

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Vladimír Malíšek

Závislost intenzity pásů infračerveného a Ramanova spektra na teplotě

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
9 (1968), No. 1, 217--225

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119878>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1968

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Laboratoř optiky

Vedoucí laboratoře: Prof. RNDr. Bedřich Havelka, doktor věd

ZÁVISLOST INTENZITY PÁSŮ INFRAČERVENÉHO
A RAMANOVA SPEKTRA NA TEPLOTĚ

VLADIMÍR MALÍŠEK

(Došlo dne 2. června 1967)

ÚVOD

K nejvýznamnějším experimentálním metodám studia vibrační atomových jader v molekulách a iontech patří infračervená a Ramanova spektroskopie; úkolem teorie je určit a zdůvodnit korelace mezi fyzikálními parametry molekul a spektry, jejichž hlavní charakteristiky jsou

1. počet a typ spektrálních čar a pásů,
2. vlnčet jejich maxim,
3. intenzita — a u spekter Ramanových též stupeň depolarizace spektrálních čar a pásů.

V současné době řeší teorie úspěšně a úplně jen problém prvý. Ze symetrie rovnovážných poloh atomových jader, případně ze symetrie vnějších poruch je možno určit pomocí teorie grup [3], [7], [11], [12]:

a) počet a typ spektrálních čar a pásů, čili rozlišit čáry fundamentální, harmonické, diferenční, atd.

b) Násobnost α . Frekvence je α -násobná, má-li α normálních kmitů stejnou frekvenci. Násobnost charakterisujeme symbolem ireducibilní reprezentace Γ grupy symetrie G : jednoduchým frekvencím odpovídají reprezentace A , B , Σ , degenerovaným frekvencím odpovídají ostatní reprezentace, zejména E a F pro $\alpha = 2$ a $\alpha = 3$.

c) „Aktivitu“ ve spektru infračerveném nebo Ramanově.

Těmito problémy se podrobněji zabývat nebudeme a předpokládáme, že všechny studované frekvence jsou infračerveně i Ramanovsky aktivní.

Vlnčet maxima spektrální čáry $\nu(I)$ dané přechodem*

$$(v_1, v_2, \dots, v_s) \rightarrow (v_1 + p_1, v_2 + p_2, \dots, v_s + p_s)$$

je roven rozdílu termů

$$\nu(I) = |E(v_1, \dots, v_s) - E(v_1 + p_1, \dots, v_s + p_s)|, \quad (1)$$

* s je rovno počtu členů v rozkladu „vibrační reprezentace“ D na součet ireducibilních reprezentací [7] $D = \sum_{i=1}^s \Gamma^{(i)}$; $s \leq s'$. Rovnost platí, jsou-li $\Gamma^{(i)}$ jednorozměrné.

příčemž vibrační term charakterisujeme pro naše účely dvěma členy

$$E(v_1, \dots, v_s) = \sum_{i=1}^s f_i \left(v_i + \frac{\alpha_i}{2} \right) + \sum_{\substack{i, k=1 \\ k \geq i}}^s d_{ik} \left(v_i + \frac{\alpha_i}{2} \right) \left(v_k + \frac{\alpha_k}{2} \right); \quad (2)$$

s' je počet vibračních stupňů volnosti a rovná se pro N -atomové
 < lineární molekuly $\langle \frac{3N-5}{3N-6} >>; f_i$ je hodnota i -tého fundamentálního vlnočtu
 < nelineární > vypočtená z harmonické aproximace.*) Její teorie tvoří nejrozsáhlejší část
 současné teorie vibračních spekter molekul; poněvadž řeší problém N těles,
 je aproximativní a semiempirická [6], [11], [12].

