Masterstudium Physik: forschungsbasierte Lehre

- 4 Schwerpunkte: Quantenphysik
 - Ionen-, Plasma- und Angewandte Physik
 - Astro- und Teilchenphysik
 - Computational Physics

Basierend auf den 3 Säulen der Physik in Innsbruck:

- Quantenphysik
- Ionen- und Plasmaphysik / Angewandte Physik
- Astro- und Teilchenphysik

Dazu gibt es 3 Pflichtvorlesungen zu Grundkonzepten der Forschung

- GKdF Quantenphysik
- GKdF Ionen-, Plasma- und Angewandte Physik
- GKdF Astro- und Teilchenphysik



Teil A: Ionenphysik

Roland Wester

Teil B: Plasmaphysik

Alexander Kendl

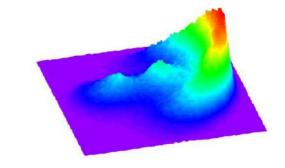
Teil C: Angewandte Physik

Clemens Zierhofer

- VO3, 4 ECTS, Freitags 9:00 c.t. Uhr in HS B
- Pflichtvorlesung im 1. Semester Masterstudium, bzw. Wahlfach III. Studienabschnitt Diplom.
- Zeiten: 9:15 11:45 Uhr mit Pause von 10:15 10:30 Uhr.
 15 Minuten reserviert für Fragen und Diskussion
- Prüfungsmodus: schriftliche Prüfung am Ende des dritten Teils

Teil A: Ionenphysik (R. Wester)

 Molekülphysik: Theorie der molekularen Bindung, Hybridisierung, Potentialdiagramme, Rotations-Schwingungsspektren



- Atomare und molekulare Stöße: Elastische und inelastische Stöße, Reaktionen, Ionen-Molekül-Reaktionen, Reaktionsmikroskope
- 3. Elektronenstreuung und Ionisationsmechanismen: Inelastische Streuung und Resonanzeffekte, Stoßionisation, Penning-Ionisation, Photoionisation, Elektronenanlagerung, Massenspektrometrie, Ionenfallen
- 4. Stoßprozesse in der Erdatmosphäre, in der Korona der Sonne und im interstellaren Raum, Molekülsynthese in interstellaren Wolken
- 5. Cluster und Nanoteilchen, Wechselwirkungen mit Oberflächen

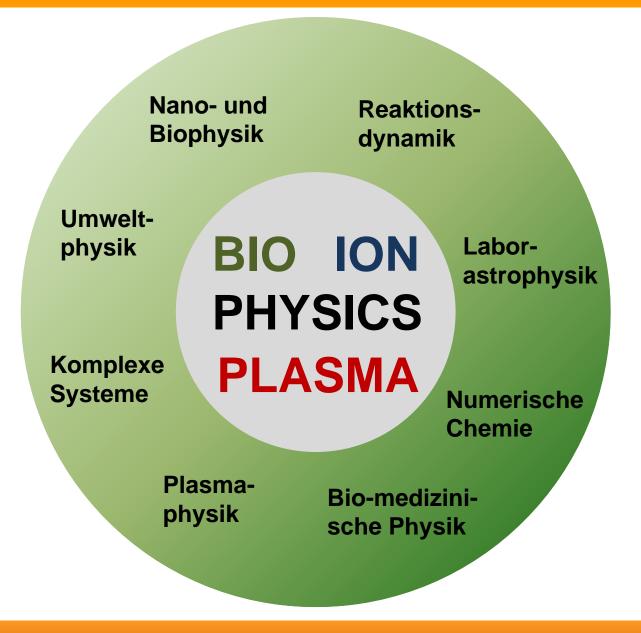
Teil B: Plasmaphysik (A. Kendl)

- 1. Einführung: Vorkommen, Erzeugung, Nutzen, Charakterisierung und Diagnostik von Plasmen ...
- 2. Theoretische Grundlagen:
 Grundkonzepte, Kinetische Theorie und MHD, numerische Simulation ...
- 3. Plasma als ein komplexes physikalisches System: Wellen, Instabilitäten, Chaos, Turbulenz, Strukturbildung
- 4. Hochtemperatur-Plasmaphysik und Fusionsforschung: Energiephysik, Fusion, Tokamaks, ITER, Modellierung, ...
- Niedertemperatur-Plasmen: technische und industrielle Anwendung, Beschichtung, Ätzen, Beleuchtung, Medizintechnik, ...

Teil C: Angewandte Physik (C. Zierhofer)

- 1. Zustandsraumbeschreibung allgemein
 - Def.: Zustandsraum, Trajektorien, etc.
 - Allgemeine Form der Zustandsdifferentialgleichungen
 - Allgemeine Lösung der Zustandsdifferentialgleichungen
 - 2 Methoden zur Berechnung von exp(At) mit A als quadratischer Matrix
- 2. Graphentheorie bei elektrischen Netzwerken
 - Def.: Graph, Eigenbaum, modifizierter Eigenbaum, Fundamentalschleife, Fundamentalschnittmenge, etc.
 - Systematisches Aufstellen der Zustandsdifferentialgleichungen
- 3. Anwendungsbeispiele zur Zustandsraumbeschreibung
 - Bereich "Biomedizinische Technik"
 - Hochfrequenzverstärker
 - Hochfrequenzübertragungsstrecken
 - Neuronen im externen eletrischen Feld
 - Bereich LC-Strukturen
 - LC-Resonator (Schwingungsmoden $\lambda = 1, 2, 3, ...$)
 - Moebius-Resonator (Schwingungsmoden λ = 1/2, 3/2, 5/2, ...)

Forschungsthemen in Ionenphysik, Plasmaphysik und Angewandter Physik



Forschungsthemen in Ionenphysik, Plasmaphysik und Angewandter Physik

Forschungsziele in Ionenphysik, Plasmaphysik und Angewandter Physik:

- Experimentelle und theoretische Untersuchungen,
- die zum grundlegenden physikalischen Verständnis der Erzeugung, der Eigenschaften und der Wechselwirkungen von einzelnen Ionen führen,
- bis hin zur genauen Beschreibung des kollektiven Verhaltens von Ionen und Elektronen in verschiedenen elektrischen und magnetischen Feldkonfigurationen
- unter selbstkonsistenter Berücksichtigung aller wesentlichen Aspekte und Komponenten
 - (wie materielle Begrenzungen, äußere Schaltkreise, Stromprofile, stoß- und fluktuationsbedingte Transportphänomene, Reaktionskinetik, Plasmaheizung, magnetohydrodynamische Aktivitäten).
- in enger Zusammenarbeit von Theorie, Experiment und Simulation.

Forschungsthemen in Ionenphysik, Plasmaphysik und Angewandter Physik

Arbeitsgruppen am Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik (mit Möglichkeit zur Diplom- / Masterarbeit):

- Molekulare Systeme (R. Wester)
- Nano- und Biophysik (P. Scheier, S. Denifl)
- Ionen-Molekül-Reaktionen und Umweltphysik (A. Hansel, A. Wisthaler)
- Quantenchemie und Molekulardynamik (M. Probst)
- Komplexe Systeme (A. Kendl)
- Experimentelle Plasmaphysik (R. Schrittwieser)
- -Angewandte Physik (C. Zierhofer)

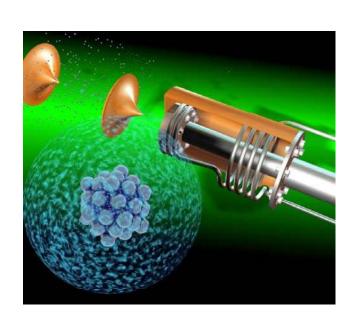
Webseiten der Arbeitsgruppen unter: www.uibk.ac.at/ionen-angewandte-physik/

AG Nano-Bio-Physik (P. Scheier, S. Denifl)

Biomoleküle, Cluster, Helium-Nanotröpfchen, Dissoziative Elektronenanlagerung,

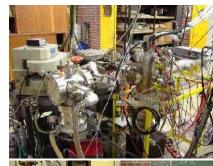
Ionierungs- und Wirkungsquerschnitte, Ionen-Oberflächen-Stöße (u.a. für

Fusionforschung)



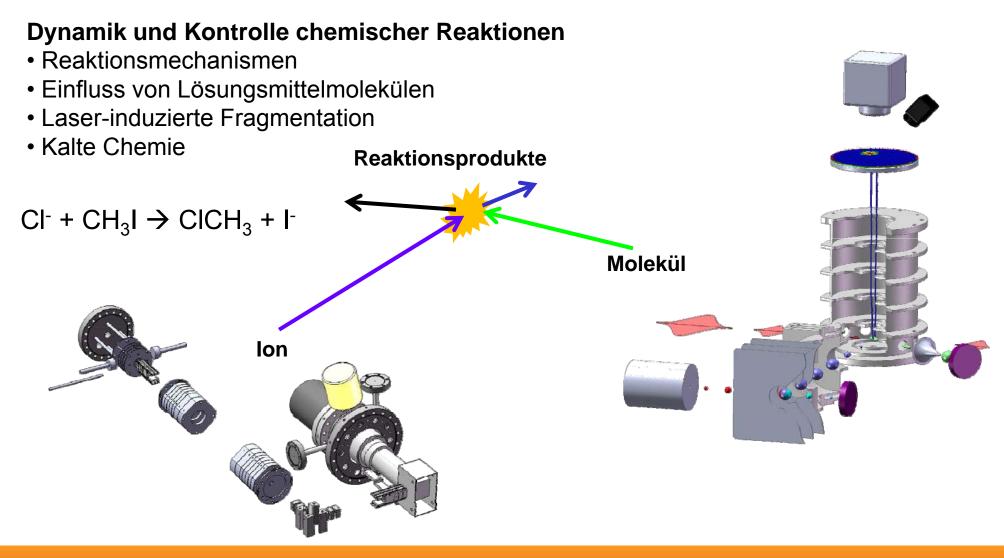








AG Molekulare Systeme (R. Wester)



AG Ionen-Molekülreaktionen und Umweltphysik (A. Hansel)

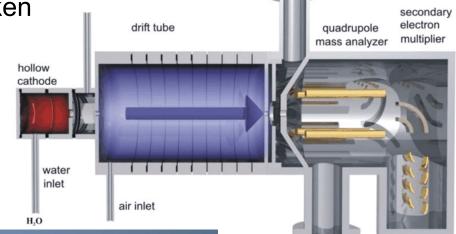
Umweltmessungen mit PTR-MS

(ProtonenTauschReaktions-MassenSpektrometrie)

Austausch Biosphäre und Atmosphäre



 $H_3O^+ + VOC \rightarrow$ $H_2O + VOC-H^+$







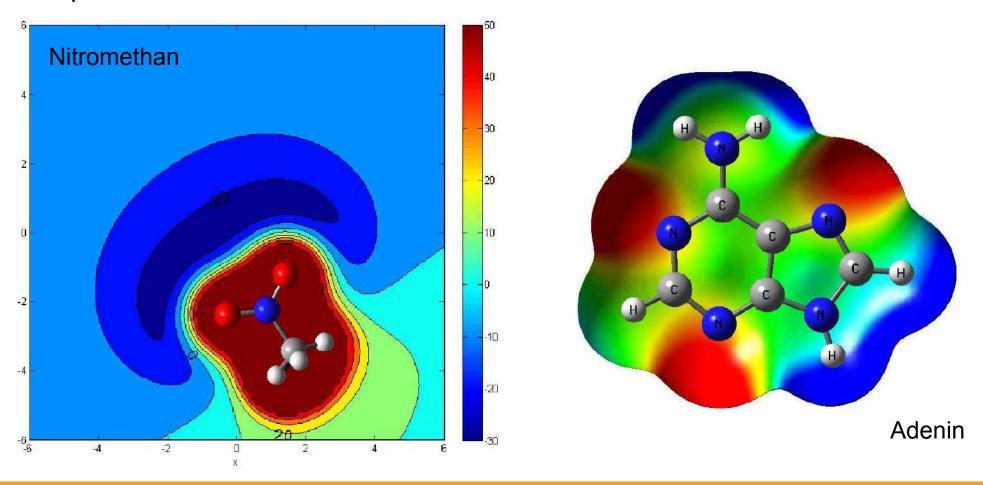






AG Quantenchemie und Molekulardynamik (M. Probst)

Theorie und numerische Simulation von molekulardynamischen und quantenchemischen Prozessen bei Ionen und Molekülen



AG Komplexe Systeme (A. Kendl)

Turbulenz in magnetisierten Plasmen

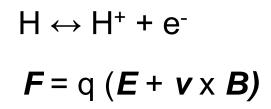
- Strukturbildung
- Transport von Materie

HPC & Extreme Computing:

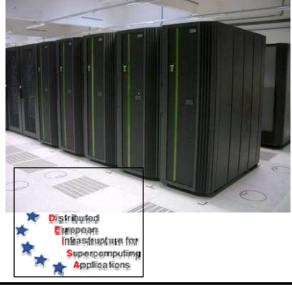
Numerical simulations of nonlinear dynamics, turbulence and structure formation

in high-temperature plasmas for fusion energy research

and general 2D complex systems with relevance to astro & space physics, weather & climate



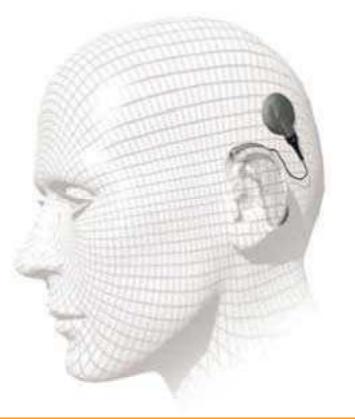




AG Hochfrequenztechnik und Signalverarbeitung (C. Zierhofer)

Signalverarbeitung bei Cochlear-Implantaten: Sprachumwandlung, Elektromagnetische Interferenz, Induktive Kopplung; Beschichtungen, u.a.

Spin-Off: MED-EL Medical Electronics (Innsbruck)







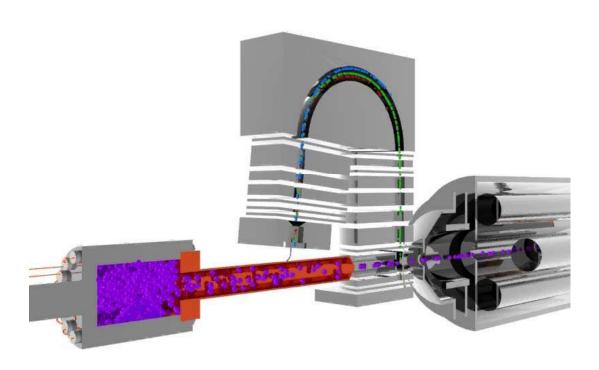
Zwei Beispiele

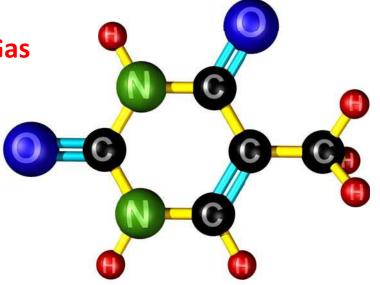
AG Nano- und Biophysik (P. Scheier)

DNA-Base Thymin unter Elektronenbeschuss

Kann bei Schädigung von DNA durch Strahlung auftreten

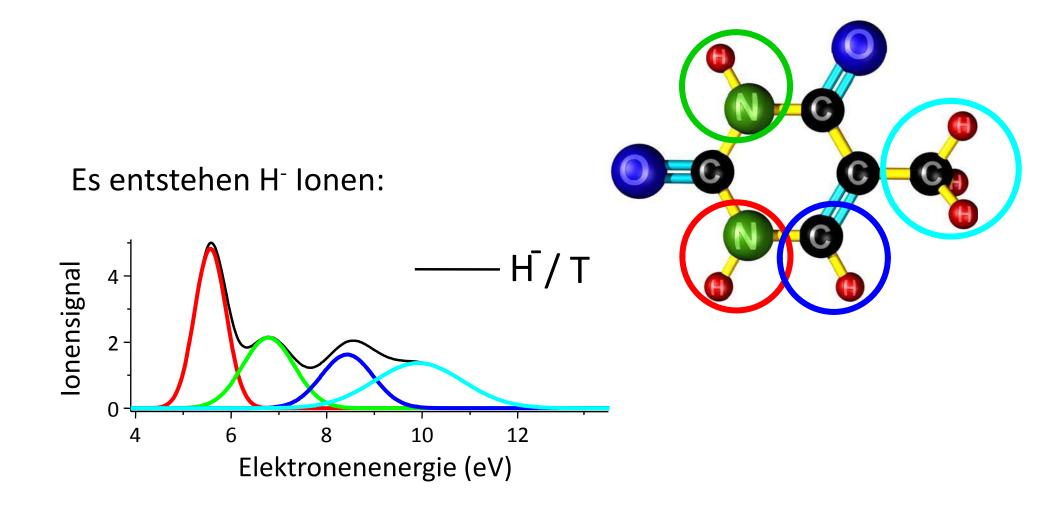
Schwierigkeit: Herstellung von Biomolekülen als Gas





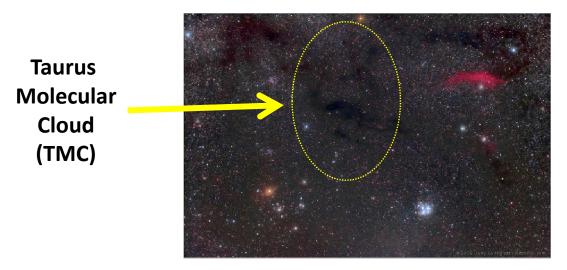
AG Nano- und Biophysik (P. Scheier)

DNA-Base Thymin unter Elektronenbeschuss



AG Molekulare Systeme (R. Wester)

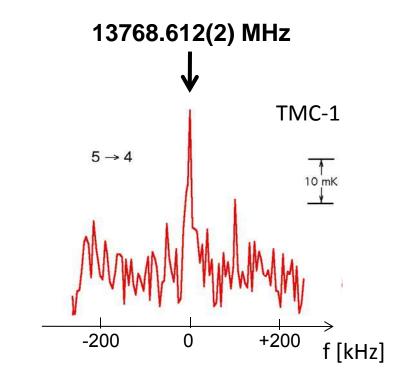
Kohlenstoff-Ionen im Interstellaren Raum



100m Radioteleskop, Virginia, USA



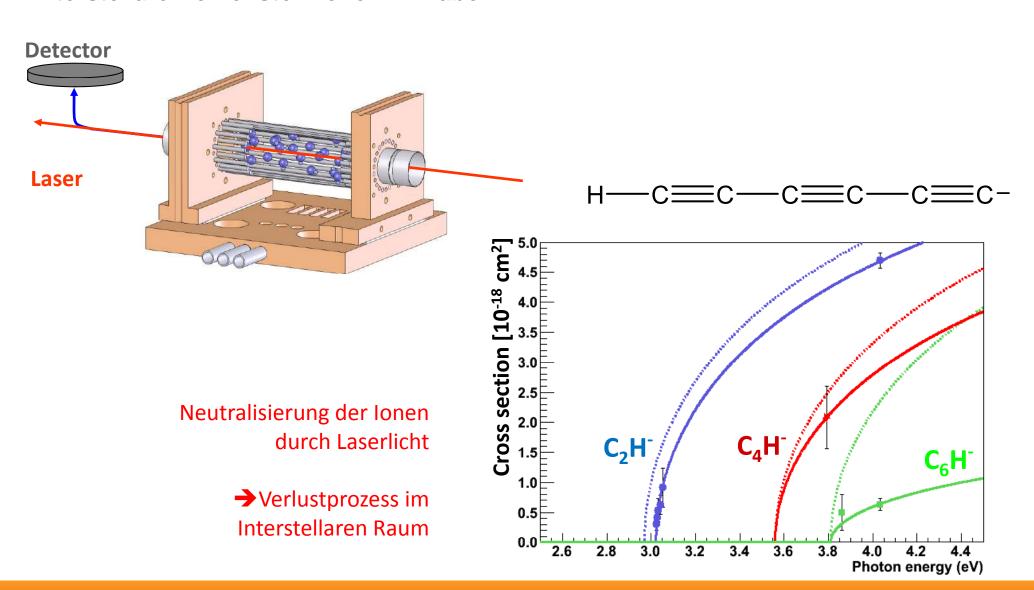




2006: C₆H⁻ in der Wolke TMC-1 im Sternbild Stier entdeckt

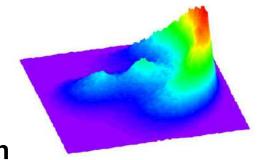
AG Molekulare Systeme (R. Wester)

Interstellare Kohlenstoff-Ionen im Labor



Teil A: Ionenphysik (R. Wester)

1. Molekülphysik: Theorie der molekularen Bindung, Hybridisierung, Potentialdiagramme, Rotations-Schwingungsspektren



- Atomare und molekulare Stöße: Elastische und inelastische Stöße, Reaktionen, Ionen-Molekül-Reaktionen, Reaktionsmikroskope
- 3. Elektronenstreuung und Ionisationsmechanismen: Inelastische Streuung und Resonanzeffekte, Stoßionisation, Penning-Ionisation, Photoionisation, Elektronenanlagerung, Massenspektrometrie, Ionenfallen
- 4. Stoßprozesse in der Erdatmosphäre, in der Korona der Sonne und im interstellaren Raum, Molekülsynthese in interstellaren Wolken
- 5. Cluster und Nanoteilchen, Wechselwirkungen mit Oberflächen

Born-Oppenheimer Näherung

1927 № 20

ANNALEN DER PHYSIK VIERTE FOLGE. BAND 84

1. Zur Quantentheorie der Molekeln; von M. Born und R. Oppenheimer

Es wird gezeigt, daß die bekannten Anteile der Terme einer Molekel, die der Energie der Elektronenbewegung, der Kernschwingungen und der Rotationen entsprechen, systematisch als die Glieder einer Potenzentwicklung nach der vierten Wurzel des Verhältnisses Elektronenmasse zu (mittlerer) Kernmasse gewonnen werden können. Das Verfahren liefert u. a. eine Gleichung für die Rotationen, die eine Verallgemeinerung des Ansatzes von Kramers und Pauli (Kreisel mit eingebautem Schwungrad) darstellt. Ferner ergibt sich eine Rechtfertigung der von Franck und Condon angestellten Betrachtungen über die Intensität von Bandenlinien. Die Verhältnisse werden am Beispiel der zweiatomigen Molekeln erläutert.

