

**F4110**  
**Kvantová fyzika atomárních soustav**  
**letní semestr 2010 - 2011**

**X.**  
**Vibrace molekul a skleníkový jev**

**KOTLÁŘSKÁ 27. DUBNA 2011**

# 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 ...

## *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

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

Výchyvky

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

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

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

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  $3N$

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

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

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

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

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

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

NORMÁLNÍ KMIT ("mód")

dynamická matice

## *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 na cestě ke  
kvantové teorii  
vibrační spektroskopie molekul

## 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

## 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

# 1

Využití symetrie při studiu vibrací molekul:  
molekula vody

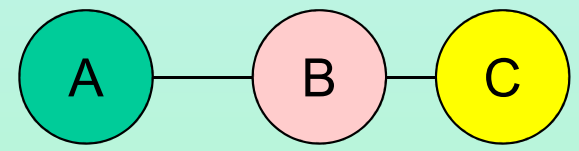
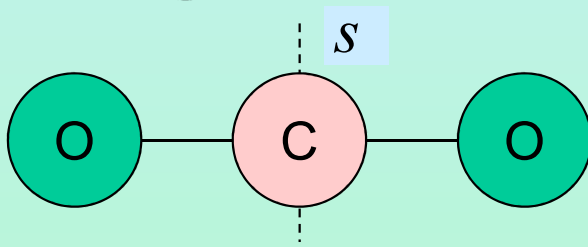
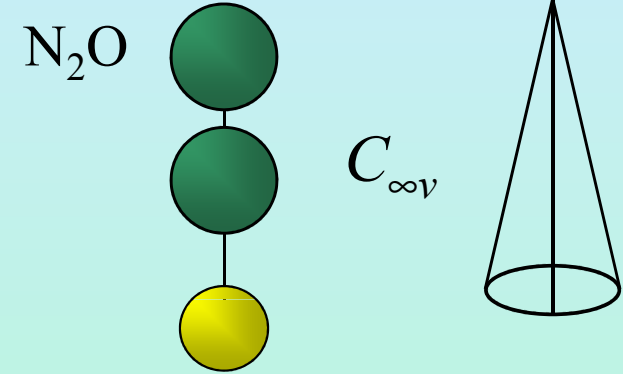
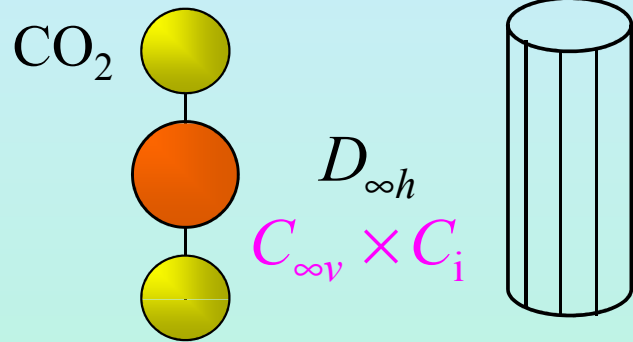
# 1

Využití symetrie při studiu vibrací molekul:  
molekula vody  
-- *příští cvičení*

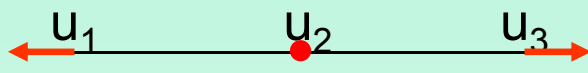
# 1

Využití symetrie při studiu vibrací molekul:  
molekula  $\text{CO}_2$  vs.  $\text{N}_2\text{O}$

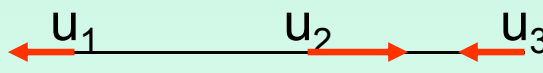
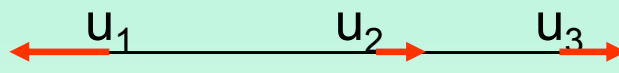
# Molekula $CO_2$ vs. $N_2O$ : srovnání podélných kmitů



TĚŽIŠTĚ NEHYBNÉ



$$\begin{aligned} u_1 & \\ u_2 &= 0 \\ u_3 &= -u_1 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} u_1 & \\ u_2 &= -\frac{2M}{m}u_1 \\ u_3 &= +u_1 \end{aligned}$$



# 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 a jak v kvantové oblasti
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



# 2

Klasický a kvantový přístup  
k molekulárním vibracím

## DVA ALTERNATIVNÍ POSTUPY

Adiabatický Hamiltonián zapíšeme ve výchylkách (zatím klasicky)

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

1. **HARMONICKÉ PŘIBLÍŽENÍ** pro  $U$   
rovnovážná konfigurace molekuly
2. vyhledání vlastních kmitů a jejich frekvencí ... čistě klasicky
3. v harmonické aproximaci soubor  $3n - 6(5)$  nezávislých kmitů
4. amplitudy kmitů jako Lagrangeovy zobecněné souřadnice nezávislých harmonických oscilátorů
5. **KVANTOVÁNÍ** těchto oscilátorů
6. započtení anharmonických oprav – interakce kvantových oscilátorů

1. **KVANTOVÁNÍ** adiabatického Hamiltoniánu pro systém o  $3n$  stupních volnosti
2. oddělení globálních stupňů volnosti
3. pohybové rovnice pro vnitřní stupně volnosti a jejich formální řešení
4. **HARMONICKÉ PŘIBLÍŽENÍ** – molekula jako systém vázaných kvantových oscilátorů
5. jejich transformace na nezávislé oscilátory
6. započtení anharmonických oprav – interakce kvantových oscilátorů

# B06: Schrödingerovy vlny: stacionární (nečasová) SR

Volná částice:

rovinná vlna

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$$

$$\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$$

$$\Psi'(\mathbf{r}, t) = A e^{-i(\omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2m} p^2$$

de Broglie

$$\mathbf{k} = \mathbf{p} / \hbar, \quad \omega = E / \hbar$$

dvě řešení ... stoj. vlna

dispersní zákon

tomu odpovídá

Schrödingerova rovnice

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{r}, t)$$

- 1. řádu v  $t$  počáteční podm.  $\Psi(\mathbf{r}, t_0)$   
kvantová kausalita
- lineární princip superposice

Částice ve vnějším poli:

stacionární řešení

nečasová Schrödingerova rovnice

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t)$$

$$+\Delta \psi(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\mathbf{r})) \psi(\mathbf{r}) = 0, \quad \Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-i \omega t}$$

vlastní energie

vlastní funkce

prostorová amplituda

energievé hladiny

orbitály

# Kvantování lineárního oscilátoru

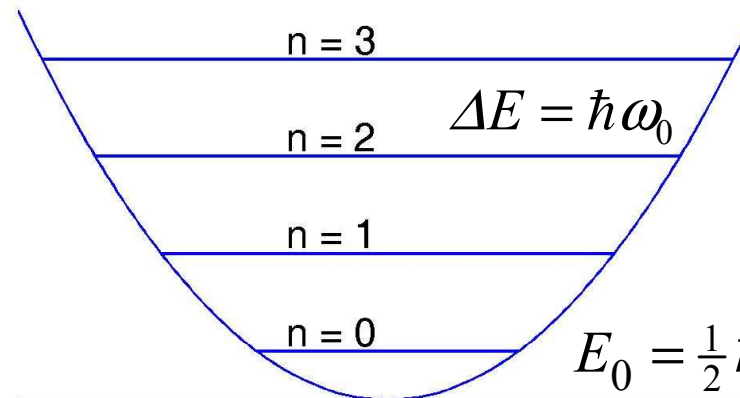
## SCHRÖDINGEROVA ROVNICE

$$+\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\psi(x) = 0, \quad \Psi(x,t) = \psi(x)e^{-i\omega t}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar}$$

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 \cdot x^2 \quad \text{potenciální energie}$$

$$E_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

**harmonická aproximace**  
ekvidistantní hladiny



(předpo)věděl již Planck

$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$  energie nulových kmitů

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

**KVANTOVÝ POSTUP** (důsledné zpracování problému)

Adiabatický Hamiltonián zapíšeme ve výchylkách

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

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

**KVANTOVÝ POSTUP** (důsledné zpracování problému)

Adiabatický Hamiltonián zapíšeme ve výchylkách

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

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

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

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 kvantové mechaniky

## KVANTOVÝ POSTUP (důsledné zpracování problému)

Adiabatický Hamiltonián zapíšeme ve výchylkách

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

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

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

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:

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

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

nezávislé amplitudy  
pravděpodobnosti se násobí  
energie nezávislých normálních  
kmitů se sčítají  
energie každého kmitu se  
kvantuje zvlášť

## 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":

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

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.

# 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  $\bar{x}$  :

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

# 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.**

Tím je s hlediska kvantové fyziky plně podložen náš postup, kdy jsme řešili klasické pohybové rovnice pro vlastní kmity molekuly: kvantové rovnice jsou v harmonické aproximaci totožné a vedou ke stejnému výsledku.



# 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.**

Tím je s hlediska kvantové fyziky plně podložen náš postup, kdy jsme řešili klasické pohybové rovnice pro vlastní kmity molekuly: kvantové rovnice jsou v harmonické aproximaci totožné a vedou ke stejnému výsledku.

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.*). Kvantové opravy jsou ovšem nezbytné: již první anharmonické opravy vedou k rozdílným výsledkům.

# 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.**

Tím je s hlediska kvantové fyziky plně podložen náš postup, kdy jsme řešili klasické pohybové rovnice pro vlastní kmity molekuly: kvantové rovnice jsou v harmonické aproximaci totožné a vedou ke stejnému výsledku.

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.*). Kvantové opravy jsou ovšem nezbytné: již první anharmonické opravy vedou k rozdílným výsledkům.

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

## "KVANTOVÉ HAMILTONOVY ROVNICE":

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

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.**

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

## 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 a jak v kvantové oblasti
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

# 3a

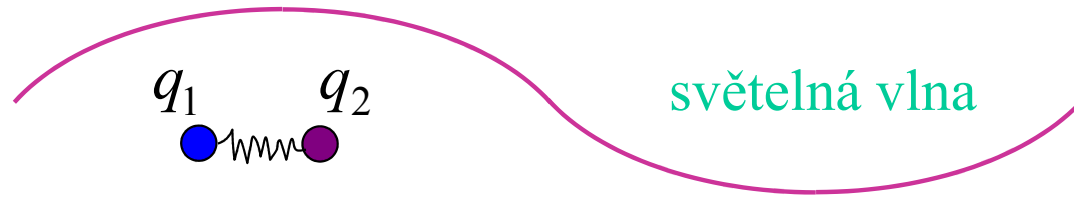
Infračervená absorpce molekulárními kmity  
v popisu klasické fyziky

# 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

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

homogenní pole

klasická pohybová rovnice

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

tlumení *fenom*



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

$$q = q_2 - q_1$$

efektivní náboj  
od elektrického dipólu  
molekuly

přesněji: jeho části  
lineárně závislé na  
výchylce, zde tedy

$$\mu = qu$$

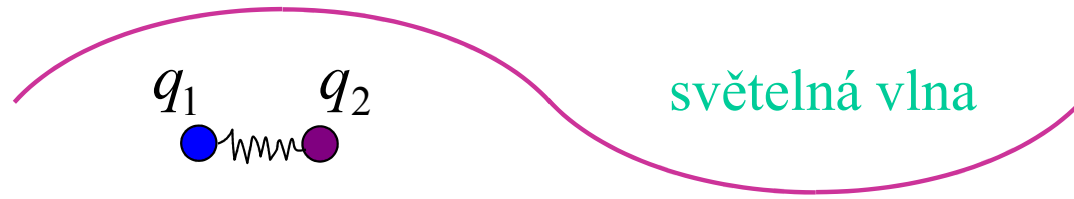
kde  $q$  je efektivní  
náboj (takto vlastně  
definovaný)

# 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

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

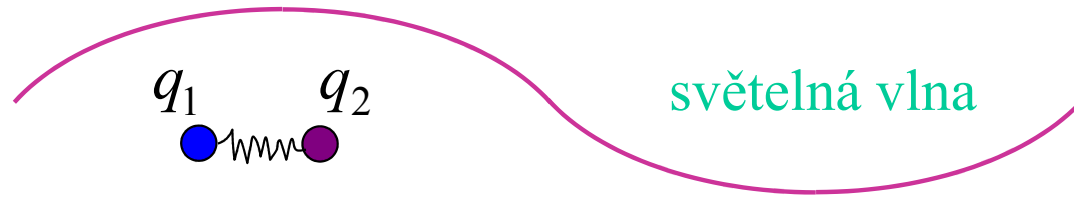


# Infračervená absorpce: dvouatomová molekula

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

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

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

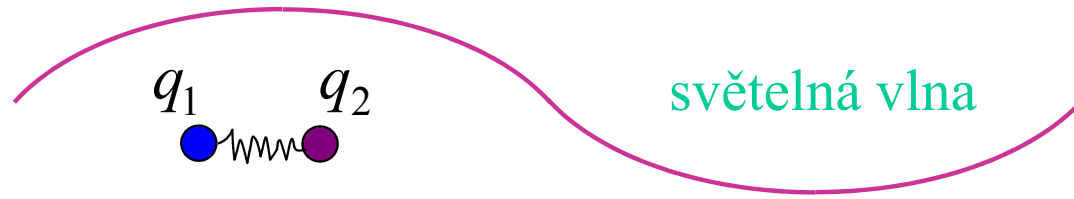
$$u_0 = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_0$$

# 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

ustálené řešení

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

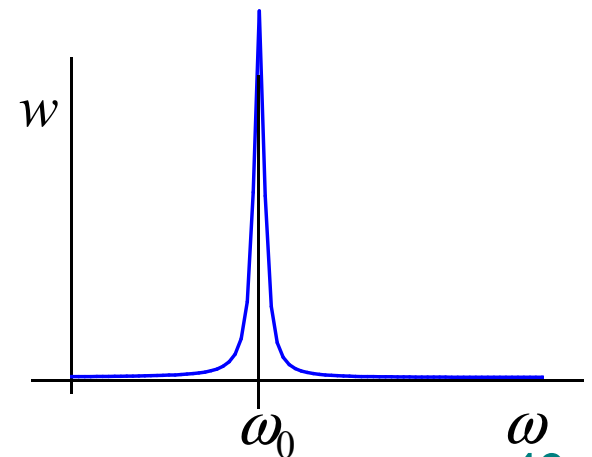
$$m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)u_0 = qE_0$$

