

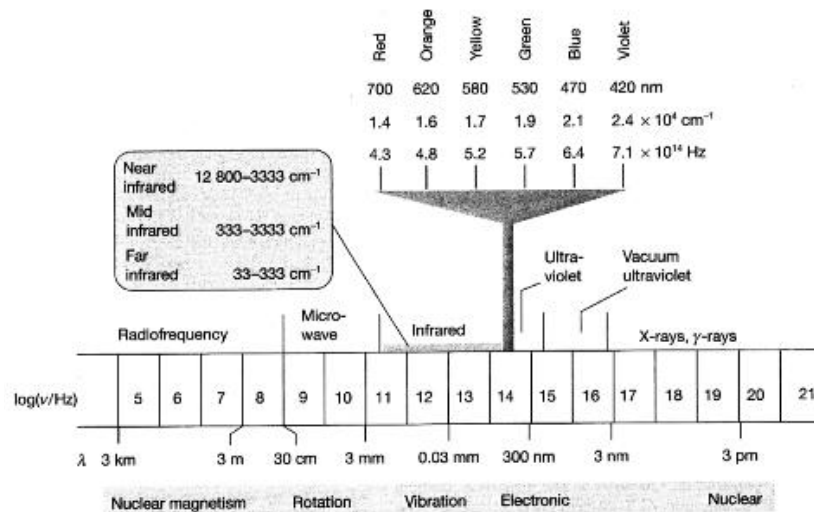
XI. Rotations- och vibrationspektra

XI.1. Experimentella metoder

Vi skall undersöka molekylens energitillstånd och börjar med rotation och vibration. Då molekylerna sänder ut energi, fotoner, växelverkar dessa med materia. Det uppträder emission, absorption och spridning av fotoner.

Oftast ser vi en kombination av olika excitationer. Molekylens rotation och vibration, kan vara överlagrade på molekylens elektroniska excitationer.

Vi börjar med att betrakta rotationen. Rena rotationsspektra kan vi få från gaser, emedan molekylerna i dessa är friast.



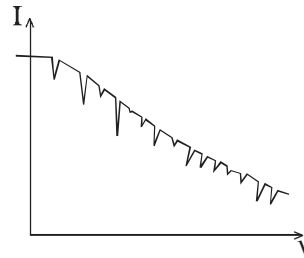
Figur 43: Det elektromagnetiska spektret och klassifikationen av de olika spektrala regionerna.

Då molekylens energi ändras från E_1 till E_2 avges energin

$$h\nu = E_1 - E_2; \quad \text{vågtalet } \bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

Molekylen kan absorbera samma energi och den exciteras då från den lägre energinivån till den högre.

Spektrometrar är instrument med vilka man kan detektera energin (frekvensen, våglängden) hos strålningen från molekyler. I en absorptionspektrometer analyseras strålningen som gått igenom ett preparat. Från den inkommande, kontinuerliga strålningen, försvinner intensitet som motsvarar excitation av molekyler i preparatet.



Figur 44: Strålningsintensiteten registrerad i en spektrometer.

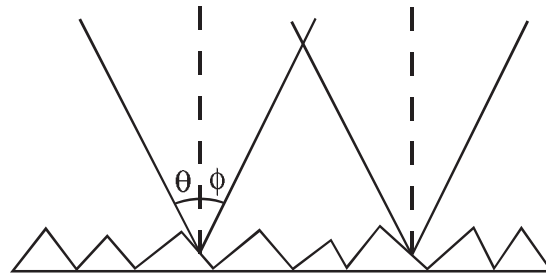
Strålningskällor

- svartkroppsstrålning från upphettade material
- glödtråd av wolfram (den vanliga glödlampan)
- kvarts-wolfram halogenlamppa (innehåller jodgas)
- gasurladdningslampa

- synkrotronstrålning från en lagringsring
- laser

Diffraktionsgitter

I spektrometrar används vanligen ett diffraktionsgitter, som ger upphov till interferens då strålningen reflekteras från detta. Gittret består vanligen av glas, eller keramik, vars yta innehåller närliggande rispör. Våglängden och linjens intensitet bestäms med spektrometern.



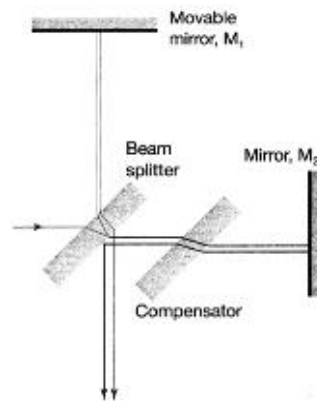
Figur 45: Konstruktiv interferens fås då $n\lambda = d(\sin \theta - \sin \phi)$, där $n = 1, 2, 3$ och $d =$ avtståndet mellan risporna

Monokromatiskt ljus erhålls i diffractionen. Lasern ger monokromatiskt ljus.