Atomare Einheiten: $h=e=m_e=a_0=1$

Born-Oppenheimer Näherung

Schrödinger-Gleichung für die Elektronen

$$[-\frac{1}{2}\sum_{i}\nabla_{i}^{2}+V(\vec{r}_{i},\vec{R}_{j})]\psi(\vec{r}_{i},\vec{R}_{j})=E(\vec{R}_{j})\psi(\vec{r}_{i},\vec{R}_{j})$$
Positionen der At

Coulomb-Potential zwischen allen Punktladungen

Positionen der Atomkerne sind Parameter für Elektronen-Wellenfunktionen und Energien

Schrödinger-Gleichung für die Atomkerne

$$[-\sum_{i} \frac{1}{2M_{j}} \nabla_{j}^{2} + E(\vec{R}_{j})] \Phi(\vec{R}_{j}) = E \Phi(\vec{R}_{j})$$

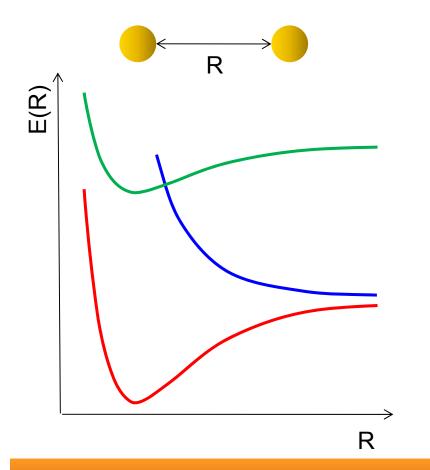
Eigenzustände des ganzen Moleküls

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \Phi(\vec{R}_j)$$

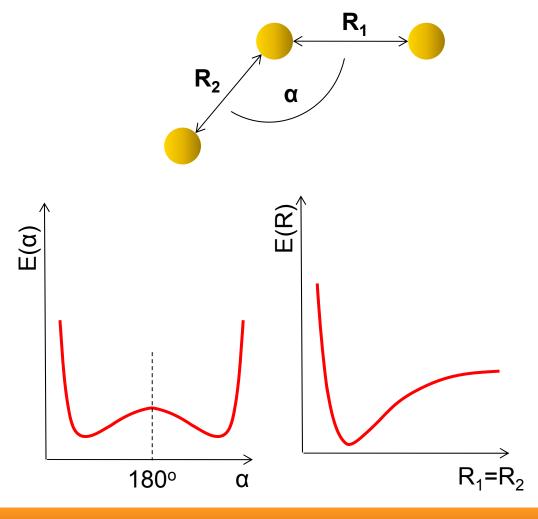
Elektronen-Eigenwerte liefern effektives Potential für die Atomkerne



Zwei-atomige Moleküle 1-dim. Kurve



Drei-atomige Moleküle 3-dim. Hyperfläche



Lösung der Schrödingergleichung für die Elektronen

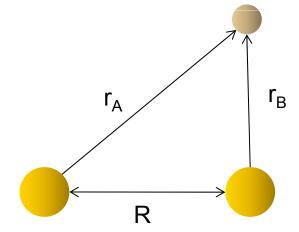
Weit verbreiteter Ansatz:

- Ein-Elektronen-Wellenfunktionen
- Lineare Kombination Atomarer Orbitale (LCAO)

Einfachster Fall: H_2^+ , HD^+ , $D_2^+ \rightarrow Nur$ ein Elektron, keine Elektron-Elektron-Wechselw.

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}$$

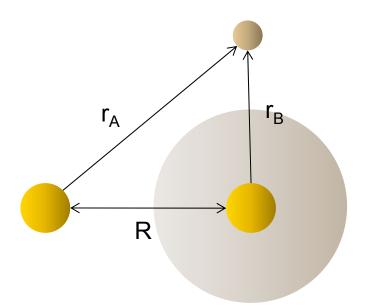
Atomare Einheiten: $h=e=m_e=a_0=1$

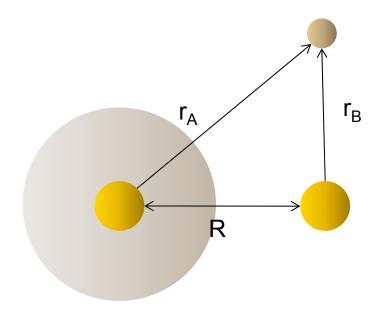


Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Elektronen

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}$$

Atomare Einheiten: $h=e=m_e=a_0=1$





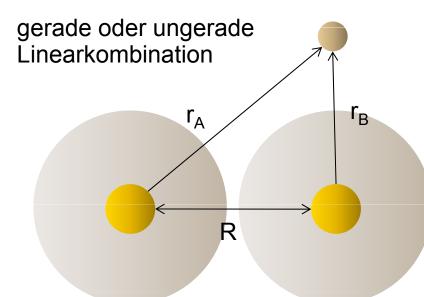
Lösung der Schrödingergleichung für die Elektronen

Ansatz:

$$\Phi(\vec{r}, R) \approx c_1 \psi_{1s}(\vec{r}_A) + c_2 \psi_{1s}(\vec{r}_B)$$
 $\psi_{1s}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$

Homonukleares Molekül - Punktsymmetrie

$$\Rightarrow c_1 = \pm c_2$$



Einsetzen in Schrödingergleichung:

$$E_{g,u} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}}$$

Coulomb-Integral

$$H_{AA} = \langle \psi_{1s}(r_A) | H | \psi_{1s}(r_A) \rangle$$

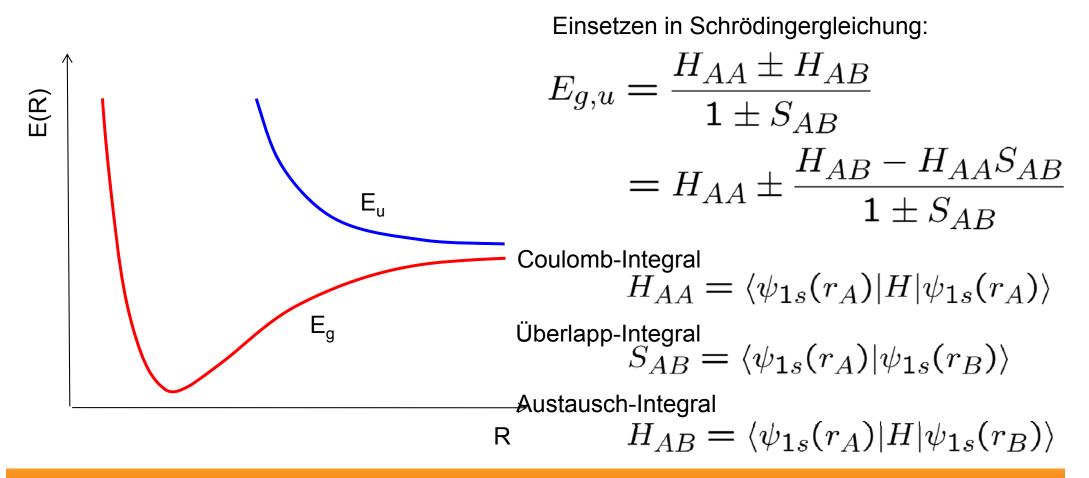
Überlapp-Integral

$$S_{AB} = \langle \psi_{1s}(r_A) | \psi_{1s}(r_B) \rangle$$

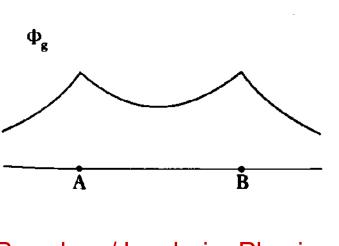
Austausch-Integral

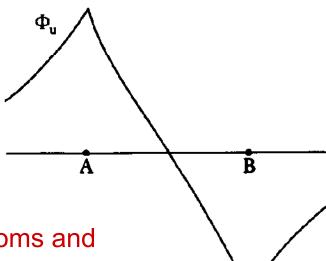
$$H_{AB} = \langle \psi_{1s}(r_A) | H | \psi_{1s}(r_B) \rangle$$

Lösung der Schrödingergleichung für die Elektronen

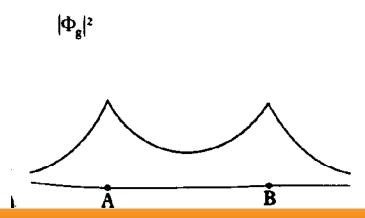


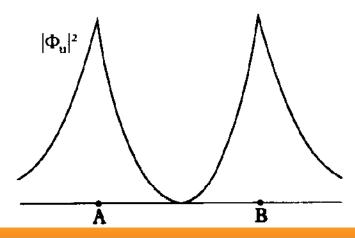
Wellenfunktionen von H₂⁺





aus: Brandsen/Joachain, Physics of Atoms and Molecules



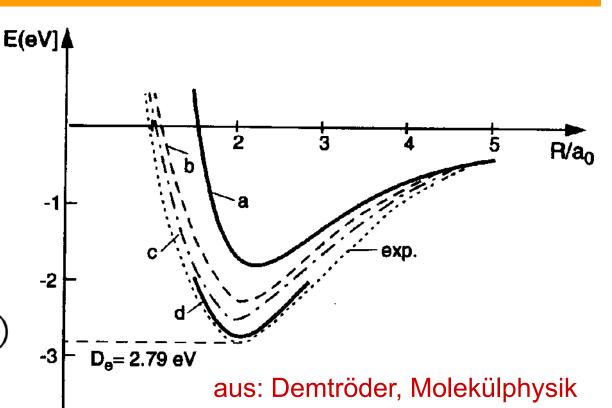


Potentialkurve von H₂⁺

"Bessere" Wellenfunktionen mit Optimierungs-Parametern:

$$\psi_{1s}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-\eta r}$$

$$\psi_{1s}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta r} (1 + \lambda z)$$



Wellenfunktion	$R_{\rm e}[a_0]$	D _e [eV]
Einfache LCAO	2,5	1,76
LCAO mit optimalem η	2,0	2,25
Berücksichtigung der Polarisation	2,0	2,65
Exake Berechnung	2,0	2,79

Mehrelektronen-Wellenfunktionen

Ansatz: Vernachlässige Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen

→ Produkt aus Einelektron-Wellenfunktionen löst Schrödingergleichung

$$\Psi(\vec{r}_i) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_3)... \qquad \psi_i(\vec{r}_i) = \phi_i(\vec{r}_i)\chi_i(i)$$
 Orts- und Spin-Anteil LCAO-Wellenfunktionen

Beachte: Elektronen sind Fermionen und werden durch antisymmetrische Wellenfunktion beschrieben. Produktansatz ist symmetrisch

Elektronen >

Abhilfe: Slater-Determinante

Teilchenaustausch entspricht Spaltentausch in der Determinante → Vorzeichenwechsel

Potentialkurven von H₂

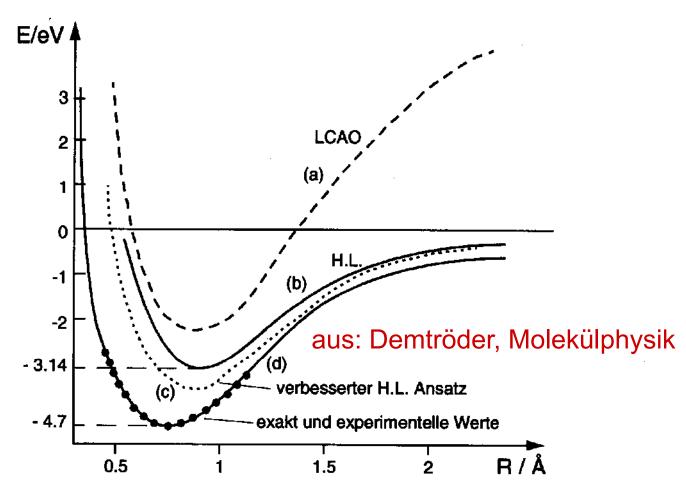


Abb. 2.32: Vergleich der verschiedenen Näherungen für die berechneten Potentialkurven des H_2 -Moleküls, a) LCAO, b) LCAO mit variablem Parameter λ , c) Heitler-London, d) experimentelles Potential.

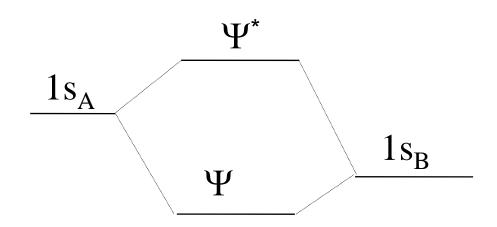
Größere zweiatomige Moleküle

- Homonukleare Moleküle: rein kovalente Bindung mit (anti-)symmetrischen Wellenfunktionen
- Heteronukleare Moleküle: kovalente, aber polare Bindungen
 z. B.: C^{δ-}O^{δ+}, H^{δ+}Cl^{δ-}
- Stark asymmetrische Moleküle: Ionenbindung – Elektron wird zwischen Atomen ausgetauscht: z.B.: LiF, NaCl

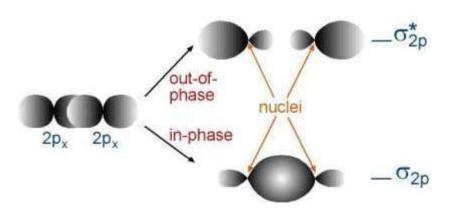
Beispiel: HCI

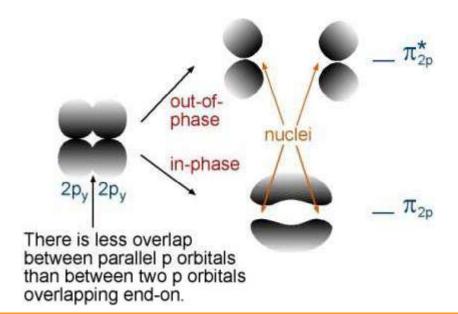
Auch hier LCAO-Ansatz nur mit verschiedenen c₁, c₂:

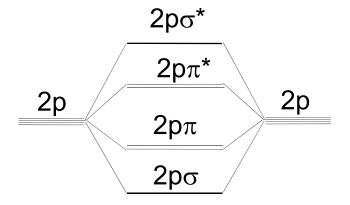
 Ψ =0.61(1s_H) + 0.79(2p_{CI})



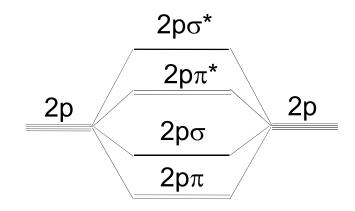
Größere zweiatomige Moleküle





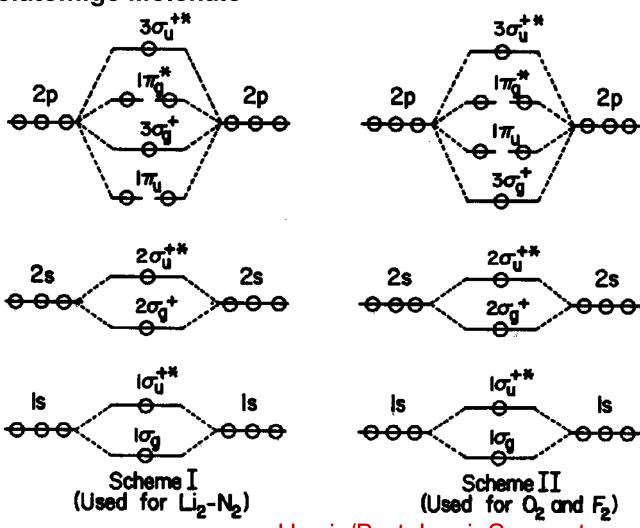


Schwache Elektron-Elektron-WW



Starke Elektron-Elektron-WW

Größere zweiatomige Moleküle



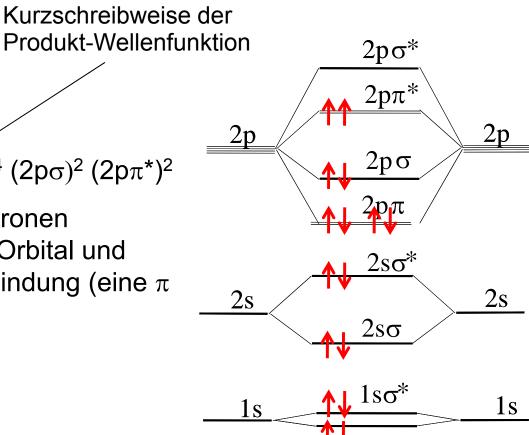
aus: Harris/Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy

Elektronische Struktur von Sauerstoff O₂:

es gibt 2×8=16 Elektronen:

$$(1s\sigma)^2 (1s\sigma^*)^2 (2s\sigma)^2 (2s\sigma^*)^2 (2p\pi)^4 (2p\sigma)^2 (2p\pi^*)^2$$

Die zwei antibindenden $2p\pi^*$ -Elektronen kompensieren ein bindendes $2p\pi$ -Orbital und somit besitzt O_2 also eine 2-fach Bindung (eine π und eine σ -Bindung).

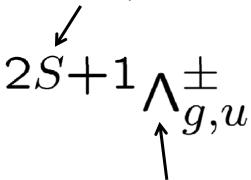


Grundzustände zweiatomige Moleküle

Mole- kül	Elektronenkonfiguration	Spektroskopische Bezeichnung des Grundzustandes	Bindungs- energie (eV)
H_2^+	$\sigma_{\rm g} \ 1s$	$^2\Sigma_{ m g}^+$	2,648
H_2	$(\sigma_{\rm g} \ 1s)^2$	$1\Sigma_{\rm g}^+$	4,476
He_2^+	$(\sigma_{\rm g} 1s)^2 (\sigma_{\rm u} 1s)$	$2\Sigma_{\mathrm{u}}^{+}$	2,6
He_2	$(\sigma_{\rm g} 1s)^2 (\sigma_{\rm u} 1s)^2$	$^{1}\Sigma_{ m g}^{+}$	0,001
Li ₂	$(\sigma_{\rm g} 1s)^2 (\sigma_{\rm u} 1s)^2 (\sigma_{\rm g} 2s)^2$	$^{1}\Sigma_{\mathrm{g}}^{+}$	1,02
B_2	$(\sigma_{\rm g} 1s)^2 (\sigma_{\rm u} 1s)^2 (\sigma_{\rm g} 2s)^2 (\sigma_{\rm u} 2s)^2 (\pi_{\rm u} 2p)^2$	$^3\Sigma_{ m g}^-$	3,6
C_2	$(\sigma_{\rm g} 1s)^2 (\sigma_{\rm u} 1s)^2 (\sigma_{\rm g} 2s)^2 (\sigma_{\rm u} 2s)^2 (\pi_{\rm u} 2p)^4$	$3\Pi_{\rm u}^-$	3,6
	oder $(\pi_{\rm u} 2p)^3 \sigma_{\rm g} 2p$	$^{3}\Sigma_{\mathrm{u}}^{-}$	3,6

Elektronisch angeregte Zustände: Li₂

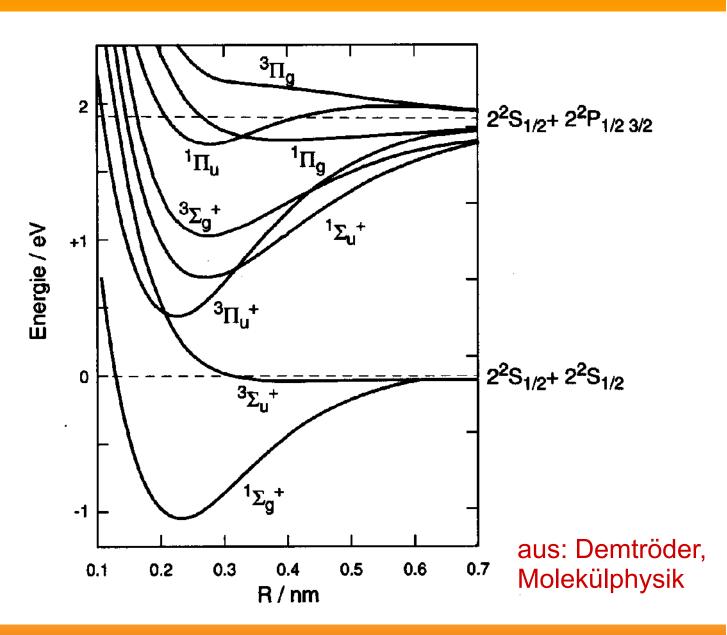
Elektronenspin



Elektronen-Bahndrehimpuls um die Kernachse

$$\Lambda = 0 \rightarrow \Sigma$$

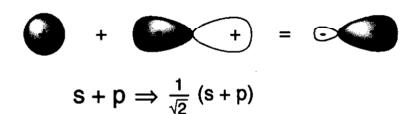
 $\Lambda = 1 \rightarrow \Pi$ etc.

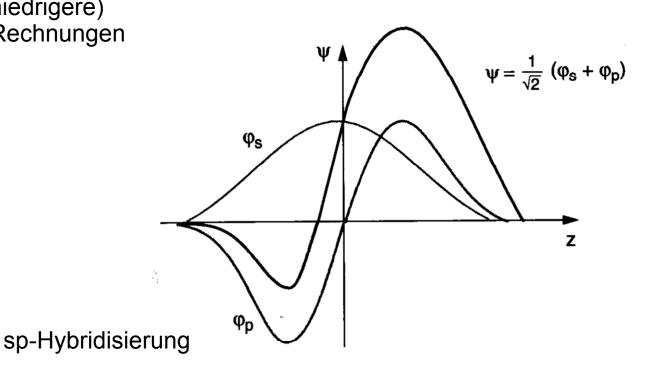


Größere Moleküle – Hybridisierung von Wellenfunktionen

Die Einelektronen-Wellenfunktionen müssen keine atomaren Wellenfunktionen sein!

