

# Experimentalphysik

## Modul PH-EP4 / PH-DP-EP4

Script für Vorlesung 22. Juni 2009

## 9 Experimentelle Methoden der Atom- und Molekülphysik

Die Entwicklung experimenteller Methoden der Atom- und Molekülphysik ist unerlässlich, um z.B. Bindungs- und Ionisationsenergien zu bestimmen, sowie elektrische und magnetische Momente und die zugrunde liegende atomare Dynamik. Einige dieser Methoden sollen im Folgenden vorgestellt werden.

### 9.1 Laserspektroskopie

Die Laserspektroskopie ermöglicht es atomare Vorgänge mit einer Zeitauflösung von Femtosekunden zu untersuchen. Einige physikalische Details hierzu sind schon im Kapitel über Laser beschrieben worden.

#### 9.1.1 Laser-Absorptionsspektroskopie

Der Vorteil von Lasern in der Spektroskopie im Vergleich zur Mikrowellenspektroskopie ist der große Durchstimmbereich von Lasern, so dass mittlerweile im gesamten Spektralbereich Laser verwendet werden können. Weitere Vorteile sind

- Laser ist monochromatisch im Vergleich zu anderen elektromagnetischen Strahlenquellen.
- Spektrale Auflösung ist durch Breite der Absorptionslinien bestimmt und nicht durch die benutzten Instrumente.
- Lange Absorptionswege sind möglich wegen der guten Strahlbündelung, so dass auch kleine Absorptionsübergänge nachgewiesen werden können.
- Intensitätsschwankungen können unterdrückt werden und man erreicht eine Nachweisempfindlichkeit für Absorptionskoeffizienten von  $\alpha_{min} \approx 10^{-8} m^{-1}$ .

#### 9.1.2 Optoakustische Spektroskopie

Wird ein Elektron in ein höheres Energieniveau angehoben, so kann diese Energie durch Stöße in Translationsenergie (kinetische Energie) umgewandelt werden. Dadurch steigt die Temperatur des Materials im Volumen  $V$  mit  $N = n \cdot V$  Molekülen an wegen  $E_{kin} = 3/2 kT \cdot N$ . Dies wiederum führt zu einer Druckänderung:  $\Delta p = n \cdot k \cdot \Delta T$ . Die absorbierte Photonenenergie wird also durch inelastische Stöße in eine Druckerhöhung umgewandelt. Je größer das Verhältnis der strahlenden zu stoßlimitierter Lebensdauer  $\tau_{rad}/\tau_{Sto\beta}$ , desto effizienter die Umwandlung. Die Druckerhöhung ist hierbei proportional zur Moleküldichte  $n$  und zum Bruchteil aller durch Stöße deaktivierten angeregten Moleküle und damit zum Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\nu)$ . Wird der auf einen Absorptionsübergang abgestimmte Laserstrahl periodisch unterbrochen, so entstehen in der Absorptionszelle periodische Wellen, die mit einem Mikrofon nachgewiesen werden können. Bei geeigneter Wahl der Unterbrechung entstehen stehende Wellen, deren Amplituden resonant überhöht sind. Das Signal am Lautsprecher kann als elektrisches Signal

umgewandelt und weiter verstärkt werden.

Bei diesem Verfahren wird die absorbierte optische Energie in akustische (mechanische) Energie umgewandelt, so dass man von *optoakustischer Spektroskopie* spricht.

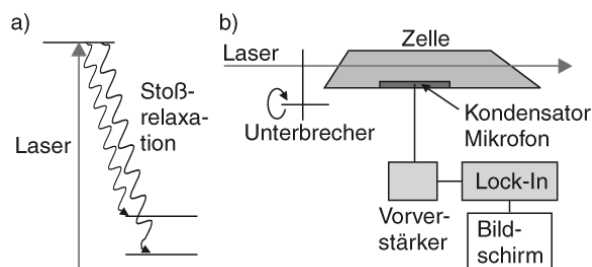


Abbildung 1: Optoakustische Spektroskopie. (a) Prinzip; (b) Experimentelle Anordnung.

