung führt.

Aufgrund der Auswahlregeln für Dipolstrahlung $\Delta l = \pm 1$ ist ein Übergang von der K-Schale in die L_I -Schale nicht möglich. Die K_{α_1} -Linie entspricht dem Übergang von der L_{III} - in die K-Schale, die K_{α_2} -Linie dem Übergang von der L_{II} - in die K-Schale. Aufgrund der Feinstruktur des Termschemas beobachtet man auch bei den Absorptionskanten eine Feinstruktur.

⁸Beim Uran findet man z.B. eine Spin-Bahn-Aufspaltungen von bis zu 2 keV. Um ähnliche Aufspaltungen mit äußeren Magnetfeldern zu erreichen, wären enorme Felder von einer Million Tesla notwendig. Man beachte, dass der Z^4 -Anstieg der Spin-Bahn-Kopplung bei der Röntgen-Strahlung nicht durch den Faktor $\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2}\right) \simeq \frac{1}{n^3}$ kompensiert wird, den man für große n erhält, da wir nicht Leuchtelektronen in äußeren Schalen, sondern Elektronen in den tiefliegenden Niveaus, d.h. mit $n = 1, 2, 3$ betrachten.

8.3.4 Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung wird heute sehr häufig zur Materialanalyse und in der Medizintechnik eingesetzt. Dabei ist die Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung durch Materialien von entscheidender Bedeutung. Fällt paralleles Röntgenlicht auf ein Material der Dicke dx , so stellt man fest, dass die Intensität I_0 der einfallenden Röntgenstrahlung durch das Material um dI abgeschwächt wurde. Man findet, dass die Änderung der Strahlleistung mit der Schichtdicke durch die Beziehung

$$dI = -\mu I_0 dx \tag{8.3.15}$$

gegeben ist. Den Faktor μ nennen wir den *Abschwächungskoeffizienten*. Wir erhalten somit für Röntgenstrahlung, genauso wie für jede elektromagnetische Strahlung, das exponentielle Gesetz

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu x) . \tag{8.3.16}$$

Die Abschwächung der Röntgenstrahlung beim Durchlaufen der Materialdicke x hat zwei Ursachen:

