

**F4110**  
**Fyzika atomárních soustav**  
**letní semestr 2005 - 2006**

**XI.**  
**Vibrace molekul a skleníkový jev**

**KOTLÁŘSKÁ 3. KVĚTNA 2006**

# Úvodem

- Proč (a kdy) nemusíme kvantovat vibrační pohyb molekul?
- Jaké jsou podmínky, aby určitá vibrace byla IR aktivní?
- Jaký je vliv anharmonických oprav?
- Skleníkový efekt: přehled
- Skleníkový efekt: role skleníkových plynů

## Minule: Adiabatický Hamiltonián víceatomové molekuly

$$\hat{H} = \sum_I \frac{1}{2M_I} p_I^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$$

Adiabatická aproximace: Explicitní dynamika jader jako hmotných bodů. Elektrony jako nehmotný tmel stabilizující molekulu svým příspěvkem do potenciální energie  $U$ .

Molekula může volně letět prostorem a rotovat jako celek. Kromě toho koná vnitřní pohyby – vibrace.

### DVĚ CESTY

Globální pohyby jsou zabudovány od začátku tím, že potenciální energie je vyjádřena jako funkce relativních vzdáleností atomů  $|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|$

To byl postup v případě dvou-atomové molekuly v F IV.

Globální pohyby jsou pomínuty, molekula je umístěna v prostoru. Minimum potenciální energie určuje rovnovážné polohy atomů, kolem nichž dochází k malým vibracím.

Dodatečně je využito toho, že potenciální energie se nemění při infinitesimálních translacích a rotacích molekuly jako tuhého celku.

**Tak budeme nyní postupovat.**

## Minule: Harmonická aproximace

Rovnovážné polohy atomů

$$\nabla_I U(\mathbf{r}_J = \mathbf{R}_J) = 0, \quad I = 1, \dots, n$$

Výchyvky

$$\mathbf{u}_I = \mathbf{r}_I - \mathbf{R}_I$$

Harmonická aproximace ... Taylorův rozvoj potenciální energie do 2. řádu

$$U = U(\mathbf{R}_I) + \frac{1}{2} \sum_I \sum_J \mathbf{u}_I \frac{\nabla_I^2 U(\mathbf{R}_I)}{\|\mathbf{r}_I\| \|\mathbf{r}_J\|} \mathbf{u}_J + L$$

Pohybové rovnice

$$\text{pro polohy} \quad M_I \ddot{\mathbf{r}}_I = -\nabla_I U(\mathbf{r}_J)$$

$$\text{pro výchyvky} \quad M_I \ddot{\mathbf{u}}_I = -\nabla_I U(\mathbf{R}_J + \mathbf{u}_J)$$

Soustava vázaných diferenciálních rovnic. V harmonické aproximaci lineárních.

**Přepíšeme maticově.**

## Minule: Konfigurační prostor

Zavedeme konfigurační prostor dimenze  $3N$

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{u}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{1x} \\ u_{1y} \\ u_{1z} \\ \vdots \\ u_{nx} \\ u_{ny} \\ u_{nz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ \vdots \\ u_{3n-2} \\ u_{3n-1} \\ u_{3n} \end{pmatrix}$$

Pohybové rovnice v maticovém tvaru

$$M_i \ddot{u}_i = - \sum_j K_{ij} u_j, \quad K_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial u_i \partial u_j}$$

silové konstanty (tuhosti)

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{u}} = -\mathbf{K}\mathbf{u}$$

Matice hmotností  
reálná symetrická  
pozitivně definitní  
diagonální

**M**

Matice tuhostí  
reálná symetrická  
pozitivně semi-definitní  
má vlastní číslo 0

**K**

## Minule: Normální kmity

Porovnejme

jeden lineární oscilátor

$$M\ddot{u} = -Ku$$

$$u = a e^{-i\omega t}$$

$$\omega^2 = \frac{K}{M}$$

Zobecněný problém vlastních vektorů

$$\omega^2 \mathbf{M} \mathbf{a} = \mathbf{K} \mathbf{a}$$

$$\det(\omega^2 \mathbf{M} - \mathbf{K}) = 0 \quad \text{sekulární rovnice}$$

$$\mathbf{b} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{a}$$

$$\omega^2 \mathbf{b} = \mathbf{D} \mathbf{b}, \quad \mathbf{D} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{K} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}$$

dynamická matice

maticový zápis vázaných oscilátorů

$$\mathbf{M} \ddot{\mathbf{u}} = -\mathbf{K} \mathbf{u}$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{a} e^{-i\omega t}$$

?

NORMÁLNÍ KMIT ("mód")

## Minule: Ortogonalita v zobecněném problému vlastních čísel

vzpomínka

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{A}\mathbf{u}_1 = \alpha_1 \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{A}\mathbf{u}_2 = \alpha_2 \mathbf{u}_2 \end{array} \right\} \alpha_1 \neq \alpha_2 \Rightarrow \mathbf{u}_1^T \mathbf{u}_2 = 0$$

aplikace na daný problém

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{D}\mathbf{b}_1 = \omega_1^2 \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{D}\mathbf{b}_2 = \omega_2^2 \mathbf{b}_2 \end{array} \right\} \omega_1^2 \neq \omega_2^2 \Rightarrow \mathbf{b}_1^T \mathbf{b}_2 = 0$$

zpětná substituce dá zobecněné relace ortogonality

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{K}\mathbf{a}_1 = \omega_1^2 \mathbf{M}\mathbf{a}_1 \\ \mathbf{K}\mathbf{a}_2 = \omega_2^2 \mathbf{M}\mathbf{a}_2 \end{array} \right\} \omega_1^2 \neq \omega_2^2 \Rightarrow \mathbf{a}_1^T \mathbf{M}\mathbf{a}_2 = 0$$

## Čtyři otázky

1. Jak systematicky využít symetrie polyatomických molekul k zjednodušení dynamického problému v harmonické aproximaci
2. Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky
3. Kdy lze kmity molekul pozorovat v infračervené spektroskopii
4. Jak se projeví (třeba i slabé) anharmonické opravy

... A JAK TOTO VŠECHNO SOUVISÍ SE  
SKLENÍKOVÝM JEVEM



## Čtyři otázky

1. Jak systematicky využít symetrie polyatomických molekul k ~~zjednodušení dynamického problému~~ v harmonické aproximaci
2. Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky
3. Kdy lze kmity molekul pozorovat v infračervené spektroskopii
4. Jak se projeví (třeba i slabé) anharmonické opravy

... A JAK TOTO VŠECHNO SOUVISÍ SE  
SKLENÍKOVÝM JEVEM

Klasický a kvantový přístup

*Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky*

KVANTOVÝ POSTUP (důsledné zpracování problému)

Adiabatický Hamiltonián zapíšeme ve výchylkách

$$\hat{H} = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_I^2 + U(\mathbf{R}_1 + u_1, \dots, \mathbf{R}_n + u_n)$$

## *Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky*

KVANTOVÝ POSTUP (důsledné zpracování problému)

Adiabatický Hamiltonián zapíšeme ve výchylkách

$$\hat{H} = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_I^2 + U(\mathbf{R}_1 + u_1, \dots, \mathbf{R}_n + u_n)$$

Hybnosti jsou kanonicky sdružené jak s polohami, tak s výchylkami. Provedeme kvantování

$$[u_m, p_n] = i\hbar\delta_{mn} \quad \text{v souřadnicové representaci} \quad p_n = -i\hbar \frac{\partial}{\partial u_n}$$

## *Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky*

KVANTOVÝ POSTUP (důsledné zpracování problému)

Adiabatický Hamiltonián zapíšeme ve výchylkách

$$\hat{H} = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_I^2 + U(\mathbf{R}_1 + u_1, \dots, \mathbf{R}_n + u_n)$$

Hybnosti jsou kanonicky sdružené jak s polohami, tak s výchylkami. Provedeme kvantování

$$[u_m, p_n] = i\hbar\delta_{mn} \quad \text{v souřadnicové reprezentaci} \quad p_n = -i\hbar \frac{\partial}{\partial u_n}$$

Vlnová funkce má za argument vektor konfiguračního prostoru. Pro ni máme řešit Schrödingerovu rovnici:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle, \quad |\Psi\rangle \leftrightarrow \Psi(u_1, \dots, u_n; t)$$

## *Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky*

KVANTOVÝ POSTUP (důsledné zpracování problému)

Adiabatický Hamiltonián zapíšeme ve výchylkách

$$\hat{H} = \sum_I \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_I^2 + U(\mathbf{R}_1 + u_1, \dots, \mathbf{R}_n + u_n)$$

Hybnosti jsou kanonicky sdružené jak s polohami, tak s výchylkami. Provedeme kvantování

$$[u_m, p_n] = i\hbar\delta_{mn} \quad \text{v souřadnicové reprezentaci} \quad p_n = -i\hbar \frac{\partial}{\partial u_n}$$

Vlnová funkce má za argument vektor konfiguračního prostoru. Pro ni máme řešit Schrödingerovu rovnici:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle, \quad |\Psi\rangle \leftrightarrow \Psi(u_1, \dots, u_n; t)$$

Střední hodnoty pozorovatelných  $\langle \Psi | A | \Psi \rangle \equiv \langle A \rangle$  splňují Ehrenfestovy teorémy (důsledek SR):

$$\langle \hat{A} \rangle^\square = \langle (i\hbar)^{-1} [\hat{A}, \hat{H}] \rangle$$

# Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky

KVANTOVÝ POSTUP (důsledné zpracování problému)

Adiabatický Hamiltonián zapíšeme ve výchylkách

$$\hat{H} = \sum_I \frac{1}{2M_I} p_I^2 + U(\mathbf{R}_I + u_1, \dots, \mathbf{R}_n + u_n)$$

Hybnosti jsou kanonicky sdružené jak s polohami, tak s výchylkami. Provedeme kvantování

$$[u_m, p_n] = i\hbar\delta_{mn} \quad \text{v souřadnicové reprezentaci} \quad p_n = -i\hbar \frac{\partial}{\partial u_n}$$

Vlnová funkce má za argument vektor konfiguračního prostoru. Pro ni máme řešit Schrödingerovu rovnici:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle, \quad |\Psi\rangle \leftrightarrow \Psi(u_1, \dots, u_n; t)$$

Střední hodnoty pozorovatelných  $\langle \Psi | A | \Psi \rangle \equiv \langle A \rangle$  splňují Ehrenfestovy teorémy (důsledek SR):

$$\langle \hat{A} \rangle^\square = \langle (i\hbar)^{-1} [\hat{A}, \hat{H}] \rangle$$

**operátor časové změny**

## Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky

1

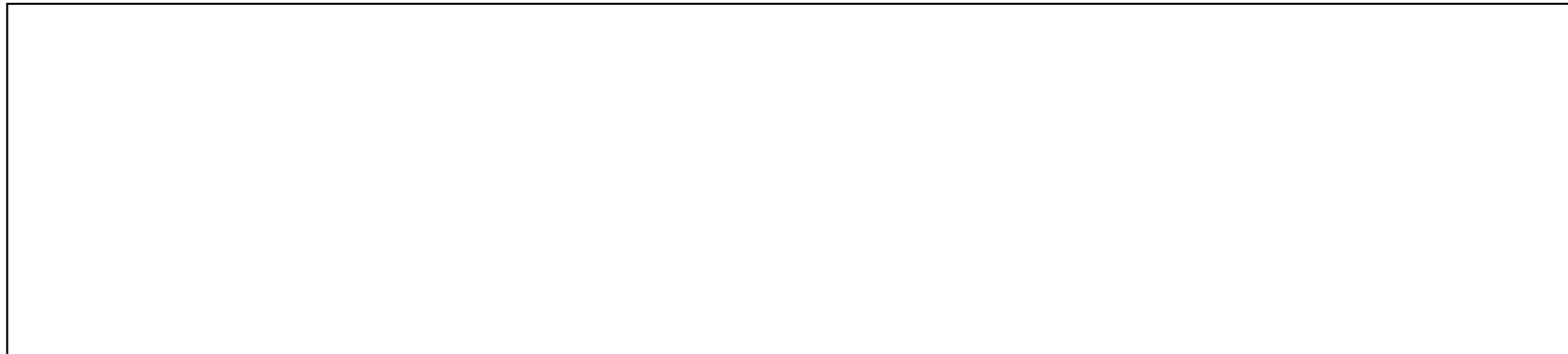
"kvantové Hamiltonovy rovnice":

$$M_i \langle \dot{u}_i \rangle = \langle p_i \rangle, \quad \langle p_i \rangle = - \left\langle \frac{\partial}{\partial u_i} U \right\rangle$$

v harmonické aproximaci tak dostáváme

$$M_i \langle \ddot{u}_i \rangle = - \sum_k K_{ik} \langle u_k \rangle$$

tedy **střední hodnoty výchylek splňují klasické Newtonovy rovnice.**





## Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky

1

"kvantové Hamiltonovy rovnice":

$$M_i \langle \dot{u}_i \rangle = \langle p_i \rangle, \quad \langle p_i \rangle = - \left\langle \frac{\partial U}{\partial u_i} \right\rangle$$

v harmonické aproximaci tak dostáváme

$$M_i \langle \ddot{u}_i \rangle = - \sum_k K_{ik} \langle u_k \rangle$$

tedy **střední hodnoty výchylek splňují klasické Newtonovy rovnice.**

Tento výsledek platí pro všechny Hamiltoniány nejvýše kvadratické v kanonických proměnných (*volná částice, částice v homogenním elektrickém i magnetickém poli, harmonický oscilátor, parametricky modulovaný harmonický oscilátor apod.*). Samozřejmě tím není kvantová mechanika zbytečná, již první anharmonické opravy vedou k rozdílným výsledkům.

## Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky

1

"kvantové Hamiltonovy rovnice":

$$M_i \langle \dot{u}_i \rangle^{\square} = \langle p_i \rangle, \quad \langle p_i \rangle^{\square} = - \left\langle \frac{\partial}{\partial u_i} U \right\rangle$$

v harmonické aproximaci tak dostáváme

$$M_i \langle \ddot{u}_i \rangle^{\square\square} = - \sum_k K_{ik} \langle u_k \rangle$$

tedy **střední hodnoty výchylek splňují klasické Newtonovy rovnice.**

Tento výsledek platí pro všechny Hamiltoniány nejvýše kvadratické v kanonických proměnných (*volná částice, částice v homogenním elektrickém i magnetickém poli, harmonický oscilátor, parametricky modulovaný harmonický oscilátor apod.*). Samozřejmě tím není kvantová mechanika zbytečná, již první anharmonické opravy vedou k rozdílným výsledkům.

V každém případě historicky byl harmonický oscilátor nejlepší kandidát pro kvantové vyšetřování, protože měl kvasiklasický charakter a dal se proto ochotně zpracovat již tzv. naivně kvantovými metodami.