Je třeba udělat poznámku k terminologii, která má podstatný význam v dal-
 ších částech; v harmonické aproximaci ($d_{ik} = 0$), oprávněně v případě, že
 $|d_{ik}| \ll f_i$, vyplývá z (1) a (2) velmi jednoduchý vztah pro vlnočty

$$v(I) \approx \sum_{i=1}^s |v_i + p_i| - v_i = \sum_{i=1}^s |p_i v_i|. \quad (3)$$

Je zřejmé, že při všech přípustných hodnotách $v_i = 0, 1, 2, 3, \dots$, nabývá
 vlnočty < v harmonické aproximaci > hodnot < stejných >
 < přihlédneme-li ke konstantám anharmonicity, > < různých >;
 v příznivém případě bychom měli experimentálně zjistit při daném p_i alespoň
 několik blízkých spektrálních čar odpovídajících prvním členům posloupnosti
 $\{v_i\}$. Jsou-li hodnoty $|d_{ik}|$ dosti veliké a jsou-li přechody dovoleny ve spektru
 infračerveném nebo Ramanově, o čemž snadno rozhodneme pomocí direktních
 součinů příslušných ireducibilních reprezentací [7], pak lze dobrými přístroji
 a za příznivých podmínek několik čar skutečně změřit. Pro tyto a analogické
 případy zavádíme termín „spektrální čára“, jehož se zejména v infračervené
 spektroskopii neuzívá; běžné označení „spektrální pás“ užíváme pro případ, že
 všechny spektrální čáry uvedeného typu splynou v jediný pás, tj. pro $p_i = \text{const.}$
 ale $v_i = 0, 1, 2, \dots, \infty$. Běžně se tyto pojmy dosud nerozlišují; k jejich zave-
 dení vedlo studium spektrálních čar typu $v_1 v_2 + v_2 - v_1 v_2$ u molekul $X Y_2$
 symetrie $D_{\infty h}$; je tedy zřejmé, že na čísla $v_i, -v_i$ a na celý výraz (3) je třeba
 pohlížet jako na symbol, který stručně charakterisuje přechod a přibližnou
 hodnotu vlnočtu spektrální čáry, případně pásu, a že se tedy v reálných pří-
 padech opačná kvantová čísla neruší.

Problém intenzit spektrálních čar a pásů je ve srovnání s prvými dvěma
 problémy propracován nejméně a stává se v poslední době předmětem zvýše-
 ného zájmu [2]. Rovněž při studiu čar zmíněného typu bylo třeba posoudit
 jejich intenzitu, její závislost na teplotě a poměr intenzit jednotlivých čar.
 Přitom se ukázalo, že výsledky stávající teorie jsou nepoužitelné na jednoduchý,
 avšak experimentálně zjištěný případ čar $v_2 v_2 + v_2 - v_2 v_2$ (u BO_2 je zjistil
 Vaško pro $v_2 = 0, 1, 2$) z několika důvodů:

a) teoretické práce — pokud se vůbec podrobněji zabývají problémem
 intenzit — uvádějí relace jen pro spektrální pásy a nikoli pro čáry [2], [11],
 [12] a to

*) Přitom ovšem platí, že vlnočty „harmonických“ oscilací f_i , vlnočty „anharmonic-
 kých“ oscilací v_i a experimentálně zjištěné vlnočty spektrálních pásů $\tilde{\nu}_i$ jsou přibližně
 rovny.

b) jen pro zcela jednoduché speciální případy a
 c) nepřihlížejí k násobnosti frekvencí, takže jsou použitelné jen pro pásy jednoduché.

Mimoto není věnována pozornost genesi uváděných vztahů, což vedlo autora [8] ke snaze obecně formulovat alespoň výrazy pro „teplotní faktory“ spektrálních čar a pásů pro případ, že lze zanedbat indukovanou emisi záření v molekulovém systému.

V tomto příspěvku se studuje

a) vztah mezi fyzikálními parametry molekul a fenomenologickými parametry absorpce a

b) je objasněna genese výrazů pro teplotní faktory na základě poloklasické teorie, přičemž je vzata v úvahu indukovaná emise a výsledky jsou ilustrovány na několika jednoduchých příkladech; nepřímé potvrzení správnosti nalezených vzorců lze vidět v tom, že výrazy uváděné v citovaných dílech odtud vyplývají jako zvláštní případy. Žádoucí by ovšem bylo podrobnější experimentální ověření.