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

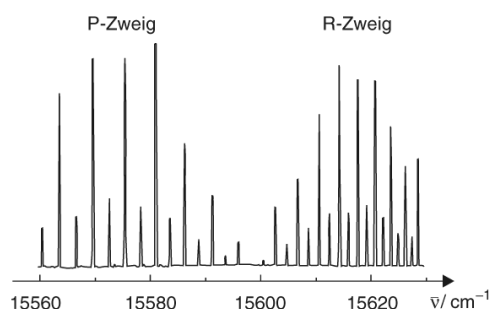


Abb. 10.15. Optoakustisches Rotationsspektrum der Ober-tonbande  $(2, 0, 3, 0^0, 0^0) \leftarrow (0, 0, 0, 0^0, 0^0)$  des Azetylen-Moleküls  $H_2C_2$  [Th. Platz, Kaiserslautern 1997]

### 9.1.3 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF)

Wird ein Elektron in ein höheres Energieniveau  $E_i$  gehoben, so kann durch Stöße das Elektron in ein anderes angeregtes, aber langlebigeres Niveau übergehen. Danach ist die Deaktivierung, d.h. der Übergang in den Grundzustand durch Lichtemission möglich. Man spricht von **Phosphoreszenz**, da dieser Effekt zuerst bei Phosphor beobachtet wurde.

Vernachlässige Stoßdeaktivierung des angeregten Niveaus. Dann wird für jedes absorbierte Photon  $h \cdot \nu_a$  ein Fluoreszenzphoton  $h \cdot \nu_{Fl}$  mit  $\nu_{Fl} \leq \nu_a$  ausgesendet, wobei Fluoreszenz in jede Richtung emittiert werden kann. Ein Teil der Strahlung wird durch Linsen auf einem Detektor abgebildet unter Benutzung eines Photomultipliers. Jedes einfallende Photon löst dort mit der Wahrscheinlichkeit  $\eta < 1$  ein Photoelektron aus, das dann zu einer Elektronenlawine und damit zu einem Spannungspuls am Ausgang des Multipliers führt.

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

$$N_e = N_a \cdot \eta \cdot \epsilon(\Delta\Omega/4\pi) \quad (1)$$

Photoelektronen, die zu  $N_e$  Signalpulsen führen.

Bei dieser Art von Spektroskopie wird die Laserwellenlänge  $\lambda_L$  kontinuierlich durchgestimmt und die detektierte Fluoreszenzleistung als Funktion dieser Wellenlänge gemessen. Das erhaltene Anregungsspektrum entspricht im wesentlichen dem Absorptionsspektrum  $\alpha(\lambda_L) \propto N_a(\lambda_L)$ , solange die Quantenausbeute  $\epsilon$  wellenlängenunabhängig ist.

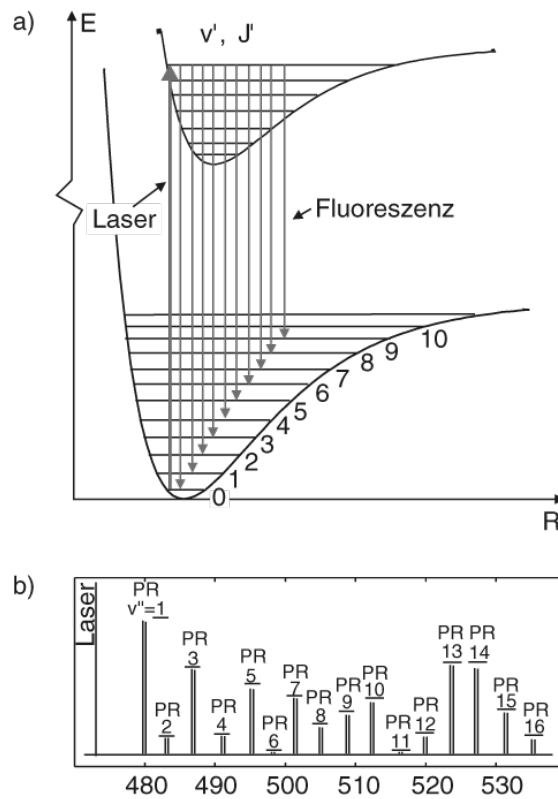


Abbildung 2: LIF (Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie). (a) Termschema; (b) LIF-Spektrum des  $Na_2(B^1\Pi_u)$ - Zustandes in dem das Niveau ( $v' = 6, J' = 27$ ) selektiv von einer Argonlaserlinie bei  $\lambda = 476,5 \text{ nm}$  angeregt wurde.