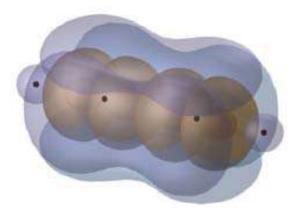
Hybridisierung ergibt bessere (niedrigere) Energiezustände in der LCAO-Rechnungen





sp³-Hybridisierung: Bsp: C₂H₂





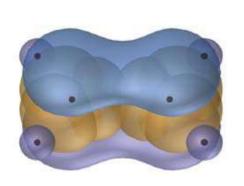


$$\chi_1(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2s} + \psi_{2p_x})$$

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

sp²-Hybridisierung: Bsp: C₂H₄ (trigonal)



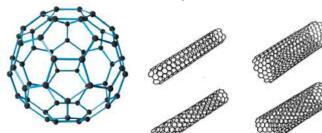


$$\chi_1(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_{2s} + \sqrt{2} \psi_{2p_x})$$

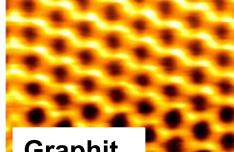
$$\chi_2(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\psi_{2s} + \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{2p_y} - \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{2p_x} \right)$$

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



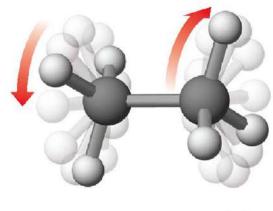






Graphit oder Graphen

sp³-Hybridisierung: Bsp: CH₄ oder C₂H₆ (tetragonal)





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

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

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

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



Hybridisierung mit s-, p- und d-Wellenfunktionen: Bsp: SF₆

S hat im Grundzustand die Konfiguration:

$$1s^22s^22p^63s^23p_x^23p_y^13p_z^13d_{z2}^03d_{x2-y2}^0$$

Nach Anregung eines 3s und eines 3p Elektrons nach 3d:

 $1s^22s^22p^63s^13p_x^{\ 1}3p_y^{\ 1}3p_z^{\ 1}3d_{z2}^{\ 1}3d_{x2-y2}^{\ 1}$ (6 halb gefüllte Orbitale)

$$\chi_{1}(r) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\psi_{3s}(r) + \sqrt{3}\psi_{3pz}(r) + \sqrt{2}\psi_{3d_{z^{2}}}(r) \right]$$

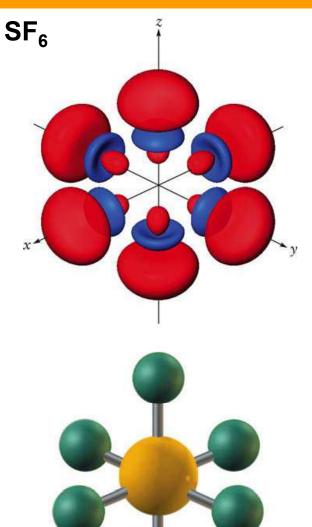
$$\chi_{2}(r) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\psi_{3s}(r) + \sqrt{3}\psi_{3p_{x}}(r) - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{3d_{z^{2}}}(r) + \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{3d_{x^{2}-y^{2}}}(r) \right]$$

$$\chi_{3}(r) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\psi_{3s}(r) + \sqrt{3}\psi_{3p_{y}}(r) - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{3d_{z^{2}}}(r) - \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{3d_{x^{2}-y^{2}}}(r) \right]$$

$$\chi_{4}(r) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\psi_{3s}(r) - \sqrt{3}\psi_{3p_{x}}(r) - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{3d_{z^{2}}}(r) + \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{3d_{x^{2}-y^{2}}}(r) \right]$$

$$\chi_{5}(r) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\psi_{3s}(r) - \sqrt{3}\psi_{3p_{y}}(r) - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{3d_{z^{2}}}(r) - \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{3d_{x^{2}-y^{2}}}(r) \right]$$

$$\chi_{6}(r) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\psi_{3s}(r) - \sqrt{3}\psi_{3p_{z}}(r) + \sqrt{2}\psi_{3d_{z^{2}}}(r) \right]$$

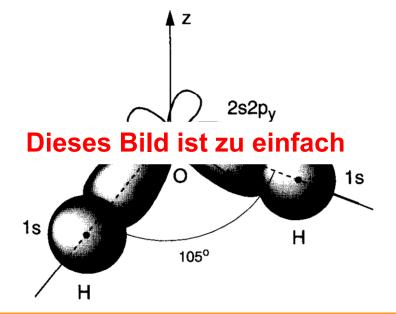


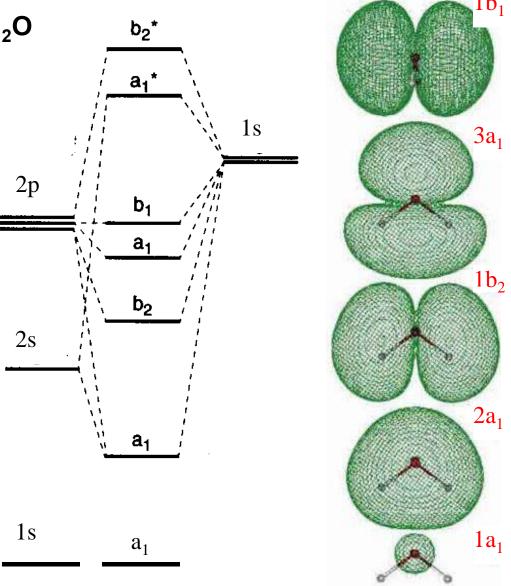
Hybridisierung im Fall von Wasser – H₂O

Der Bindungswinkel beträgt 105°

Warum nicht 90° (keine Hybridisierung) oder 180° (reine sp-Hybridisierung)?

→ Mischung aus sp₂-Hybridisierung und reinen p-Orbitalen

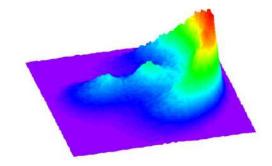




Grundkonzepte der Forschung: Ionenphysik, Plasmaphysik und Angewandte Physik

Teil A: Ionenphysik (R. Wester)

 Molekülphysik: Theorie der molekularen Bindung, Hybridisierung, Potentialdiagramme, Rotations-Schwingungsspektren



- 2. Atomare und molekulare Stöße: Elastische und inelastische Stöße, Reaktionen, Ionen-Molekül-Reaktionen, Reaktionsmikroskope
- 3. Elektronenstreuung und Ionisationsmechanismen: Inelastische Streuung und Resonanzeffekte, Stoßionisation, Penning-Ionisation, Photoionisation, Elektronenanlagerung, Massenspektrometrie, Ionenfallen
- 4. Stoßprozesse in der Erdatmosphäre, in der Korona der Sonne und im interstellaren Raum, Molekülsynthese in interstellaren Wolken
- 5. Cluster und Nanoteilchen, Wechselwirkungen mit Oberflächen

Eigenzustände der Kernbewegung

Schrödinger-Gleichung für die Atomkerne

$$[-\frac{1}{2M_j}\nabla_j^2 + E(\vec{R}_j)]\Phi(\vec{R}_j) = E\Phi(\vec{R}_j)$$

Ansatz für zwei-atomige Moleküle (i. Allg. exakt):

$$\Phi(\vec{R}) = \phi(R) Y_{JM}(\theta, \phi)$$
 Produkt aus Schwingung in 1D und Rotationswellenfunktion

Ansatz für mehr-atomige Moleküle (in harmonischer Näherung)

$$\Phi(\vec{R}_j) = \phi_1(R_1)\phi_2(R_2)\phi_3(R_3)...\times F_{JKM}(\theta,\phi,\xi)$$

Produkt aus mehreren Schwingungswellenfunktionen und einer 3D Rotationswellenfunktion

Eigenzustände der Kernbewegung Zwei-atomige Moleküle

Morse-Potential (Gute Näherung für anharmonisches Potential)

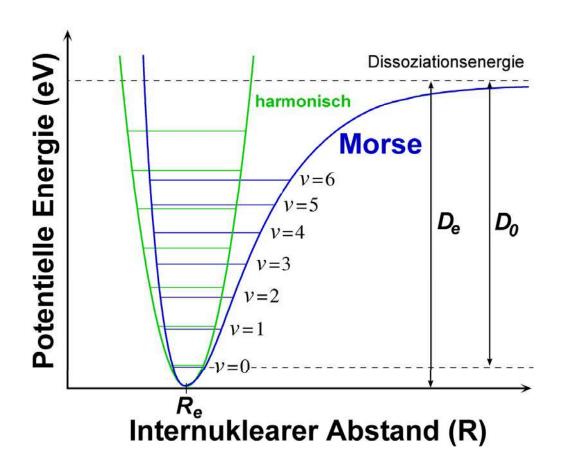
$$V_{pot} = D_e (1 - e^{-\beta(R - R_e)})^2$$

Eigenzustände zur Schwingung:

$$E_{v} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_{e} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^{2}\hbar\omega_{e}x$$

Harmonischer Oszillator

Anharmonische Korrektur



Eigenzustände zur Rotation:

$$E_{J} = B \cdot J(J+1) - D \cdot J^{2}(J+1)^{2}$$
Starrer Zentrifugal-
Rotator Dehnung
$$B = \frac{\hbar^{2}}{2I}$$

D_e: Tiefe der Potentialmulde

R_e: Gleichgewichtsabstand

 β : Maß für die Krümmung im Bereich von R_e

Eigenzustände der Kernbewegung Zwei-atomige Moleküle

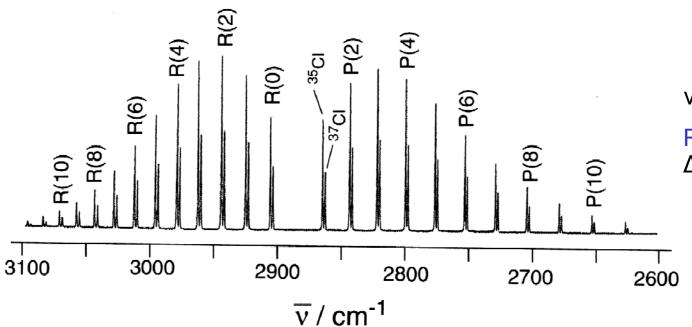
$$E_{v,J} = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_e - (v + \frac{1}{2})^2\hbar\omega_e x + B \cdot J(J+1) - D \cdot J^2(J+1)^2 + ...$$

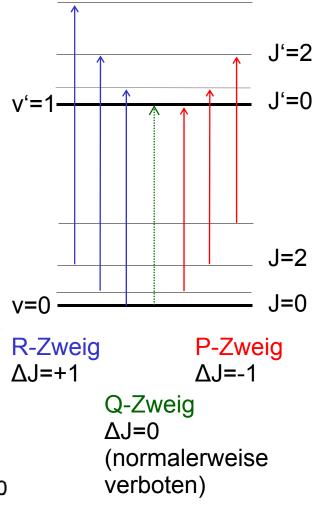
Molekül	$\omega_{\rm e}$ cm ⁻¹	$B_{\rm e}$ cm ⁻¹
H ₂	4395	60,80
N_2	2360	2,01
O_2	1580	1,45
Li ₂	351	0,67
Na ₂	159	0,15
Cs ₂	42	0,01
HCl	2990	10,59

 $1 \text{ cm}^{-1} = 0.124 \text{ meV}$ $8065 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ eV}$

Rotationsschwingungsspektrum von HCI

Auswahlregeln: $\Delta v = 1$ und $\Delta J = \pm 1$

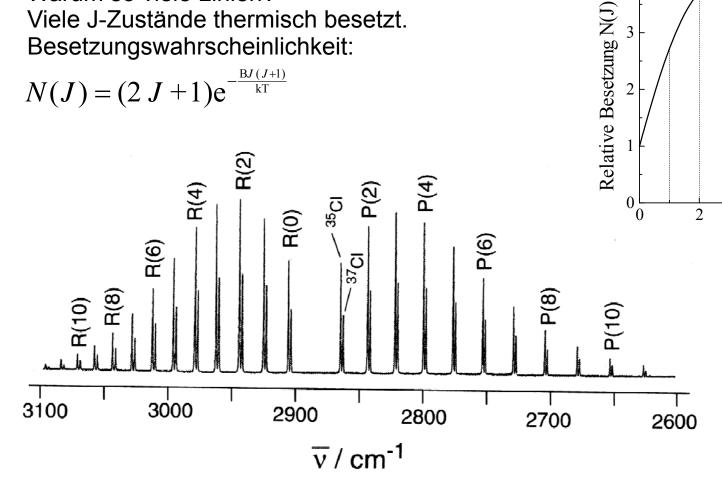




Rotationsschwingungsspektrum von HCI

Warum so viele Linien? Viele J-Zustände thermisch besetzt. Besetzungswahrscheinlichkeit:

$$N(J) = (2 J + 1)e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}$$



HCl

300 K

10

12

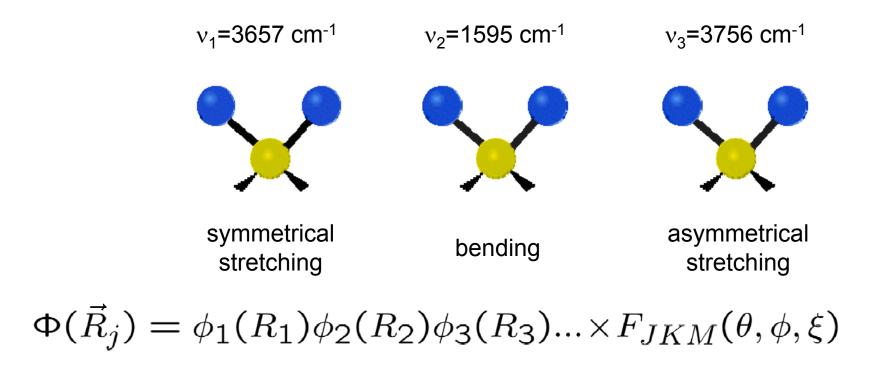
 $(2J+1)e^{-BJ(J+1)/kT}$

4

6

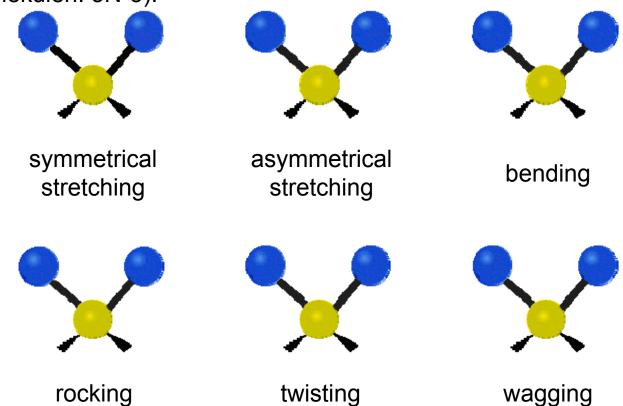
Eigenzustände der Kernbewegung Schwingungen mehr-atomiger Moleküle

Die Grundschwingungsmoden von Wasser



Eigenzustände der Kernbewegung Schwingungen mehr-atomiger Moleküle

Ein n-atomiges Molekül hat 3N-6 innere Freiheitsgrade und entsprechend viele Normalschwingungsmoden (bei linearen Molekülen: 3N-5).

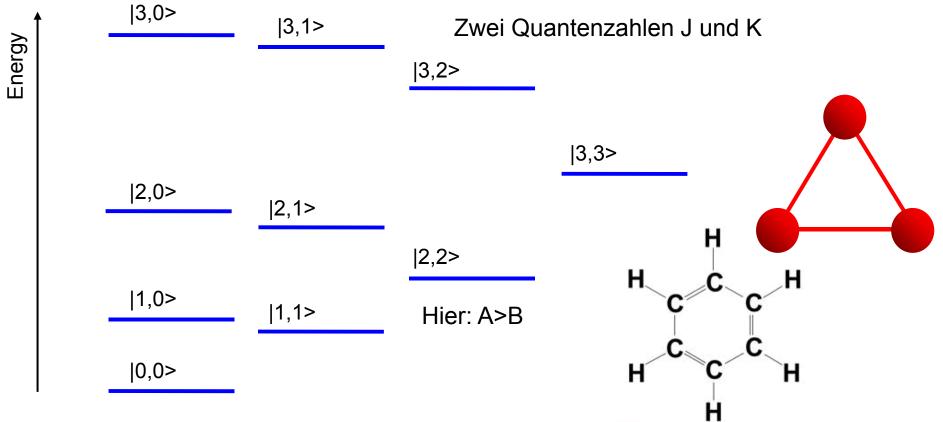


Symmetrischer Rotor (Kreisel)

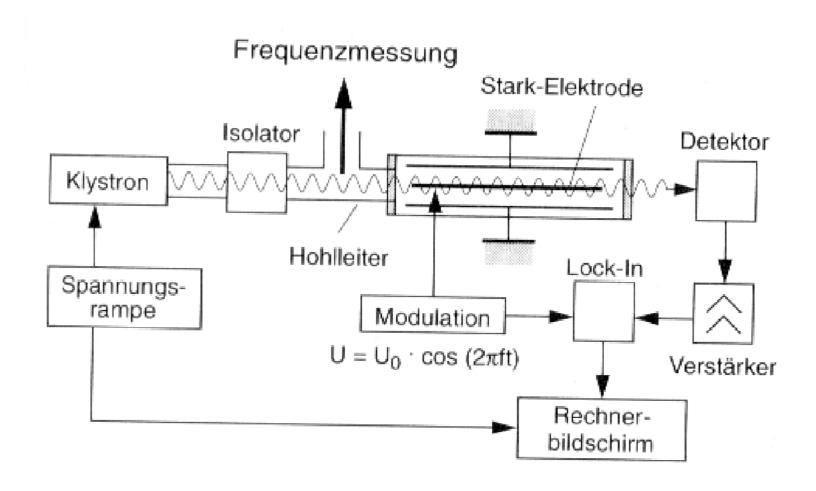
Definiert durch zwei gleiche Trägheitsmomente Dazu notwendig: mind. 3-zählige Drehachse

oblat: $I_A = I_B < I_C$ prolat: $I_A < I_B = I_C$ $B = \frac{\hbar}{2I_B} \qquad C = \frac{\hbar}{2I_C}$ $E^{\text{Sym.top}} = B I(I + 1) + (C - B) V^2$

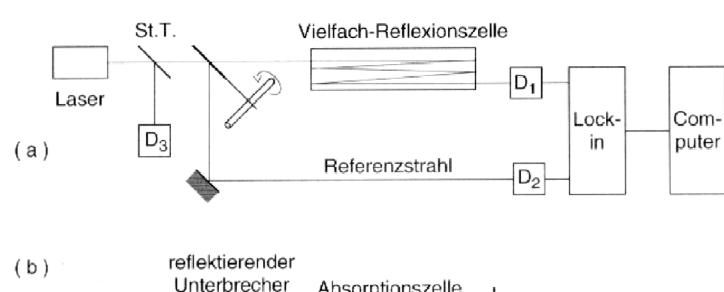
$$E_{\text{rot}}^{\text{sym.top}} = BJ(J+1) + (C-B)K^2$$

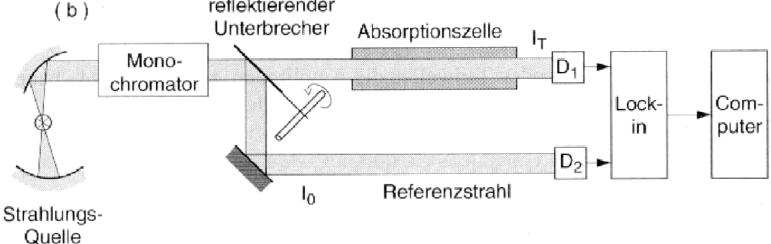


Mikrowellen-Absorptionsspektroskopie

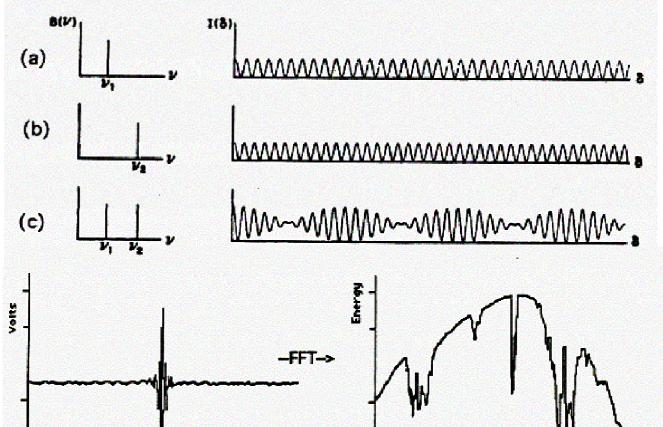


IR-Spektroskopie



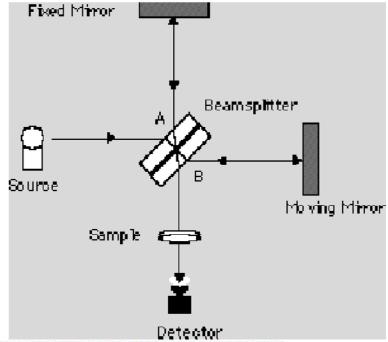


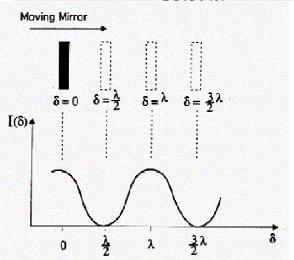
Fourier-Spektroskopie



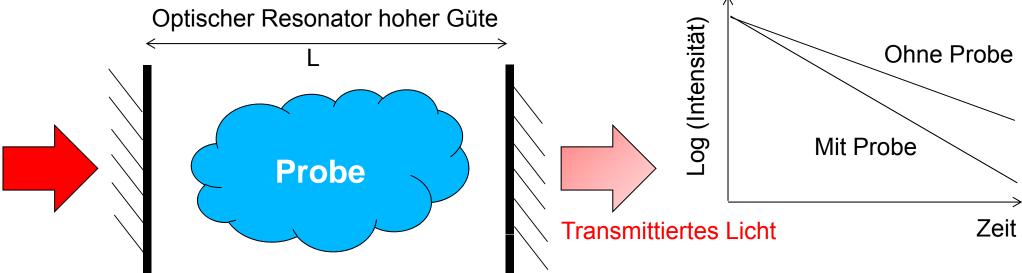
Points

\$ = 0





"Cavity-Ringdown"-Spektroskopie



Laser (gepulst oder kontinuierlich)

Finesse
$$F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$$

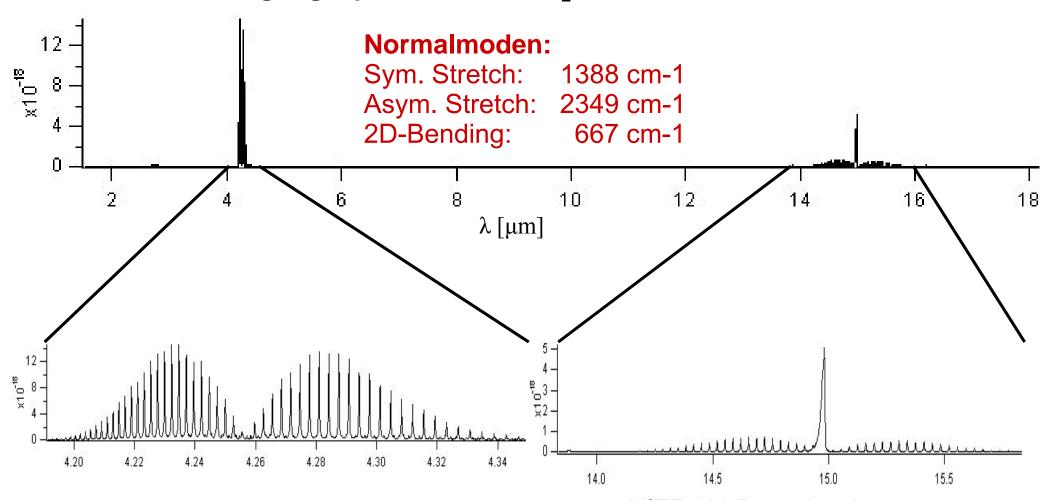
Anzahl der mittleren Umläufe des Lichts bevor es dem Resonator austritt

