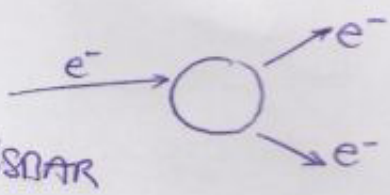
IONENERZEUGUNG

1. POSITIVE IONEN (= GELADENE ATOME)

ELEKTRONENSTOßIONISATION:



- MEHRTEILCHENSYSTEM → QM NICHT LÖSBAR
- WIE SIND e^- IM ATOM GEBUNDEN?

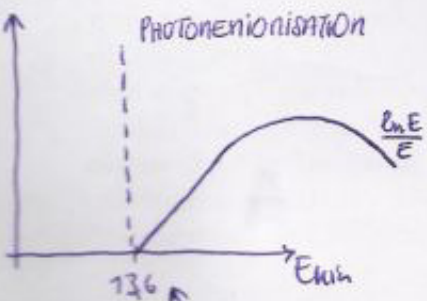
POTENTIALTOPF
DURCH COULOMB-FELD DES KERNS

D.H. UNTERSCHIEDLICHE BINDUNG JE NACH SCHALE; NIMMT NACH AUßEN HIN AB.

TATSÄCHLICH:

- DURCH STOß NEHMEN WIR EIN e^- WEG
  GRÖßTE WAHRSCHEINLICHKEIT DAß WIR EINS DER ÄUßERSTEN SCHALE WEGNEHMEN.
  DA GROßTES ORBITAL

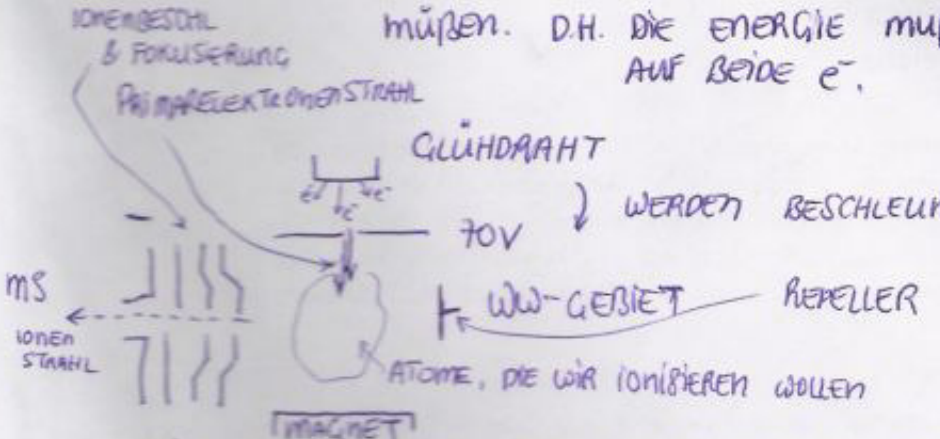
- AUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEIT BEIM BOHRRADIUS AM GRÖßTEN; NICHT BEIM KERN $\sim \frac{1}{r}$



WAHRSCHEINLICHKEIT / ENERGIE

MAXIMUM: WW-ZEIT WIRD ERREICHT
DA e^- ZU VIEL ENERGIE HABEN (ZU SCHNELL)
⇓
SÄTTIGUNG → ABNAHME

STARTET BEI 0, WEIL BEIDE e^- VOM KERN WEGKOMMEN MÜßEN. D.H. DIE ENERGIE MUß OPTIMAL AUFGETEILT WERDEN, AUF BEIDE e^-.



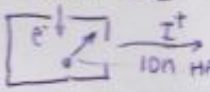
$I_{ion} = I_{el} \cdot n \cdot l \cdot \sigma$

GILT NUR FÜR SCHNELLE e^-

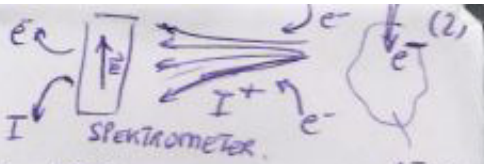
- WIR WOLLEN DEN WEG IM WW-GEBIET VERLÄNGERN → SPIRALE
- ELEKTRONENSTROM ERHÖHEN → ACHTUNG RLZ. BEI ZU HOHER ENERGIE

⇒ SCHLECHTE IONENQUELLE; DA DER IONENFLUSS SEHR GERING IST.

- WELCHE EFFEKTE HABEN SCHNELLE FRAGMENTATIONEN?
  EIN SCHNELLES ION KOMMT ZUM TEIL NICHT AUS DER IONISIERUNGSKAMMER

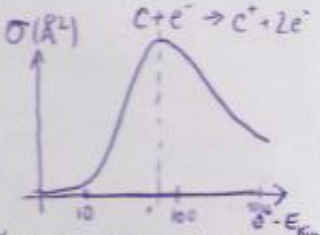


ION HAT HOHE ENERGIE ABER NICHT IN RICHTUNG MS.



DEN STRAHL „BLÄSTS" AUF.
MAN GIBT e^- DAZU UM DIES ZU VERMINDERN.
BILDUNG VON RYDBERG-ATOMEN. → NEUTRALER STROM
ABER IM FELD WERDEN DIESE WIEDER GETRENNT.

└ HIER SITZT DAS e^- GANZ AUßEN.
(SCHWÄCHSTE BINDUNG)



- WECHSELWIRKUNGSQUERSCHNITT σ: BEI SCHNELLEN e^- IST ES NÄHERUNGSWEISE DIE FLÄCHE DIE DER STOßPARTNER HAT. BEI LANGSAMEN e^- IST DAS ION DAS „PROJEKTIL" → SCHLECHT DA e^- KLEIN.

• CHEMISCHE IONISATION

- SANFTE IONISATION

M (MOLEKÜL) + (Na^+, H_3O^+, OH^-) → $MH^+ + H_2O$ → HIER STOßPARTNER GRÖßER

LANGSAMER STOßPARTNER

GLEICHE ZEITSKALA, WIE DIE e^- IM ATOM SCHWINGEN

ES WIRD ZWAR AUCH ENERGIE FREI; ABER SEHR VIEL WENIGER.
DIE PROTONENAFFINITÄT IST SEHR GERING, ABER KANN VOM SCHWEREN ATOM LEICHT AUFGENOMMEN WERDEN

↓

KEINE FRAGMENTE.

* ESI - ELECTRO SPRAY IONIZATION

VORTEIL: SEHR SCHONEND FÜRS MOLEKÜL, KEINE FRAGMENTE

PRINZIP: 3-GEBIETE:

EINSCHUß: wikipedia

FRANCK CONDON PRINZIP:

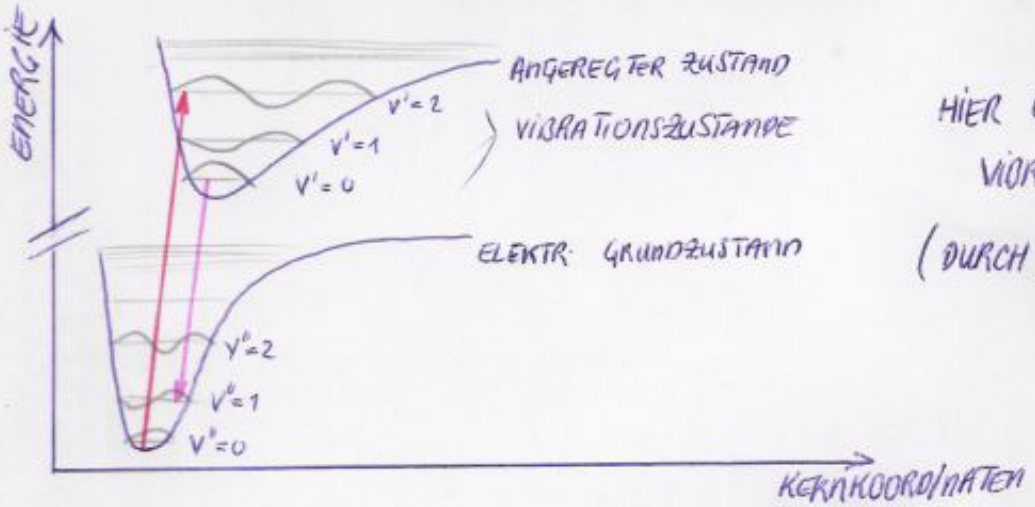
= QM GESETZMÄßIGKEIT, MIT DER AUSSAGEN VON ÜBERGÄNGEN ZW. VERSCH. SCHWINGUNGSZUSTÄNDEN EINES MOLEKÜLS MACHEN LASSEN.

ES ÄNDERT SICH NICHT NUR SCHWINGUNGSZUSTAND,
SONDERN AUCH ELEKTRONISCHE ANREGUNG

QM: NUR DISKRETE WERTE (BESCHR. DURCH Ψ UND EIGENWERT)

IN MOLEKÜL KANN ZUSTANDSÄNDERUNG (ÄNDERUNG DES INNEREN ZUSTANDS) AUF 3 ARTEN STATTFINDEN:

- ELEKTRONISCHE-ANREGUNG
- VIBRATIONS-ANREGUNG (DER ATOMKERNE)
- ROTATIONS-ANREGUNG (DES MOLEKÜLS) - HIER UNTERGEORDNETE ROLLE



HIER EINGEZEICHNET VIBRONISCHE ÜBERGÄNGE (DURCH ABSORPTION ODER FLUORESZENZ)

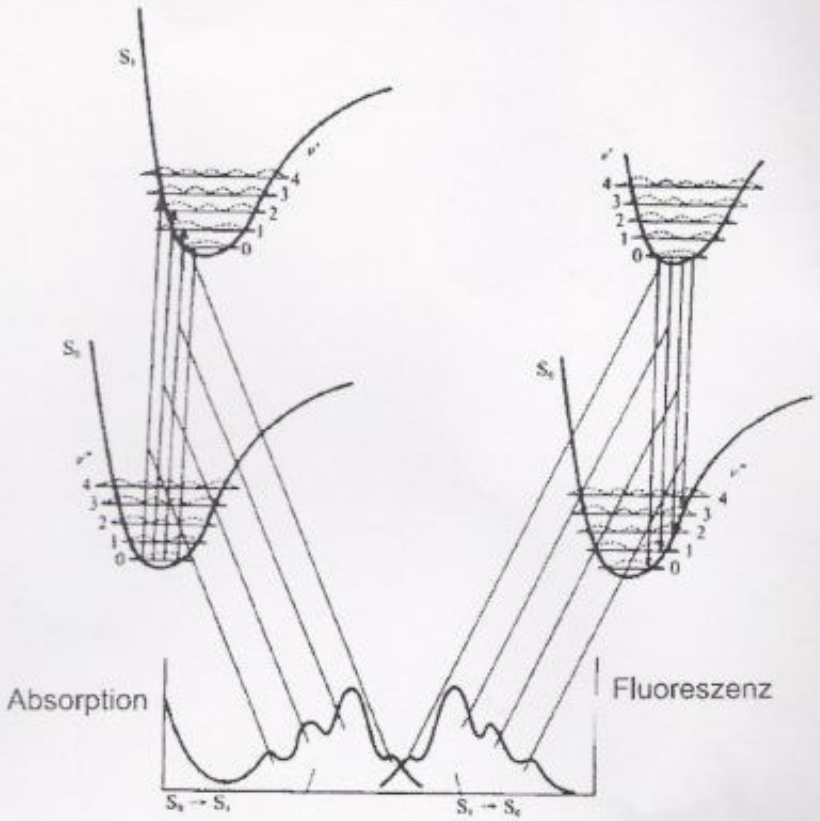
AUSSAGE: → WECHSEL VON ELEKTRONEN SO SCHNELL ($\sim 10^{-15}$ s) DASS SICH DER KERNABSTAND NICHT ÄNDERT, MÖGLICH AUFGRUND KLEINER m_e-.