#### 9.1.4 Resonante Zweistufen-Photoionisation

Hierbei handelt es sich um das empfindlichste Nachweisverfahren, für das zwei Laser benötigt werden. Der 1. Laser wird wie bei der LIF über die Absorptionsbereiche der zu untersuchenden Moleküle durchgestimmt. Die angeregten Zustände werden dann durch den zweiten Laser mit fester Wellenlänge  $\lambda_L$  ionisiert. Ist  $W_{iI}$  die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit dafür, dass ein angeregtes Molekül im Zustand  $|i\rangle$  ionisiert wird, so ist die Rate der pro Volumeneinheit erzeugten Ionen

$$\dot{N}_{Ion} = N_i \cdot W_{iI} = N_i \cdot \sigma_{iI} \cdot \dot{N}_{L_2} \quad (2)$$

vom Ionisationsquerschnitt  $\sigma_{iI}$  für das angeregte Niveau  $|i\rangle$  und von der Intensität, d. h. der Zahl  $\dot{N}_{L_2}$  der auf die angeregten Moleküle  $N_i$  pro Flächen- und Zeiteinheit treffenden Photonen des ionisierenden Lasers abhängig.

Ist die Energie des zweiten Laser groß genug, so werden fast alle angeregten Moleküle ionisiert. Die Ionen werden dann durch ein elektrisches Feld gesammelt und auf einen Ionendetektor hin beschleunigt. Somit können *einzelne* angeregte Moleküle und damit einzelne absorbierte Photonen des ersten Lasers nachgewiesen werden.

#### 9.1.5 Laserspektroskopie in Molekularstrahlen

Zur Auflösung von Hyperfeinstrukturen ist die Laserspektroskopie von Atomen und Molekülen in kollimierten Molekularstrahlen nötig. Mit diesem Verfahren ist es möglich durch die

Absorption in einer Zelle bei der Temperatur  $T$  im kollimierten Strahl die Dopplerbreite zu reduzieren.

### 9.1.6 Nichtlineare Absorption

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

$$dI = -\alpha \cdot I \cdot dx \quad (3)$$

ab. Der Absorptionskoeffizient ist gegeben durch  $\alpha(\omega) = (N_k - (g_k/g_i)N_i)\sigma(\omega)$  mit der Besetzungsdifferenz  $\Delta N = N_k - (g_k/g_i)N_i$  und dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\omega)$ .

Bei größeren Intensitäten  $I_0$  wird die Absorptionsrate größer als die Relaxationsraten, die das absorbierende Niveau wieder auffüllen. Dies bedeutet, dass die Besetzungsdifferenz  $\Delta N$  mit zunehmender Intensität abnimmt und damit auch die Absorption der einfallenden Welle. Dabei hängt die Intensitätsabnahme  $dI$  nichtlinear von der Intensität ab:

$$dI = \left[ \Delta N_0 \sigma I + \frac{d}{dI}(\Delta N) \cdot I^2 \cdot \sigma \right]. \quad (4)$$

Die nichtlineare Absorption kann erfasst werden, indem man z. B. die laserinduzierte Fluoreszenz  $I_{Fl}(I_0)$  als Funktion der einfallenden Lichtintensität misst. Man sieht, dass anfangs  $I_{Fl} \propto I_0$  ansteigt, dann aber weniger als linear zunimmt (weil der Absorptionskoeffizient abnimmt) und dann gegen einen konstanten Wert konvergiert.