## *Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky*

**2**

koherentní stavy

- ❶ Zvolme reálnou funkci  $\varphi(x)$  a amplitudu výchylky  $\bar{x}$   
Počáteční podmínka

$$\psi(x, 0) = \varphi(x - \bar{x})$$

Pak

$$\langle x \rangle_0 = \bar{x}, \langle p \rangle_0 = 0$$

$$\langle x \rangle_t = \bar{x} \cos \omega_0 t,$$

$$\langle p \rangle_t = -\bar{p} \sin \omega_0 t, \quad \bar{p} = m\omega_0 \bar{x}$$

## Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky

**2**

koherentní stavy

❶ Zvolme reálnou funkci  $\varphi(x)$  a amplitudu výchylky  $\bar{x}$   
počáteční podmínka

$$\psi(x, 0) = \varphi(x - \bar{x})$$

Pak

$$\langle x \rangle_0 = \bar{x}, \quad \langle p \rangle_0 = 0$$

$$\langle x \rangle_t = \bar{x} \cos \omega_0 t,$$

$$\langle p \rangle_t = -\bar{p} \sin \omega_0 t, \quad \bar{p} = m\omega_0 \bar{x}$$

❷ Klasická ani kvantová energie nezávisí na čase

$$E_{\text{cl}} = \frac{1}{2m} \langle p \rangle^2 + \frac{1}{2} m\omega_0^2 \langle x \rangle^2 = m\omega_0^2 \bar{x}^2$$

$$E = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + \frac{1}{2} m\omega_0^2 \langle x^2 \rangle$$

$$= \frac{1}{2m} \langle p \rangle^2 + \frac{1}{2} m\omega_0^2 \langle x \rangle^2 + \frac{1}{2m} \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle + \frac{1}{2} m\omega_0^2 \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$$

$$= E_{\text{cl}} + \underbrace{\frac{1}{2m} \Delta^2 p + \frac{1}{2} m\omega_0^2 \Delta^2 x}_{E - E_{\text{cl}} = \text{const}}$$

$$E - E_{\text{cl}} = \text{const}$$

# Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky

**2**

koherentní stavy

❶ Zvolme reálnou funkci  $\varphi(x)$  a amplitudu výchylky  $\bar{x}$   
počáteční podmínka

$$\psi(x, 0) = \varphi(x - \bar{x})$$

Pak

$$\langle x \rangle_0 = \bar{x}, \quad \langle p \rangle_0 = 0$$

$$\langle x \rangle_t = \bar{x} \cos \omega_0 t,$$

$$\langle p \rangle_t = -\bar{p} \sin \omega_0 t, \quad \bar{p} = m\omega_0 \bar{x}$$

❷ Klasická ani kvantová energie nezávisí na čase

$$E_{\text{cl}} = \frac{1}{2m} \langle p \rangle^2 + \frac{1}{2} m\omega_0^2 \langle x \rangle^2 = m\omega_0^2 \bar{x}^2$$

$$E = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + \frac{1}{2} m\omega_0^2 \langle x^2 \rangle$$

$$= \frac{1}{2m} \langle p \rangle^2 + \frac{1}{2} m\omega_0^2 \langle x \rangle^2 + \frac{1}{2m} \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle + \frac{1}{2} m\omega_0^2 \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$$

$$= E_{\text{cl}} + \underbrace{\frac{1}{2m} \Delta^2 p + \frac{1}{2} m\omega_0^2 \Delta^2 x}_{E - E_{\text{cl}} = \text{const}}$$

nedochází k rozplývání

## *Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky*

③ Snadno, ale zdlohavě dostaneme

$$\Delta^2 x(t) = \Delta^2 x(0) \cdot \cos^2 \omega_0 t + \frac{1}{m^2 \omega_0^2} \Delta^2 p(0) \cdot \sin^2 \omega_0 t$$

Pro

$$\Delta^2 x(0) = \frac{1}{m^2 \omega_0^2} \Delta^2 p(0)$$

neurčitost polohy nezávisí na čase. Tento vztah platí zejména pro  
základní stav našeho oscilátoru

## Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky

Základní stav lineárního oscilátoru

$$\langle x|0\rangle \equiv \varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-m\omega x^2/2\hbar}$$

je zároveň stavem s minimální neurčitostí,

$$\Delta x \cdot \Delta p = \hbar/2$$

Podle Cauchyho nerovnosti je obecná podmínka pro toto minimum, aby

$$\lambda(x - \langle x \rangle)|\psi\rangle = (p - \langle p \rangle)|\psi\rangle$$

To je na jedné straně snadná diferenciální rovnice s řešením Gaussova tvaru. Pro  $\lambda = im\omega$

$$\langle x|\psi\rangle = \text{const} \times e^{-m\omega(x-\langle x \rangle)^2/2\hbar} e^{i\langle p \rangle x/\hbar}$$

## *Koherentní stavy*

Na druhé straně pak

$$(x - \lambda p)|\psi\rangle = (\langle x \rangle - \lambda \langle p \rangle)|\psi\rangle$$

$$a|\psi\rangle = z|\psi\rangle \quad \text{koherentní stav}$$

Tvar koherentních stavů se během evoluce nemění,  
jsou nejvíce podobny klasické částici



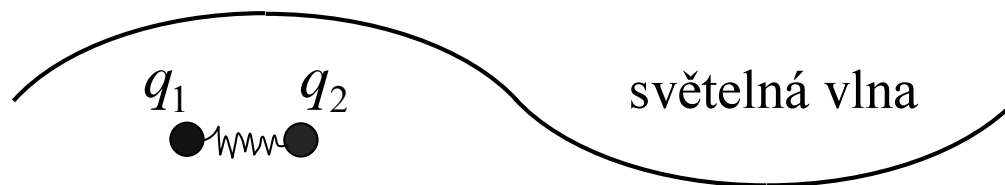
Infračervená absorpce molekulárními kmity

# Infračervená absorpce: dvouatomová molekula

dipólová aproximace

$$\mathbf{E} = E_0 \mathbf{n} e^{-i\omega t}$$

homogenní pole



oscilátor ...  $a \sim \text{nm} \ll \lambda (\text{IR}) \sim 5 - 100 \mu\text{m}$

klasická pohybová rovnice

$$m\ddot{u} = -m\omega_0^2 u - \gamma\dot{u} + qE(t)$$

$q = q_2 - q_1$       efektivní náboj

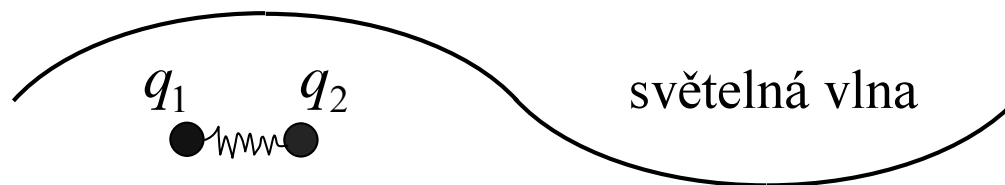
tlumení *fenomenologicky přidáno*

# Infračervená absorpce: dvouatomová molekula

dipólová aproximace

$$E = E_0 \mathbf{n} e^{-i\omega t}$$

homogenní pole



oscilátor ...  $a \sim \text{nm} \ll \lambda (\text{IR}) \sim 5 - 100 \mu\text{m}$

klasická pohybová rovnice

$$m\ddot{u} = -m\omega_0^2 u - \gamma\dot{u} + qE(t)$$

$$q = q_2 - q_1$$

tlumení *fenom*

efektivní náboj  
od elektrického  
dipólu molekuly

přesněji: jeho části  
lineárně závislé na  
výchlce, zde tedy

$$\mu = qu$$

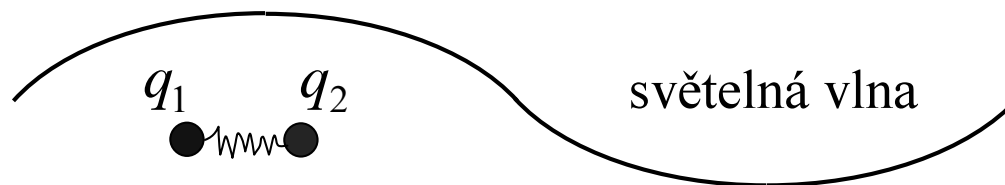
kde  $q$  je efektivní  
náboj

# Infračervená absorpce: dvouatomová molekula

dipólová aproximace

$$\mathbf{E} = E_0 \mathbf{n} e^{-i\omega t}$$

homogenní pole



oscilátor ...  $a \sim \text{nm} \ll \lambda (\text{IR}) \sim 5 - 100 \mu\text{m}$

klasická pohybová rovnice

$$q = q_2 - q_1$$

efektivní náboj

$$m\ddot{u} = -m\omega_0^2 u - \gamma\dot{u} + qE(t)$$

tlumení *fenomenologicky přidáno*

ustálené řešení

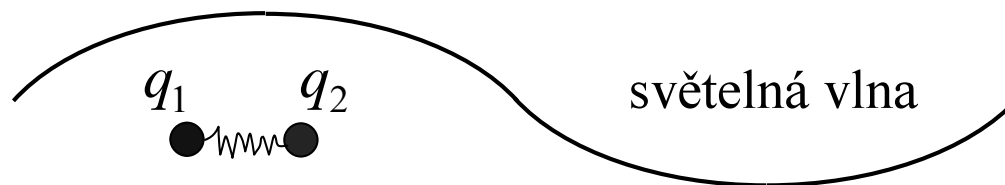
$$u = u_0 e^{-i\omega t}$$

# Infračervená absorpce: dvouatomová molekula

dipólová aproximace

$$\mathbf{E} = E_0 \mathbf{n} e^{-i\omega t}$$

homogenní pole



oscilátor ...  $a \sim \text{nm} \ll \lambda (\text{IR}) \sim 5 - 100 \mu\text{m}$

klasická pohybová rovnice

$$q = q_2 - q_1$$

efektivní náboj

$$m\ddot{u} = -m\omega_0^2 u - \gamma\dot{u} + qE(t)$$

tlumení *fenomenologicky přidáno*

ustálené řešení

$$u = u_0 e^{-i\omega t}$$

$$m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)u_0 = qE_0$$

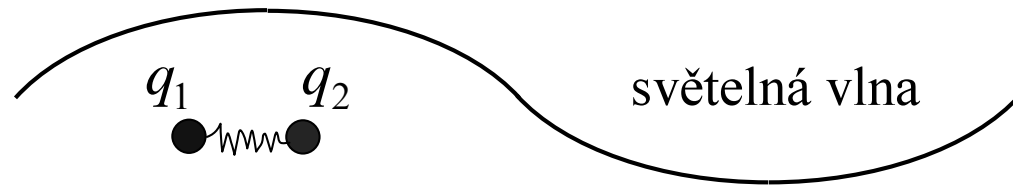
$$u_0 = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_0$$

# Infračervená absorpce: dvouatomová molekula

dipólová aproximace

$$E = E_0 \mathbf{n} e^{-i\omega t}$$

homogenní pole



oscilátor ...  $a \sim \text{nm} \ll \lambda (\text{IR}) \sim 5 - 100 \mu\text{m}$

klasická pohybová rovnice

$$q = q_2 - q_1$$

efektivní náboj

$$m\ddot{u} = -m\omega_0^2 u - \gamma\dot{u} + qE(t)$$

tlumení *fenomenologicky přidáno*

ustálené řešení

$$u = u_0 e^{-i\omega t}$$

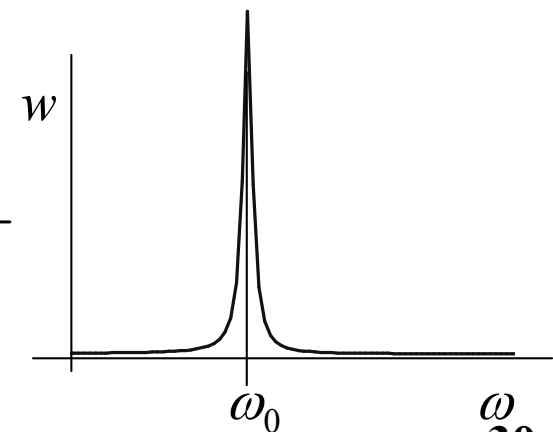
$$m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)u_0 = qE_0$$

$$u_0 = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_0$$

absorbovaná energie

$$\langle q\dot{u}E \rangle \rightarrow$$

$$w = \frac{\gamma q^2}{m} \frac{\omega^2 E_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$



## Infračervená absorpce víceatomovými molekulami

Systematicky: Hamiltonián doplníme o dipólovou interakci

$$\hat{H} = \sum_{I\alpha} \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_{I\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I\alpha} \sum_{J\beta} u_{I\alpha} K_{I\alpha, J\beta} u_{J\beta} - \sum_{I\alpha, \beta} \chi_{I\alpha, \beta} u_{I\alpha} E_{\beta} e^{-i\omega t}$$

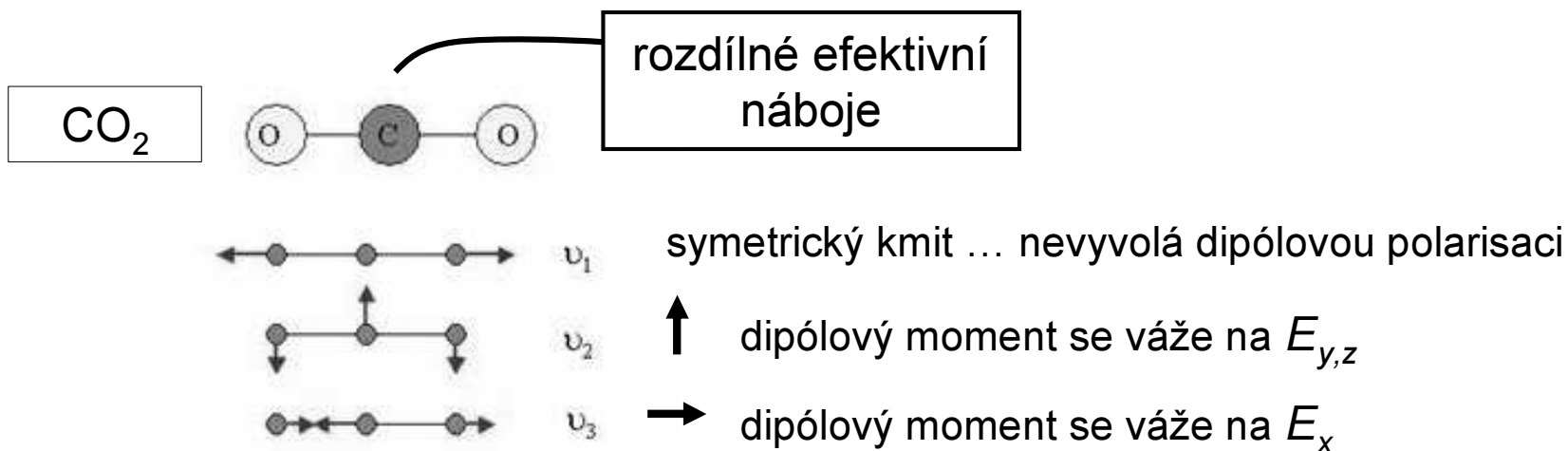
- I zde platí klasické pohybové rovnice pro střední výchylky, očekáváme tedy **resonance u charakteristických frekvencí normálních kmitů**
- podmínka nenulových polarisovatelností (permanентní dipól nepomůže)
- záleží na polarisaci (směru) elektrického vektoru

# Infračervená absorpce víceatomovými molekulami

Systematicky: Hamiltonián doplníme o dipólovou interakci

$$\hat{H} = \sum_{I\alpha} \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_{I\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I\alpha} \sum_{J\beta} u_{I\alpha} K_{I\alpha, J\beta} u_{J\beta} - \sum_{I\alpha, \beta} \chi_{I\alpha, \beta} u_{I\alpha} E_{\beta} e^{-i\omega t}$$

- I zde platí klasické pohybové rovnice pro střední výchylky, očekáváme tedy **resonance u charakteristických frekvencí normálních kmitů**
- podmínka nenulových polarisovatelností (permanентní dipól nepomůže)
- záleží na polarisaci (směru) elektrického vektoru





Infračervená absorpce molekulárními kmity:  
kvantově

## *Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově*

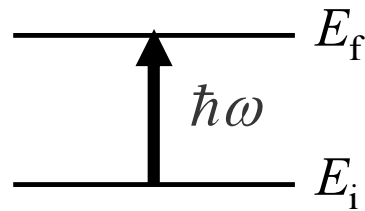
Resonanční přechody v kvantové mluvě (zas připomínka hlavní přednášky)

—————  $E_f$

—————  $E_i$

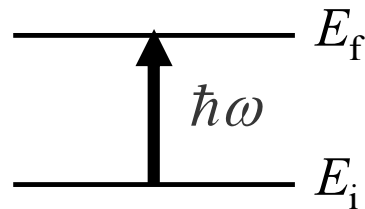
## *Infracervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově*

Resonanční přechody v kvantové mluvě (zas připomínka hlavní přednášky)



## *Infracervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově*

Resonanční přechody v kvantové mluvě (zas připomínka hlavní přednášky)



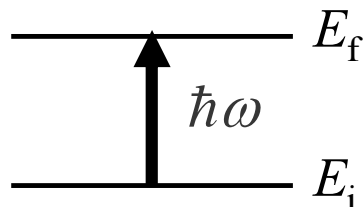
Bohrova podmínka:

$$\hbar\omega = E_f - E_i$$

## *Infracervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově*

Resonanční přechody v kvantové mluvě (zas připomínka hlavní přednášky)

absorpce fotonu  
+  
„kvantový přeskok“



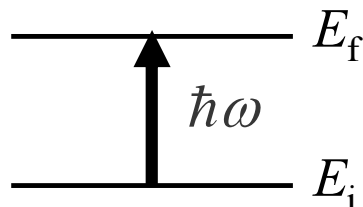
Bohrova podmínka:

$$\hbar\omega = E_f - E_i$$

## *Infracervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově*

Resonanční přechody v kvantové mluvě (zas připomínka hlavní přednášky)

absorpce fotonu  
+  
„kvantový přeskok“



Bohrova podmínka:

$$\hbar\omega = E_f - E_i$$

Intensita absorpce (pravděpodobnost přechodu)

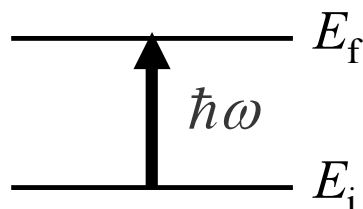
Fermiho zlaté pravidlo

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} E_0^2 \left| \langle i | qx | f \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

# Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově

Resonanční přechody v kvantové mluvě (zas připomínka hlavní přednášky)

absorpce fotonu  
+  
„kvantový přeskok“



Bohrova podmínka:

$$\hbar\omega = E_f - E_i$$

Intensita absorpce (pravděpodobnost přechodu)

Fermiho zlaté pravidlo

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} E_0^2 \underbrace{\left| \langle i | qx | f \rangle \right|^2}_{|M_{if}|^2} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$M_{if} = 0$       zakázaný přechod

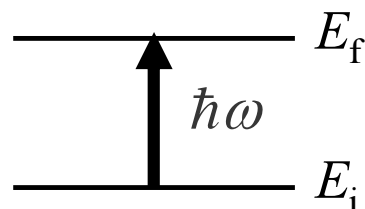
$M_{if} \neq 0$       dovolený přechod

*výběrová pravidla*

# Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově

Resonanční přechody v kvantové mluvě (zas připomínka hlavní přednášky)

absorpce fotonu  
+  
„kvantový přeskok“



Bohrova podmínka:

$$\hbar\omega = E_f - E_i$$

Intensita absorpce (pravděpodobnost přechodu)

Fermiho zlaté pravidlo

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} E_0^2 \underbrace{\left| \langle i | qx | f \rangle \right|^2}_{|M_{if}|^2} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$M_{if} = 0$       zakázaný přechod

$M_{if} \neq 0$       dovolený přechod

*výběrová pravidla*

Pro harmonický oscilátor přísné výběrové pravidlo:

$$\langle n | x | n' \rangle \neq 0 \quad \text{pro} \quad n' = n \pm 1$$

Proto

$$|E_n - E_{n'}| = \hbar\omega_0$$

a

**kvantová rezonanční podmínka se shoduje s klasickou.**



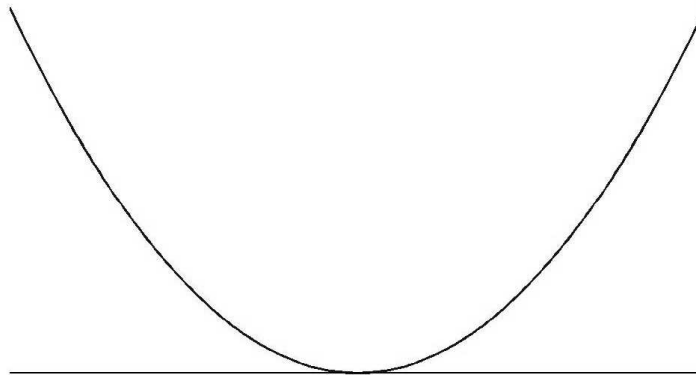
Infračervená absorpce molekulárními kmity:  
anharmonické jevy

## Anharmonické efekty

Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.