VZTAH MEZI FENOMENOLOGICKÝMI CHARAKTERISTIKAMI ABSORPCE ZÁŘENÍ A PARAMETRY SOUBORU MOLEKUL

Protože teorie operuje hlavně s kvantově-mechanickými a statistickými pojmy, je třeba určit jejich vztah k fenomenologickým veličinám, což jsou v našem případě zejména vnitřní transparence T , koeficient absorpce K a index absorpce k .

Odečteme-li od intenzity I_0 záření dopadajícího na vzorek, analogickou veličinu pro záření odražené, absorbované a rozptýlené, docházíme k pojmu

$$\text{vnitřní transparence } T \equiv \frac{I}{I_0}, \text{ jejíž závislost na vlnočtu } \nu$$

$$T = f(\nu)$$

se přímo měří spektrometry. Za předpokladu, že jde o prostředí homogenní a isotropní vzhledem ke K , a že I_0 nedostoupí hodnoty, při níž by přestal platit vztah

$$T = \exp(-Kr),$$

je zřejmé, že všechny makroskopické veličiny můžeme jednoduše vyjádřit pomocí energie absorbované v objemové jednotce látky za sekundu $U \equiv cK$

$$T = \exp\left(-\frac{U}{c} r\right), \quad k \equiv \frac{K}{4\pi\nu} = \frac{U}{4\pi c\nu}. \quad (4)$$

Pro maximum spektrální čáry ν lze použít*) Einsteinovy teorie záření, podle níž

$$U = h\nu\varrho_\nu(B_{ik}n_i - B_{ki}n_k), \quad (5)$$

přičemž mezi Einsteinovými koeficienty absorpce B_{ik} , indukované emise B_{ki} a statistickými faktory g_i , g_k platí vztah

$$B_{ik}g_i = B_{ki}g_k.$$

*) Teorie průběhu spektrálních křivek mimo oblast rezonance není dosud vypracována.

Je tedy zřejmé, že veličinu U je možno vyjádřit pomocí jediného Einsteinova koeficientu; pro dipólové přechody je roven

$$B_{ik} = \frac{8\pi^3}{3h^2} S_{ik}.$$

Vyjádříme-li distribuci stavů

$$n_i = n_0 Z_i^{-1} \prod_i g_i \varphi_i, \quad (6)$$

vidíme, že v případě dipólových přechodů je

$$U = \frac{8\pi^3 \nu \rho_\nu}{3h} \cdot \frac{n_0}{Z_i} \prod_{i,k} \left(1 - \frac{\varphi_i Z_i}{\varphi_i Z_i} \right) g_i \varphi_i \cdot S_{ik} \quad (7)$$

Relacemi (4) a (7) je tedy obecně vyjádřena závislost mezi makrofyzikálními a mikrofyzikálními parametry absorpce záření v souboru elementů (atomů, molekul, apod.) jednoho druhu: prvý faktor charakterisuje dopadající záření, druhý statistické rozdělení souboru, a třetí (S_{ik}) individuální vlastnosti elementu. Proto je možné studovat statistické a tedy i teplotní závislosti, aniž by bylo nutné zabývat se podrobně výpočtem maticových elementů skrytých ve výrazu S_{ik} . Analogicky by bylo možno určit výrazy pro vyšší momenty. Vztah (7) může být východiskem pro studium intenzit atomových spekter, molekulových spekter vibračních a dalších. Zanedbáme-li druhý člen v závorce, obdržíme přibližné vzorce, v nichž není respektována indukovaná emise.

Zaměříme se na případ molekulových vibrací; chceme-li však přihlídnout k indukované emisi, je vhodnější vycházet ze vzorce (7) ve tvaru

$$U = \frac{8\pi^3 \nu \rho_\nu n_0}{3h} \left(\frac{\prod_i g_i \varphi_i}{Z_i} - \frac{\prod_k g_k \varphi_k}{Z_k} \right) S_{ik}. \quad (7')$$