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

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

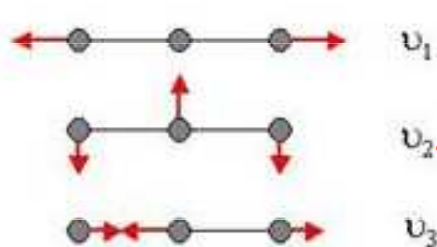
$$\hat{H} = \sum_{I\alpha} \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_{I\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I\alpha} \sum_{J\beta} u_{I\alpha} K_{I\alpha, J\beta} u_{J\beta} - \sum_{I\alpha, \beta} \chi_{I\alpha, \beta} u_{I\alpha} E_{\beta} e^{-i\omega t}$$

- 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

CO<sub>2</sub>



rozdílné efektivní náboje



$v_1$  symetrický kmit ... nevyvolá dipólovou polarisaci

$v_2$  dipólový moment se váže na  $E_{y,z}$

$v_3$  dipólový moment se váže na  $E_x$

3b

Infračervená absorpce molekulárními kmity:  
kvantově

# *Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově*

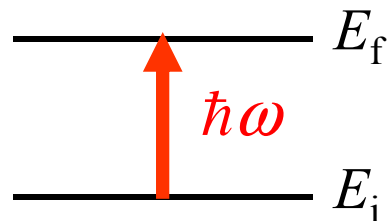
Resonanční přechody v kvantové mluvě ... **mezi stacionárními stavy**

—————  $E_f$

—————  $E_i$

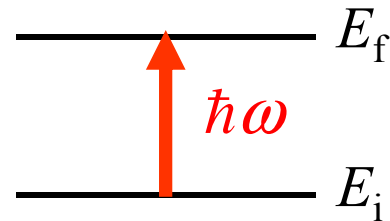
# *Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově*

Resonanční přechody v kvantové mluvě ... **mezi stacionárními stavy**



# *Infracervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově*

Resonanční přechody v kvantové mluvě ... **mezi stacionárními stavy**



Bohrova podmínka:

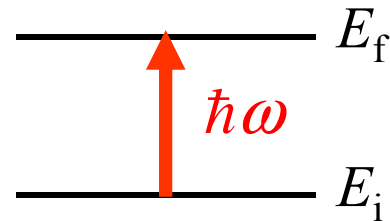
$$\hbar\omega = E_f - E_i$$



# *Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově*

Resonanční přechody v kvantové mluvě ... **mezi stacionárními stavy**

absorpce fotonu  
+  
„kvantový přeskok“



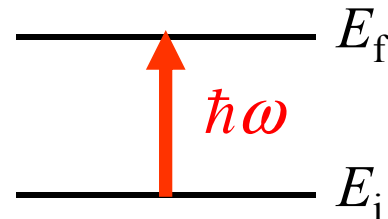
Bohrova podmínka:

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

# Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově

Resonanční přechody v kvantové mluvě ... **mezi stacionárními stavy**

absorpce fotonu  
+  
„kvantový přeskok“



Bohrova podmínka:

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

Intensita absorpce (pravděpodobnost přechodu)

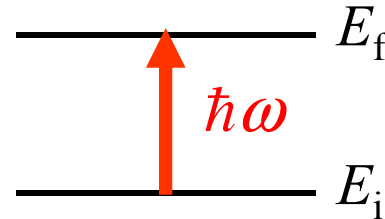
Fermiho zlaté pravidlo (naučíme se bez odvození)

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

# Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově

Resonanční přechody v kvantové mluvě ... **mezi stacionárními stavy**

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*

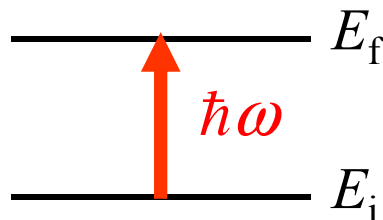
úměrno intenzitě  
vnějšího pole

maticový element  
přechodu

# Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově

Resonanční přechody v kvantové mluvě ... mezi stacionárními stavy

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*

úměrno intenzitě  
vnějšího pole

maticový element  
přechodu

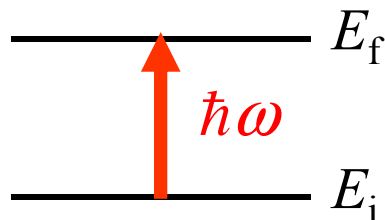
elektrický dipólový moment  
jako v klasickém popisu:

dipólové optické přechody

# Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově

Resonanční přechody v kvantové mluvě ... **mezi stacionárními stavy**

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 resonanční podmínka  
se shoduje s klasickou.**

## 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 a jak v kvantové oblasti
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

# 4

Infračervená absorpce molekulárními kmity:  
anharmonické jevy

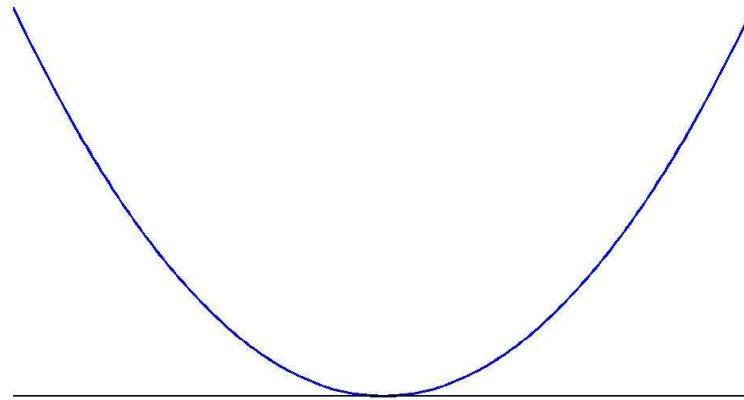
# Anharmonické efekty

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.

harmonická aproximace





# Anharmonické efekty

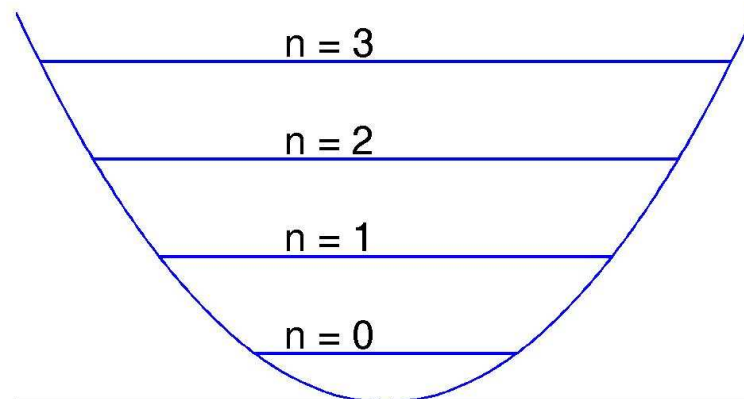
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

**harmonická aproximace**

ekvidistantní hladiny



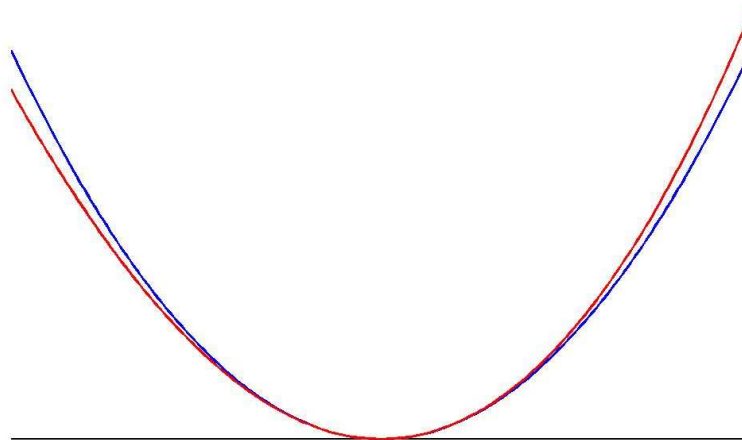
# Anharmonické efekty

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

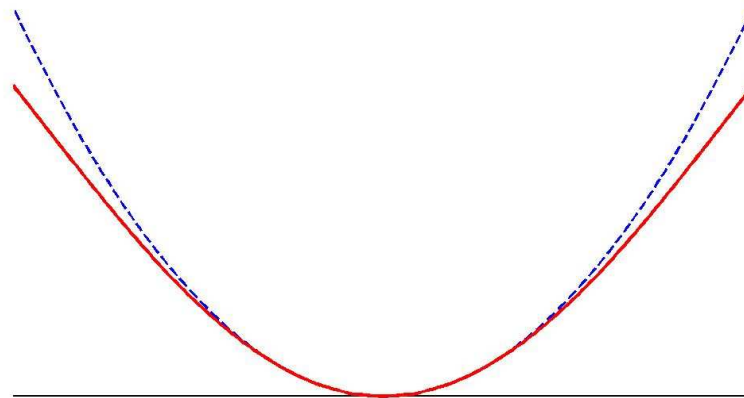
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

## kvartická korekce

zde „měknutí“  
potenciálu při vyšších  
energiích



# Anharmonické efekty

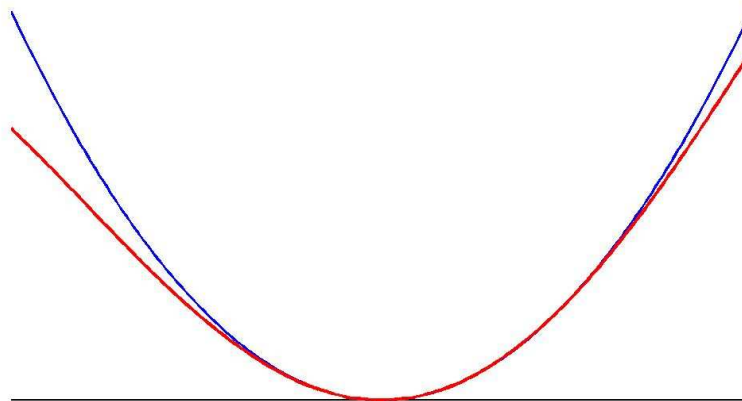
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

**anharmonický  
potenciál**

spojuje obě hlavní  
anharmonické opravy



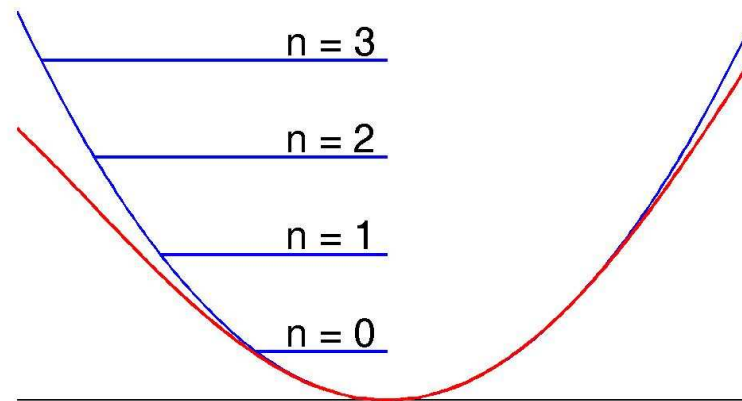
# Anharmonické efekty

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

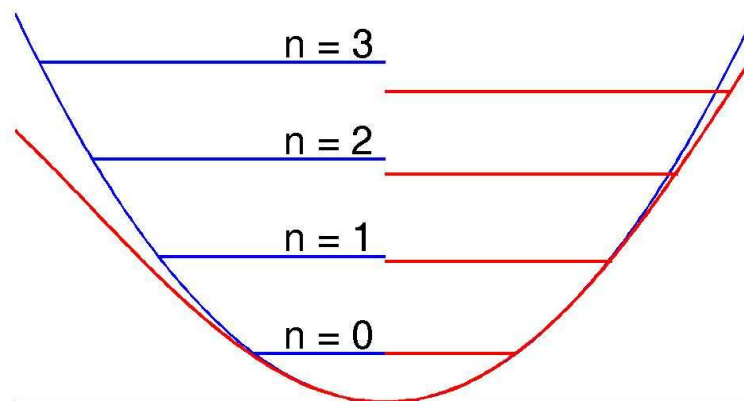
$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

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:

$$\langle nA|x|n'A\rangle = c_0 c'_0 \langle n|x|n'\rangle + c_0 c'_{-1} \langle n|x|n'-1\rangle + c_0 c'_{-2} \langle n|x|n'-2\rangle + \dots$$

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

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

## Anharmonické efekty

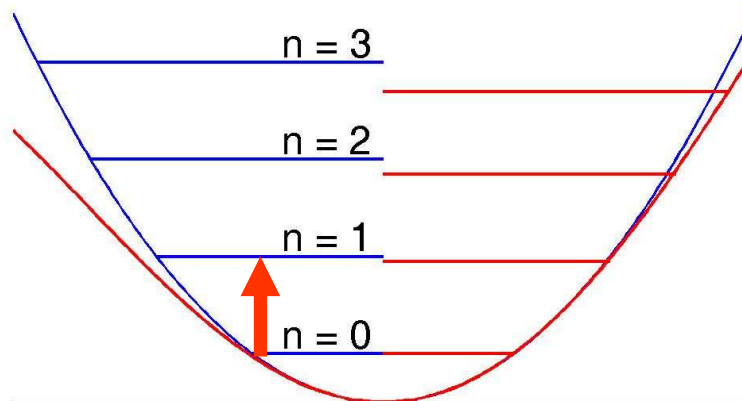
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

Výběrové pravidlo je oslabeno:

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



## Anharmonické efekty

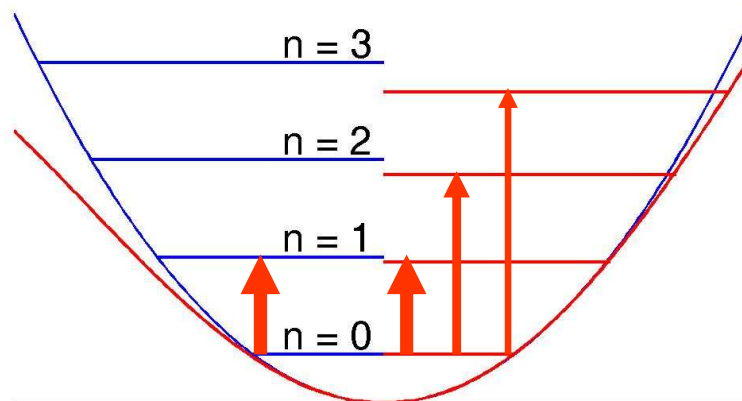
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