R: Reflektivität der Spiegel

$$I(t) = I(0)e^{-t/\tau}$$

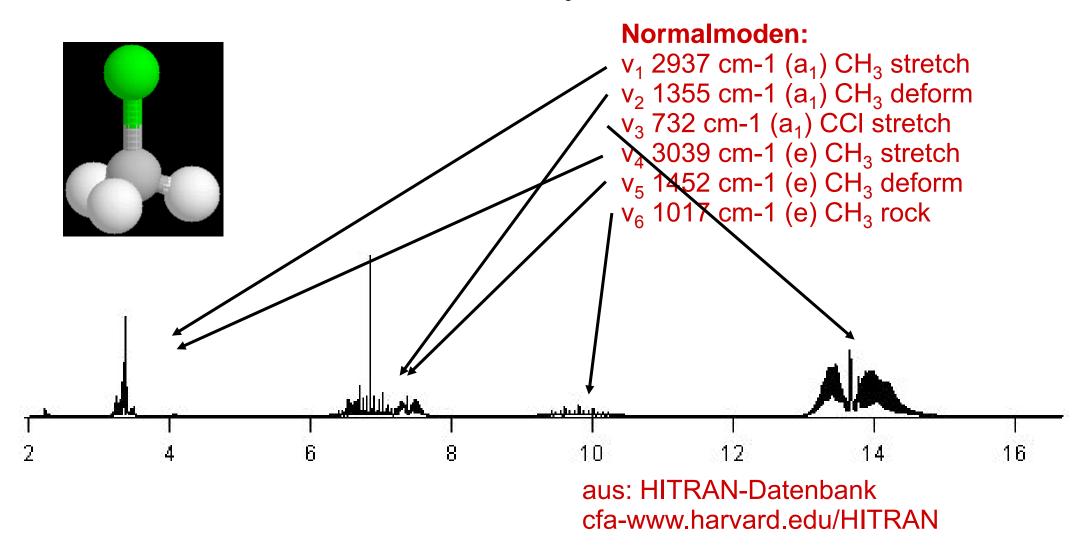
$$\tau = \frac{nL}{c} \frac{1}{1 - R + \alpha(\omega)L}$$
 Absorption der Probe

Rotationsschwingungsspektrum von CO₂



aus: HITRAN-Datenbank cfa-www.harvard.edu/HITRAN

Rotationsschwingungsspektrum von CH₃CI



Photodissoziation von CH₃I

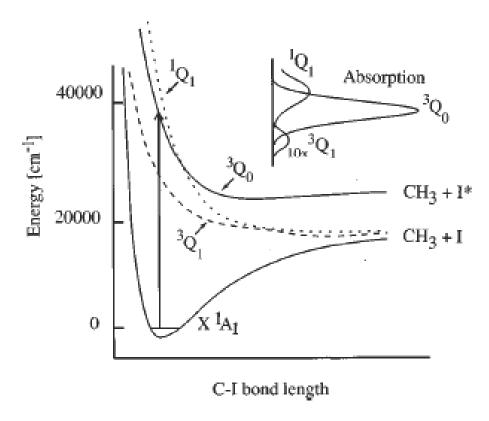


FIG. 1. Schematic view of potential energy surfaces involved in CH₃I A-band photodissociation. Deconvoluted absorption curves from Gedanken and Rowe (Ref. 4) are shown schematically. Note that ~17% of the total absorption is assigned in Ref. 4 to the ${}^{1}Q_{1}$ state, which peaks at the high energy end of the spectrum.

aus: Eppink & Parker, J. Chem. Phys. 109, 4759 (1998)

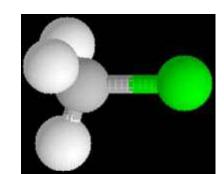
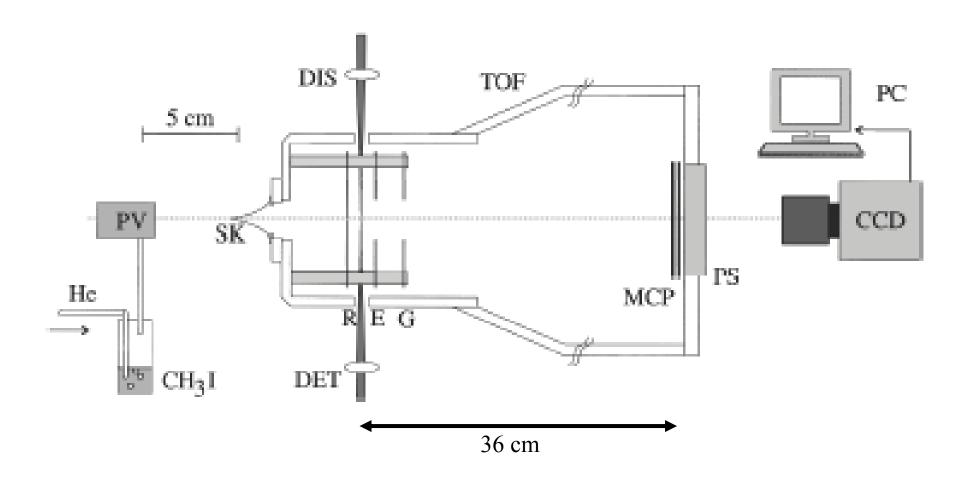


Abbildung der Dissoziationsprodukte



aus: Eppink & Parker, J. Chem. Phys. 109, 4759 (1998)

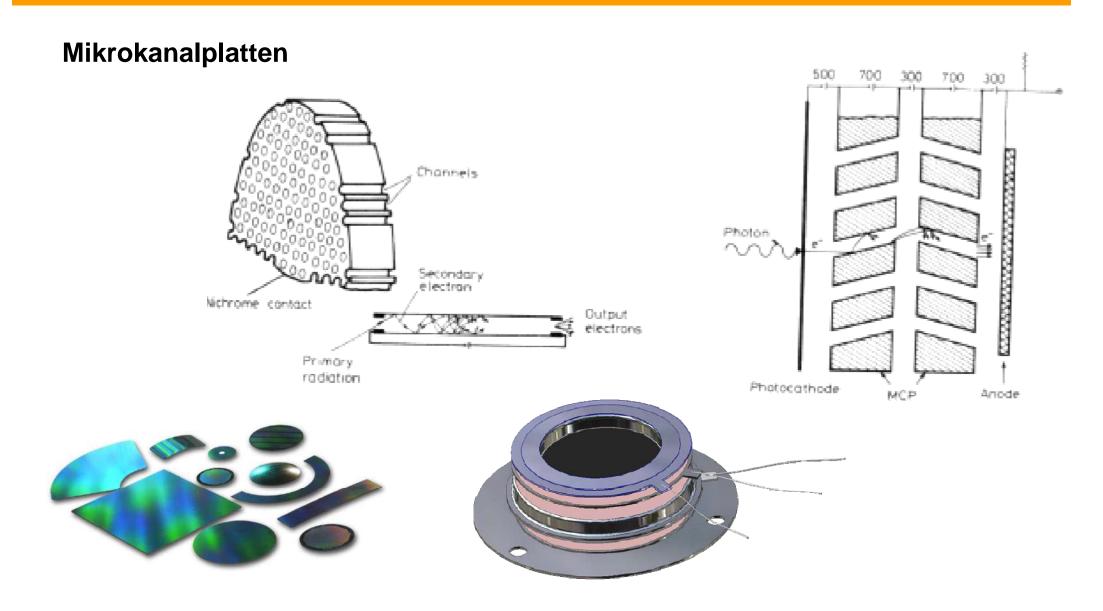
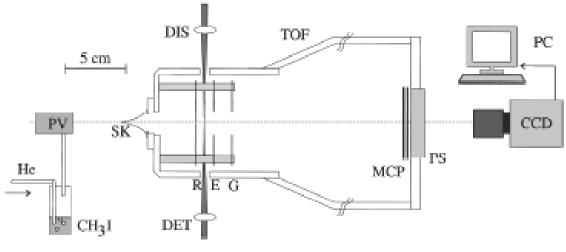
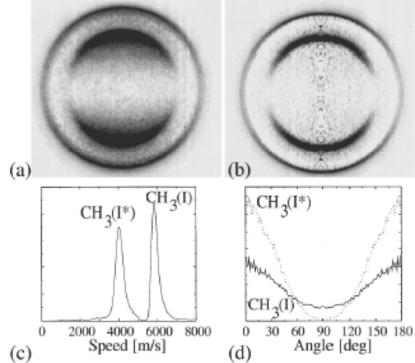


Abbildung der Dissoziationsprodukte



aus: Eppink & Parker, J. Chem. Phys. 109, 4759 (1998)



Atomare und molekulare Stöße

Langreichweitige Wechselwirkung

Elektrostatstisches Potential:

$$V(R) = -\frac{C_n}{R^n}$$

- wenn R groß gegen Ausdehnung der Atome
- wenn Relativgeschwindigkeit kleiner als Orbitalgeschwindigkeit der Elektronen
 (→ Born-Oppenheimer-Näherung)

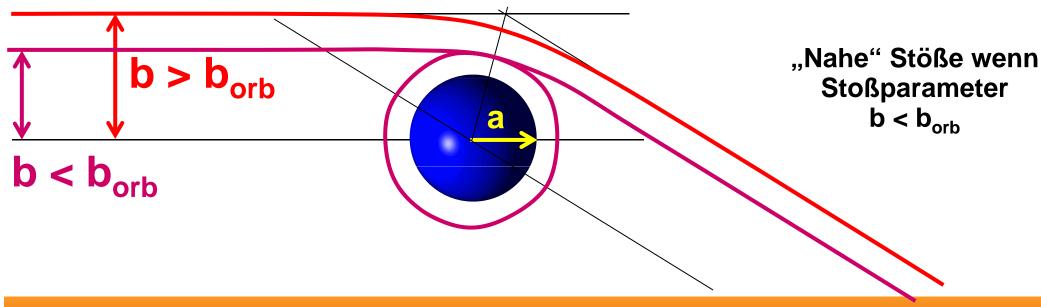
n=1 – Coulomb

n=2 – Ion-Dipol

n=3 – Ion-Quadrupol oder Dipol-Dipol

n=4 – Ion-Induzierter Dipol

n=6 – Induzierter-Dipol-Induzierter Dipol (van der Waals)



Langreichweitige Wechselwirkung mit Zentrifugalpotential
$$V(R) = -\frac{C_n}{R^n} + \frac{L^2}{2\mu R^2} = -\frac{C_n}{R^n} + E_{\rm rel} \frac{b^2}{R^2} \text{ in the proposition of } L = \mu v_{\rm rel} b$$
 Maximum von V(R) bei

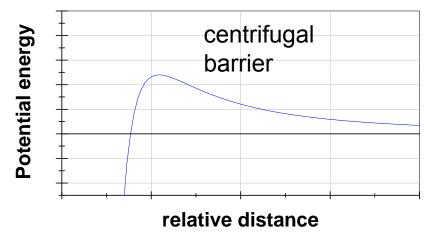
Maximum von V(R) bei
$$R_0 = \left(\frac{nC_n}{2E_{\rm rel}b^2}\right)^{\frac{1}{n-2}}$$

Verschwindende Relativenergie am Maximum

$$b_{\text{max}}^2 = R_0^2 \left(\frac{C_n}{E_{\text{rel}} R_0^n} + 1 \right)$$

Wirkungsquerschnitt für "nahe" Stöße

$$\sigma = \int_0^{b_{\text{max}}} 2\pi b \, db = \pi b_{\text{max}}^2 = \pi \left(\frac{n}{2}\right) \left(\frac{2}{n-2}\right)^{\frac{n-2}{n}} \left(\frac{C_n}{E_{\text{rel}}}\right)^{\frac{2}{n}}$$



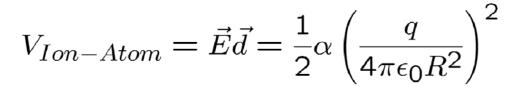
Einfang-Querschnitt (Capture cross section)

i.Allg.: Obergrenze für WQ für klassische Stöße

Stöße von Atomen mit Ionen (n=4)

$$\sigma_{\rm Ion-Atom} = 2\pi \sqrt{\frac{C_4}{E_{\rm rel}}}$$

"Langevin"-Wirkungsquerschnitt (1905)



Induzierter Dipol eines polarisierbaren Atoms $\vec{d} = \alpha \vec{E}$



Paul Langevin 1872-1946

Reaktionsrate

$$k = \langle \sigma v_{\rm rel} \rangle \propto \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} = const.$$

Reduzierte Masse $\mu = mM/(m+M)$

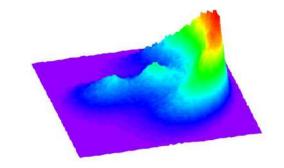
Typische Polarisierbarkeitsvolumina: ~ Å³

- → Typische Ratenkoeffizienten: ~10⁻⁹ cm³/s (wird für Ionen-Molekül-Reaktionen oft erreicht)
- 2-4 Größenordnungen größer als für neutrale Atome

Grundkonzepte der Forschung: Ionenphysik, Plasmaphysik und Angewandte Physik

Teil A: Ionenphysik (R. Wester)

 Molekülphysik: Theorie der molekularen Bindung, Hybridisierung, Potentialdiagramme, Rotations-Schwingungsspektren



- Atomare und molekulare Stöße: Elastische und inelastische Stöße, Reaktionen, Ionen-Molekül-Reaktionen, Reaktionsmikroskope
- 3. Ionisationsmechanismen und Massenspektrometrie: Inelastische Streuung und Resonanzeffekte, Stoßionisation, Photoionisation, Elektronenanlagerung, Massenspektrometrie, Ionenfallen
- 4. Stoßprozesse in der Erdatmosphäre, in der Korona der Sonne und im interstellaren Raum, Molekülsynthese in interstellaren Wolken
- 5. Cluster und Nanoteilchen, Wechselwirkungen mit Oberflächen

Langreichweitige Wechselwirkung

Elektrostatstisches Potential:

$$V(R) = -\frac{C_n}{R^n}$$

- wenn R groß gegen Ausdehnung der Atome
- wenn Relativgeschwindigkeit kleiner als Orbitalgeschwindigkeit der Elektronen
 (→ Born-Oppenheimer-Näherung)

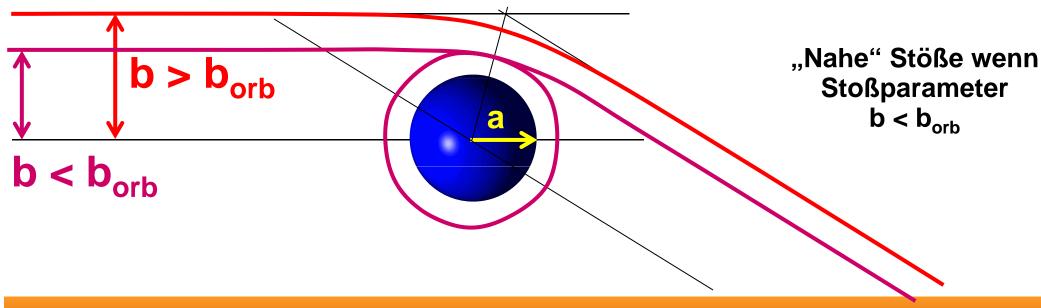
n=1 – Coulomb

n=2 – Ion-Dipol

n=3 – Ion-Quadrupol oder Dipol-Dipol

n=4 – Ion-Induzierter Dipol

n=6 – Induzierter-Dipol-Induzierter Dipol (van der Waals)



Langreichweitige Wechselwirkung mit Zentrifugalpotential
$$V(R) = -\frac{C_n}{R^n} + \frac{L^2}{2\mu R^2} = -\frac{C_n}{R^n} + E_{\rm rel} \frac{b^2}{R^2} \text{ in the proposition of } L = \mu v_{\rm rel} b$$
 Maximum von V(R) bei

$$L = \mu v_{\mathsf{rel}} b$$

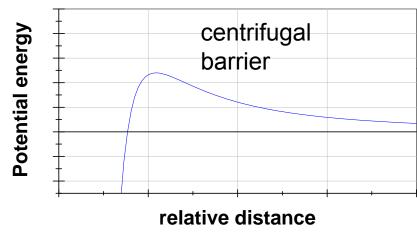
Maximum von V(R) bei
$$R_0 = \left(\frac{nC_n}{2E_{\rm rel}b^2}\right)^{\frac{1}{n-2}}$$

Verschwindende Relativenergie am Maximum

$$b_{\text{max}}^2 = R_0^2 \left(\frac{C_n}{E_{\text{rel}} R_0^n} + 1 \right)$$

Wirkungsquerschnitt für "nahe" Stöße

$$\sigma = \int_0^{b_{\text{max}}} 2\pi b \, db = \pi b_{\text{max}}^2 = \pi \left(\frac{n}{2}\right) \left(\frac{2}{n-2}\right)^{\frac{n-2}{n}} \left(\frac{C_n}{E_{\text{rel}}}\right)^{\frac{2}{n}}$$



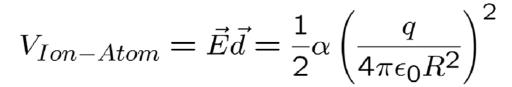
Einfang-Querschnitt (Capture cross section)

i.Allg.: Obergrenze für WQ für klassische Stöße

Stöße von Atomen mit Ionen (n=4)

$$\sigma_{\rm Ion-Atom} = 2\pi \sqrt{\frac{C_4}{E_{\rm rel}}}$$

"Langevin"-Wirkungsquerschnitt (1905)



Induzierter Dipol eines polarisierbaren Atoms $\vec{d} = \alpha \vec{E}$



Paul Langevin 1872-1946

Reaktionsrate

$$k = \langle \sigma v_{\rm rel} \rangle \propto \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} = const.$$

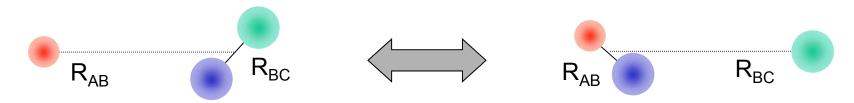
Reduzierte Masse $\mu = mM/(m+M)$

Typische Polarisierbarkeitsvolumina: ~ Å³

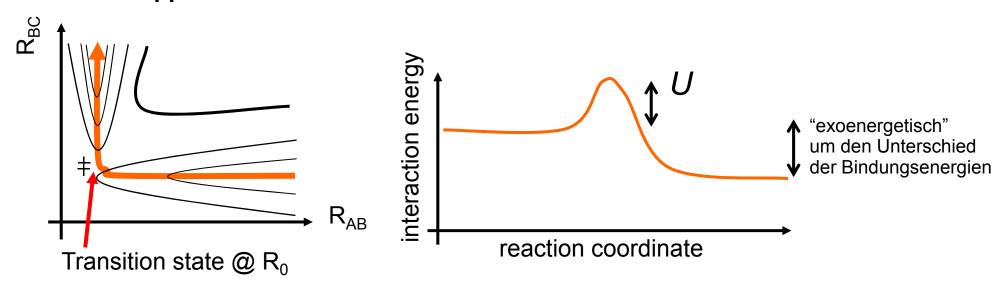
- → Typische Ratenkoeffizienten: ~10⁻⁹ cm³/s (wird für Ionen-Molekül-Reaktionen oft erreicht)
- 2-4 Größenordnungen größer als für neutrale Atome

Einfluss der kurzreichweitigen (chemischen) Wechselwirkungen

Austauschreaktion A + BC → AB + C



3D Born-Oppenheimer Potential



Einfluss der kurzreichweitigen (chemischen) Wechselwirkungen

$$\sigma(E_{\rm rel}) \propto (1 - \frac{U}{E_{\rm rel}}), \text{ wenn } E_{\rm rel} > U$$

$$\Rightarrow k(T) \propto \sqrt{\frac{k_{\rm B}T}{\mu}} \pi R_0^2 e^{-\frac{U}{k_{\rm B}T}}$$

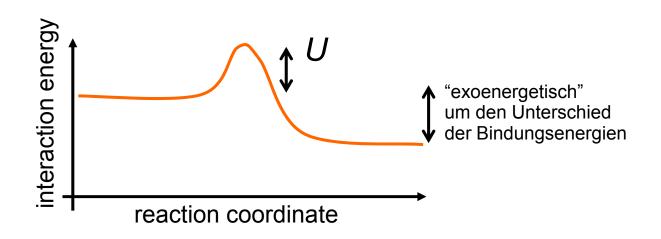
Arrhenius-Gesetz (1889)

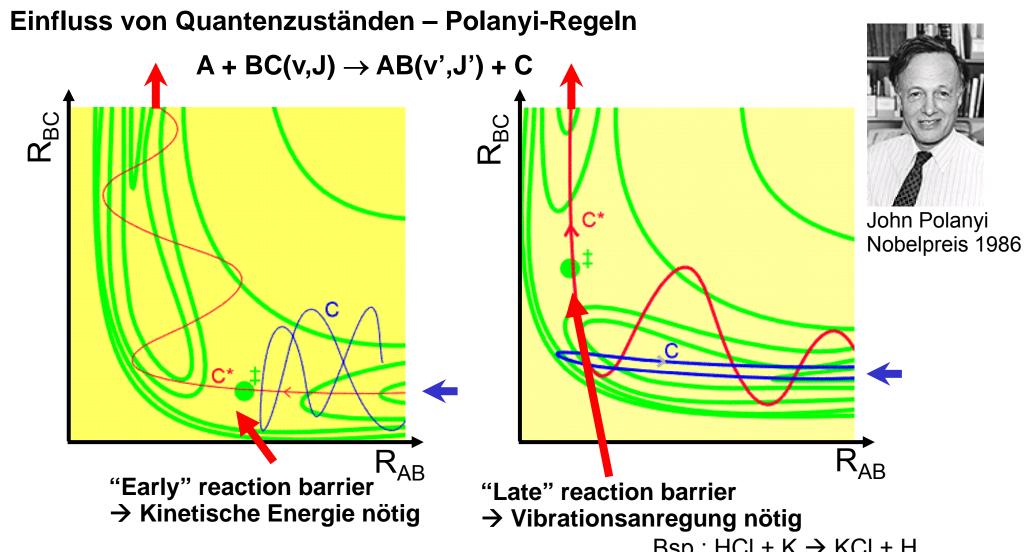
Annahme:

Alle Stöße mit ausreichend Energie führen zur Reaktion (i.Allg. falsch → sterische Effekte)