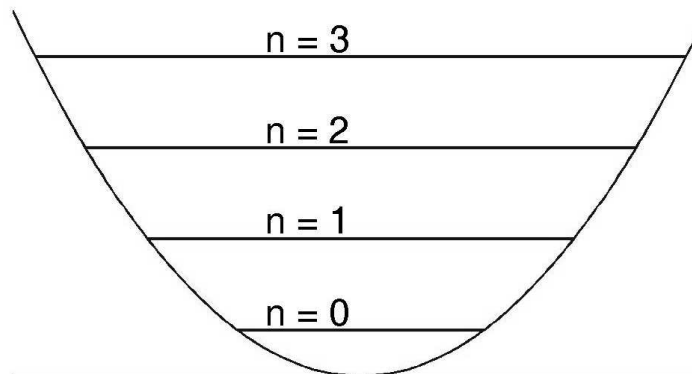
## Anharmonické efekty

Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

ekvidistantní hladiny



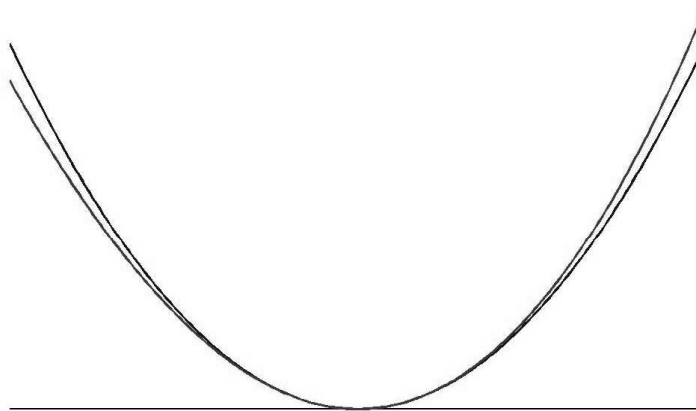
## Anharmonické efekty

Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

**kubická korekce**  
asymetrie potenciálu



## Anharmonické efekty

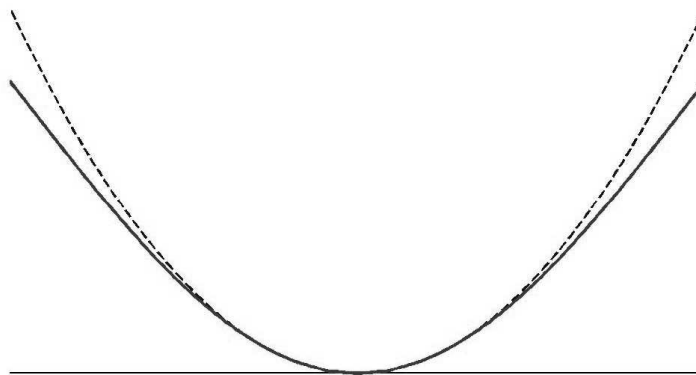
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

### kvartická korekce

zde „měknutí“  
potenciálu při vyšších  
energiích



## Anharmonické efekty

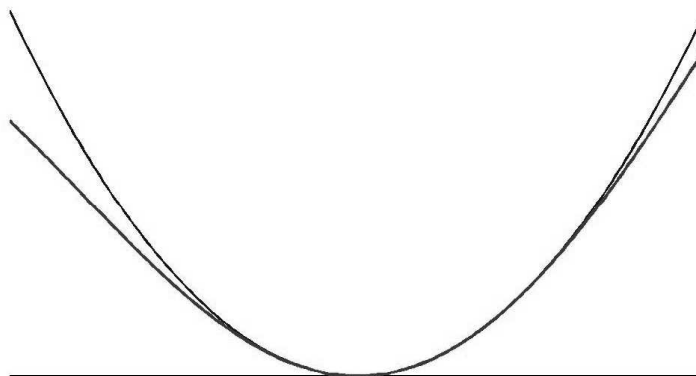
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

**anharmonický  
potenciál**

spojuje obě hlavní  
anharmonické opravy



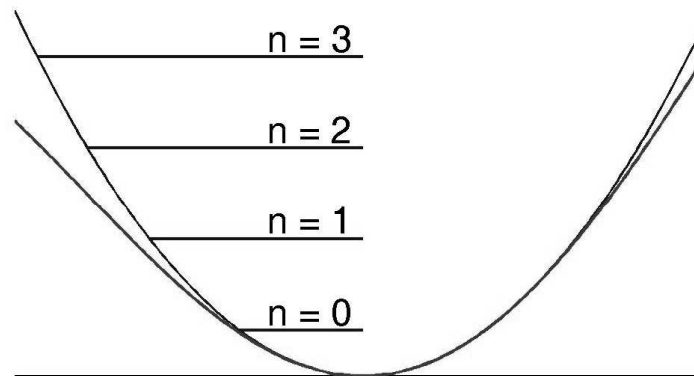
## Anharmonické efekty

Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

ekvidistantní hladiny  
harmonického  
potenciálu



## Anharmonické efekty

Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

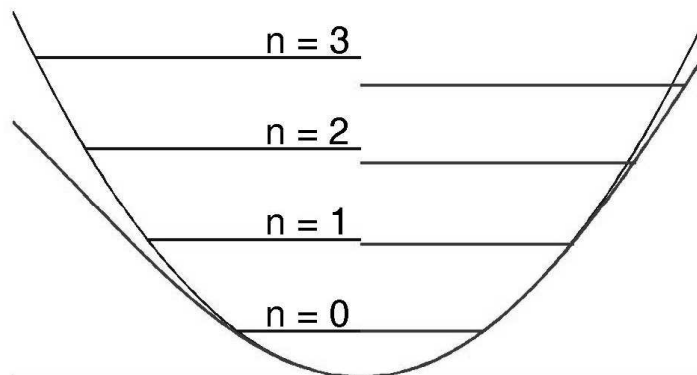
$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

ekvidistantní hladiny  
harmonického  
potenciálu



postupně se  
odchylující hladiny  
anharmonického  
potenciálu





## Anharmonické efekty

Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

Poruchový rozvoj: Pro slabé anharmonicity výsledek bude zhruba

$$|nA\rangle = c_0|n\rangle + c_1|n+1\rangle + c_{-1}|n-1\rangle + c_2|n+2\rangle + c_{-2}|n-2\rangle + \dots$$

kde jenom  $c_0$  je řádu 1, ostatní koeficienty jsou malé,  $c_{\ell \neq 0} = O(\varepsilon, \zeta)$ .

## Anharmonické efekty

Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

Poruchový rozvoj: Pro slabé anharmonicity výsledek bude zhruba

$$|nA\rangle = c_0|n\rangle + c_1|n+1\rangle + c_{-1}|n-1\rangle + c_2|n+2\rangle + c_{-2}|n-2\rangle + \dots$$

kde jenom  $c_0$  je řádu 1, ostatní koeficienty jsou malé,  $c_{\ell \neq 0} = O(\varepsilon, \zeta)$ .

Výběrové pravidlo je nyní oslabeno:

$$\langle nA|x|n'A\rangle = c_0c'_0\langle n|x|n'\rangle + c_0c'_{-1}\langle n|x|n'-1\rangle + c_0c'_{-2}\langle n|x|n'-2\rangle + \dots$$

$$n' = n + 1, n + 2, n + 3, \dots \text{ vyšší harmonické}$$

Přechody jsou tak možné na dvojnásobek, trojnásobek, ... základní frekvence.

## Anharmonické efekty

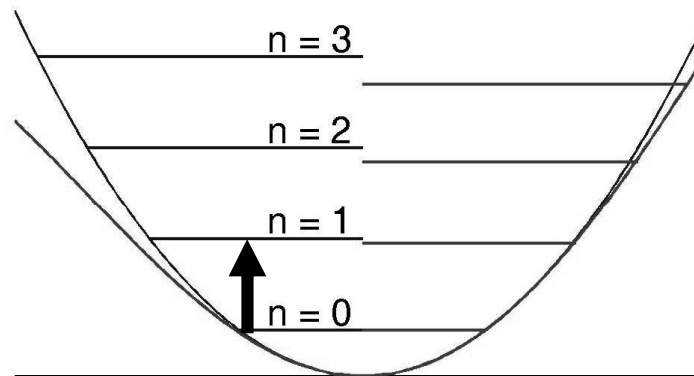
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

Výběrové pravidlo je oslabeno:

Přechody jsou tak možné na dvojnásobek, trojnásobek, ... základní frekvence.



## Anharmonické efekty

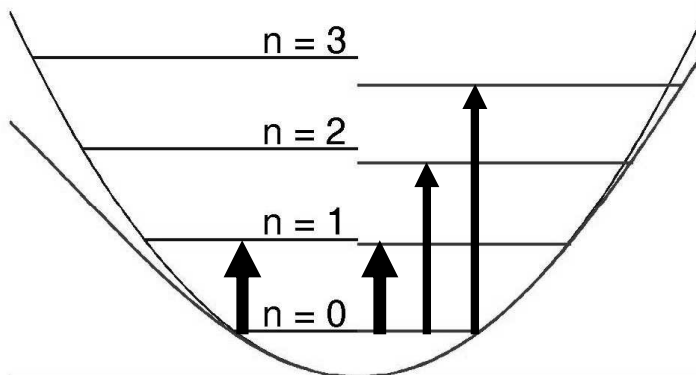
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

Výběrové pravidlo je oslabeno:

Přechody jsou tak možné na dvojnásobek, trojnásobek, ... základní frekvence.



## Anharmonické efekty

Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

Poruchový rozvoj: Pro slabé anharmonicity výsledek bude zhruba

$$|nA\rangle = c_0|n\rangle + c_1|n+1\rangle + c_{-1}|n-1\rangle + c_2|n+2\rangle + c_{-2}|n-2\rangle + \dots$$

kde jenom  $c_0$  je řádu 1, ostatní koeficienty jsou malé,  $c_{\ell \neq 0} = O(\varepsilon, \zeta)$ .

Výběrové pravidlo je nyní oslabeno:

$$\langle nA|x|n'A\rangle = c_0c'_0\langle n|x|n'\rangle + c_0c'_{-1}\langle n|x|n'-1\rangle + c_0c'_{-2}\langle n|x|n'-2\rangle + \dots$$

$$n' = n+1, n+2, n+3, \dots \text{ vyšší harmonické}$$

Přechody jsou tak možné na dvojnásobek, trojnásobek, ... základní frekvence.

Anharmonický potenciál pro vázané oscilace víceatomové molekuly

$$U = U_0 + \underbrace{\frac{1}{2} \sum K_{ij} u_i u_j}_{\text{nezávislé normální kmity}} + \underbrace{\frac{1}{6} \sum Q_{\lambda i, \nu j, \kappa k} u_{\lambda i} u_{\nu j} u_{\kappa k}}_{\text{anharmonická vazba mezi normálními kmity}} + \text{kvartický člen} + \dots$$

Oxid uhličitý

# IR spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub>



$\nu_1$  symetrický kmit ... nemá dipólový moment

1388 cm<sup>-1</sup>



$\nu_2$  ↑ dipólový moment se váže na  $E_{y,z}$

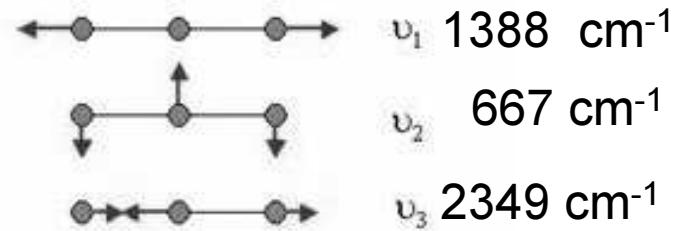
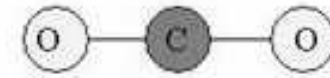
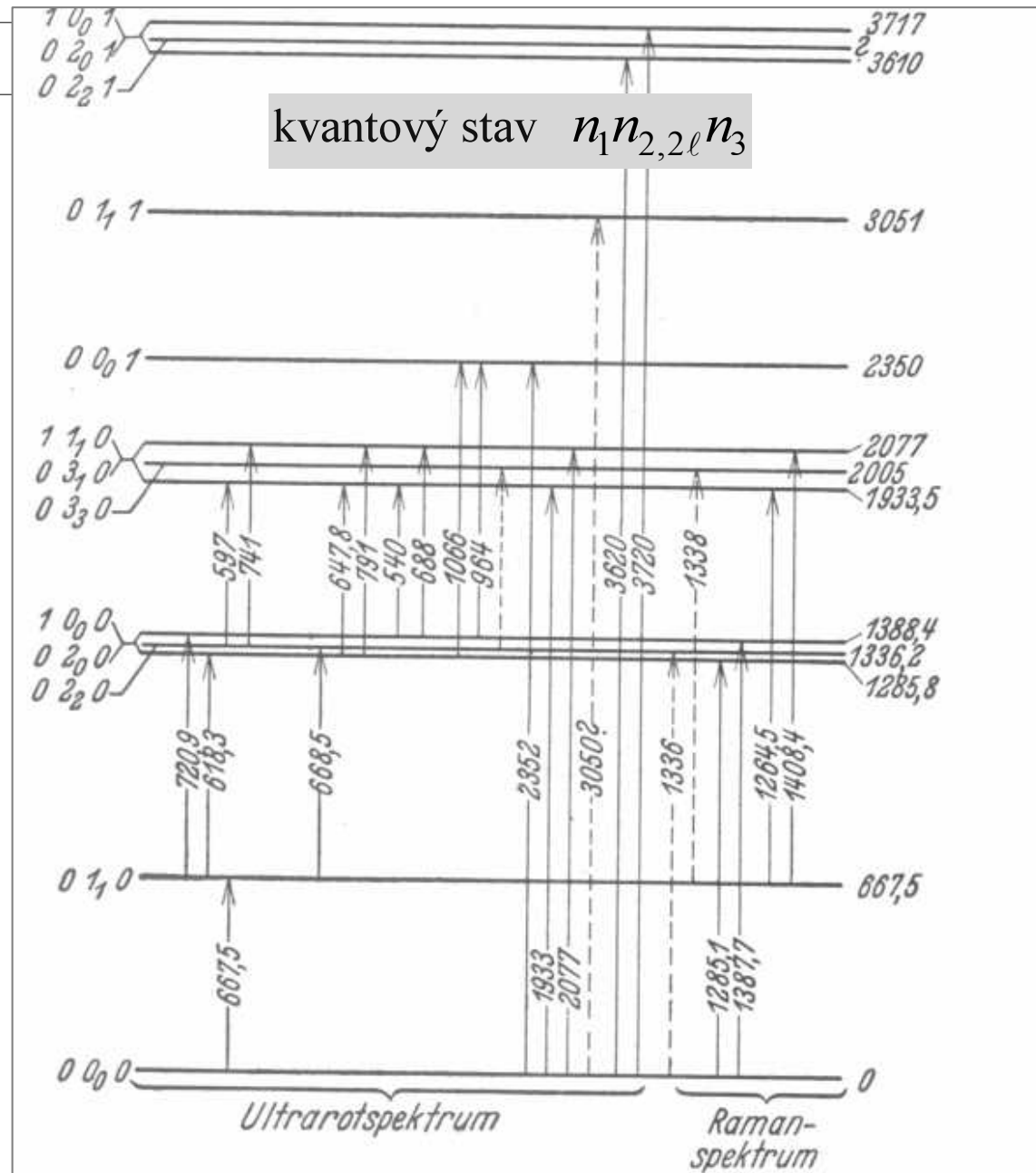
667 cm<sup>-1</sup>