Statistické faktory g_i , g_k jsou známy [5]

$$g_i = \frac{(v_i + \alpha_i - 1)!}{(\alpha_i - 1)! v_i!}. \quad (8)$$

Analogický je výraz pro g_k . Distribuční funkce mají podle (6) a (8) tvar

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{\prod_i \frac{(v_i + \alpha_i - 1)!}{(\alpha_i - 1)! v_i!} \exp \left[-\frac{h\nu_i}{kT} \left(v_i + \frac{\alpha_i}{2} \right) \right]}{\sum_{v_1, \dots, v_n} \left(\prod_i \frac{(v_i + \alpha_i - 1)!}{(\alpha_i - 1)! v_i!} \exp \left[-\frac{h\nu_i}{kT} \left(v_i + \frac{\alpha_i}{2} \right) \right] \right)} \quad (9)$$

Kdybychom posledních vztahů užili v (7'), dostali bychom výrazy správné, avšak nebyla by vyjádřena závislost na typu přechodů (čísla p_i), ani dalších individuálních vlastnostech molekul. Z těchto důvodů je třeba vyjádřit alespoň přibližně S_{ik} . Síla oscilátoru je pro dipólové přechody rovna součtu čtverců maticových elementů $\int \Psi^* P \Psi d\tau$. Pro molekulové vibrace je možno rozvinout dipólový moment P v potení řadu podle normálních souřadnic

$$P = P_0 + \sum_i \left(\frac{\partial P}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \dots$$

a Ψ — funkce lze psát přibližně jako součin ψ_i — funkcí jednotlivých normálních souřadnic Q_k [5]

$$\Psi = \prod_i \psi_i(Q_i, v_i) \approx N \prod_i H_{v_i} \left(\sqrt{\frac{v_i}{h}} Q_i \right) \exp \left(-\frac{v_i Q_i^2}{2h} \right).$$

Všimněme si alespoň několika prvních členů elementu $\int \prod_i \psi_i' \cdot P \cdot \prod_i \psi_i \, dQ_i$ a jejich fyzikální interpretace.

1. Člen

$$\prod_i \int \psi_i' P_0 \psi_i \, dQ_i = P_0$$

odpovídá termům $(0, 0, \dots, v_i, 0, \dots, 0) \rightarrow (0, 0, \dots, v_i, 0, \dots, 0)$, čili nulové frekvenci; sám permanentní moment tedy nestačí ke vzniku čáry vibračního spektra. Nuly v termeh vypisovat již nebudeme; integrály pro nejdůležitější maticové elementy jsou vypočteny v [2] a [12].

2. Přechodu $(\dots, v_i, \dots) \rightarrow (\dots, v_i + 1, \dots)$

odpovídá fundamentální čára (při $v_i = 0$) a element

$$\left(\frac{\partial P}{\partial Q_i} \right)_0 \int \psi_i' Q_i \psi_i \, dQ_i \prod_{j \neq i} \int \psi_j' \psi_j \, dQ_j = \left(\frac{\partial P}{\partial Q_i} \right)_0 Q_{0i} \sqrt{v_i + 1}.$$

3. Přechodu $(\dots, v_i, \dots) \rightarrow (\dots, v_i + 2, \dots)$ odpovídá harmonická čára $2\nu_i$ (při $v_i = 0$) a element

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial Q_i^2} \right)_0 \int \psi_i' Q_i^2 \psi_i \, dQ_i \prod_{j \neq i} \int \psi_j' \psi_j \, dQ_j = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial Q_i^2} \right)_0 [(v_i + 1)(v_i + 2)]^{1/2} Q_{0i}^2.$$

4. Přechodu $(\dots, v_i, v_j, \dots) \rightarrow (\dots, v_i + 1, v_j + 1, \dots)$ odpovídá kombinační čára $\nu_i + \nu_j$ (při $v_i = 0, v_j = 0$) a element

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 \int \psi_i' Q_i \psi_i \, dQ_i \int \psi_j' Q_j \psi_j \, dQ_j \prod_{k \neq i+j} \int \psi_k' \psi_k \, dQ_k = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 [(v_i + 1)(v_j + 1)]^{1/2} Q_{0i} Q_{0j}.$$

