

Øving 6

1 Vibrasjonelt spekter - tillatte energinivåer

Likning 1.1 viser tillatte energinivåer for harmonisk oscillator.^[1]

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (1.1)$$

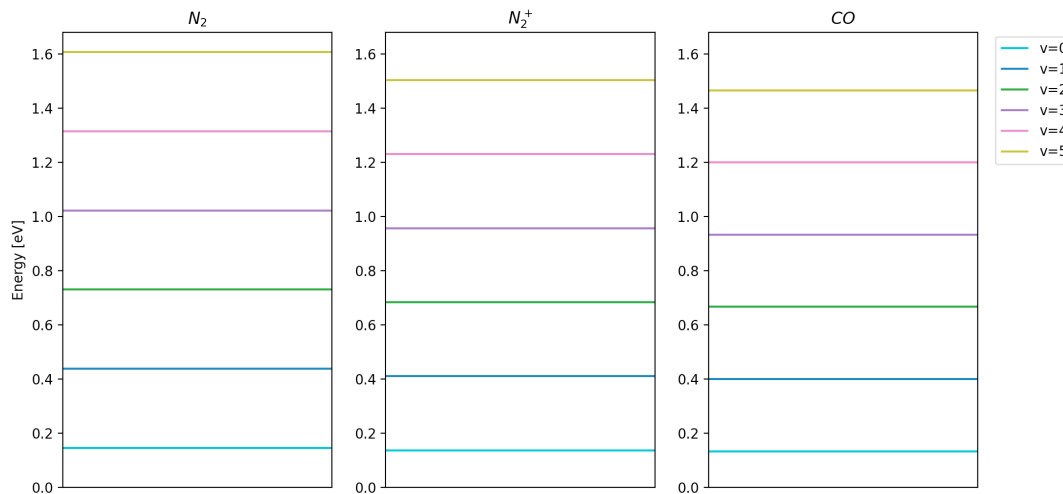
Likning 1.2 viser hvordan man beregner angulær frekvens for harmonisk oscillator.^[1]

$$\omega = \sqrt{\frac{k_f}{\mu}} \quad (1.2)$$

Likning 1.3 viser hvordan man beregner redusert masse for diatomiske molekyler.^[1]

$$\mu = \left(\frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \right) \quad (1.3)$$

De tillatte energinivåene for det vibrasjonelle spekteret ble beregnet og plottet ved hjelp av pythonkoden i Vedlegg A. Resultatet vises i figur 1.1. Energinivåene er ekvidistante, som vil si at energiforskjellen mellom de ulike nivåene er konstant. Videre vises verdiene for disse energinivåene i tabell 1.1.



Figur 1.1: Vibrasjonelt spekter som viser tillatte energinivåer for N_2 , N_2^+ og CO .

Tabell 1.1: Verdier for tillatte energinivåer for vibrasjonelt spekter.

Energinivåer	N ₂ [eV]	N ₂ ⁺ [eV]	CO [eV]
E ₀	0,15	0,14	0,13
E ₁	0,44	0,41	0,40
E ₂	0,73	0,68	0,67
E ₃	1,02	0,96	0,93
E ₄	1,32	1,23	1,20
E ₅	1,61	1,50	1,47