↓

ÜBERGANG VON ELEKTRONISCHEN ZUSTAND → WAHRSCHEINLICHER, JE MEHR DIE Ψ'S DER ZUSTÄNDE KOMPATIBEL SIND.

⇓

ES LASSEN SICH DIE INTENSITÄTEN DIESER ÜBERGÄNGE BERECHNEN.



GRUNDZUSTAND (S_0, V_0)

↓

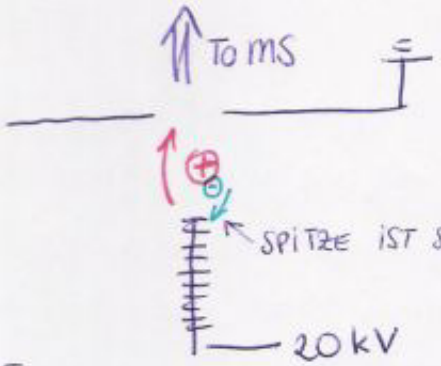
ABSORPTION → ANREGUNG. ABSORPTIONSWAHRSCHEINLICHKEIT HÄNGT VON $|\psi|^2$ AB, DER BEIDEN ZUSTÄNDE.

BEIDE AM GLEICHEN ORT EIN MAX ⇒ ÜBERGANGSWAHRSCHEINLICHKEIT IST HOCH.

MAX VON S_0 MIT MIN VON S_1 ⇒ ÜBERGANGSWAHRSCHEINLICHKEIT WIRD KLEINER.

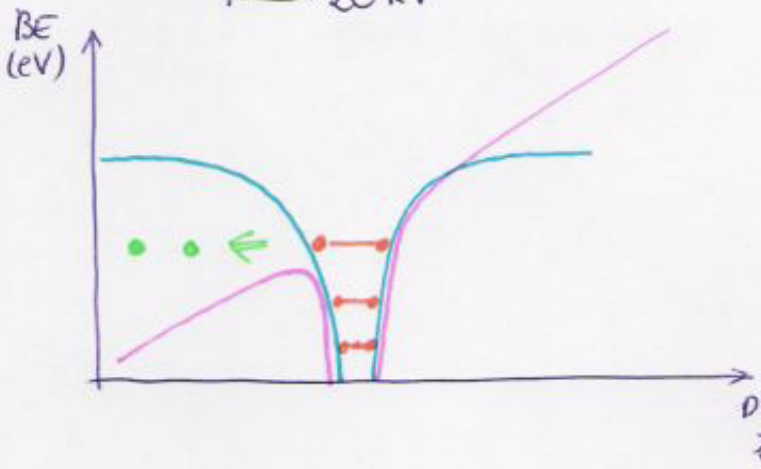
MAN ERHÄLT EIN WELLENLÄNGEN ABHÄNGIGES ABSORPTIONSSPEKTRUM (EMISSIONSSPEKTRUM ANALOG)

c) **FELDIONISATION** ; HIER WERDEN e^- DURCH EIN GENÜGEND STARKES FELD AUS IHRER BINDUNG GERISSEN.

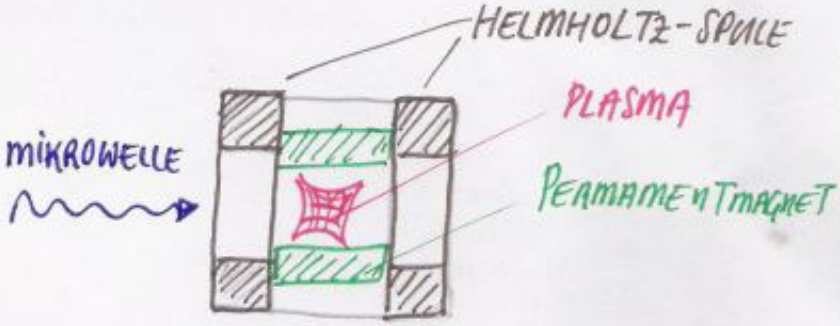


POTENTIAL IST SEHR GROSS
SPITZE SEHR FEIN

NÄHERT SICH EIN NEUTRALES MOLEKÜL
↓
ANZIEHUNG DER e^-
ABSTOßUNG DER KERNE
⇓
e^- WIRD AUF SPITZE ÜBERTR.
↓
TUNNELEFFEKT



d) **PLASMA IONEN ERZEUGUNG**



MIKROWELLE (14,6 GHz) WIRD ÜBER RESONATOR INS PLASMA EINGEKOPPELT

DANACH WERDEN NIEDRIGSCHMELZENDE METALLE IM PLASMA VERDAMPFT.
ES WERDEN PLASMAELEKTRONEN (AUF SPIRALBAHNEN MIT $\omega_{zyk.}$ UM DIE MAGN. FELDLINIEN) BESCHLEUNIGT ODER ABGEBREMST. ES GILT: $\omega_{zyk} = \frac{e}{m} \times B$
JE NACH PHASENLAGE DES ELEKTR. FELDVEKTORS DER MIKROWELLE.

DURCH DIESE SPULENANORDNUNG ⇒ MINIMUM IN B-FELD STRUKTUR
⇓
FALLE = GESCHLOSSENE OBERFLÄCHE WO RESONANZBED. ERFÜLLT IST.
↳ e^- ERREICHEN SEHR HOHE ENERGIEN; DA HÄUFIGES PASSIEREN DER (WERDEN AUFGEHEIZT) RESONANZZONE
⇓
IONISIERUNG DER ATOME & IONEN DURCH EINFACHIONISATION.
MASSE $\gg m_e$ ... BLEIBEN THERMISCH.

HOCHGELADENE IONEN:

HCI ... HIGHLY CHARGED ION.

HAT VIELE e^- VERLOREN, ZUM TEIL NACKTE KERNE.

- HABEN SEHR VIEL ENERGIE
- BEI REKOMBINATION → FREISETZUNG VON RÖNTGENSTRAHLUNG
- ANWENDUNG: HOCHENERGIE-PHYSIK
  (KANN MAN VIEL BESSER BESCHLEUNIGEN)
- VORKOMMEN:
  - STERNINNEREN
  - KOSMISCHE STRAHLUNG

NEGATIVE IONEN

- ANWENDUNG:
  - ALTERSBESTIMMUNG
  - ÄTZPLASMA FÜR CHIPHERSTELLUNG
  - PLASMAHEIZUNG FÜR KERNFUSION
  - PHOTOSPHÄRE DER SONNE
  - CHEMIE DER ERDATMOSPHÄRE

REACTIVE ION ETCHING
RIE

ALTERSBESTIMMUNG: wikipedia

- JAHRESRINGE BEI BÄUMEN (3000 - 4000 a)
- EISBOHRKERNE
- WARVENANALYSE (SEDIMENTSCHICHTEN STEHENDES GEWÄSSER)
- RADIONUKLID - METHODE: **C14:**

3 ISOTOPE DES KOHLENSTOFFS: ^{12}C (98,89 %), ^{13}C (1,1 %), ^{14}C ← $1 \cdot 10^{-10}$ %

^{12}C, ^{13}C: STABIL

^{14}C WIRD IN ERDATHMOSPHÄRE STÄNDIG NEU GEBILDET, DURCH KOSMISCHE STRAHLUNG

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}_{6}C^{*} + ^{1}_{1}p$$

ES IST INSTABIL UND ZERFÄLLT DURCH β^--ZERFALL IN ^{14}N: $^{14}_{6}C \rightarrow ^{14}_{7}N + e^- + \bar{\nu}$

ZWISCHEN NEUBILDUNG UND ZERFALL BILDET SICH EIN GG. DER ANTEIL AN ^{14}C WAR ÜBER LANGE ZEIT KONSTANT.

KOHLENSTOFFKREISLAUF:

STÄNDIGER KOHLENSTOFFAUSTAUSCH MIT STOFFWECHSEL

↓

IN LEBENDEN ORGANISMEN STELLT SICH SELBES VERTEILUNGSVERHÄLTNIS EIN WIE IN ATMOSPHÄRE

↓

AUSTAUSCH UNTERBROCHEN → ÄNDERUNG DES VERHÄLTNIS:

$$\left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right) = \left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right) \cdot e^{-\lambda_{14} t} \qquad \lambda_{14} = 1{,}21 \cdot 10^{-4} \frac{1}{a}$$

ORBITAL

└ EINZELELEKTRONEN-WF → ψ;
ES GIBT HIER KEINE KREISBAHNEN, DA AUFGRUND DER UNSCHÄRFERELATION DER e^--AUFENTHALTSORT NUR STOCHASTISCH (= VERMUTUNG) BESCHR. WERDEN KANN.

MIT WACHSENDEM KERNABSTAND ⟹ $|\psi|^2$ WIRD KLEINER
IM ORBITAL IST AUFENTHALTSWAHRSCH. ~ 90%.
DAMIT ERHÄLT MAN RÄUME MIT ~ ATOMGRÖßE.