Analogicky je možno určit další výrazy a z nich obecně usoudit, že přechodu

$$(v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_s) \rightarrow (v_1 + p_1, p_2 + v_2, \dots, v_i + p_i, \dots, v_s + p_s) \quad (10)$$

odpovídá maticový element

$$\frac{1}{p!} \prod_i \left\{ \left(\frac{\partial^p P}{\partial Q_i^{p_i}} \right)_0 Q_{0i}^{p_i} \left[\frac{(v_i + p_i)!}{v_i!} \right]^{1/2} \right\}, \quad (10')$$

v němž $p = \sum_{i=1}^s |p_i|$; čísla p_i mohou nabývat libovolných celistvých hodnot, jimž odpovídají při $\langle p_i > 0$ čáry \langle absorpční

$\langle p_i < 0$ čáry \langle emisní

a čáry <stokesovské
antistokesovské ve spektrech Ramanových. Čísla v_i mohou ovšem nabývat jen celistvých nezáporných hodnot. Veličina $Q_{0i} = \left(\frac{h}{2m_0\omega_i}\right)^{1/2}$.

Protože S_{i1} je rovno čtverci maticového elementu dostáváme do dosazení (10) do (7) konečný výraz pro U

$$U = \frac{8\pi^3 n_0 \cdot h\nu \cdot \varrho_\nu (A - B)}{3h^2 Z} \quad (11)$$

v němž

$$A = \frac{1}{(p!)^2} \prod_{i=1}^s \left\{ \left(\frac{\partial^p P}{\partial Q_i^p} \right)^2 Q_{0i}^{2p_i} \frac{(v_i + p_i)! (v_i + \alpha_i - 1)!}{(v_i!)^2 (\alpha_i - 1)!} e^{-\frac{h\nu_i}{kT} \left(v_i + \frac{\alpha_i}{2} \right)} \right\}$$

$$Z = \sum_{v_1, v_2, \dots, v_s=0}^{\infty} \left\{ \prod_{i=1}^s \frac{(v_i + \alpha_i - 1)!}{(\alpha_i - 1)! v_i!} e^{-\frac{h\nu_i}{kT} \left(v_i + \frac{\alpha_i}{2} \right)} \right\}$$

B se liší od A jedině tím, že $(v_i + p_i)$ je zaměněno číslem $(v_i - p_i)$; protože jde o kvantové číslo vibračního termu, jež nemůže být záporné, klademe definičnický $B = 0$ v případě $v_i - p_i < 0$. Čárka u symbolu násobení \prod znamená, že píšeme činitele jen při $p_i \neq 0$. Dalšího zjednodušení výrazu (11) dosáhneme využitím komutativnosti operací Σ a \prod (platné v našem případě) a krácením konstantních faktorů, jež obsahují α_i . Vytkneme-li z výrazů A, B ještě činitele $\left(\frac{\partial^p P}{\partial Q_i^p} \right) Q_{0i}^{2p_i}$, dostáváme ze zlomku $\frac{A - B}{Z}$ konečný vzorec pro teplotní faktor obecného přechodu (10) odpovídajícího spektrální čáře

$$f_i(T) = \frac{\prod_{i=1}^s \left\{ [(v_i + p_i)! - (v_i - p_i)!] \cdot (v_i + \alpha_i - 1)! (v_i!)^{-2} e^{-\frac{h\nu_i}{kT} v_i} \right\}}{(p!)^2 \prod_{i=1}^s \left\{ \sum_{v_i=0}^{\infty} (v_i + \alpha_i - 1)! (v_i!)^{-1} e^{-\frac{h\nu_i}{kT} v_i} \right\}}$$

Sčítáním přes všechna v_i v čitateli dostáváme z (12) analogický vzorec pro spektrální pás

$$f_b(T) = \frac{\prod_{i=1}^s \left\{ \sum_{v_i=0}^{\infty} [(v_i + p_i)! - (v_i - p_i)!] \cdot (v_i + \alpha_i - 1)! (v_i!)^{-2} e^{-\frac{h\nu_i}{kT} v_i} \right\}}{(p!)^2 \prod_{i=1}^s \left\{ \sum_{v_i=0}^{\infty} (v_i + \alpha_i - 1)! (v_i!)^{-1} e^{-\frac{h\nu_i}{kT} v_i} \right\}}$$