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

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

# 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

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

$2\omega_a, \dots$

vyšší harmonické + kombinační frekvence

$\omega_a + \omega_b, \dots$

## 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 a jak v kvantové oblasti
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 a jak v kvantové oblasti
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

**IR absorpce některými skleníkovými molekulami**

Oxid uhličitý



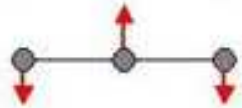
# IR spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>

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>

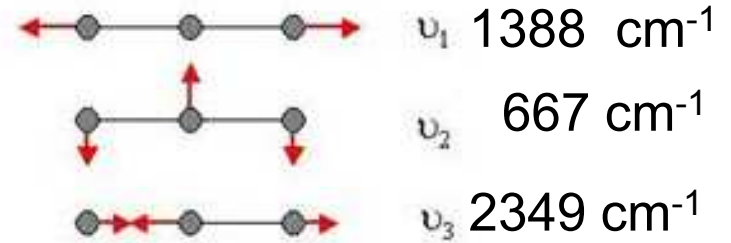
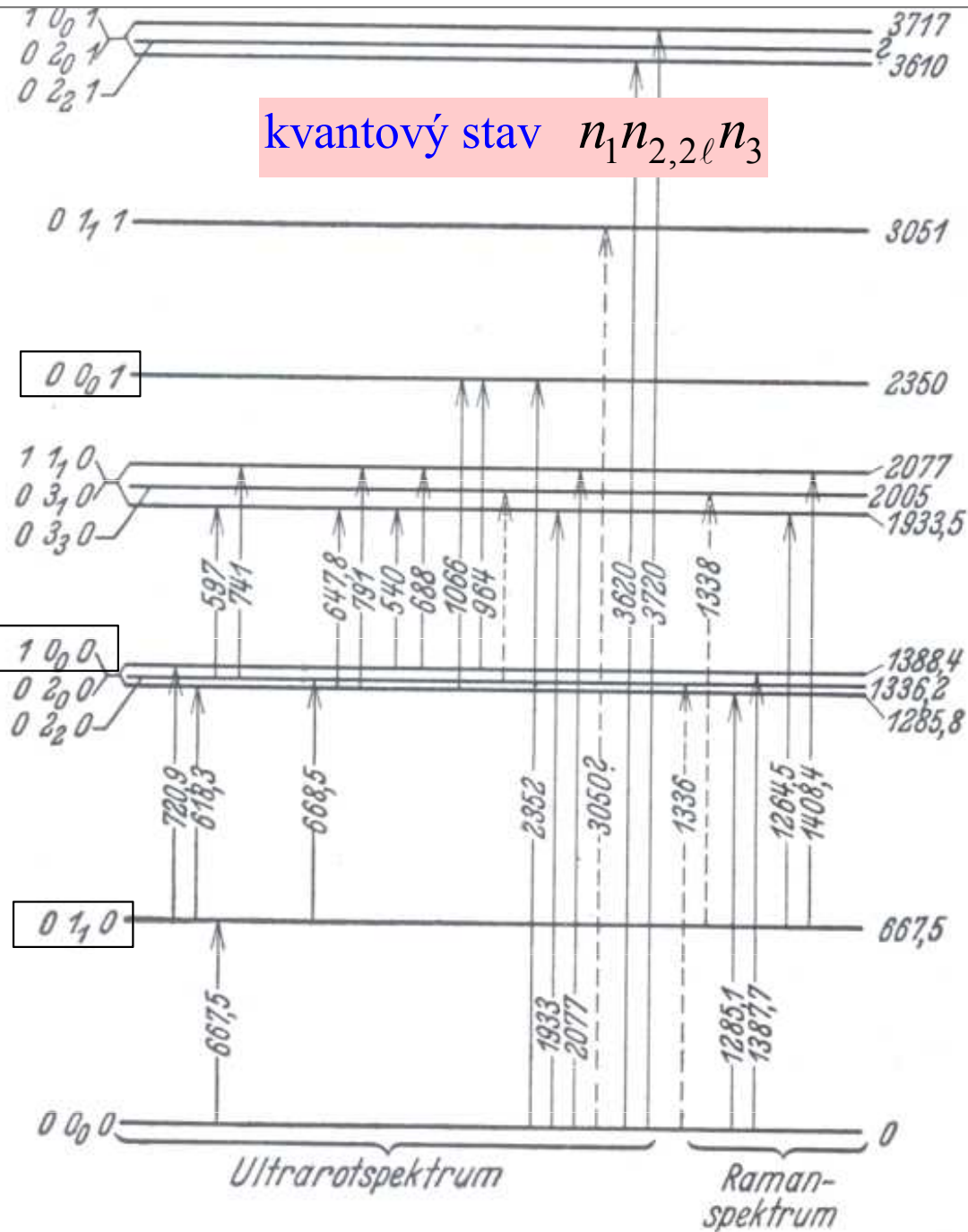


$\nu_3$  → dipólový moment se váže na  $E_x$

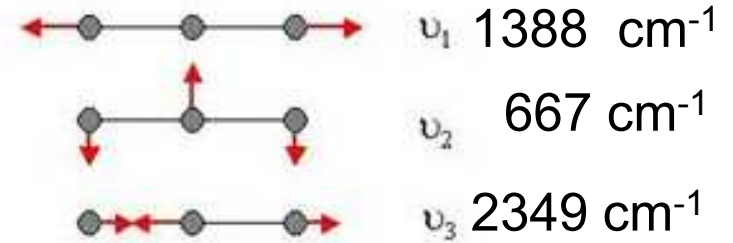
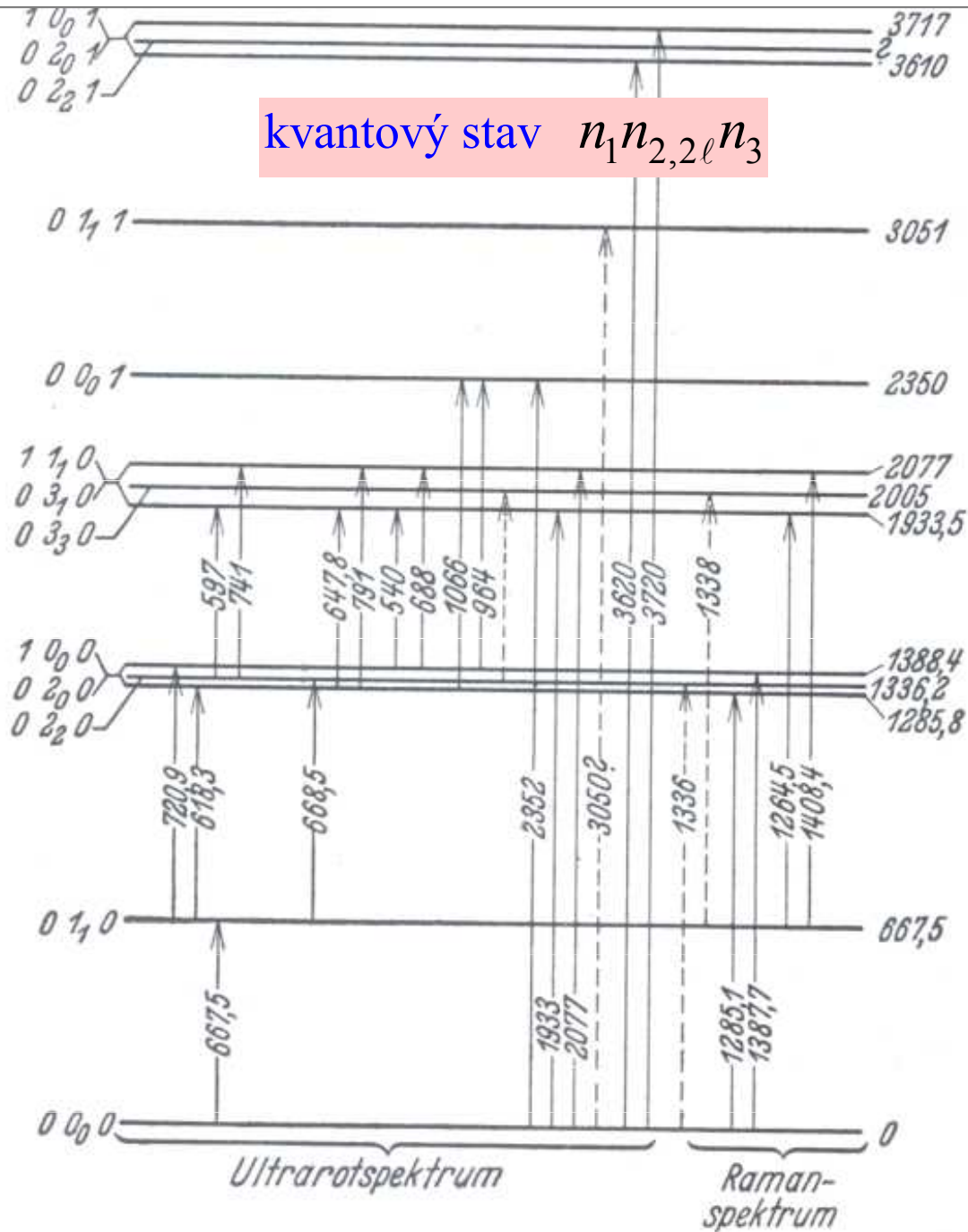
2349 cm<sup>-1</sup>

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

kvantový stav  $n_1 n_2, 2l n_3$



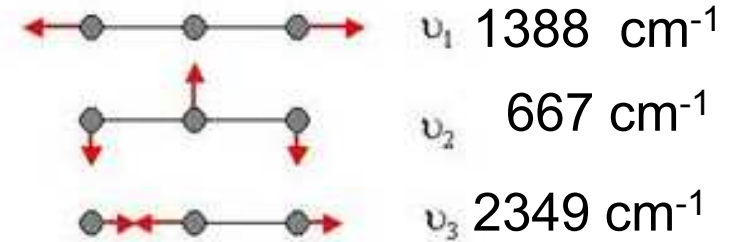
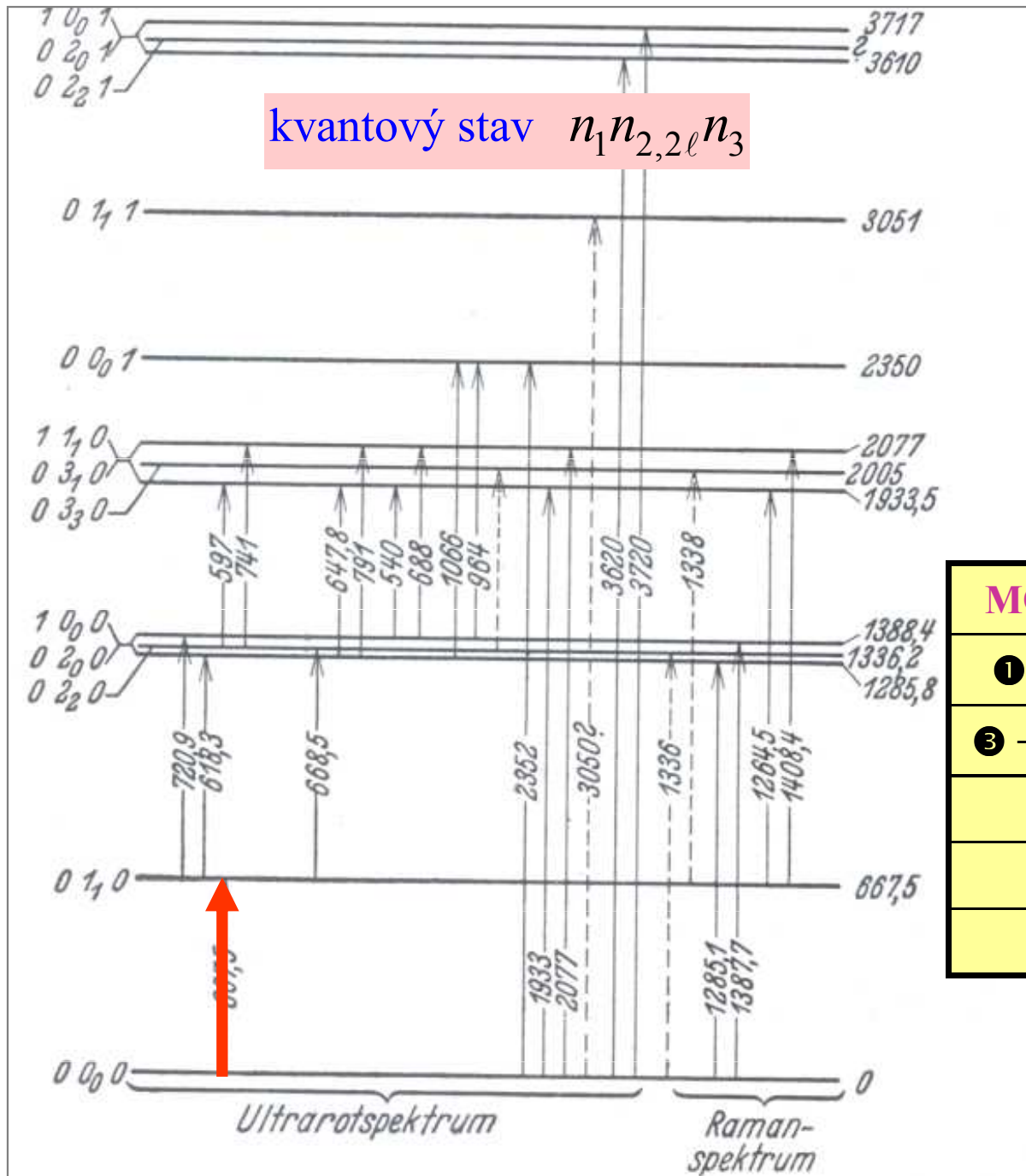
# IR spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>