KLASSIFIKATION: ANHAND DER QZ: n, l, m_l, s

HAUPTQZ: BESCHR. DAS HAUPTENERGIENIVEAU.
JE GRÖßER n → DESTO GRÖßER DER ABSTAND
MAX. e^--ANZAHL = $2n^2$

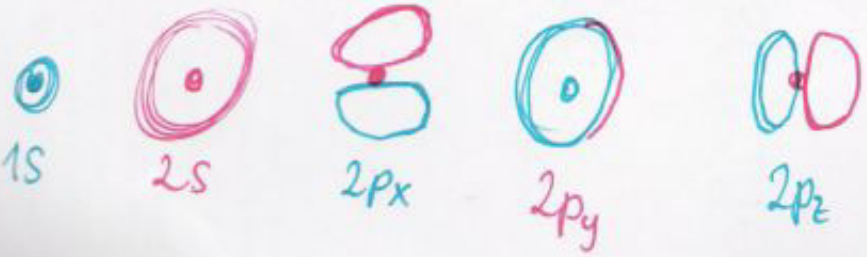
SPINQZ: $\{+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}$
ORBITAL KANN $2e^-$ MIT ENTGEGENGESETZTEM SPIN AUFNEHMEN (PAULI)

MAGNETQZ: $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$ UND BESCHR. DIE RÄUMLICHE AUSRICHTUNG DES O. DIE RESULTIERENDEN ORB. SIND ENERGETISCH GLEICH. UNTERSCHIED IM MAGNETFELD.

BESCHR. DEN **BAHNDREHIMPULS** UND DAMIT DIE FORM. (s, p, d, f, ...)
DIE ANZAHL DER UNTERSCHALEN = $0, 1, \dots, (n-1)$

CHARAKTERISTISCHE FORM:

S-ORBITAL	(SHARP)	$l=0$	RADIALSYMM.
P-ORBITAL	(PRINCIPAL)	$l=1$	HANTELFÖRMIG in 3 RAUMACHSEN
D-ORBITAL	(DIFFUSE)	$l=2$	GEKREUZTE DOPPELHANTEL
F-ORBITAL	(FUNDAMENTAL)	$l=3$	ROSETTENFÖRMIG



DARSTELLUNG DER ERSTEN (2) UND ZWEITEN (8) ELEKTRONEN

1. HUNDSCHE REGEL: VOLLE SCHALEN & UNTERSCHALEN HABEN GESAMTDREHIMPULS NULL.

2. HUNDSCHE REGEL: GESAMTSPIN NIMMT MAX. MÖGL. WERT AN; SPINS DER MÖGLICHEN e^- STEHEN MÖGLICHST PARALELL.

MOLEKÜLPHYSIK ; NACHLESEN ZUM THEMA LCAO AUF WIKIPEDIA

DIE KERNE WERDEN FIXIERT UND DIE SG FÜR DIE e^- FÜR JEDEN PUNKT BESTIMMT.

$$E\Psi = H\Psi$$

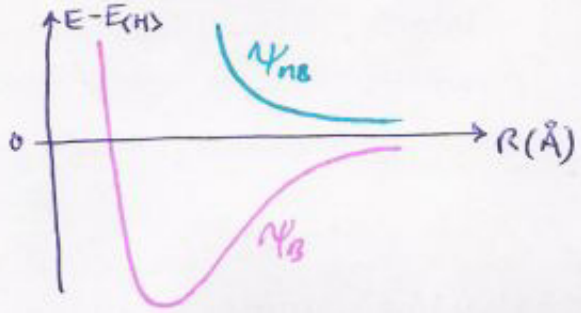
$$L_H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_A}\nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B}\nabla_B^2 - \frac{Z_A e^2}{r_A} - \frac{Z_B \cdot e^2}{r_B} + \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}$$

EIGENWERTE / BINDEND

$$E = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

NICHTBINDEND

↑ ÜBERLAPPINTEGRAL



LCAO – MOLEKÜLORBITALTHEORIE

└ um AUFBAU VON MOLEKULBINDUNGEN zu BESCHR.
HIERBEI WERDEN ATOMORBITALE DER BETEILIGTEN VERMISCHT!

BINDENDE / ANTIBINDENDEN MO.

GESUCHT IST SG EINES MOLEKÜLS

ABER DA 3-KÖRPERPROBLEM KEINE ANALYTISCH EX. LSG ⇒ NÄHERUNGEN.

↓

VARIATIONSRECHNUNGEN:

DER ENERGIEEIGENWERT JEDER BELIEBIGEN FKT. IST HÖHER ALS DER TIEFSTE ENERGIE-EIGENWERT. ⇒ EXTREMWERTAUFGABE.

MO - VERFAHREN:

ORDNET JEDEM e^- DES MOLEKÜLS EINEN SATZ MOLEKÜLORBITALEN ZU. DANN WERDEN IN EINEM WEITEREN EW-PROBLEM DIE MO BESTIMMT.

AUS SYMMETRIEGRÜNDEN ERGEBEN SICH DIE MO AUS ADDITION BZW. SUBTRAKTION VON ATOMORBITALEN. (LINEARKOMBINATIONEN)

GRUNDSÄTZLICHER FEHLER:

e^- WERDEN (BIS AUF EINHALTUNG DES PAULI PRINZIPES) ALS STATISTISCH UNABHÄNGIG VONEINANDER GESEHEN

DIREKTE LCAO-METHODE $\Psi = c_1 \cdot \phi_{1S}(A) + c_2 \cdot \phi_{1S}(B)$ STIMMT NICHT MIT EXP. ÜBEREIN.

↳ VERBESSERTEN ANSATZ: $\Psi = c \cdot \left(e^{-b \cdot \frac{r_A}{a_0}} + e^{-b \cdot \frac{r_B}{a_0}}\right)$

FÜR HETRONUKLEARE MOLEKÜLE ($A \neq B$) → GLEICHE VORGANGSWEISE.

↓

BINDENDE & ANTIBINDENDE KOMBINATIONEN

ABER STABILISIERUNG VOM BINDENDEN REL. ZUR ENERGIE VON $1S_B$ NICHT SO GROß WIE ($A = B$)

ANTIBINDENDES MOLEKÜL → GENAU UMGEKEHRT

FOLGENDE FÄLLE SIND MÖGLICH:

BINDUNG DER GL. ATOME

> KOVALENTE BINDUNG : SYMMETRISCHE WF H_2, N_2, O_2

> POLARE BINDUNG: MITTELDING

BETEILIGTE ATOME HABEN UNTERSCH. ELEKTRONEGATIVITÄT => TEILLADUNGEN.
DIFFERENZ IST ABER ZU KLEIN FÜR IONENBINDUNG.

= FÄHIGKEIT EINES ATOMS, IN EINER CHEM. BINDUNG DAS BINDUNGSELEKTRONENPAAR AN SICH ZU REIßEN

> IONENBINDUNG; HIER ELEKTROSTATISCHE ANZIEHUNG AUS GELADENEN IONEN. ELEKTRONEN SIND ZW. ATOMEN AUSGETAUSCHT WORDEN.

EINSCHUB: wikipedia

ELEKTRONENKONFIGURATION

↳ GIBT VERTEILUNG DER e^- IN DER ELEKTRONENHÜLLE EINES ATOMS AUF VERSCH. ENERGIEZUSTÄNDE BZW. AUFENTHALTSRÄUME (ORBITALE) AN.

QZ:

$n \in \{1, 2, 3, \dots\}$ → SCHALEN

$l \in \{0, \dots, n-1\}$ → UNTERSCHALE

$m \in \{-l, \dots, l\}$

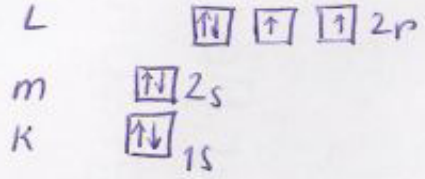
$s \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$

PAULI PRINZIP

ZUSTAND EINES e^--PAARS DARF NICHT IN ALLEN 4 QUANTENZAHLEN ÜBEREINSTIMMEN.

- JEDE SCHALE KANN MAXIMAL $2n^2$ ELEKTRONEN BESITZEN.
- ÄUßERSTE SCHALE (VALENZSCHALE) BESTIMMT DAS CHEMISCHE VERHALTEN.
- ZUSTÄNDE WERDEN DER ENERGIE ENTSPRECHEND BEI DEN NIEDRIGEN ENERGIEN BEGINNEND BESETZT.
- GLEICHE ENERGIEN → ZUERST EINFACH, DANN DOPPELT

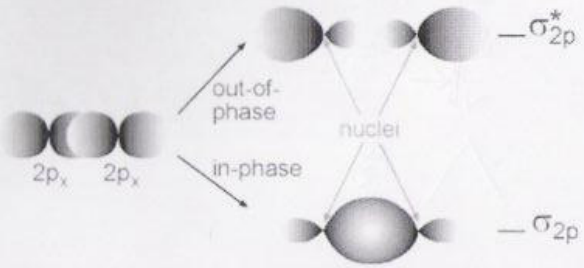
SCHREIBWEISE: $1s^2\,2s^2\,2p^4$:

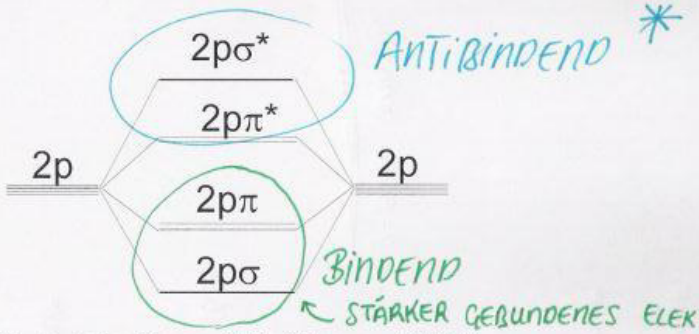


AUFFÜLLEN DER SCHALEN:

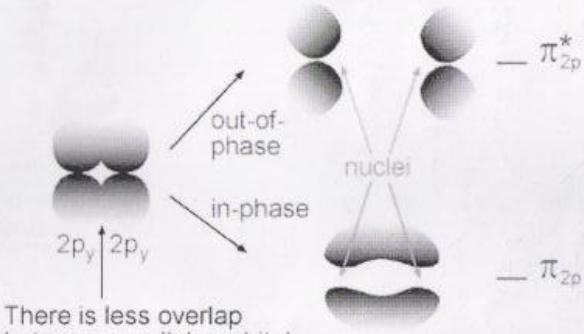
1s
2s 2p
3s 3p 3d
4s 4p 4d 4f

Überlappung zweier 2p-Orbitale ergibt 2pσ, 2pσ*,2pπ und 2pπ*- Orbitale

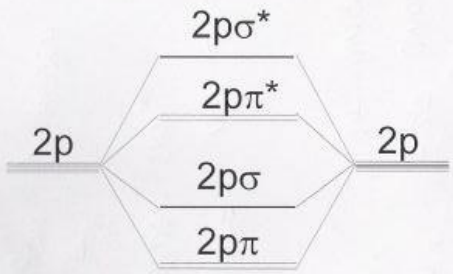




Ohne Elektron-Elektron - WW



There is less overlap between parallel p orbitals than between two p orbitals overlapping end-on.