2 Rotasjonelt spekter - tillatte energinivåer

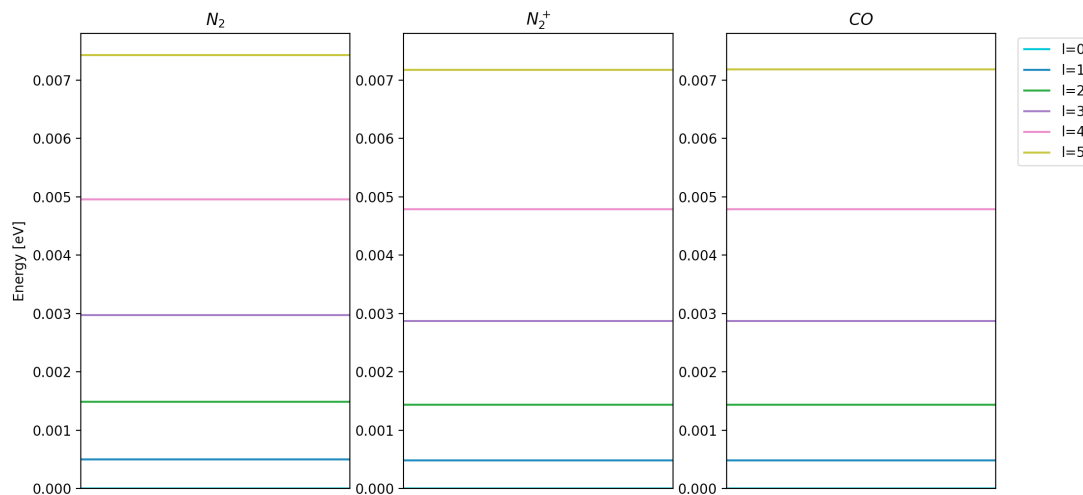
Likning 2.1 viser tillatte energinivåer for partikkel på sfære.^[1]

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (2.1)$$

Likning 2.2 viser hvordan man beregner treghetsmomentet for diatomiske molekyl.^[1] μ regnes ut på lik måte som i likning 1.3.

$$I = \mu R^2 \quad (2.2)$$

De tillatte energinivåene for det rotasjonelle spekteret ble beregnet og plottet ved hjelp av koden i Vedlegg B. Resultatet vises i figur 2.1. Verdiene for energinivåene vises i Tabell 2.1.

**Figur 2.1:** Rotasjonelt spekter som viser tillatte energinivåer for N₂, N₂⁺ og CO.

Tabell 2.1: Verdier for tillatte energinivåer for rotasjonelt spekter.

Energinivåer	N ₂ [eV]	N ₂ ⁺ [eV]	CO [eV]
E ₀	0,00	0,00	0,00
E ₁	4,95 · 10 ⁻⁴	4,79 · 10 ⁻⁴	4,79 · 10 ⁻⁴
E ₂	1,49 · 10 ⁻³	1,44 · 10 ⁻³	1,44 · 10 ⁻³
E ₃	2,97 · 10 ⁻³	2,87 · 10 ⁻³	2,87 · 10 ⁻³
E ₄	4,95 · 10 ⁻³	4,79 · 10 ⁻³	4,79 · 10 ⁻³
E ₅	7,43 · 10 ⁻³	7,18 · 10 ⁻³	7,18 · 10 ⁻³

3 Bestemme k ved hjelp av det genererte vibrasjonelle spektrene.

Likning 1.1 kan brukes til å finne forskjellen mellom energinivåene:

$$\Delta E = \hbar \omega \quad (3.1)$$

Dette er fordi energinivåene er ekvidistante for vibrasjonelt spekter. Avstanden mellom energinivåene er konstant, $\hbar \omega$. Ved å omforme likning 1.2 og kombinere med likning 3.1 over, kan k_f finnes ved følgende formel:

$$k_f = \frac{\Delta E^2}{\hbar^2} \mu \quad (3.2)$$

hvor μ er redusert masse.

Et eksempel på bestemmelse av k for N₂

Verdiene for energinivåene i dette eksempelet er hentet ut fra tabell 1.1.

$$\Delta E = E_1 - E_0 = 0.29 \text{ eV}$$

Den reduserte massen beregnes ved likning 1.3 til å være $1,16 \cdot 10^{-21}$ kg.

Videre blir konstanten bestemt ved likning 3.2 til å være: $k_{N_2} = 2,294 \cdot 10^6 \text{ g s}^{-2}$, hvilket er nøyaktig verdien som ble oppgitt. I beregningene er det brukt mer nøyaktige tall ved hjelp av kode.