### 9.1.7 Sättigungsspektroskopie

Betrachte ein gasförmiges Medium aus Atomen und Molekülen mit absorptionsverbreitertem Absorptionsspektrum. Eine monochromatische Welle mit Frequenz  $\omega = \omega_0(1 + k \cdot v_z)$  und Wellenvektor  $k$  läuft in  $\pm z$ -Richtung durch das Medium. Absorption kann nur stattfinden, wenn Atome/Moleküle aufgrund ihrer Dopplerverschiebung die Absorptionsfrequenz  $\omega$  haben. Für diese Moleküle sinkt die Besetzungsdichte  $N_k$  im unteren Zustand und steigt im oberen Zustand  $N_i(v_z)$  entsprechend an. Die monochromatische Welle brennt ein Loch mit der Breite  $\Delta v_z = \delta\omega_n/k$  in die Besetzungsverteilung  $N_k(v_z)$  und erzeugt eine entsprechende Spitze in der Verteilung  $N_i(v_z)$  des oberen Zustandes. Lässt man die einfallende Welle an einem Spiegel reflektieren, so kann für  $\omega \neq \omega_0$  die reflektierte Welle nur von Atomen der entgegengesetzten Geschwindigkeitsklasse  $-v_z \mp \Delta v_z = -(\omega - \omega_0 \pm \delta\omega_n)/k$  absorbiert werden. Sie brennt daher ein zweites Loch bei einer anderen Geschwindigkeitskomponente  $v_z$  in die Verteilung  $N_k(v_z)$  und erzeugt ein entsprechend schmales Maximum bei  $N_i(v_z)$ .

Man kann zeigen, dass sich für  $\omega = \omega_0$  ein lokales Minimum der Absorption ergibt, was man als **Lamb-Dip** bezeichnet. Die Breite der Lamb-Dips ist für Übergänge im sichtbaren Spektralbereich um etwa zwei Größenordnungen schmaler als die Dopplerbreite. Ihre Messung für atomare bzw. molekulare Übergänge, die auf der selektiven Sättigung der Besetzung von Niveaus beruht, an der nur Moleküle, die senkrecht zu Laserstrahlen fliegen, teilhaben, heißt **Sättigungsspektroskopie**. Der Vorteil besteht darin, dass selbst Dopplerprofile, die teilweise überlappen, noch spektral aufgelöst werden können, so dass die Lamb-Dips noch getrennt betrachtet werden können.

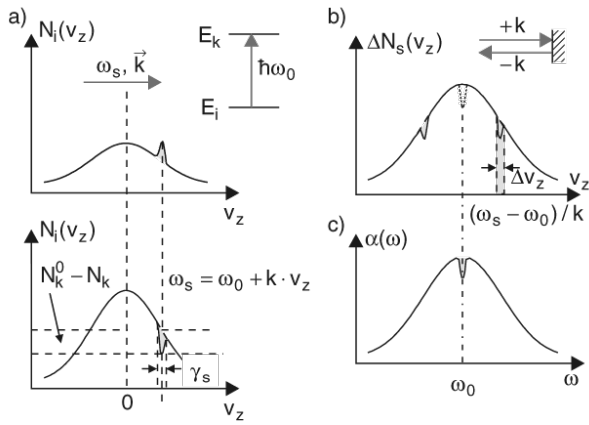


Abbildung 3: Geschwindigkeitsselektive Sättigung eines dopplerverbreiterten Überganges. (a) Schema der Messung mit einer laufenden Welle und Gaußprofil der Besetzungsverteilung  $N_k(v_z)$ ;  $N_i(v_z)$  im unteren und oberen Zustand mit Löchern bzw. lokalen Maxima für  $\omega_L \neq \omega_0$ ; (b) symmetrisch zur Linienmitte erscheinende Löcher bei einer stehenden Welle; (c) Lamb-Dip im Absorptionsprofil  $\alpha(\omega)$  für  $\omega = \omega_0$ .