Mit Elektron-Elektron – WW

Entspricht Realität (spektroskopisch gefunden)

N_2: STICKSTOFF mit $2 \times 7 = 14\,e$

DIESE TEILEN SICH WIE FOLGT AUF:

$1s\,\sigma^2$
$1s\,\sigma^{*2}$ > HEBEN SICH AUF

$2s\,\sigma^2$
$2s\,\sigma^{*2}$ > HEBEN SICH AUF

$2p\,\pi^4$ - 2π Bindungen
$2p\,\sigma^2$ - 1σ Bindung > 3-FACH Bindung

O_2: SAUERSTOFF mit $2 \times 8 = 16\,e$

ES BILDEN SICH:

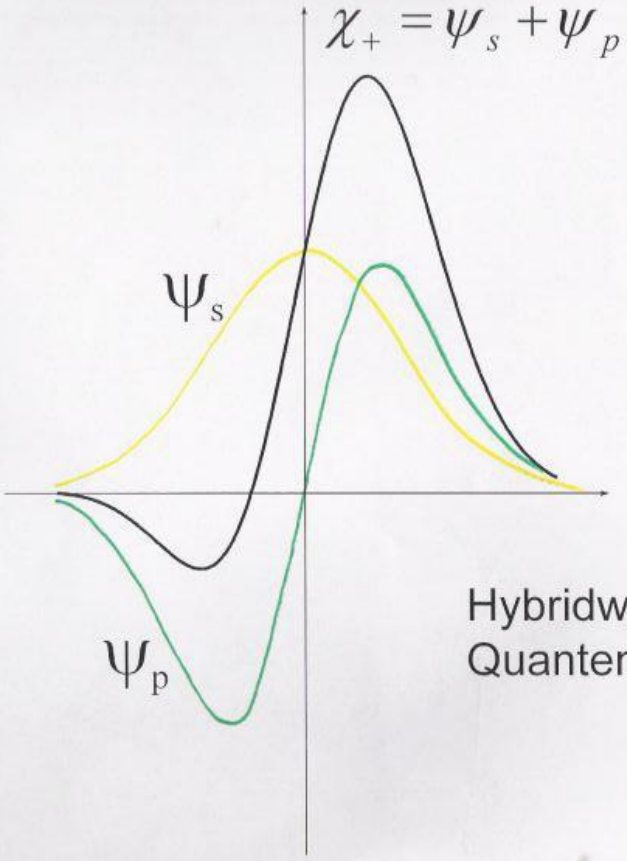
$1s\,\sigma^2$
$1s\,\sigma^{*2}$ > HEBEN SICH AUF

$2s\,\sigma^2$
$2s\,\sigma^{*2}$ > HEBEN SICH AUF

$2p\,\pi^4$ - 2π Bindungen
$2p\,\sigma^2$ - 1σ - Bindung > 2-FACH Bindung
$2p\,\pi^{*2}$ - KOMPENSIERT 1 bindendes $2p\pi$-ORBITAL

Hybridisierung

= MISCHUNG VON ORBITALEN MIT VERSCH. QUANTENZAHLEN (S, p, d)
↓
ES ENTSTEHEN MOLEKÜLSTRUKTUREN



Entsprechend der Störungstheorie mit Entartung lassen sich neue Wellenfunktionen als Linearkombinationen aus den alten Funktionen bilden.

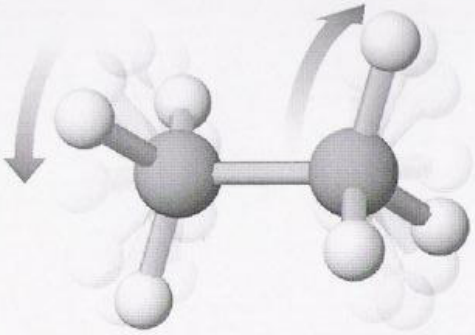
Zum Beispiel lassen sich anstelle der 2s und 2px Funktionen zwei neue Wellenfunktionen der Gestalt $\chi_+ = \Psi_s + \Psi_{px}$ und $\chi_- = \Psi_s - \Psi_{px}$ aufbauen.

Hybridwellenfunktionen sind im Sinn der Quantenmechanik orthogonal:

$$\int \chi_i^* \chi_k \, dV = \delta_{ik}$$

Bsp: CH_4 bzw. C_2H_6 (tetragonal)

Diamant



$$\chi_1(r) = \frac{1}{2}\left(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}\right)$$

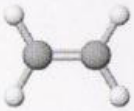
$$\chi_2(r) = \frac{1}{2}\left(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}\right)$$

$$\chi_3(r) = \frac{1}{2}\left(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}\right)$$

$$\chi_4(r) = \frac{1}{2}\left(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}\right)$$

sp^3-Hybridisierung

Bsp: C_2H_4 (trigonal)



$$\chi_1(r) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\psi_{2s} + \sqrt{2}\psi_{2p_x}\right)$$

$$\chi_2(r) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\psi_{2s} + \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{2p_y} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_x}\right)$$

$$\chi_3(r) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\psi_{2s} - \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{2p_y} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_x}\right)$$

mit: $\|\chi_n\| = 1$

$\psi_{2s} \cdot \psi_{2s}^* = 1$

$\langle \chi_1, \chi_2 \rangle = \chi_1 \cdot \chi_2^* = \frac{1}{3}(1-1) = 0$

sp^2-Hybridisierung

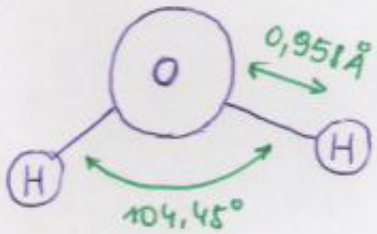
(ALLE IN EINER EBENE)

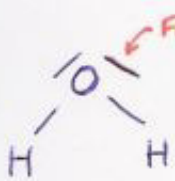
Graphit

(11)

WASSERMOLEKÜL wikipedia

wiki:





DIE WASSERSTOFFATOME UND DIE FREIEN ELEKTRONENPAARE SIND IN DIE ECKEN EINES GEDACHTEN TETRAEDERS

ES VERBINDET SICH EIN: (PRO WASSERSTOFF)

1-S-ORBITAL (WASSERSTOFF)
sp^3-HYBRIDORBITAL (SAUERSTOFF) } 2 σ-BINDUNGEN

↳ FREIE ELEKTRONENPAARE BEFINDEN SICH IN AO.
DIE ELEKTRONENPAARE FÜR DIE O-H-BINDUNG IN DEN MO.

FOLIEN:

DIE sp^2 HYBRIDISIERUNG, HAT DIE FORM: $\Psi = 0{,}45\,s + 0{,}89\,p$

⇓

ELEKTRONISCHE KONFIGURATION FÜR SAUERSTOFF:

$1s^2, 2s^{1.6}, 2p^{4.4}$

MAN BENÖTIGT HIER WENIGER AKTIVIERUNGSENERGIE FÜR DIE HYBRIDISIERUNG ALS BEI Sp-HYBRIDISIERUNG.
WIRD DURCH DIE ENTSTEHUNG DER BEIDEN STARKEN BINDUNGEN MEHR ALS ZURÜCK GEWONNEN (KNALLGASREAKTION)

↓ EXPLOSIONSARTIGE REAKTION „VERBRENNUNG"

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

wikipedia

DABEI:

$H_2 \xrightarrow{\text{ENERGIE}} \cdot H + H\cdot$

$H\cdot + O_2 \rightarrow \cdot OH + O\cdot$

$O\cdot + H_2 \rightarrow \cdot OH + H\cdot$

$\cdot OH + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot$

WASSER

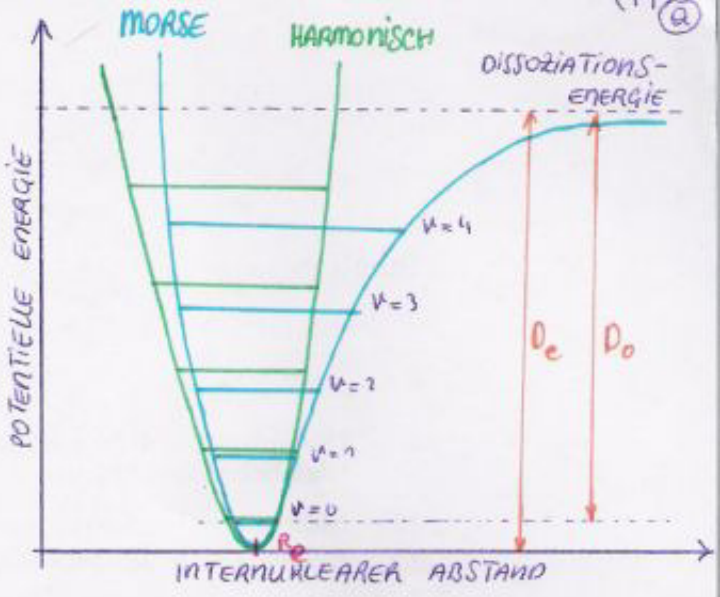
MORSEPOTENTIAL:

= EMPIRISCHE FORM, DIE POTENTIAL VON MOLEKÜL BESCHREIBT

DIE PARAMETER R_e, D_e, β HÄNGEN VOM MOLEKÜL AB.

ES GILT: $V_{POT} = D_e\left(1 - e^{-\beta(R-R_e)}\right)^2$

- D_e: TIEFE DER POTENTIALMULDE
- β: MAß FÜR DIE KRÜMMUNG um R_e
- R_e: GLEICHGEWICHTSABSTAND, HIER MORSEPOT. ALS PARABEL ANGENÄHERT.