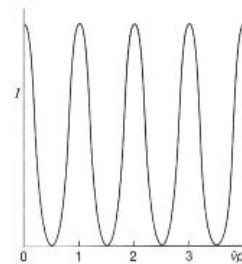
Molekylspektra utgörs av samlingar av band (linjer). Dessa kan upplösas till linjespektra, då man har hög upplösning.

Fourierspektrometer

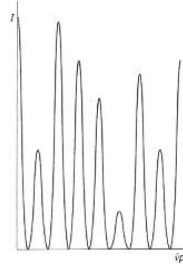
Hjärtat i en fourierspektrometer är en Michelson-interferometer. I denna delas strålen i två. Den ena delen reflekteras från en fast spegel och den andra från en rörlig. Med den rörliga spegeln kan man variera vägskillnaden p mellan strålarna. Detektorn ser en sammansatt signal, men med fourieranalys kan man uppdelas signalen i dess komponenter. De två komponenterna ger upphov till ett interferensmönster som ses i fig. 47 . Om signalen består av olika frekvenser fås ett annat mönster. I fig. 48 . har man tre olika frekvenser.



Figur 46: En Michelson interferometer.



Figur 47: Ett interferogram där vägskillnaden p ändras i interferometern. Endast en frekvens syns i detta interferogram.



Figur 48: Ett interferogram där vi ser flere (tre) frekvenser.

Intensiteten hos den detekterade signalen i intervallet $\tilde{\nu} \rightarrow \tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$ kan ges som

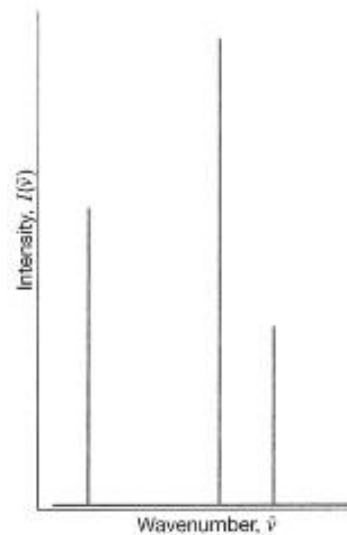
$$I(p, \tilde{\nu})d\tilde{\nu} = I(\tilde{\nu})(1 + \cos 2\pi\tilde{\nu}p)d\tilde{\nu}$$

$$I(p) = \int_0^{\infty} I(p, \tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu})(1 + \cos 2\pi\tilde{\nu}p)d\tilde{\nu}$$

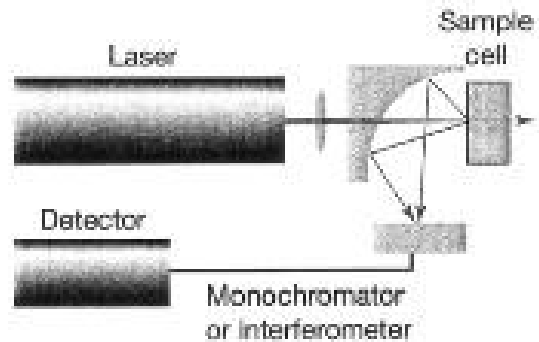
p = vägskillnaden mellan två strålar.

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow \cos 2\pi\tilde{\nu}p = \cos 2\pi\frac{p}{\lambda}$$

En fourieranalys av interferogrammet i Fig. 48 visas i 49.



Figur 49: De tre frekvenskomponenterna och deras intensiteter, vilka bestämmer interferogrammet i fig 48.



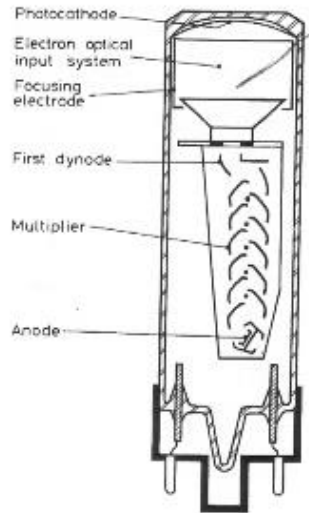
Figur 50: En vanlig uppställning för Raman spektroskopi. Laserstrålen går först genom en lins och sedan in i ett litet hål i en spegel med en böjd yta. Sedan träffar ljuset provet och sprids åt alla håll. Spektret analyseras av en monokromator eller interferometer.

Raman spektroskopi

I ramanspektroskopin belyses ett preparat med en laserstråle. Den spridda strålningen registreras. Fotonen i strålen avger energi till molekylerna och har följaktligen en högre energi än de inkommande. Denna strålning kallas för Stokesstrålning. Fotonerna kan även motta energi från molekylerna. Den strålning man då ser, kallas för anti-Stokesstrålning. Den spridda strålning som inte ändrar frekvens kallas för Rayleigh strålning.

