

Molekylvibration

19 okt. 2026, 5 min läsning

UTKAST

#fysik #molekylfysik #fenomen

Kurs: F0005T **Förkunskaper:** Kvantmekanisk harmonisk oscillator, Reducerad massa

Bindningen mellan två atomer kan ses som en fjäder, och molekylens behandlas därför som en kvantmekanisk harmonisk oscillator med kraftkonstanten k' i intervallet 100–2000 N/m och den reducerade massan m_r . Nivåerna ligger jämnt fördelade, så alla övergångar har samma energi: $\Delta n = +1$ betyder att en foton absorberas, $\Delta n = -1$ att en emitteras. Fotonerna ligger i IR-området. Nollpunktsenergin $\frac{1}{2}\hbar\omega$ kan inte frysas ut.

$$\Delta E = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{k'}{m_r}}$$

Formeln, symbol för symbol

$$\underbrace{\Delta E}_{\text{ett steg}} = \hbar \underbrace{\omega}_{\text{fjäders vinkelfrekvens}} = \hbar \sqrt{\frac{\overbrace{k'}^{\text{styvhet}}}{\underbrace{m_r}_{\text{reducerad massa}}}}$$

Det är samma vinkelfrekvens som för en massa i en fjäder, gånger $\hbar$. En styvare bindning ger större steg och tyngre atomer mindre, och stegen är lika stora hela vägen upp.

1. Fjädermodellen

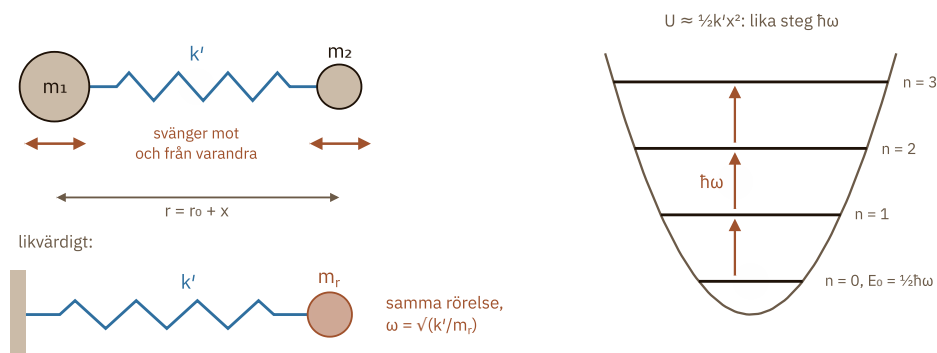
Nära jämviktsavståndet r_0 ser den potentiella energin mellan atomerna ut som botten av en parabel. Vi approximerar den med en fjäder:

$$U(r) \approx \frac{1}{2}k'(r - r_0)^2$$

Det är potentialen för en harmonisk oscillator med massan m_r , eftersom rörelsen av två kroppar mot varandra är densamma som för en kropp med den **reducerade massan**. Nivåerna blir därför de för en **kvantmekanisk harmonisk oscillator** med $m \rightarrow m_r$:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad \omega = \sqrt{\frac{k'}{m_r}}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Nivåerna ligger på samma avstånd $\hbar\omega$, vilket är formeln i rutan. Typiska värden är $\hbar\omega \approx 0,1\text{--}0,5\text{ eV}$, alltså fotoner med våglängder på några mikrometer.