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

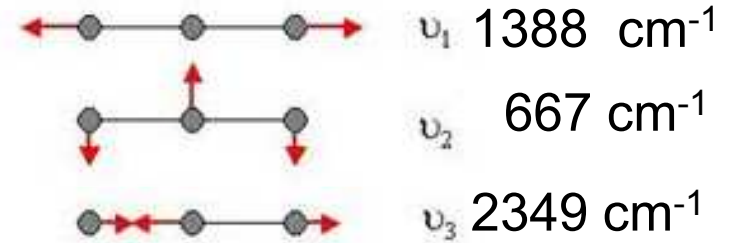
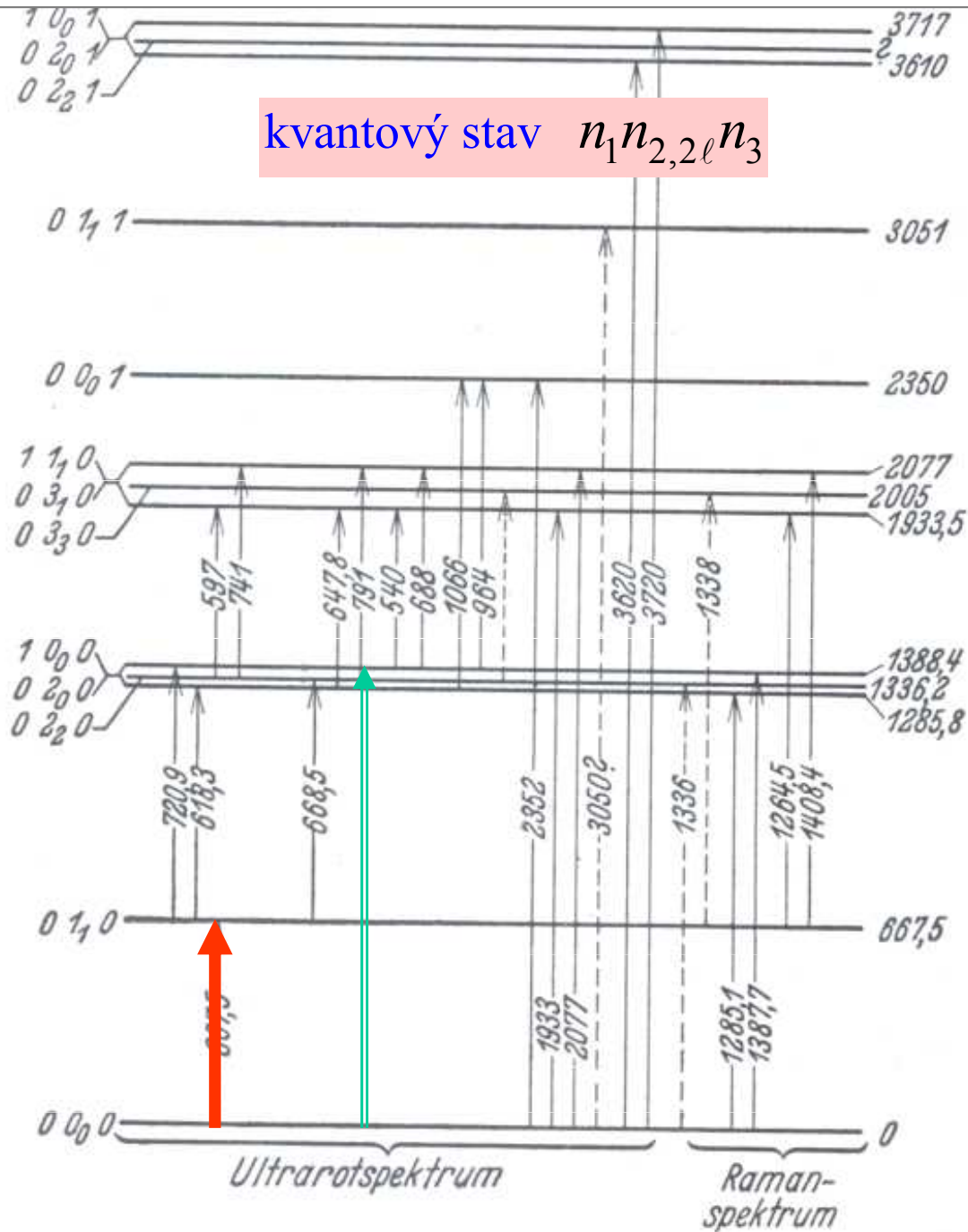
# IR spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>



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

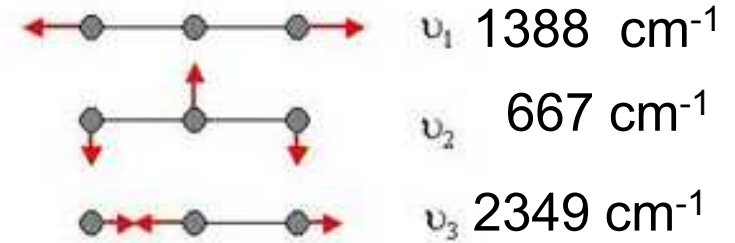
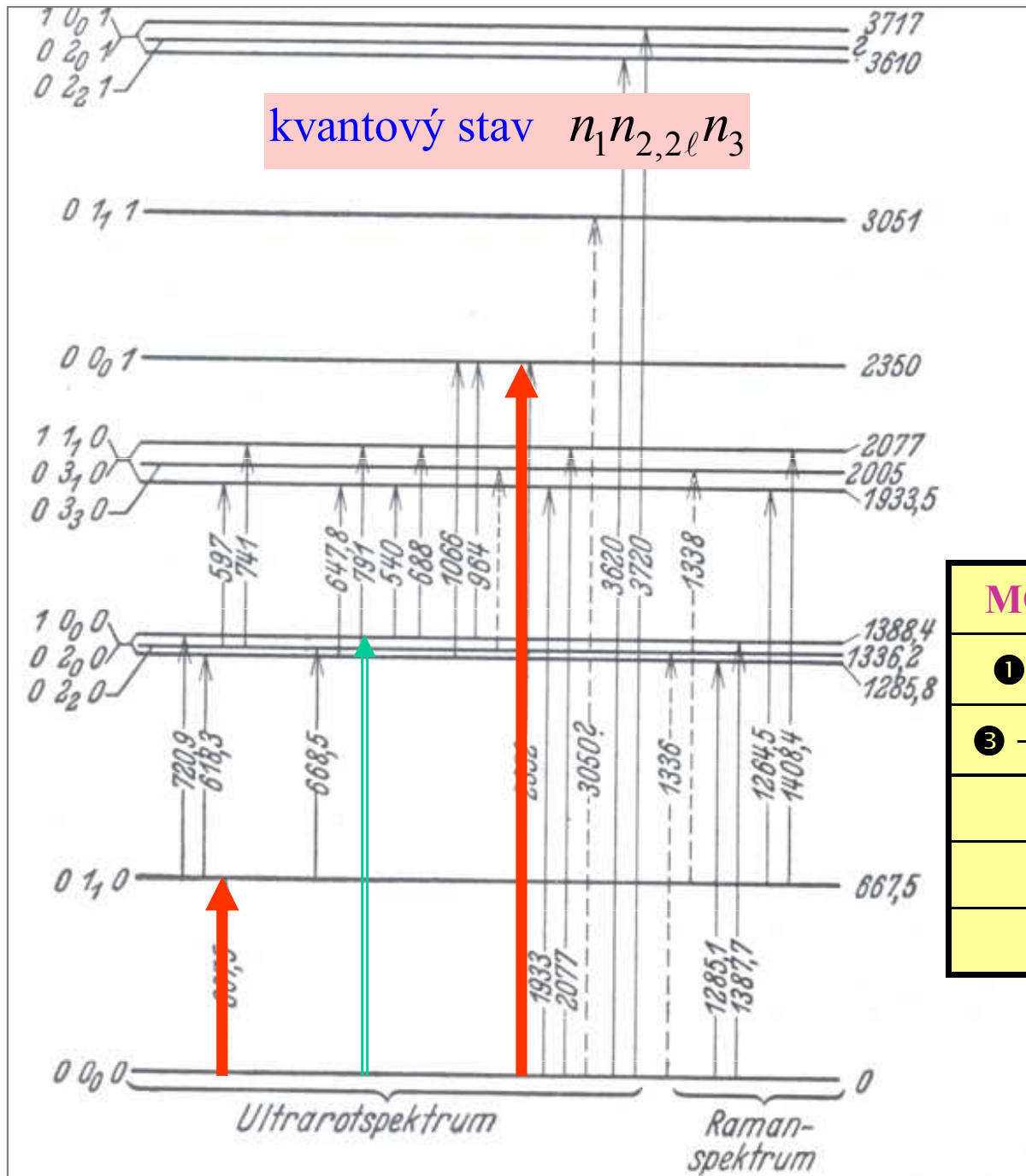
# IR spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>



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

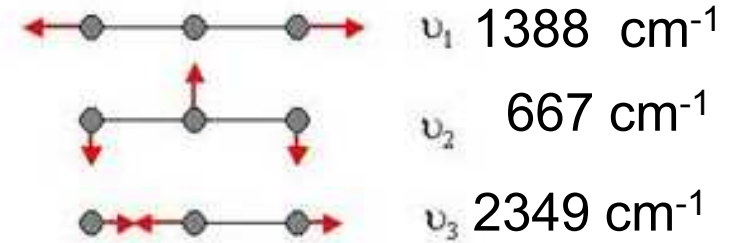
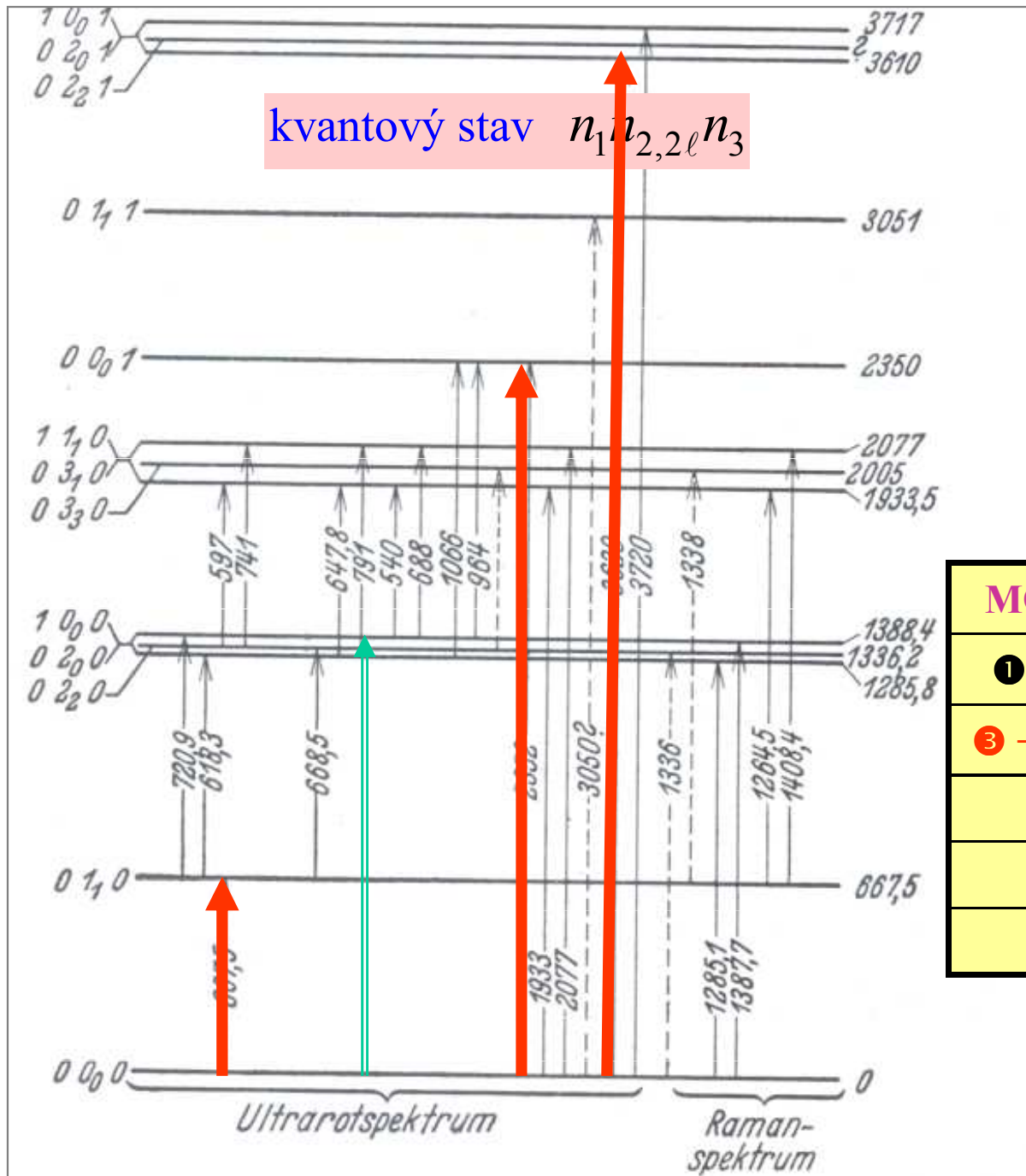
# IR spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>