4 Diskusjon

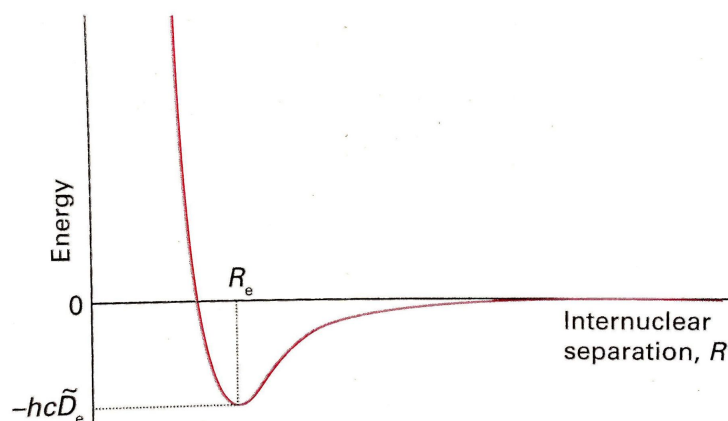
Tilstanden til et system beskrives matematisk av bølgefunksjonen, ψ . Det er strenge restriksjoner for hvordan en bølgefunksjon kan se ut. De blir ikke diskutert i detalj her, men resultatet av disse restriksjonene er at energien er kvantifisert, slik at et system kun kan eksistere i tillatte energitilstander. Disse energitiltrykkene finnes ved å løse schrödingerlikningen (likning 4.1) med hensyn på energien E . Typisk vil resultatet være et energitiltrykk for systemet hvor variablene er kvantetall som beskriver systemet.^[1]

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (4.1)$$

$\hat{H}$ er hamiltonoperatoren, og den ser forskjellig ut avhengig av hva slags type system man ser på. Generelt sett består den av en del for kinetisk energi og en for potensiell energi.

Det eneste systemet det er mulig å beskrive eksakt med Schrödingerlikningen er hydrogenatomet. For å beskrive molekyl brukes derfor Born-Oppenheimer tilnærmingen. Den går ut på at atomkjerner er mye tyngre enn elektroner, og at atomkjernene dermed kan betraktes som stasjonære i sammenhenger hvor elektronene undersøkes. Når atomkjernene flytter seg blir det antatt at elektronene forflytter seg nesten momentant i forhold til atomkjernene. Dermed neglisjeres elektronenes bevegelse når en ser på bevegelsesenergien til atomkjernene. Ved å bruke Born-Oppenheimer tilnærmingen kan man se på bevegelsene av atomkjernene og elektronene separat.^[1]

Ved å bruke Born-Oppenheimer tilnærmingen, kan man generere en molekylær potensiell energikurve ved hjelp av numeriske beregninger og eksperimentelle resultater. En slik energikurve er vist i figur 4.1.



Figur 4.1: Molekylær potensiell energikurve.^[1]

Hvor R_e er båndlengden ved likevekt og dybden $hc\tilde{D}_e$ i minimumspunktet er tilnærmet lik energien som kreves for å bryte bindingen ($hc\tilde{D}_0$).

En konsekvens av Born-Oppenheimer tilnærmingen er at bølgefunksjonen kan deles inn i elektronisk (e), vibrasjonell (v) og rotasjonell (r) del. Dette vises i likning 4.2.

$$\psi \cong \psi^e \psi^v \psi^r \quad (4.2)$$

Energiuttrykket til molekylet blir da additivt:

$$E_{\text{total}} = E_e + E_v + E_r \quad (4.3)$$

Dermed kan totalenergien til et molekyl bli beregnet ved først å beregne “delenergiene”. Denne oppgaven har sett på de nukleære energibidragene. Tillatte energinivåer for vibrasjonell og rotasjonell bevegelse har blitt plottet for tre ulike diatomiske molekyler. Det er sett bort i fra at vibrasjonell og rotasjonell energi har en sammenheng, selv om dette ikke blir helt riktig. Energiene er modellert separat.

4.1 Vibrasjonelt spekter

Bindinger mellom atomer i molekyl er ikke statiske; de strekkes og tøyes kontinuerlig. Dette kalles vibrasjonell energi. Den vibrasjonelle energien i et diatomisk molekyl kan beskrives med en harmonisk oscillator.