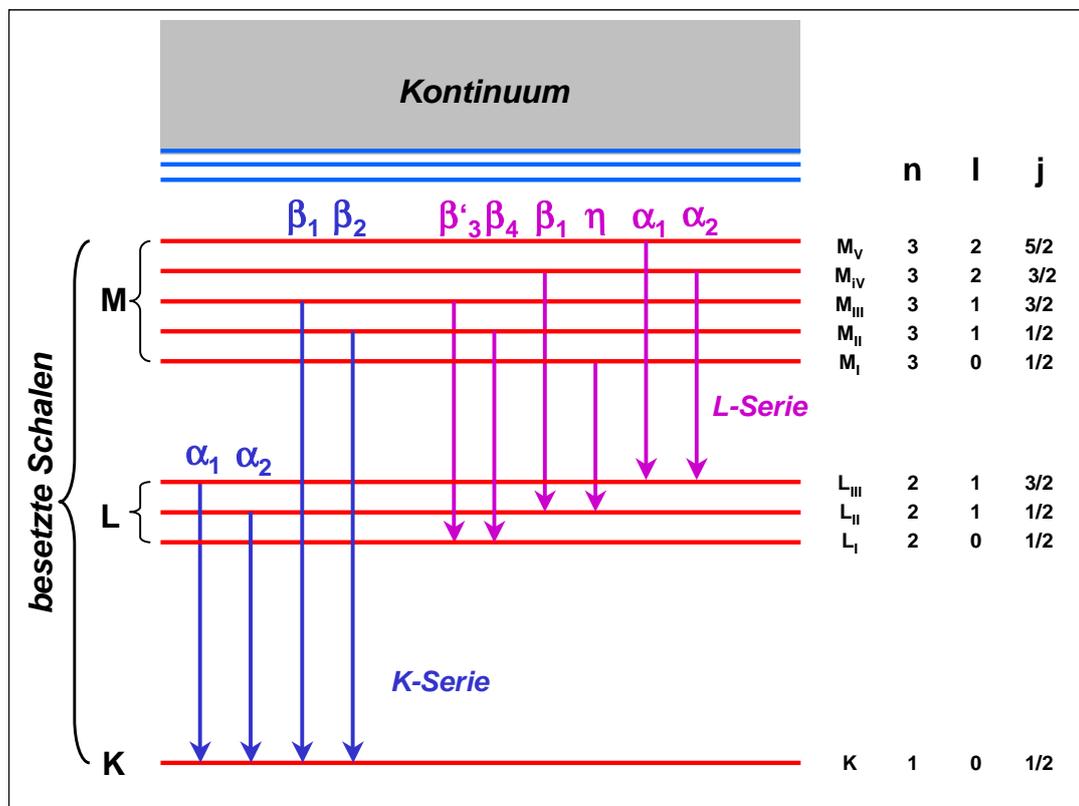


Abbildung 8.13: Energieniveauschema der Röntgenspektren bei Berücksichtigung der Feinstruktur (Lochübergänge der K- und L-Röntgenserie). Die Abstände der einzelnen Niveaus sind aus Gründen der Übersichtlichkeit willkürlich gewählt. Alle Schalen unterhalb der M-Schale sind gefüllt.

- Streuung, die wir durch den Streukoeffizienten μ_s charakterisieren, und
- Absorption, die wir durch den Absorptionskoeffizienten μ_a charakterisieren.

Der gesamte Abschwächungskoeffizient setzt sich dann aus der Summe der beiden Teilkoeffizienten zusammen:

$$\mu = \mu_s + \mu_a . \quad (8.3.17)$$

In der Praxis benutzt man für die Beschreibung der Röntgenabsorption häufig den so genannten *Massenabsorptionskoeffizienten* (siehe Tabelle 8.2)

$$\kappa_a = \frac{\mu_a}{\rho} , \quad (8.3.18)$$

wobei ρ die Massendichte ist. Das Absorptionsgesetz lautet dann

$$I = I_0 \exp(-\kappa_a \rho x) . \quad (8.3.19)$$

Die Größe $\rho \cdot x$ gibt dabei die auf der Strecke x durchstrahlte Masse pro Flächeneinheit an. Der Massenabsorptionskoeffizienten gibt damit an, nach welcher durchstrahlten Masse pro Flächeneinheit die Intensität auf $1/e$ abgesunken ist. Wegen $\mu_a = n\sigma_a$ und $\rho = nM$, wobei σ_a der Absorptionsquerschnitt, n die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit und M die Atommasse ist, erhalten wir

$$\kappa_a = \frac{\sigma_a}{M} . \quad (8.3.20)$$

Röntgen-Streuung

Wir haben im Rahmen von Physik II und III bereits gelernt, dass die Streuwahrscheinlichkeit für elektromagnetische Wellen proportional zu ω^4 ansteigt, solange der Durchmesser d der streuenden Teilchen klein ist gegenüber der Wellenlänge λ . Für $d \geq \lambda$ hängt die Streuwahrscheinlichkeit nur noch schwach von der Wellenlänge ab.

Insgesamt können wir daraus folgern, dass die Streuwahrscheinlichkeit von Röntgenstrahlung aufgrund ihrer höheren Frequenz wesentlich größer ist als die für sichtbares Licht.⁹

Außer elastischer Streuung tritt auch inelastische Streuung (Compton-Effekt, siehe Physik III) auf, bei der die Energie der Röntgen-Photonen teilweise absorbiert wird.

⁹Beispiel: Beim Durchgang durch reines Wasser wird sichtbares Licht bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ nach 1 km durch Streuung auf etwa $1/e$ der Anfangsintensität abgeschwächt. Bei Röntgenstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.1 \text{ nm}$ erhält man die gleiche Abschwächung bereits nach 5 mm .