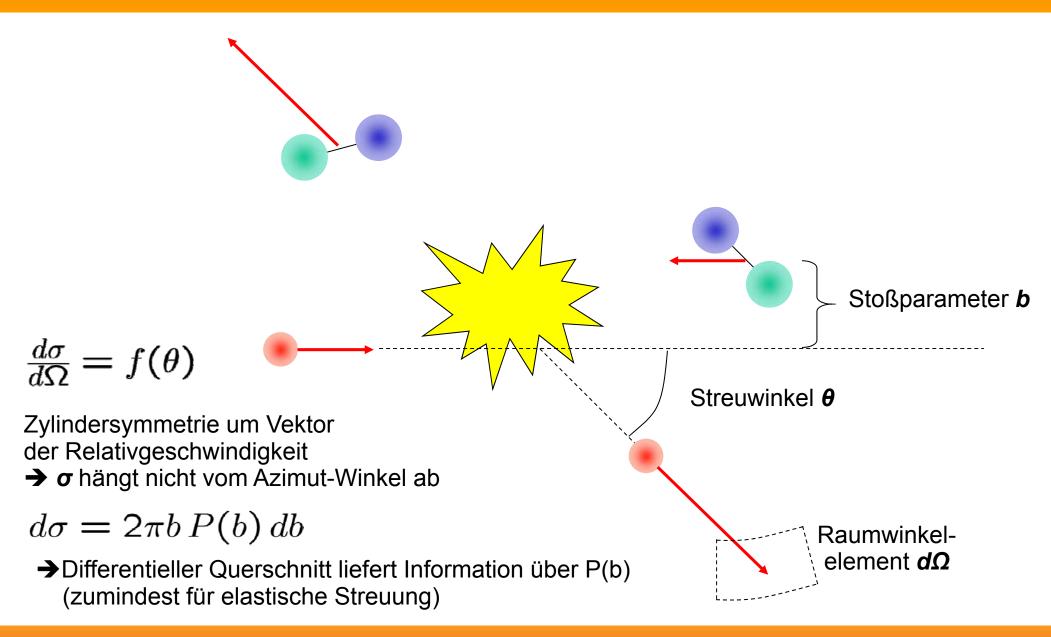
Svante Arrhenius Nobelpreis 1903



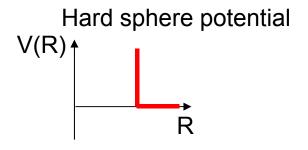


Aus: Atkins, Physical Chemistry

Bsp.: HCl + K → KCl + H
Wirkungsquerschnitt x100 für v=1



Elastische Streuung an harten Kugeln



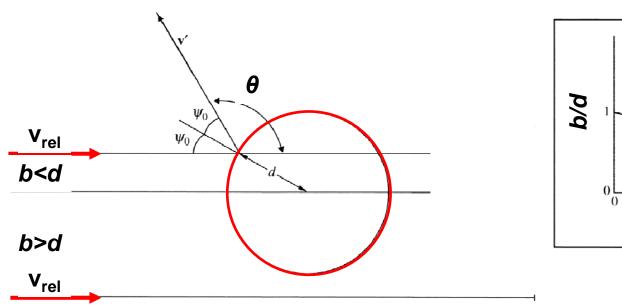
Relationship between impact parameter and scattering angle

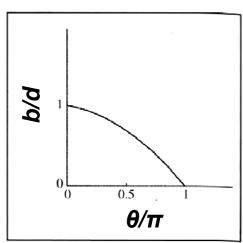
$$\theta = 2 \arccos(b/d)$$

for b<d

$$\theta = 0$$

otherwise





Levine, Molecular reaction dynamics

Elastische Streuung an harten Kugeln

in general for classical particles:

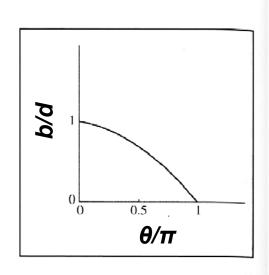
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 2\pi b \frac{db}{d\Omega}$$
$$= \frac{b}{\sin\theta |d\theta/db|}$$

for hard spheres:

$$\Rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} = d^2/4 = const.$$

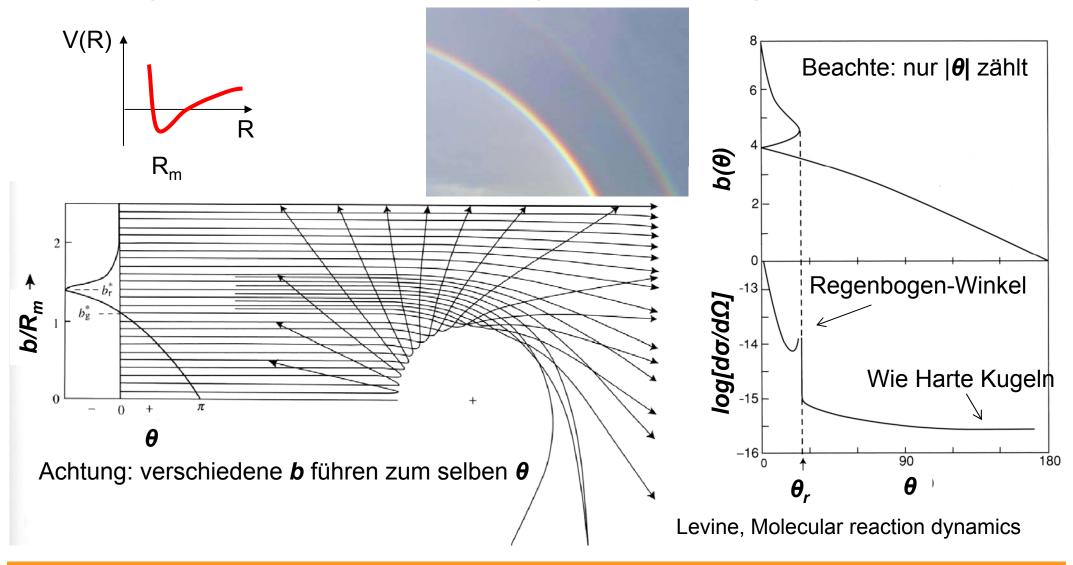
Relationship between impact parameter and scattering angle

$$heta = 2\arccos(b/d)$$
 for b heta = 0 otherwise

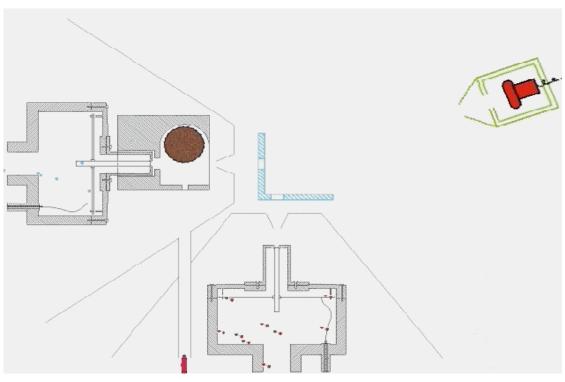


Levine, Molecular reaction dynamics

Streuung mit attraktivem Potential bei großer Entfernung

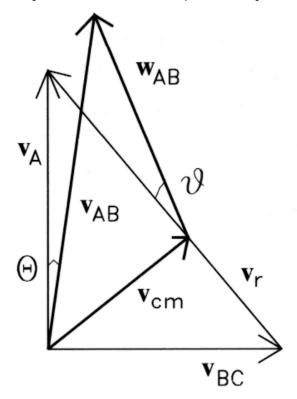


Messung differentieller Wirkungsquerschnitte mit gekreuzten Strahlen (konventioneller Nachweis)



http://www.chem.hawaii.edu/Bil301/image/crossedbeam small.gif

Newton-Diagramm der Transformation Laborsystem-Schwerpunktsystem



Messung differentieller Wirkungsquerschnitte mit gekreuzten Strahlen

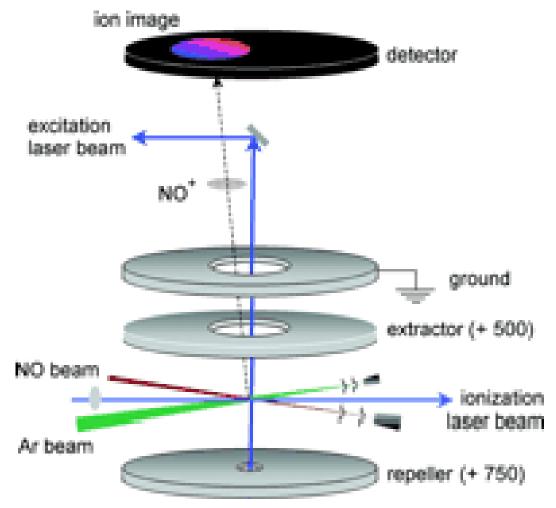
(Orts-empfindliche Abbildung)

$$NO(J) + Ar \rightarrow NO(J') + Ar$$

Nachweis von NO durch Ionisation

$$NO(J') + hv + hv' \rightarrow NO^+ + e^-$$

- → Rotationszustand wird aufgelöst
- → Hohe Empfindlichkeit durch Nachweis aller Streuwinkel gleichzeitig

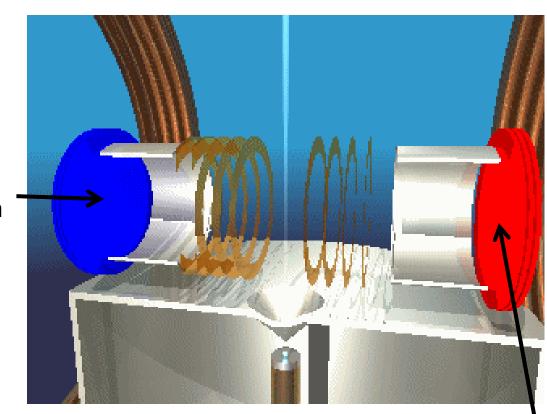


D. Chandler et al., Sandia National Lab

Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS)

Koinzidenz-Messung aller Fragmentimpulse eines Stoßprozesses

Detektor für lonen



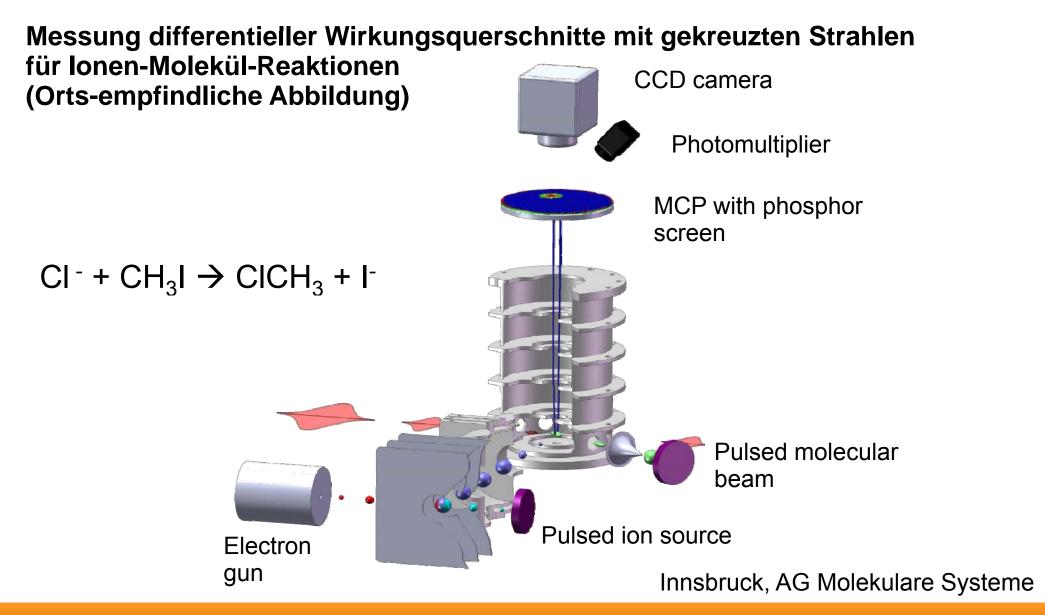
 $H_2 + hv \rightarrow H^+ + H^+ + e^- + e^-$

Ergebnis: Hochdimensionaler differentieller Wirkungsquerschnitt

"Target": Kalter Molekularstrahl

Detektor für Elektronen

R. Dörner (U Frankfurt)



Elektronenstreuung und Ionisationsmechanismen

1. Positive Ionen

- a) Elektronenstoßionisation
- b) Photoionisation (Single- und Multiphotonen, fs-Laser)
- c) Chemische Ionisation: sanfte Ionisation (FAB, MALDI, ESI, PTR-MS)
- d) Thermoionisation
- e) Ionisation über Ionenstöße (SIMS, highly charged ions)
- f) Feldionisation (Spitzen, starke Laserfelder)

2. Negative Ionen

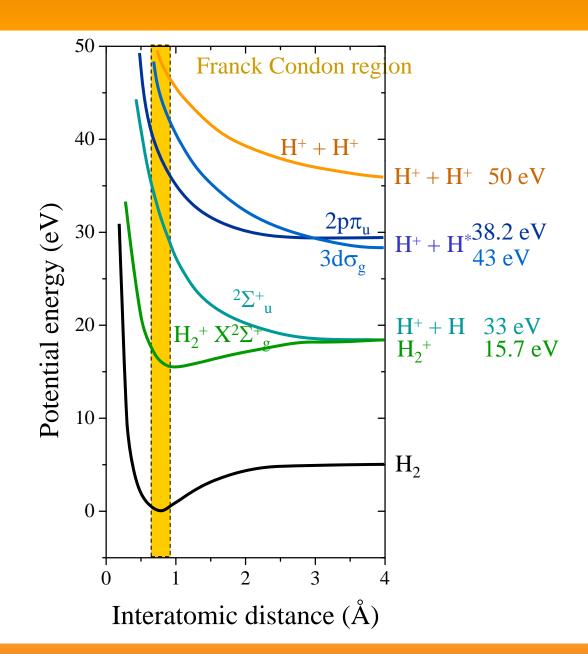
- a) freie Elektronenanlagerung
- b) Rydbergelektronentransfer
- c) Stöße mit Alkalimetallen (AMS, Ladungstransferzellen)

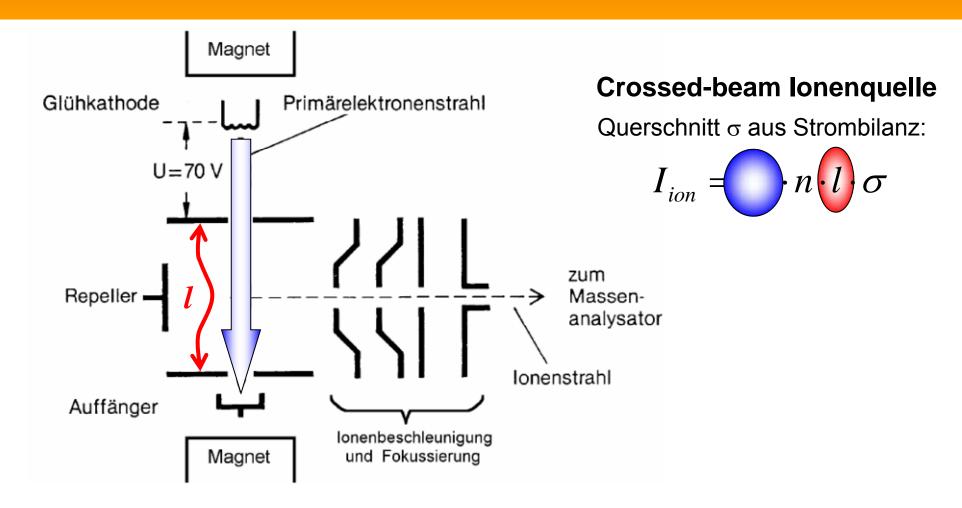
Elektronenstoßionisation oder Photoionisation

$$H_2 + e^- \text{ oder } H_2 + \text{hv}$$
 $\rightarrow \text{Ionen}$

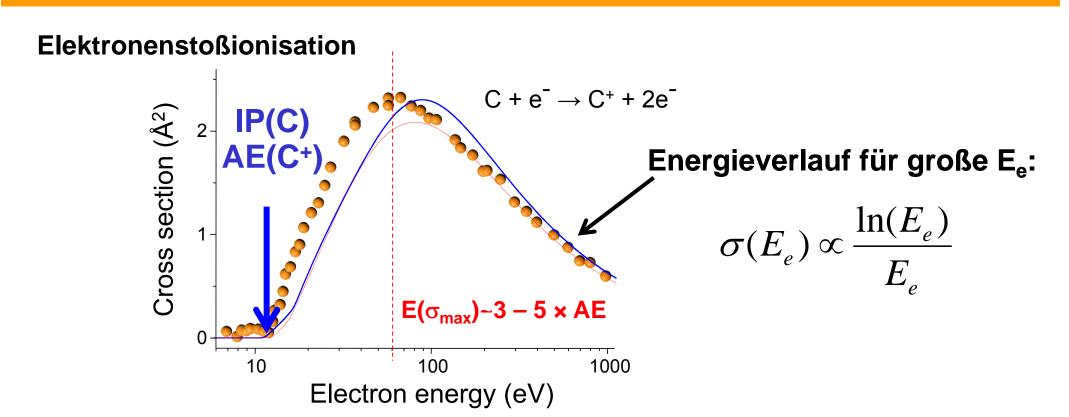
Vertikaler Ionsations-Prozess

→ starke Fragmentierung, viel kinetische Energie





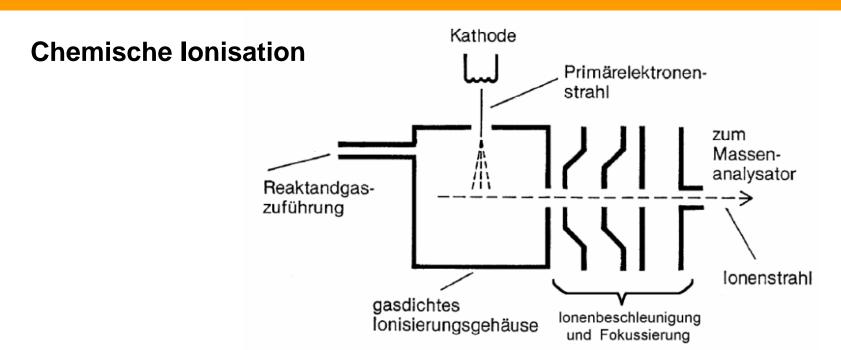
- Wie sieht eine Axial-beam Ionenquelle aus?
- Welchen Effekt haben schnelle Fragmentionen?
- Wie genau kann der WW-Querschnitt bestimmt werden?



Semiklassische Berechnung von σ: Binary Encounter Bethe

$$\sigma_{\mathrm{BEB}} = \frac{S}{t + (u+1)/n} \left[\frac{\mathcal{Q} \ln t}{2} \left(1 - \frac{1}{t^2} \right) + (2 - \mathcal{Q}) \left(1 - \frac{1}{t} - \frac{\ln t}{t+1} \right) \right] \,, \qquad \qquad \mathcal{Q} = \frac{2}{N} \int \frac{B}{B + W} \, \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}W} \, \mathrm{d}W \,.$$

t = T/B (B=Bindungsenergie), u = U/B (U=Orbitalenergie), $S = 4\pi a_0^2 N (R/B)^2$, $a_0 = 0.529$ Å, R = 13.6 eV Q=Dipolkonstante über continuum dipole oscillator strength df/dW definiert (W=kinetische Energie des ionisierten Elektrons) Y.-K. Kim, M.E. Rudd, *Phys. Rev. A* **50** (1994) 3954



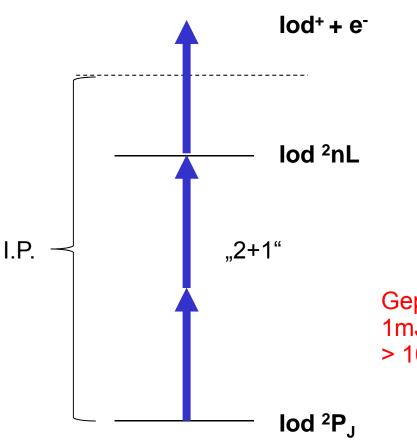
Primär:

$$CH_4 + e^- \rightarrow CH_4^+ + 2e^ CH_4 + e^- \rightarrow CH_3^+ + H^{\bullet} + 2e^ CH_4 + e^- \rightarrow CH_2^+ + H_2 + 2e^ CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3^{\bullet}$$
 $CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$
 $CH_2^+ + 2CH_4 \rightarrow C_3H_5^+ + 2H_2 + H^{\bullet}$

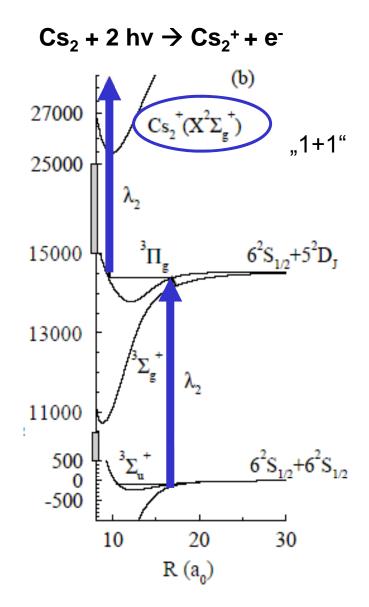
Sekundär:

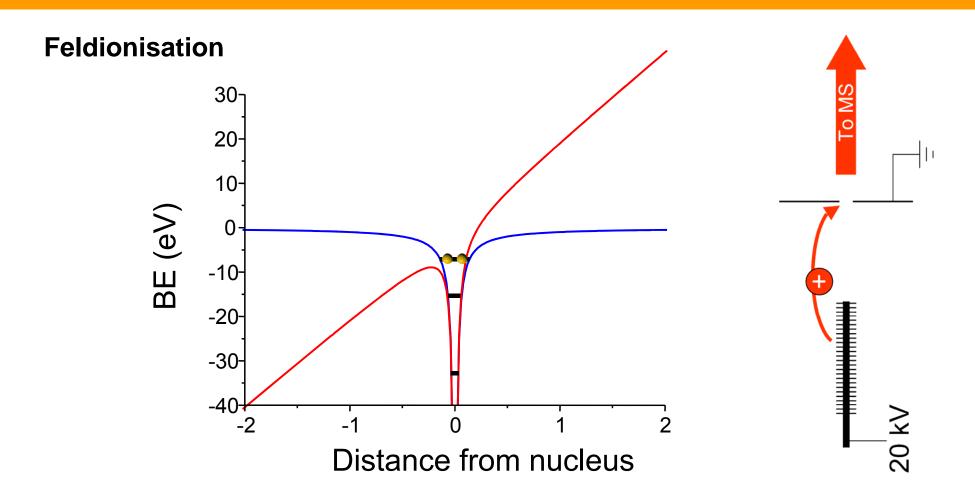
$$CH_5^+ + R \rightarrow CH_4 + RH^+$$
 $C_2H_5^+ + R \rightarrow C_2H_4 + RH^+$
 $CH_5^+ + R \rightarrow CH_4 + H_2 + [R-H]^+$
 $C_2H_5^+ + R \rightarrow C_2H_6 + [R-H]^+$
 $CH_5^+ + R \rightarrow R \cdot C_2H_5^+$
 $C_3H_5^+ + R \rightarrow R \cdot C_3H_5^+$