Detektorer

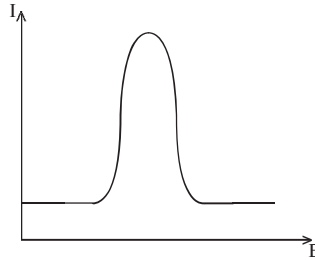
Det vanligaste instrumentet för detektering av fotoner är fotomultiplikatorröret.



Figur 51: Ett fotomultiplikatorrör.

Fotoner får träffa en fotokatod. Elektronerna lösgörs och dessa leds in i ett system av dynoder, där de får tilläggsenergi. Elektronerna samlas upp till en elektrisk puls, som registreras.

Foton \rightarrow elektrisk puls.



Figur 52: Topp i ett spektrum. Fotonens energi och fotonernas antal kan bestämmas.

Andra typer av detektorer

- fotodiod
- CCD: charge-coupled device (platta med fotodioder)
- pyroelektriska apparater
- termistorer

Upplösning

En spektrometers upplösning beror på många faktorer. Här ingår spektrometerens geometri, komponenter, detektorns egenskaper o.s.v. Man har alltså en instrumentell linjebredd. Till denna adderas linjens naturliga bredd, som är beroende av excitationförhållandena.

Linjebredden för en fourierspektrometer är

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2p_{max}}$$

Där p_{max} är den maximala skillnaden i väglängd.

Spektrallinjernas intensitet

Inkommande intensitet = I_0 och utgående intensitet = I . Detta ger

$$T = \frac{I}{I_0} = \text{transmittansen}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \text{absorbansen}$$

$$\Rightarrow A = -\log T$$

Beer - Lamberts lag $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon(J)l}$

l = provets längd

J = molkoncentrationen

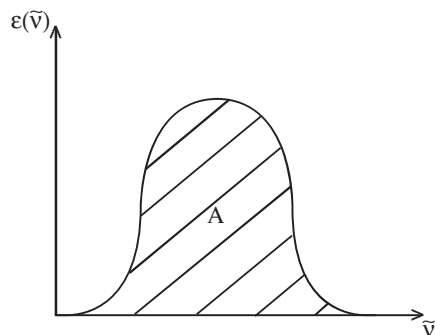
$\epsilon(\nu)$ är molabsorptionskoefficienten

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon(J)l = -A \Rightarrow A = \epsilon(J)l$$

Den integrerade absorptionskoefficienten är

$$A = \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

Här integrerar man över hela bandspektret.



Figur 53: Den integrerade absorptionskoefficientten.

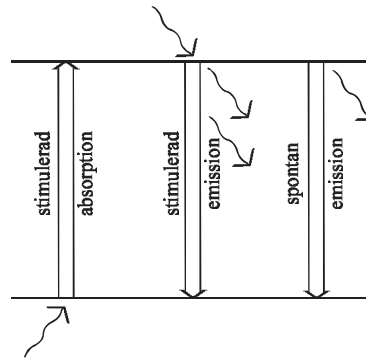
Absorptionsintensiteten, Stimulerad emission

Einstein utvecklade en teori för stimulerad absorption och emission. Vi skall beräkna övergångssannolikheten vid stimulerad absorption.

$$\frac{dP}{dt} = \omega = B\rho$$

B = koefficient för stimulerad absorption

ρ = energidensiteten



Figur 54: Stimulerad emission.

Om strålningen är svartkroppsstrålning har vi

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{Plancks lag}) \quad (38)$$

Med N molekyler fås den totala absorptionshastigheten $W = N\omega$.

Einstein skrev den stimulerade emissionshastigheten som

$$w' = B'\rho$$

Molekyler kan även avge sin energi från det exciterade tillståndet via spontan emission. Den totala övergångshastigheten blir då

$$W' = A + B'\rho$$

A = emissionskonstant för spontan emission.

Den totala emissionshastigheten är $W' = N'(A + B'\rho)$, där N' är populationen av det övre tillståndet.

Vid termisk jämvikt gäller

$$NB\rho = N'(A + B'\rho) \Rightarrow \rho \frac{N'A}{NB - N'B'} \Rightarrow$$

$$\rho = \frac{A/B}{N/N' - B'/B} = \frac{A/B}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - B'/B}$$

Där termen $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ kommer från Boltzmann fördelningen.

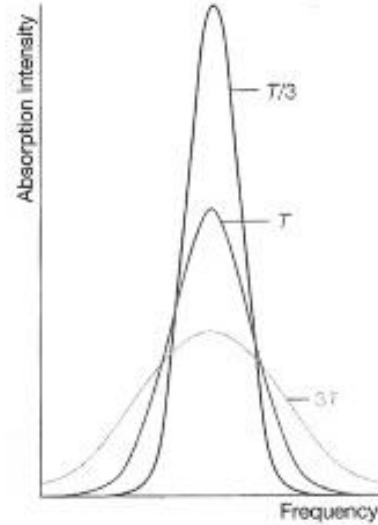
Med beaktande av uttrycket för ρ enligt Plancks lag fås, då $B'/B = 1$ (stimulerad absorption = stimulerad emission)

$$A = \left(\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\right)B \quad (39)$$

där, B = koefficienten för stimulerad absorption/emission och A = koefficienten för spontan emission.

