

F4110
Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2007 - 2008

IX.
Vibrace molekul a skleníkový jev

KOTLÁŘSKÁ 23.DUBNA 2008

Úvodem

- Exkurs do prostorové symetrie vibrací a využití teorie bodových grup a jejich representací
- 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

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

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 pominuty, 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

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

Výchyly

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

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

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

Pohybové rovnice

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

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

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

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

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

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

maticový zápis vázaných oscilátorů

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

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

?

Zobecněný problém vlastních vektorů

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

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

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

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

dynamická matice

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 polvatomických 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

1

Využití symetrie při studiu vibrací molekul:

1

Využití symetrie při studiu vibrací molekul:
příští cvičení

2

Klasický a kvantový přístup
k molekulárním vibracím

Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí kvantové 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 kvantové mechaniky

KVANTOVÝ POSTUP (důsledné zpracování problému)

Adiabatický Hamiltonián zapíšeme ve výchylkách

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

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

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

Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí kvantové 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

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

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 kvantové 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

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

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

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

Tato vlnová funkce $3n$ proměnných obsahuje úplnou informaci o systému, je však velmi nenázorná a také obtížná k manipulaci. Rozhodně se nepodobá představě o klasických kmitajících částicích.

Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí kvantové 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

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

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

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

Tato vlnová funkce $3n$ proměnných obsahuje úplnou informaci o systému, je však velmi nenázorná a také obtížná k manipulaci. Rozhodně se nepodobá představě o klasických kmitajících částicích.

V harmonické aproximaci je však oba pohledy možno těsně sblížit 

Dva postupy vhodné pro harmonickou aproximaci

"STANDARDNÍ POSTUP"

Od úplné SR

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle$$

přejdeme k hledání **stacionárních stavů** z nečasové SR

$$|\Psi\rangle = e^{-iEt/\hbar} |\Phi\rangle$$

$$\hat{H} |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle$$

Pouze v harmonické aproximaci je možná separace proměnných (nebudeme provádět)

$$|\Phi\rangle = \prod_{\alpha} |\alpha; n_{\alpha}\rangle$$

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \hat{H}_{\alpha}$$

$$E = \sum_{\alpha} (n_{\alpha} + \frac{1}{2}) \omega_{\alpha}$$

nezávislé
normální
kmity

Dva postupy vhodné pro harmonickou aproximaci

"STANDARDNÍ POSTUP"

Od úplné SR

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle$$

přejdeme k hledání **stacionárních stavů** z nečasové SR

$$|\Psi\rangle = e^{-iEt/\hbar} |\Phi\rangle$$

$$\hat{H} |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle$$

Pouze v harmonické aproximaci je možná separace proměnných (nebudeme provádět)

$$|\Phi\rangle = \prod_{\alpha} |\alpha; n_{\alpha}\rangle$$

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \hat{H}_{\alpha}$$

$$E = \sum_{\alpha} (n_{\alpha} + \frac{1}{2}) \omega_{\alpha}$$

nezávislé
normální
kmity

SMĚREM KE "KLASICE"

Počítáme střední hodnoty pozorovatelných

$$\langle \Psi | A | \Psi \rangle \equiv \langle A \rangle$$

v závislosti na čase. To odpovídá klasickému obrazu. Pro časovou změnu platí **Ehrenfestův teorém**

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

operátor
časové
změny

Tyto vztahy mají podobu pohybových rovnic, které však zpravidla nejsou uzavřené.

Harmonická aproximace je v tom výjimečná

Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky

"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

"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.**

Navíc se oscilující klubka během času nerozplývají, jejich neurčitost zůstává konečná. Vezměme jeden oscilátor s amplitudou rozkmitu \bar{x}

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \langle x^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \langle p \rangle^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \langle x \rangle^2 + \frac{1}{2m} \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \\ &= \underbrace{E_{\text{cl}}}_{m \omega_0^2 \bar{x}^2} + \underbrace{\frac{1}{2m} \Delta^2 p + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \Delta^2 x}_{E - E_{\text{cl}} = \text{const}} \end{aligned}$$

Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky

"KVANTOVÉ HAMILTONOVY ROVNICE":

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

v harmonické aproximaci tak dostáváme

$$M_i \langle u_i \rangle^{\square\square} = - \sum_k K_{ik} \langle u_k \rangle$$

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

Navíc se oscilující klubka během času nerozplývají, jejich neurčitost zůstává konečná. Vezměme jeden oscilátor s amplitudou rozkmitu \bar{x}

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \langle x^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \langle p \rangle^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \langle x \rangle^2 + \frac{1}{2m} \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \\ &= \underbrace{E_{\text{cl}}}_{m \omega_0^2 \bar{x}^2} + \underbrace{\frac{1}{2m} \Delta^2 p + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \Delta^2 x}_{E - E_{\text{cl}} = \text{const}} \end{aligned}$$



koherentní stavy

Jak je možné studovat kmity atomárního systému pomocí klasické mechaniky

"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.**

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

"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.**

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

Podobně tomu je 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.

3a

Infračervená absorpce molekulárními kmity

Infračervená absorpce: dvouatomová molekula

dipólová aproximace

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

homogenní pole

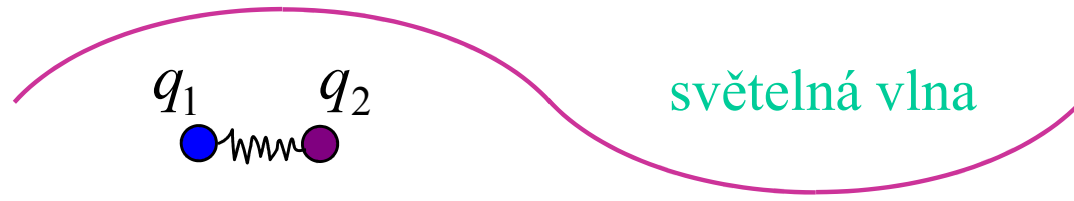
klasická pohybová rovnice

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

$$q = q_2 - q_1$$

efektivní náboj

tlumení *fenomenologicky přidáno*



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

Infračervená absorpce: dvouatomová molekula

dipólová aproximace

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

homogenní pole

klasická pohybová rovnice

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

$$q = q_2 - q_1$$

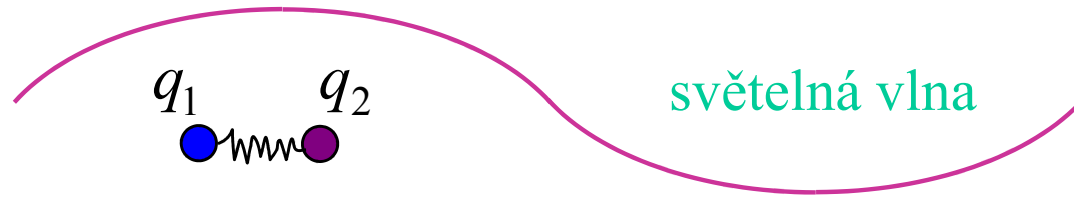
tlumení *fenom*

efektivní náboj
od elektrického dipólu
molekuly

přesněji: jeho části
lineárně závislé na
výchylce, zde tedy

$$\mu = qu$$

kde q je efektivní
náboj



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

Infračervená absorpce: dvouatomová molekula

dipólová aproximace

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

homogenní pole



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

klasická pohybová rovnice

$$m\ddot{u} = -m\omega_0^2 u - \underbrace{\gamma\dot{u}}_{\text{tlumení}} + \underbrace{qE(t)}_{\text{efektivní náboj}}$$

$q = q_2 - q_1$

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

fenomenologicky přidáno

ustálené řešení

Infračervená absorpce: dvouatomová molekula

dipólová aproximace

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

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*

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

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

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*

ustálené řešení

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

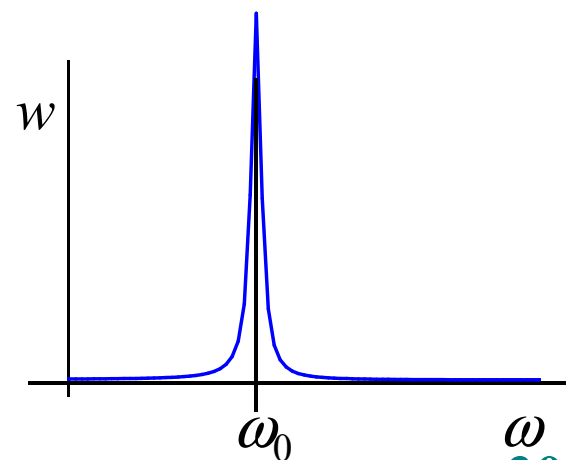
$$m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)u_0 = qE_0$$

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

absorbovaný výkon

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

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



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** (permanentní dipól nepomůže)
- záleží na polarisaci (směru) elektrického vektoru

Infračervená absorpce víceatomovými molekulami

Systematicky: Hamiltonián doplníme o dipólovou interakci

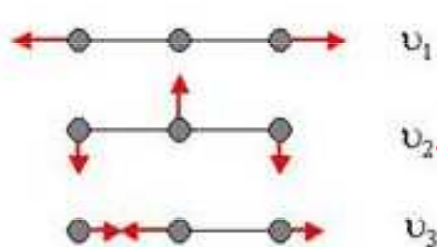
$$\hat{H} = \sum_{I\alpha} \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_{I\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I\alpha} \sum_{J\beta} u_{I\alpha} K_{I\alpha, J\beta} u_{J\beta} - \sum_{I\alpha, \beta} \chi_{I\alpha, \beta} u_{I\alpha} E_{\beta} e^{-i\omega t}$$

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

CO₂



rozdílné efektivní náboje



v₁ symetrický kmit ... nevyvolá dipólovou polarisaci

v₂ dipólový moment se váže na E_{y,z}

v₃ dipólový moment se váže na E_x

3b

Infračervená absorpce molekulárními kmity:
kvantově

Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově

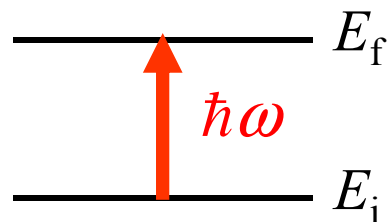
Resonanční přechody v kvantové mluvě (zas připomínka hlavní přednášky)

————— E_f

————— E_i

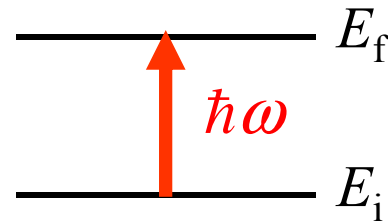
Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově

Resonanční přechody v kvantové mluvě (zas připomínka hlavní přednášky)



Infracervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově

Resonanční přechody v kvantové mluvě (zas připomínka hlavní přednášky)



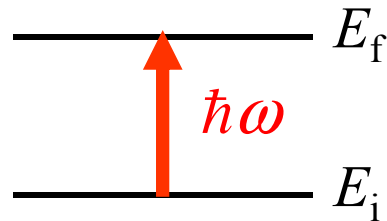
Bohrova podmínka:

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

Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově

Resonanční přechody v kvantové mluvě (zas připomínka hlavní přednášky)

absorpce fotonu
+
„kvantový přeskok“



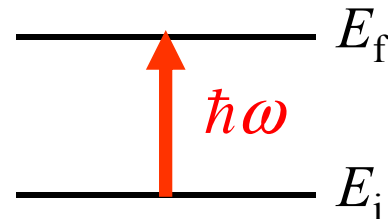
Bohrova podmínka:

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

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)

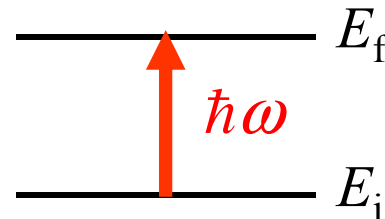
Fermiho zlaté pravidlo

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

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

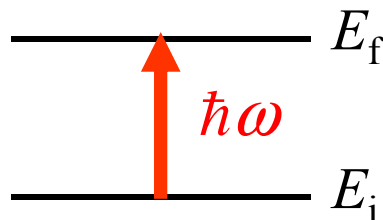
$M_{if} \neq 0$ dovolený přechod

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

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

$M_{if} = 0$ 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.**

4

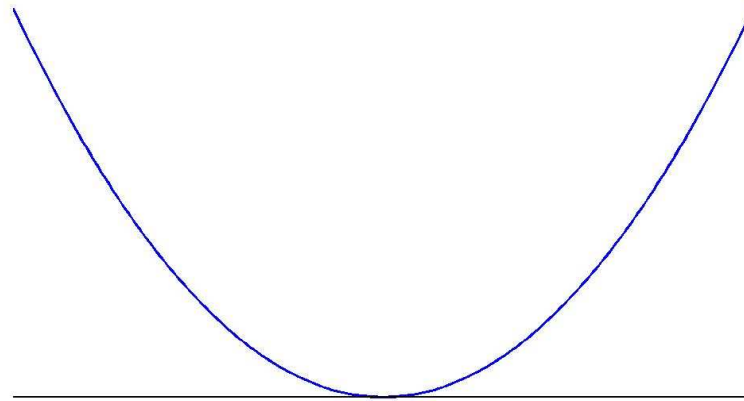
Infračervená absorpce molekulárními kmity:
anharmonické jevy

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.



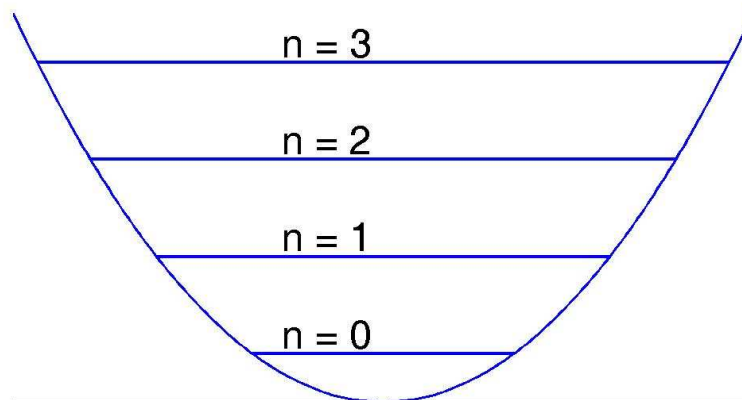
Anharmonické efekty

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



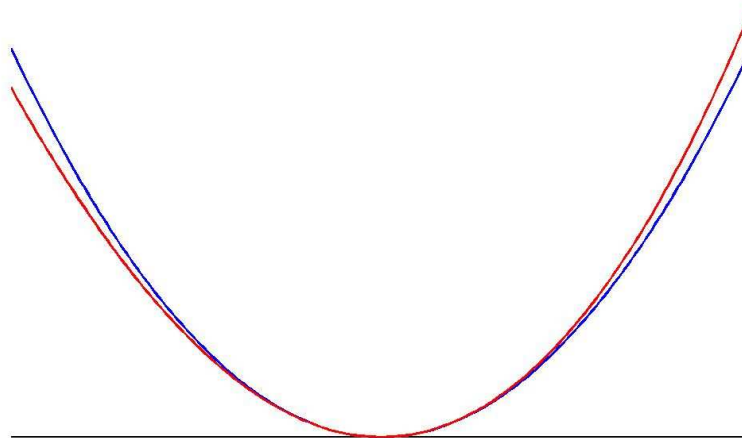
Anharmonické efekty

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

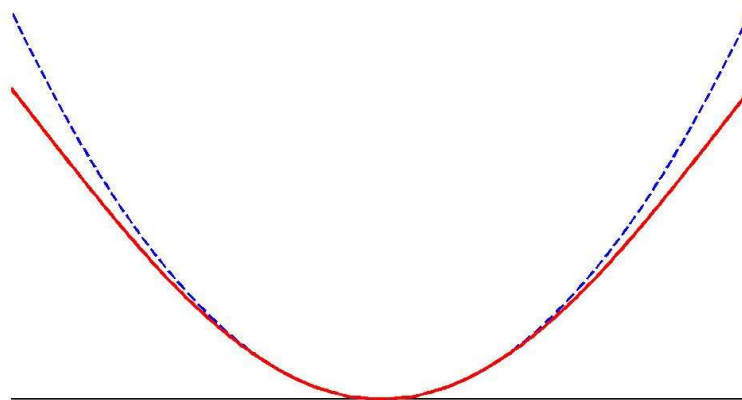
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

kvartická korekce

zde „měknutí“
potenciálu při vyšších
energiích



Anharmonické efekty

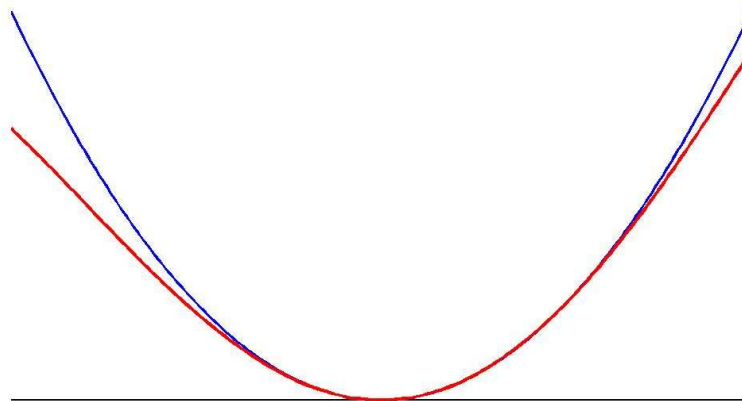
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

**anharmonický
potenciál**

spojuje obě hlavní
anharmonické opravy



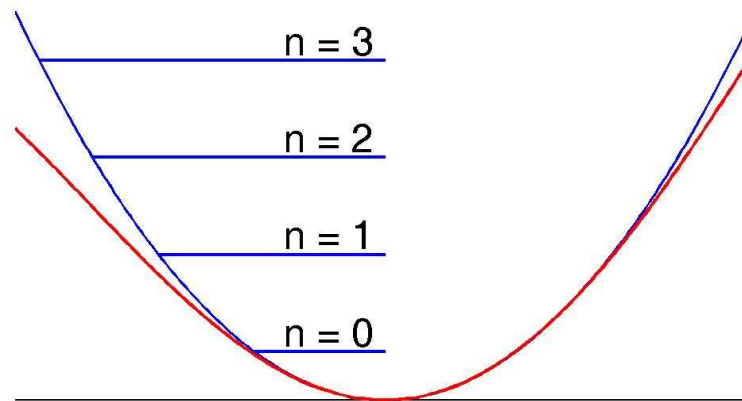
Anharmonické efekty

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

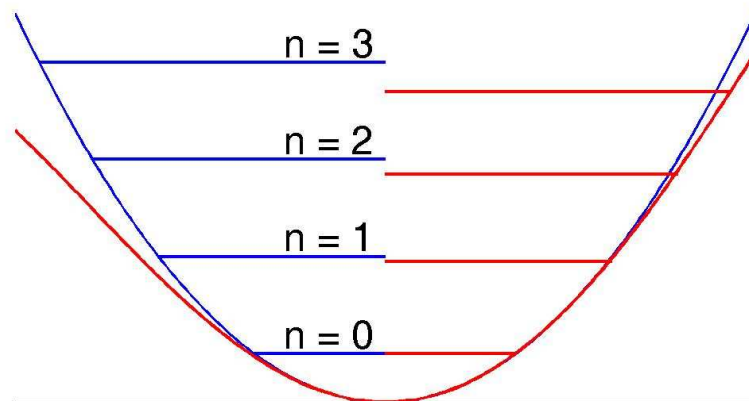
$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

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**.