Den vibrasjonelle energien til et molekyl er ansett som potensiell energi. Den er gitt ved uttrykket i likning 4.4.

$$V(x) = \frac{1}{2}k_f x^2 \quad (4.4)$$

Her er x forskyvningen R_e , og kraftkonstanten k_f den dobbeltderiverte av uttrykket. $V(x)$, og dermed også k_f , approksimeres ved å sette origo i bunnen av den molekylære potensielle energikurven, se figur 4.1, og finne annengradsfunksjonen som passer best. Dette gjør at det potensielle energiuttrykket blir feil når energien nærmer seg dissosiasjonsenergien.

Born-Oppenheimer tilnærmingen brukes til å finne energiuttrykket for harmonisk oscillator ved at elektronenes bevegelse neglisjeres, og kun atomkjernene tas hensyn til. Energiuttrykket er gitt i likning 1.1.

Energinivåene til det vibrasjonelle spekteret er ekvidistante og øker konstant med $\hbar\omega$. Forskjellen i energinivåene til ulike molekyl er proporsjonal med den angulære frekvensen ω , som øker med økende kraftkonstant k_f , og avtar med økende redusert masse μ . Ut ifra denne modellen kunne de tillatte energiene teoretisk sett gått mot uendelig, men dette er ikke tilfellet. Hvis molekylet får større vibrasjonell energi enn $\hbar c\tilde{D}_0$, vil bindingen mellom atomene brytes, og molekylet dissosieres.

For et vibrasjonelt spekter er det laveste kvantetallet $\nu = 0$. Dette betyr ikke at energien til tilstanden E_0 er lik null. Dette vises i likning 4.5. Hadde energien til grunntilstanden vært lik null, ville det betydd ingen vibrasjon. Dersom det ikke hadde vært noen vibrasjon, ville det vært mulig å vite posisjonen og bevegelsesmengden, og dermed den kinetiske energien, til partikkelen samtidig. Dette bryter med Heisenbergs usikkerhetsprinsipp, som sier at det er umulig å spesifisere det lineære momentum og posisjon til en partikkel nøyaktig samtidig^[1]. Dette er ulikt fra rotasjonelt spekter, hvor grunntilstanden kan ha energi lik null.^[1]

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (4.5)$$

Det vibrasjonelle spekteret til N_2 er høyere enn for N_2^+ . De har den samme reduserte massen. Forskjellene skyldes at det er ett elektron mindre mellom nitrogenatomene i N_2^+ . Det blir da ett mindre elektron i bindende atomorbitaler, hvilket gjør at bindingen mellom nitrogenatomene er svakere for N_2^+ enn for N_2 . Da blir bindingens kraftkonstant $k_{N_2^+}$ lavere enn k_{N_2} , som igjen medfører at energinivåene for N_2^+ blir lavere.

Selv om bindingslengden til CO-molekylet er større enn for de to nitrogenmolekylene, viser spektrene at CO ligger lavere i energinivå for vibrasjonelt spekter enn begge N_2 -molekylene. Matematisk sett skyldes dette en høyere redusert masse for CO, i tillegg til en lavere kraftkonstant k_{CO} for bindingen. Reelt sett skyldes dette hovedsakelig vektforskjellen mellom karbon og oksygen. For N_2 -molekylene vil atomene dyttes og dras mot hverandre like mye når systemet oscillerer. For CO derimot har ikke atomene samme vekt. Dermed vil oscilleringen i større grad bestå av å dytte og dra det letteste atomet, karbonet, i forhold til det tyngste atomet, oksygenet, slik at den potensielle energien for en bestemt forskyvningslengde blir mindre for CO.

4.2 Rotasjonelt spekter

Molekyl er aldri helt i ro. De er alltid i bevegelse. En del av bevegelsen er rotasjon om et massesenter i molekylet. Det er mulig å matematisk bevise at to sammenbundne masser med konstant avstand r_1 og r_2 til massesenteret, kan simuleres som en fiktiv partikkel som roterer på sfære med avstand r_0 fra sentrum i sfæren, hvor $r_0 = r_1 + r_2$.