Energie		Luft	H ₂ O	Al	Cu	W	Pb
E (eV)	λ (nm)	κ _a (m ² /kg)					
5	0.246	2	2.0	25	24	70	100
10	0.123	0.5	0.52	2.6	22.4	9.53	13.7
50	0.025	0.02	0.92	0.04	0.26	0.6	0.8
100	0.012	0.015	0.017	0.02	0.05	0.4	0.6

Tabelle 8.2: Massenabsorptionskoeffizienten κ_a verschiedener Absorbermaterialien für Röntgenstrahlung verschiedener Energie.

Röntgen-Absorption

Wir wollen nun die Absorption von Röntgenstrahlung diskutieren. Für die Absorption sind im Wesentlichen 3 Prozesse verantwortlich (siehe hierzu Abb. 8.14):

1. Die Photoionisation (siehe Abschnitt 8.1):

Bei diesem Prozess überträgt das Photon seine gesamte Energie $\hbar\omega$ auf ein im Atom mit der Bindungsenergie E_B gebundenes Elektron. Das Elektron verlässt dann das Atom mit der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_B . \quad (8.3.21)$$

Um diesen Prozess zu ermöglichen, muss $\hbar\omega > E_B$ sein. Die Bindungsenergie der einzelnen Elektronen besitzt für die verschiedenen Schalen mit ihrer Feinstruktur charakteristische Werte (siehe Abschnitt 8.3.3). Sobald die Energie des Röntgen-Photons eine dieser charakteristische Energien überschreitet, stehen mehr Elektronen für den Photoionisationsprozess zur Verfügung. Als Folge davon steigt der Absorptionskoeffizient μ_a stark an. Man erhält eine typische Kantenstruktur für den Absorptionskoeffizienten und man spricht von den K-, L-, M-, usw. *Absorptionskanten*. Bei den Absorptionskanten muss man beachten, dass es zu jeder Schale mit $n \geq 2$ Unterschalen gibt. Dies führt zu einer Feinstruktur der L-, M-, usw. Absorptionskanten, während die K-Absorptionskante ($n = 1$) keine Feinstruktur besitzt (siehe Abb. 8.15).

Für die charakteristischen Frequenzen der Absorptionskanten gilt das bereits oben diskutierte Mosleysche Gesetz (8.3.12).

2. Die Compton-Streuung:

Neben der Photoionisation tritt als weiterer Absorptionsprozess die Compton-Streuung auf. Bei diesem Streuprozess zwischen einem Röntgen-Photon und einem fast freien (schwach gebundenen, E_B ist sehr klein) Elektron einer äußeren Schale wird die Energie des Photons teilweise auf das Elektron übertragen:

$$\hbar\omega + E_B(e^-) \rightarrow \hbar\omega' + E_{\text{kin}}(e^-) . \quad (8.3.22)$$

