

Molekylspektra

19 okt. 2026, 4 min läsning

UTKAST

#fysik #molekylfysik #fenomen

Kurs: F0005T **Förkunskaper:** Molekylrotation, Molekylvibration, Linjespektrum

Molekylen har tre energiskalar ovanpå varandra, och storleksordningen avgör vilket våglängdsområde som sonderar vad: orbitalövergångar ligger i synligt ljus, vibrationer i IR och rotationer i mikrovåg. Eftersom varje vibrationsnivå bär rotationsnivåer blir ett vibrationsband uppdelat i en serie linjer. IR-spektrumet är unikt för varje molekyl och används för identifikation — och det är samma absorption som gör CO₂ till en växthusgas.

Formeln, symbol för symbol

$$E_{nl} = \underbrace{l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I}}_{\substack{\text{rotation,} \\ \text{meV}}} + \underbrace{\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{\frac{k'}{m_r}}}_{\substack{\text{vibration,} \\ \text{tiondels eV}}}$$

Rörelserna är oberoende, så energierna adderas. Rotationstermen är ungefär hundra gånger mindre, så varje vibrationsnivå bär en steg av tätt liggande rotationsnivåer, och en vibrationsövergång blir ett band av linjer.

1. Tre energiskalar

Energierna för de tre rörelserna skiljer sig med ungefär en faktor hundra från skala till skala, och därför kan de studeras var för sig:

Rörelse	Typisk energi	Fotonens våglängd	Område
Elektronövergång	1–10 eV	100–1000 nm	synligt och UV
Vibration	0,1–0,5 eV	2–20 μm	IR

Rörelse	Typisk energi	Fotonens våglängd	Område
Rotation	0,1–10 meV	0,1–10 mm	fjärr-IR och mikrovåg

En foton som räcker till en vibration räcker alltid också till att ändra rotationen, men inte tvärtom. I IR-området ser vi därför inte en enda vibrationslinje utan ett helt band.

2. Rotation ovanpå vibration

Molekylen vibrerar och roterar samtidigt, och energierna adderas:

$$E_{nl} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} + (n + \frac{1}{2}) \hbar \sqrt{\frac{k'}{m_r}}$$

Vid en vibrationsövergång gäller **båda urvalsreglerna** samtidigt: $\Delta n = \pm 1$ och $\Delta l = \pm 1$. Fotonen kan inte lämna l oförändrat. Med $B = \hbar^2/2I$ och absorption från ($n = 0$, l) finns två möjligheter.

R-grenen, $l \rightarrow l+1$:

$$\Delta E_R = \hbar\omega + B[(l+1)(l+2) - l(l+1)]$$

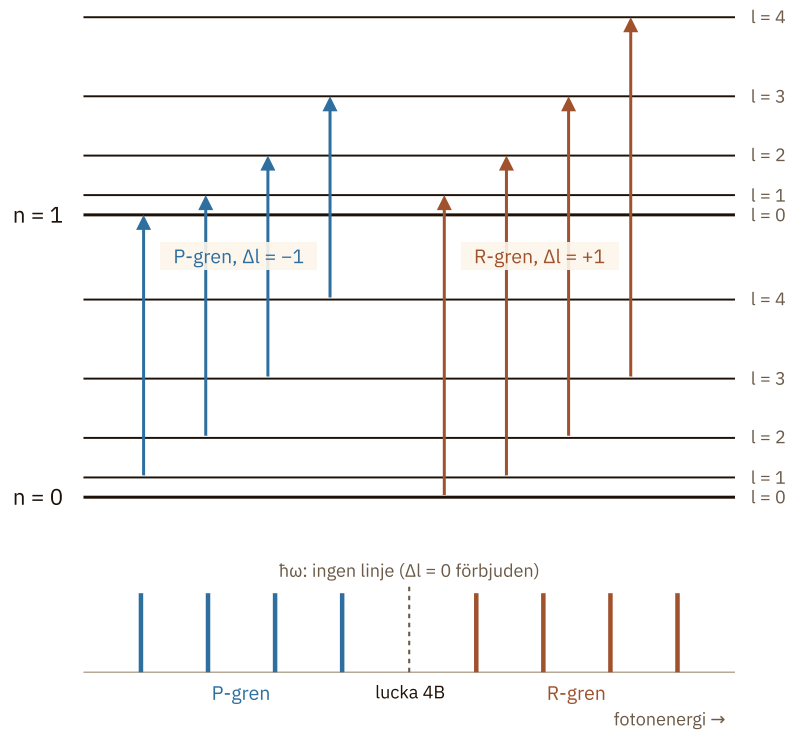
$$\Delta E_R = \hbar\omega + 2B(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