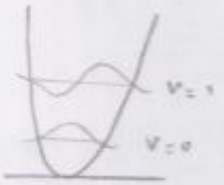
EINSCHUB: BORN-OPPENHEIMER NÄHERUNG

BEWEGUNG DER ELEKTRONEN KANN VON DER BEWEGUNG DER KERNE IN EINEM MOLEKÜL SEPARIERT WERDEN: $\Psi_{molekül} = \Psi_{elektr} \cdot \Psi_{kern}$

DA $m_{kern} \gg m_e$ UND DADURCH $v_{kern} \ll v_e$.

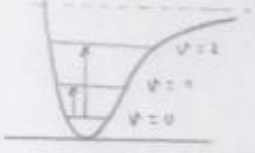
KONSEQUENZEN:
- KERNE KÖNNEN ALS RUHEND ANGESEHEN WERDEN (AUF ZEITSKALA FÜR ELEKTRONISCHE ÜBERGÄNGE)
- KERNBEW KÖNNEN IN EFF. POTENTIAL UND SOMIT IM ZEIT. MITTEL DER e^--BEW. BETRACHTET WERDEN
- GESAMTENERGIE $E_{TOTAL} = E_{electronic} + E_{rot} + E_{vib}$

SCHWINGUNGEN 2-ATOMIGER MOLEKÜLE: HARMONISCHE NÄHERUNG



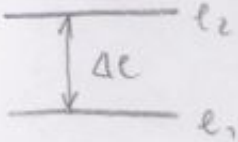
- GILT NUR FÜR NIEDERE ENERGIEN
- ENERGIENIVEAUS: $E_n = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right)$
- NULLPKTS-ENERGIE: $E = \frac{\hbar\omega}{2}$ UND $\Delta E = \hbar\omega$ ... KONSTANT; $\Delta v = \pm 1$

ANHARMONISCHES POTENTIAL FÜR MOLEKULARE SCHWINGUNGEN: $V(v) = D_e\left(1 - e^{-\beta(R-R_e)}\right)^2$



- $E_{vib} = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^2\omega^2}{4D}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_0 x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$
- $\Delta E = \hbar\omega_0\left[1 - \frac{\hbar\omega_0}{2D}(v+1)\right]$ ... NICHT MEHR KONSTANT
- $\Delta v = \pm 1; \pm 2; \pm 3$ ... AUCH SCHWINGUNGEN HÖHERER ORDN. DIREKT ANREGBAR.

BESETZUNG DER ENERGIENIVEAUS:



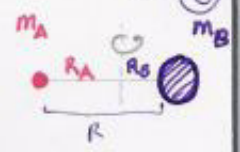
OHNE ENTARTUNG: $\frac{n_1}{n_2} = \frac{e^{-\epsilon_1/kT}}{e^{-\epsilon_2/kT}} = e^{-\Delta\epsilon/kT}$

MIT ENTARTUNG: $\frac{n_1}{n_2} = \frac{e^{-\epsilon_1/kT} \cdot g_1}{e^{-\epsilon_2/kT} \cdot g_2} = \frac{g_1}{g_2} \cdot e^{-\Delta\epsilon/kT}$

g_2: ENTARTUNGSGRAD DES ZUSTANDES

ROTATION 2-ATOMIGER MOLEKÜLE : STARRER ROTOR

$$\Delta E_{rot} = \frac{(J+1)\hbar^2}{mR^2}$$



ZUSATZ → AUS BORN-OPPENHEIMER NÄHERUNG

DA BEW. DER KERNE WESENTL. LANGSAMER ALS DIE DER e^- ; D.H e^- FOLGT KERN SOFORT

⇓

VERNACHLÄSSIGEN DES TRÄGHEITSMOMENT

$$\nu = \frac{\Delta E_{rot}}{\hbar} = \frac{(J+1)\hbar^2}{\hbar^2 2\pi mR^2}$$

$$\nu = \frac{\hbar}{4\pi c\, mR^2} \cdot c \cdot (J+1) \cdot 2$$

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{\vec{J}^2}{2I}$$

$$E_{rot} = \frac{1}{2}\frac{J(J+1)\hbar^2}{mR^2}$$

$$I = m_A R_A^2 + m_B \cdot R_B^2 = mR^2$$

$$m = m_{red} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

$$J = I(I+1)\hbar^2$$

⇓ ?

ROTATIONSZUSTÄNDE SIND (2J+1) - FACH ENTARTET

$$\frac{n_j}{n_0} = \frac{(2j+1)\, e^{-B\cdot j(j+1)\cdot \frac{1}{kT}}}{(2\cdot 0+1)\, e^{-B\cdot 0(j+1)\cdot \frac{1}{kT}}} = (2J+1)\, e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}$$

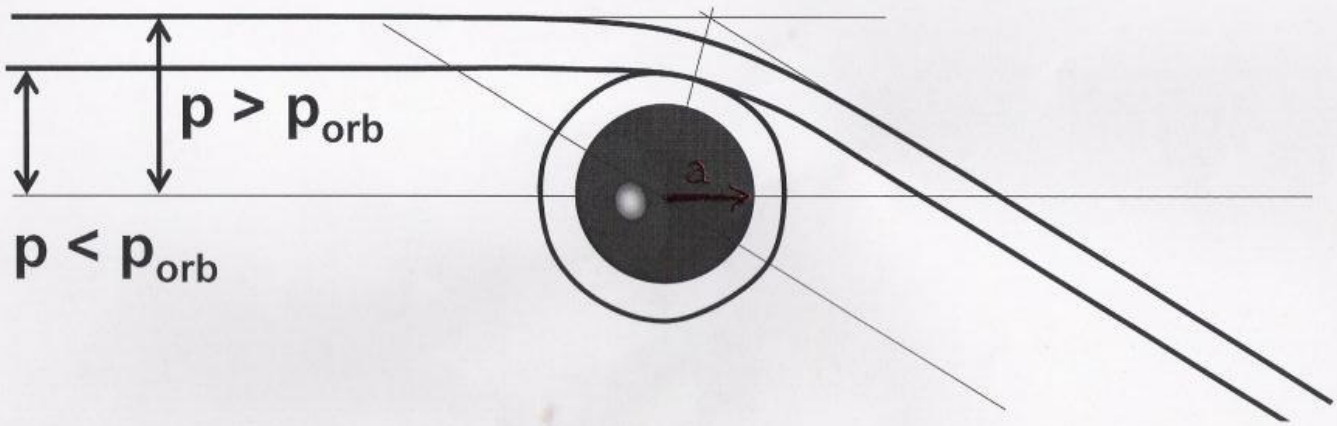
Stöße von Ionen mit Molekülen

$$V(r) = -\tfrac{1}{2}\alpha \cdot \frac{e^2}{r^4}$$

α ist die Polarisierbarkeit des neutralen Targets

gilt für r>a (hard sphere radius); für r<a geht V→∞

Weiters muss die Geschwindigkeit des Ions kleiner sein als die Orbitalgeschwindigkeit der Elektronen des Targets – für H bedeutet dies etwa ein E_{max} von 5keV.



STÖßE VON IONEN MIT MOLEKÜLEN:

$$V_{eff} = V(r) + p^2 \cdot \frac{E}{r^2}$$

$p^2 \cdot \frac{E}{r^2}$ BETRAG AUFGRUND DER ZENTRALKRAFT

E... KINETISCHE ENERGIE DER RELATIVEN BEWEGUNG

BEDINGUNG FÜR ORBITING:

RADIALE GESCHWINDIGKEIT $u(x)$ VERSCHWINDET UND $V_{eff}(x)$ WIRD GLEICHZEITIG MAXIMAL.

$$u(x) = \sqrt{\frac{2}{m}\left(E - V_{eff}(x)\right)} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad E - V_{eff} = 0$$

$$E = -\frac{1}{2}\alpha \cdot e^2 \cdot x^{-4} + p_c E \cdot x^{-2}$$

mit $\frac{dV_{eff}(x)}{dr} \stackrel{!}{=} 0$:

$$\frac{d}{dr}(E) = \frac{d}{dr}\left(-\frac{1}{2}\alpha \cdot e^2 \cdot x^{-4} + p_c \cdot E \cdot x^{-2}\right) \stackrel{!}{=} 0$$

$$2\alpha \cdot e^2 \cdot x^{-5} - 2 p_c E \cdot x^{-3} = 0$$

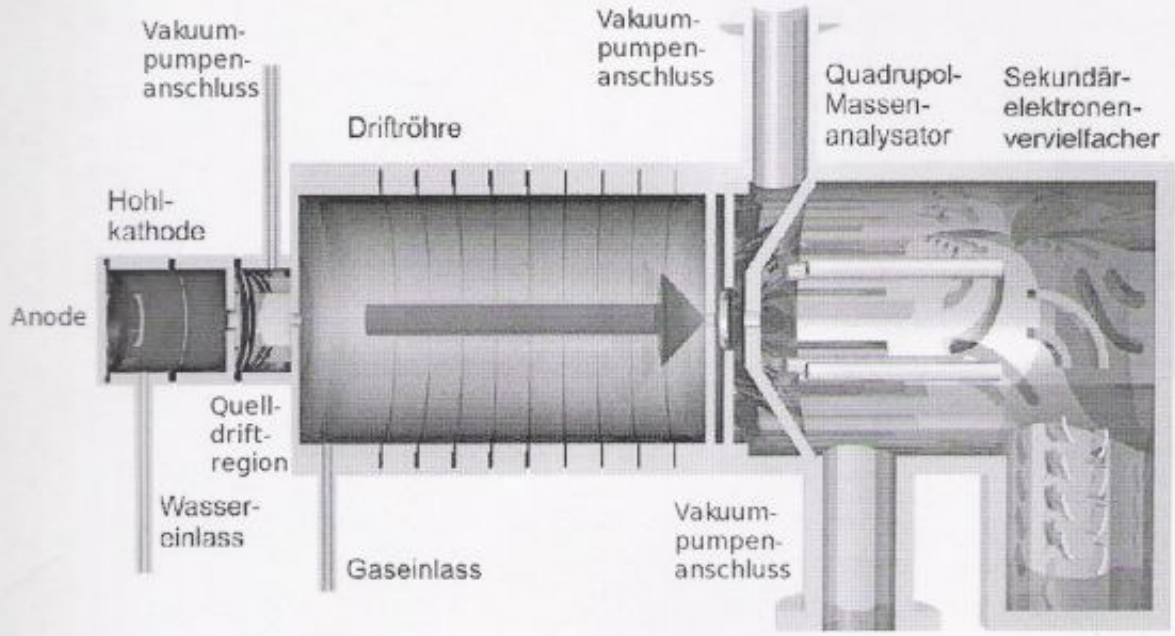
$$p_c = \sqrt[4]{\frac{3\alpha e^2}{2E}}$$

STOßPARAMETER FÜR ORBITING

$Q_{or} = p_c^2 \cdot \pi$ ... ORBITING-QUERSCHNITT.