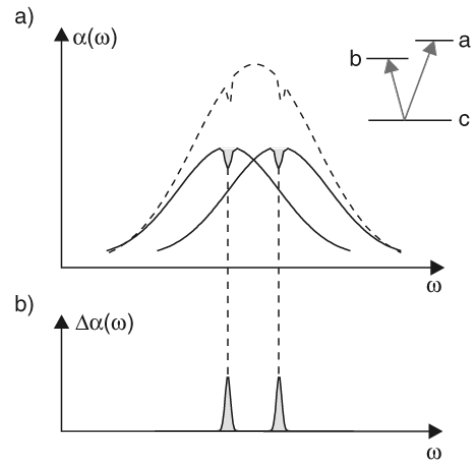


Abbildung 4: Spektrale Auflösung der Lamb-Dips zweier benachbarter Moleküllinien, deren Dopplerbreiten überlappen. (a) Ohne, (b) mit periodischer Unterbrechung des Sättigungsstrahls.

### 9.1.8 Dopplerfreie Zweiphotonenabsorption

Bei genügend hohen Laserintensitäten steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron zwei Photonen absorbiert. Die Energiebilanz lautet:  $E_f - E_i = \hbar(\omega_1 + \omega_2)$ . Die Absorptionswahrscheinlichkeit wird zusätzlich stark erhöht, wenn ein Atom- bzw. Molekülniveau, das vom Ausgangsniveau  $E_i$  durch einen Einphotonenübergang erreicht werden kann, in der Nähe von  $\hbar\omega_1$  oder  $\hbar\omega_2$  (von  $E_i$  aus gerechnet) liegt (fast resonanter Zweiphotonenübergang).

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

$$E_f - E_i = \hbar(\omega_1 + \omega_2) - \hbar \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2). \quad (5)$$

Wenn beide Photonen aus zwei antikollinear laufenden Lichtquellen stammen, ihre Frequenzen aber identisch sind, gilt:  $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$ , so dass die Dopplerverschiebung des Zweiphotonenübergangs zu Null kompensiert wird. In diesem Falle tragen alle Moleküle, unabhängig von ihrer Geschwindigkeit, zur Zweiphotonenabsorption bei der gleichen Lichtfrequenz bei, anders als bei der Sättigungsspektroskopie.

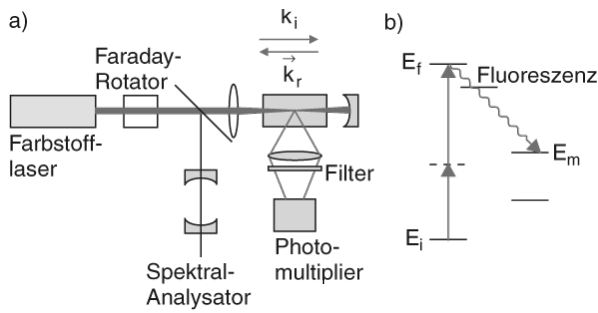


Abbildung 5: Experimentelle Anordnung zur Messung von Zweiphotonenabsorption.

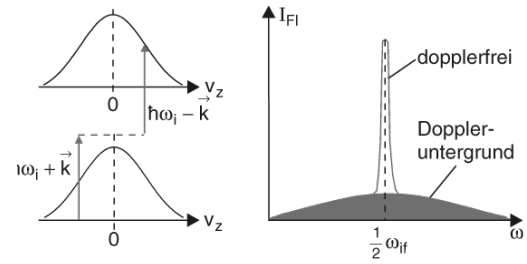


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines dopplerfreien Zweiphotonensignals. Der dopplerverbreiterte Untergrund ist stark überhöht gezeichnet.

## 9.2 Messung magnetischer und elektrischer Momente von Atomen und Molekülen

Sei  $\mathbf{p}_m$  das magnetische Dipolmoment eines Atoms, so erfährt dieses Atom im äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}$  ein Drehmoment  $\mathbf{D} = \mathbf{p}_m \times \mathbf{B}$ . Aufgrund der Molekülrotation dreht sich  $\mathbf{p}_m$  und es bleibt als zeitlicher Mittelwert nur die Projektion von  $\mathbf{p}_m$  auf die Richtung des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$ .