Som for vibrasjonell energi, brukes Born-Oppenheimer til å forenkle beregningene for den rotasjonelle energien til et molekyl til kun å gjelde atomkjernene. Ved samtidig å anta at vibrasjonell

og rotasjonell energi ikke påvirker hverandre, altså at avstanden mellom atomkjernene er konstant under rotasjonen, kan den rotasjonelle energien modelleres som en fiktiv partikkel som roterer på sfære med konstant avstand r_0 fra sfærens sentrum. De matematiske formlene for denne modellen er gitt i avsnitt 2.^[1]

Nullpunktsenergien, E_0 , til det rotasjonelle spekteret er lik null når $l = 0$. I motsetning til energien til det vibrasjonelle spekteret er dette mulig. Det bryter ikke med Heisenbergs usikkerhetsprinsipp, da rotasjonen til molekylet ikke direkte påvirker posisjonen til molekylet. Energiene er kvantifiserte, siden l bare kan være null eller positive heltall. Grunntilstanden $l = 0$ ligger lavest i energi. Når l er høyere enn null, er tilstandene eksiterte.

Forskjellene i energinivåene hos det rotasjonelle spekteret er ikke ekvidistante, som hos det vibrasjonelle spekteret. $\Delta E = E_l - E_{l-1}$ øker med økede l . Slik rotasjonell energi er modellert her vil det ikke teoretisk eksistere en øvre grense på energien. Dette stemmer ikke. I den virkelige verden vil en økning i rotasjonell energi også øke den vibrasjonelle energien, dermed finnes det en energi hvor molekylet dissosieres.^[1]

Fra likning 2.1 ser man at energinivåene til de ulike molekylene er omvendt proporsjonalt med treghetsmomentet til molekylet. Treghetsmomentet avhenger av både avstanden mellom atomkjernene og den reduserte massen til molekylet, se likning 2.2. Dette innebærer at en økning av en av disse også vil øke treghetsmomentet slik at energinivået blir lavere i energi.

N_2 har kortest radius, deretter følger N_2^+ og til slutt CO. Den korte radiusen til nitrogenet skyldes at nitrogen har liten atomradius. Samtidig er det høy elektrontetthet mellom atomene slik at de repulsive kreftene mellom de positive kjernene blir motvirket. Dermed vil kjernene være relativt nære hverandre. Det samme argumentet gjelder også for N_2^+ , men ettersom det er ett elektron mindre vil avstanden øke litt i forhold til N_2 .

De reduserte massene av N_2 og N_2^+ er like ved Born-Oppenheimer tilnærmingen. Den reduserte massen av CO ligger lavere på grunn av vektforskjellen i mellom atomene. Den lave reduserte massen til CO senker treghetsmomentet til molekylet. Dette gjør at CO får et tilnærmet likt treghetsmoment som N_2^+ , til tross for at atomkjerneavstanden til CO er større enn i N_2^+ . Resultatet er at de får tilnærmet like energinivåer, noe som gjør at de to spektrene ser helt like ut, selv om dette ikke er tilfellet. CO ligger lavest i energi - riktignok med liten margin. Dette kommer ikke tydelig frem i tabell 2.1 grunnet avrundinger. Dermed er energiene til N_2 høyest, og energinivåene til N_2^+ og CO tilnærmet like.

4.3 Undersøkelse av de to spektrene

Ved sammenlikning av de to spektrene er det lett å se at det kreves mindre energi for å eksitere et molekyl fra grunntilstanden til første eksitasjonstilstand i det rotasjonelle spekteret enn i det vibrasjonelle. Dette stemmer også med eksperimentelle data for spektrene.

Rotasjonelle energioverganger studeres ved å bruke elektromagnetisk stråling i bølgelengdeområdet til mikrobølger (1 mm – 30 cm) i det elektromagnetiske spekteret.^[2] Vibrasjonelle energioverganger er aktive i det infrarøde bølgelengdeområdet (0.7 μm - 1 mm)^[3]. Infrarød stråling har mer energi enn mikrobølger. Dette samsvarer med spektrene som er generert i oppgaven ettersom forskjellene mellom energinivåene er større for det vibrasjonelle spekteret enn for det rotasjonelle.