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

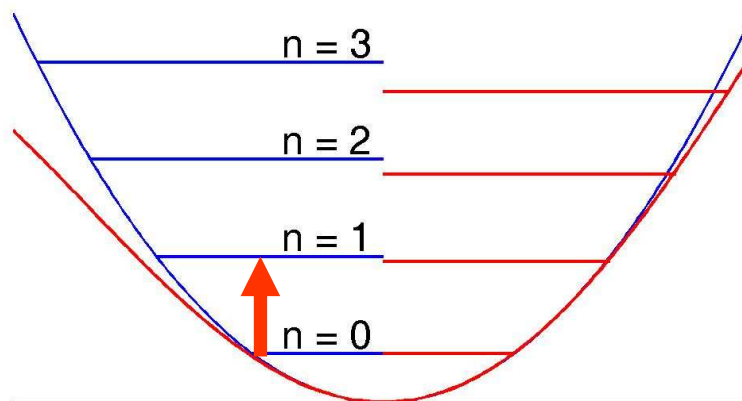
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

Výběrové pravidlo je oslabeno:

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



Anharmonické efekty

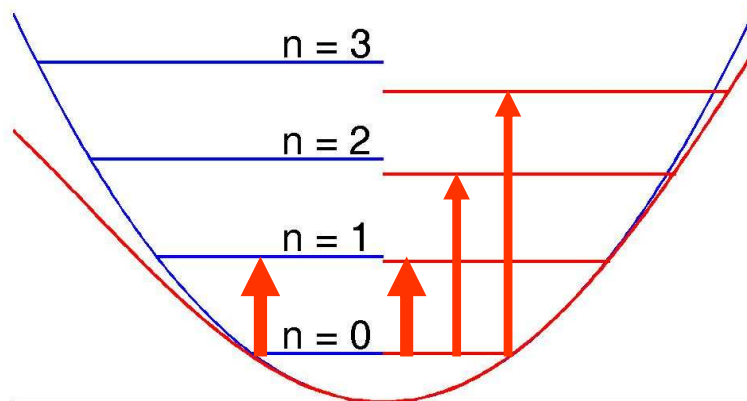
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

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

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum K_{ij} u_i u_j + \frac{1}{6} \sum Q_{\lambda i, \nu j, \kappa k} u_{\lambda i} u_{\nu j} u_{\kappa k} + \text{kvartický člen} + \dots$$

nezávislé normální kmity
anharmonická vazba mezi normálními kmity

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:

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

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

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

Anharmonický potenciál pro vázané oscilace víceatomové molekuly

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum K_{ij} u_i u_j + \frac{1}{6} \sum Q_{\lambda i, \nu j, \kappa k} u_{\lambda i} u_{\nu j} u_{\kappa k} + \text{kvartický člen} + \dots$$

nezávislé normální kmity

anharmonická vazba mezi normálními kmity

$2\omega_1, \dots$

vyšší harmonické + kombinační frekvence

$\omega_1 + \omega_2, \dots$

Oxid uhličitý

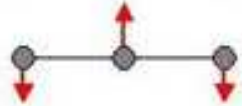
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂

CO₂



ν_1 symetrický kmit ... nemá dipólový moment

1388 cm⁻¹



ν_2 ↑ dipólový moment se váže na $E_{y,z}$

667 cm⁻¹

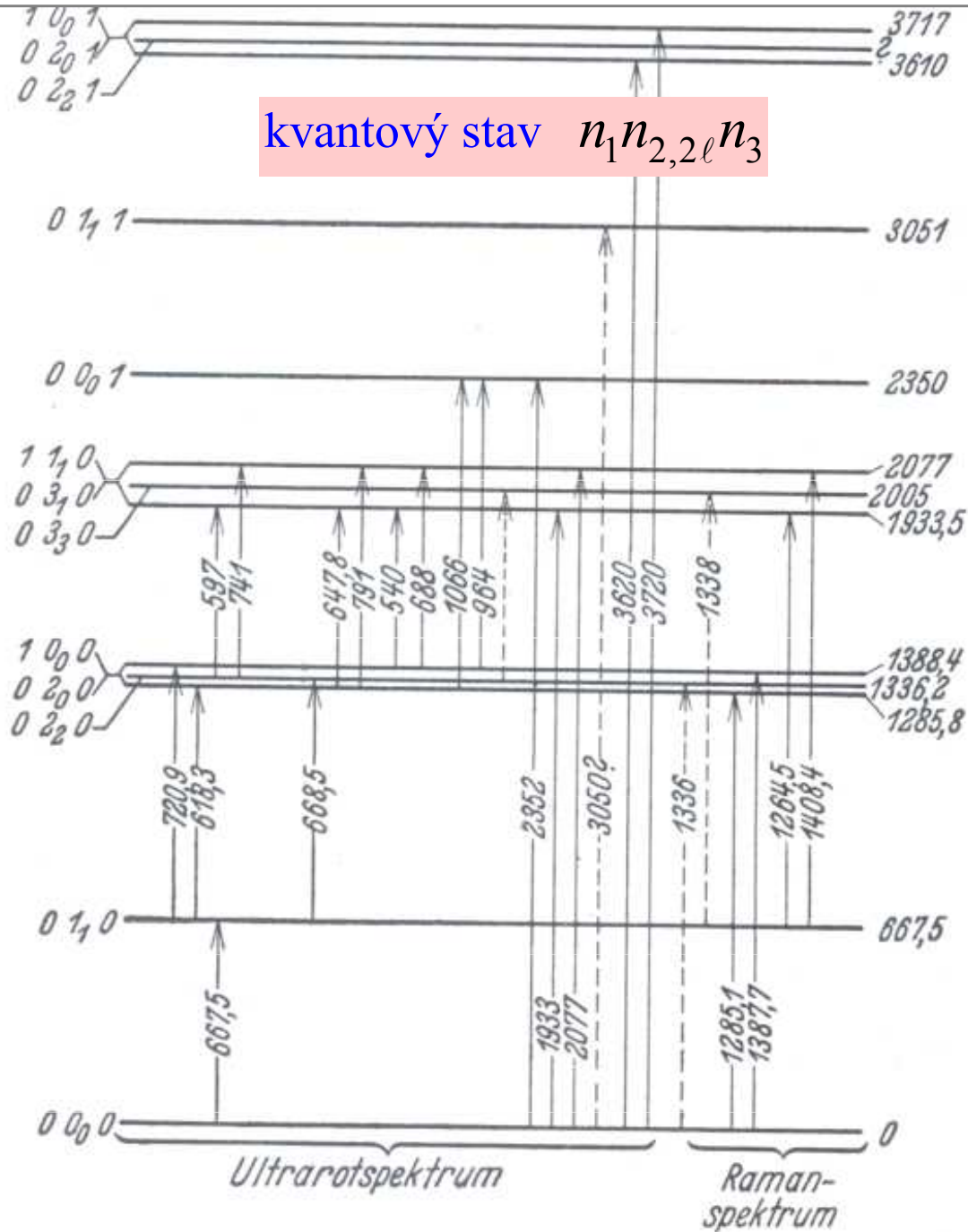


ν_3 → dipólový moment se váže na E_x

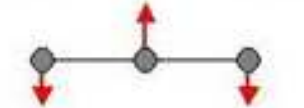
2349 cm⁻¹

IR spektrum oxidu uhličitého CO₂

kvantový stav $n_1 n_{2,2l} n_3$



ν_1 1388 cm⁻¹

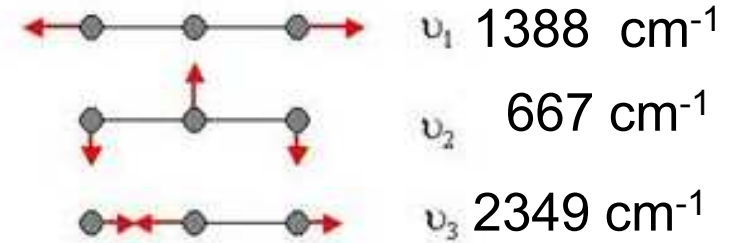
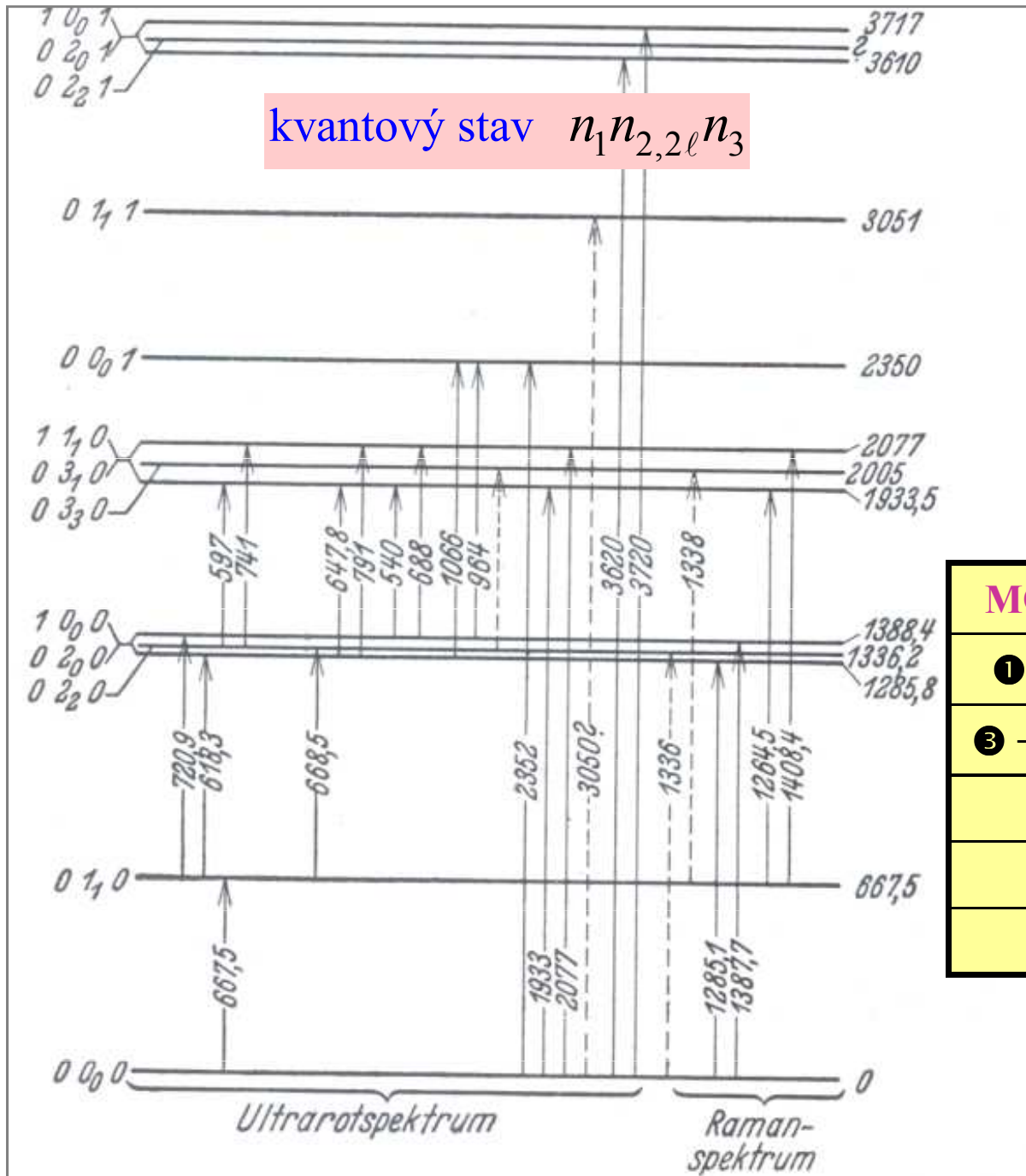


ν_2 667 cm⁻¹



ν_3 2349 cm⁻¹

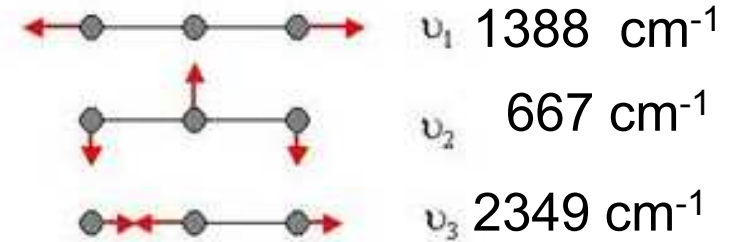
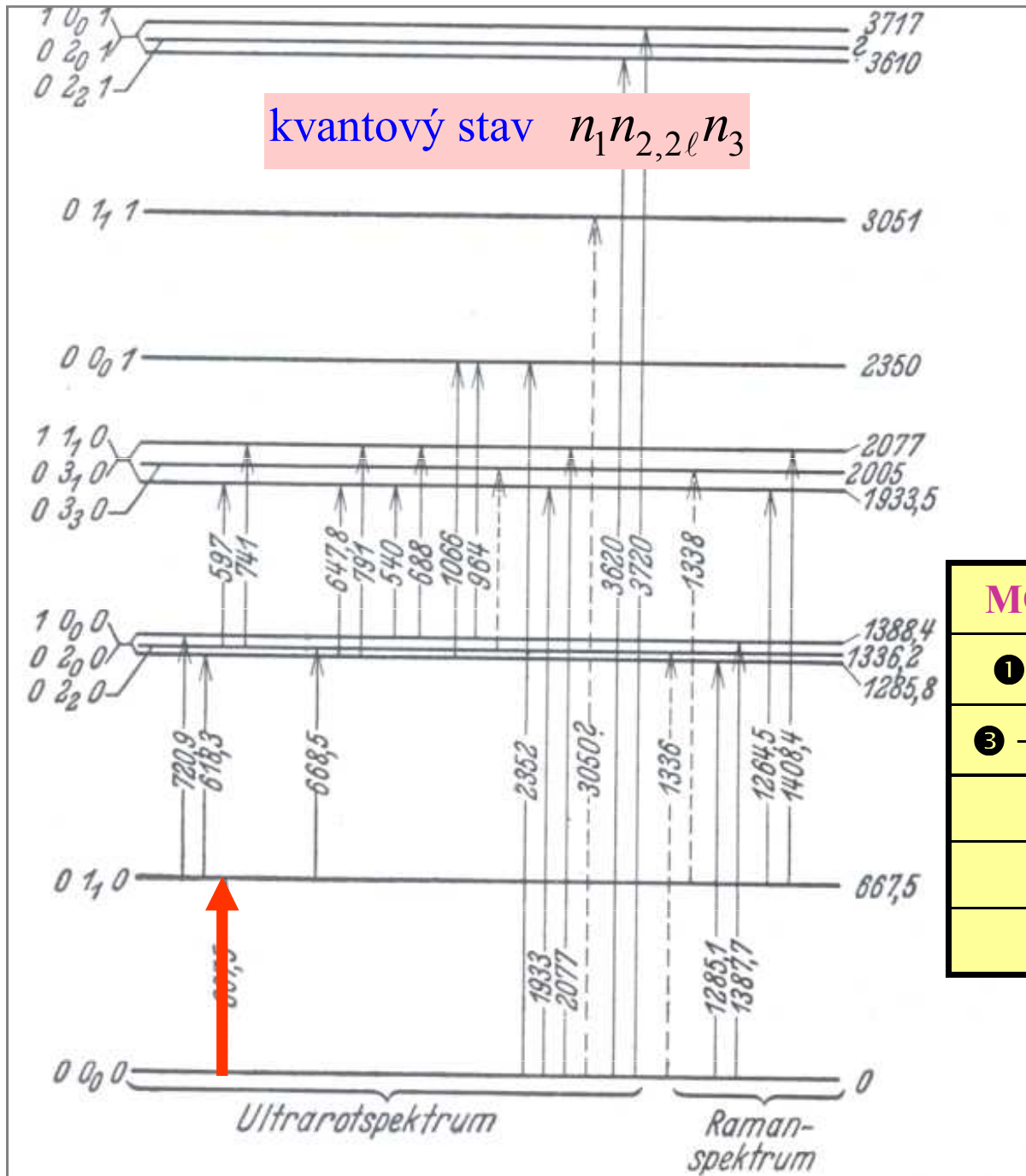
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂



TABULKA IR FREKVENCÍ

MÓDY	cm ⁻¹	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

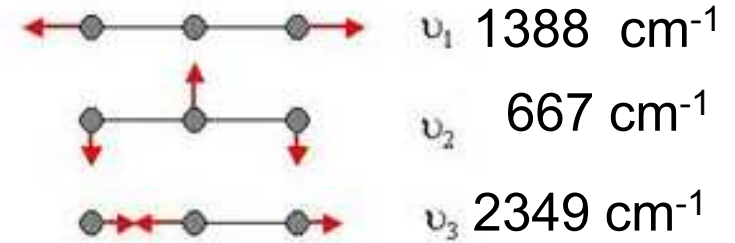
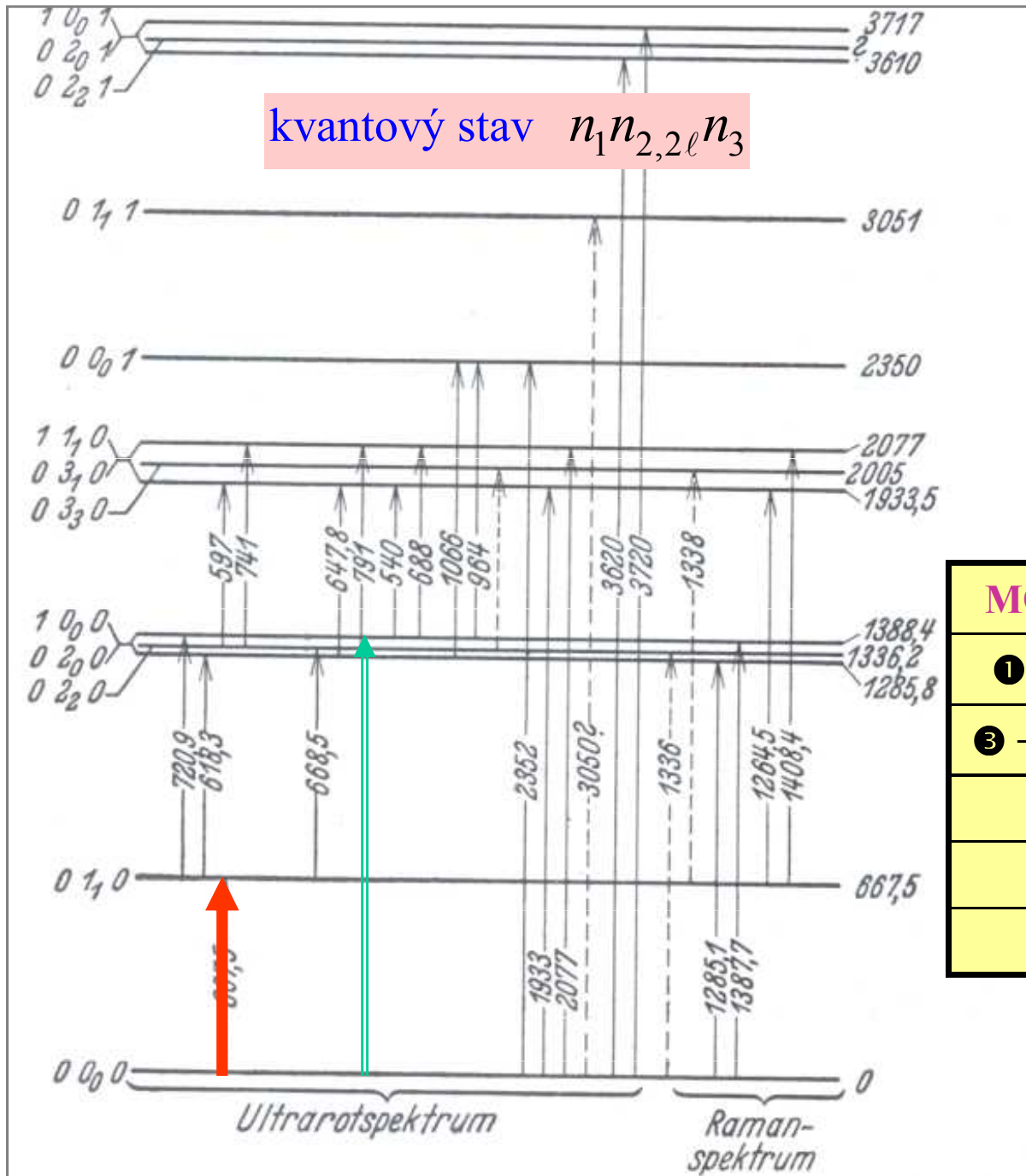
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂



TABULKA IR FREKVENCÍ

MÓDY	cm ⁻¹	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

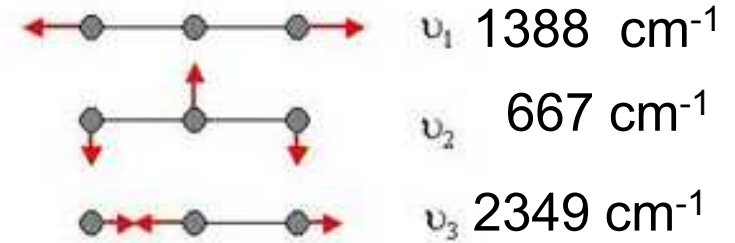
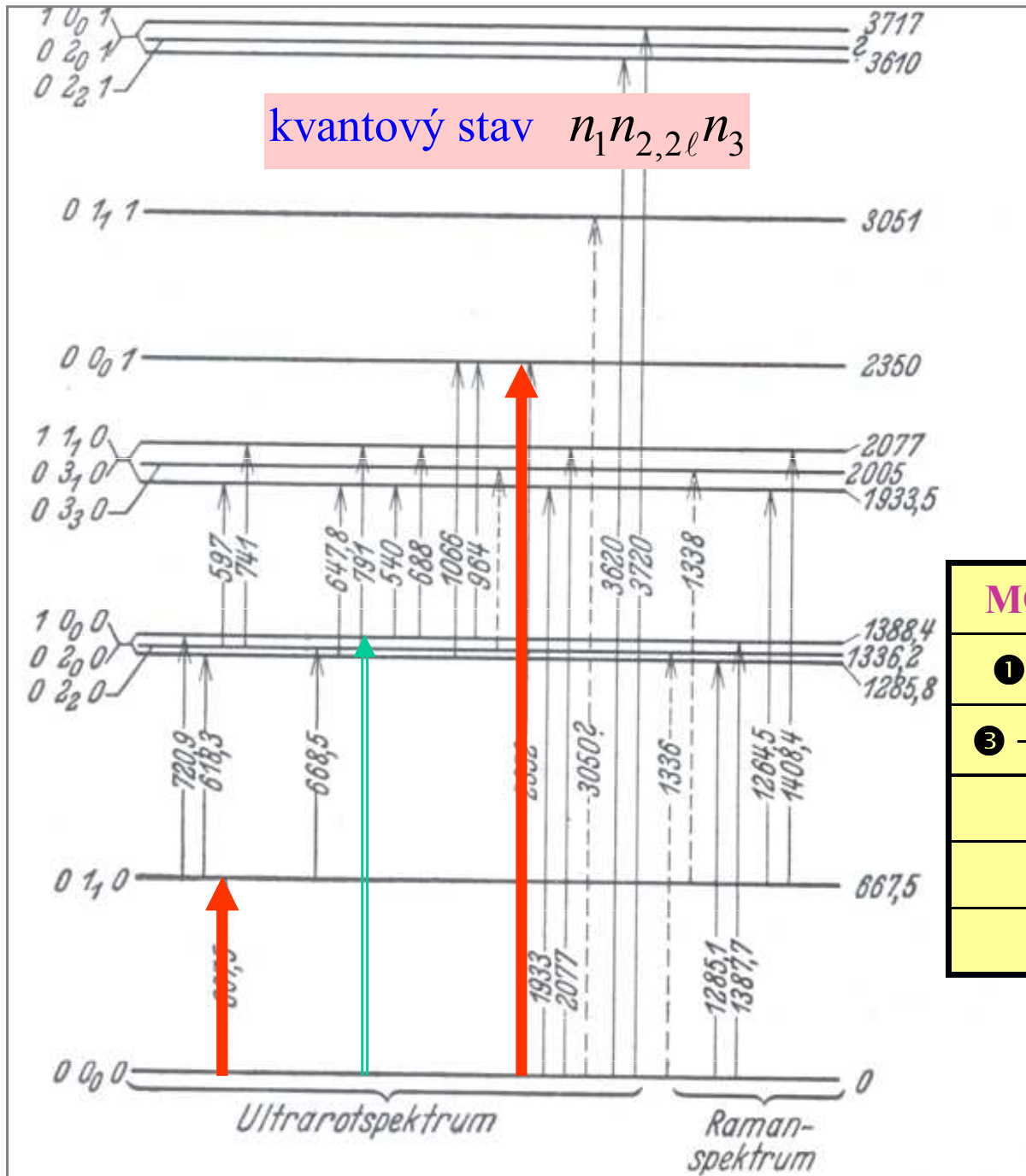
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂



TABULKA IR FREKVENCÍ

MÓDY	cm ⁻¹	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

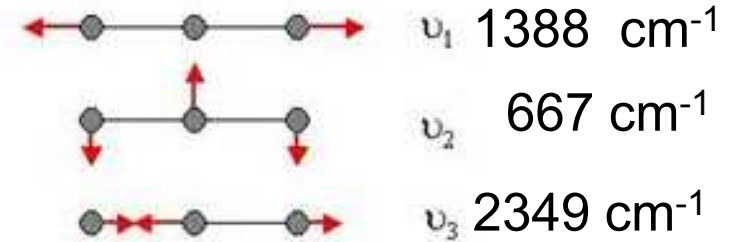
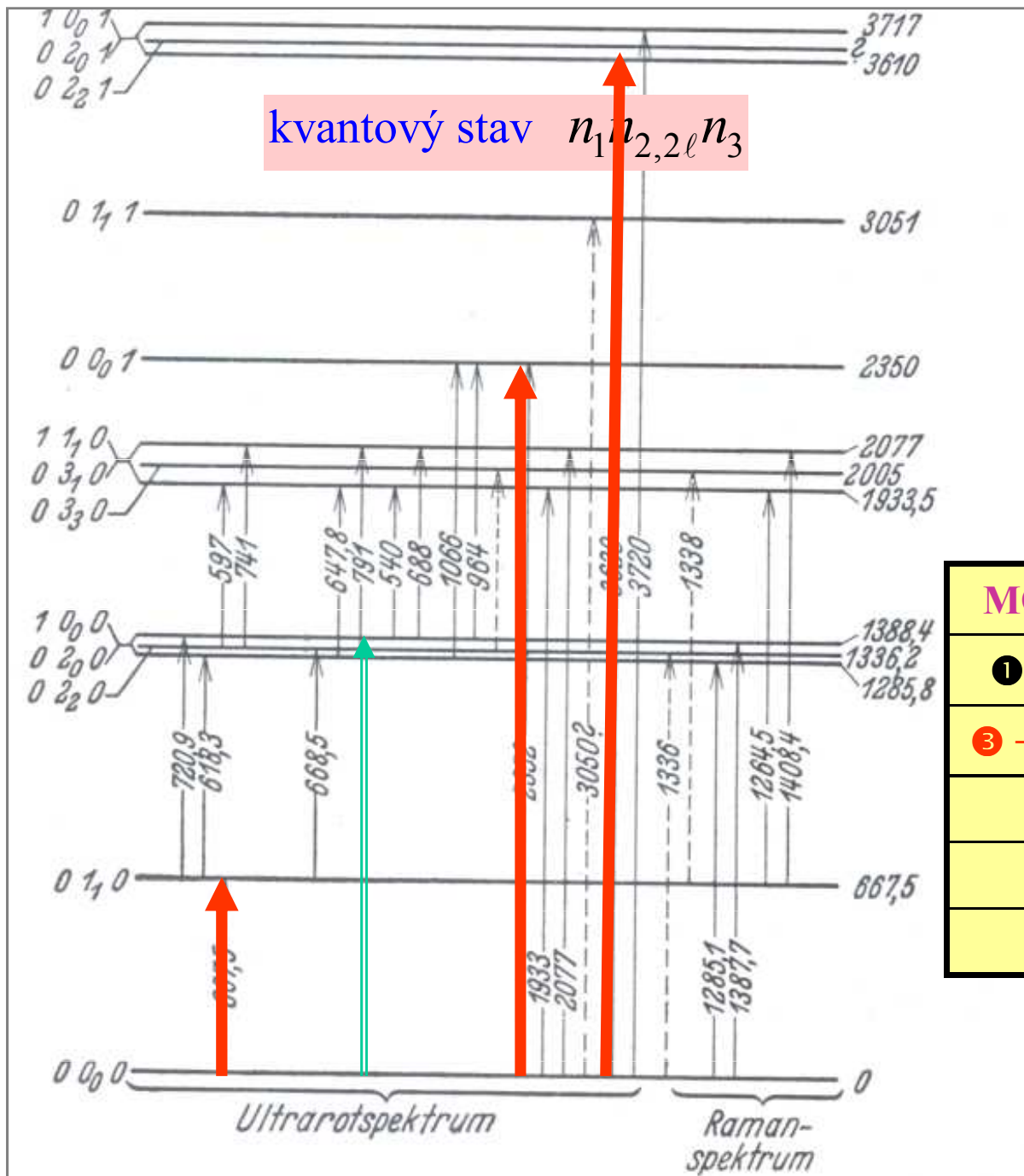
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂



TABULKA IR FREKVENCÍ

MÓDY	cm ⁻¹	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

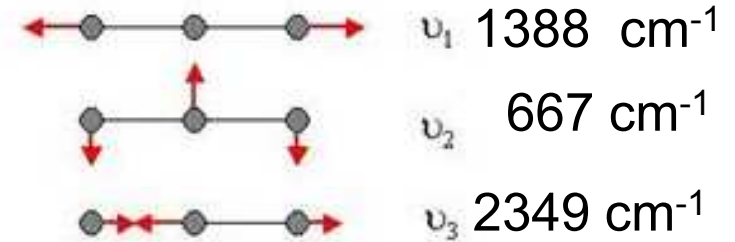
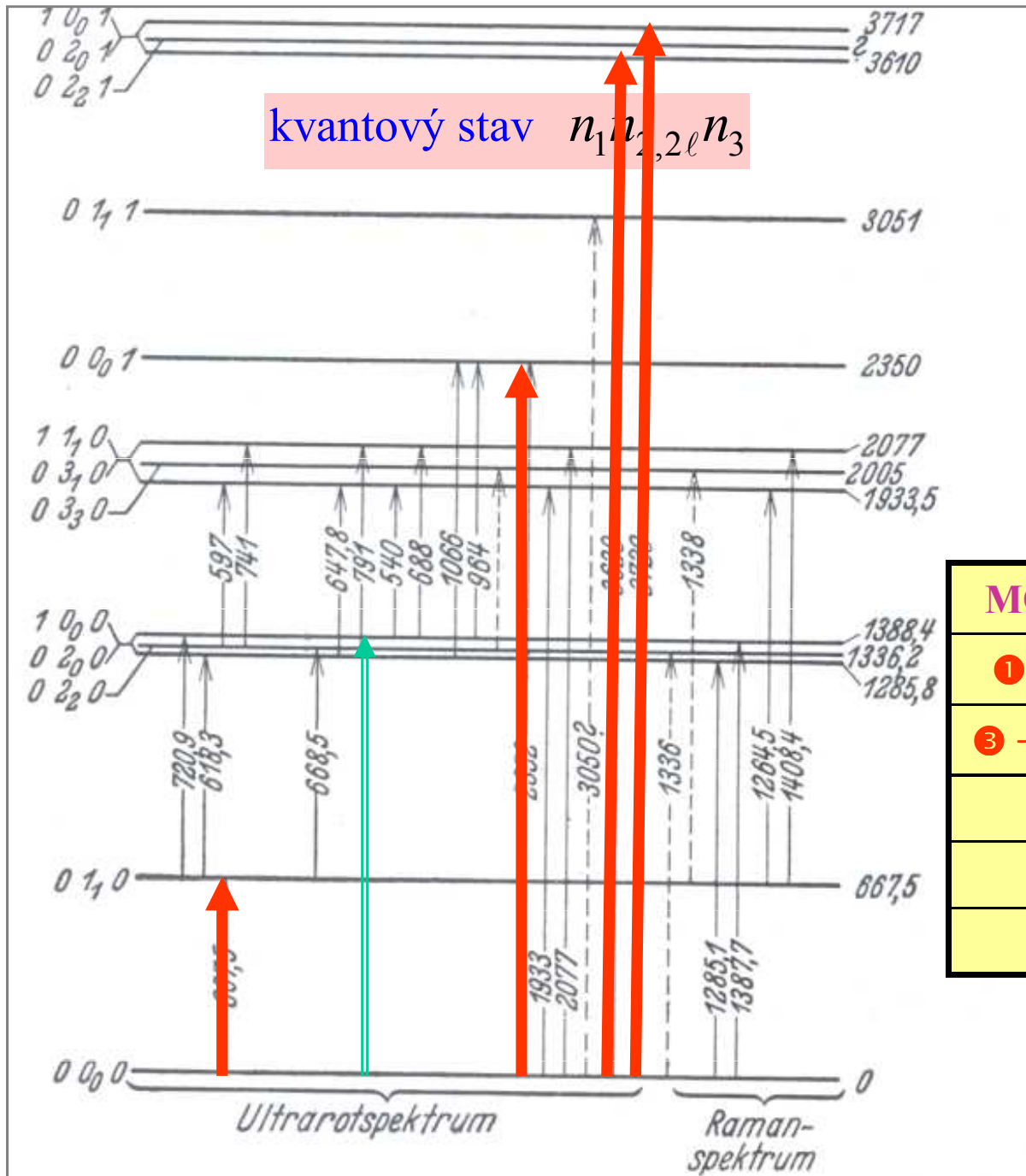
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂



TABULKA IR FREKVENCÍ

MÓDY	cm ⁻¹	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

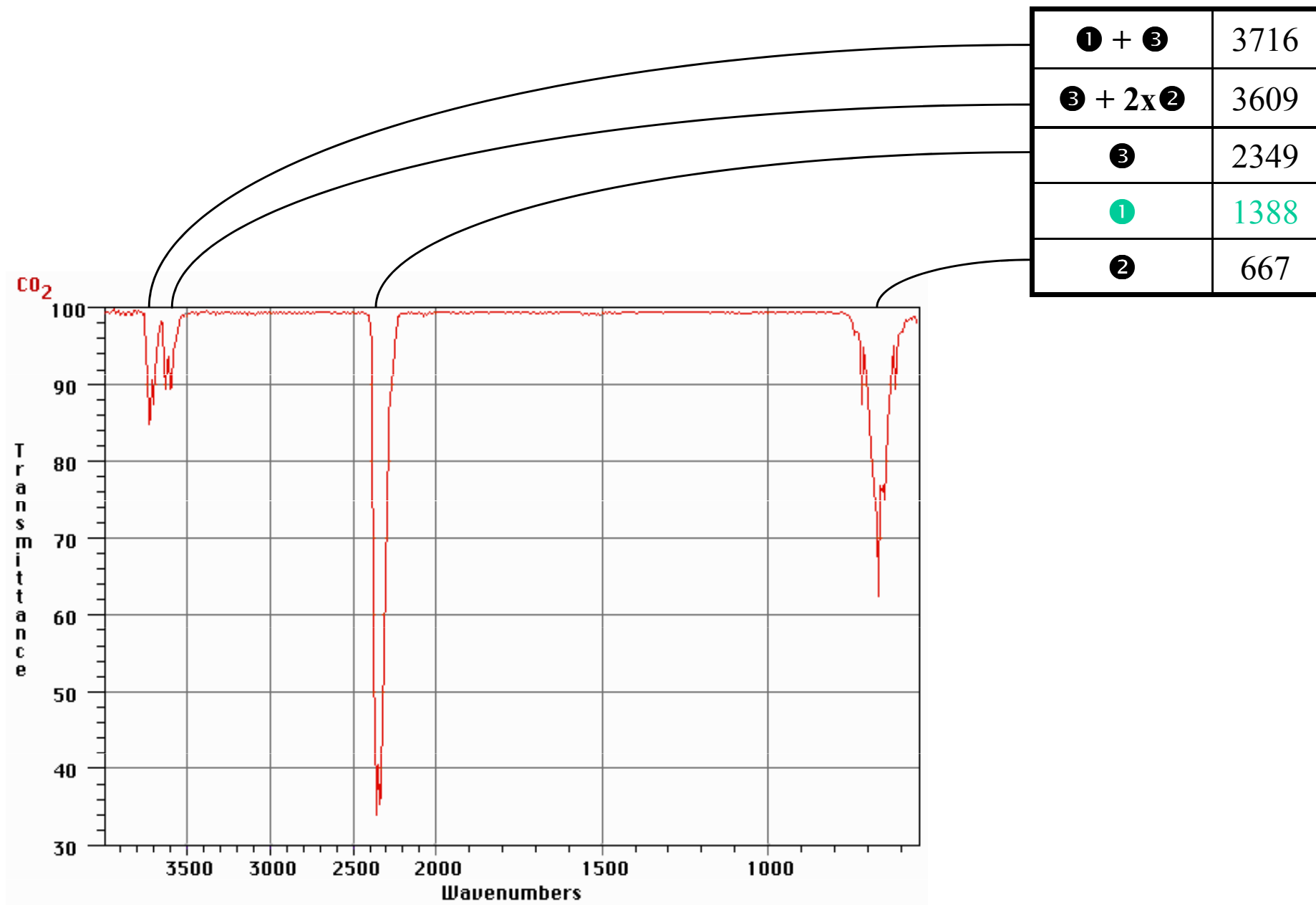
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂



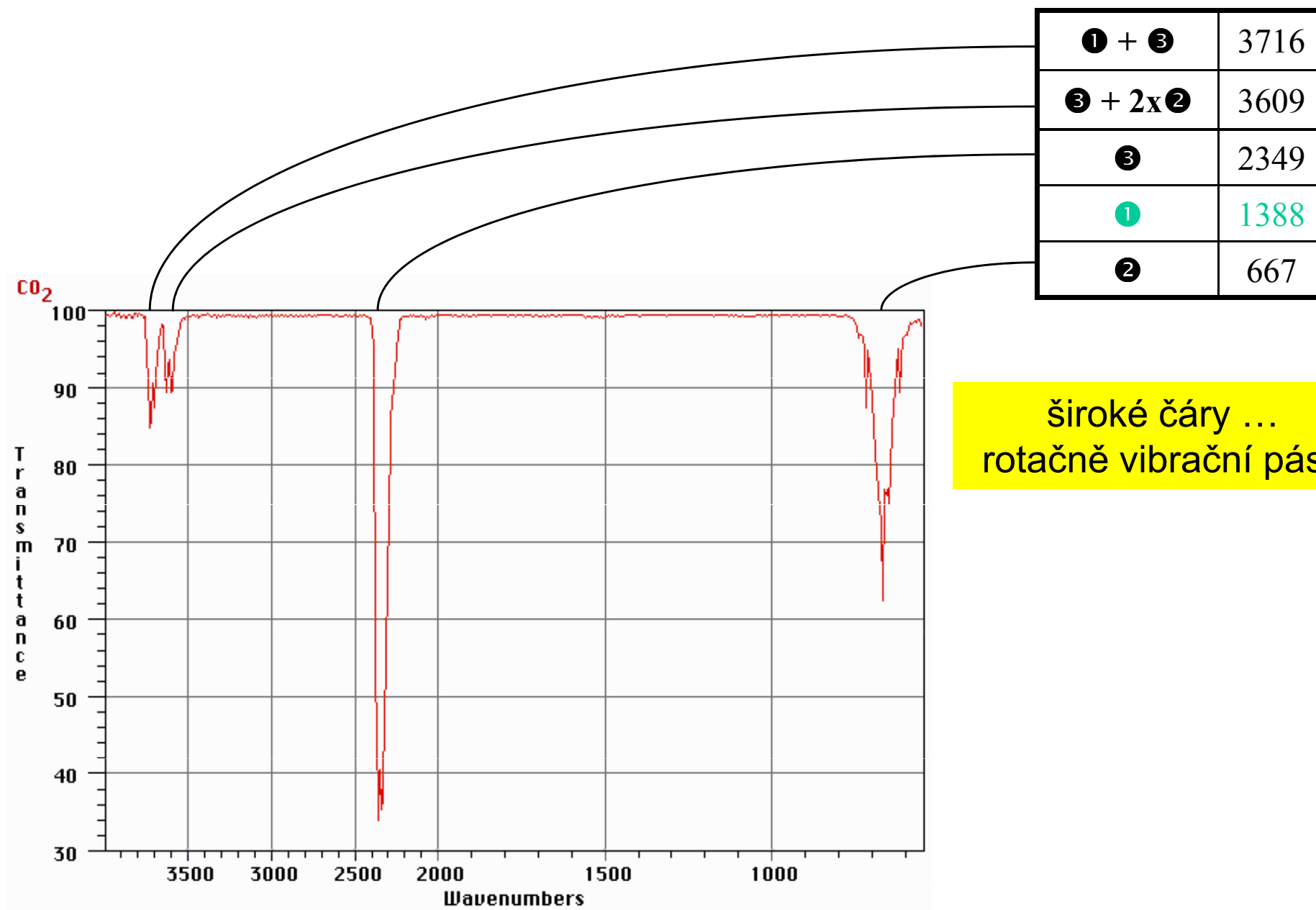
TABULKA IR FREKVENCÍ

MÓDY	cm ⁻¹	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

Sumární absorpční spektrum oxidu uhličitého CO₂



Sumární absorpční spektrum oxidu uhličitého CO₂



Další (skleníkové) molekuly

Zábavný přehled vibrací a IR spekter pro skleníkové molekuly



Globální oteplování?