$\nu_3$  → dipólový moment se váže na  $E_x$

2349 cm<sup>-1</sup>

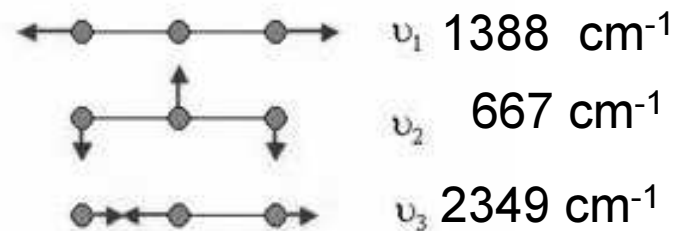
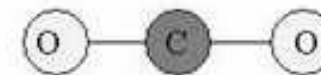
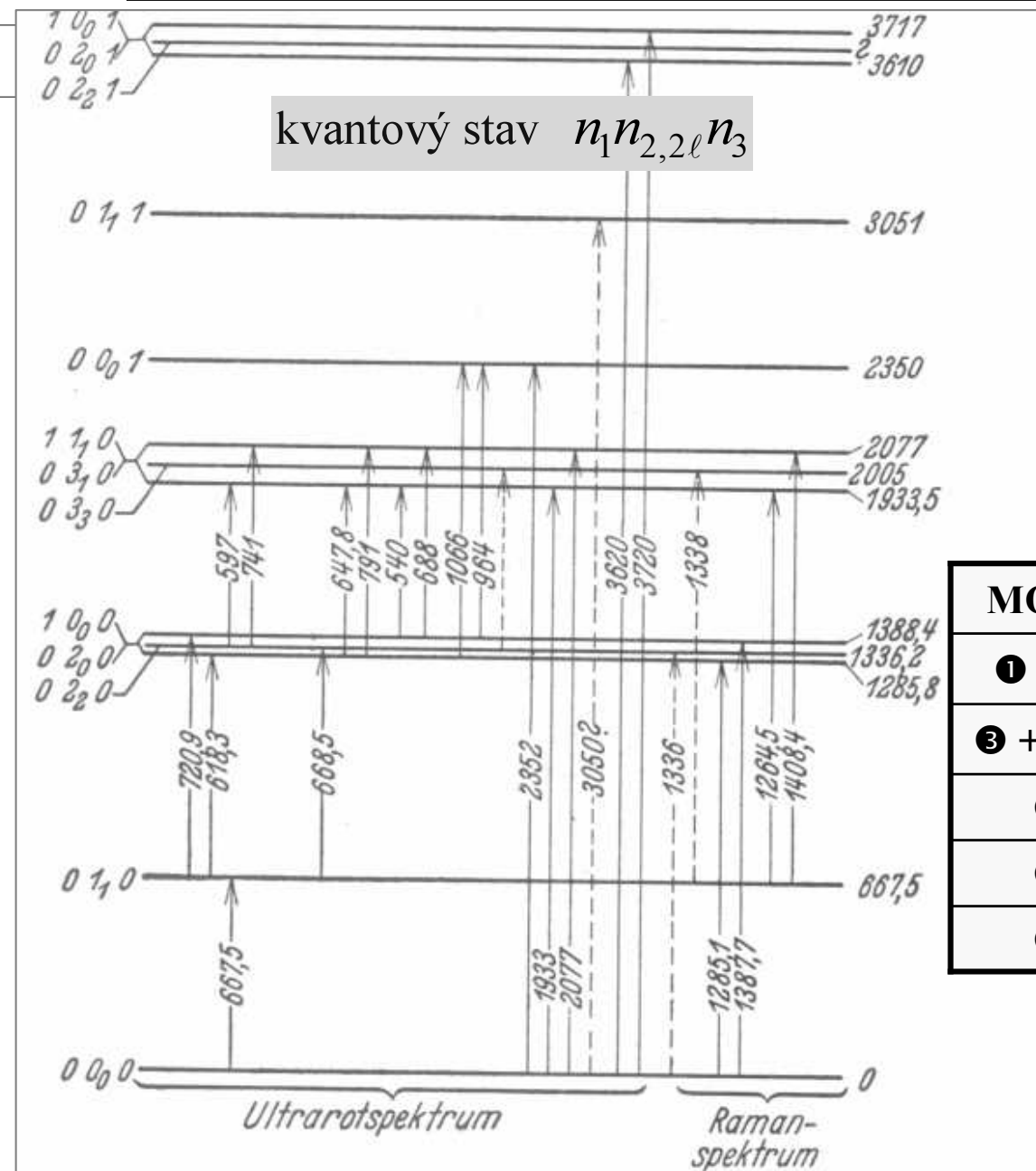
# IR spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>



leníkový efekt



# IR spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>



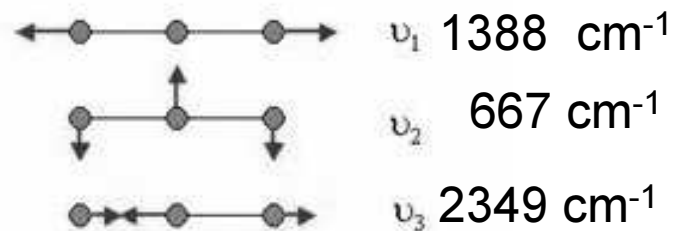
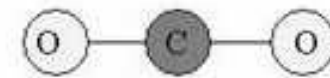
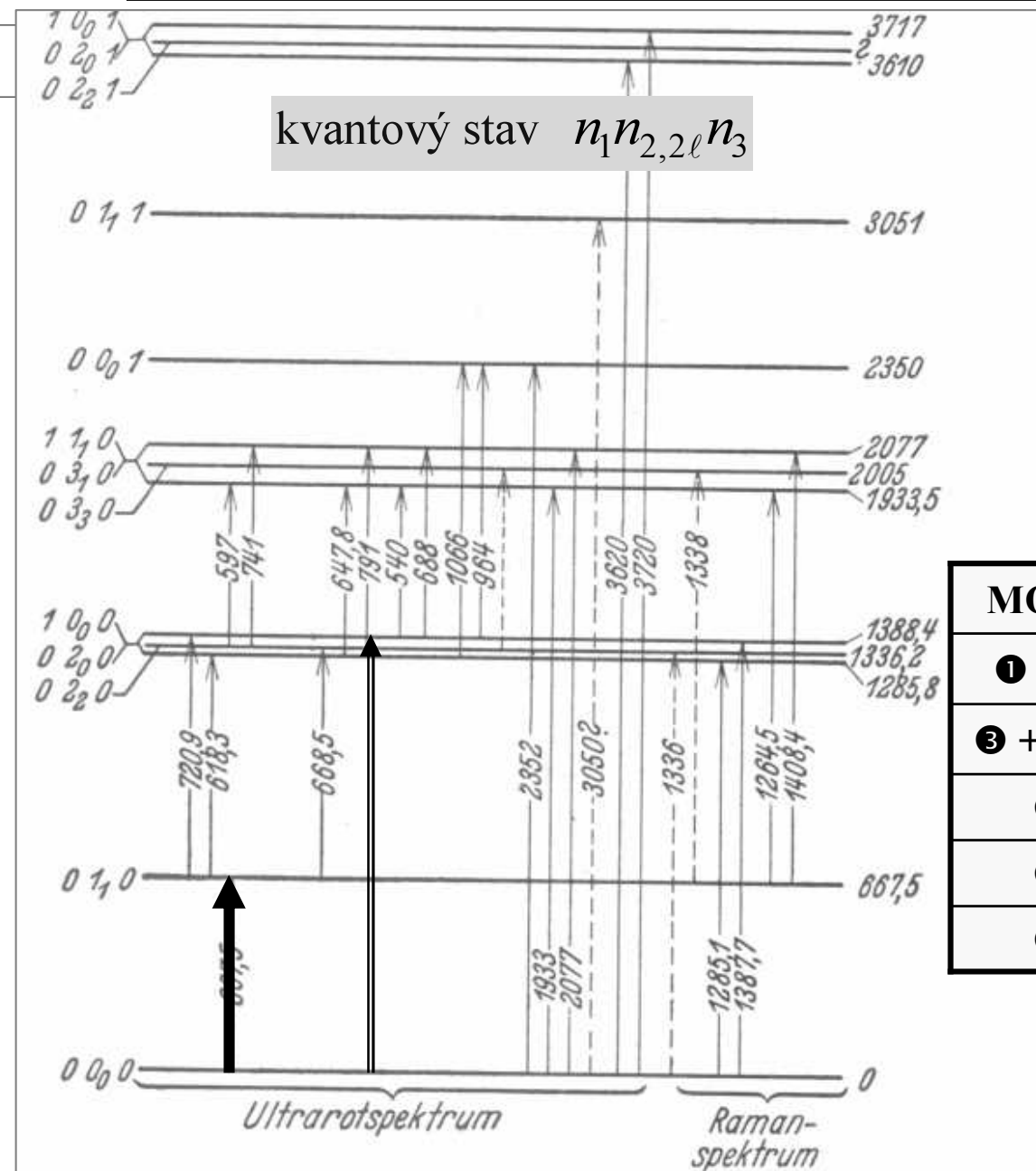
TABULKA IR FREKVENCÍ

MÓDY	cm <sup>-1</sup>	kombinace zákl. frekv.
① + ③	3716	2349+1388=3737
③ + 2x②	3609	2349+2x667=3683
③	2349	základní frekvence
①	1388	IR neaktivní
②	667	dvojnásobná degenerace

leníkový efekt



# IR spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>

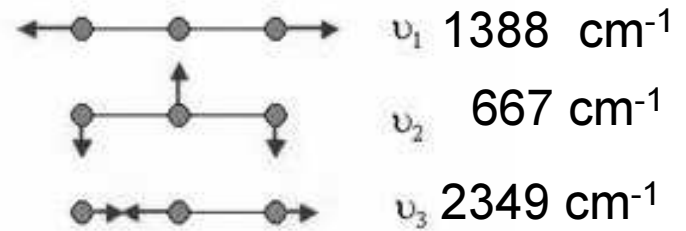
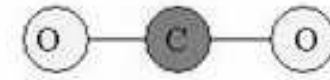
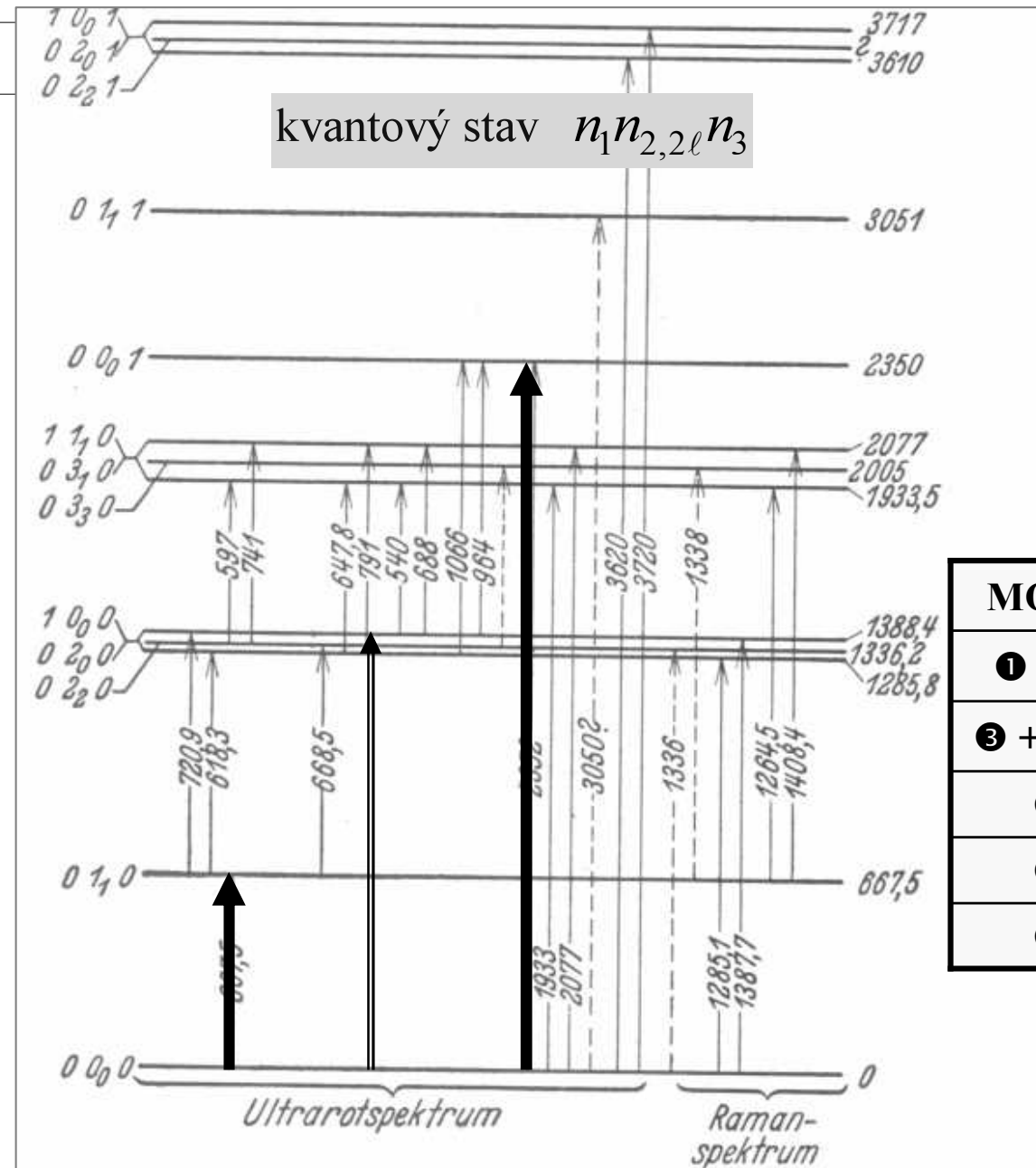


TABULKA IR FREKVENCÍ

MÓDY	cm <sup>-1</sup>	kombinace zákl. frekv.
① + ③	3716	2349+1388=3737
③ + 2x②	3609	2349+2x667=3683
③	2349	základní frekvence
①	1388	IR neaktivní
②	667	dvojnásobná degenerace

leníkový efekt

# IR spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>

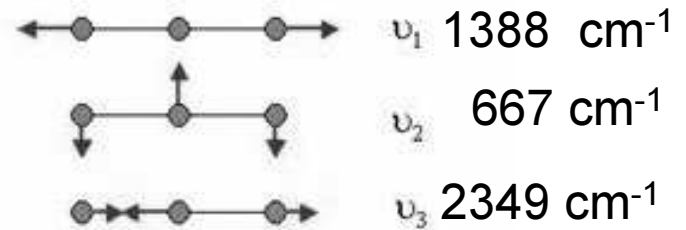
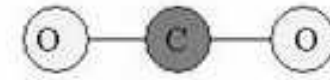
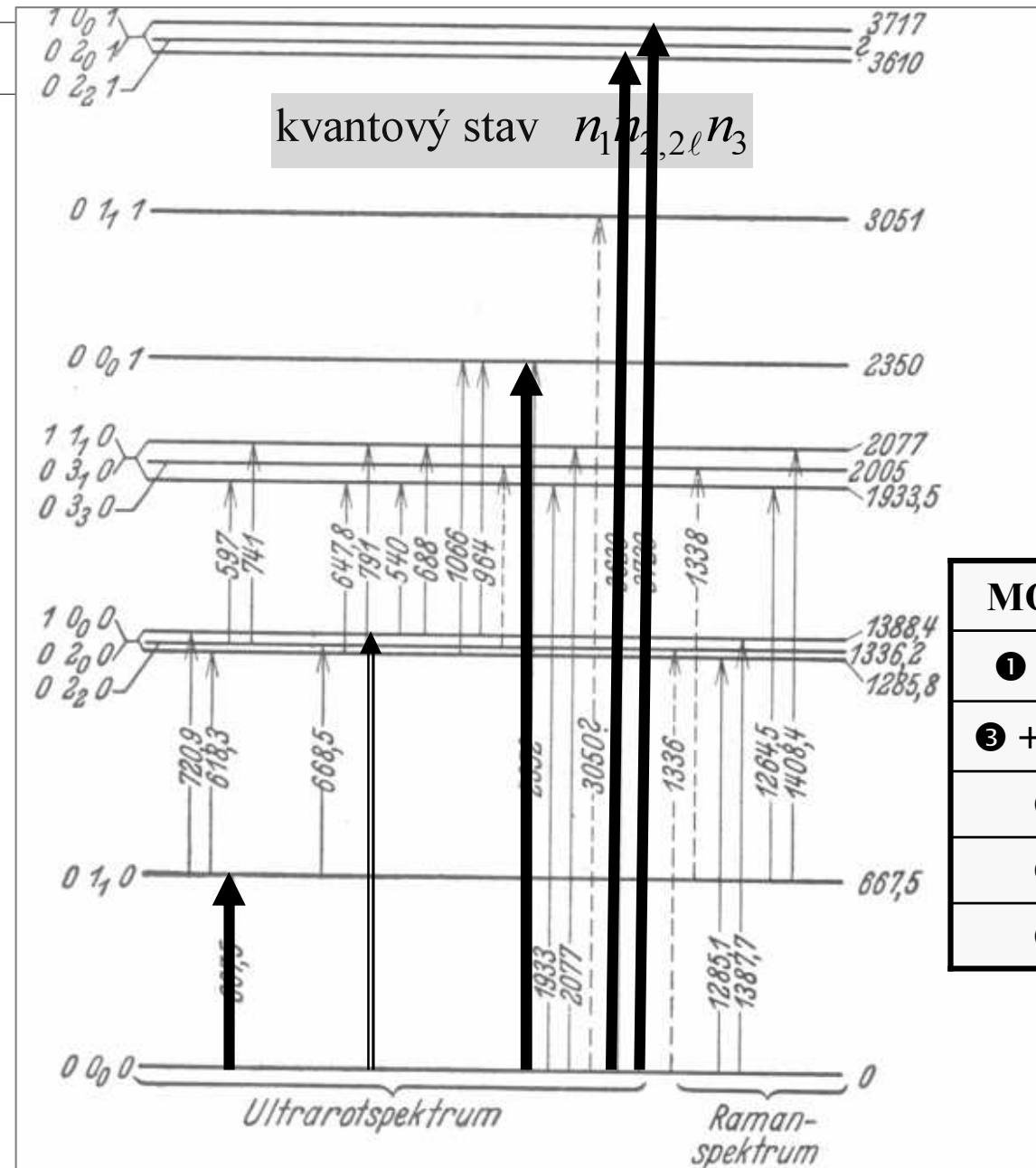