Auf Grund der thermischen Bewegung bei Temperaturen  $T > 0$  überlagern dieser durch das Magnetfeld bewirkten Orientierungstendenz die durch Stöße verursachte statistisch in alle Raumrichtungen verteilte Desorientierung der Moleküle. Der Ausrichtungsgrad der molekularen magnetischen Momente resultiert in einer mittleren Magnetisierung  $\langle M_m \rangle$ , der proportional zur mittleren magnetischen und thermischen Energie ist.  $\langle M_m \rangle$  kann bestimmt werden, wenn  $\langle p_m \rangle$  bekannt ist.

Zusätzlich kann ein elektrisches Dipolmoment  $\mathbf{p}_{el}$  auf die Moleküle wirken, was im inhomogenen Feld zu einer zusätzlichen Kraftwirkung führt. Beide angesprochenen Dipolmomente sind von wichtiger Bedeutung für z.B. Kernspintomographie, Optimierung von Piezokeramik, etc.

### 9.2.1 Die Rabi-Methode

Für die Methode zur Messung der magnetischen Dipolübergänge magnetischer Zeeman-Komponenten erhielt Isidor Isaac Rabi 1944 den Nobelpreis. Der Versuchsaufbau ist wie folgt: Aus dem Reservoir  $R$  treten die Moleküle durch eine kleine Öffnung  $O$  ins Vakuum und werden durch den Spalt  $S_1$  zu einem Molekularstrahl geringer Divergenz kollimiert. In einem inhomogenen Magnetfeld  $A$  erfahren sie eine Kraft  $F = p_m E \text{ grad } B$  und werden entsprechend ihrem magnetischen Moment  $\mathbf{p}_m$  abgelenkt. In einem zweiten inhomogenen Feld  $B$  mit entgegengerichtetem Feldgradienten werden die Moleküle wieder in die umgekehrte Richtung abgelenkt, so dass sie den Detektor  $D$  hinter dem Spalt  $S_2$  erreichen können. Zwischen den inhomogenen Feldern  $A$  und  $B$  wird jetzt ein homogenes statisches Magnetfeld  $C$  angelegt, das zwar keine Ablenkung der Moleküle bewirkt, aber eine Verschiebung der Energierme, die bei einem Niveau mit dem Gesamtdrehimpuls  $|J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$  zu einer Aufspaltung in  $(2J + 1)$  Zeeman-Komponenten

$$E_m = E_0 + m \cdot |\mathbf{p}_m| \cdot |\mathbf{B}| \quad (6)$$

mit  $-J \leq m \leq J$  führt. Wird jetzt in der Region  $C$  eine Hochfrequenzwelle eingestrahlt mit der Frequenz  $\nu_{HF} = p_m \cdot B/h$ , so induziert sie magnetische Dipolübergänge zwischen benachbarten Zeeman-Komponenten und ändert dadurch die Besetzungsverteilung, d. h. die Orientierung der magnetischen Dipolmomente. Da die Ablenkung im inhomogenen Feld  $B$  von der Größe und Richtung des magnetischen Dipolmomentes  $\mathbf{p}_m$  abhängt, wird sie durch einen HF-

Übergang geändert, d. h. ein in der Region C erfolgter HF-Übergang führt zu einer Änderung der Ablenkung und damit zu einer Signaländerung am Detektor.