Intergovernmental Panel on Climate Change



IPCC TAR

Third Assessment Report

Intergovernmental Panel on Climate Change



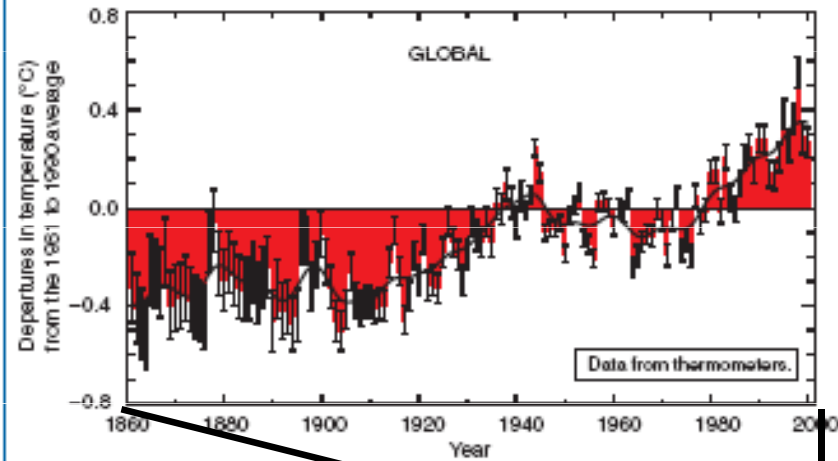
IPCC TAR

Third Assessment Report

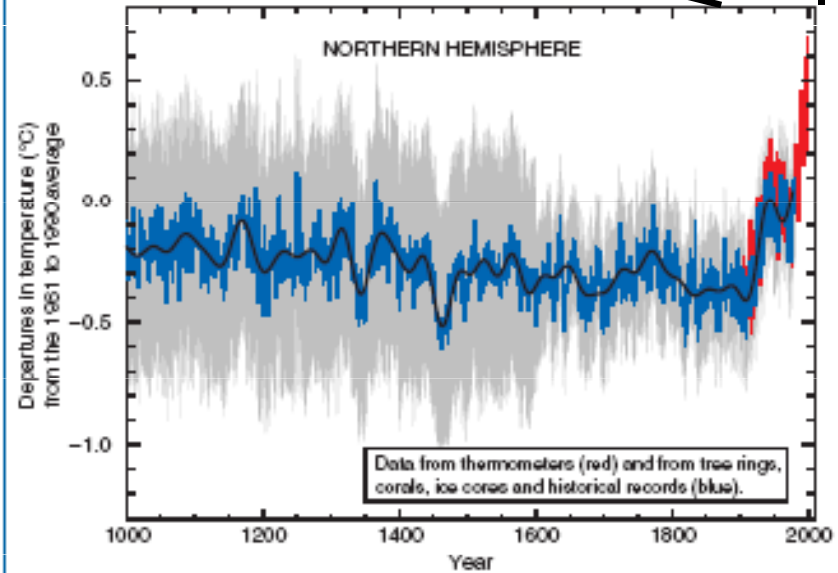
Skleníkový efekt?

Variations of the Earth's surface temperature for:

(a) the past 140 years



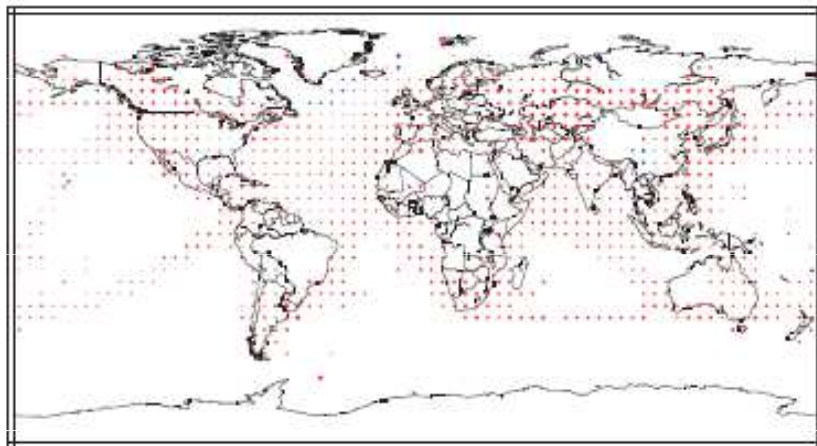
(b) the past 1,000 years



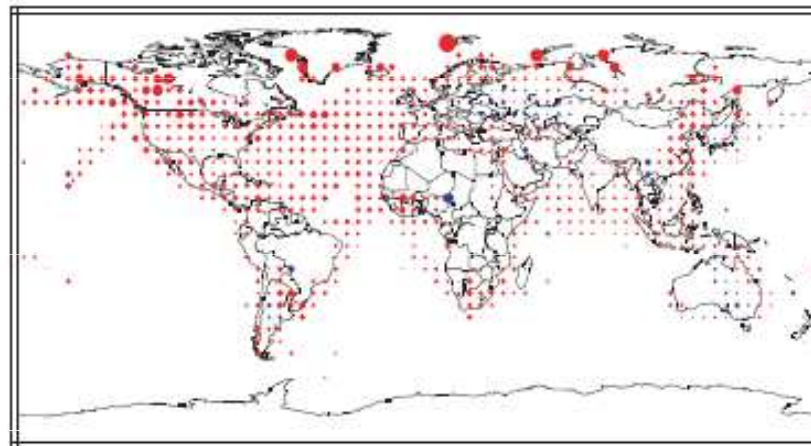
TEPLOTA SE MĚNÍ

Geografické rozložení teplotních změn

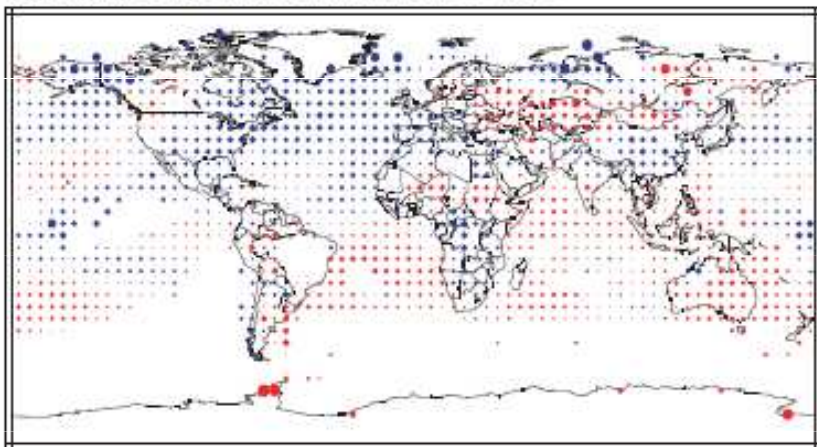
(a) Annual temperature trends, 1901 to 2000



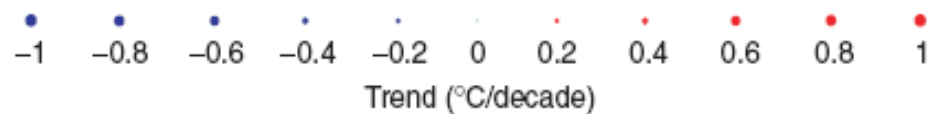
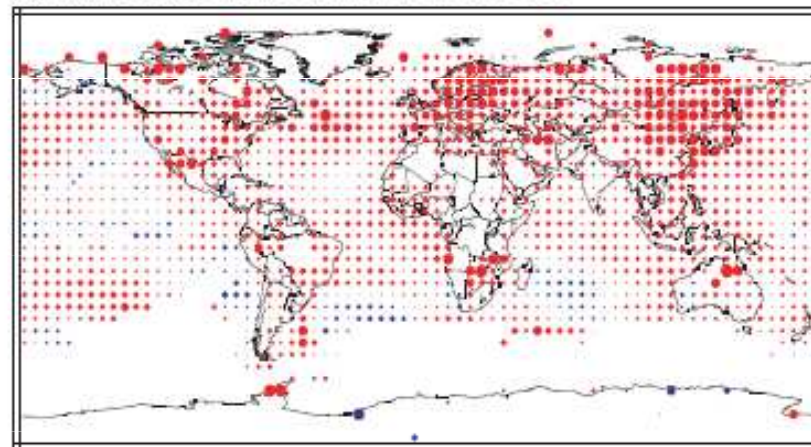
(b) Annual temperature trends, 1910 to 1945



(c) Annual temperature trends, 1946 to 1975



(d) Annual temperature trends, 1976 to 2000

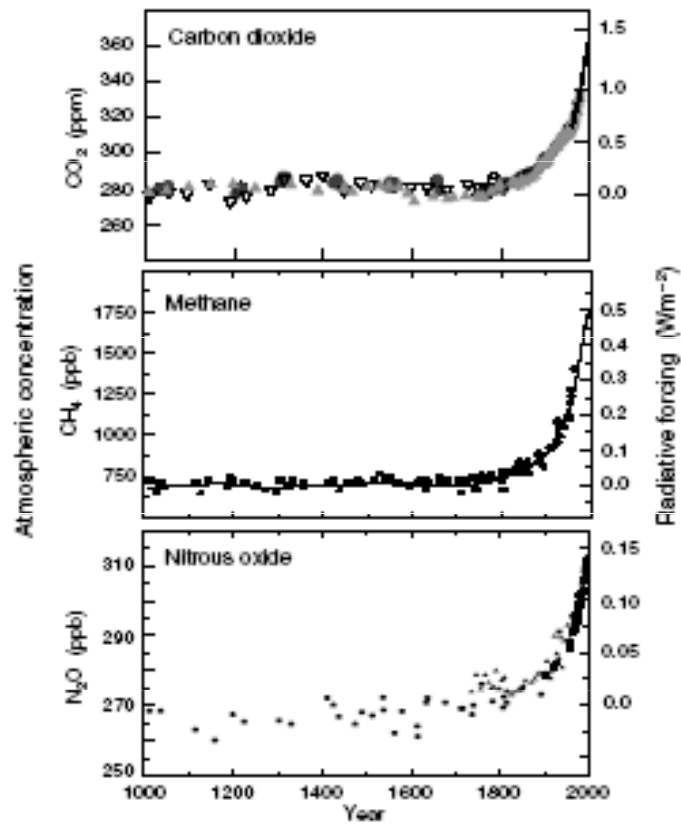


Skleníkových plynů přibývá

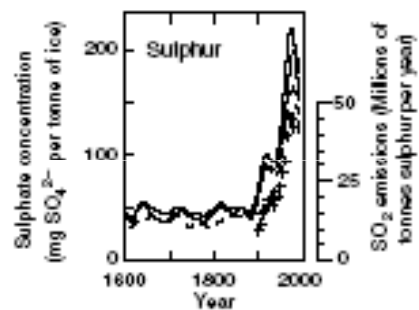
Nezávislý údaj: nárůst atmosférických koncentrací

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

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



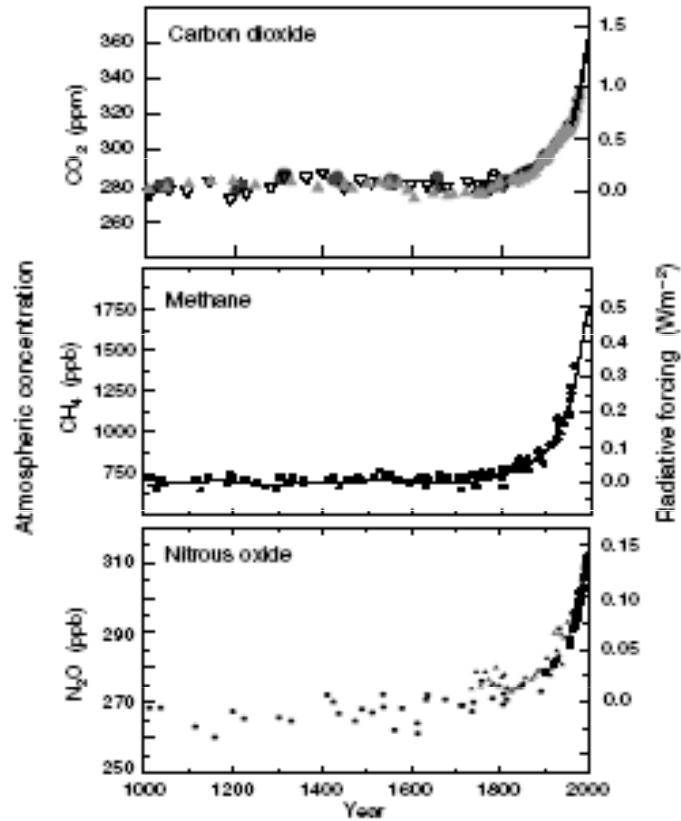
(b) Sulphate aerosols deposited in Greenland ice



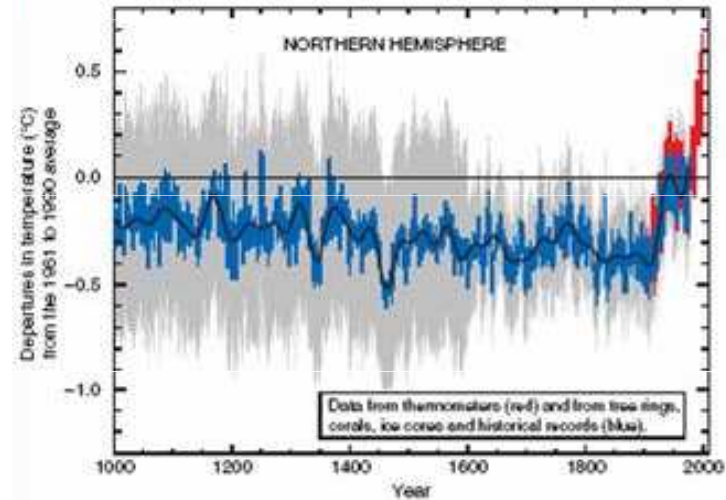
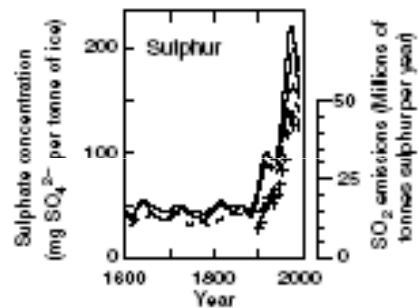
Nezávislý údaj: nárůst atmosférických koncentrací

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

Novinové články posledních týdnů

**Contribution of Working Group I to the
Fourth Assessment Report of the
Intergovernmental Panel on Climate Change**

Summary for Policymakers

Novinové články posledních týdnů

**Contribution of Working Group I to the
Fourth Assessment Report of the
Intergovernmental Panel on Climate Change**

Summary for Policymakers

Novinové články posledních týdnů

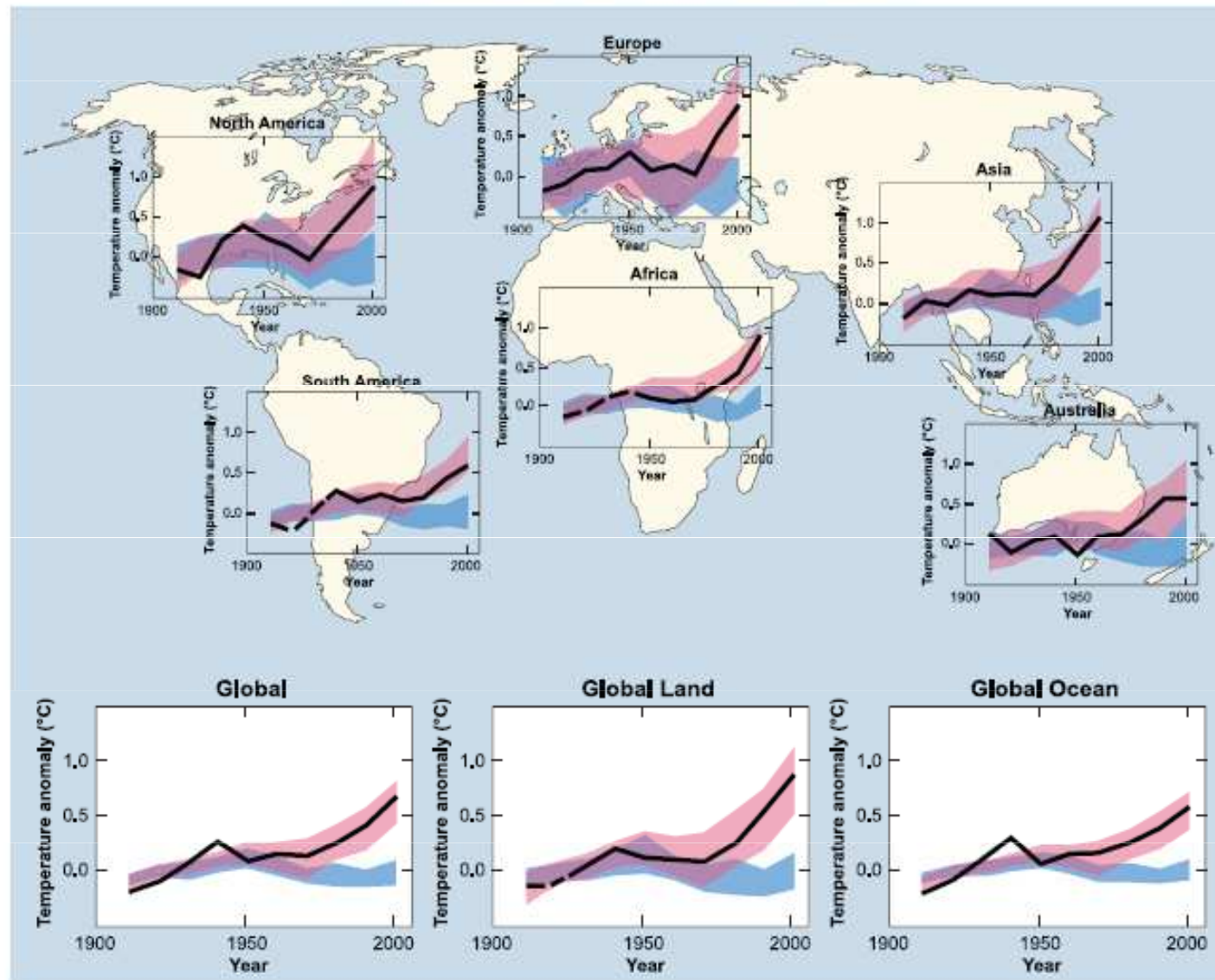
**Contribution of Working Group I to the
Fourth Assessment Report of the
Intergovernmental Panel on Climate Change**