Resonante Multiphotonen-Ionisation



Gepulste Laser 1mJ / 10ns > 10⁶ W/cm²





- Starkes DC Feld
- Hochgeladenes langsames Ion
- Intensives Laserfeld → sehr hohe Ladungszustände erreichbar

Erzeugung negativer Ionen

1. Dreikörper-Wechselwirkungen

$$H + e^{-} + e^{-} \rightarrow H^{-} + e^{-}$$

Erzeugung hängt vom Quadrat der Elektronendichte ab

2. Dissoziative Anlagerung

$$NH_3 + e^- \rightarrow (NH_3^-)^* \rightarrow NH_2^- + H$$

 $\rightarrow NH_2 + H^-$

Normalerweise Elektronenenergien > 1eV notwendig

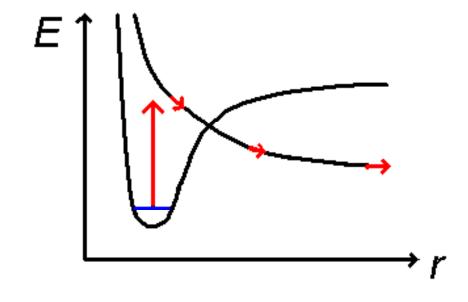
3. Radiative Anlagerung

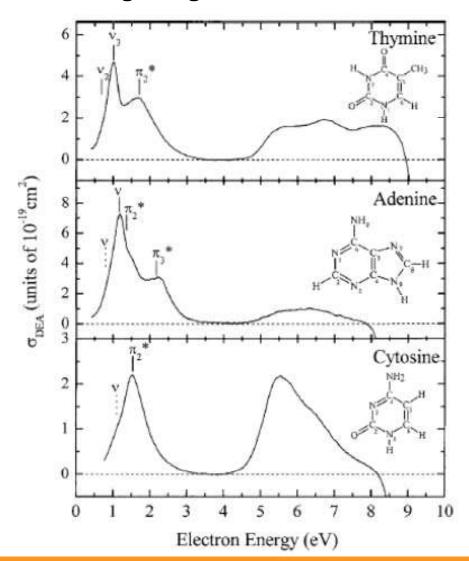
$$C_nH + e^- \rightarrow (C_nH^-)^* \rightarrow C_nH^- + hv$$

Sehr kleine Wahrscheinlichkeit trotzdem wichtig im Interstellaren Raum! Herbst and Osamura ApJ (2008)

Erzeugung negativer Ionen - Dissoziative Elektronenanlagerung









The Nobel Prize in Chemistry 2002

"for the development of methods for identification and structure analyses of biological macromolecules"

"for their development of soft desorption ionisation methods for mass spectrometric analyses of biological macromolecules"

"for his development of nuclear magnetic resonance spectroscopy for determining the three-dimensional structure of biological macromolecules in solution"



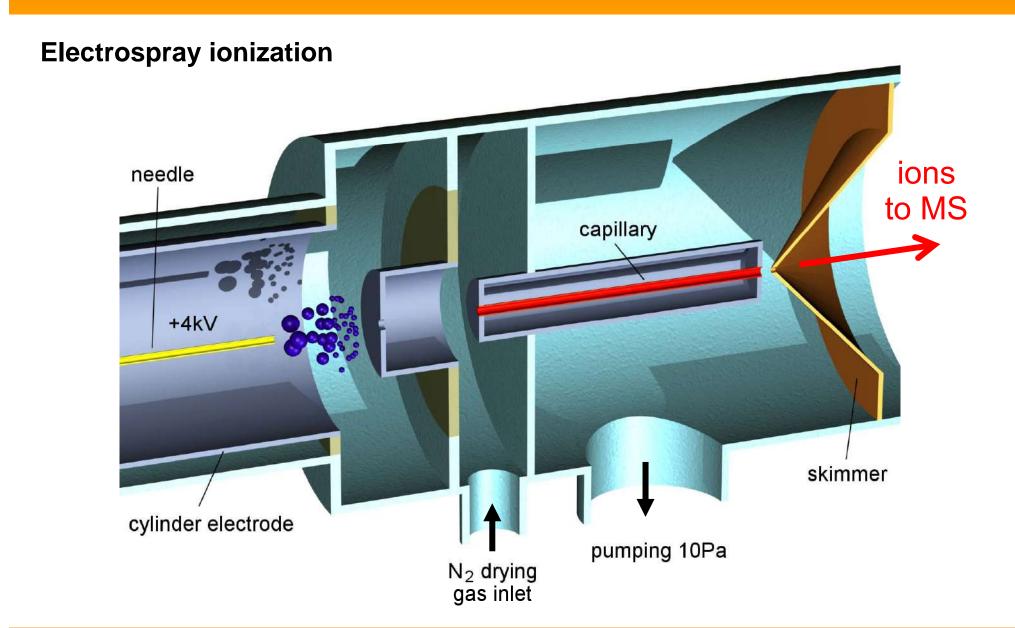
John Fenn



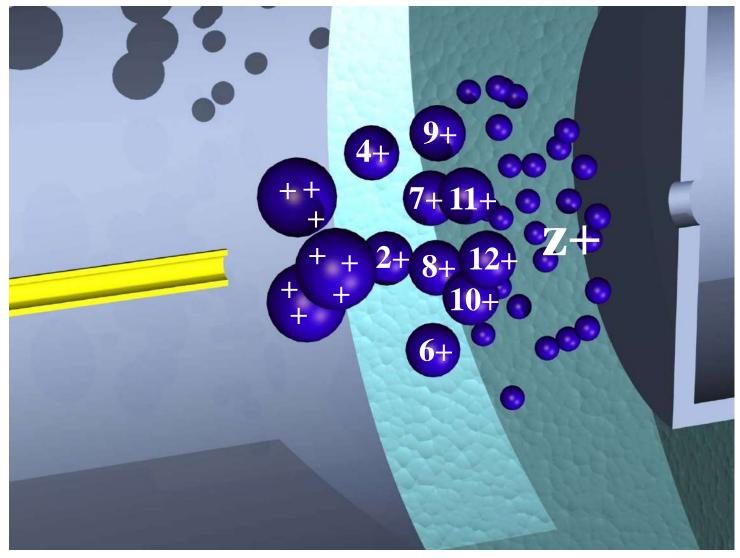
Koichi Tanaka

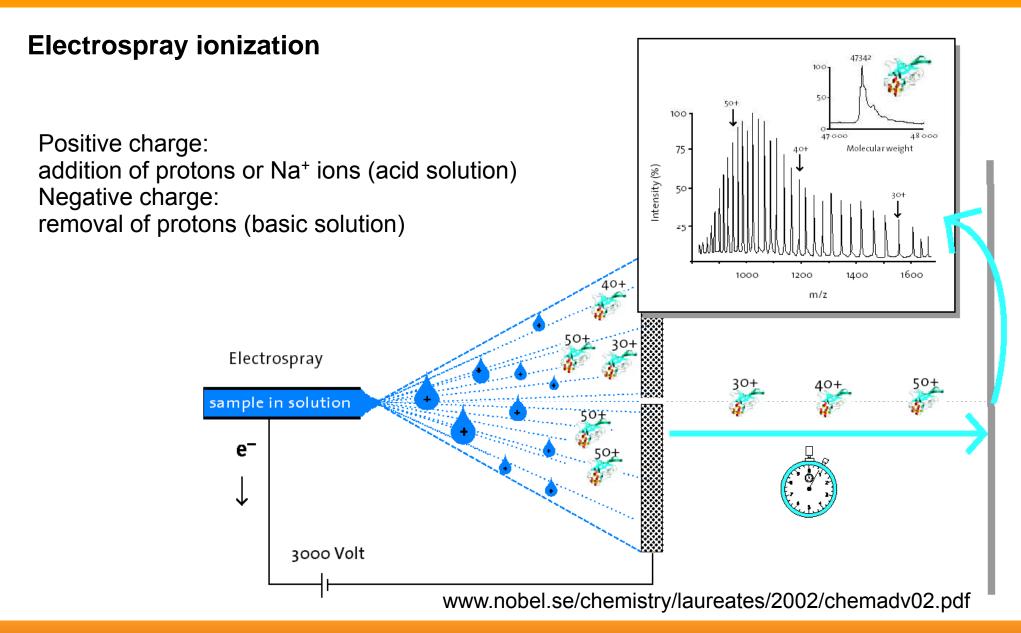


Kurt Wüthrich



Electrospray ionization









Hans G. Dehmelt

1/4 of the prize

USA

University of Washington Seattle, WA, USA

b. 1922 (in Görlitz, Germany)

Wolfgang Paul

1/4 of the prize

Federal Republic of Germany

University of Bonn Bonn, Federal Republic of Germany

ь. 1913 d. 1993

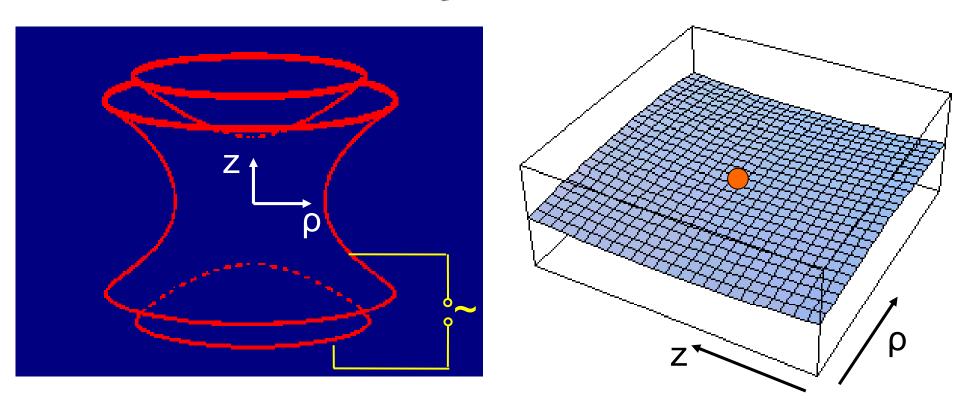


Nobel prize in physics 1989

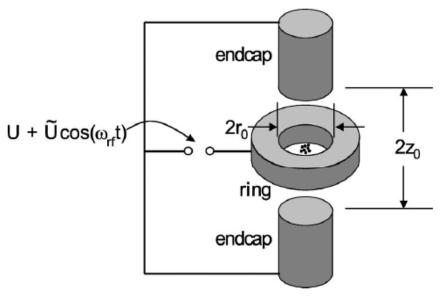
"for the development of the ion trap technique"

Zeitlich veränderliches elektrisches Quadrupolfeld - Paulfalle

$$V(\vec{R}) = \frac{(x^2 + y^2 - 2z^2)}{R_0^2} (U_0 + V_0 \sin(\Omega t))$$



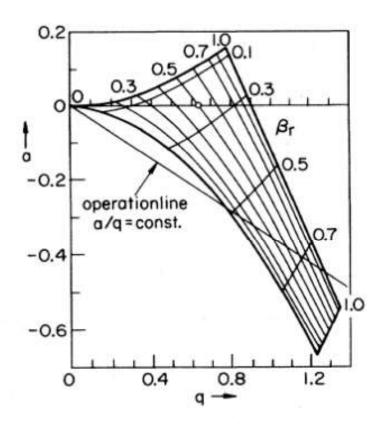
Paulfalle



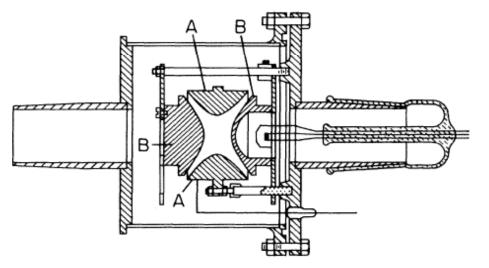
$$V(\vec{R}) = \frac{(x^2 + y^2 - 2z^2)}{R_0^2} (U_0 + V_0 \sin(\Omega t))$$

with
$$a_x=rac{8Z|e|U_0}{m\Omega^2R_0^2}$$
 and $q_x=rac{4Z|e|V_0}{m\Omega^2R_0^2}$

Stabilitätsdiagramm



Die erste Paulfalle



FORSCHUNGSBERICHTE DES WIRTSCHAFTS- UND VERKEHRSMINISTERIUMS NORDRHEIN-WESTFALEN

Herausgegeben von Staatssekretär Prof. Dr. h. c. Dr. E. h. Leo Brandt

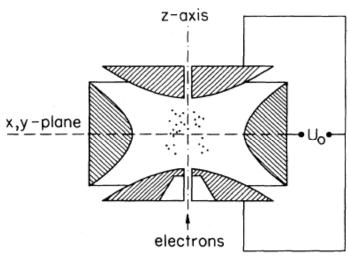
Nr. 415

Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Paul Dr. rer. nat. Otto Osberghaus Dipl.-Phys. Erhardt Fischer

Physikalisches Institut der Universität Bonn

Ein Ionenkäfig

published 1958

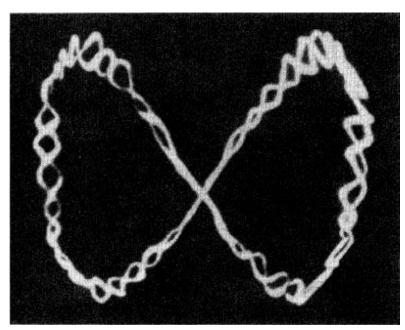


Paulfalle

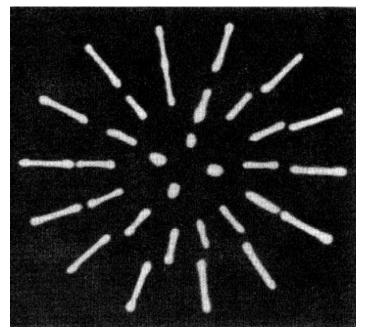


Paulfalle

gespeicherte Aluminium-Nanopartikel (d~1um)



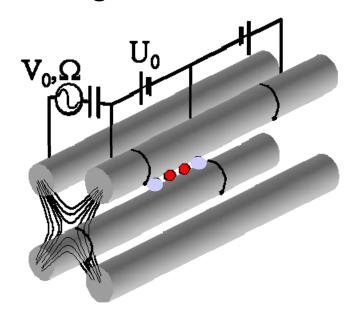
 $\omega_{rf} = 2\pi 50Hz$

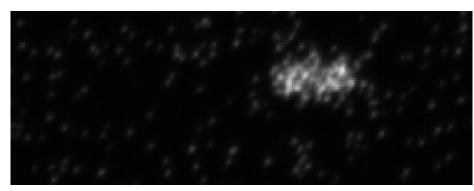


nach Kühlung mit Puffergas: lonen-Kristall

Lineare Paulfalle

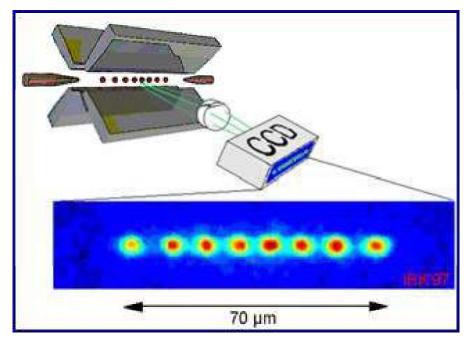
Beobachtung einzelner Ionen





M. Drewsen et al., Aarhus

Lineare Ionenkette

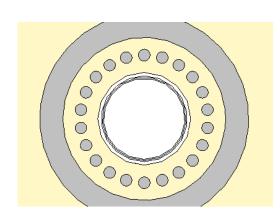


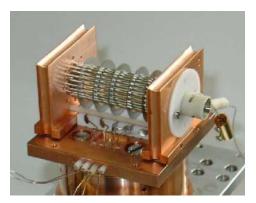
R. Blatt et al.

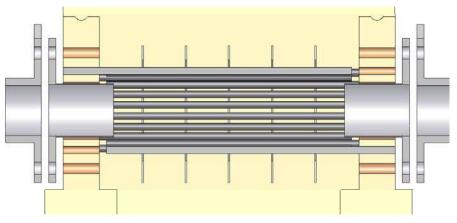
Multipol-Ionenfallen

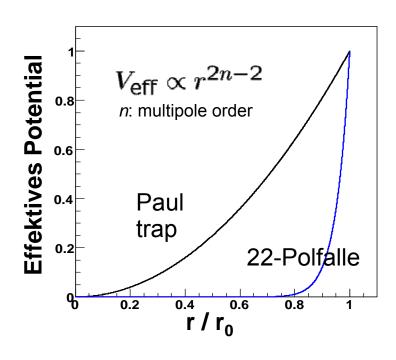
The 22-pole ion trap

Radiofrequenzfalle mit vielen Elektroden

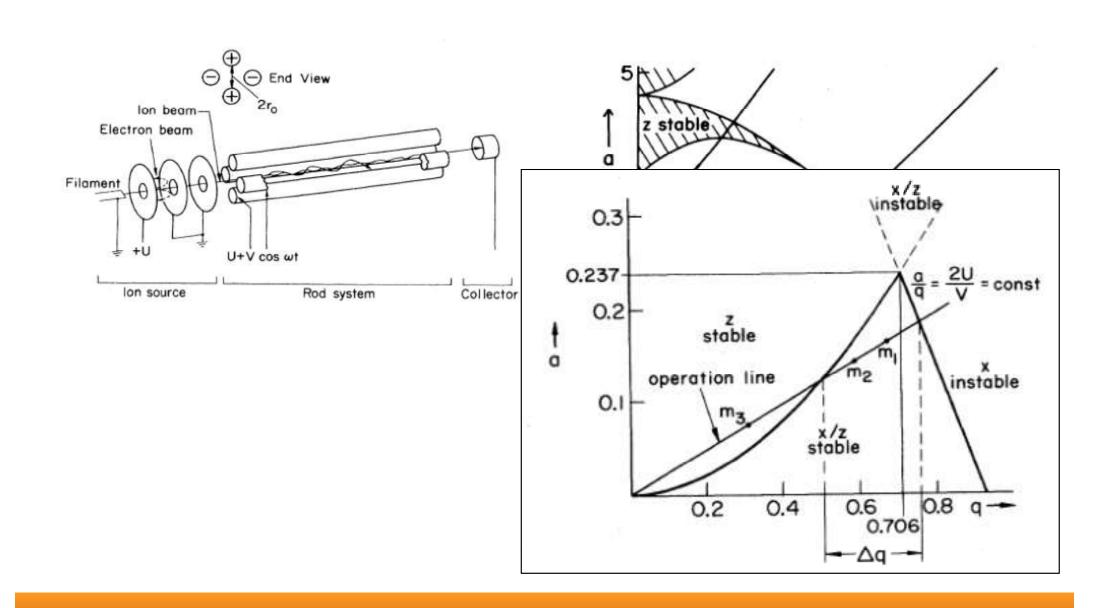


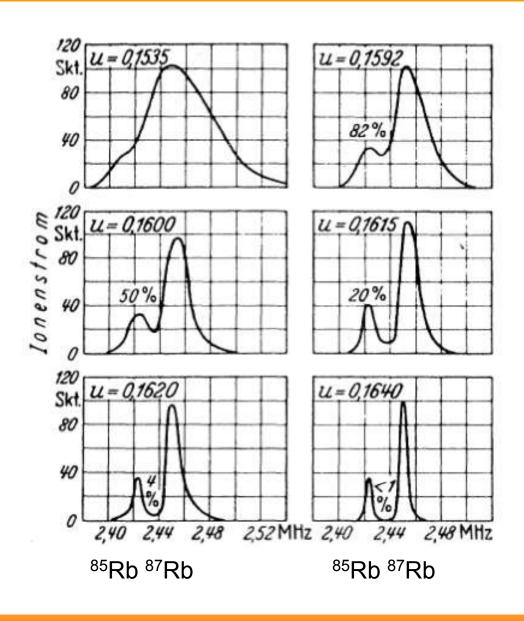


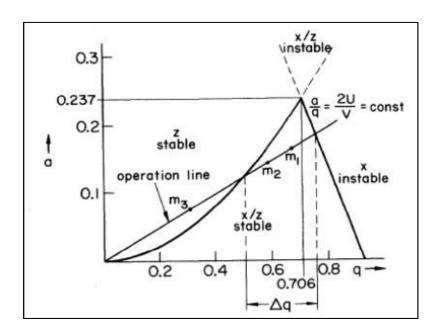


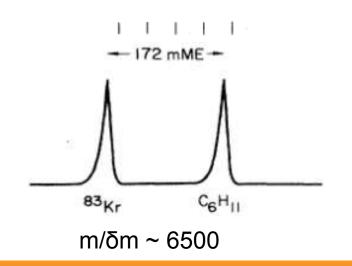


- Großer Feldfreier Raum
- Thermalisierung durch Puffergas bei variabler Temperatur
- Reaktionen mit neutralen Molekülen









Extrel

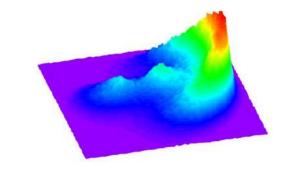
Model 5221



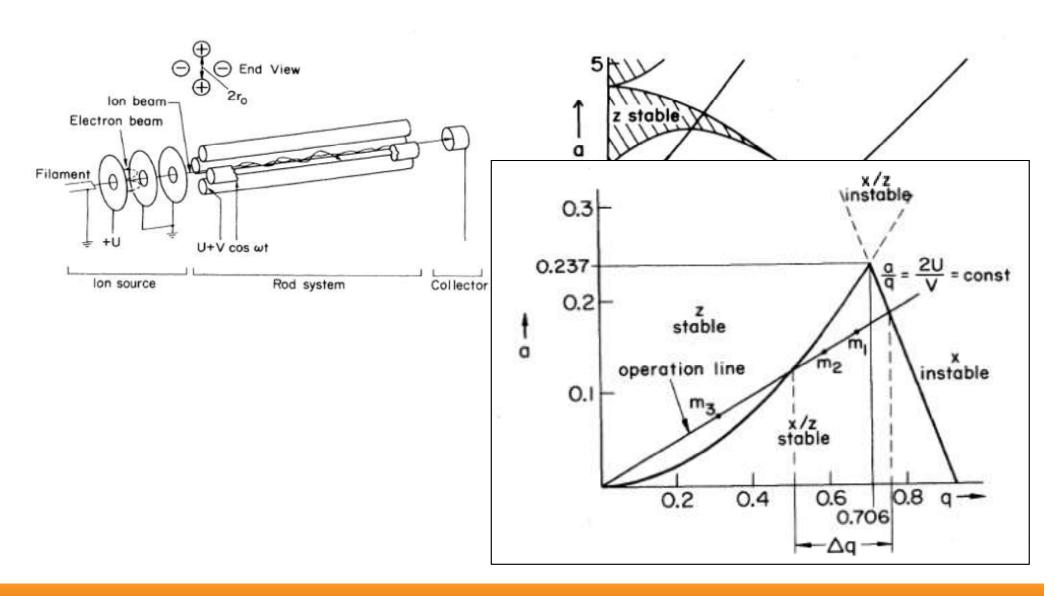
Grundkonzepte der Forschung: lonenphysik, Plasmaphysik und Angewandte Physik