TABULKA IR FREKVENCÍ

MÓDY	cm <sup>-1</sup>	kombinace zákl. frekv.
① + ③	3716	2349+1388=3737
③ + 2x②	3609	2349+2x667=3683
③	2349	základní frekvence
①	1388	IR neaktivní
②	667	dvojnásobná degenerace



# IR spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>

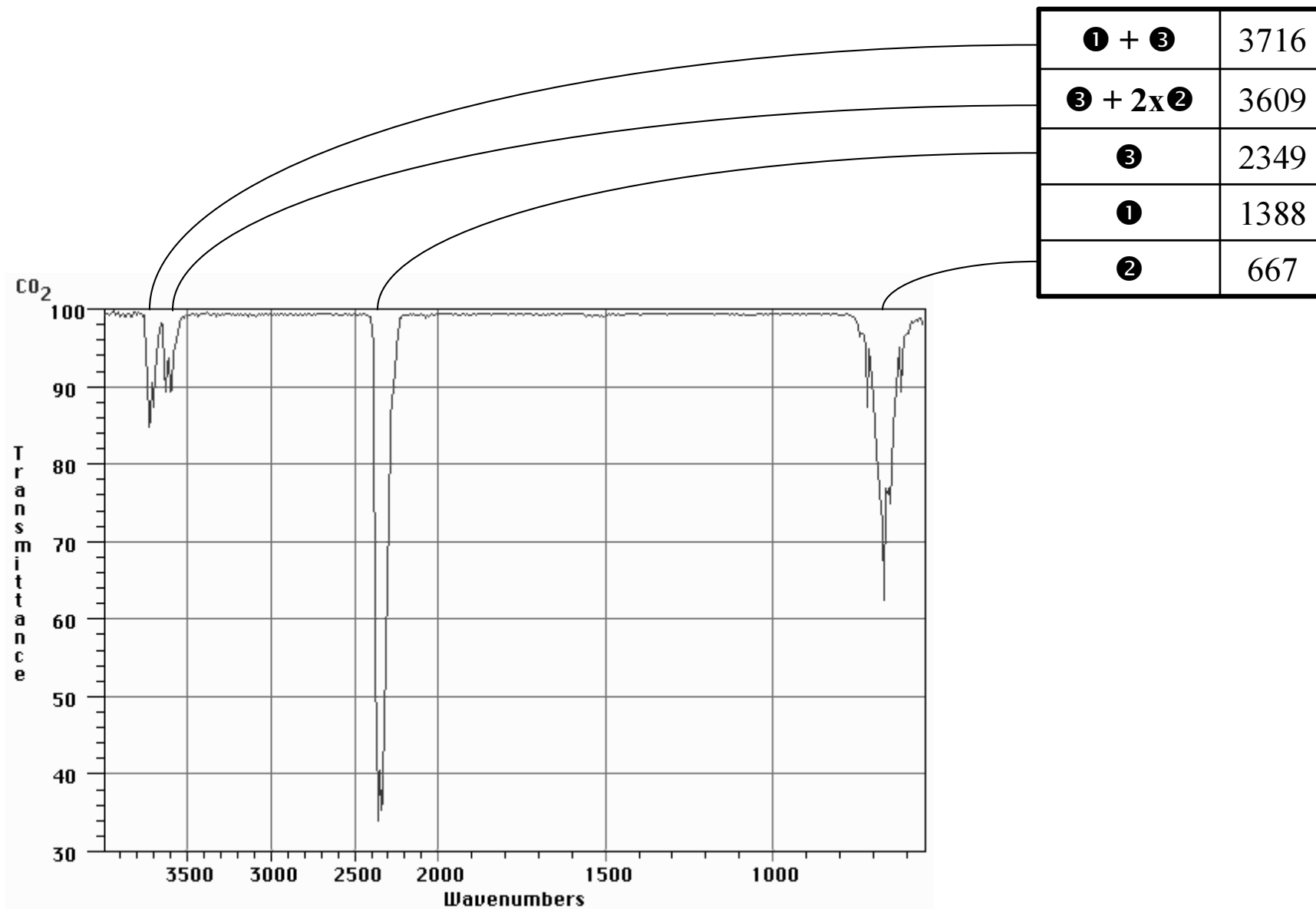


TABULKA IR FREKVENCÍ

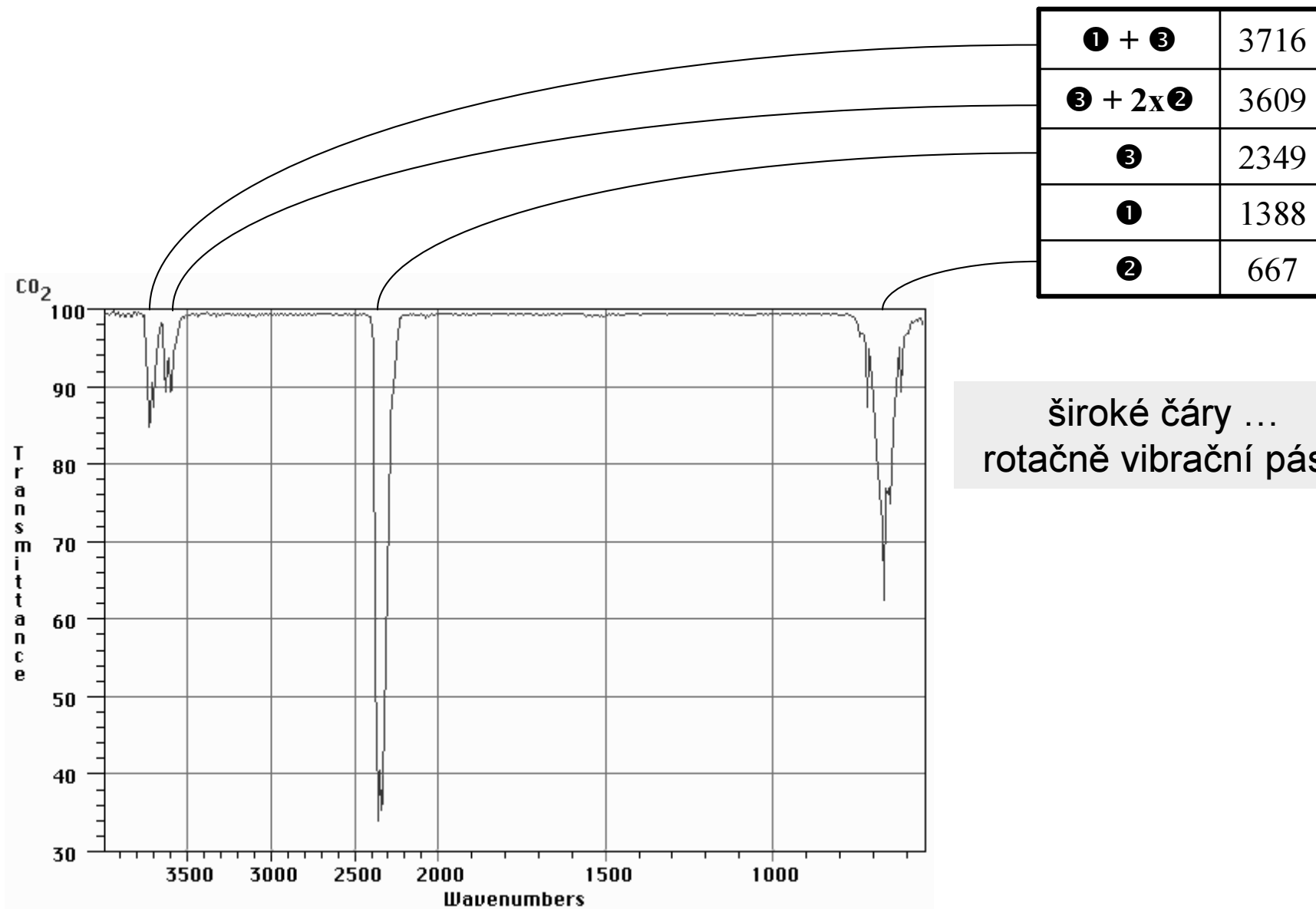
MÓDY	cm <sup>-1</sup>	kombinace zákl. frekv.
① + ③	3716	2349+1388=3737
③ + 2x②	3609	2349+2x667=3683
③	2349	základní frekvence
①	1388	IR neaktivní
②	667	dvojnásobná degenerace

leníkový efekt

# Sumární absorpční spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>



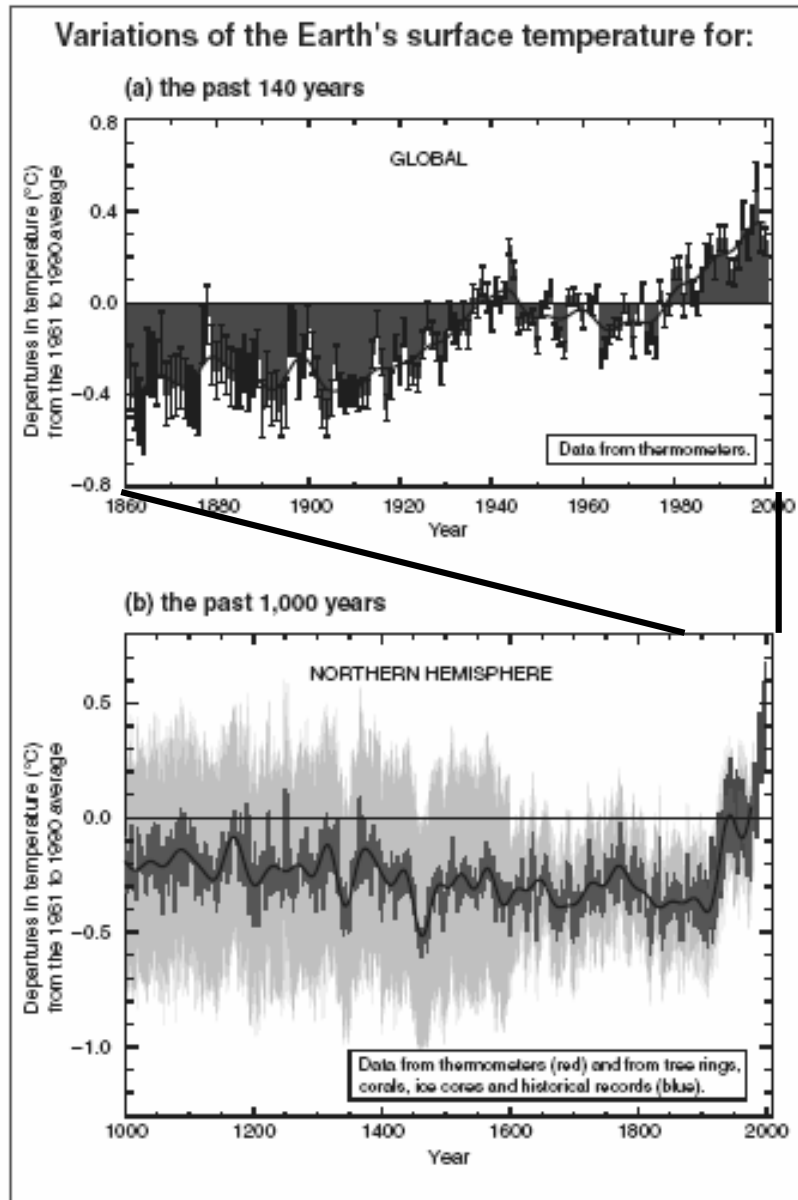
# Sumární absorpční spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>





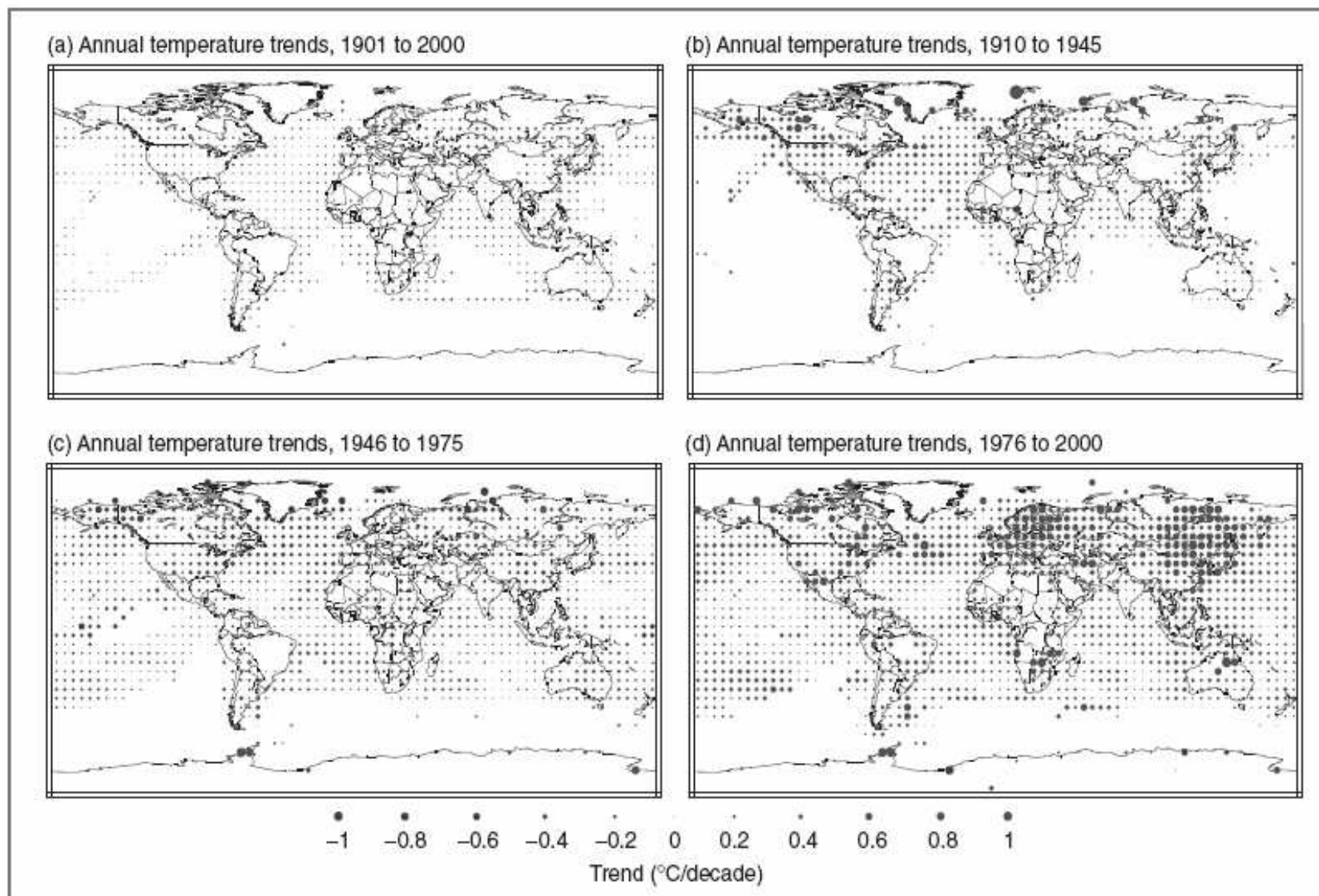
Globální oteplování?