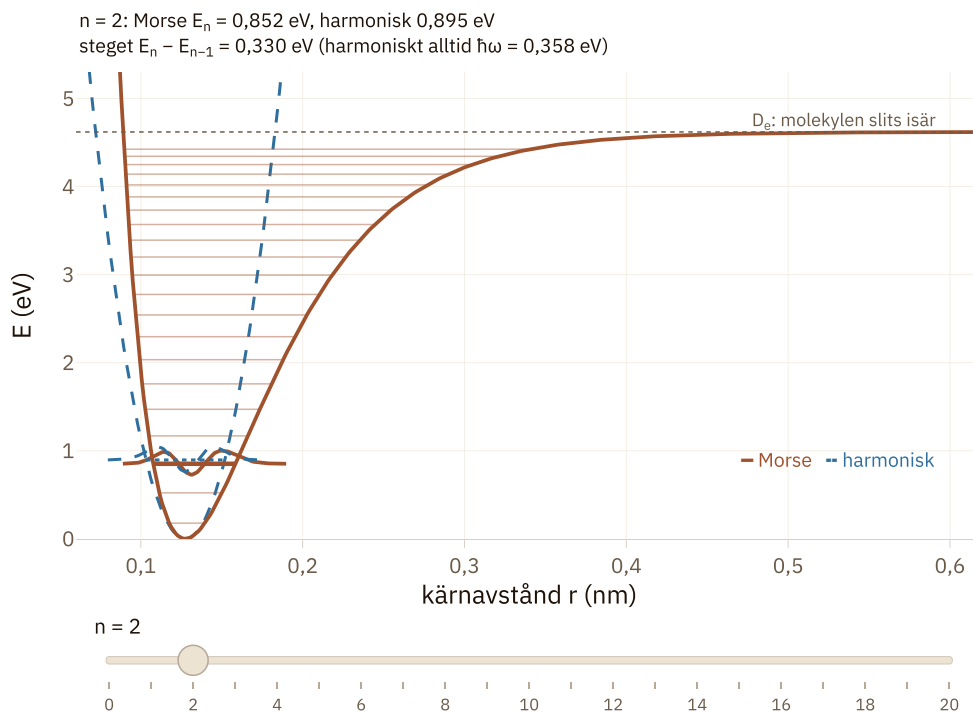
Bindningen som en fjäder. Två atomer som svänger mot varandra rör sig som en enda kropp med den reducerade massan m_r , och nivåerna i den paraboliska brunnen ligger med lika steg $\hbar\omega$ ovanför nollpunktsenergin $\frac{1}{2}\hbar\omega$.

2. Nollpunktsenergin

Den lägsta nivån är inte botten av brunnen utan

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

En molekyl i vila med $r = r_0$ exakt skulle ha både bestämt läge och bestämd rörelsemängd, och det förbjuder **osäkerhetsprincipen**. Atomerna vibrerar därför även vid absoluta nollpunkten. En följd är att energin som krävs för att slita isär molekylen, dissociationsenergin, räknas från nivån $n = 0$ och inte från brunnens botten.



Fjädermodellen jämförd med en mer realistisk potential för HCl, Morsepotentialen, som planar ut vid dissociationsenergin ($D_e \approx 4,6$ eV räknat från botten, litteraturvärde). Reglaget väljer n och visar vågfunktionen ψ_n i båda potentialerna. Nära botten stämmer de, och $\hbar\omega$ blir densamma. Högre upp blir Morsebrunnen bredare än parabeln, och nivåerna tättnar tills molekylens slits isär. Det ligger utanför kursens modell.

3. Kraftkonstanten ur spektrumet

Urvalsregeln för en harmonisk oscillator är $\Delta n = \pm 1$, och alla sådana övergångar har samma energi. En enda absorptionslinje räcker då för att bestämma bindningens styvhet:

$$\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\omega = \frac{\hbar\omega}{\hbar}$$

$$k' = m_r \omega^2$$

Kraftkonstanten är ett mått på hur snabbt bindningskraften växer när atomerna dras isär. Den bestäms av elektronerna i bindningen och inte av kärnorna.

4. Isotopeffekten

Byter vi en atom mot en isotop ändras bara massan, inte elektronerna, så k' är detsamma. Frekvensen skalar då med den reducerade massan:

$$\frac{\omega'}{\omega} = \frac{\sqrt{k'/m_r'}}{\sqrt{k'/m_r}}$$

$$\boxed{\frac{\omega'}{\omega} = \sqrt{\frac{m_r}{m_r'}}$$

En tyngre isotop vibrerar långsammare och absorberar vid längre våglängd. I HCl-spektrumet syns detta som att varje linje är dubbel: klor förekommer naturligt som både ^{35}Cl och ^{37}Cl .

Vilken nivå är besatt? Kvoten mellan antalet molekyler i $n = 1$ och $n = 0$ ges av Boltzmannfaktorn $e^{-\hbar\omega/kT}$. Med $\hbar\omega = 0,36$ eV och $kT = 0,026$ eV blir den ungefär 10^{-6} . Vid rumstemperatur sitter alltså i praktiken alla molekyler i grundnivån, och absorptionen sker från $n = 0$.