Teil A: Ionenphysik (R. Wester)

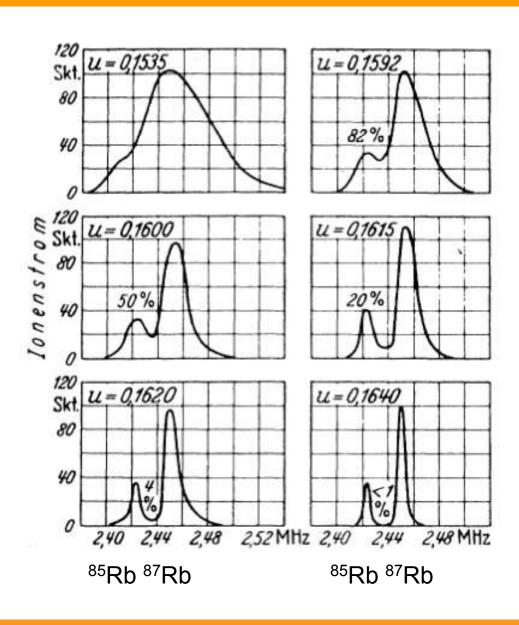
 Molekülphysik: Theorie der molekularen Bindung, Hybridisierung, Potentialdiagramme, Rotations-Schwingungsspektren

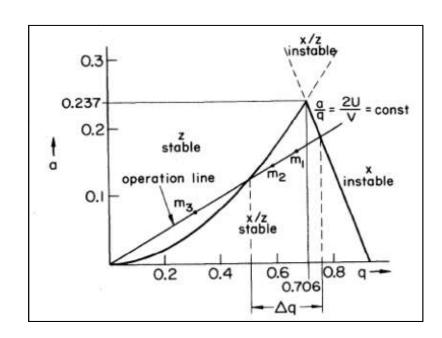


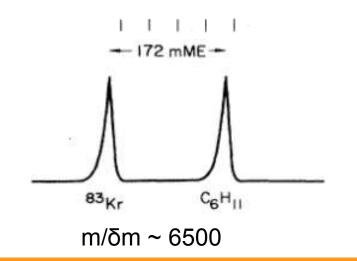
- Atomare und molekulare Stöße: Elastische und inelastische Stöße, Reaktionen, Ionen-Molekül-Reaktionen, Reaktionsmikroskope
- 3. Ionisationsmechanismen und Massenspektrometrie: Inelastische Streuung und Resonanzeffekte, Stoßionisation, Photoionisation, Elektronenanlagerung, Massenspektrometrie, Ionenfallen
- 4. Stoßprozesse in der Erdatmosphäre, in der Korona der Sonne und im interstellaren Raum, Molekülsynthese in interstellaren Wolken
- 5. Cluster und Nanoteilchen



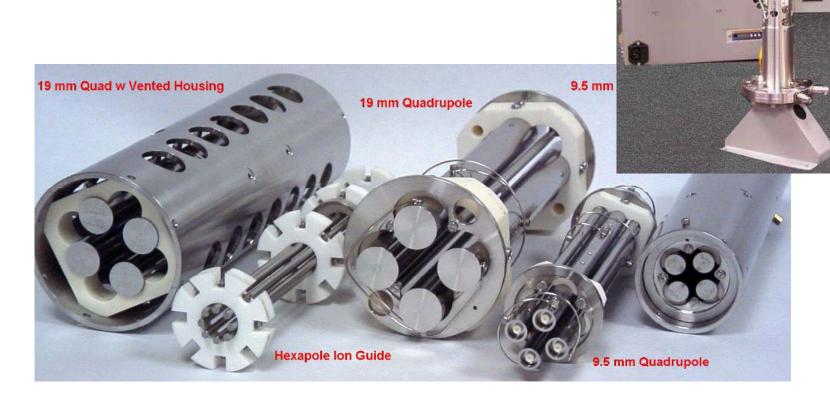
Quadrupolmassenspektrometer







Quadrupolmassenspektrometer



Model 5221

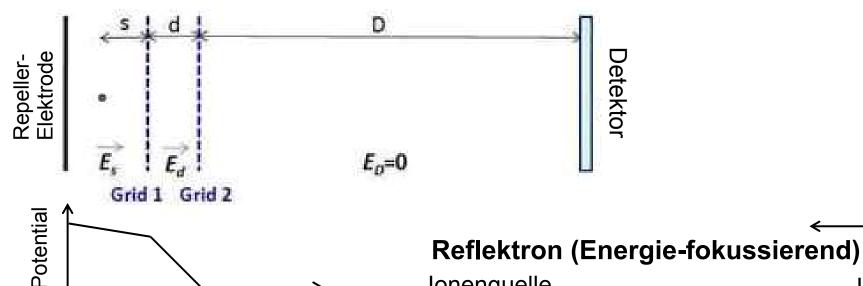
Extrel

Flugzeitmassenspektrometer

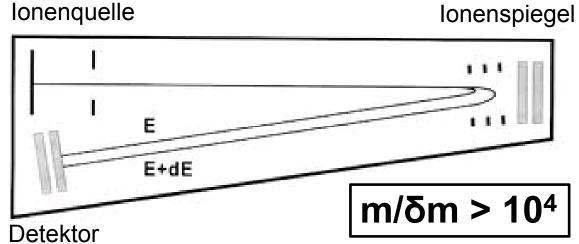
Spektrometer nach Wiley und McLaren, 1955 (Raum-fokussierend)



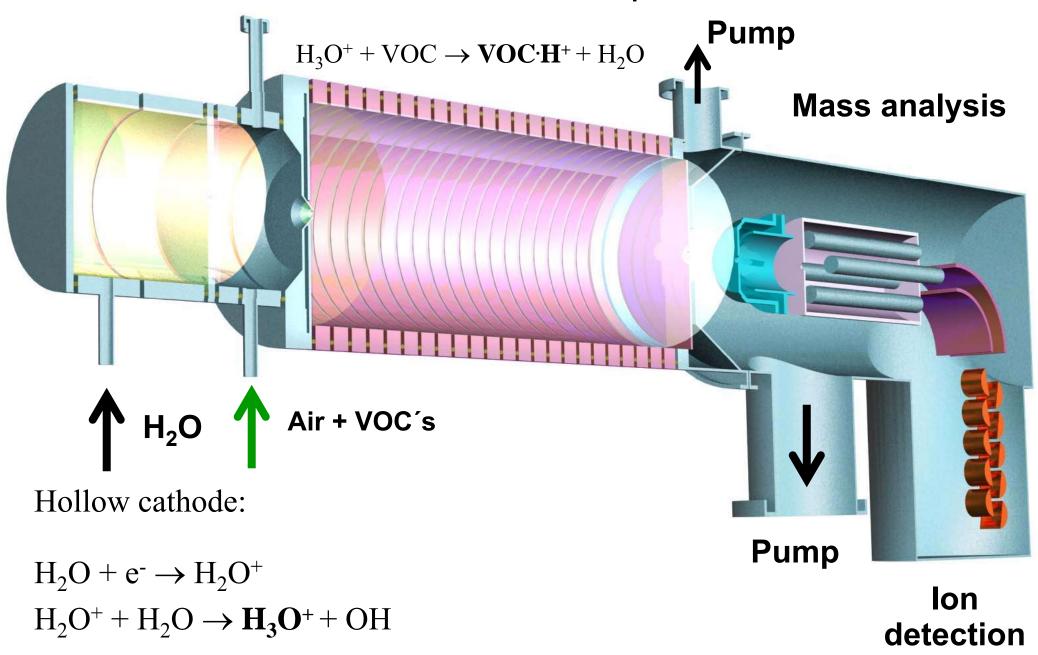
Potentia



- Einfacher Aufbau
- Viele Massen gleichzeitig messbar
- Gepulster Betrieb notwendig



Protonentransfer-Massenspektrometer



PTR-MS



Technische Daten:

Gewicht: 110 kg

Massenbereich: 0-512amu

Detektionslimit: 10 ppt

- Protonen -Transfer Reaktions Massenspektrometer (PTR-MS)
- für on-line Messungen von Spurengasen (VOCs: volatile organische Komponenten)
- PA(VOC) → VOCH⁺ + H₂O PA(VOC) > PA(H₂O)

Protonenaffinität (PA): Bindungsenergie eines Protons am jeweiligen Atom bzw. Molekül

Liste einiger Protonenaffinitäten

Molekül	Protonenaffinität		
	[kcal/mol]	eV	
Helium	42.5	1.8	
Neon	48.1	2.1	
Argon	88.6	3.8	
Sauerstoff	100.9	4.4	
Stickstoff	118.2	5.1	
Kohlendioxid	130.9	5.7	
Methan	132	5.7	
Distickstoffoxid	136.5	5.9	
Kohlenmonoxid	141.9	6.2	
Wasser	166.5	7.2	
Schwefelwasserstoff	170.2	7.4	
Blausäure	171.4	7.4	
Benzol	181.9	7.8	
Propen	179.8	7.8	
Ameisensäure	178.8	7.8	
Methanol	181.9	7.9	
Acetonitril	188.0	8.1	
Acetaldehyd	186.6	8.1	
Ethanol	188.3	8.2	
Aceton	196.7	8.5	
Ammoniak	204.0	8.8	

Vorteile der PTR-MS

- online Messungen
- Ansprechzeit ~ 0.5 sec
- Detektionslimit ~0.8 ppt
- sanfte Ionisation, daher wenig Aufbrüche

- Linearität über 5 Größenordnungen
- absolute Messung, keine Kalibrierung notwendig

Weiterentwicklung der PTR-MS



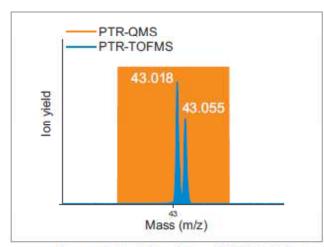


Figure 6: High-Resolution PTR-TOFMS Series

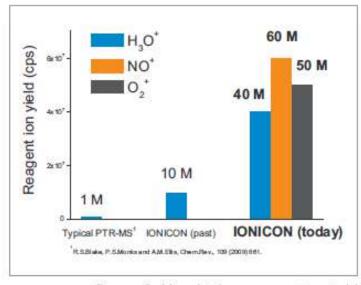


Figure 2: Very high precursor ion yield

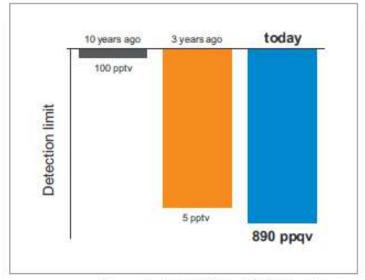
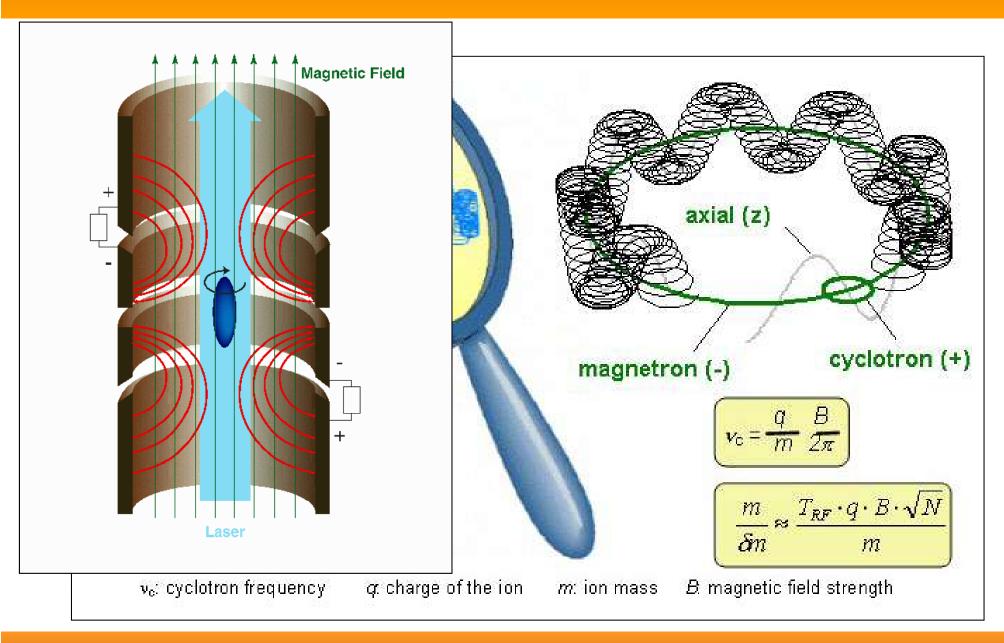
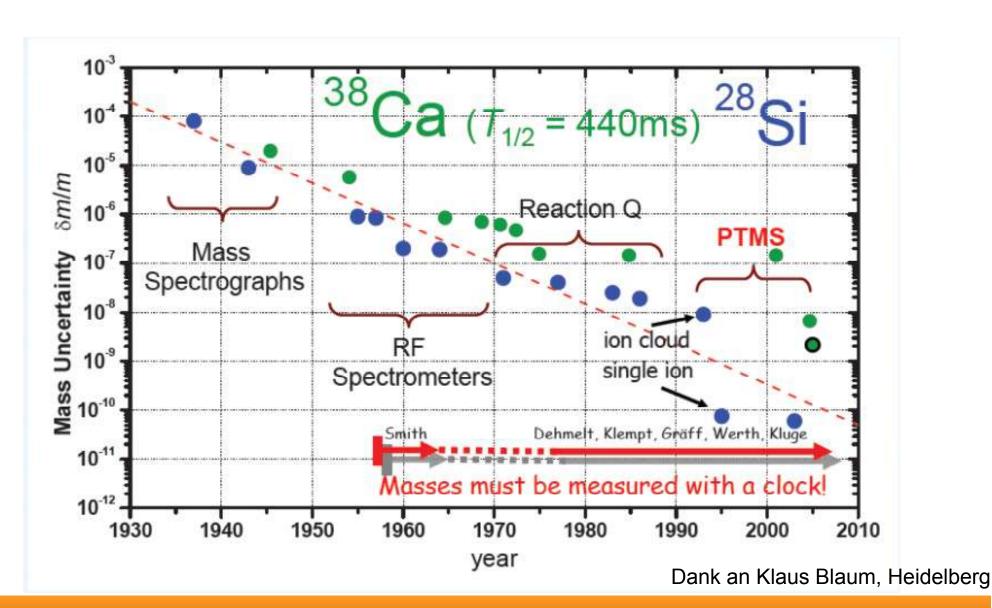


Figure 3: IONICON PTR-MS achieving detection limits in the ppqv-range

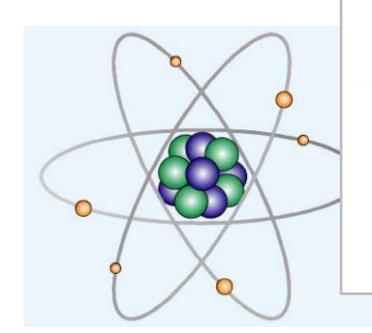
Massenmessungen in Penningfallen



Genauigkeit von Massenmessungen



Massenmessungen und Bindungsenergien



Bsp: Brom hat eine atomare Masse von 79.904Da, aber

⁷⁹Br STABLE 78.9183371(22) 0.5069(7)

⁸¹Br STABLE 79.9185293(22) 0.4931(7)

Ein Massenspektrum setzt sich aus den Massen der Isotopen und ihren Wahrscheinlichkeiten zusammen

$$M_{\text{Atom}} = N \cdot m_{\text{neutron}} + Z \cdot m_{\text{proton}} + Z \cdot m_{\text{electron}} - (B_{\text{atom}} + B_{\text{nucleus}})/c^2$$

Dank an Klaus Blaum, Heidelberg

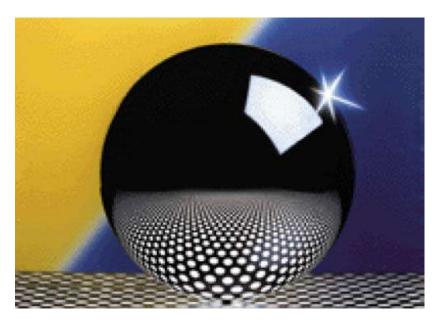
Definition des Kilogramm

Heute



Das Ur-Kilogramm im Bureau International des Poidset Mesures, Paris

In Zukunft?



Ball aus Silizium-Einkristall

Notwendig: δ*m/m*≤10⁻⁹

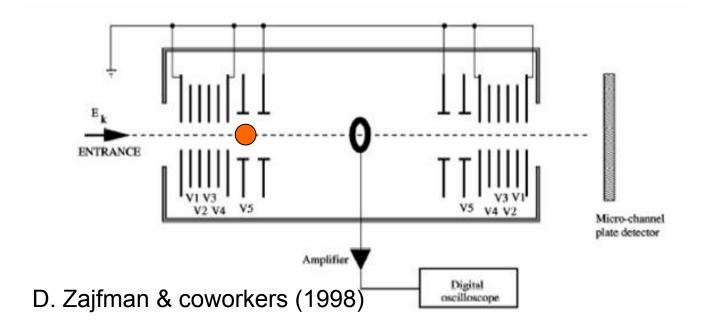
Dank an Klaus Blaum, Heidelberg

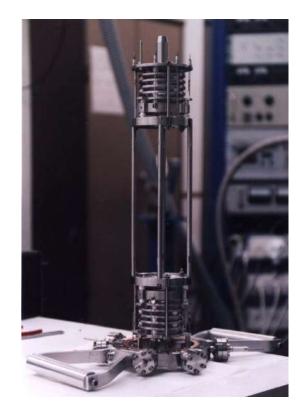
Resonatoren für Ionen

Three ways to trap charged particles:

- > Static magnetic field
- > Time-dependent electric field
- > Trapping of moving particles

Resonator ion trap / Zajfman trap





Ion resonator stability diagram identical to optical laser resonator

Resonatoren für Ionen

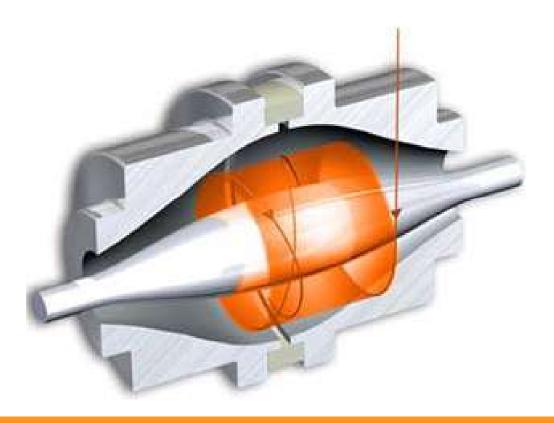
Three ways to trap charged particles:

- > Static magnetic field
- > Time-dependent electric field
- > Trapping of moving particles

Orbitrap

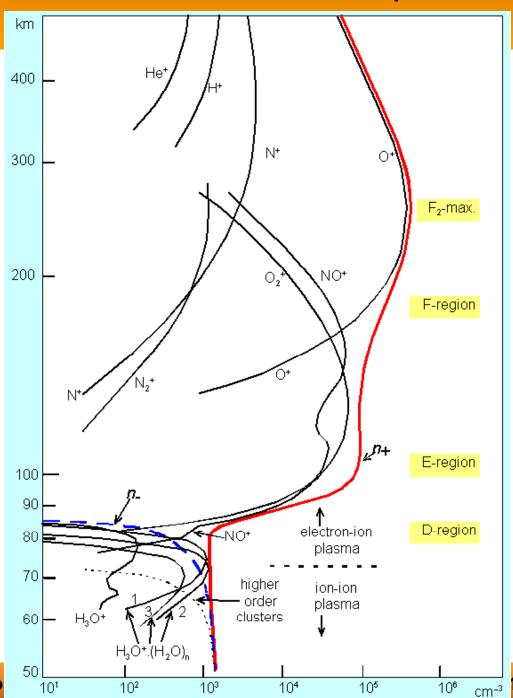
static electric field

Image current due to axial frequency measured → mass spectrometry

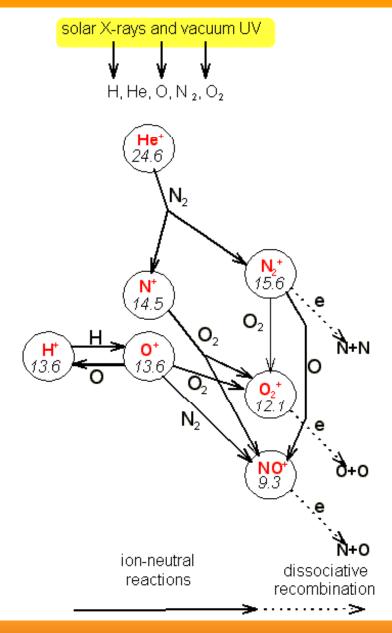


Moleküle und Ionen in der Erdatmosphäre und im Interstellaren Medium

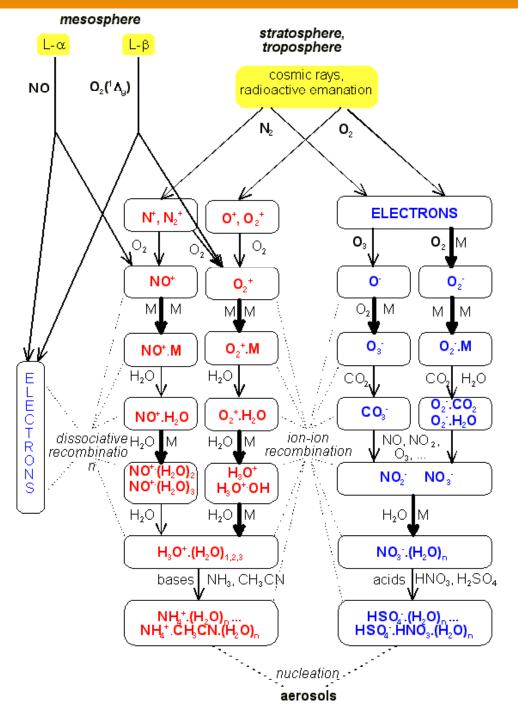
Ionen in der Erdatmosphäre



Ionen-Reaktionen in der oberen Atmosphäre



Ionen-Reaktionen in der unteren Atmosphäre



Das Interstellare Medium

Der "leere" Raum zwischen den Sternen ist nicht leer

- Dunkle Wolken (lassen kein Licht durch)
- Diffuse Wolken (lassen etwas Licht durch)
- Emissions-Nebel (leuchten von selbst)

Zusammensetzung:

Staub und Gas (Atome und viele Moleküle)

Temperatur: 10 – 100K

Dichte: $10^2 - 10^6 / \text{cm}^3$



Moleküle im interstellaren Medium

Dreiatomige Moleküle

H_3^+	N ₂ O	CH ₂	NH_2	H_2O
H_2S	C_2H	HCN	HNC	HCO
HCO^{+}	HOC ⁺	N_2H^+	HNO	HCS ⁺
\mathbb{C}_3	C_2O	C_2S	c-SiC ₂	SO_2
CO_2	OCS	MgNC	MgCN	NaCN

4 und 5-atomige Moleküle

NH ₃	H_3O^+	H_2CO	H ₂ CS	C_2H_2
HCNH ⁺	H ₂ CN	C_3H	c-C ₃ H	HCCN
HNCO	HOCO ⁺	HNCS	C_3N	C_3O
C_3S	c-SiC ₃			Sept.