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

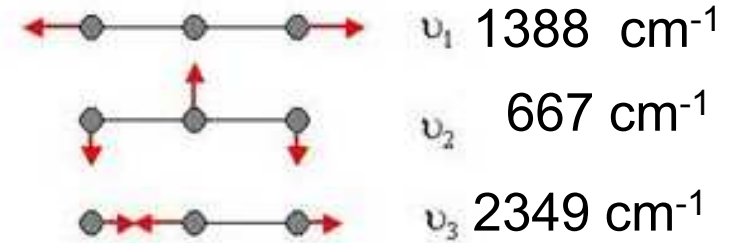
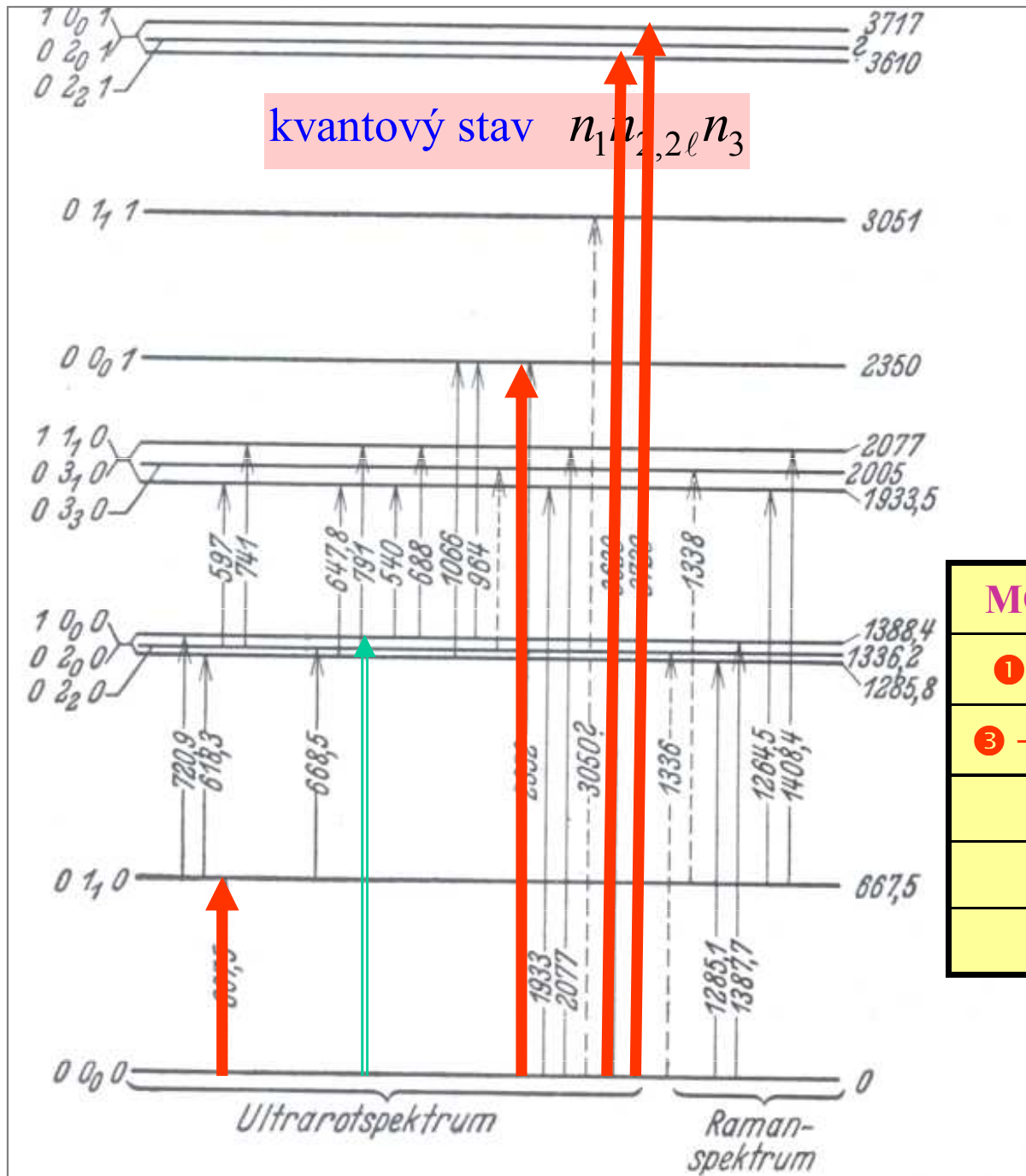
# IR spektrum oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>



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>

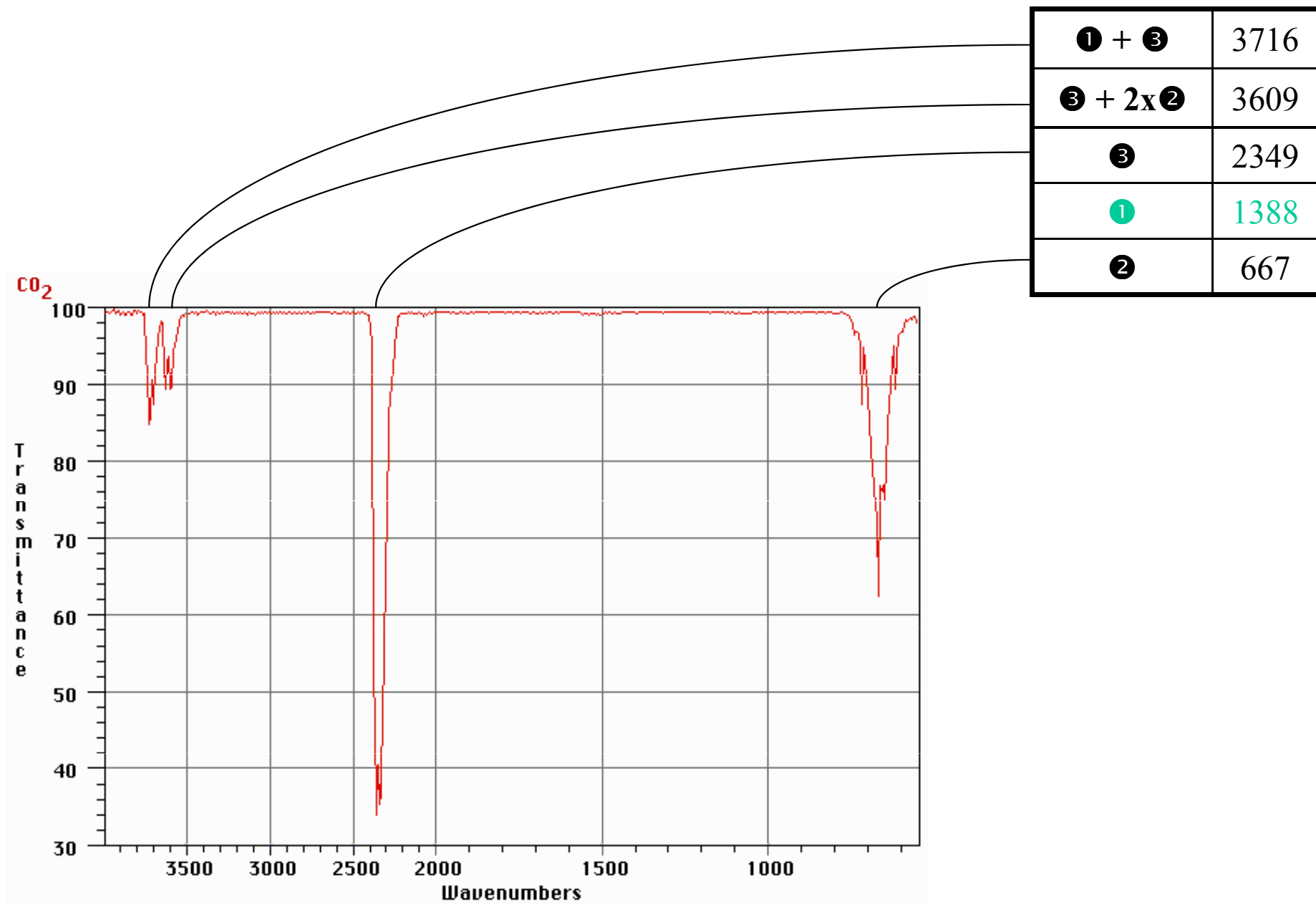


TABULKA IR FREKVENCÍ

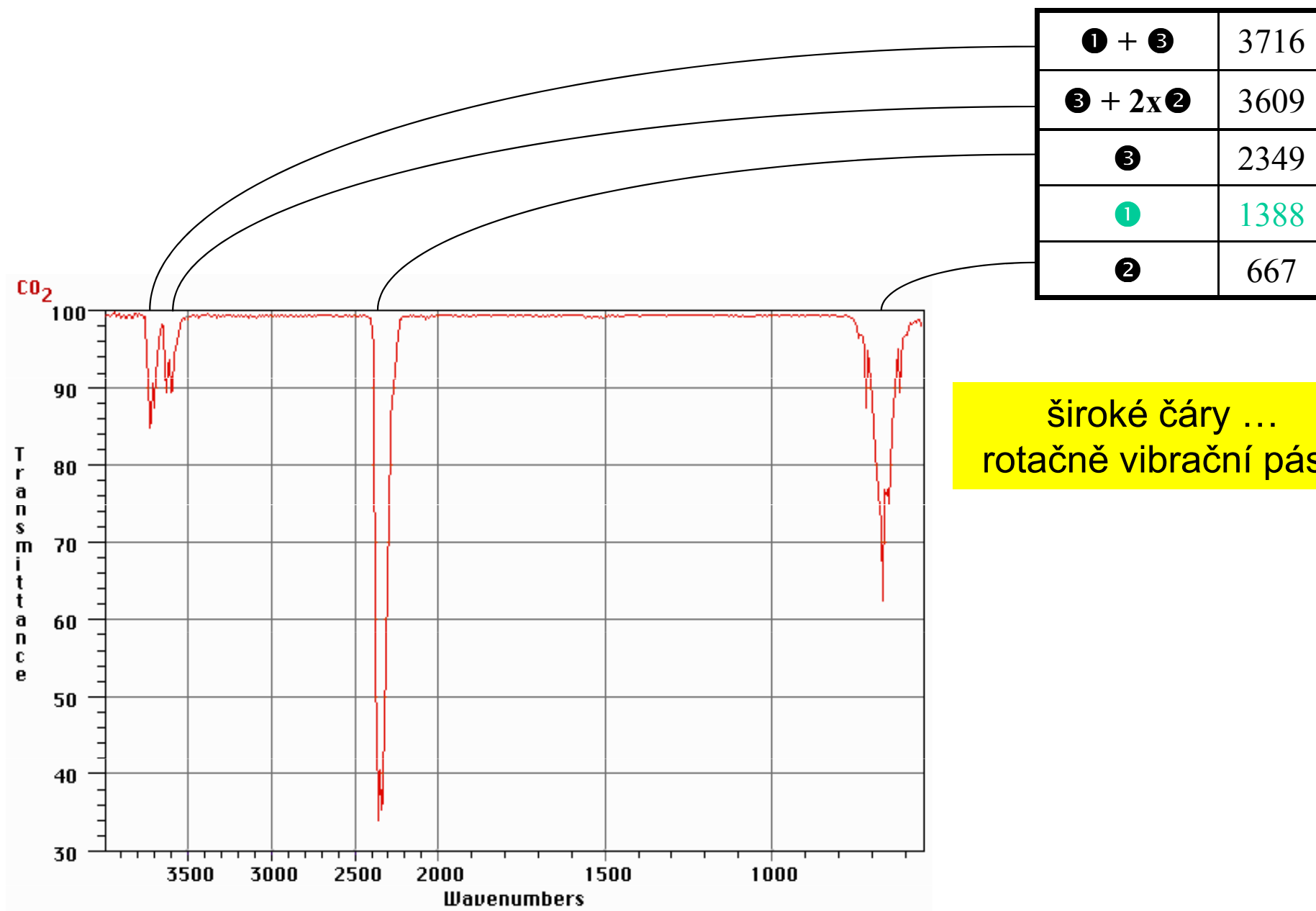
MÓDY	cm <sup>-1</sup>	kombinace zákl. frekv.
① + ③	3716	2349+1388=3737
③ + 2x②	3609	2349+2x667=3683
③	2349	základní frekvence
①	1388	IR neaktivní
②	667	dvojnásobná degenerace



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



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



Další IR aktivní molekuly  
( jak uvidíme, skleníkové)

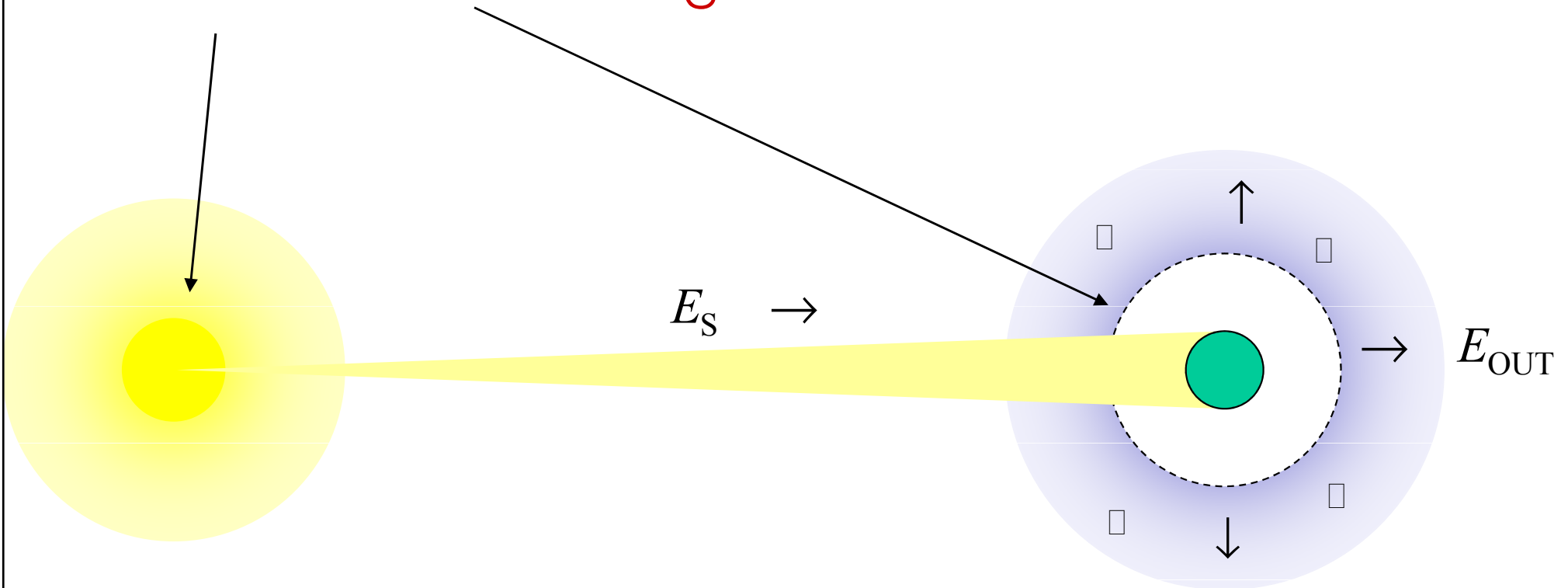
# *Zábavný přehled vibrací a IR spekter pro skleníkové molekuly*