Pomocí vzorců (11) a (4) již snadno najdeme vztah k přímo měřitelným veličinám. Ke vzorcům (12) a (13), jež vyjadřují závislost intenzity spektrálních čar a pásů na teplotě pro soubor kvasinezávislých molekul, poznamenejme, že

1. Vyjadřují známou zkušenost o rychlém poklesu intenzit s rostoucími kvantovými čísly (faktor $(p!)^2$).
2. Závislost na teplotě a vlnočtu je poměrně jednoduchá, neboť je dána kombinacemi exponenciálních funkcí.
3. Vzorce respektují násobnost frekvencí a typy přechodů; ukazují zároveň rozdílné chování spektrálních čar a pásů i jejich vzájemný vztah.

4. V soulase s názorem naznačují, že proces indukované emise zmenšuje efektivní absorpci; protože člen $v_i - p_i$ je nutno zanedbat při $v_i < p_i$, vyplývá odtud, že fundamentální čáry a pásy, pro něž je $v_i = 0$, nejsou vůbec ovlivněny indukovanou emisí. Byla by tudíž zajímavá konfrontace tohoto výsledku s experimentem. Závěrem ilustrujeme vzorce na několika nejjednodušších příkladech. Protože jsou výrazy tvořeny jako součin činitelů, z nichž každý odpovídá změně jednoho kvantového čísla, je nejjednodušší a prakticky nejvýznamnější určit teplotní faktory pro přechody $(v_i) \rightarrow (v_i + p_i)$ při různých hodnotách α_i a p_i . V prvním členu se vyskytují součty typu $\sum_{v=0}^{\infty} v^n e^{-av}$, jež konvergují a pro něž dostaneme potřebné vzorce ze vztahu

$$\sum_{v=0}^{\infty} \exp(-av) = (1 - e^{-a})^{-1}$$

derivací podle a . Méně pohodlné je sčítání v druhém členu, kde jde o sumy typu $\sum P^{-1}(v) \cdot \exp(-av)$, přičemž $P(v)$ je polynom. Uvedme příklady.

Pro spektrální čáry

1. jednoduché ($\alpha = 1$) dostáváme teplotní faktor*)

$$f_e(T) = [(v+p)! - (v-p)!] \cdot [v!(p!)^2]^{-1} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)$$

a odtud např. pro čáry harmonické ($v = 0$)

$$f_e(T) = \frac{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{p!}.$$

Odtud je zřejmý rychlý pokles intenzity čar harmonických ($p > 1$) oproti fundamentální ($p = 1$).

2. Čáry dvojnásobné mají*)

$$f_e(T) = [(v+p)! - (v-p)!] (v+1) [v!(p!)^2]^{-1} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^2,$$

při $v = 0$

$$f_e(T) = \frac{1}{p!} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^2.$$

3. Analogicky pro čáry trojnásobné platí*)

$$f_e(T) = \frac{[(v+p)! - (v-p)!] (v+2) (v+1) e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^3}{2v! (p!)^2},$$

*) Připomeňme, že podle bodu 4. na str. 223 je třeba v případech, kdy $v - p < 0$, zaměnit v následujícím výrazu člen $(v - p)!$ nulou.

speciálně ($v = 0$)

$$f_s(T) = \frac{1}{p!} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^3.$$

Snadno se lze přesvědčit, že počínaje frekvencí čtyřnásobnou je vzorec komplikovanější, protože obsahuje exponenciální mnohočleny rovněž ve jmenovateli; naštěstí přechody vyšší násobnosti se téměř nevyskytují (s výjimkou malého počtu molekul vysoké symetrie). Analogicky je možno určovat teplotní faktory spektrálních pásů, přičemž je nutno při daném α počítat vzorec pro různé parametry p . Je tedy možné vzorec tabelovat pro všechny případy, jež se mohou vyskytnout v praxi; aby však rozsah příspěvku příliš nevzrostl, omezíme se pouze na uvedené příklady.