# Skleníkový efekt?



TEPLOTA SE MĚNÍ

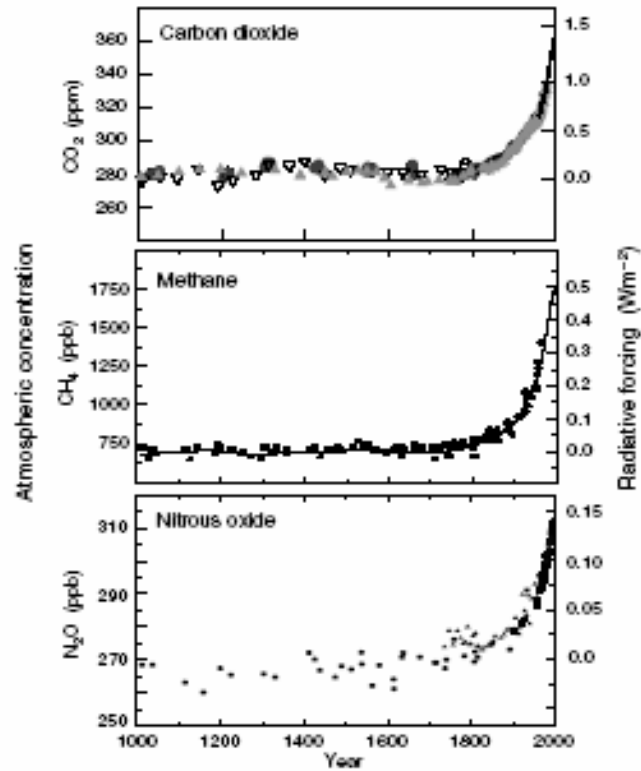
# Geografické rozložení teplotních změn



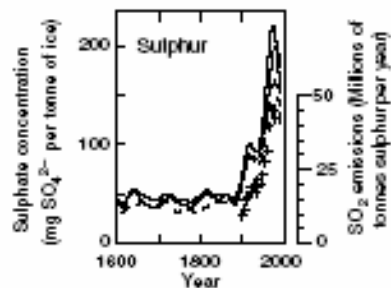
# Nezávislý údaj: nárůst atmosférických koncentrací

## Indicators of the human influence on the atmosphere during the Industrial Era

(a) Global atmospheric concentrations of three well mixed greenhouse gases



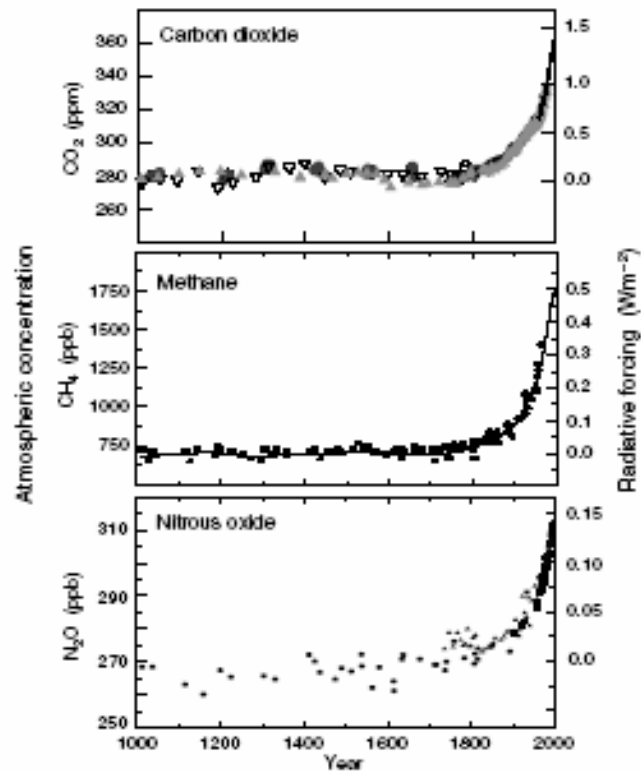
(b) Sulphate aerosols deposited in Greenland ice



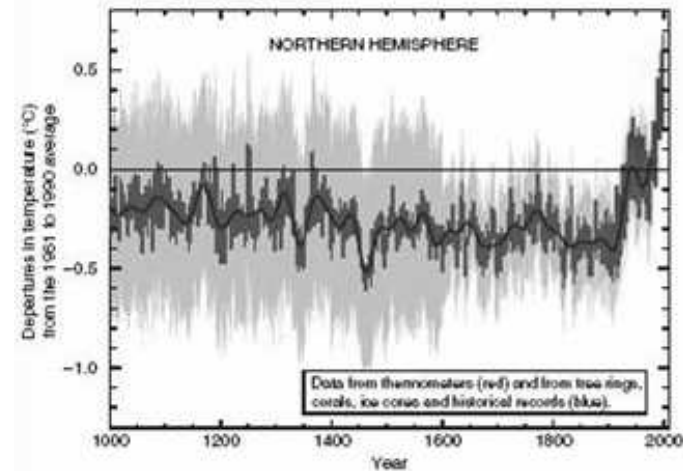
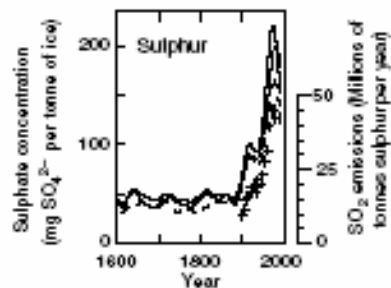
# Nezávislý údaj: nárůst atmosférických koncentrací

## Indicators of the human influence on the atmosphere during the Industrial Era

(a) Global atmospheric concentrations of three well mixed greenhouse gases

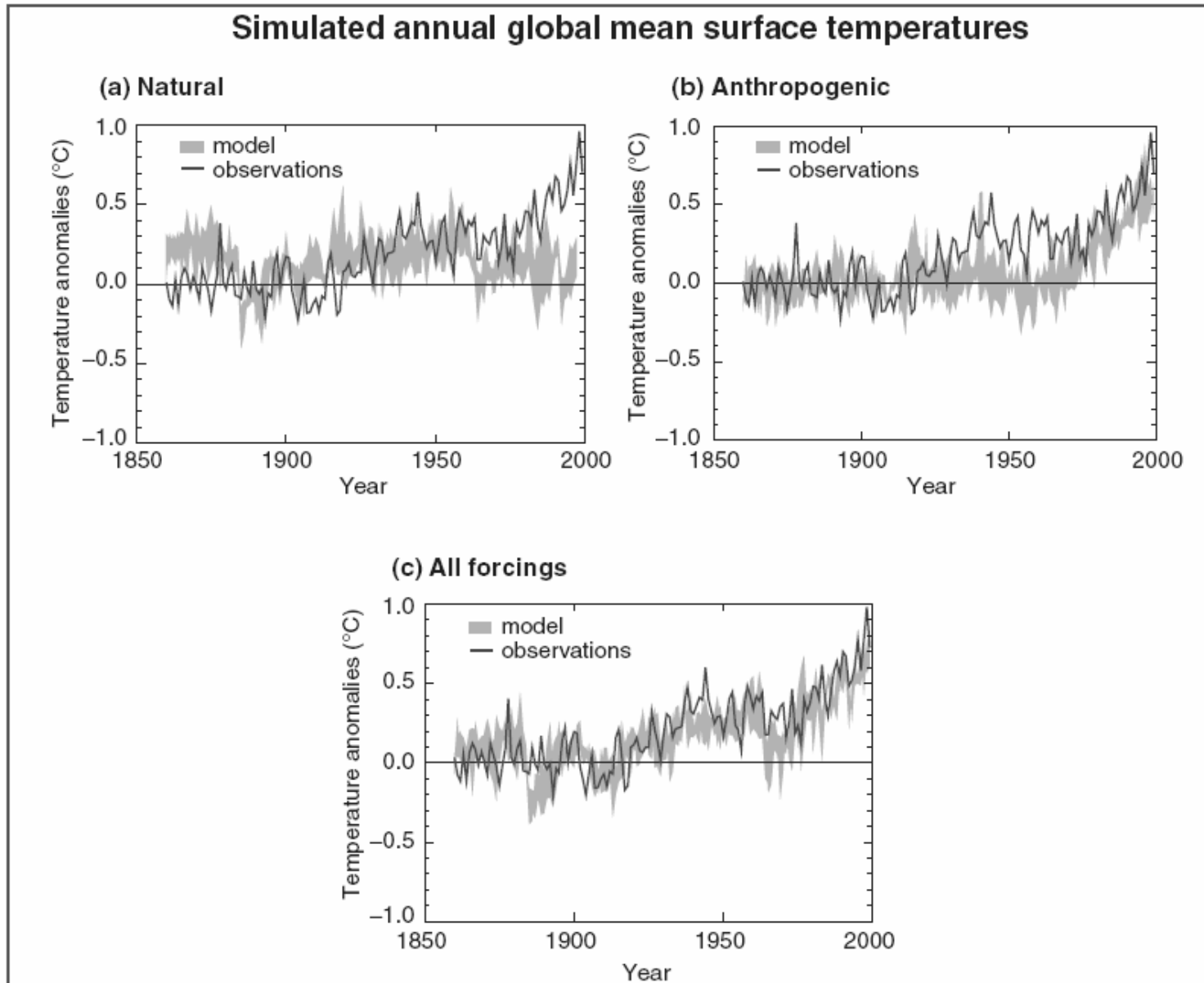


(b) Sulphate aerosols deposited in Greenland Ice



NEPŘÍJEMNÁ SHODA

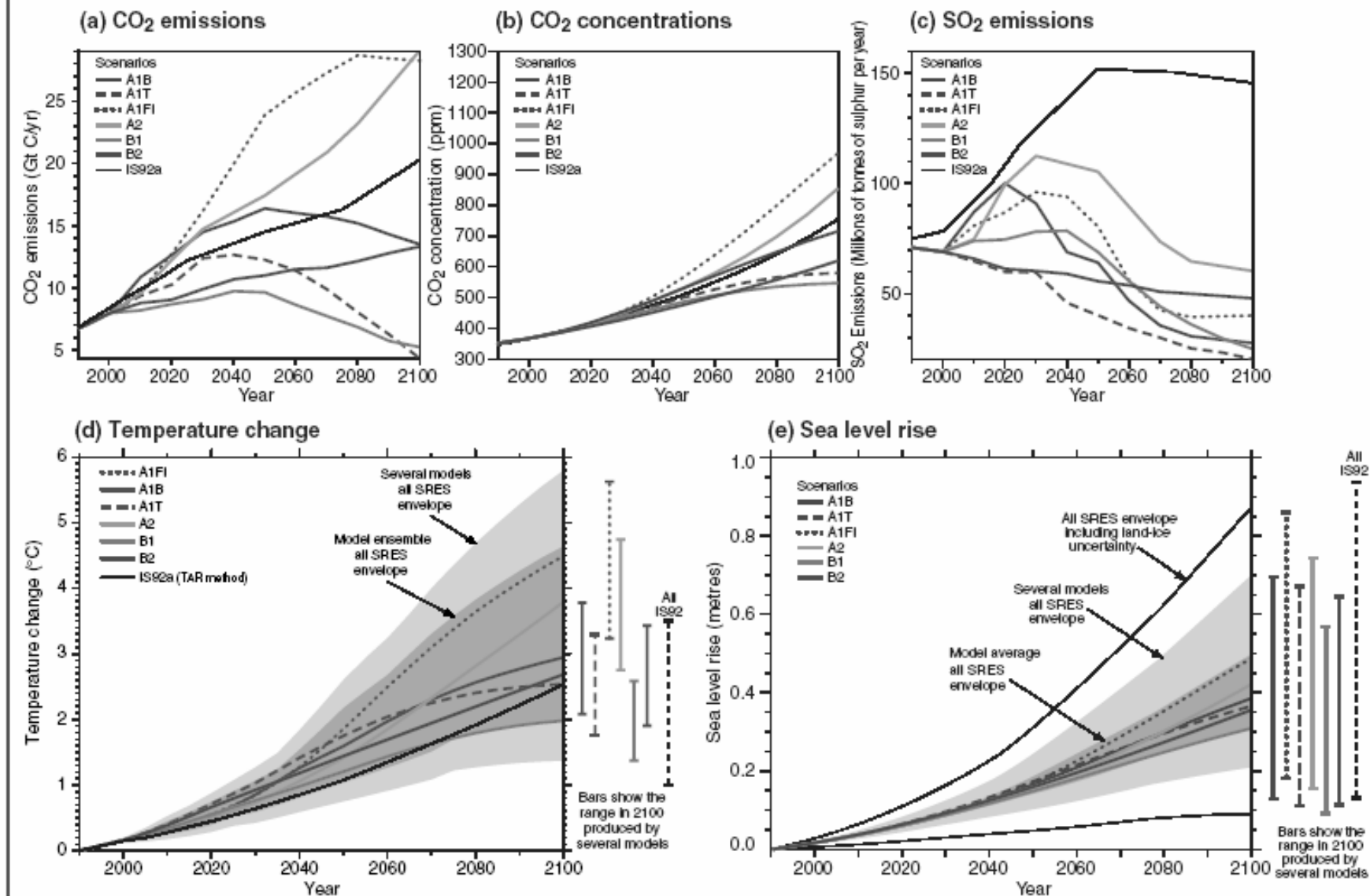
## *Modelování ukazuje, že asi rozumíme poměrně dost*



3.5.20 Figure 4: Simulating the Earth's temperature variations, and comparing the results to measured changes, can provide insight into the underlying causes of the major changes.