Linjebredd

Spektrallinjens bredd ökar då temperaturen ökar. Detta beror på att molekylernas hastighet ökar, vilket medför en större Dopplerbreddning.



Figur 55: Den gaussiska formen av en dopplerbreddad spektrallinje ger en bild av hastighetsdistributionen i provet.

$$\nu_{bort} = \nu \sqrt{\frac{1 - s/c}{1 + s/c}}, \nu_{mot} = \nu \sqrt{\frac{1 + s/c}{1 - s/c}}$$

där c = ljushastigheten och s = molekylernas hastighet.

Då $s \ll c$ fås $\nu_{bort} \approx \frac{\nu}{1+s/c}$ och $\nu_{mot} \approx \frac{\nu}{1-s/c}$.

Man kan även härleda temperaturberoendet.

$$\delta\nu_{obs} = \frac{2\nu}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}}$$

Livstidsbreddning

Enligt Heisenbergs osäkerhetsrelation gäller

$$\Delta E \cdot \tau = \hbar$$

där ΔE = osäkerheten i energi och τ = molekylnivåns livstid.

Typiska elektronexcitationstillstånd har livstider på $\sim 10^{-8}$ s, men det finns fördröjda övergångar. Dessa uppträder t.ex. i samband med fluorescens och fosforescens. Typiska rotationsexcitationstillstånd har livstider på $\sim 10^3$ s

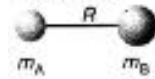
XI.2. Rotationspektroskopi

Rotationsenergin definieras som $E_a = \frac{1}{2}I_a\omega_a^2$, där a indikerar att det är fråga om en rotation kring axeln a. Om molekylen kan rotera kring flere axlar fås

$$E = \frac{1}{2}I_a\omega_a^2 + \frac{1}{2}I_b\omega_b^2 + \frac{1}{2}I_c\omega_c^2 = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c}$$

då $L_a = I_a\omega_a$. L = rörelsemängdsmomentet och I = tröghetsmomentet = $\sum_i m_i r_i^2$.

1. Diatomics

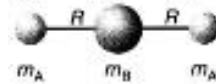


$$I = \frac{m_A m_B}{m} R^2 = \mu R^2$$

2. Linear rotors

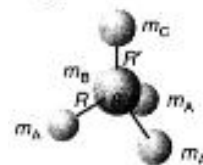


$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m}$$



$$I = 2m_A R^2$$

3. Symmetric rotors



$$I_{\parallel} = 2m_A R^2 (1 - \cos \theta)$$

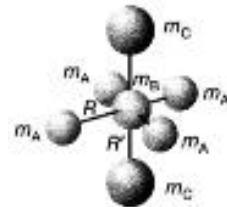
$$I_{\perp} = m_A R^2 (1 - \cos \theta) + \frac{m_A}{m} (m_B + m_C) R^2 (1 + 2 \cos \theta)$$

$$+ \frac{m_C R'}{m} \{ (3m_A + m_B) R' + 6m_A R [\frac{1}{2} (1 + 2 \cos \theta)]^{1/2} \}^2$$



$$I_{\parallel} = 2m_A R^2 (1 - \cos \theta)$$

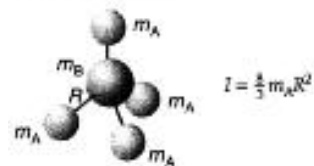
$$I_{\perp} = m_A R^2 (1 - \cos \theta) + \frac{m_A m_B}{m} R^2 (1 + 2 \cos \theta)$$



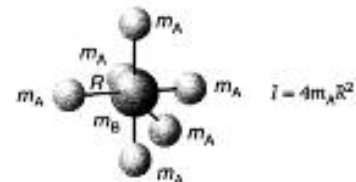
$$I_{\parallel} = 4m_A R^2$$

$$I_{\perp} = 2m_A R^2 + 2m_C R'^2$$

4. Spherical rotors



$$I = \frac{8}{3} m_A R^2$$



$$I = 4m_A R^2$$

† In each case m is the total mass of the molecule.

En sfärisk rotor

I molekyler som CH_4 och SF_6 är $I_a = I_b = I_c$ vilket ger

$$E = \frac{L_a^2 + L_b^2 + L_c^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$$

Emedan $L^2 = J(J + 1)\hbar^2$ i mikrovärlden fås

$$E_J = J(J + 1)\frac{\hbar^2}{2I}, J = 0, 1, 2, \dots$$

Man brukar valigen ange energin som funktion av rotationskonstanten B .