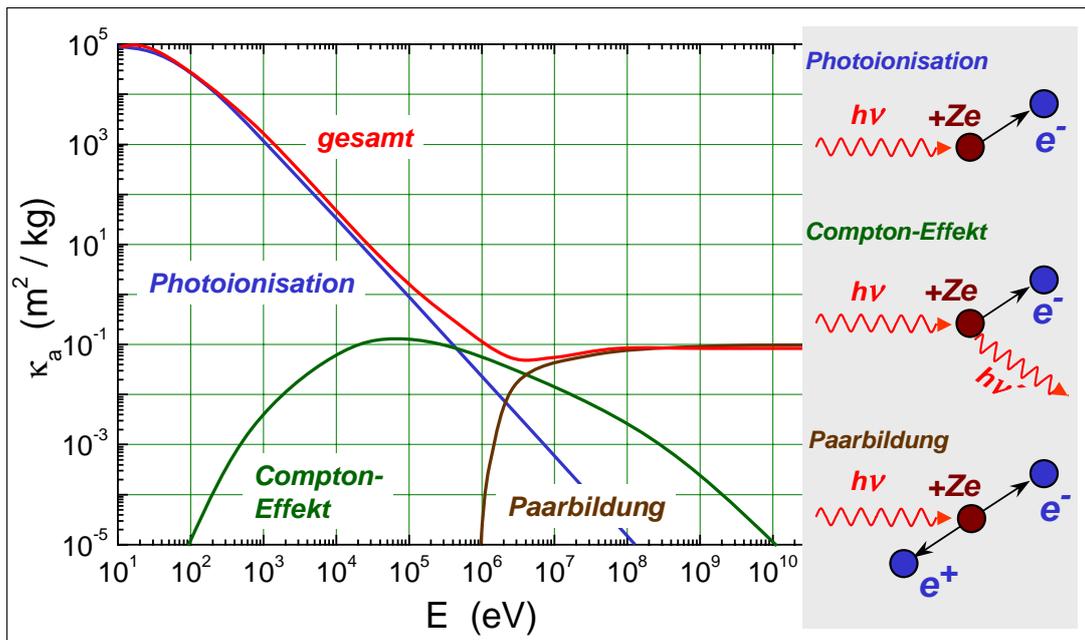


Abbildung 8.14: Qualitative Darstellung der einzelnen Beiträge (Photoionisation, Compton-Effekt, Paarbildung) zum Massenabsorptionskoeffizienten κ_a von Blei.

Hierbei haben wir angenommen, dass das Elektron vor dem Streuprozess in Ruhe ist. Das gestreute Photon kann dann durch die Photoionisation absorbiert werden.

3. Die Paarbildung:

Bei hinreichend großen Energien der Röntgen-Photonen ($\hbar\omega > 2m_e c^2 \sim 1 \text{ MeV}$) kann das Röntgen-Quant im Absorbermaterial ein Elektron-Positron-Paar erzeugen:

$$\hbar\omega \rightarrow e^+ + e^- + 2E_{\text{kin}} . \quad (8.3.23)$$

Der gesamte Massenabsorptionskoeffizient aufgrund der drei Prozesse beträgt

$$\kappa_a = \frac{\mu_a}{\rho} = \frac{\alpha_a}{\rho} + \frac{\beta_a}{\rho} + \frac{\delta_a}{\rho} . \quad (8.3.24)$$

Die drei zum Absorptionskoeffizienten beitragenden Prozesse haben eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Photonenenergie und der Kernladungszahl Z , die wir hier nur qualitativ diskutieren wollen (siehe hierzu Abb. 8.14). Für kleine Photonenenergien (für Blei etwa unterhalb von 500 keV) überwiegt der Photoionisationsprozess. Der zugehörige Massenabsorptionskoeffizient α_a/ρ steigt schnell mit Z und nimmt mit zunehmender Photonenenergie ab:

$$\frac{\alpha_a}{\rho} \propto \frac{Z^4}{(\hbar\omega)^3} \propto Z^4 \lambda^3 . \quad (8.3.25)$$