PTR-MS; PROTONEN-TRANSFER-REAKTIONS-MASSEN SPEKTROMETER

(ZUSAMMENFASSUNG FPI)



I.) IN HOHLKATHODE (VAKUUM) WIRD WASSERDAMPF MIT e^- BESCHOSSEN
└ BESCHL. DURCH E-FELD.

REAKTIONEN:
$$e^- + H_2O \rightarrow H_2O^+ + 2e^-$$
$$e^- + H_2O \rightarrow H_2^+ + O + 2e^-$$
$$e^- + H^2O \rightarrow H^+ + OH + 2e^-$$
$$e^- + H^2O \rightarrow O^+ + H_2 + 2e^-$$

II.) DIE IONEN WERDEN IN QUELLDRIFTREGION BESCHLEUNIGT UND REAGIEREN MIT UMGEBENEM WASSERDAMPF. ZU 99,5% ENTSTEHEN H_3O^+.

III.) IN DRIFTRÖHRE; REAGIERT H_3O^+ MIT DEN ORGANISCHEN MOLEKÜLEN DER PROBE.

$$H_3O^+ + R \rightarrow RH^+ + H_2O$$

└ IN GASFORM IN DER DRIFTRÖHRE

┌ WASSER, 7,2eV

VORRAUSSETZUNG; GASKOMPONENTE R HAT EINE HÖHERE PROTONENAFFINITÄT
└ BINDUNGSENERGIE VON p AN R.

D.H. ENERGIE WIRD FREI.

VORTEIL:
- H_3O^+ HABEN GERINGE GESCHWINDIGKEIT → FAST KEINE TEILSTÜCKE
- ONLINE MESSUNGEN.
- ANSPRECHZEIT ~0,5 SEC
- DETEKTIONSLIMIT ~10 ppT
- LINEARITÄT ÜBER 5 GRÖßENORDNUNGEN
- ABSOLUTE MESSUNG - KEINE KALIBRIERUNG.

MOLEKÜLSYNTHESE IN INTERSTELLAREN WOLKEN:

WW ZWISCHEN ZWEI NEUTRALEN TEILCHEN (r^{-6}) IST WESENTLICH KLEINER ALS ZW. EINEM GELADENEN UND NEUTRALEM (r^{-4}) ODER ZW. ZWEI GELADENEN (r^{-1})

PROBLEM: DICHTEN SIND EXTREM KLEIN ⇝ RIESIGE FREIE WEGLÄNGE.

⇓

STOßKOMPLEXE MÜSSEN SEHR LANGLEBIG SEIN UM STABILE PRODUKTE ZU SCHAFFEN.

ISM: ~ 1% DER GALAXIENMASSE

- ES WURDEN CA. 100 MOLEKÜLE ENTDECKT
  - z.B.: H_3^+, N_2O, NH^3, H^3O^+, NCOOH, CH_3COOH
  - DURCH SPEKTROSKOPIE (ABSORPTION)
    - LICHT VON STERN DURCH WOLKE WIRD TEILWEISE ABSORBIERT.

SPEZIELL C^{60}; WURDE IN KRATER GEFUNDEN.

NACHWEIS: IN FULLERENEN KÖNNEN ANDERE ATOME EINGESCHLOSSEN SEIN. (z.B. He) ↦ $d \approx 700pm$

AUF DER ERDE IST He NICHT HALTBAR (WIRD DURCH SONNENWIND WEGGETRAGEN)

ES ENTSTEHT DURCH α-STRAHLUNG, ${}^{A}_{m}X \rightarrow {}^{A-4}_{m-2}X + {}^{4}_{2}He + \Delta E$

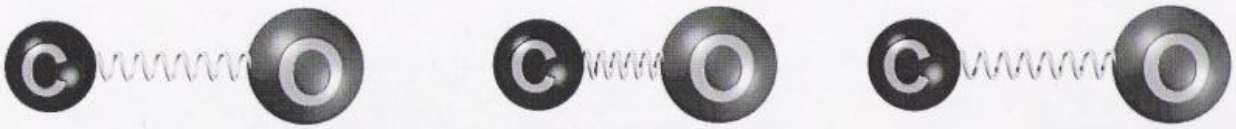
Im C^{60} IST He^3 EINGESCHLOSSEN; IM WELTALL ZU GLEICHEN TEILEN VORHANDEN WIE He^4

⇓

DIESES FULLEREN KOMMT AUS WELTALL.

SPHÄRISCHE MOLEKÜLE AUS KOHLENSTOFF ATOMEN.

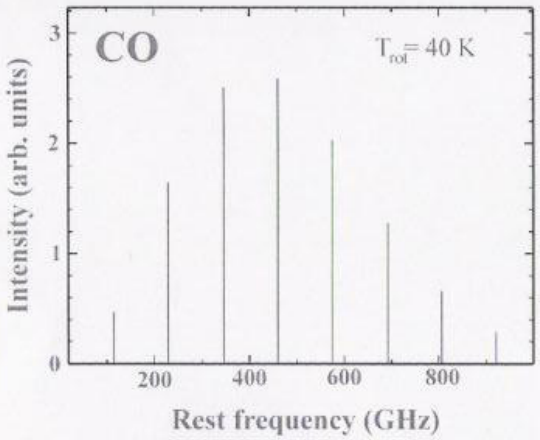
Nachweis von Molekülen

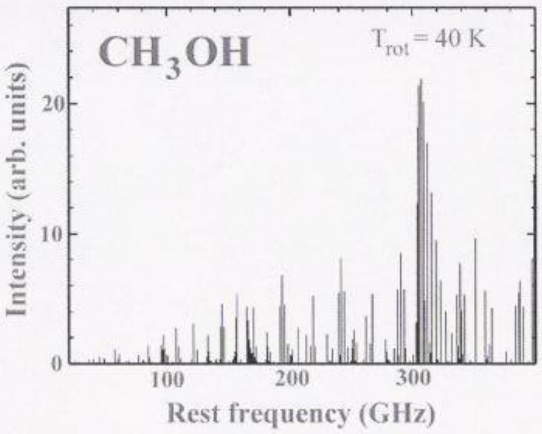


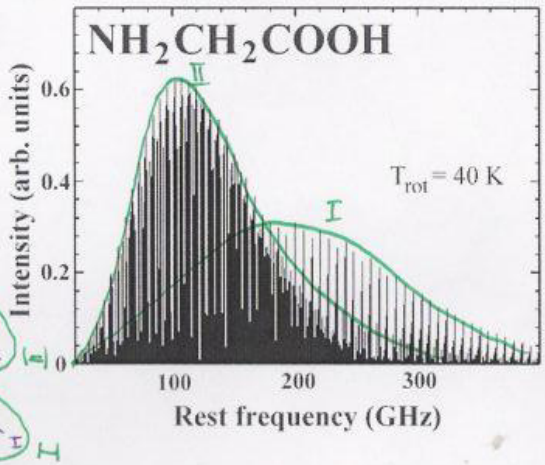
electronic	vibration	rotation
10 eV	0.1 -1 eV	0.1 - 10 meV
10^5 K	10^2 - 10^4 K	1 - 100 K
UV- vis	infrared	mm - wavelength

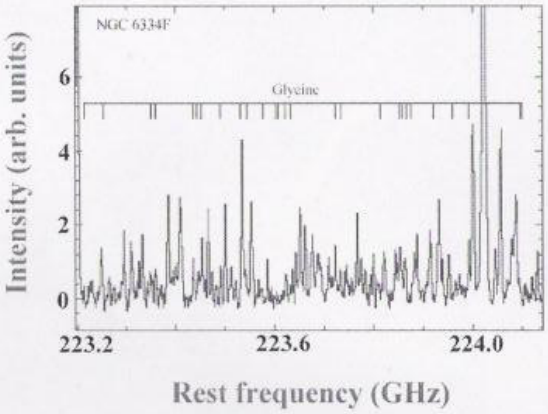
H_2: rotations practically not observable (low mass → high rotational energies – 500K, no electric dipole moment)

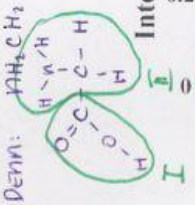
Rotational spectra











ABER BEI MOLEKÜLEN NUR SEHR SCHWER NACHZUWEISEN!
DENN: NH_2CH_2COOH ... 10 ATOME; 24 EIGENSCHWINGUNGEN.
↳ AUS $3n-6$
MAN KENNT „GRUPPEN" EAKETTEN

ION MOLECULE REAKTIONS:

- BINARY REACTION $A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$
- RADIATIV ASSOCIATION REACTION $A^+ + B \rightarrow A^+B + h\cdot\nu$
- DISSOCIATIVE RECOMBINATION $AB^+ + e \rightarrow A + B$

FREIE ELEKTRONENANLAGERUNG

durch wahl der Energie können ganz bestimmte Bindungen gebrochen werden. Hingegen beim „Heizen" geht immer die schwächste kaputt.