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I} \Rightarrow B = \frac{\hbar}{4\pi cI} \Rightarrow$$

$$E_J = hcBJ(J + 1), J = 0, 1, 2, \dots \quad (40)$$

Man brukar även använda rotationstermen $F(J)$:

$$\frac{E_J}{hc} = F(J) = BJ(J + 1) \Rightarrow$$

$$F(J) - F(J - 1) = 2BJ \quad (41)$$

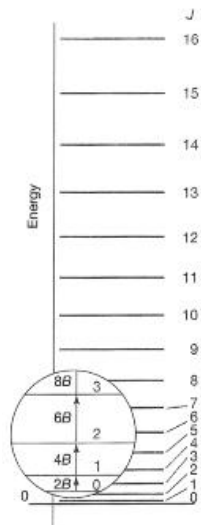
Symmetriska rotatorer

I en symmetrisk rotator är två tröghetsmoment lika (ex. CH₃Cl, NH₃ och C₆H₆).

Vi betecknar det olika tröghetsmomentet med I_{\parallel} och definierar att det är tröghetsmomentet i avseende å molekylen huvudrotationsaxel. De andra tröghetsmomenten är I_{\perp} .

Om $I_{\parallel} > I_{\perp}$ är rotationens form oblat (diskus) och om $I_{\parallel} < I_{\perp}$ är rotationens form prolat (cigarr) \Rightarrow

$$E = \frac{L_b^2 + L_c^2}{2I_{\perp}} + \frac{L_a^2}{2I_{\parallel}} \quad (42)$$



Figur 57: Rotationsnivåerna för en line" ära och sfäriska rotor.

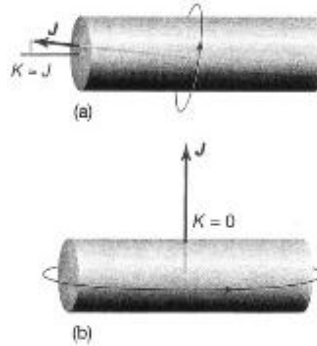
Då $L^2 = L_a^2 + L_b^2 + L_c^2$ fås

$$E = \frac{L^2 - L_a^2}{2I_{\perp}} + \frac{L_a^2}{2I_{\parallel}} = \frac{L^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) L_a^2$$

Då vi ersätter L_a^2 med $K^2\hbar^2$, $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$, där $K\hbar$ är komponenten av L_a på huvudaxeln, och inför rotationstermen $F(J, K)$ fås

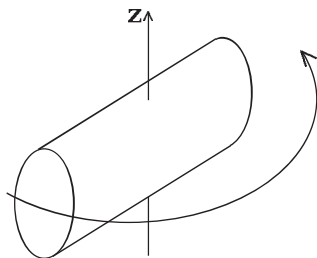
$$\begin{aligned}
E &= \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}}\right)K^2\hbar^2 \\
&= hcF(J, K) \\
\Rightarrow \frac{E}{hc} &= F(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2
\end{aligned}$$

där $A = \frac{\hbar}{4\pi cI_{\parallel}}$, $B = \frac{\hbar}{4\pi cI_{\perp}}$



Figur 58: Betydelsen av kvanttalet K . (a.) När K är nära sitt maximivärde ($K = \pm J$) sker största delen av molekylens rotation kring huvudaxeln (=symmetriaxeln). (b.) Om $K = 0$ har molekylens inget rotationsmoment runt sin huvudaxel och rotationen sker vinkelrätt mot denna.

Molekylens rotationsenergi bestäms av J och K , men rotationen har även en komponent på en externt definierad axel. Om man t.ex. sätter på ett yttre fält, kommer axeln att definieras av fältets riktning och molekylens rörelsemängdsmoment kommer att ha en komponent $M_J \hbar$, där $M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$.



Figur 59: Rotation i ett fält riktat i z-axelns riktning.

I ett elektriskt fält får man energinivåerna

$$E(J, M_J) = hcBJ(J + 1) + a(J, M_J)p^2\epsilon^2$$

där ϵ = elektriska fältstrykan, p = molekylens dipolmoment, och $a(J, M_J)$ är en koefficient som kan beräknas då man känner J och M_J .

Denna effekt på energinivåerna kallas för Stark effekten.

Lineära molekyler

I molekyler som CO_2 , HCl och C_2H_2 kan man anse att atomerna är masspunkter och att rotationen sker kring en axel vinkelrätt mot molekylens axel, d.v.s. $K = 0$ och $A = B$.

Rotationstermen kan skrivas som

$$F(J) = BJ(J + 1), J = 0, 1, 2, \dots$$

Rotationsrörelsen är i detta fall lika som den sfäriska rotorns.