P-grenen, $l \rightarrow l-1$:

$$\Delta E_P = \hbar\omega + B[(l-1)l - l(l+1)]$$

$$\Delta E_P = \hbar\omega - 2Bl, \quad l = 1, 2, 3, \dots$$

R-grenen ger linjer vid $\hbar\omega + 2B$, $\hbar\omega + 4B$, ... och P-grenen vid $\hbar\omega - 2B$, $\hbar\omega - 4B$, ... Mitt i bandet, vid $\hbar\omega$, finns **ingen** linje, eftersom den skulle kräva $\Delta l = 0$. Luckan är $4B$ bred, dubbelt så bred som avståndet mellan övriga linjer.



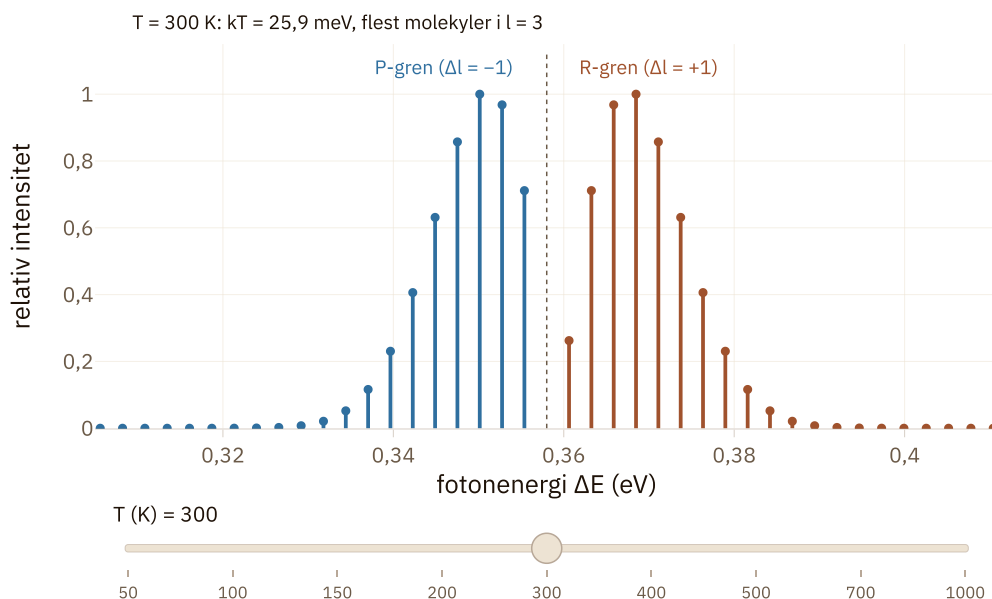
Rotationsnivåer ovanpå vibrationsnivåerna $n = 0$ och $n = 1$, med rotationsavståndet kraftigt överdrivet. R-grenen ($\Delta l = +1$) och P-grenen ($\Delta l = -1$) ger var sin serie linjer med avståndet $2B$. Vid $\hbar\omega$ saknas linjen, så bandet får en lucka på $4B$.

3. Vad spektrumet berättar

Ett enda IR-band ger två storheter på en gång:

- **Bandets mitt** ger $\hbar\omega$ och därmed kraftkonstanten $k' = m_r\omega^2$.
- **Linjeavståndet** $2B = \hbar^2/I$ ger tröghetsmomentet och därmed bindningsavståndet $r_0 = \sqrt{I/m_r}$.