Skleníkový efekt

# Energetická bilance Země

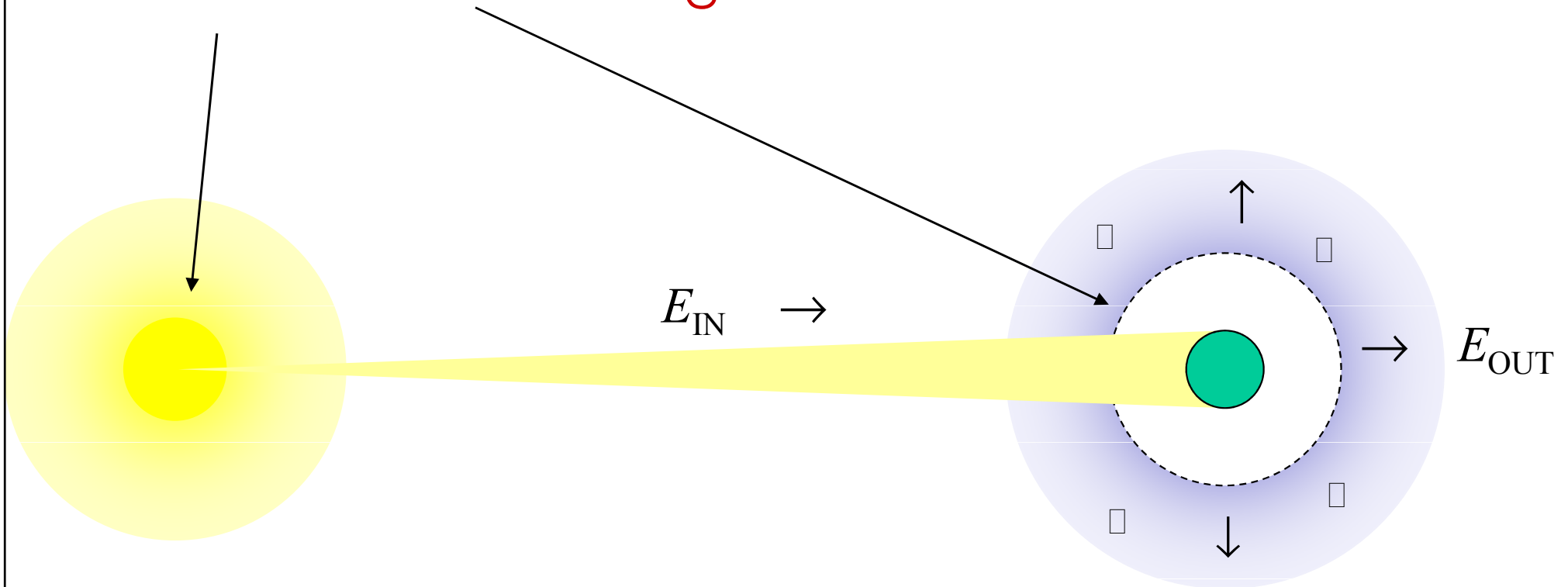
# Slunce a Země: energetická bilance



Země jako izolovaná soustava

$$E_S = E_{OUT} (+E_{GEO THERM}) \text{ podmínka stacionarity}$$

# Slunce a Země: energetická bilance



Země jako izolovaná soustava

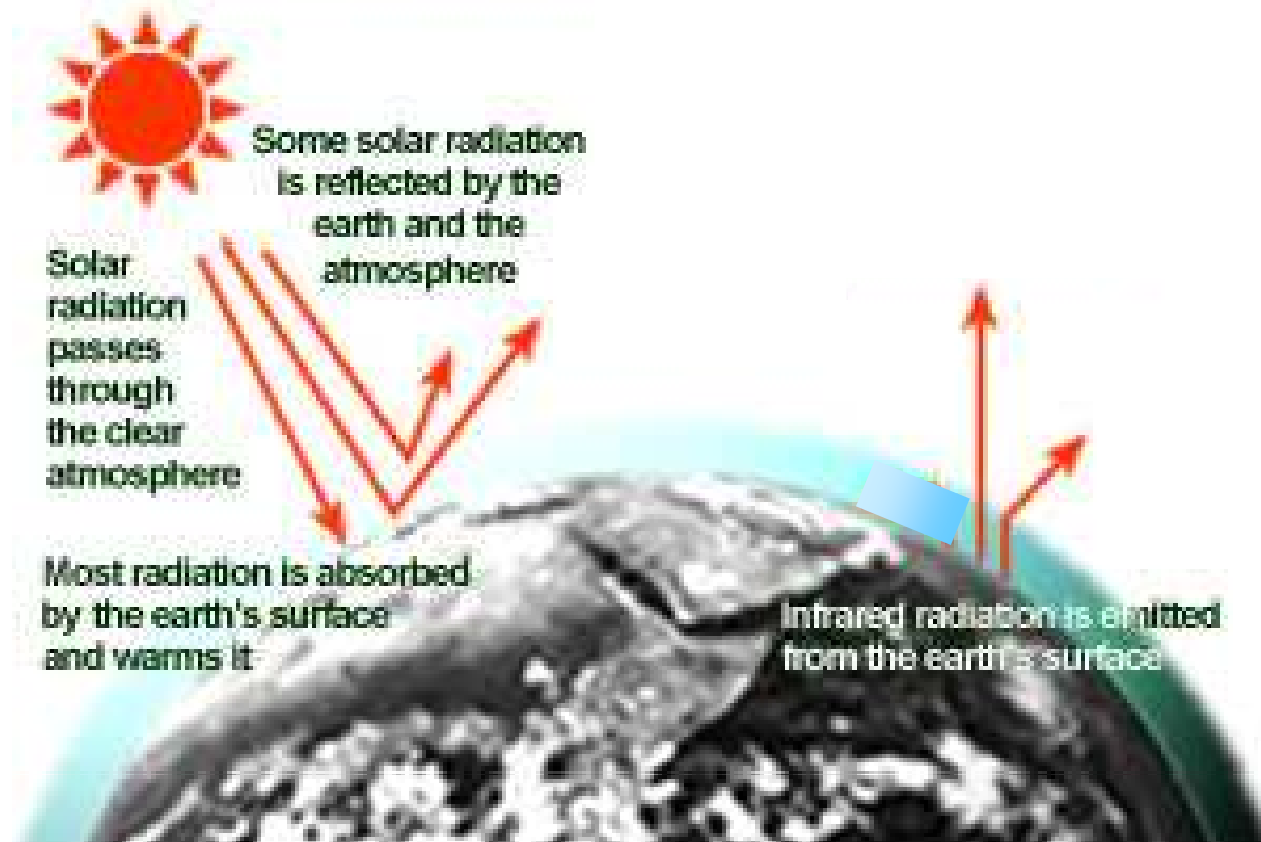
$$E_S = E_{OUT} (+E_{GEO THERM}) \text{ podmínka stacionarity}$$

malá



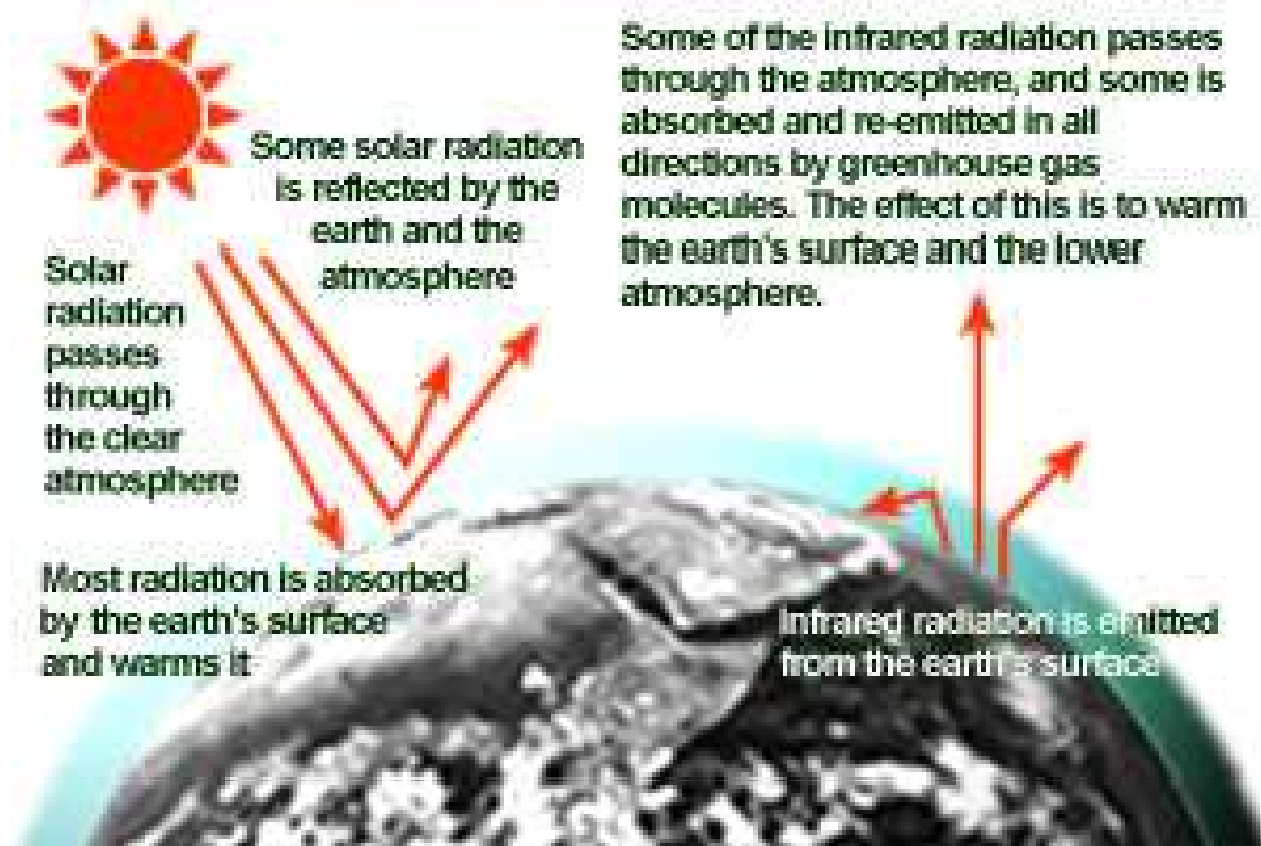
# Skleníkový efekt: základní schematický pohled

## No Greenhouse Effect



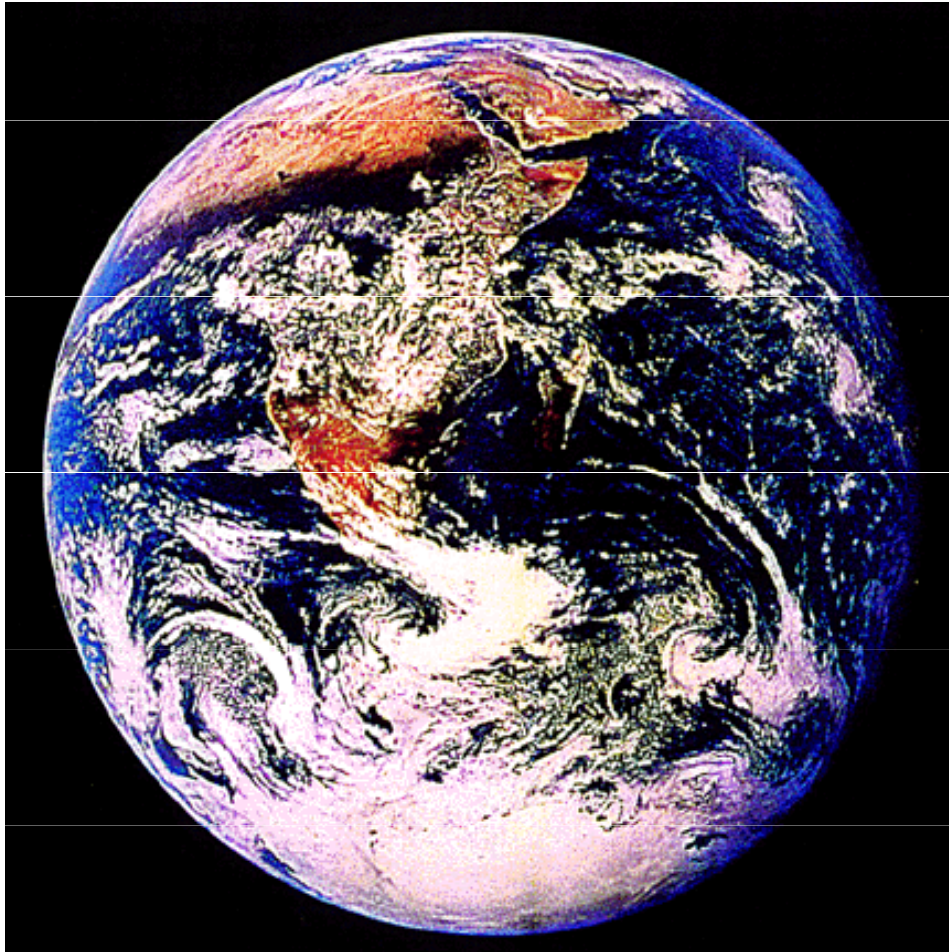
# Skleníkový efekt: základní schematický pohled