Rotationsövergångar och urvalsregler

Rotationsövergångarna förklaras teoretiskt med det elektriska dipolmomentet. Dipolmomentet beräknas som ett väntevärde

$$\mathbf{p}_{fi} = \langle f | \mathbf{p} | i \rangle = \int \psi_f^* \mathbf{p} \psi_i d\tau$$

Där operatoren \mathbf{p} kopplar ihop utgångstillståndet i och sluttillståndet f . Molekylen bör ha ett permanent elektriskt dipolmoment för att man skall kunna iaktta rotationsövergångar. Man kan visa att följande urvalsregler för en övergång gäller

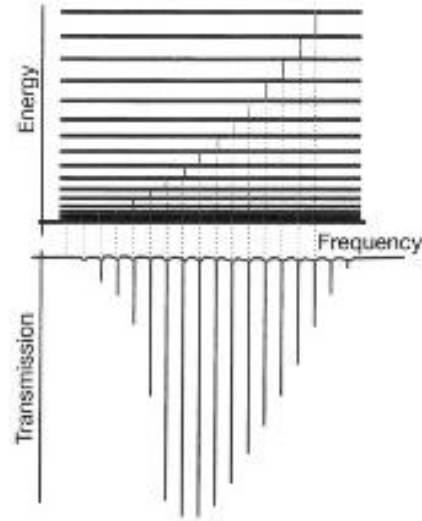
$$\Delta J = \pm 1, \Delta M_J = 0, \pm 1$$

$\Delta J = +1$ står för absorption och $\Delta J = -1$ för emission.

För en symmetrisk eller linjär rotator fås för absorption $J \rightarrow J + 1$ vågtalen

$$\tilde{\nu}(J + 1 \leftarrow J) = 2B(J + 1), J = 0, 1, 2, \dots$$

Typiska värden på B är $0, 1 \rightarrow 10 \text{ cm}^{-1}$.



Figur 60: Rotationsnivåerna för en lineär rotor. De möjliga övergångarna regleras av urvalsregeln $\Delta J = \pm 1$. Nedre bilden visar ett typiskt rotationellt absorptionsspektrum, som ger rotationsenergierna.

Ramanrotationsspektra

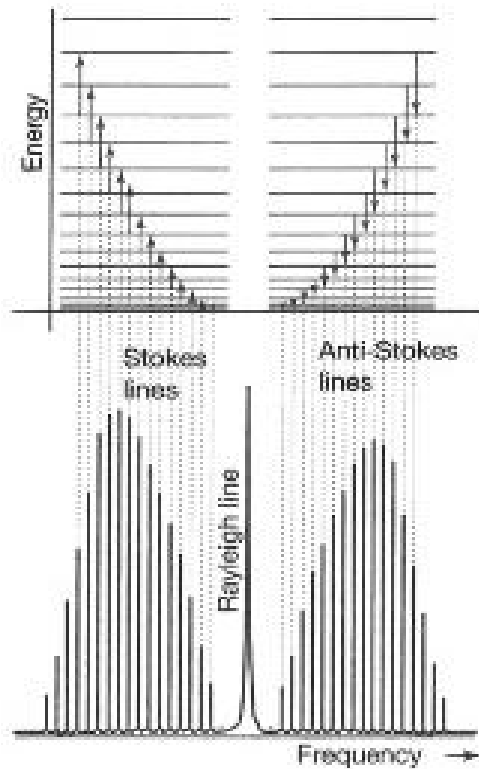
För att vi skall se Ramanrotationsspektra måste molekylerna vara anisotropiskt polariserbar.

Med polariserbarhet förstår vi molekylens deformation i ett elektriskt fält: elfältet inducerar ett elektriskt dipolmoment

$$p = \alpha \epsilon$$

där α = polarisabiliteten ϵ = den elektriska fältstyrkan. Molekylen bör ha den egenskapen att dipolmomentet p är beroende av polarisationsriktningen. På detta sätt kan det inducerade dipolmomentet byggas upp utöver det dipolmomentet som molekylen kan ha permanent.

Exempel på Ramanrotationsspektra visas i fig. 61. Urvalsreglerna för övergångarna är



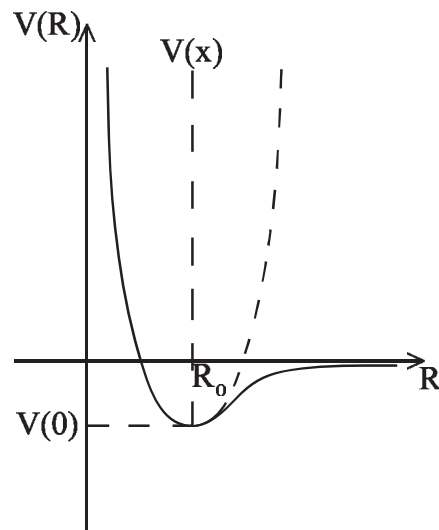
Figur 61: Rotationsnivåerna för en linjär rotor och övergångarna för urvalsregeln $\Delta J = \pm 2$.