# Modelové odhady do 21. století: Pesimistický výhled?

## The global climate of the 21st century

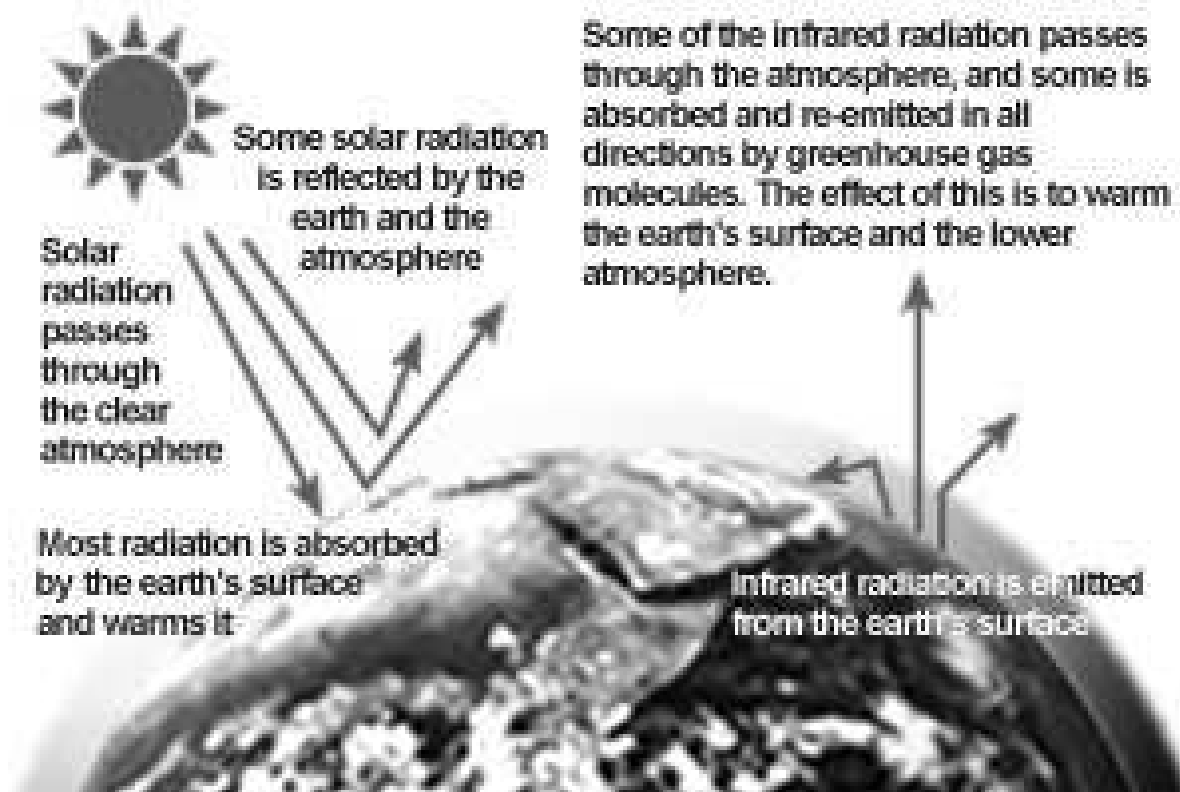


Skleníkový efekt

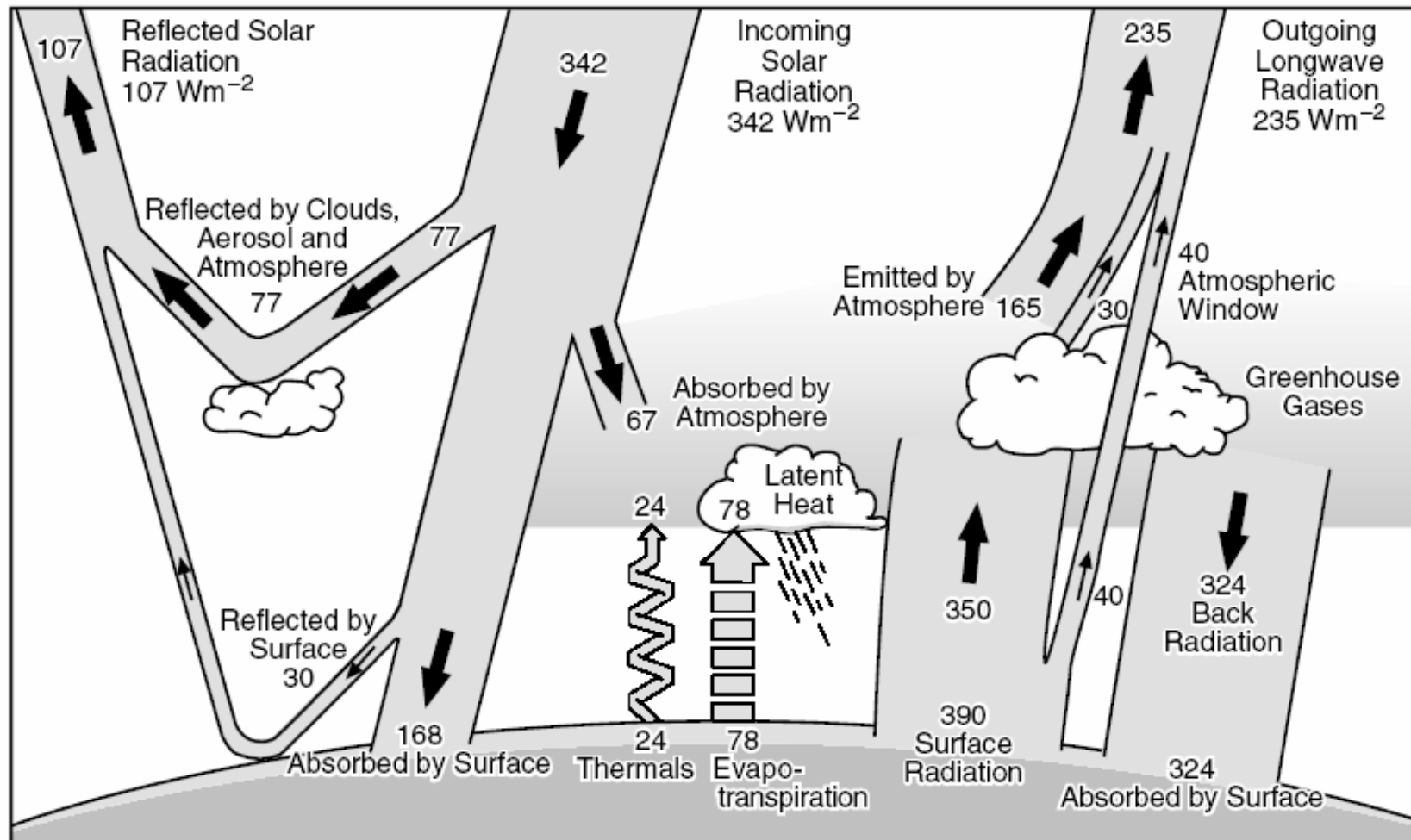


## *Sovislost se skleníkovým efektem: novinářský pohled*

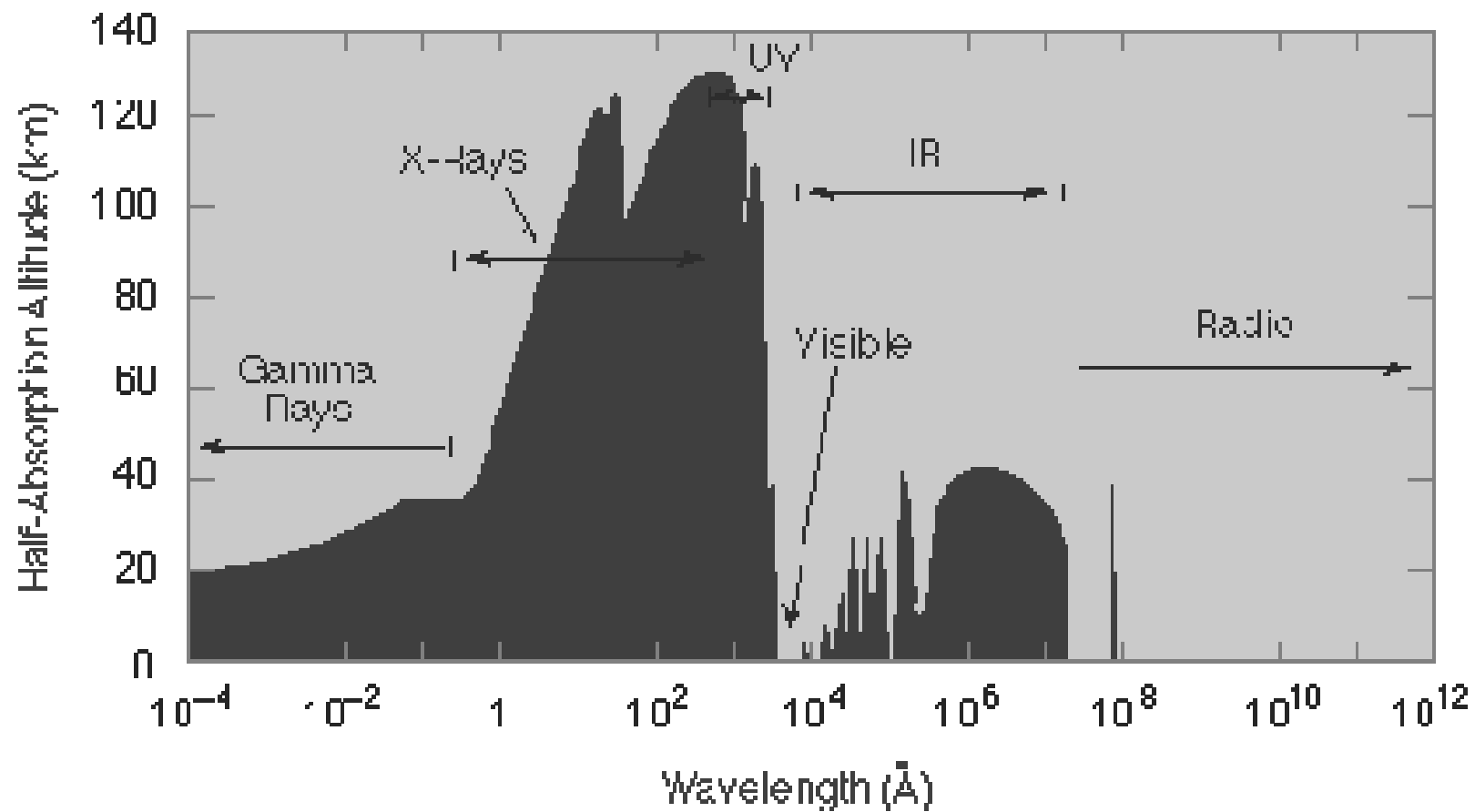
### The Greenhouse Effect



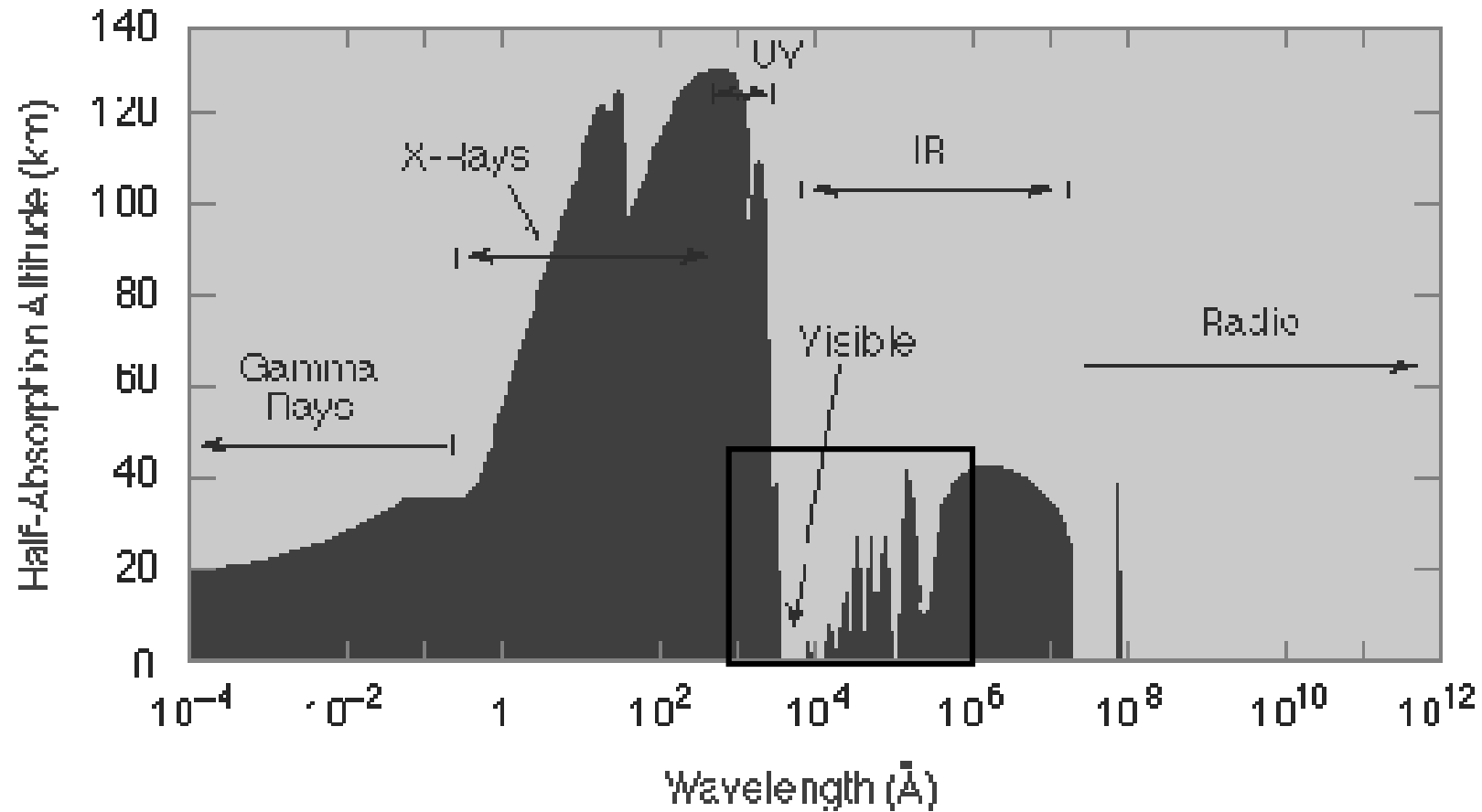
# Podrobnosti tepelné rovnováhy Země



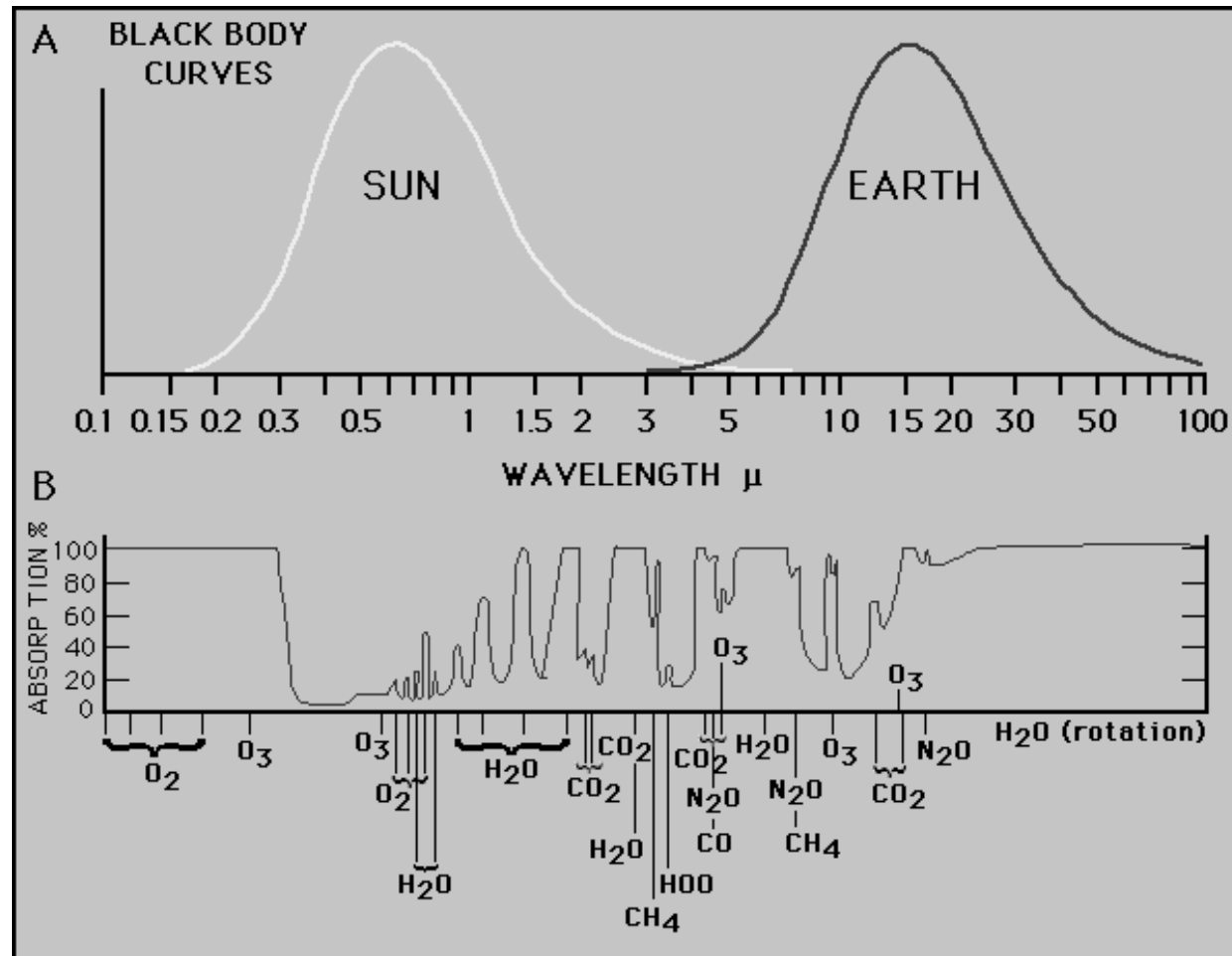
## Okna průhlednosti v zemské atmosféře: podle příručky



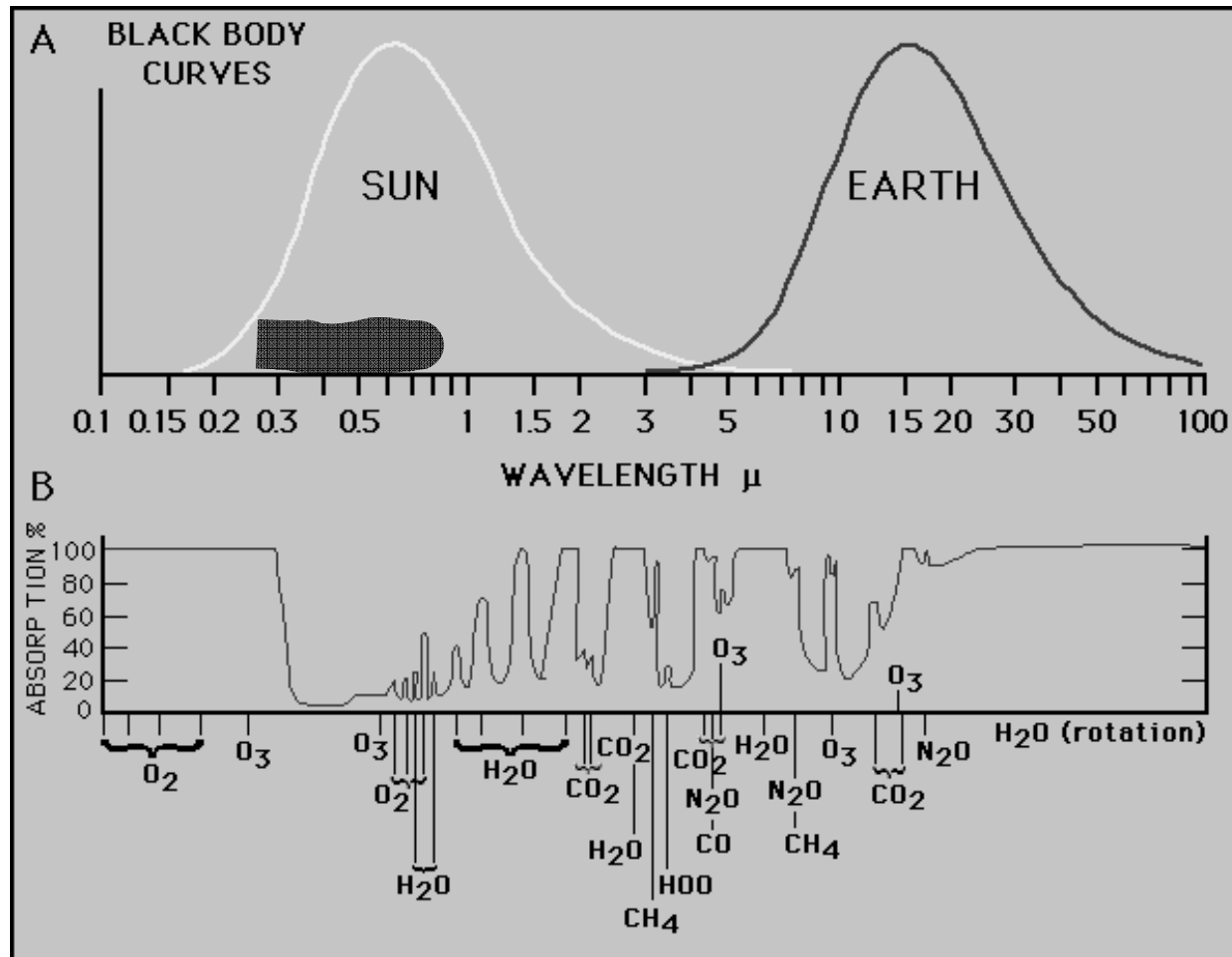
# Okna průhlednosti v zemské atmosféře: podle příručky