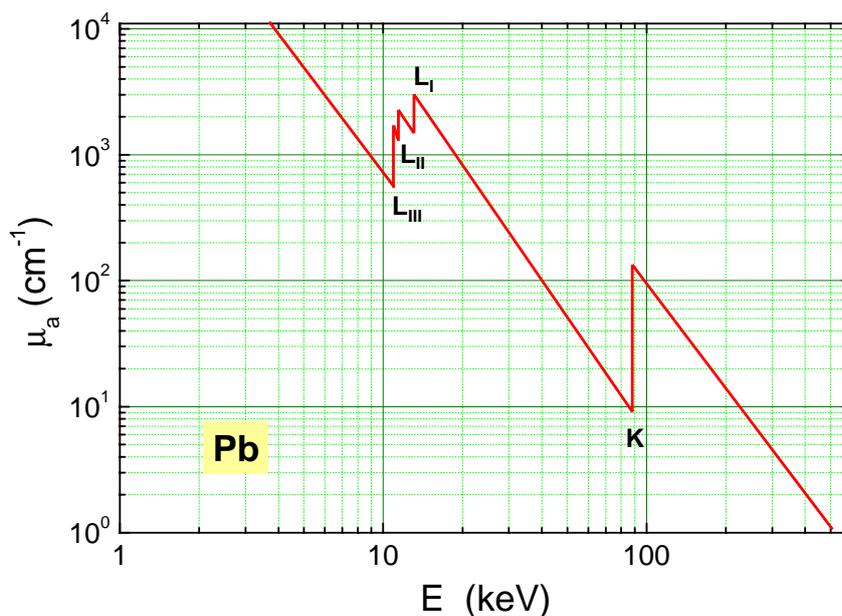


Abbildung 8.15: Photoabsorptionskoeffizient von Blei im Röntgenbereich.

Der Compton-Effekt dominiert im Bereich mittlerer Photonenenergien (bei Blei etwa im Bereich von 500 keV und 5 MeV). Der zugehörige Massenabsorptionskoeffizient β_a/ρ ist nahezu unabhängig von Z und umgekehrt proportional zur Photonenenergie:

$$\frac{\beta_a}{\rho} \propto \frac{1}{\hbar\omega} \propto \lambda . \quad (8.3.26)$$

Die Paarbildung dominiert für hohe Photonenenergien (für Blei etwa oberhalb von 5 MeV). Der zugehörige Massenabsorptionskoeffizient δ_a/ρ ist proportional zu Z und steigt mit wachsender Photonenenergie logarithmisch an:

$$\frac{\delta_a}{\rho} \propto \frac{Z}{\ln(\hbar\omega)} . \quad (8.3.27)$$

Da in das Abschwächungsgesetz $I = I_0 \exp(-\kappa_a \rho x)$ ferner die Dichte ρ des Absorbermaterials eingeht, verwendet man zur Abschwächung von Röntgenstrahlung Materialien mit hohem Z und hohem ρ . Aufgrund diesen Zusammenhangs schirmt z.B. Blei ($Z = 82$) Röntgenstrahlung wesentlich besser ab als Aluminium ($Z = 13$).

8.3.5 Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz

Durch die Absorption von Röntgen-Strahlung kann ein Elektron des absorbierenden Materials aus einer inneren Schale in eine höheres, angeregtes Energieniveau angehoben werden. Dadurch kann ein anderes

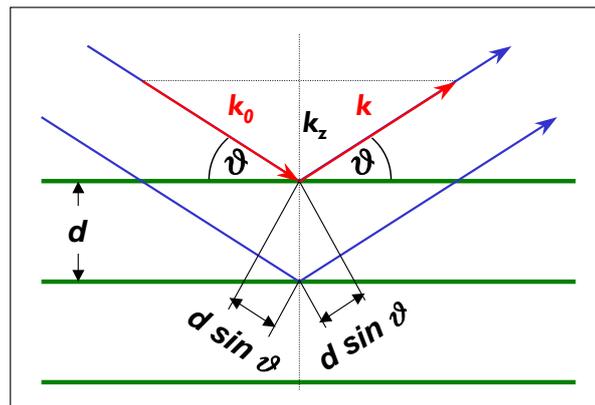


Abbildung 8.16: Bragg-Reflexion von Röntgen-Licht an benachbarten Netzebenen eines Kristalls. Die Probe kann in Richtung des reflektierten Strahl angebracht werden.

Hüllenelektron in den nun freien Platz in der inneren Schale zurückfallen und dabei ein Photon mit einer für das Atom charakteristischen Frequenz aussenden. Dieses Photon nennt man *Fluoreszenzphoton*.