Linjär rotor: $\Delta J = 0, \pm 2$

Symmetrisk rotor: $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \Delta K = 0$

XI.3. Vibrationspektroskopi

Utgående från den typiska potentialenergikurvan för en diatomig molekyl, ser man att kurvan nära jämviktsläget har parabelform, vilket betyder att kraftverkan kan anses vara en harmonisk kraft.



Figur 62: Parabelformen på potentialenergikurvan.

Vi har $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$, om vi med x betecknar avståndet från jämviktsläget $x = R - R_0$.

Vi expanderar potentialenergiuttrycket med Taylorserien

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \dots$$

Vi sätter $V(0) = 0$ och beaktar att $\left(\frac{dV}{dx}\right)_0 = 0$ i jämviktsläget

$$\Rightarrow V(x) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2$$

Vi betecknar $k = \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0$

Då vi löser Schrödingerekvationen för systemet använder vi den effektiva massan för en molekyl bestående av atomerna A och B.

$$m_{eff} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \Rightarrow$$
$$-\frac{\hbar}{2m_{eff}} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \Psi = E\Psi$$

Vi har tidigare löst denna ekvation och fick lösningen

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega, \omega = \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}}, v = 0, 1, 2, \dots$$

E_v är molekylens vibrationsenergies.

Vi inför vibrationstermen $G(v)$:

$$E_v = hcG(v) \Rightarrow G(v) = (v + \frac{1}{2})\tilde{\nu}$$

där $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}}$

Urvalsregler

$$\Delta v = \pm 1 \begin{cases} \Delta v = +1 \text{ innebär absorption} \\ \Delta v = -1 \text{ innebär emission} \end{cases}$$

övergången $v + 1 \leftarrow v$ betecknar vi med $G_{v+\frac{1}{2}} \Rightarrow$

$$\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = G(v+1) - G(v) = (v+1 + \frac{1}{2})\tilde{\nu} - (v + \frac{1}{2})\tilde{\nu} = \tilde{\nu}$$

$\tilde{\nu}$ är det fundamentala vågtalet i vibrationsrörelsen.

Exempel: Kraftkonstanten i HCl är 516 Nm^{-1} . Den effektiva massan för $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ är $1,63 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \Rightarrow$.

$$\omega = 5,63 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}, \nu = 89,5 \text{ THz}, \tilde{\nu} = 2990 \text{ cm}^{-1}, \lambda = 3350 \text{ nm}$$

Vid rumstemperatur är de flesta molekylerna i sitt grundtillstånd ($kT/hc \approx 200 \text{ cm}^{-1}$), så den fundamentala vibrationsövergången är $1 \leftarrow 0$.

Anharmonicitet

Potentialenergikurvan för många molekyler avviker från parabelformen. Detta betyder att vi måste använda ett annat energiuttryck. En användbar potential är den sk. Morse-potentialen

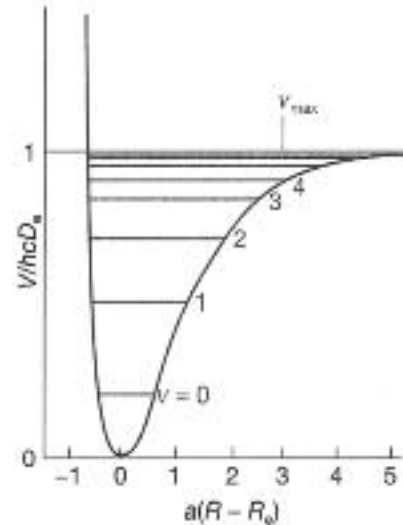
$$V = hcD_e \{1 - e^{-a(R-R_0)}\}^2, \quad a = \sqrt{\frac{m_{eff}\omega^2}{2hcD_e}}$$

D_e = potentialgropens djup.

Löser man Schrödingerekvationen med denna potential fås

$$G(v) = (v + \frac{1}{2})\tilde{\nu} - (v + \frac{1}{2})\chi_e\tilde{\nu}, \quad \chi_e = \frac{a^2\hbar}{2m_{eff}\omega} = \frac{\tilde{\nu}}{4D_e}$$

χ_e är anharmonicitetskonstanten.



Figur 63: Morsepotentialens energikurva. Denna approximerar väldigt bra molekylen riktiga energikurva.

För tolkningen av experimentella spektra använder man uttrycket

$$G(v) = (v + \frac{1}{2})\tilde{\nu} - (v + \frac{1}{2})^2 x_e \tilde{\nu} + (v + \frac{1}{2})^3 y_e \tilde{\nu} + \dots$$

där x_e och y_e är experimentella konstanter.