Zatím jen

Summary for Policymakers

Nové údaje o růstu teploty+modelové výpočty

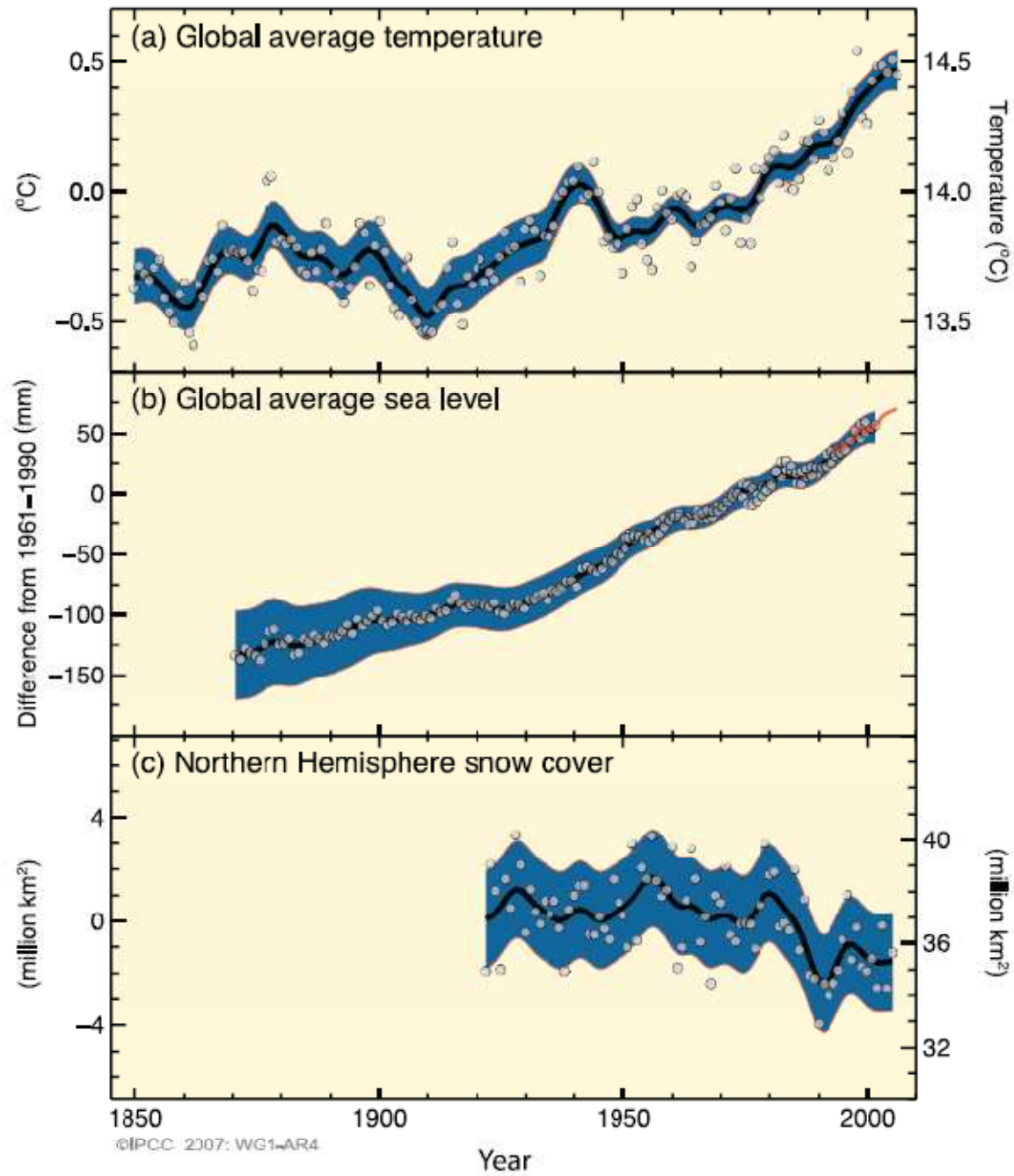
GLOBAL AND CONTINENTAL TEMPERATURE CHANGE



■ models using only natural forcings
■ models using both natural and anthropogenic forcings
— observations

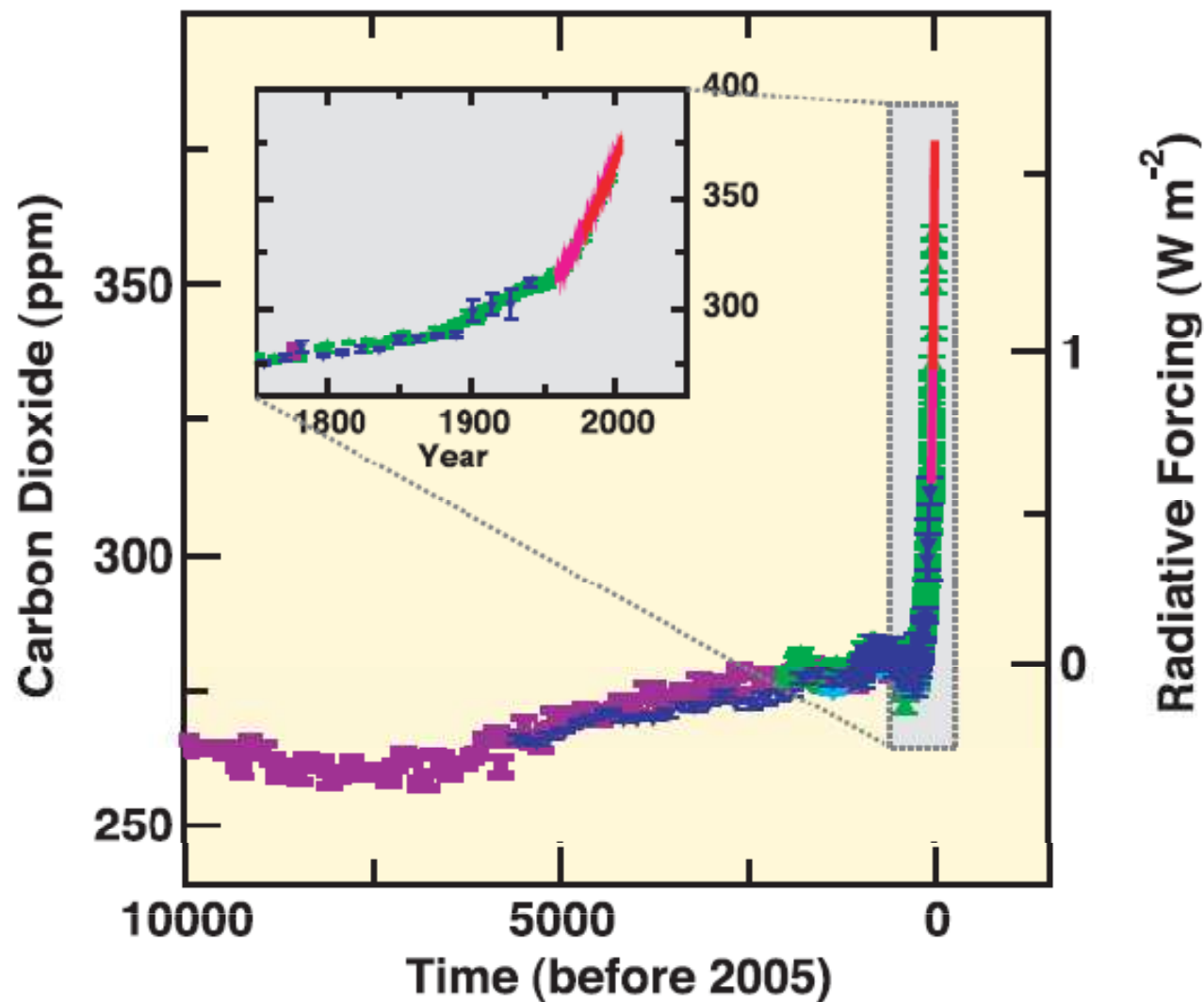
©IPCC 2007: WG1-AR4

CHANGES IN TEMPERATURE, SEA LEVEL AND NORTHERN HEMISPHERE SNOW COVER

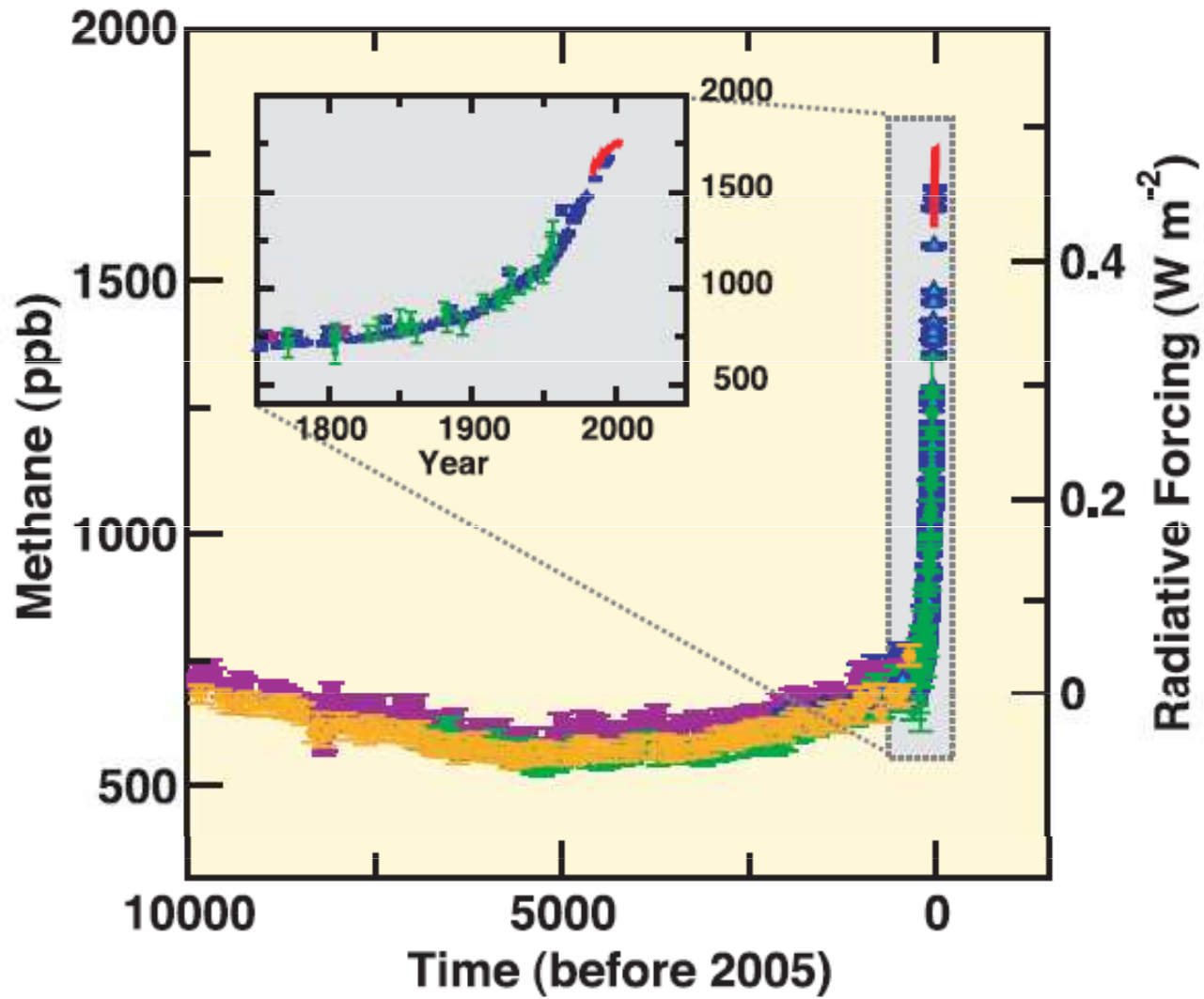


Vývoj koncentrace skleníkových plynů: CO₂

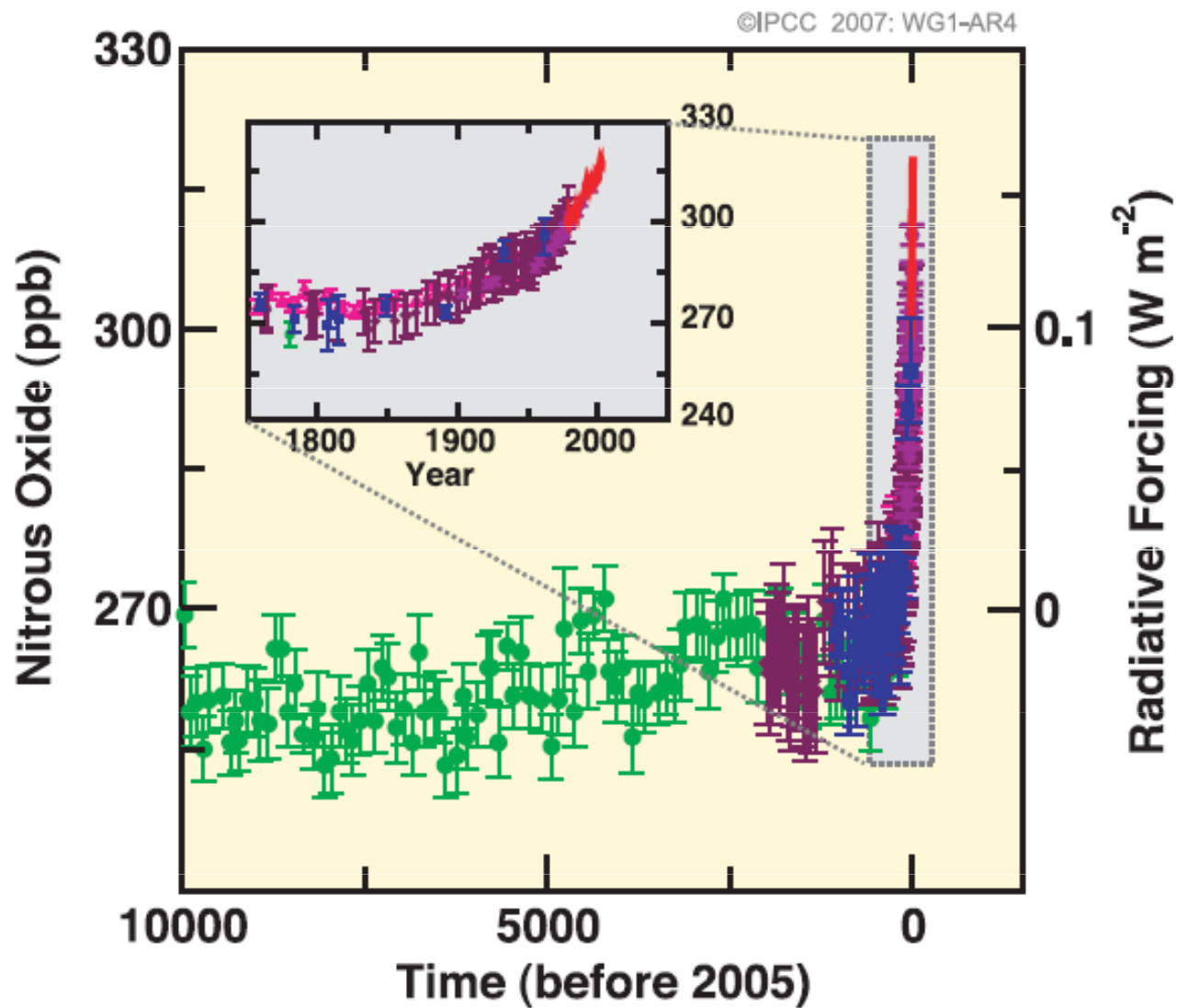
CHANGES IN GREENHOUSE GASES FROM ICE CORE AND MODERN DATA AND MODERN DATA



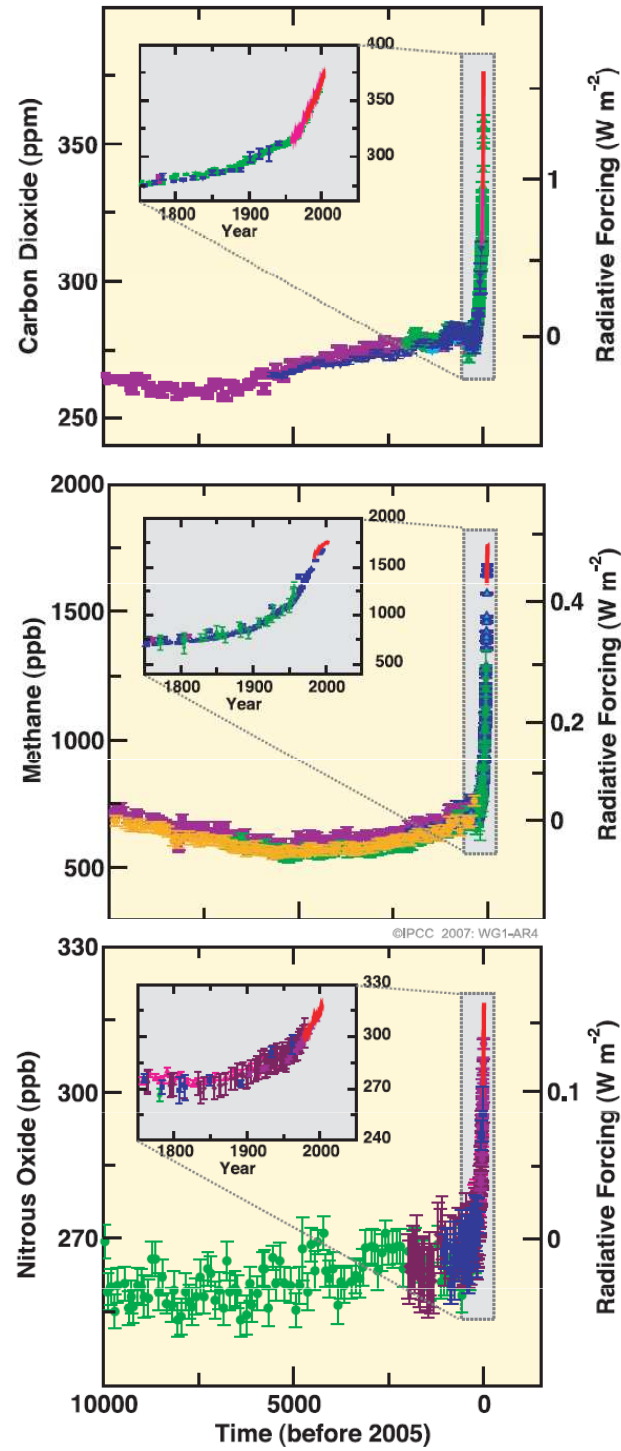
Vývoj koncentrace skleníkových plynů: CH₄