## The Greenhouse Effect



# Albedo Země z Vesmíru je asi 30%

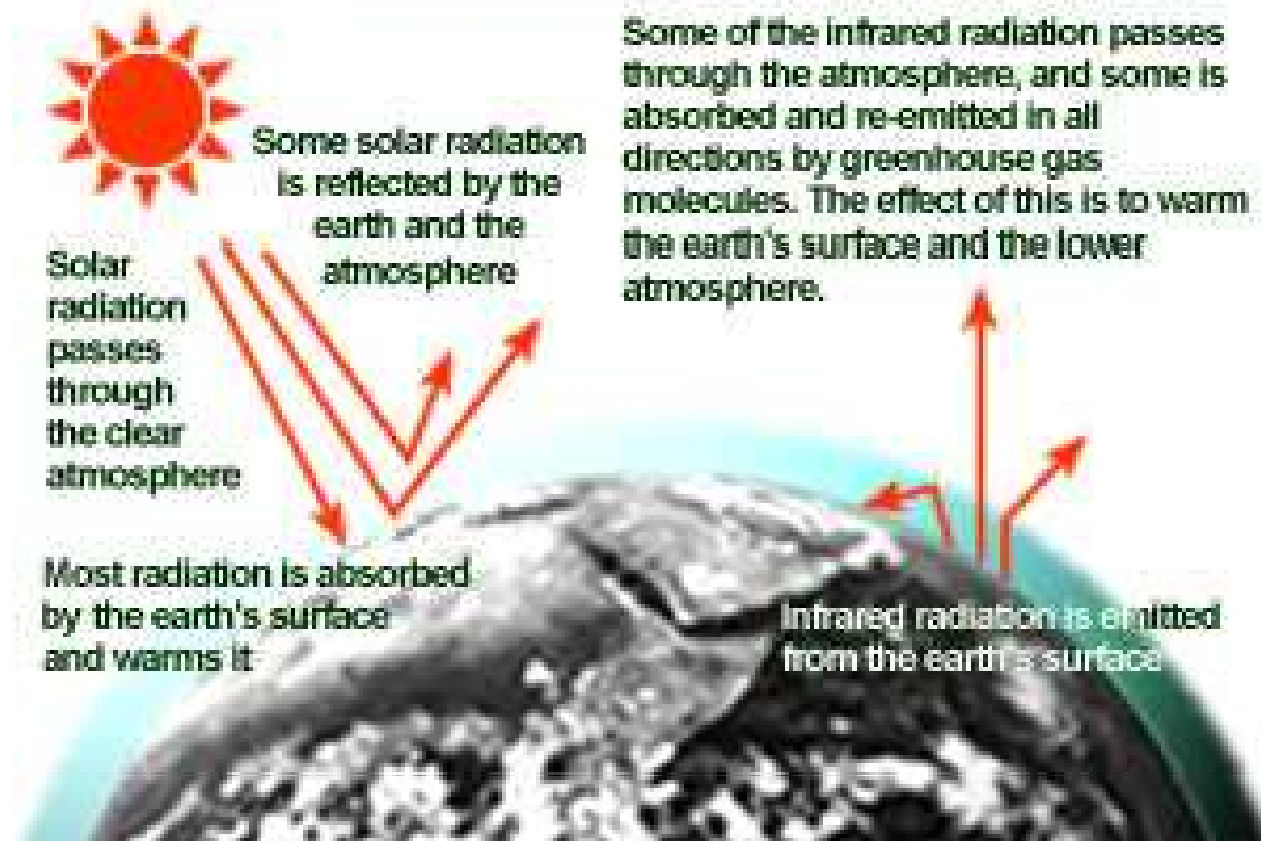
$$\alpha = \frac{\text{vysílaná energie}}{\text{dopadající energie}}$$



<b>Oceány</b>	(~ 6 – 10 %)
<b>Zemědělská půda</b>	(10 – 20 %)
<b>Lesy</b>	(10 – 20 %)
<b>Pouště</b>	(25 – 40 %)
<b>Oblaka</b>	(35 – 40 %)
<b>Sníh, led</b>	(60 – 80 %)
<hr/>	
<b>Celek</b>	~ 30 %

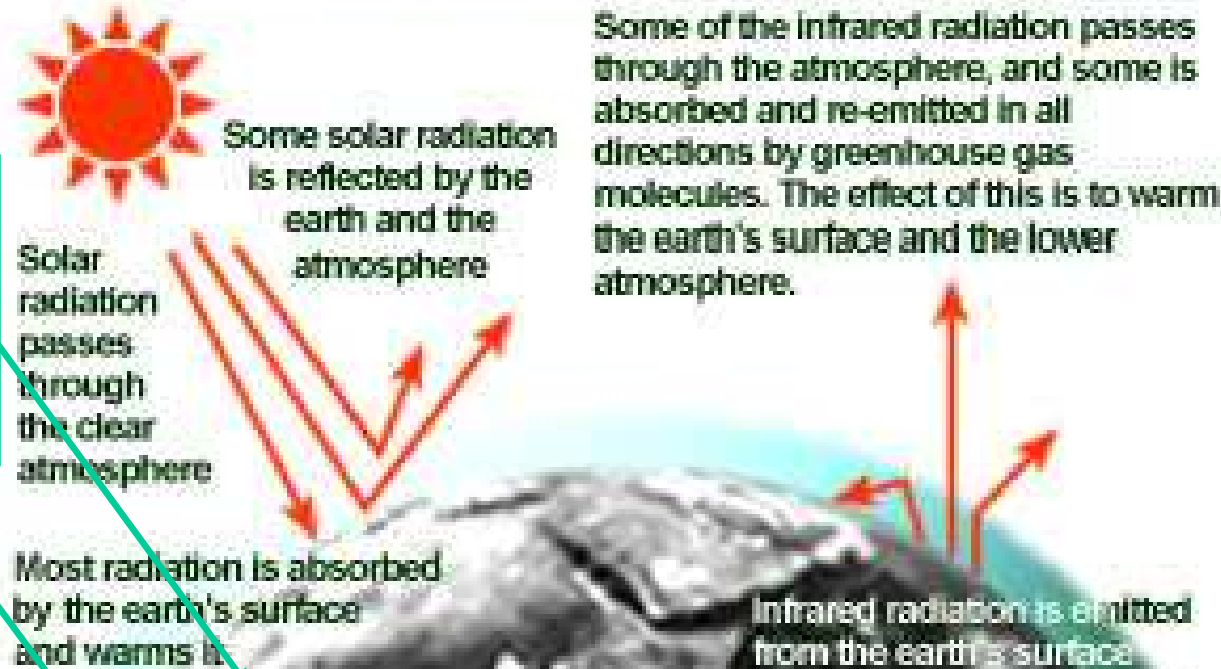
# *Skleníkový efekt: základní schematický pohled*

## The Greenhouse Effect



# Skleníkový efekt: odhady

## The Greenhouse Effect



solární konstanta

1368 Wm<sup>-2</sup>

albedo

0,3

Od Slunce přichází

$$E_S = S \times \pi R_Z^2$$

Z toho se odrazí

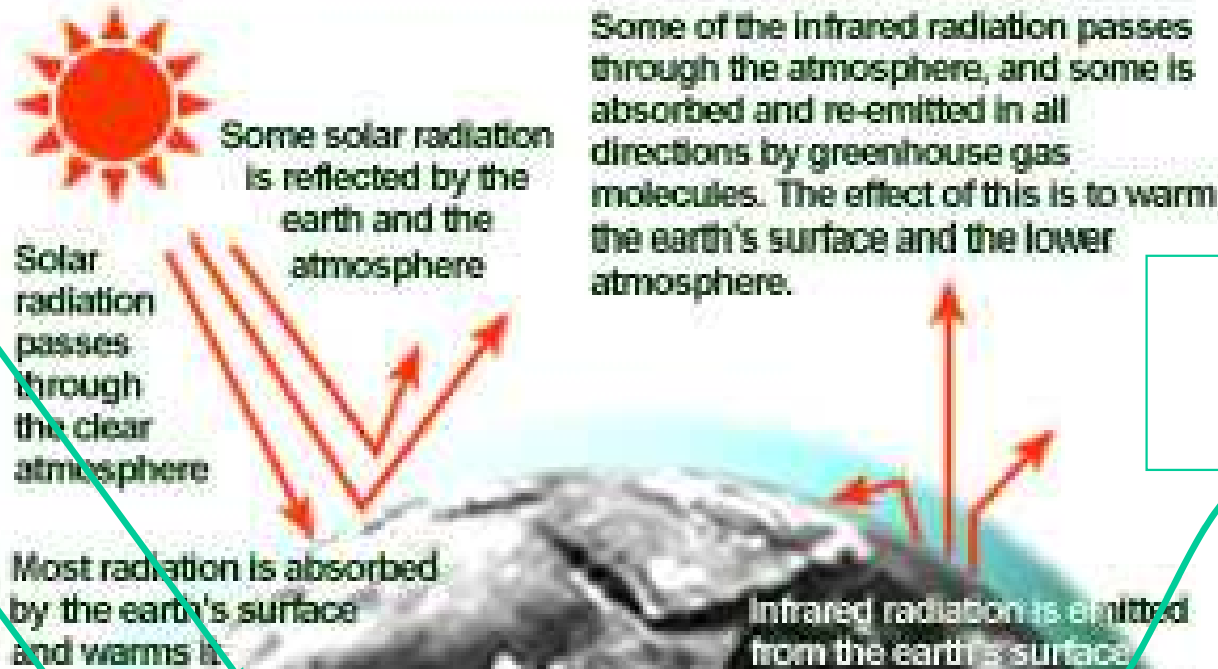
$$\alpha E_S \quad \alpha = 0.3$$

Země zachytí

$$E_{IN} = E_S (1 - \alpha)$$

# Skleníkový efekt: odhady

## The Greenhouse Effect



solární konstanta

1368 Wm<sup>-2</sup>

albedo

0,3

emisivita  
atmosféry

?

Od Slunce přichází

$$E_S = S \times \pi R_Z^2$$

$$E_Z = \sigma T_Z^4 \times 4\pi R_Z^2$$

Země vyzařuje

Z toho se odrazí

$$\alpha E_S \quad \alpha = 0.3$$

$$E_Z \varepsilon$$

Skleníkové plyny zachytí

Země zachytí

$$E_{IN} = E_S (1 - \alpha)$$

$$E_{OUT} = E_Z \left(1 - \frac{1}{2} \varepsilon\right)$$

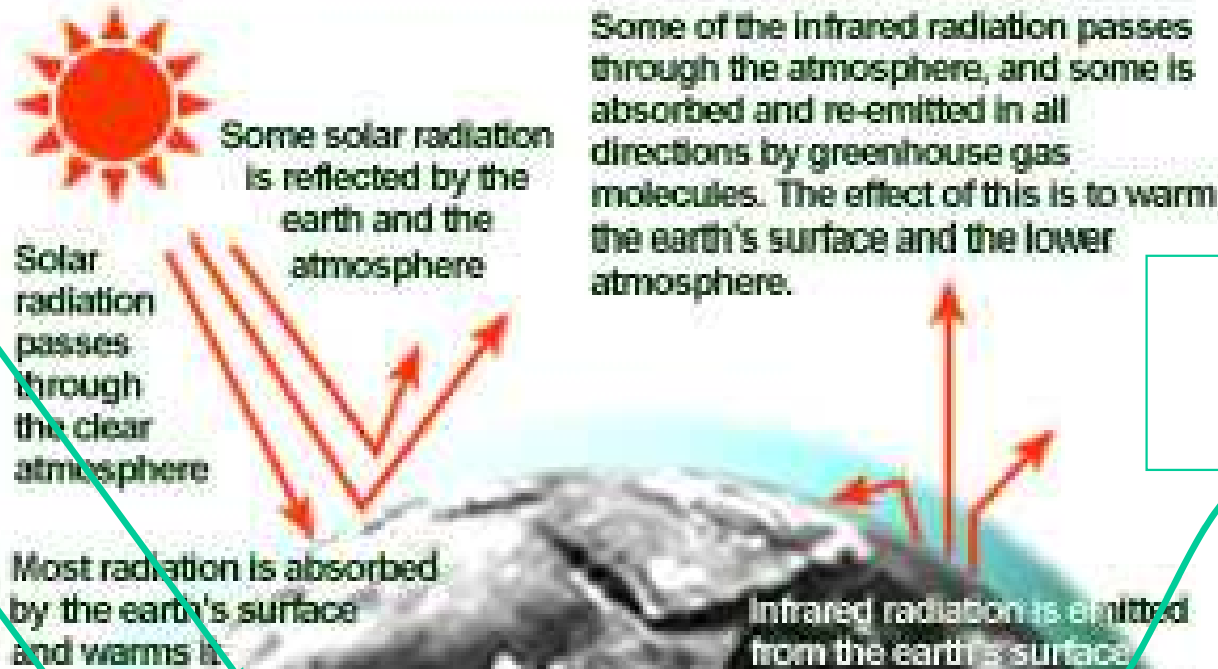
Do prostoru odchází

$$E_{OUT} = E_{IN}$$

Podmínka rovnováhy

# Skleníkový efekt: odhady

## The Greenhouse Effect



solární konstanta

1368 Wm<sup>-2</sup>

albedo

0,3

emisivita  
atmosféry

?