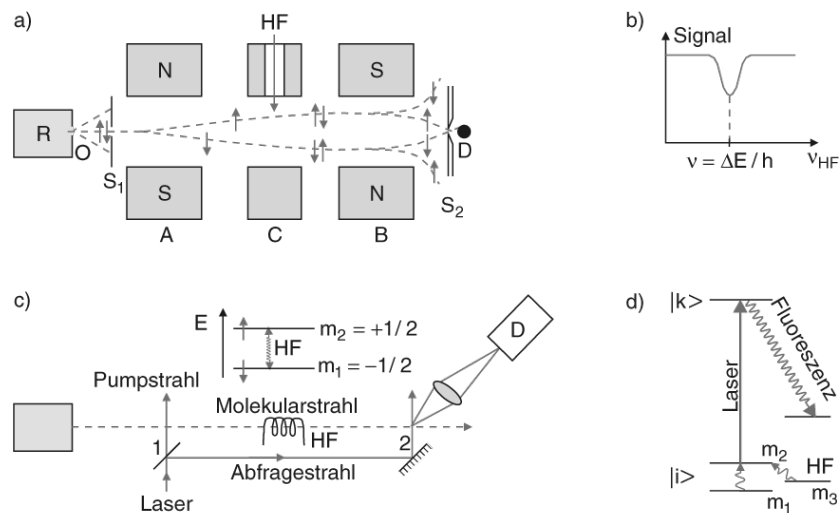


Abbildung 7: Rabi-Methode. (a) Anordnung mit Ablenkmagneten A und B; (b) Detektorsignal als Funktion der Radiofrequenz  $\nu_{hf}$ ; (c) moderne Version mit Lasern; (d) Wiederauffüllen eines entleerten Niveaus durch HF-Wellen.

### 9.2.2 Stark-Spektroskopie

Atome mit permanentem elektrischen Dipolmoment spalten die Niveaus mit Gesamtdrehimpuls  $J$  im elektrischen Feld  $E$  auf in  $(2J+1)$  Komponenten. Im elektrischen Feld präzediert  $p_{el}$  und damit auch  $J$  um die Feldrichtung, in der  $M \cdot \hbar$  die Projektion von  $J$  ist. Die Energieverschiebung der Terme

$$\Delta E = -\langle p_{el} \rangle \cdot E = -|p_{el}| \cdot \frac{k \cdot M}{J(J+1)} |E| \quad (7)$$

wird dann proportional zur elektrischen Feldstärke (**linearer Stark-Effekt**).

Auch ohne permanentes elektrisches Dipolmoment wird im elektrischen Feld durch die entgegengesetzte Verschiebung der positiven bzw. negativen Ladungen ein elektrisches Dipolmoment induziert. Hierbei zeigt  $p_{el}^{ind}$  im allgemeinen nicht in die gleiche Richtung wie  $E$ , sondern bildet einen Winkel  $\beta$  mit  $E$  und präzediert um die Feldrichtung. Die Feldverschiebung ist dann

$$\Delta E = -p_{el}^{ind} \cdot E = -p_{el}^{ind} \cdot E^2 \cdot \cos \beta = (\tilde{\alpha} \cdot E) \cdot E. \quad (8)$$

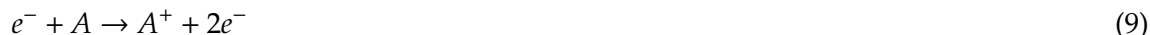
Es handelt sich hierbei um den **quadratischen Stark-Effekt**. Aus der Messung der Aufspaltung und Verschiebung lässt sich die Polarisierbarkeit  $\tilde{\alpha}$  bestimmen.

### 9.3 Elektronenspektroskopie

Die Elektronenspektroskopie erlaubt es Stöße zwischen Elektronen, Atomen und Molekülen zu untersuchen, die in Anregungen resultieren. So können z. B. Rückschlüsse auf die Energierterme und die räumliche Verteilung der Elektronenhülle gezogen werden.

### 9.3.1 Elektronenstreuversuche

Wie bereits beschrieben, kann es beim Elektronenstoß zu Einfach- oder Doppelionisation kommen:



Um die Energie der einfallenden Elektronen genau festzulegen, aber auch kontrolliert variieren zu können, werden sie z. B. durch einen 127°-Zylinderkondensator als Energieselektor geschickt. Die durch den Austrittsspalt des Selektors austretenden Elektronen haben bei einer Spannung  $U$  zwischen den Kondensatorplatten mit Krümmungsradien  $R_1, R_2$  die Energie

$$E_{kin}^0 = e \cdot U \cdot \ln(R_1/R_2). \quad (11)$$

Sie stoßen dann mit Atomen bzw. Molekülen in einem Atom- bzw. Molekülstrahl zusammen. Die von den angeregten Atomen ausgesandte Fluoreszenz kann von einem Photodetektor nachgewiesen werden. Die unter dem Winkel  $\vartheta$  gegen die Einfallsrichtung gestreuten Elektronen werden durch einen Energie-Analysator geschickt, der auf die variable Durchlassenergie  $E'$  eingestellt wird, so dass der Energieverlust  $\Delta E = E_{kin}^0 - E'$  gemessen werden kann.

Aus der Zahl der gestreuten Elektronen  $N$  für die verschiedenen Raumwinkel  $\Omega$  erhält man den differentiellen Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  für elastische und unelastische Streuung. Ein Beispiel ist die Elektronenstoßionisation von Helium, bei der aus den gemessenen Winkelverteilungen  $N_1(E_1, \vartheta_1), N_2(E_2, \vartheta_2)$  der beiden Elektronen die Korrelation zwischen den Elektronen ermittelt werden kann.

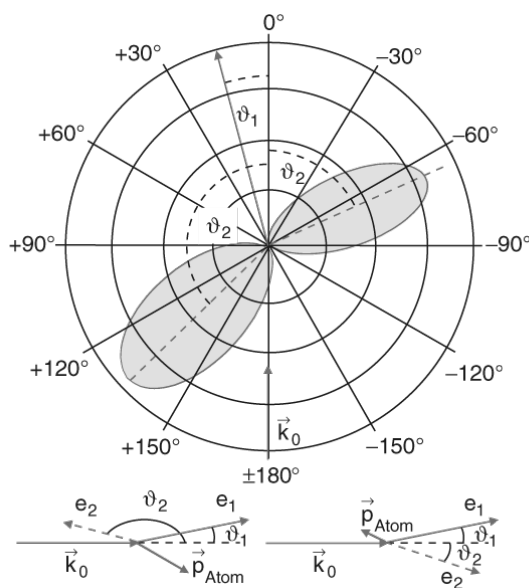


Abbildung 8: Winkelverteilung  $N(\vartheta)$  des zweiten Elektrons beim Ionisationsprozess  $e^- + He \rightarrow He^+ + e_1^- + e_2^-$  mit  $E_0 = 100 \text{ eV}, E_1 = 70 \text{ eV}, E_2 = 5,4 \text{ eV}, \vartheta = 15^\circ$ .

### 9.3.2 Photoelektronenspektroskopie

Wird ein Atom durch Photoionisation, d.h. Aussendung eines Photoelektrons, zum Ion  $M^+$ , so kann sich dieses entweder im Grund- oder angeregten Zustand befinden. Die Messung der



Energieverteilung der Photoelektronen gibt daher Auskunft über angeregte Zustände des Ions und über die Wahrscheinlichkeit, solche Zustände durch Photonenabsorption anzuregen. Bei der Bestrahlung von Festkörperproben lässt sich aus der Messung der Energieverteilung  $N_{PE}(E)$  der Photoelektronen die Zustandsverteilung der Elektronen im Festkörper ermitteln. Für die Untersuchung von freien Atomen oder Molekülen werden diese in Molekularstrahlen gebildet und mit Photonen bestrahlt. Der Photonenstrahl kreuzt senkrecht den Atom- bzw. Molekularstrahl, und die gebildeten Photoelektronen werden hinter einem Energie-Analysator bei fester Photonenenergie als Funktion ihrer kinetischen Energie gemessen. Um Valenzelektronen zu ionisieren, können UV Lichtquellen verwendet werden (Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie, UPS), während zur Ionisation eines Innenschalenelektrons im allgemeinen Photonenenergien im Röntgenbereich notwendig sind (XPS). Bei genügend hoher Energiauflösung sieht man bei der Photoionisation von Molekülen im Energiespektrum der Photoelektronen die einzelnen angeregten Schwingungsniveaus im Ionenzustand.