Bestrahlt man ein Material mit Röntgenlicht, das eine breite Spektralverzeilung hat, so erhält man eine Vielzahl von charakteristischen Röntgenlinien. Analysiert man diese Fluoreszenzstrahlung mit Hilfe eines energieauflösenden Detektors (z.B. Halbleiterdetektor), so kann man aus den im Spektrum enthaltenen charakteristischen Spektrallinien Aussagen über die Zusammensetzung des Materials machen. Da dieses Verfahren zerstörungsfrei ist und nicht nur auf die Oberfläche des Materials beschränkt ist, ist die Röntgenfluoreszenz eine vielbenutzte Methode zur *zerstörungsfreien Materialprüfung*.

Ein ähnliches Verfahren ist die *energiedispersive Röntgen-Analyse*, bei der die Anregung mit Hilfe eines fokussierten Elektronenstrahls erfolgt. Die Analyse des durch die lokale Elektronenbestrahlung erzeugten charakteristischen Röntgenspektrums gibt dann Information über die lokale Materialzusammensetzung. Man kann auch die Oberfläche eines Materials abrastern und somit räumliche Variationen der Materialzusammensetzung sichtbar machen. Aufgrund der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahls (typischerweise einige μm) ist diese Methode aber auf oberflächennahe Bereiche beschränkt.

8.3.6 Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung

Röntgen-Röhren liefern eine Kombination von monochromatischer (charakteristische Röntgenlinien) und kontinuierlicher Strahlung (Bremspektrum). Für einige Anwendungen, wie z.B. die Röntgenstrukturanalyse, benötigt man monochromatische Röntgenstrahlung. Für die Monochromatisierung der Röntgenstrahlung gibt es mehrere Möglichkeiten:

1. Beugung an einem Kristallgitter:

Unter Ausnutzung der Braggschen Bedingung (vergleiche Physik III)

$$2d \sin \vartheta = m \lambda \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (8.3.28)$$

kann der Einfallswinkel ϑ und die Reflexordnung m bei vorgegebenem Netzebenenabstand eines Einkristalls so gewählt werden, dass nur Strahlung einer gewünschten Wellenlänge auf die Probe fällt (siehe Abb. 8.16).

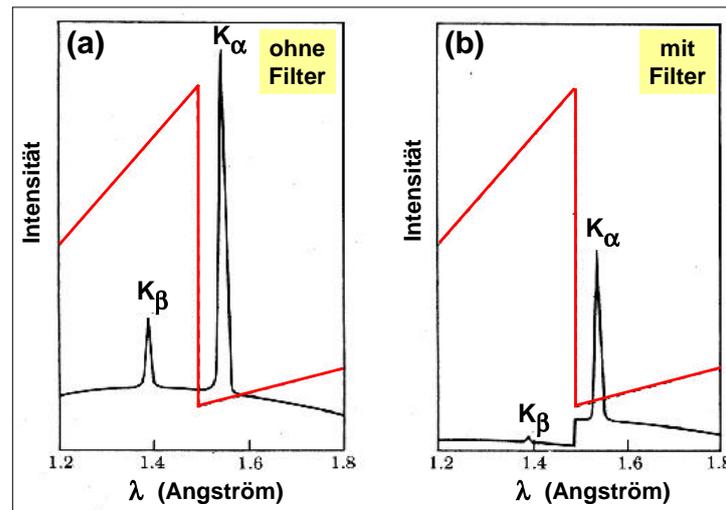


Abbildung 8.17: Vergleich der Röntgen-Spektren einer Kupferanode (a) vor und (b) nach einem Nickelfilter. Die rote Linie stellt den Absorptionskoeffizienten von Nickel dar.

Mit Hilfe dieses Verfahrens kann Röntgen-Strahlung mit einer sehr geringen Frequenzbreite realisiert werden. Allerdings kann dies nur auf Kosten einer starken Reduktion der Intensität erreicht werden. Das Verfahren funktioniert deshalb gut, weil der typische Abstand der Netzebenen in Kristallen in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge der Röntgen-Strahlung liegt.