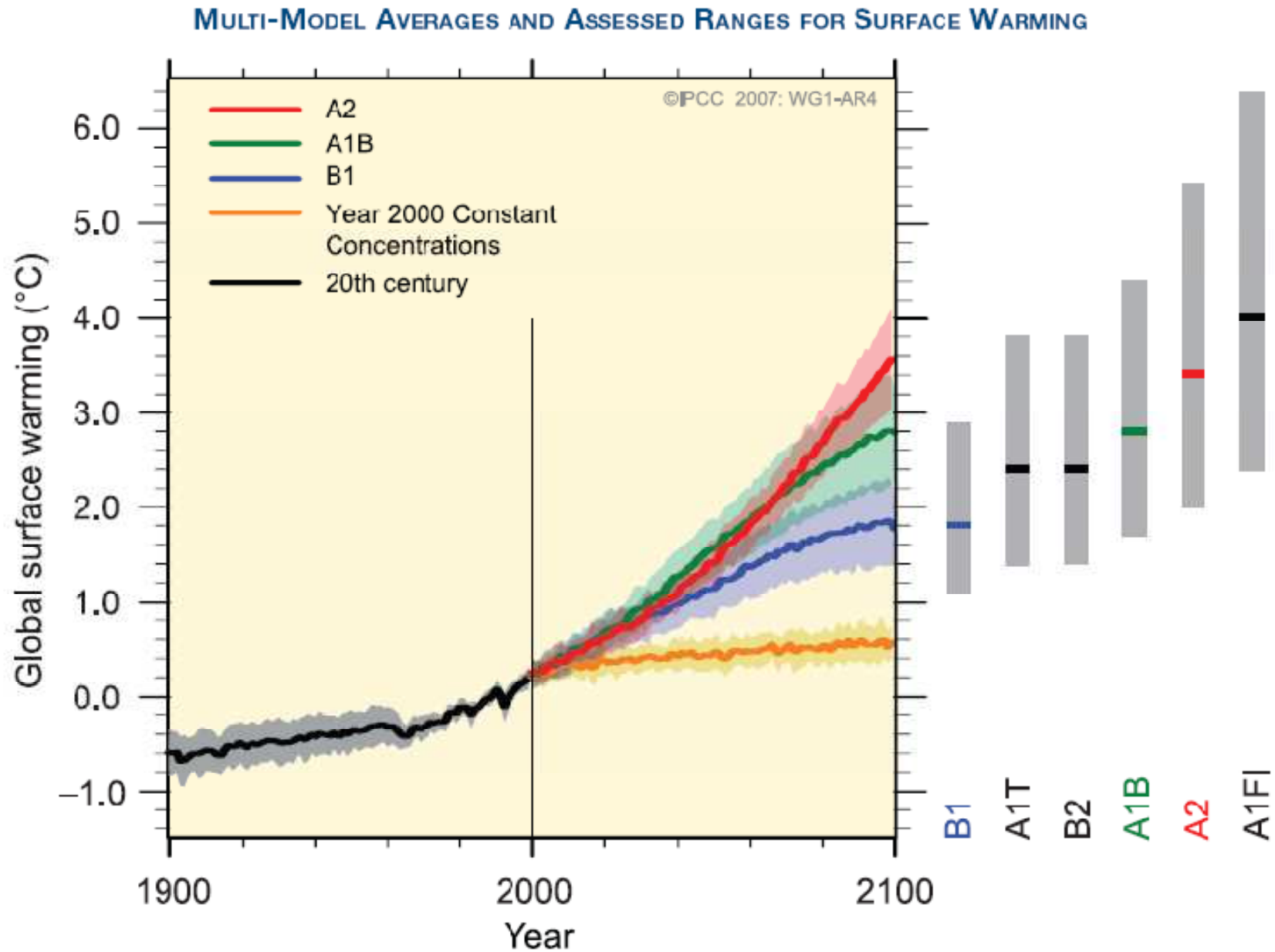
Vývoj koncentrace skleníkových plynů: N₂O



CHANGES IN GREENHOUSE GASES FROM ICE CORE AND MODERN DATA



Pesimistický výhled do budoucnosti



THE EMISSION SCENARIOS OF THE IPCC SPECIAL REPORT ON EMISSION SCENARIOS (SRES)¹⁷

A1. The A1 storyline and scenario family describes a future world of very rapid economic growth, global population that peaks in mid-century and declines thereafter, and the rapid introduction of new and more efficient technologies. Major underlying themes are convergence among regions, capacity building and increased cultural and social interactions, with a substantial reduction in regional differences in per capita income. The A1 scenario family develops into three groups that describe alternative directions of technological change in the energy system. The three A1 groups are distinguished by their technological emphasis: fossil-intensive (A1FI), non-fossil energy sources (A1T) or a balance across all sources (A1B) (where balanced is defined as not relying too heavily on one particular energy source, on the assumption that similar improvement rates apply to all energy supply and end use technologies).

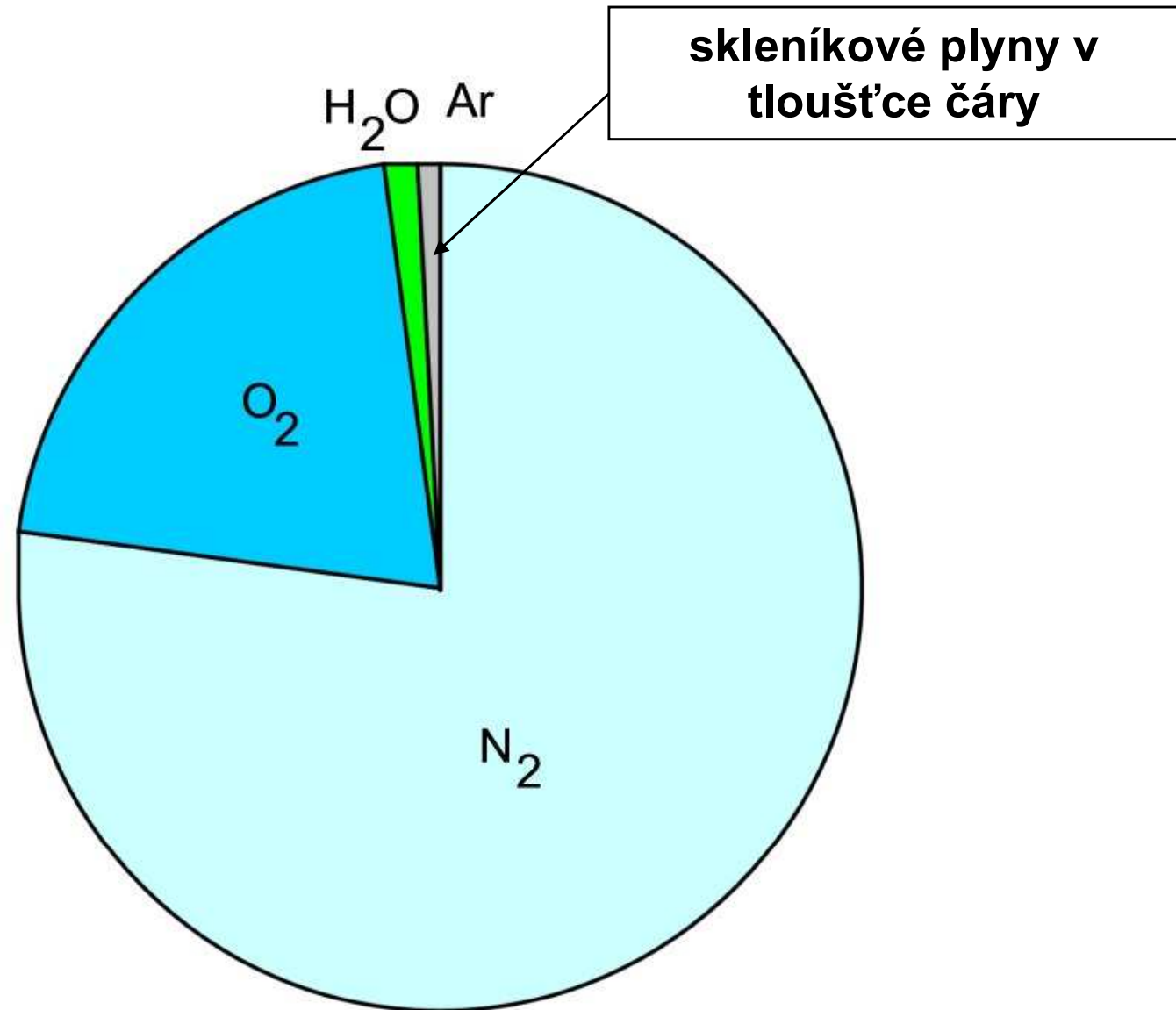
A2. The A2 storyline and scenario family describes a very heterogeneous world. The underlying theme is self-reliance and preservation of local identities. Fertility patterns across regions converge very slowly, which results in continuously increasing population. Economic development is primarily regionally oriented and per capita economic growth and technological change more fragmented and slower than other storylines.

B1. The B1 storyline and scenario family describes a convergent world with the same global population, that peaks in mid-century and declines thereafter, as in the A1 storyline, but with rapid change in economic structures toward a service and information economy, with reductions in material intensity and the introduction of clean and resource-efficient technologies. The emphasis is on global solutions to economic, social and environmental sustainability, including improved equity, but without additional climate initiatives.

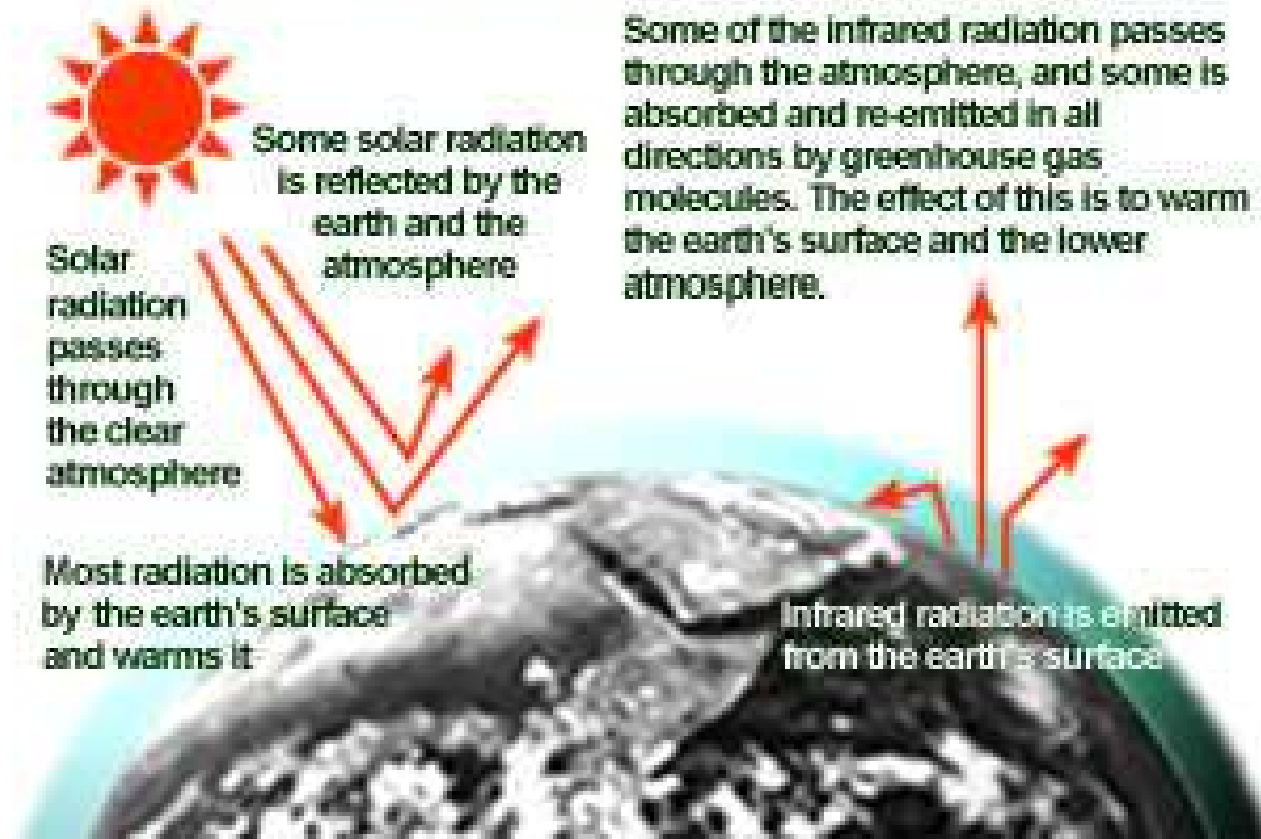
B2. The B2 storyline and scenario family describes a world in which the emphasis is on local solutions to economic, social and environmental sustainability. It is a world with continuously increasing global population, at a rate lower than A2, intermediate levels of economic development, and less rapid and more diverse technological change than in the B1 and A1 storylines. While the scenario is also oriented towards environmental protection and social equity, it focuses on local and regional levels.