CH ₄	SiH ₄	CH ₂ NH	C_3H_2	c - C_3H_2
CH ₂ CN	NH ₂ CN	CH ₂ CO	НСООН	C ₄ H
HC ₃ N	HCCNC	HNCCC	C ₄ Si	C_5
H_2COH^+				

CH₃CN CH₃NC CH₃OH CH₃SH C_2H_4 HC₂CHO NH₂CHO HC₃NH⁺ H_2C_4 C_5H

 C_5S

CH₃NH₂ CH₃CCH CH₃CHO CH₂CHCN C₆H

 HC_5N c- C_2H_4O

Becker et al. Science 265 (1994) 642

CH₃OCHO CH₃C₃N C₇H C₆H₂ CH₃COOH

CH₃OCH₃ CH₃CH₂OH CH₃CH₂CN CH₃C₄H HC₇N

C₈H

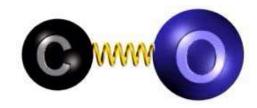
CH₃COCH₃ CH₃C₄CN

HC₉N

 $HC_{11}N$

Größere Moleküle

Nachweis von Molekülen



electronic 10 eV 10⁵ K UV- vis vibration 0.1 -1 eV 10² - 10⁴ K infrared rotation 0.1 - 10 meV 1 - 100 K mm - wavelength

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

Radioteleskope

Very large array: Socorro, New Mexico

Frequency: 0.074 – 43 GHz:

Size:

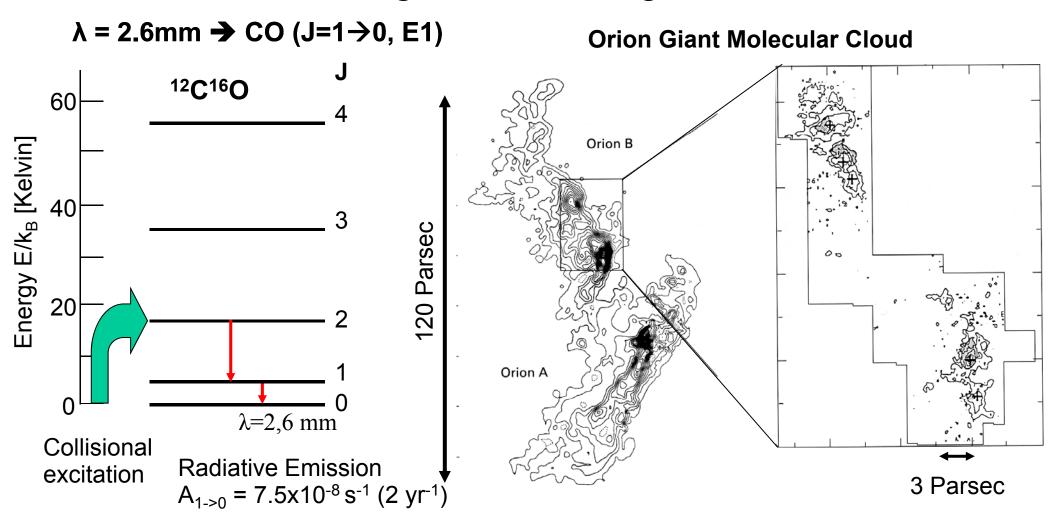
Each (of the 27) antenna: 25 m in diameter, 230 tons. The array:

Resolution: 0.04 arcseconds

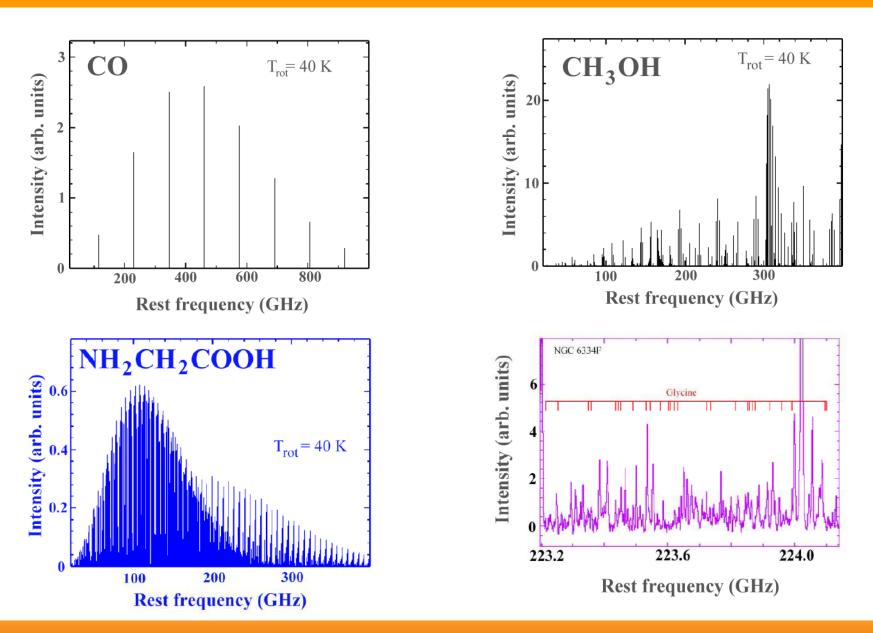
The resolution of the VLA is set by the size of the array -- up to 36 km across. At the highest frequency (43 GHz) this gives a resolution of 0.04 arcseconds: sufficient to see a golf ball 150 km away.

Nachweis von Molekülen

Radio-astronomical image of the Orion region



Nachweis von Molekülen



Entstehung interstellarer Moleküle

Eric Herbst and William Klemperer

Ion molecule reactions

long range electrostatic interaction increases the cross sections substantially

or Catalytic surface reactions?

Molecular hydrogen, for example, is formed *only* on dust grains. Complicated larger molecules would be destroyed when being knocked off the dust grain.

Entstehung interstellarer Moleküle

Häufigkeiten der Elemente im Kosmos Element

Unser Universum wird

von Wasserstoff dominiert!

Häufigkeit

He

H

0.09

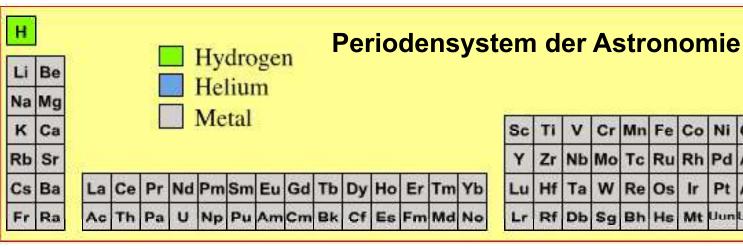
 2.3×10^{-4}

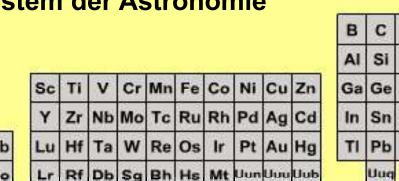
 6.0×10^{-4}

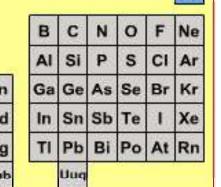
Fe

 \mathbf{O}

 3.2×10^{-6}







Entstehung interstellarer Moleküle

Binary reaction

$$A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$$

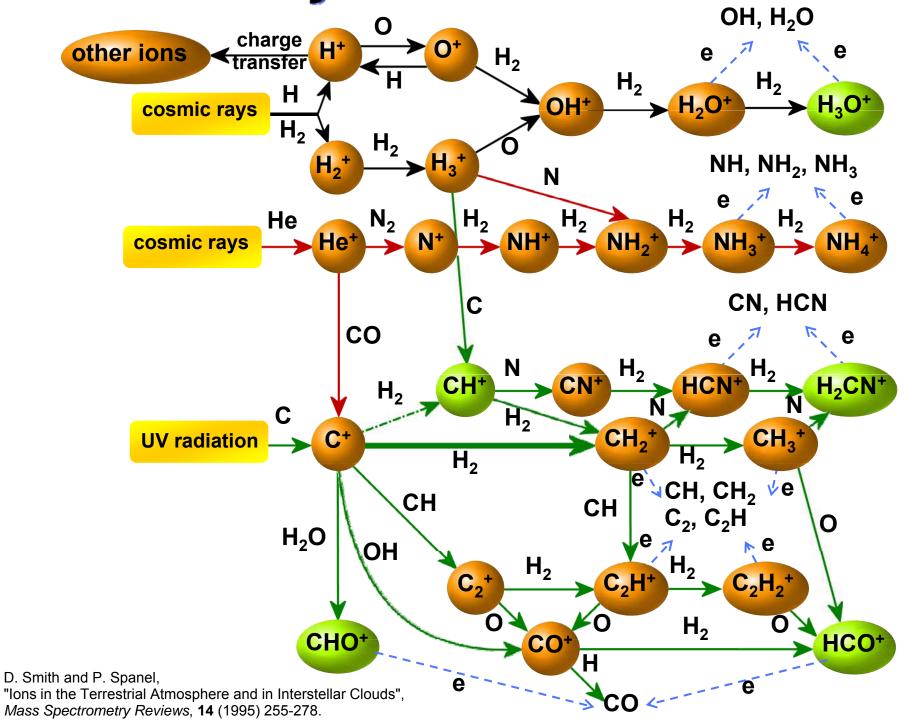
radiative association reaction

$$A^+ + B \rightarrow AB^+ + hv$$

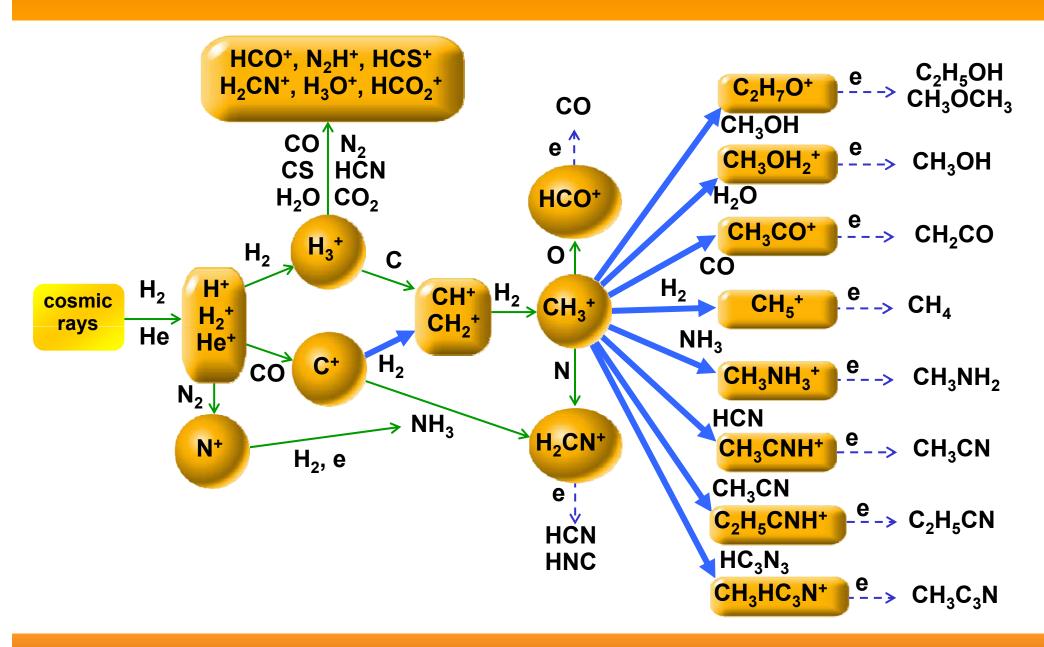
dissociative recombination

$$AB^+ + e \rightarrow A + B$$

Ion chemistry of diffuse interstellar clouds



Reaktionen in Dichten Interstellaren Wolken



Deuterierungs-Reaktionen

$$H_3^+ + HD \rightarrow H_2D^+ + H_2 + k_B^* 232 \text{ K}$$

$$Unterschied der$$
 $HCO^+ + HD \rightarrow DCO^+ + H_2 + \Delta E$
Nullpunktsenergien

→ Mehr Deuterium in interstellaren Molekülen als erwartet:

$$[DCO^{+}]/[HCO^{+}] \sim 3*10^{-2}$$

Kosmischer Mittelwert [D]/[H] \sim (2-4) * 10⁻⁵



M16

Negativ geladene Ionen



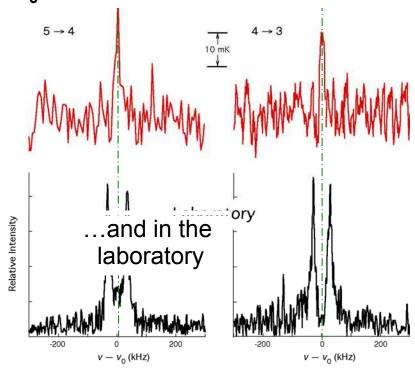
Taurus Molecular Cloud (TMC)

100m Radioteleskop, Virginia, USA



H—C=C-C=C-C=C-

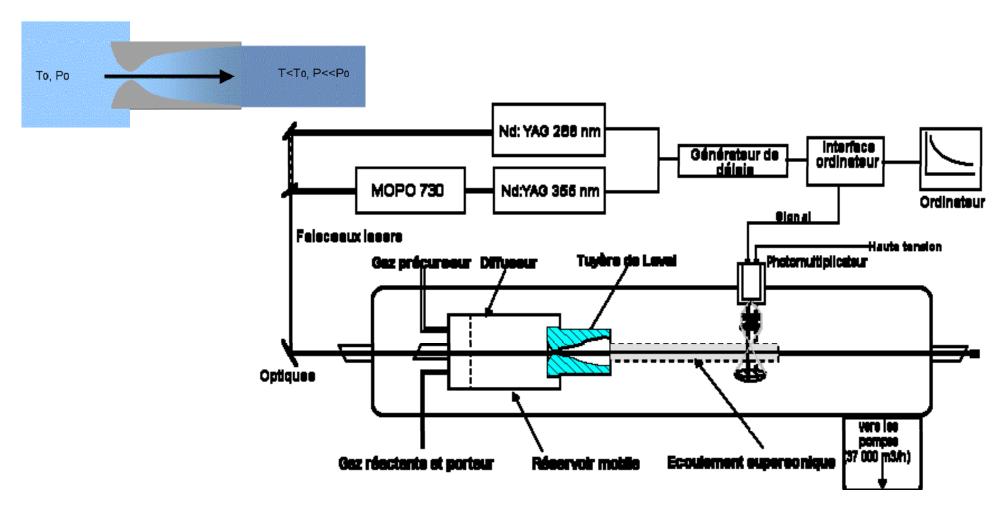
C₆**H**⁻ in the molecular cloud TMC-1



McCarthy et al., Astrophysical Journal (2006)

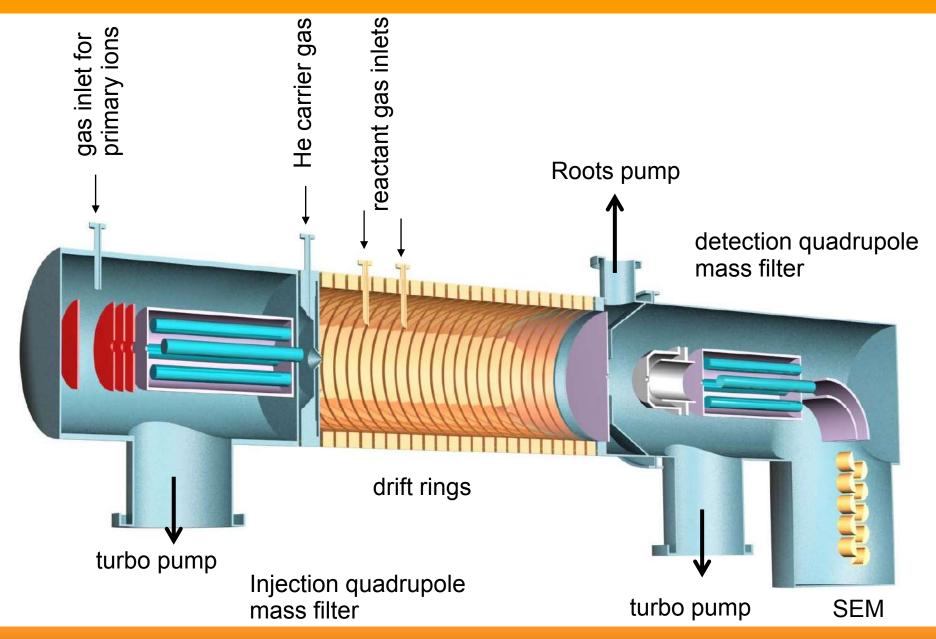
Außerdem: C_8H^- , C_4H^- , CN^- , C_3N^- , C_5N^-

Ratenkoeffizienten für neutrale Molekül-Reaktionen

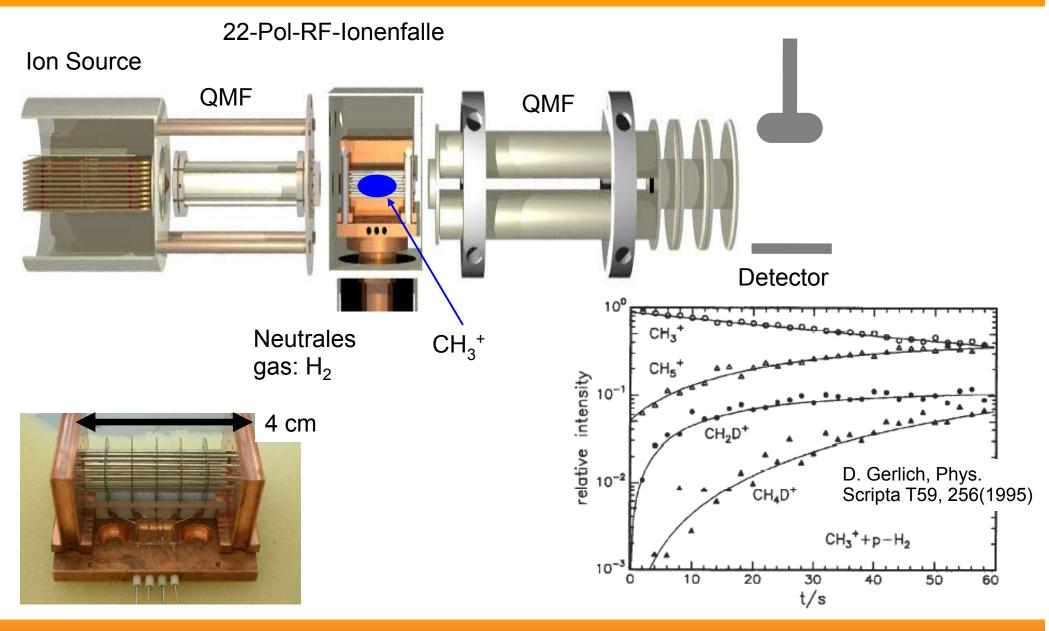


CRESU (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme)

Ratenkoeffizienten für Ionen-Molekül-Reaktionen: Selected Ion Flow Drift Tube

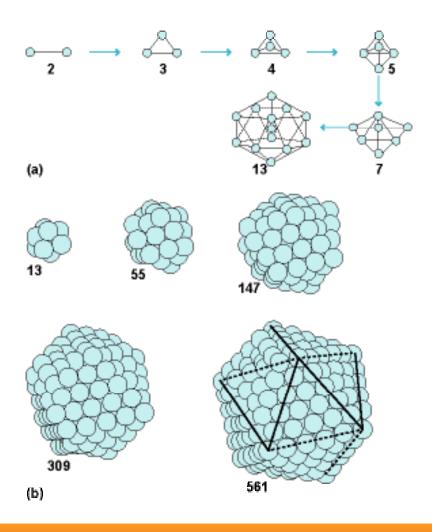


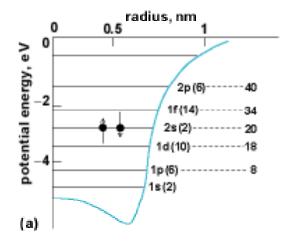
Ratenkoeffizienten für Ionen-Molekül-Reaktionen: Multipol-Ionenfallen

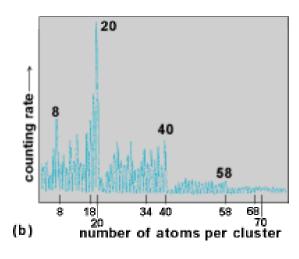


Cluster und Nanoteilchen

Cluster aus Metall-Atomen keine kovalenten Bindungen







"Jellium"-Modell freier Elektronen im Cluster → erklärt magische Zahlen in Na_n-Clustern

Stabile Strukturen bei Schalenabschluss: geometrisch oder elektronisch

Cluster und Nanoteilchen

Cluster aus Metall-Atomen keine kovalenten Bindungen

Optische Absorption von Nano-Partikeln unterscheidet sich von Atomen und Festkörpern

→ z.B. Mittelalterliche Glasfenster