ZÁVĚR

Intenzita spektrálních čar a pásů infračerveného a Ramanova spektra, podmíněného molekulovými vibracemi, závisí jednak na hodnotách maticových elementů přechodů, jež charakterisují molekulu, jednak na distribuci stavů v souboru molekul a tím na teplotě. Pro teplotní závislost intenzity těchto spekter bývají uváděny buď empirické vztahy, nebo teoretické vztahy platné jen pro nejjednodušší případy, v nichž se navíc nepřihlíží k násobnosti frekvencí a k vlivu indukované emise záření.

V příspěvku je učiněn pokus odvodit obecné výrazy pro teplotní závislost intenzity vibračních spekter molekul při respektování degenerací a obou indukovaných procesů. Přitom se ukazuje, že je třeba rozlišit pojmy „spektrální čára“ a „spektrální pás“ v tom smyslu, že rozdílů termů

$$|E(v_1, v_2, \dots, v_s) - E(v_1 + p_1, v_2 + p_2, \dots, v_s + p_s)|$$

odpovídá při konstantních v_i a p_i spektrální čára; nabývají-li však v_i všech hodnot 0, 1, 2, ... (při konstantním p_i), jde o serii blízkých čar, jež nejčastěji pozorujeme a označujeme jako spektrální pás. Teplotní závislost spektrálních čar a pásů udávají vzorce (12) a (13). Vztah k fenomenologickým veličinám je dán vzorcem (11) a (4).

LITERATURA

- [1] Brandmüller J., Moser H., Raman C.V.: Einführung in die Ramanspektroskopie. 1962, Darmstadt, Steinkopff.
- [2] Gribov L. A.: Teorija intensivnostej v infrakrasnyh spektrach mnogoatomnyh molekul. 1963, Moskva, IAN SSSR.
- [3] Herzberg, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure II. 1945, New York, Van Nostrand.
- [4] Jeljašenič, M. A.: Atomnaja i molekuljarnaja spektroskopija. 1961, Moskva, Fizmatgiz.
- [5] Landau, L. D., Lifšic, E. M.: Kvantovaja mehanika. 1948, Moskva, Gostechizdat.
- [6] Majanc, L. S.: Teorija i račet kolebanij molekul. 1960, Moskva, IAN SSSR.
- [7] Malíšek, V., Miler, M.: Vibrační spektroskopie. 1966, Praha, SNTL.
- [8] Malíšek, V.: Czech. Journ. of Phys. B 15 (1966) 929.
- [9] Nielsen, H. H.: Flüge — Handbuch der Physik, Bd. XXXVII/1. 1956, Berlin, Springer.

- [10] *Seshadri, K. S., Jones, R. N.*: Spectrochimica Acta 19 (1963) 1013.
 [11] *Volkenštejn, M. V., Jeljašević, M. A., Stěpanov, B. I.*: Kolebanija molekul II. 1949, Moskva, GITTL.
 [12] *Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, D. C.*: Molecular Vibrations. 1955, New York, McGraw—Hill.

Summary

THE TEMPERATURE INTENSITY DEPENDENCE OF SPECTRAL LINES AND BANDS OF THE INFRA-RED AND RAMAN-SPECTRUM

Vladimír Malíšek

The intensity of spectral lines and bands of infra-red and Raman spectrum generated by molecular vibrations depends on the values of matrix transitions elements which are related to an individual molecule and on the distribution of states of molecular ensemble and through this on the temperature. The temperature intensity dependence of these spectra are usually expressed either by means of empiric relations or by theoretical relations which are usually given for the simplest cases in which moreover the multiplicity of frequencies and the influence of stimulated emission of radiation are neglected.

In this paper the general expressions for the temperature intensity dependence of the vibration molecular spectra are derived and the multiplicity of frequencies and stimulated emission are taken into account. It means to be necessary to distinguish the terms „spectral line“ and „spectral band“, so that the spectral line corresponds to the difference

$$| E(v_1, v_2, \dots, v_n) - E(v_1 + p_1, v_2 + p_2, \dots, v_n + p_n) |$$

if all v_i and p_i are constant; in the case that v_i takes all values 0, 1, 2, ... the above mentioned difference corresponds to the set of spectral lines which are usually observed as a spectral band. The temperature dependence of spectral lines and bands are given by (12) and (13) respectively; the relation to the phenomenological quantities is given by (11), and (4).