⚠ Vanliga fel

- **ω och f blandas.** $\hbar\omega = hf$, men $k' = m_r\omega^2 = m_r(2\pi f)^2$. Stoppa vi in f i stället för ω blir k' en faktor $4\pi^2 \approx 39$ för litet.
- **Atommassan i stället för m_r .** Både ω och k' går via den reducerade massan.
- **Nollpunktsenergin glöms.** $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, så $E_0 \neq 0$. Övergångsenergin $\hbar\omega$ påverkas däremot inte av halvan.
- **Olika linjer för olika n .** I den harmoniska modellen har $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$ och $2 \rightarrow 3$ samma energi $\hbar\omega$. Riktiga molekyler har något tätare nivåer högt upp, men det ligger utanför modellen.

5. Lösta exempel

☰ Exempel – Kraftkonstanten i HCl

HCl ($m_r = 0,980$ u) absorberar starkt vid $3,46 \mu\text{m}$ i övergången $n = 0 \rightarrow 1$. Bestäm $\hbar\omega$, bindningens kraftkonstant och nollpunktsenergin. Hur stor är kvoten mellan antalet molekyler i $n = 1$ och $n = 0$ vid 300 K?

 Lösning

Vibrationskvantumet.

$$\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{3460 \text{ nm}} = 0,3584 \text{ eV} \approx \boxed{0,358 \text{ eV}}$$

Fysika: Te

Vinkelfrekvensen.

$$\omega = \frac{0,3584 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 5,44 \cdot 10^{14} \text{ rad/s}$$

Kraftkonstanten. Med $m_r = 0,980 \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} = 1,627 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$:

$$k' = m_r \omega^2 = 1,627 \cdot 10^{-27} \cdot (5,44 \cdot 10^{14})^2 = \boxed{482 \text{ N/m}}$$

Nollpunktsenergin. $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega = \boxed{0,179 \text{ eV}}$.

Besättningen. Med $kT = 8,617 \cdot 10^{-5} \cdot 300 = 0,02585 \text{ eV}$:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\hbar\omega/kT} = e^{-0,3584/0,02585} \approx \boxed{9,5 \cdot 10^{-7}}$$

Exponenten är $\approx 13,9$, så redan fjärde siffran i $\hbar\omega$ märks i svaret. Två värdesiffror är vad indata bär.

Rimlighetskontroll. k' ligger i intervallet 100–2000 N/m, och en av en miljon molekyler i $n = 1$ bekräftar att absorptionen sker från grundnivån.

Ej kontrollerat mot facit – två oberoende lösningar stämmer överens.

☰ Exempel – Isotopeffekten i DCl

I DCl är väteatomen utbytt mot deuterium (2,014 u, klor 34,969 u). Bindningens kraftkonstant är densamma som i HCl, där $\hbar\omega = 0,358$ eV och $m_r = 0,980$ u. Vid vilken våglängd absorberar DCl i övergången $n = 0 \rightarrow 1$?

Lösning

Reducerade massan.

$$m'_r = \frac{2,014 \cdot 34,969}{2,014 + 34,969} \text{ u} = 1,904 \text{ u}$$

Skalning. Samma k' ger

$$\hbar\omega' = \hbar\omega \sqrt{\frac{m_r}{m'_r}} = 0,358 \cdot \sqrt{\frac{0,980}{1,904}} = 0,358 \cdot 0,717 = \boxed{0,257 \text{ eV}}$$

Våglängden.

$$\lambda' = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{0,2568 \text{ eV}} = 4,83 \cdot 10^3 \text{ nm} = \boxed{4,83 \mu\text{m}}$$

Rimlighetskontroll. Deuterium är dubbelt så tungt som väte, men m_r ökar bara med en faktor 1,94 eftersom klor är tungt. Våglängden ökar därför med nästan, men inte riktigt, $\sqrt{2}$.

Ej kontrollerat mot facit – två oberoende lösningar stämmer överens.

Läsning

- 42.2 Molecular Spectra