Skleníkový efekt

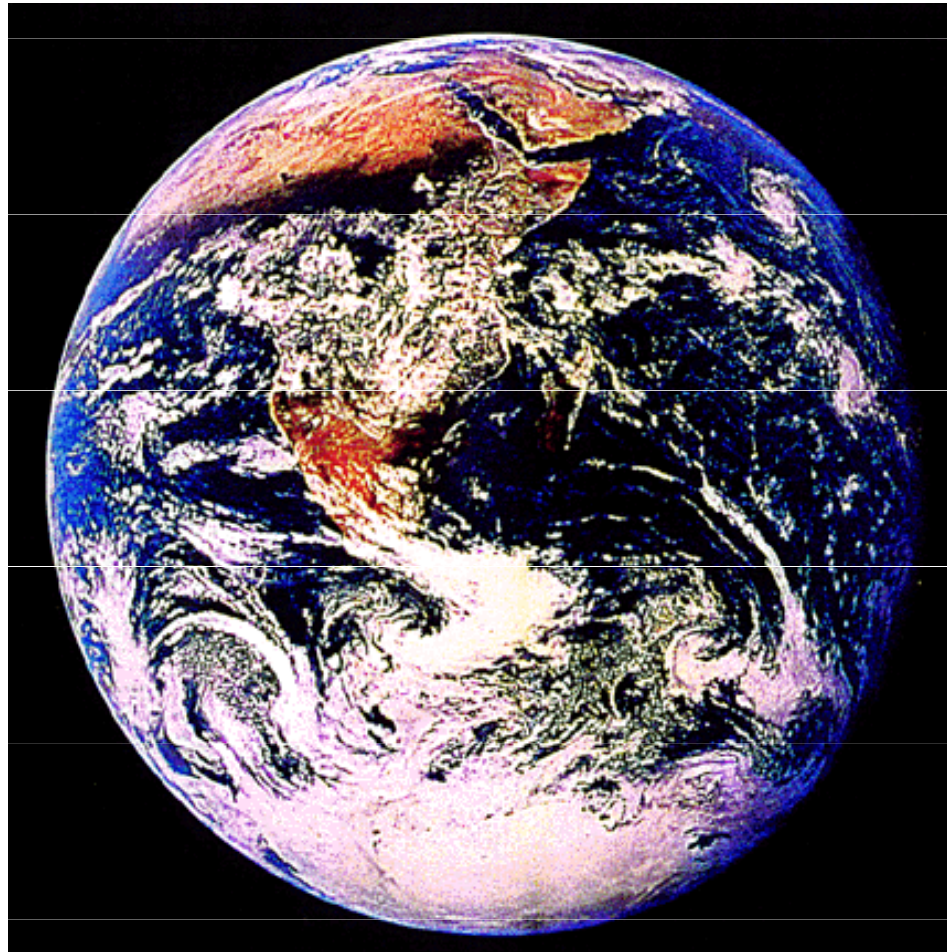
Atmosféra Země



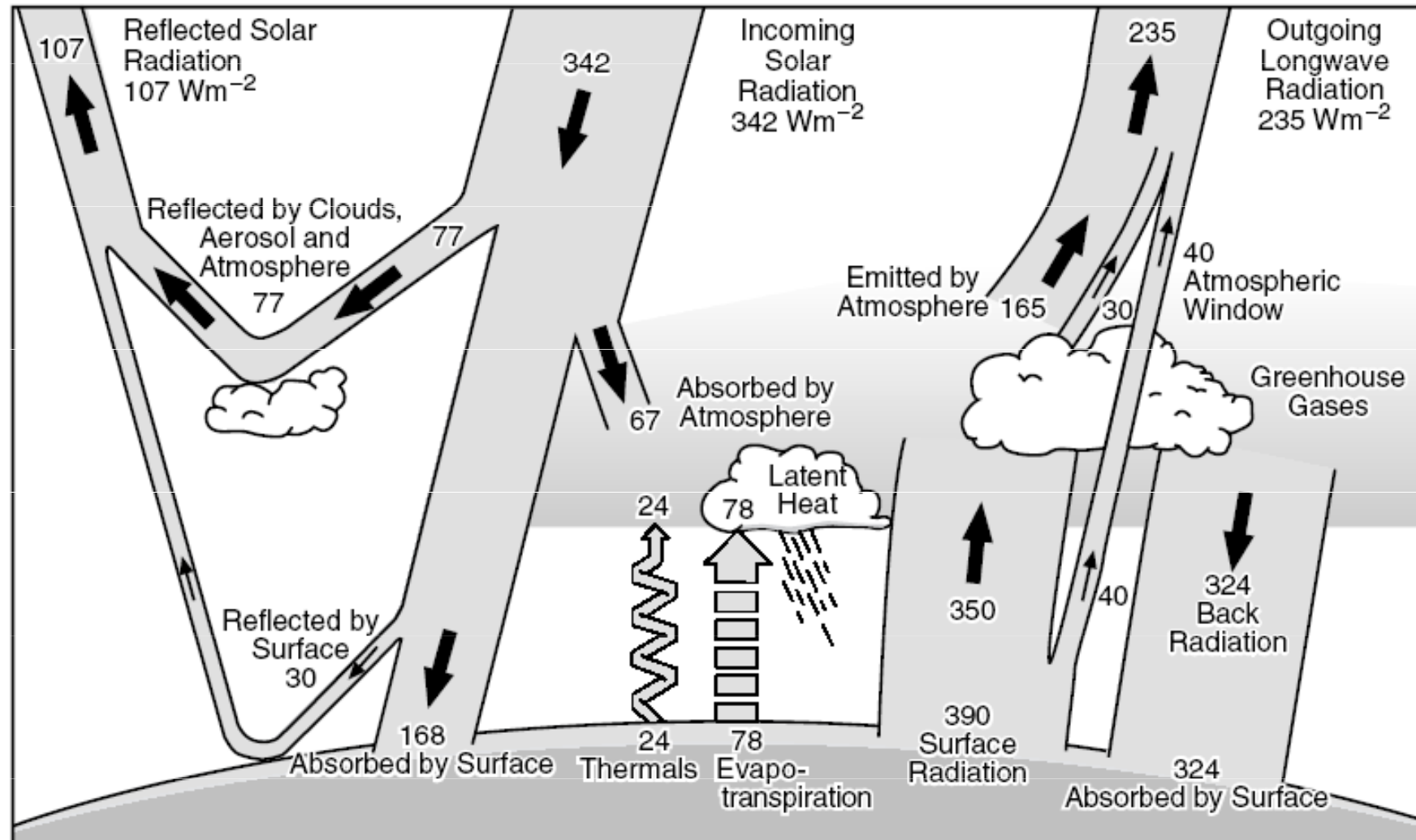
The Greenhouse Effect



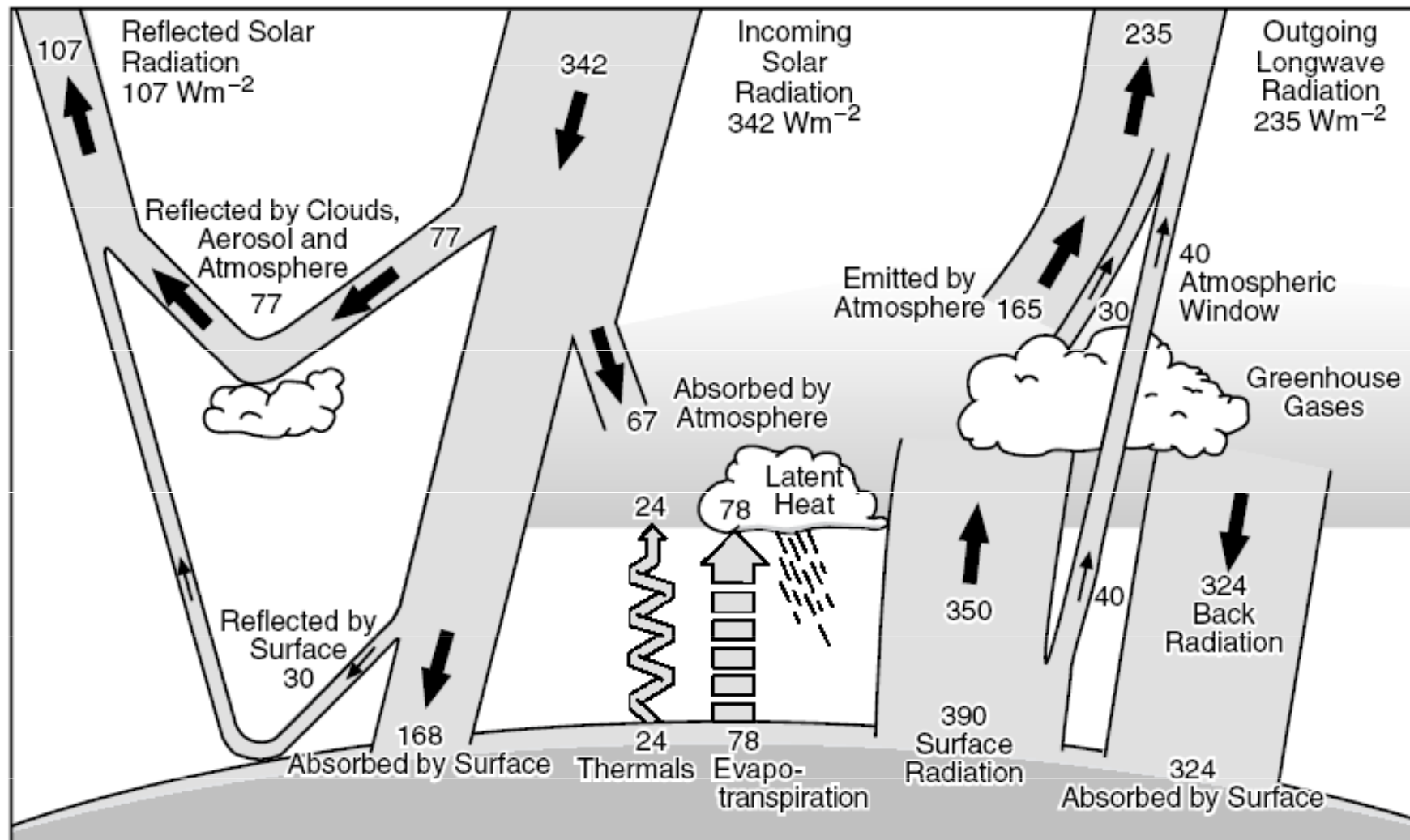
Albedo Země z Vesmíru je asi 30%



Podrobnosti tepelné rovnováhy Země

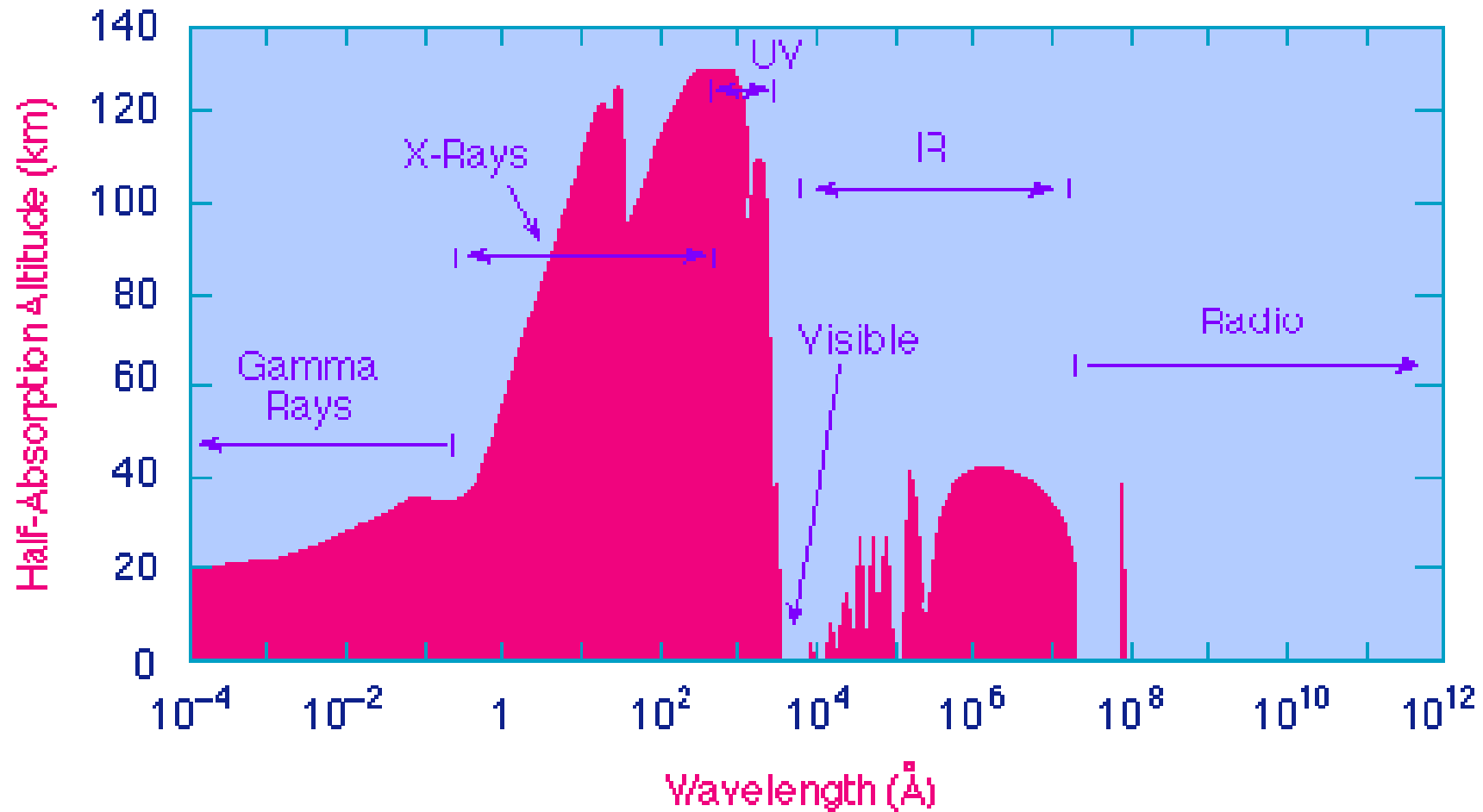


Podrobnosti tepelné rovnováhy Země

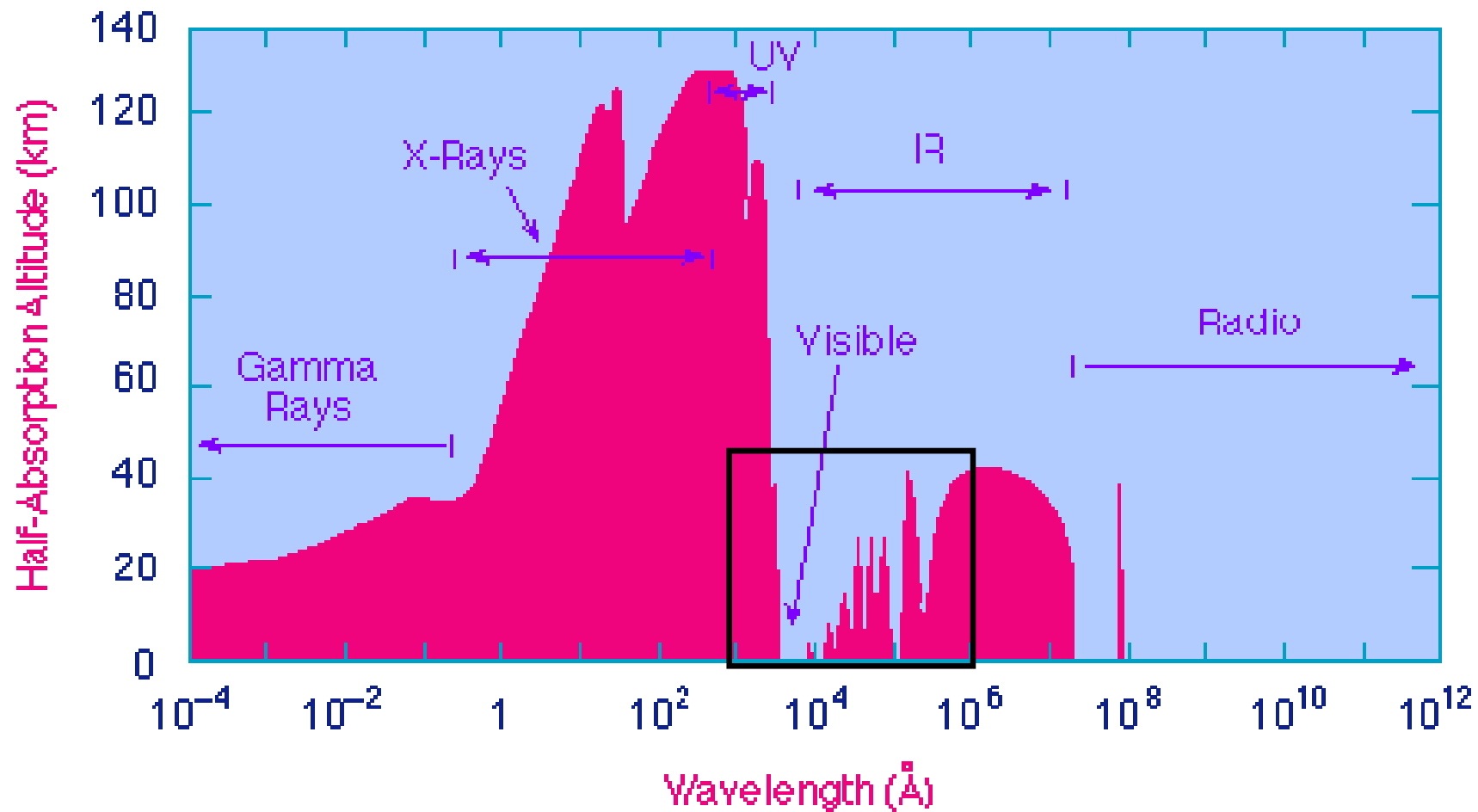


$342 \times 4 = 1368 \text{ W/m}^2$ Solární konstanta

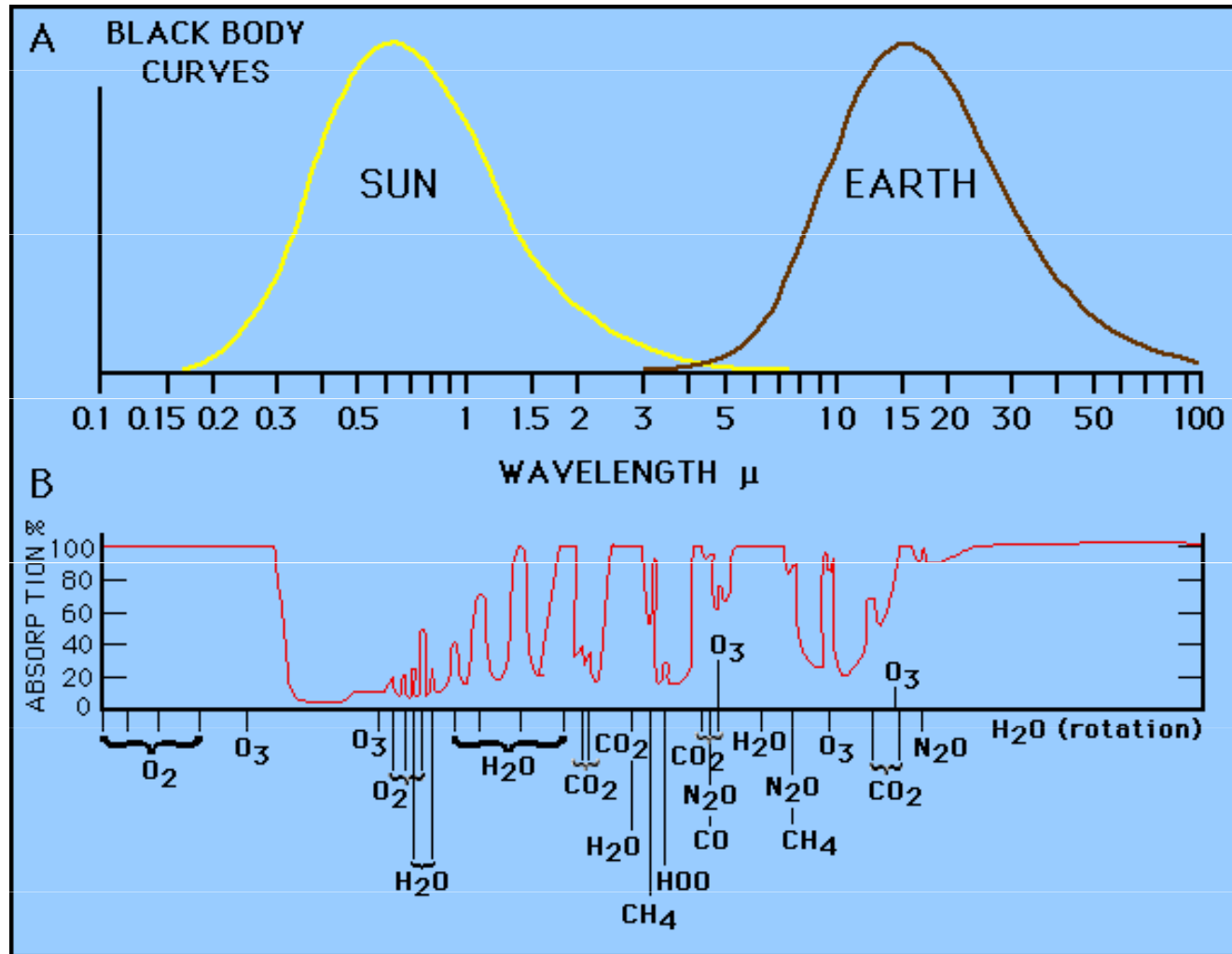
Okna průhlednosti v zemské atmosféře: podle příručky



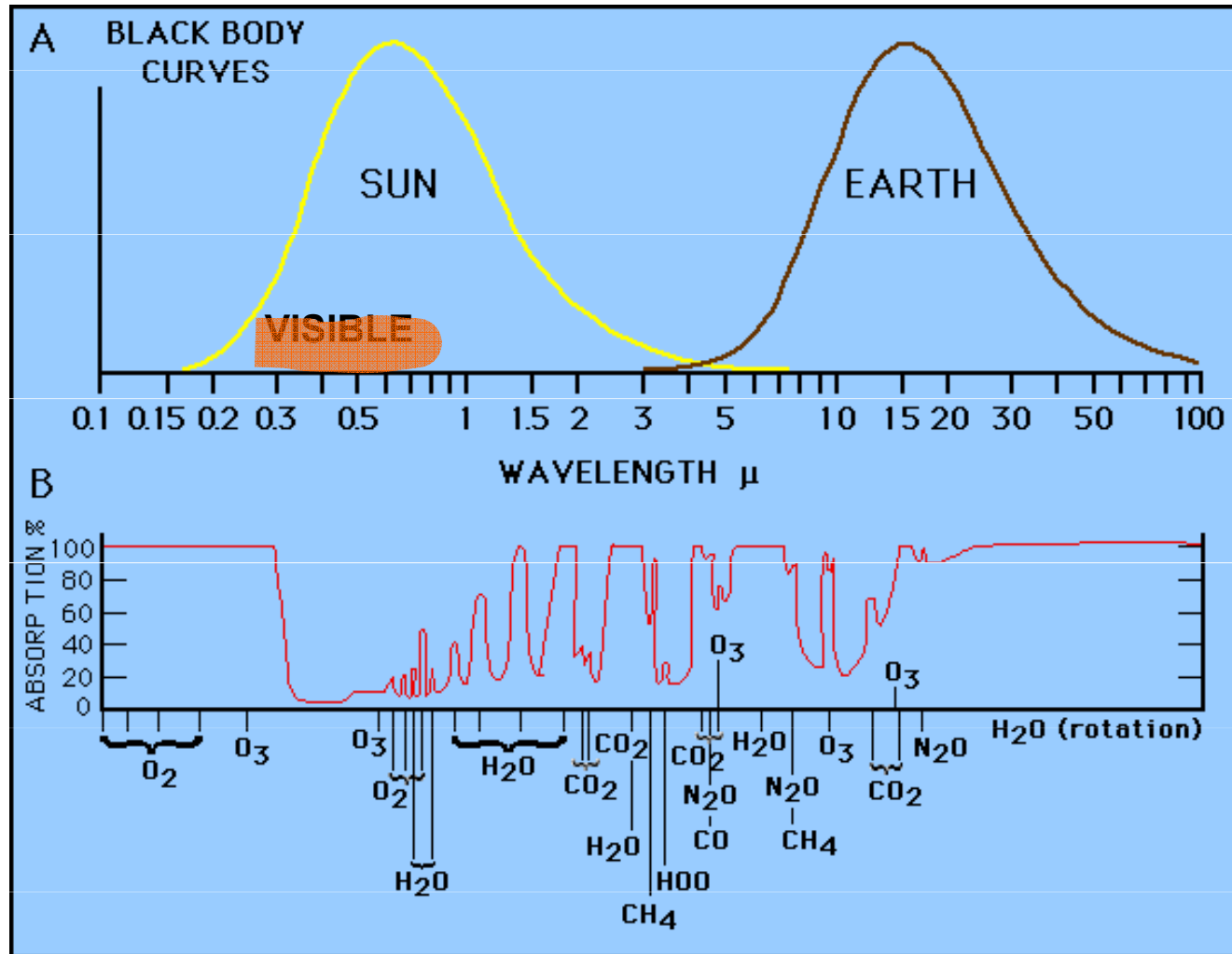
Okna průhlednosti v zemské atmosféře: podle příručky