Vågtalet i övergångar med $\Delta v = +1$ blir i detta fall

$$\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = \tilde{\nu} - 2(v+1)x_e\tilde{\nu} + \dots$$

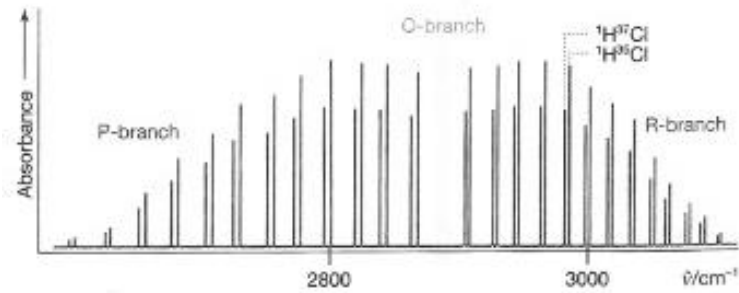
Vi ser alltså att lägre vågtal erhålls då vi ökar den anharmoniska vibrationen.

Rotation + Vibration

Molekylspektra kallas ofta bandspektra. Då man upplöser linjerna i molekylspektra ser man att de innehåller band med avstånden $< 10\text{cm}^{-1}$, vilket tyder på rotationsövergångar. Då vi kombinerar rotations - och vibrationsrörelsen fås vibrations-rotationstermen S: (Om anharmoni inte beaktas)

$$S(v, J) = G(v) + F(J) = (v + \frac{1}{2})\tilde{\nu} + BJ(J + 1)$$

Då vibrationsövergången $v + 1 \leftarrow v$ inträffar, ändras J med ± 1 , eller 0. Absorptionen kan indelas i tre grenar" (P, Q, R) i spektret.



Figur 64: Ett högresolutions vibrations-rotations spektrum av HCl. Linjerna finns i par eftersom både H^{35}Cl och H^{37}Cl deltar i spektret.

P - grenen

$$\Delta v = +1, \Delta J = -1$$

$$\tilde{\nu}_P(J) = S(v + 1, J - 1) - S(v, J) = \tilde{\nu} - 2BJ$$

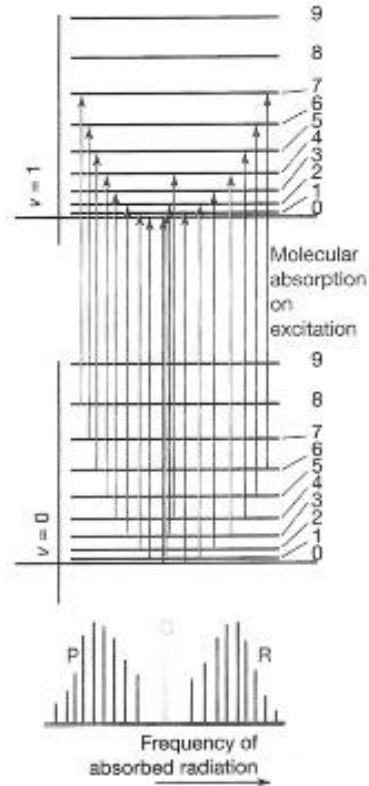
linjer vid $\tilde{\nu} - 2B, \tilde{\nu} - 4B, \dots$

Q - grenen

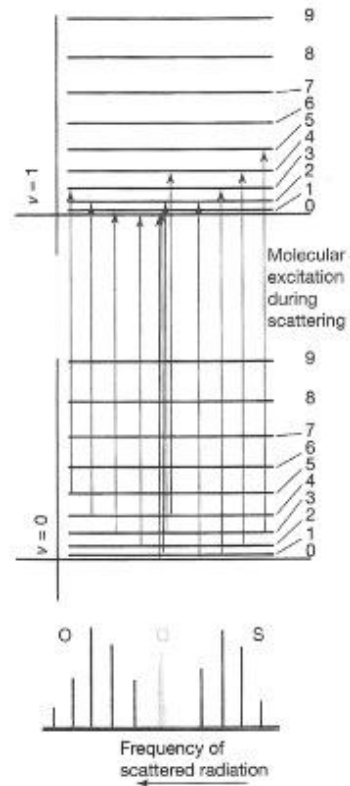
$$\begin{aligned}\Delta v &= +1, \Delta J = 0 \\ \tilde{\nu}_Q(J) &= S(v+1, J) - S(v, J) = \tilde{\nu}\end{aligned}\tag{43}$$

R - grenen

$$\begin{aligned}\Delta v &= +1, \Delta J = +1 \\ \tilde{\nu}_R(J) &= S(v+1, J+1) - S(v, J) = \tilde{\nu} + 2B(J+1) \\ &\text{linjer vid } \tilde{\nu} + 2B, \tilde{\nu} + 4B, \dots\end{aligned}$$



Figur 65: Bildandet av P, Q och R grenarna i ett rotations-vibrations spektrum.



Figur 66: Bildandet av O, Q, och S grenarna i ett rotations-vibrations Ramanspektrum för en lineär molekyl.