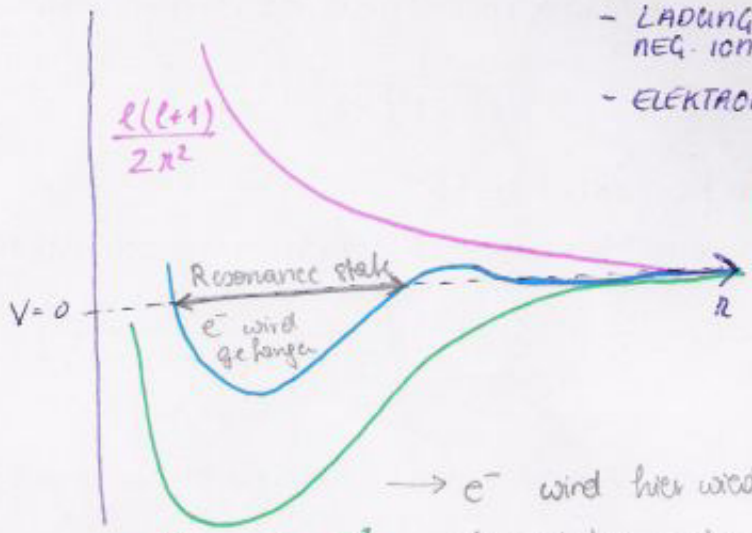
(i) DIREKTE STREUUNG

(ii) RESONANTE STREUUNG
BILDUNG EINES TNI
TEMPORÄRES NEGATIVES ION

⇓

es entstehen RESONANZEN
„quasigebundene Zustände im Kontinuum"

- langlebige metastabile Zustände, bei denen das e^- temporär gefangen ist.
- Zerfall durch Autoionisation (strahlungslos)
- Position (E_r) und Breite ($\Gamma \propto \hbar/\tau$)
- Es gibt 3 verschiedene Arten:
  - STOß ZWEIER NEUTRALER ATOME ↳ POS. & NEG. ION ENTSTEHT
  - LADUNGSTRANSFER BEI STOß VON NEG. ION MIT NEUTRALEM
  - ELEKTRONENEINFANG



$V_{eff} = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}$
Effektives Potential
(Addition beider Kurven)

$V(r) = -\frac{1}{2}\alpha\frac{e^2}{r^4}$

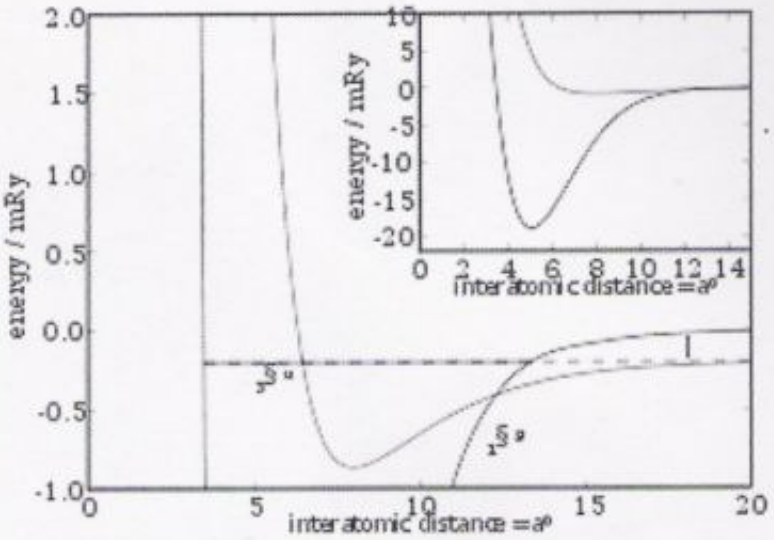
→ e^- wird hier wieder raustunneln da relativ niederes Potential

22 a

Feshbach-Resonanz

Eine **Feshbach-Resonanz** ist ein Effekt aus der physikalischen Streutheorie. Sie tritt auf, wenn sich ein gebundener Zustand (Molekülzustand) zwischen zwei Atomen in einem Streupotential befindet, das energetisch nur wenig oberhalb der Energiesumme der einlaufenden Teilchen liegt. In diesem Falle können die beiden Atome diesen gebundenen Zustand einnehmen. Infolgedessen „spüren" sie das Potential für längere Zeit und die Änderung ihrer Wellenfunktion nimmt zu. Dadurch ändert sich die Streulänge des Systems.

Streupotentiale:
Das rote Potential (Triplet) ist nach unten verschoben, zum Beispiel mit Hilfe eines Magnetfeldes, und die Dissoziationsenergie stimmt mit dem gebundenen Zustand im blauen Potential (Singulett) überein. Das kleine Bild gibt eine Übersicht. (Die Verschiebung und die Bindungsenergieen sind hier stark übertrieben dargestellt, die Potentiale dagegen korrekt)



Feshbach-Resonanzen können künstlich herbeigeführt werden. Die Streulängen lassen sich beliebig ändern.

> **magn. Feshbach-Resonanz** → Zeeman-Effektes, um Streupotentiale gegeneinander auf Resonanz zu bringen.
> **optischen Feshbach-Resonanz** → Koppelung der Atome mit dem Molekülzustand, indem man Laserlicht mit dem exakten Energieabstand einstrahlt.

Es können so Moleküle erstellt werden.

Ultrakalte Atome und Moleküle [Bearbeiten]

Die wichtigsten Anwendungen der Feshbach-Resonanz dürften im Bereich der ultrakalten Atome liegen (10^{-7} Kelvin und weniger). Sie führt insbesondere bei Bosonen zu starken Verlusten, da sich beim Durchstimmen der Magnetfelder die Streulänge plötzlich ändert, die Atome dadurch stoßen können und man durch Stoßprozesse die Atome aus der Falle verliert.

Bei Fermionen wird genau dies begrüßt: Die Feshbach-Resonanz ermöglicht nicht nur eine Wechselwirkung, sondern sogar eine, die sich wie oben beschrieben nach Belieben verändern lässt. Mit Fermionen konnte man daher auch erstmalig, wie oben erwähnt, gezielt Moleküle erzeugen. Da diese wiederum als Fermionenpaare Bosonen darstellen, konnte man diese in Form eines Bose-Einstein-Kondensates (in der Fachliteratur: BEC) kondensieren.

FESHBACH RESONANCEN:

ELEKTRON REGT TARGET AN UND WIRD GEFANGEN:

- meist langlebiger als SHAPE Resonanzen $T \sim 0{,}01 - 0{,}1\,eV$
- Für alle Drehimpulse möglich
- Target kann nicht als eingefroren betrachtet werden
- oftmals elektronische Anregung
- bietet Möglichkeit für eine direkte dissoziative Rekombination

Bsp: NUCLEAR EXCITED RESONANCE

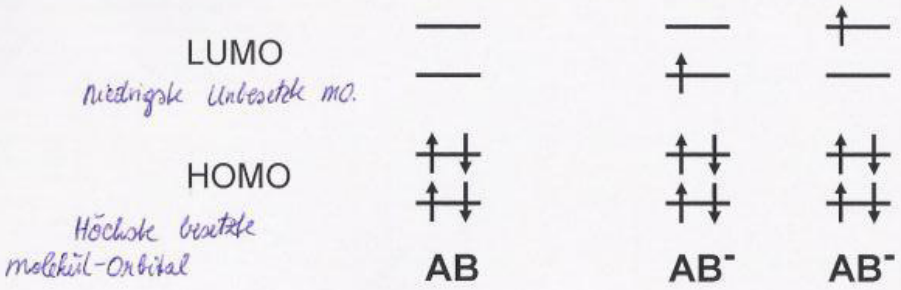
- sehr langlebig & schmal
- bei kleinen Energien wichtig
- bei positiv geladenen Targets immer möglich
- Born Oppenheimer Näherung darf nicht benützt werden
- führt sehr oft zu Schwingungsanregung

1 Teilchen Resonance

└ geht in unbesetzte Zustände

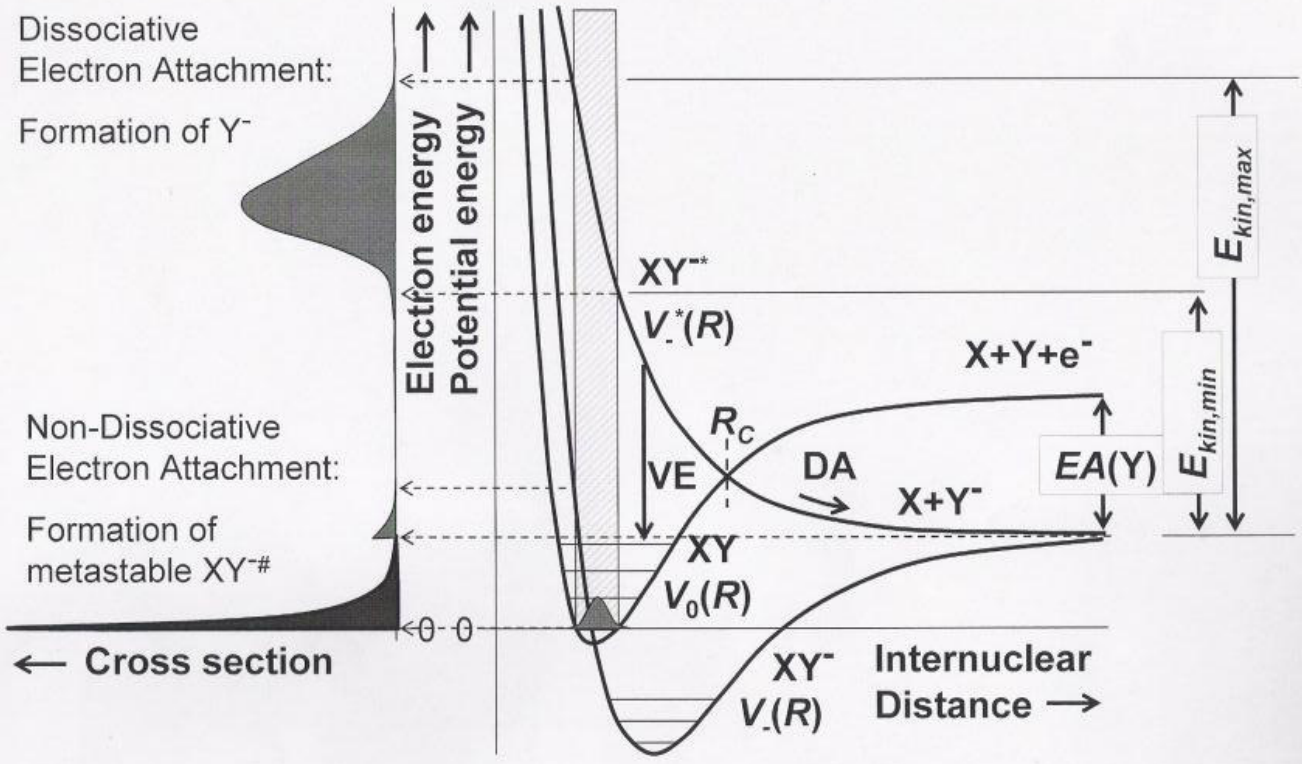
1 particle resonance (1p)