Linjernas höjd följer hur många molekyler som sitter i varje startnivå l . Eftersom $B \ll kT$ är många rotationsnivåer besatta. Besättningen växer först med l , eftersom varje nivå rymmer $2l + 1$ tillstånd, och avtar sedan när Boltzmannfaktorn $e^{-E_l/kT}$ tar över. Båda grenarna blir därför ett "berg" av linjer på var sin sida om luckan.



HCl-bandet vid $\hbar\omega = 0,358$ eV med $B = 1,31$ meV. Linjernas höjd är $(2l + 1)e^{-E_l/kT}$ för startnivån l , normerad så att den högsta linjen är 1. Reglaget ändrar T : vid låg temperatur sitter molekylerna i de lägsta nivåerna och linjerna samlas nära luckan, vid hög temperatur sprids de ut. Hover visar övergång, energi och våglängd.

4. IR-aktivitet och växthusgaser

En vibration absorberar IR bara om den ändrar molekylens **dipolmoment**, eftersom det är dipolen som det elektriska fältet kan skaka. Två identiska atomer, som N_2 och O_2 , har ingen dipol hur de än vibrerar och är genomskinliga i IR. Molekyler med fler än två atomer har flera vibrations sätt, var och en med sin egen frekvens.

CO_2 är rak och symmetrisk. När båda syreatomerna rör sig utåt samtidigt ändras inte dipolen, och den vibrationen syns inte i IR. Böjningen och den osymmetriska sträckningen, där kolatomen rör sig i förhållande till syreatomerna, ger däremot en dipol som svänger. De absorberar vid ungefär $15\ \mu m$ och $4,3\ \mu m$, mitt i det område där jorden strålar ut värme. Det är därför CO_2 är en växthusgas men inte N_2 .

⚠ Vanliga fel

- $\Delta l = \pm 1$ **glöms vid vibrationsövergången**. Linjen vid exakt $\hbar\omega$ finns inte. Den närmaste ligger $2B$ bort åt vardera hållet.
- **R och P förväxlas**. R-grenen ($\Delta l = +1$) ligger på högre energi och kortare våglängd, P-grenen på lägre energi och längre våglängd.
- **Fel startnivå i P-grenen**. P-grenen börjar i $l = 1$, eftersom $l = 0 \rightarrow -1$ inte finns. Den första P-linjen är $\hbar\omega - 2B$.

- **Luckan tas för linjeavståndet.** Luckan i mitten är $4B$, avståndet mellan övriga linjer $2B$. Den som använder luckan för att räkna ut I får hälften för litet.

5. Lösta exempel

≡ Exempel – Två linjer i HCl-bandet

För HCl är $\hbar\omega = 0,358$ eV och $B = \hbar^2/2I = 1,31$ meV. Bestäm fotonenergi och våglängd för övergångarna $(n = 0, l = 0) \rightarrow (n = 1, l = 1)$ och $(n = 0, l = 1) \rightarrow (n = 1, l = 0)$. Hur stor är energiluckan mellan dem, och varför finns det ingen linje där emellan?

Lösning

Övergång 1, R-grenen med $l = 0$.

$$\Delta E = \hbar\omega + 2B = 0,358 + 2 \cdot 0,00131 = \boxed{0,361 \text{ eV}}$$

$$\lambda = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{0,3606 \text{ eV}} = 3,44 \cdot 10^3 \text{ nm} = \boxed{3,44 \mu\text{m}}$$

Fysika: Te

Övergång 2, P-grenen med $l = 1$.

$$\Delta E = \hbar\omega - 2B = 0,358 - 0,00262 = \boxed{0,355 \text{ eV}}$$

$$\lambda = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{0,3554 \text{ eV}} = 3,49 \cdot 10^3 \text{ nm} = \boxed{3,49 \mu\text{m}}$$

Luckan.

$$\Delta E_R - \Delta E_P = 4B = \boxed{5,24 \text{ meV}}$$

En linje mitt emellan, vid 0,358 eV, skulle kräva att n ändras men inte l . Det förbjuder urvalsregeln $\Delta l = \pm 1$, eftersom fotonen alltid för med sig rörelsemängdsmoment.

Ej kontrollerat mot facit — två oberoende lösningar stämmer överens.

Läsning

- 42.2 Molecular Spectra
.....