For å sjekke at energiovergangene i spektrene generert i oppgaven stemmer, ble følgende formler brukt for å finne den nødvendige bølgelengden til et foton som skal eksitere N_2 fra grunntilstanden E_0 til første eksitasjonstilstand E_1 :

$$\Delta E = hf \quad (4.6)$$

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (4.7)$$

Hvor f er frekvensen til bølgen, c er lysfarten og λ er bølgelengden. Resultatet var $\lambda_{\text{rotasjonell}} = 2,50 \text{ mm}$ og $\lambda_{\text{vibrasjonell}} = 4,24 \text{ }\mu\text{m}$. Begge verdier faller innenfor de definerte bølgelengdeområdene for rotasjonelle og vibrasjonelle spektre. Dette tyder på at spektrene er korrekt generert.

Referanser

- [1] Peter Atkins, Julio de Paula, and James Keeler. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford, 11th edition, 2018. s. 274 - 287, 343 og 430 - 450.
- [2] Øyvind Grøn. Mikrobølger. *Store Norske Leksikon*, 2017. URL <https://snl.no/mikrob%C3%B8lger>.
- [3] Trygve Holtebekk. Infrarød stråling. *Store Norske Leksikon*, 2019. URL https://snl.no/infrar%C3%B8d_str%C3%A5ling.

Vedlegg A

Kode brukt til å framstille det vibrasjonelle spekteret.

```
"""
04.10.2020 - KJ1041 - Øving 6
Genererer vibrasjonelle spektre for diatomiske molekyler.
"""

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# Definerer konstanter. Rekkefølge i lister: [N2, N2plus, CO].
r = np.array([1.09769, 1.11642, 1.128]) * 10 ** (-10)
k = np.array([2.294, 2.009, 1.87]) * 10 ** 3
h = 6.626 * 10 ** (-34)
hbar = h / (2 * np.pi)
J_to_eV = 6.24150913 * 10 ** 18
u = 1.66054 * 10 ** (-27)

# Finner effektiv masse for de tre molekylene [N2, N2plus, CO].
m_N, m_C, m_O = 14.01 * u, 12.01 * u, 16.00 * u
my = np.array([m_N * m_N / (2 * m_N), m_N * m_N / (2 * m_N), m_C * m_O / (m_C + m_O)])

# Lager funksjoner som tar inn kvantetallet v og returnerer tillatt energinivå.
def energylevels_N2(v):
    energy = []
    level = (v + 0.5) * hbar * np.sqrt(k[0] / my[0]) * J_to_eV
    energy.append(level)
    return energy

def energylevels_N2plus(v):
    energy = []
    level = (v + 0.5) * hbar * np.sqrt(k[1] / my[1]) * J_to_eV
    energy.append(level)
    return energy

def energylevels_CO(v):
    energy = []
    level = (v + 0.5) * hbar * np.sqrt(k[2] / my[2]) * J_to_eV
    energy.append(level)
    return energy

# Lager en liste med noen mulige v-verdier.
v_list = np.array([0, 1, 2, 3, 4, 5])

# Ulike farger for de ulike graflinjene.
color = plt.cm.tab10(np.linspace(0, 1, len(v_list)))

# Setter opp en figur med 3 subplots
fig = plt.figure(figsize=(12, 6))
ax1 = plt.subplot(1, 3, 1)

# Itererer gjennom v_list og genererer horisontale graflinjer for de tillatte energinivåene for N2.
for v in v_list:
    plt.hlines(energylevels_N2(v), 1, 2, colors=color[v - 1])
```

```

plt.ylabel('Energy [eV]')
plt.title("$N_2$")
plt.xlim(1, 2)
plt.ylim(bottom=0)
plt.xticks([])

# Subplot for N2plus, hvor y-aksen er felles med N2.
ax2 = plt.subplot(1, 3, 2, sharex=ax1, sharey=ax1)
for v in v_list:
    plt.hlines(energylevels_N2plus(v), 1, 2, colors=color[v - 1], label='v={}'.format(v))
plt.title("$N_2^+$")

# Subplot for CO, hvor y-aksen er felles med N2 og N2plus.
ax2 = plt.subplot(1, 3, 3, sharex=ax1, sharey=ax1)
for v in v_list:
    plt.hlines(energylevels_CO(v), 1, 3, colors=color[v - 1], label='v={}'.format(v))
plt.title("$CO$")

plt.legend(bbox_to_anchor=(1.1, 0.5), loc='right', borderaxespad=-5.)

plt.show()