↑ captured electron



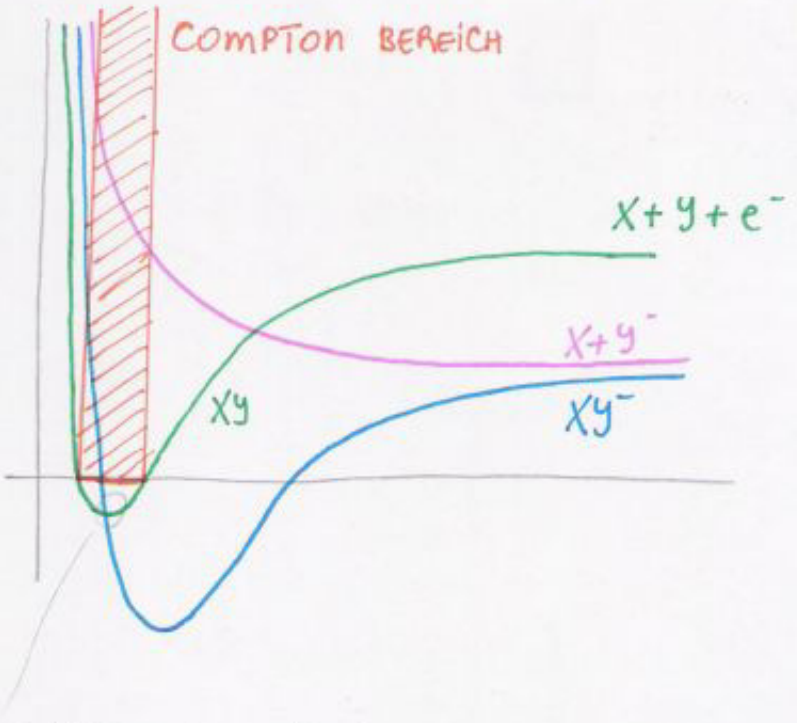
2 particle 1 hole resonance (2p-1h)

Freie Elektronenanlagerung



FREIE ELEKTRONENANLAGERUNG

MOLEKÜL MIT MORSEPOTENTIAL



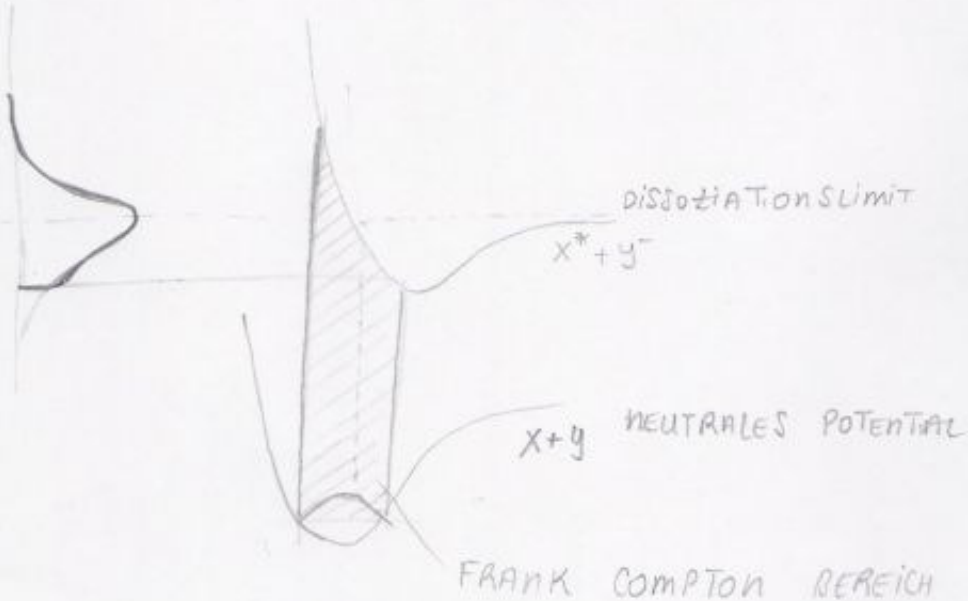
BINDENDES

KREUZUNG; WENN e^- MIT E=0 HIER REINKOMMT ↝ e^- WIRD ANGELAGERT

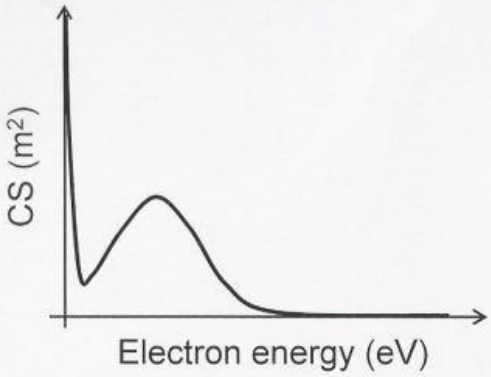
KANN MIT e^- ANREGUNG DAS MOLEKÜL ANREGEN

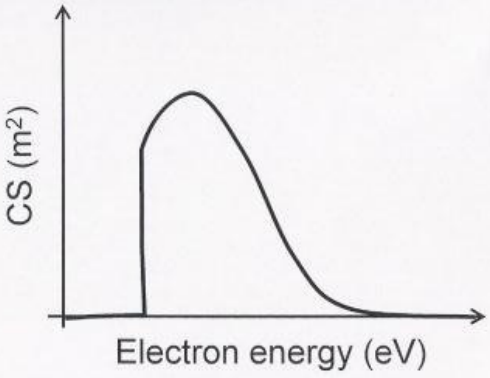
↳ SCHWÄCHT DIE BINDUNGSENERGIE → LÄUFT RUNTER (BIS R_c)

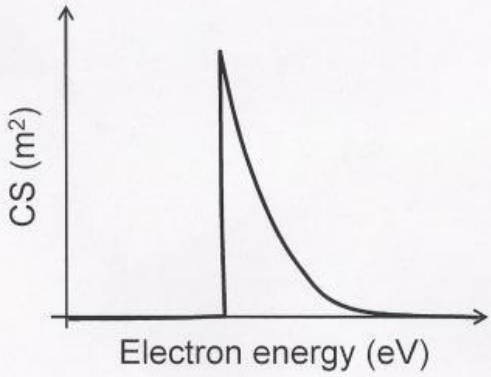
↓ KANN DANN WIEDER ZERFALLEN IN HOCHANGEREGTEN ZUSTAND

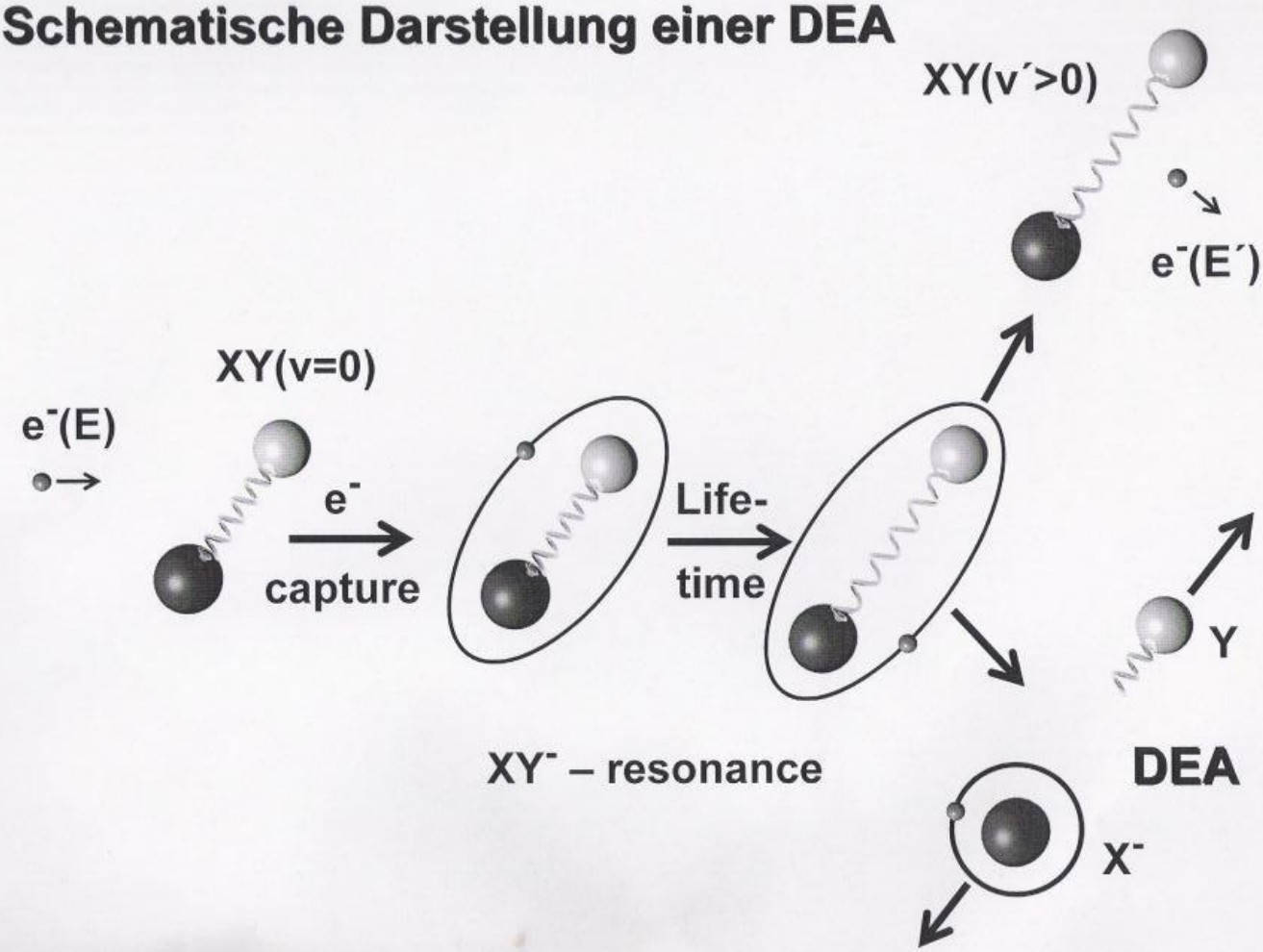


Wie sehen die Potentialkurven für folgende Querschnitte aus?







Welche Temperatureffekte sind bei DEA zu möglich?

Schematische Darstellung einer DEA