Souvislost se skleníkovým efektem

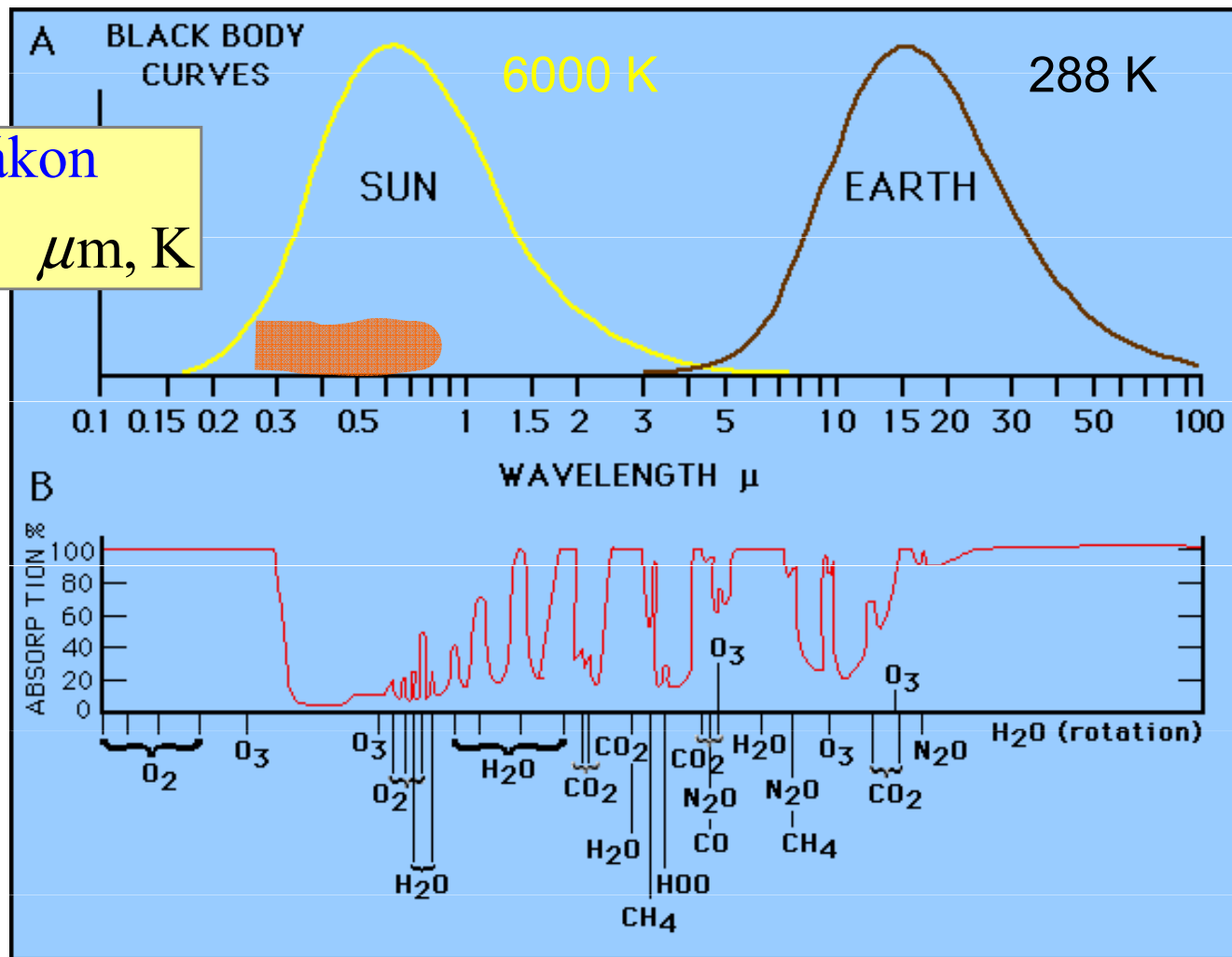


Souvislost se skleníkovým efektem



Souvislost se skleníkovým efektem

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



Skleníkových plynů je bezpočet

Carbon dioxide

CO₂



— ppm

120

1

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

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

$$GWP = \frac{\int_0^n a_i c_i dt}{\int_0^n a_{CO_2} c_{CO_2} dt}$$

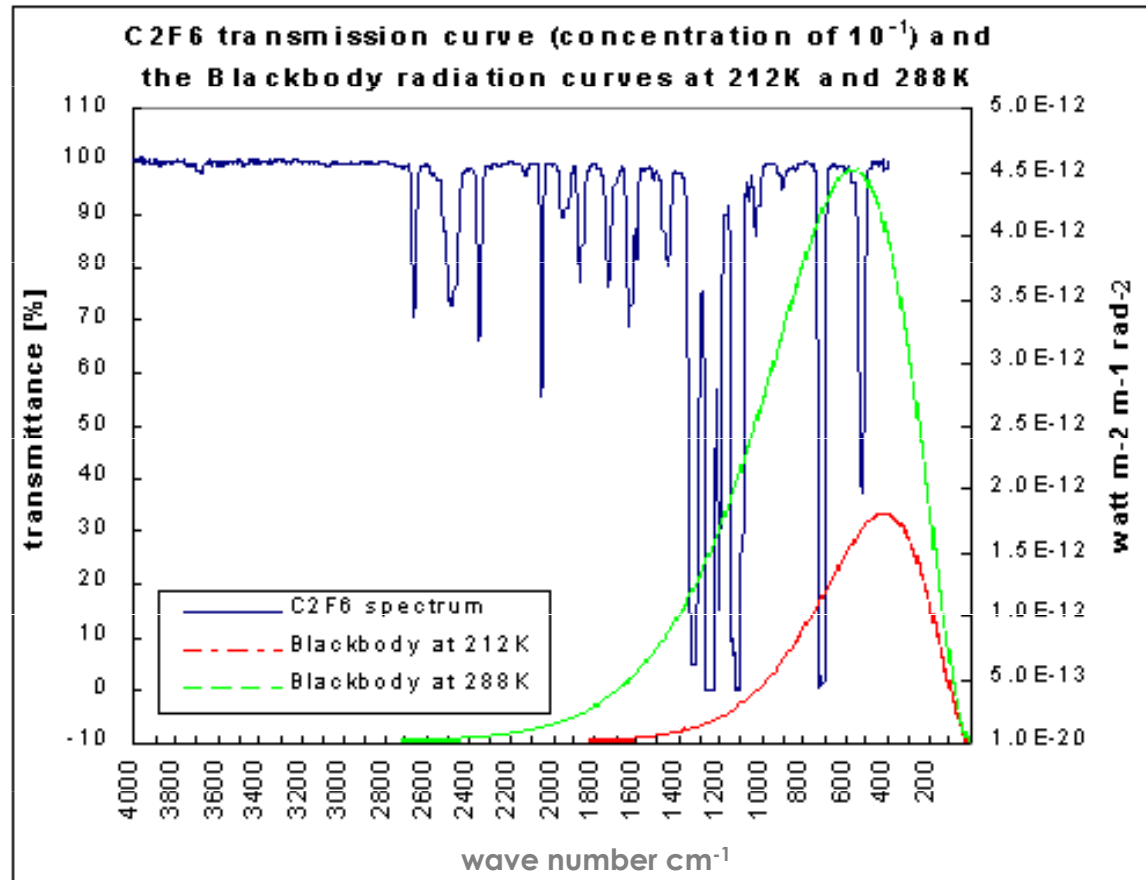
Global Warming Potential

c_i pravděpodobnost přežití molekuly n let

a_i účinek jedné molekuly

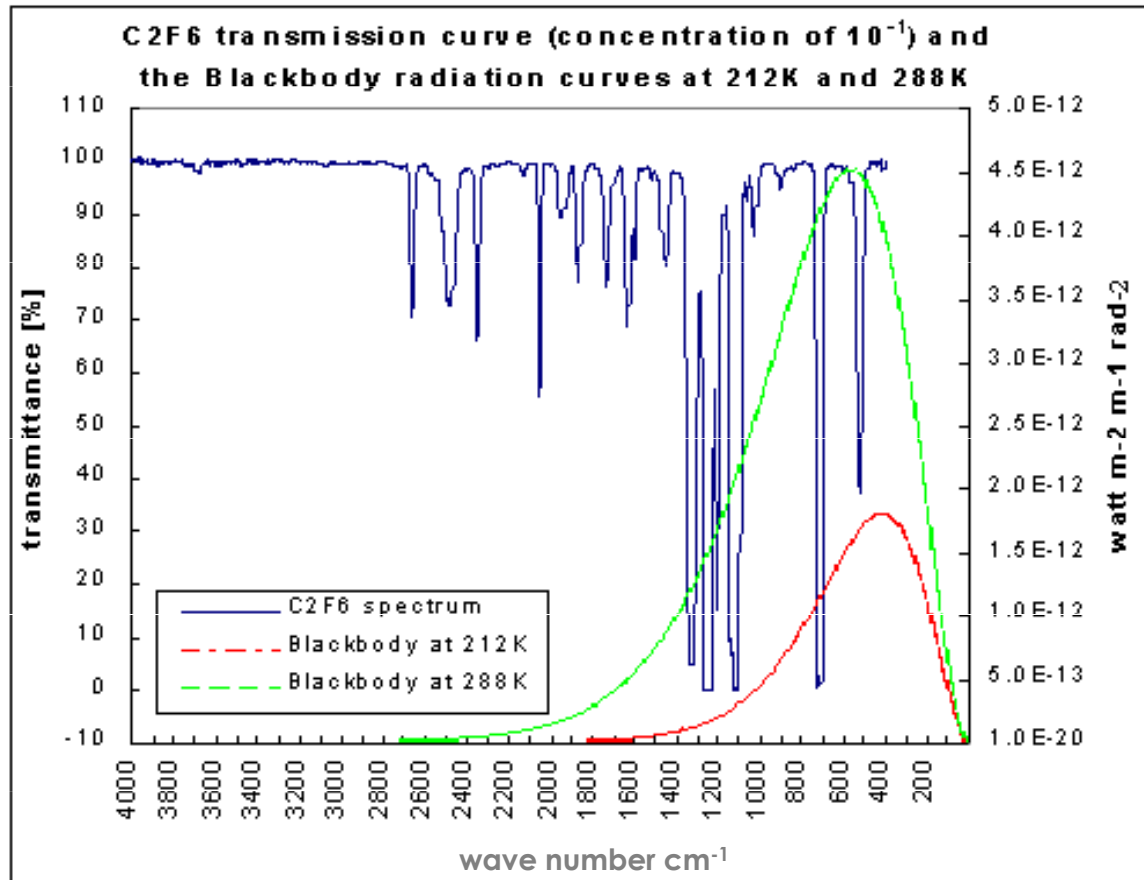
n zvolený počet let, typicky ... 100

Účinek freonu C_2F_6



záleží na teplotě
povrchu Země

Účinek freonu C_2F_6

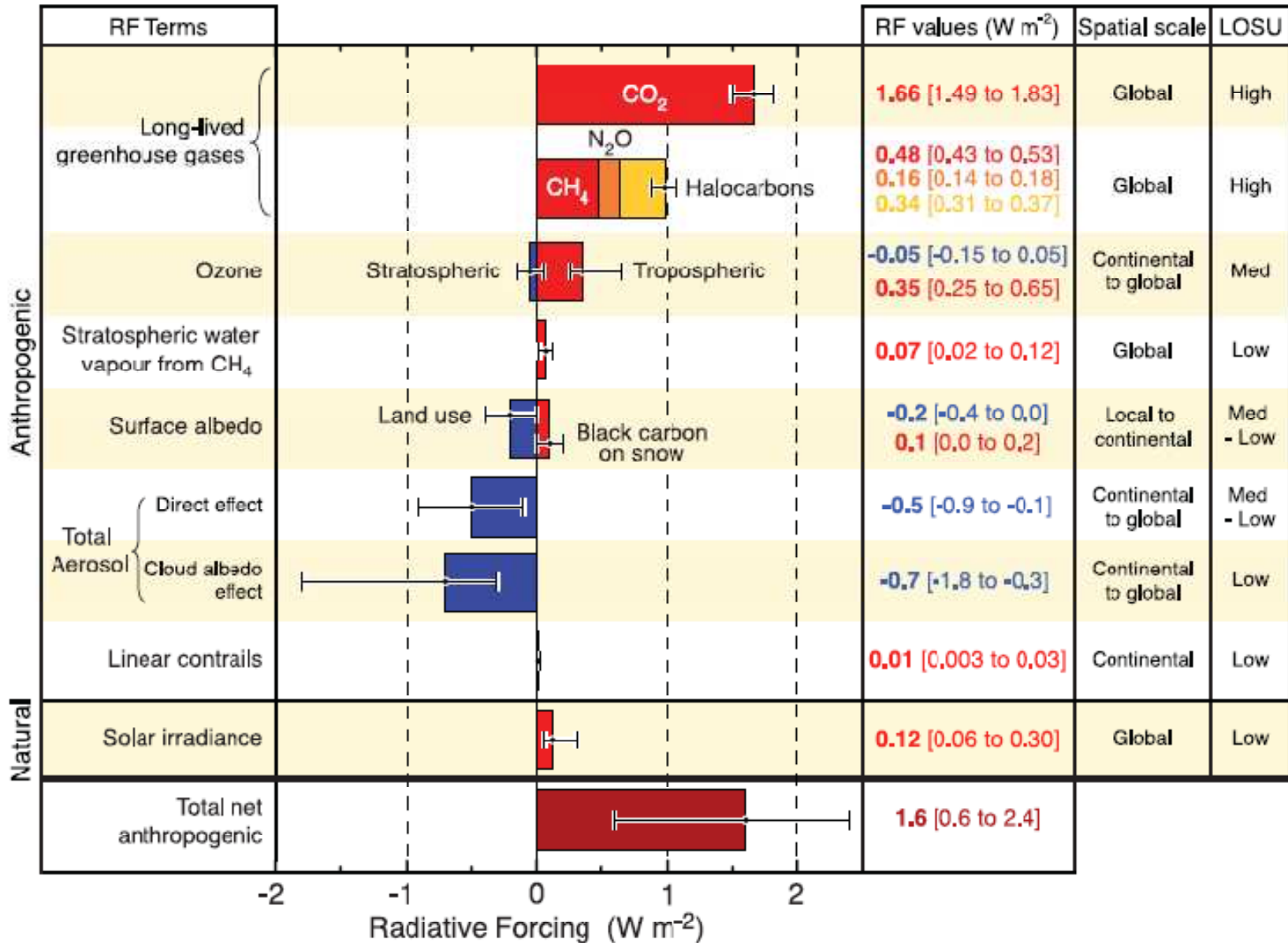


záleží na teplotě
povrchu Země

288 K \leftrightarrow 15° C
212 K \leftrightarrow -51° C

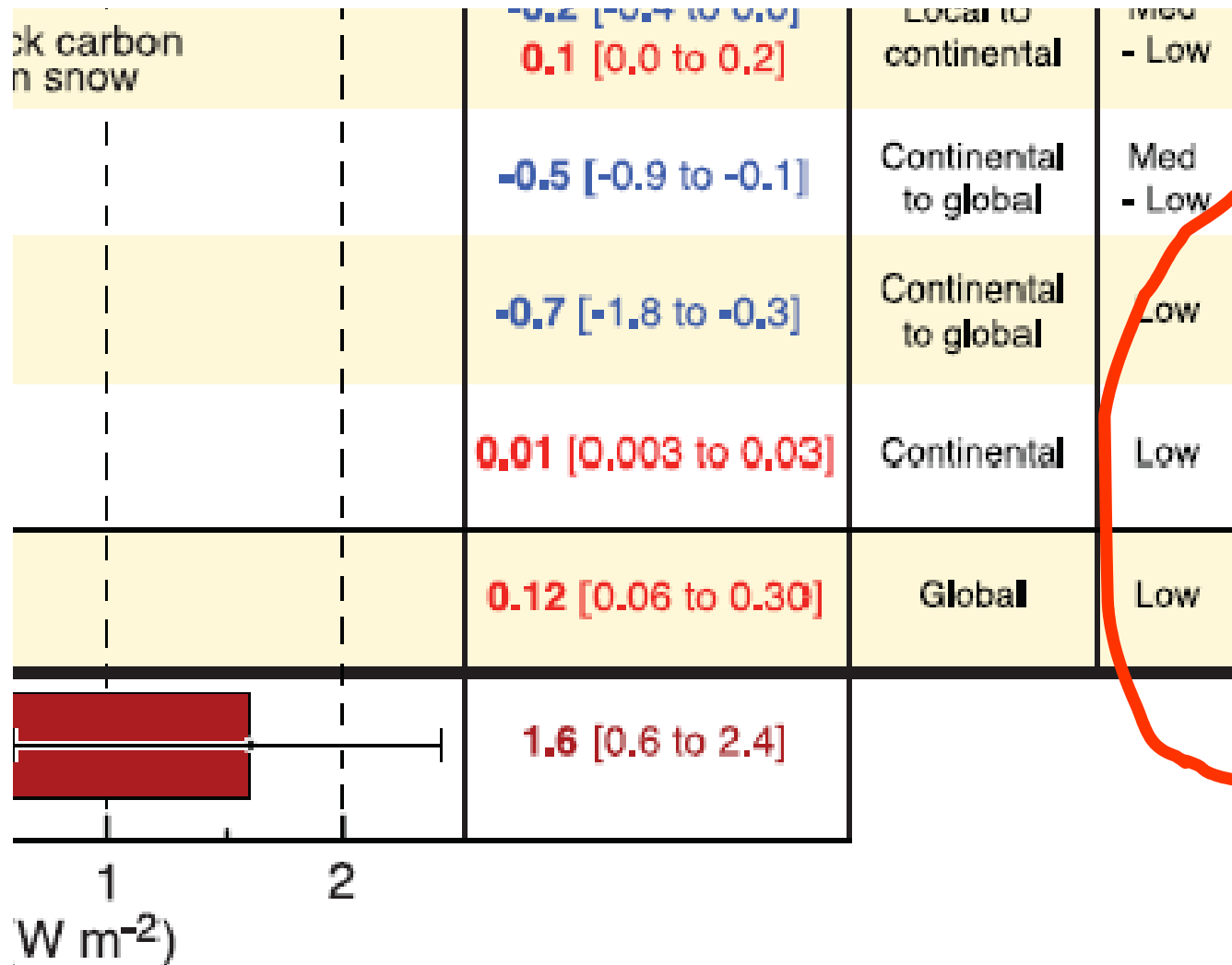
Souhrn jednotlivých příspěvků k zářivé rovnováze

RADIATIVE FORCING COMPONENTS



©IPCC 2007: WG1-AR4

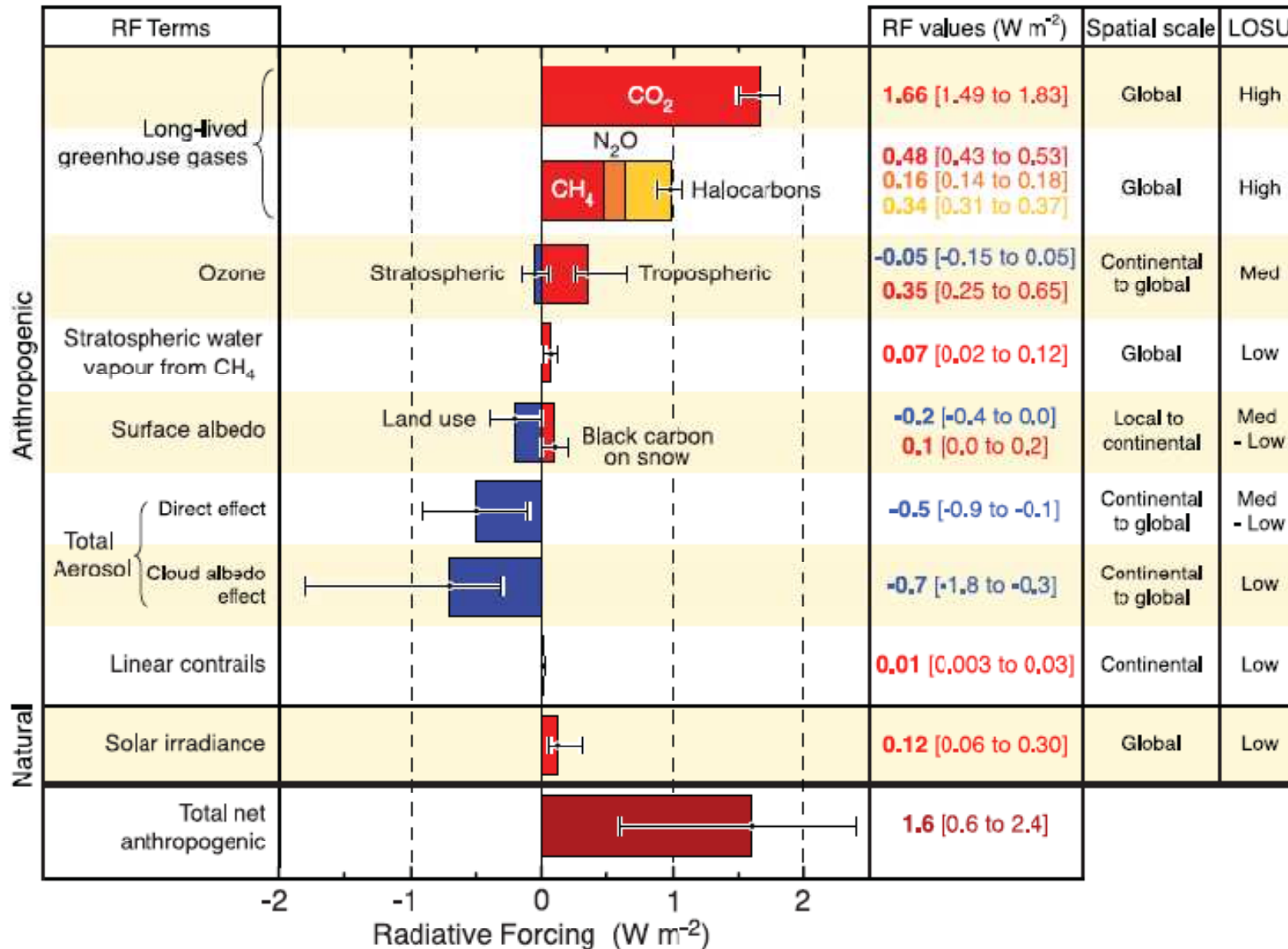
Souhrn jednotlivých příspěvků k zářivé rovnováze



©IPCC 2007: WG1-AR4

Souhrn jednotlivých příspěvků k zářivé rovnováze

RADIATIVE FORCING COMPONENTS



©IPCC 2007: WG1-AR4

The end