```

Vedlegg B

Kode brukt til å framstille det rotasjonelle spekteret.

```
"""
04.10.2020 - KJ1041 - Øving 6
Genererer rotasjonelle spektre for diatomiske molekyler.
"""

import numpy as np
from matplotlib.pyplot import cm
import matplotlib.pyplot as plt

# Definerer konstanter. Rekkefølge i lister: [N2, N2_plus, CO].
r = np.array([1.09769, 1.11642, 1.128]) * 10 ** (-10)
k = np.array([2.294, 2.009, 1.87]) * 10 ** 3
h = 6.626 * 10 ** (-34)
hbar = h / (2 * np.pi)
J_to_eV = 6.24150913 * 10 ** 18
u = 1.66054 * 10 ** (-27)

# Finner effektiv masse for de tre molekylene [N2, N2plus, CO].
m_N, m_C, m_O = 14.01 * u, 12.01 * u, 16.00 * u
my = np.array([m_N * m_N / (2 * m_N), m_N * m_N / (2 * m_N), m_C * m_O / (m_C + m_O)])

# Lager funksjoner som tar inn kvantetallet l og returnerer tillatt energinivå.
def energylevels_N2(l):
    energy = []
    level = 1 * (1 + 1) * hbar ** 2 / (2 * my[0] * r[0] ** 2) * J_to_eV
    energy.append(level)
    return energy

def energylevels_N2plus(l):
    energy = []
    level = 1 * (1 + 1) * hbar ** 2 / (2 * my[1] * r[1] ** 2) * J_to_eV
    energy.append(level)
    return energy

def energylevels_CO(l):
    energy = []
    level = 1 * (1 + 1) * hbar ** 2 / (2 * my[2] * r[2] ** 2) * J_to_eV
    energy.append(level)
    return energy

# Lager en liste med noen mulige v-verdier.
l_list = np.array([0, 1, 2, 3, 4, 5])

# Ulike farger for de ulike graflinjene.
color = cm.tab10(np.linspace(0, 1, len(l_list)))

# Setter opp en figur med 3 subplots.
fig = plt.figure(figsize=(12, 6))
ax1 = plt.subplot(1, 3, 1)

# Itererer gjennom l_list og genererer horisontale graflinjer for de tillatte energinivåene for N2.
for l in l_list:
```

```

plt.hlines(energylevels_N2(l), 1, 2, colors=color[l - 1])

plt.ylabel('Energy [eV]')
plt.title("$N_2$")
plt.xlim(1, 2)
plt.ylim(bottom=0)
plt.xticks([])

# Subplot for N2plus, hvor y-aksen er felles med N2.
ax2 = plt.subplot(1, 3, 2, sharex=ax1, sharey=ax1)
for l in l_list:
    plt.hlines(energylevels_N2plus(l), 1, 2, colors=color[l - 1], label='l={}'.format(l))
plt.title("$N_2^+$")

# Subplot for CO, hvor y-aksen er felles med N2 og N2plus.
ax3 = plt.subplot(1, 3, 3, sharex=ax1, sharey=ax1)
for l in l_list:
    plt.hlines(energylevels_CO(l), 1, 2, colors=color[l - 1], label='$l={}$'.format(l))
plt.title("$CO$")

plt.legend(bbox_to_anchor=(1.1, 0.5), loc='right', borderaxespad=-5.)

plt.show()

```