2. Monochromatisierung durch Filterung:

Ein wesentlich einfacheres Verfahren zur Herstellung von monochromatischer Röntgenstrahlung besteht in der Verwendung von dünnen Metallfolien als Filter. Aus Intensitätsgründen wird man im Allgemeinen als monochromatische Röntgenstrahlung die K_{α} -Linie aus dem Gesamtspektrum wählen, da diese die höchste Intensität aller Linien besitzt und die Intensität der Bremsstrahlung bei weitem übersteigt. Zur Reduzierung des unerwünschten Untergrundes der anderen Linien und der Bremsstrahlung kann man nun Filter verwenden.

Element	$K_{\alpha 1}$ – Linie (nm)	$K_{\alpha 2}$ – Linie (nm)	$K_{\beta 1}$ – Linie (nm)	K – Absorptionskante (nm)
Molybden	0.070926	0.071354	0.063225	0.06197
Kupfer	0.154050	0.154434	0.139217	0.13802
Nickel	0.165783	0.166168	0.150008	0.14869

Tabelle 8.3: Wellenlängen der charakteristischen Röntgenlinien ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$) und der K-Absorptionskante von Mo, Ni und Cu.

Abb. 8.17 skizziert schematisch die Filterwirkung am Beispiel einer Kupferanode und eines dafür geeigneten Nickelfilters. Die durchgezogenen Linien zeigen als Funktion der Wellenlänge die Intensität der Kupferstrahlung ohne (links) und mit (rechts) Nickelfilter, während die rote Linie jeweils den Absorptionskoeffizienten von Nickel andeutet. Die K-Absorptionskante für Nickel liegt bei 1,4869 Å (siehe Tabelle 8.3). Wegen der Absorptionskante wird die Röntgenstrahlung mit Wellenlängen unterhalb der Absorptionskante stark unterdrückt. Selbstverständlich muss das Filtermaterial in geeigneter Weise auf die Anode abgestimmt sein, wie z.B. Nickel im Fall einer

Kupferanode.

Zusammenfassung

- Ein- und Mehrelektronenanregungen in Atomen können durch Absorption elektromagnetischer Strahlung oder durch inelastische Stoßprozesse erhalten werden.
- Werden Elektronen aus den inneren Schalen eines Atoms herausgelöst, spricht man von Innerschalenanregungen.
- Röntgenstrahlung entsteht
 1. beim Abbremsen von Elektronen mit Energien im keV-Bereich. Das resultierende Bremsspektrum ist kontinuierlich.
 2. durch Übergänge von Elektronen auf freie Plätze in inneren Schalen. Das daraus resultierende Spektrum ist ein Linienspektrum, das für jedes Atom charakteristisch ist (charakteristische Röntgenstrahlung).
- Die typische Wellenlänge von Röntgenstrahlung liegt zwischen etwa 100 und 0.1 Å, was in etwa Frequenzen ν zwischen 10^{16} und 10^{19} Hz und Photonenenergien $h\nu$ zwischen 0.1 und 100 keV entspricht.
- Die Absorption von Röntgenstrahlung erfolgt über (i) die Photoionisation, (ii) die Compton-Streuung und (iii) die Paarbildung für $E_\gamma \geq 2m_0c^2 \simeq 1$ MeV.
- Der Absorptionskoeffizient aufgrund der Photoionisation steigt als Funktion der Energie der absorbierten Photonen immer dann sprunghaft an, wenn die Photonenenergie gerade dazu ausreicht, ein Elektron aus einer inneren Schale ins Kontinuum anzuheben. Es entstehen für jedes Atom charakteristische Absorptionskanten.
- Das charakteristische Linienspektrum und die Absorptionskanten zeigen eine Feinstruktur, die durch die Feinstruktur der inneren Schalen L, M, N, ... verursacht wird.
- Röntgenstrahlung kann durch Beugung an einem Kristallgitter oder durch Filterung mit dünnen Metallfolien monochromatisiert werden.