# Souvislost se skleníkovým efektem

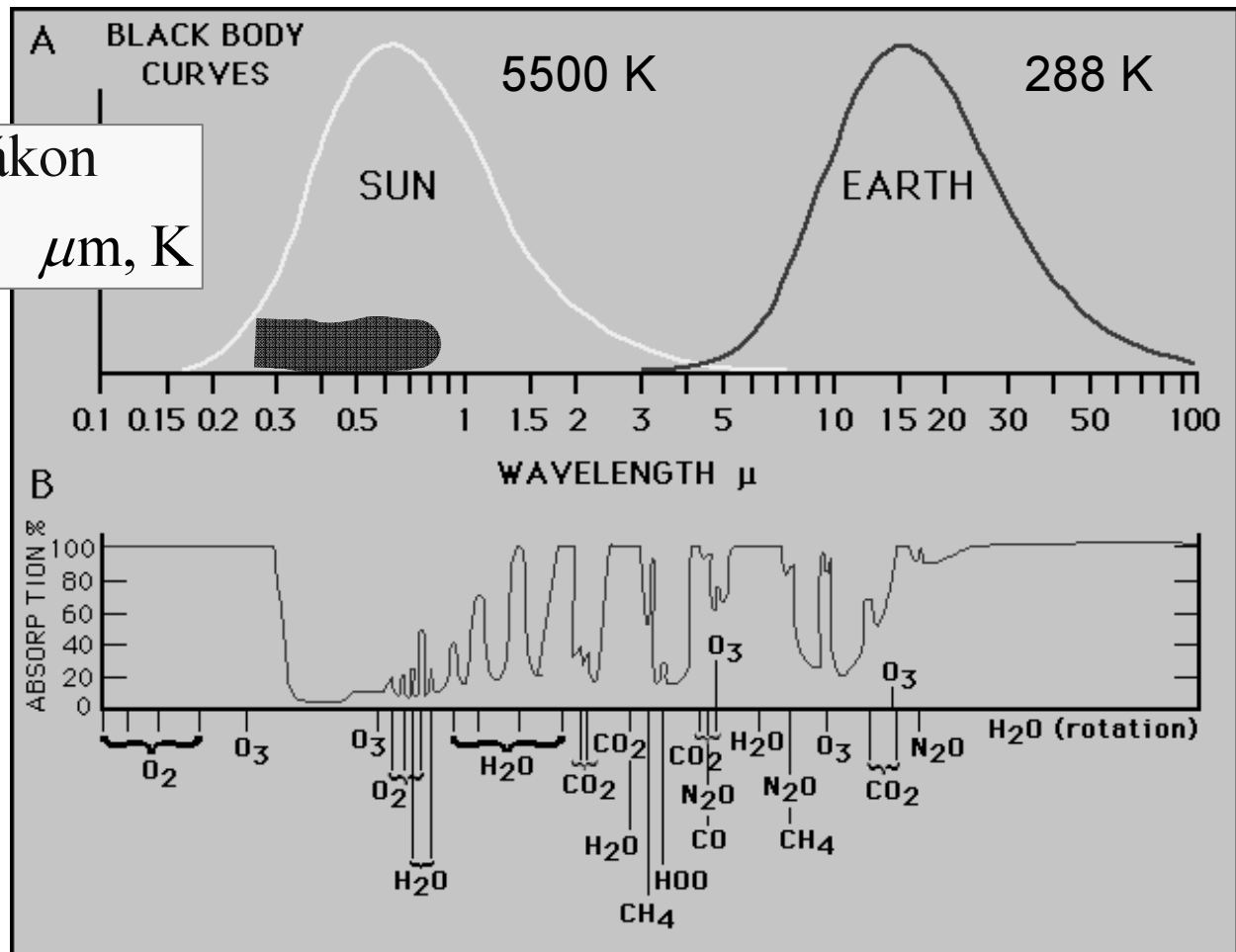


# Souvislost se skleníkovým efektem



# Souvislost se skleníkovým efektem

Wienův zákon  
 $\lambda = 2897/T \quad \mu\text{m}, \text{K}$



# Skleníkových plynů je bezpočet

**Carbon dioxide**  
CO<sub>2</sub>



– ppm

**120**

**1**

Table 4.1(a): Chemically reactive greenhouse gases and their precursors: abundances, trends, budgets, lifetimes, and GWPs.

Chemical species	Formula	Abundance <sup>a</sup>		Trend ppt/yr <sup>a</sup> 1990s	Annual emission late 90s	Life- time (yr)	100-yr GWP <sup>b</sup>
		1998	1750				
Methane	CH <sub>4</sub> (ppb)	1745	700	7.0	600 Tg	8.4/12 <sup>c</sup>	23
Nitrous oxide	N <sub>2</sub> O (ppb)	314	270	0.8	16.4 TgN	120/114 <sup>c</sup>	296
Perfluoromethane	CF <sub>4</sub>	80	40	1.0	~15 Gg	>50000	5700
Perfluoroethane	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	3.0	0	0.08	~2 Gg	10000	11900
Sulphur hexafluoride	SF <sub>6</sub>	4.2	0	0.24	~6 Gg	3200	22200
HFC-23	CHF <sub>3</sub>	14	0	0.55	~7 Gg	260	12000
HFC-134a	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	7.5	0	2.0	~25 Gg	13.8	1300
HFC-152a	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	0.5	0	0.1	~4 Gg	1.40	120

$$\text{GWP} = \frac{\int_0^n a_i c_i dt}{\int_0^n a_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2} dt}$$

## Global Warming Potential

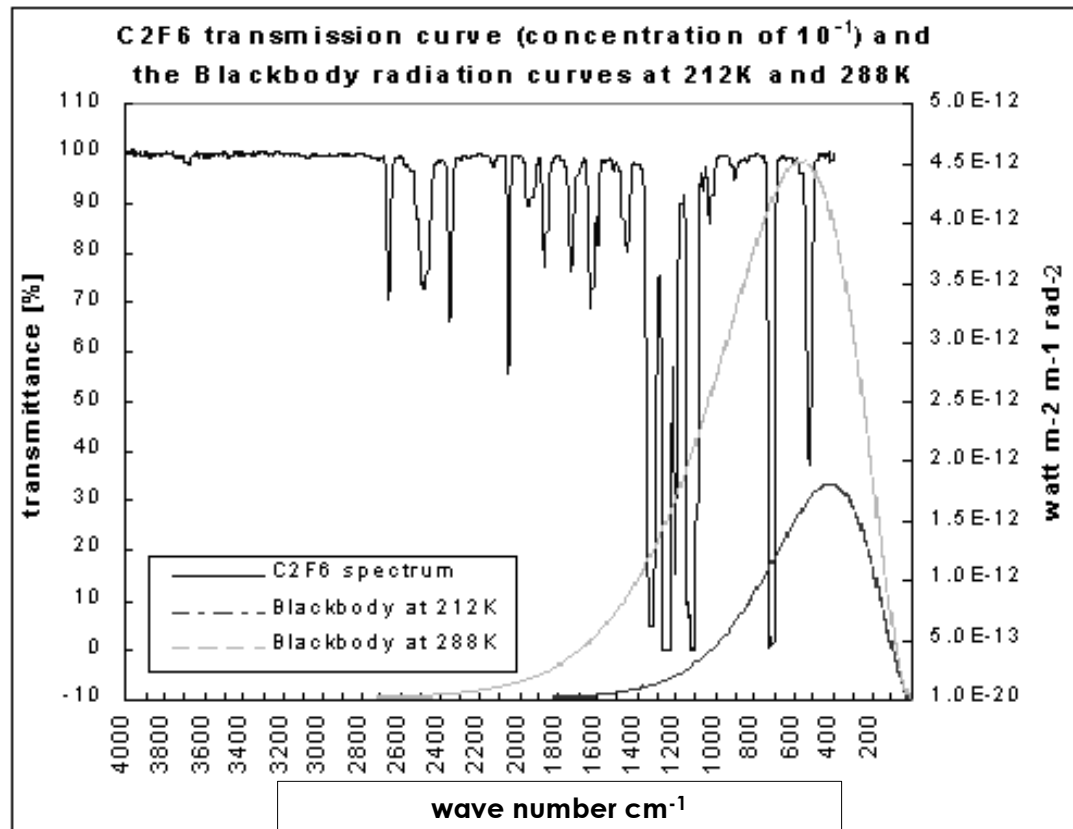
$c_i$  pravděpodobnost přežití molekuly  $n$  let

$a_i$  účinek jedné molekuly

$n$  zvolený počet let, typicky ... 100

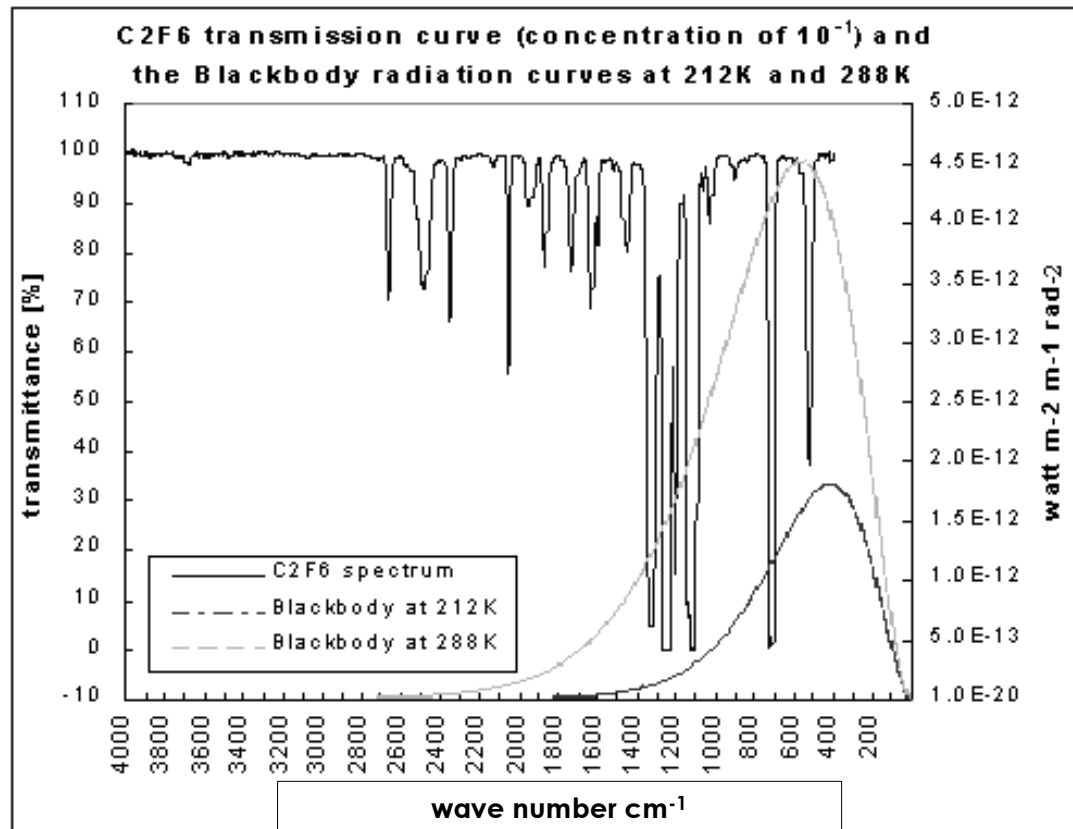


# Účinek freonu $C_2F_6$



záleží na teplotě  
povrchu Země

# Účinek freonu $C_2F_6$

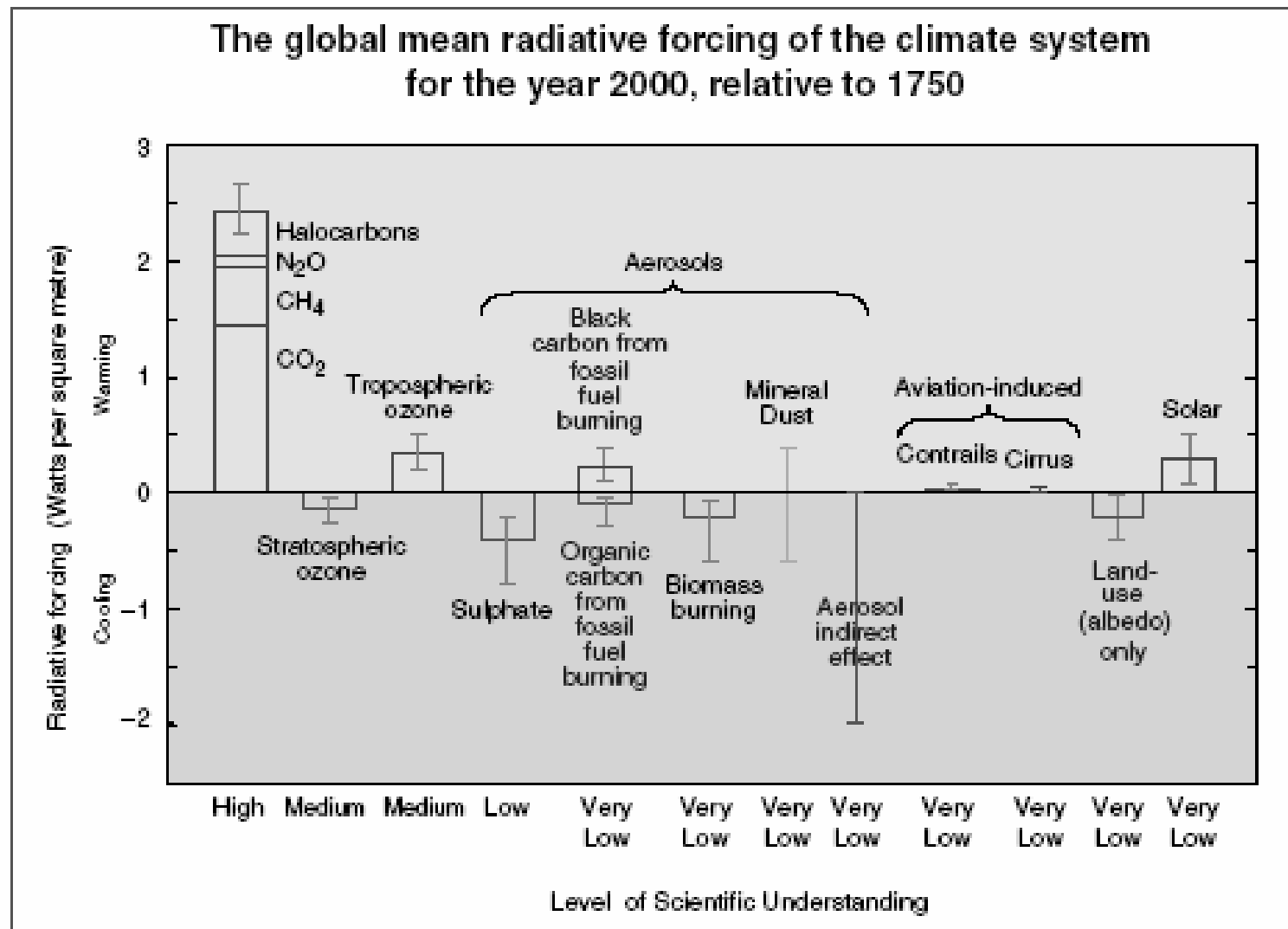


záleží na teplotě  
povrchu Země

288 K  $\leftrightarrow$  15° C

212 K  $\leftrightarrow$  - 51° C

*Co všechno se může podílet a jak tomu rozumíme*



*The end*