Od Slunce přichází

$$E_S = S \times \pi R_Z^2$$

$$E_Z = \sigma T_Z^4 \times 4\pi R_Z^2$$

Země vyzařuje

Z toho se odrazí

$$\alpha E_S \quad \alpha = 0.3$$

$$E_Z \varepsilon$$

Skleníkové plyny zachytí

Země zachytí

$$E_{IN} = E_S (1 - \alpha)$$

$$E_{OUT} = E_Z (1 - \frac{1}{2} \varepsilon)$$

Do prostoru odchází

$$E_{OUT} = E_{IN}$$

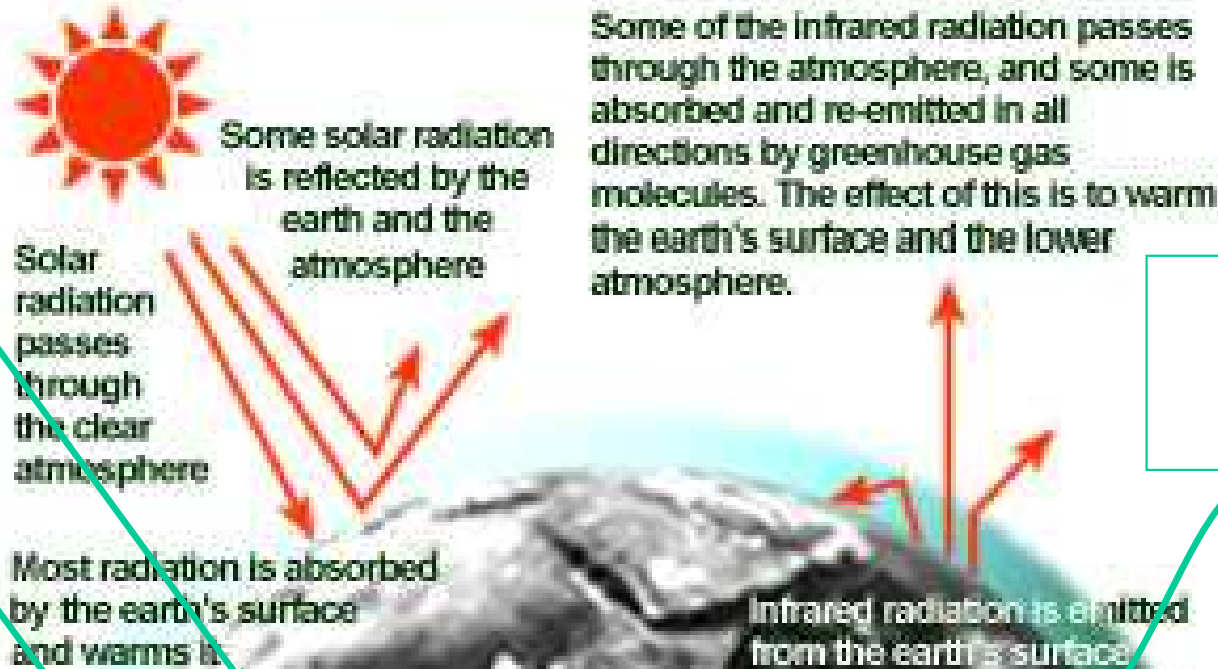
Podmínka rovnováhy

$$T_Z = \sqrt[4]{\frac{S(1 - \alpha)}{4\sigma(1 - \frac{1}{2} \varepsilon)}}$$

Ustálená teplota Země

# Skleníkový efekt: odhady

## The Greenhouse Effect



solární konstanta

1368 Wm<sup>-2</sup>

albedo

0,3

emisivita  
atmosféry

?

Od Slunce přichází

$$E_S = S \times \pi R_Z^2$$

$$E_Z = \sigma T_Z^4 \times 4\pi R_Z^2$$

Země vyzařuje

Z toho se odrazí

$$\alpha E_S \quad \alpha = 0.3$$

$$E_Z \varepsilon$$

Skleníkové plyny zachytí

Země zachytí

$$E_{IN} = E_S (1 - \alpha)$$

$$E_{OUT} = E_Z \left(1 - \frac{1}{2} \varepsilon\right)$$

Do prostoru odchází

$$\varepsilon = 0 \Rightarrow$$

$$T_Z = 255K$$

$$E_{OUT} = E_{IN}$$

Podmínka rovnováhy

$$T_Z = 288K \Rightarrow$$

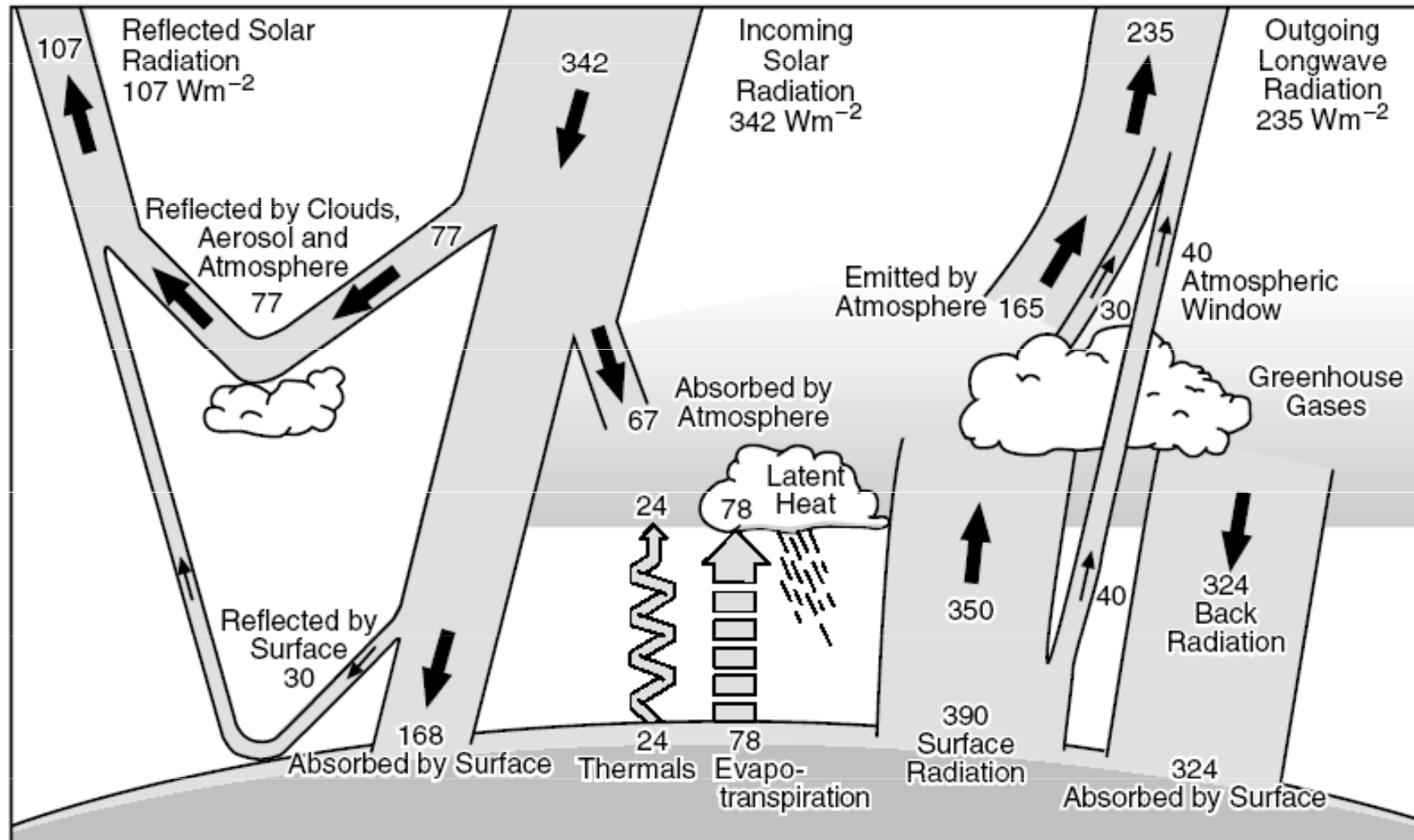
$$\varepsilon = 0,76$$

$$T_Z = \sqrt[4]{\frac{S(1-\alpha)}{4\sigma(1-\frac{1}{2}\varepsilon)}}$$

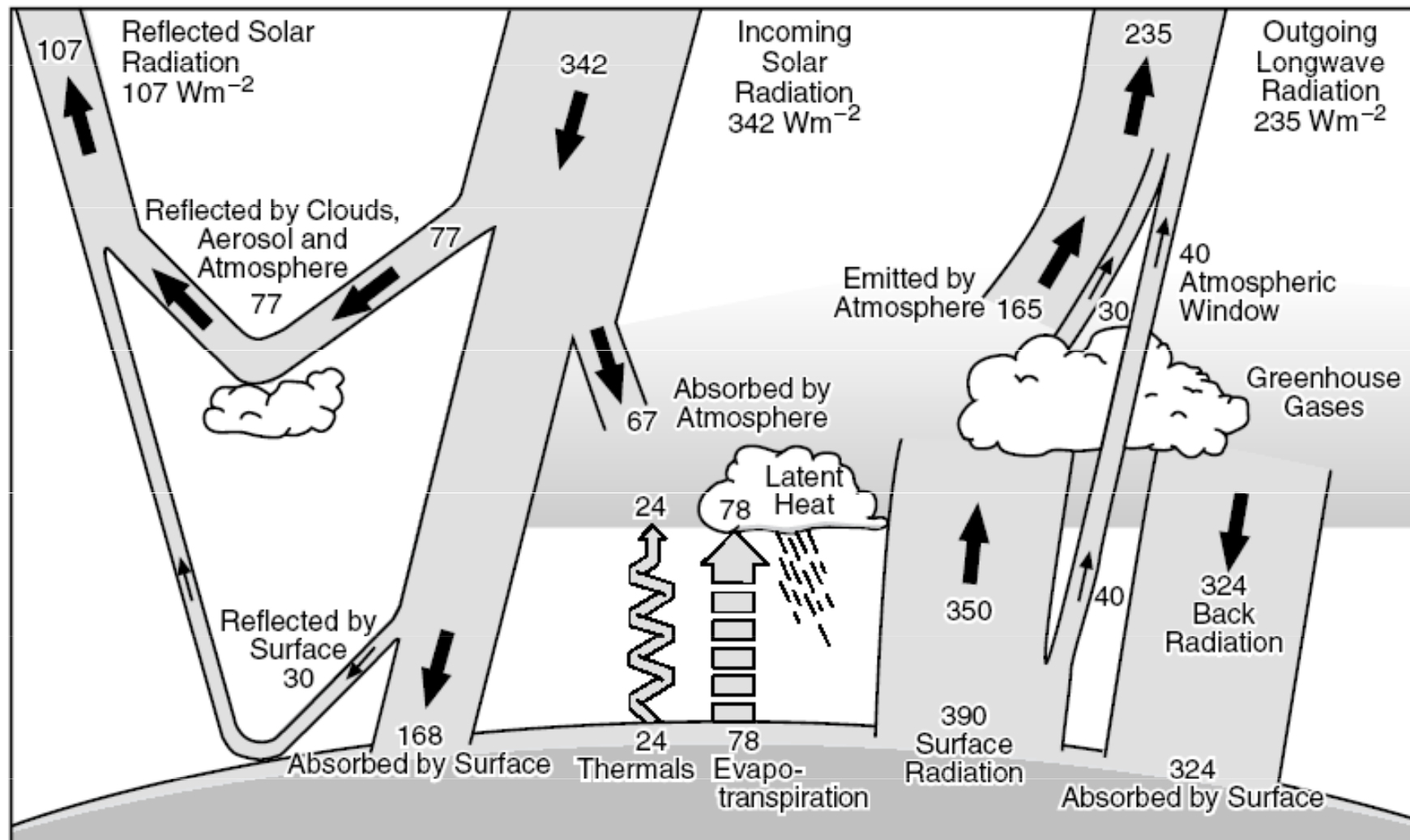
Ustálená teplota Země



# Podrobnosti tepelné rovnováhy Země

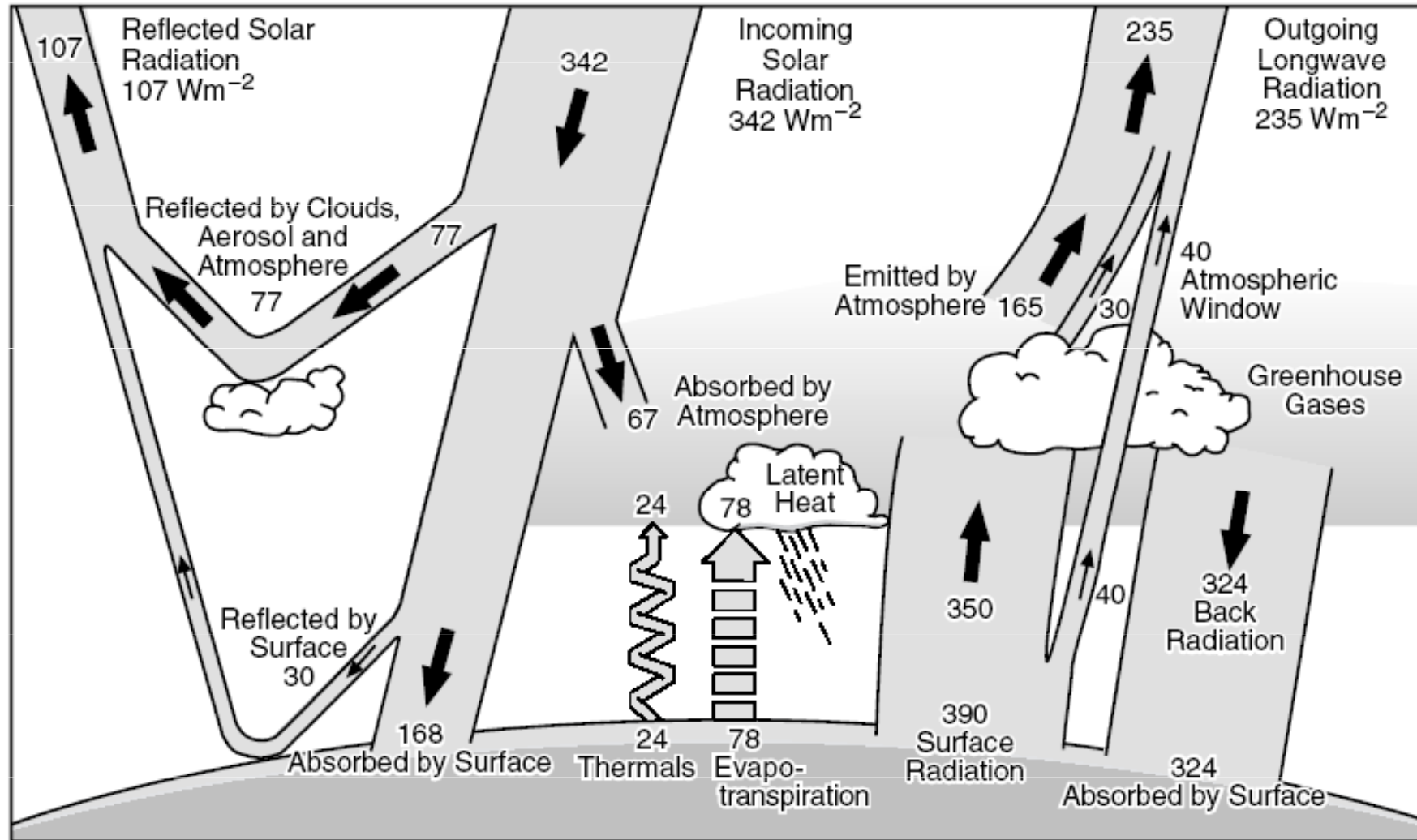


# Podrobnosti tepelné rovnováhy Země

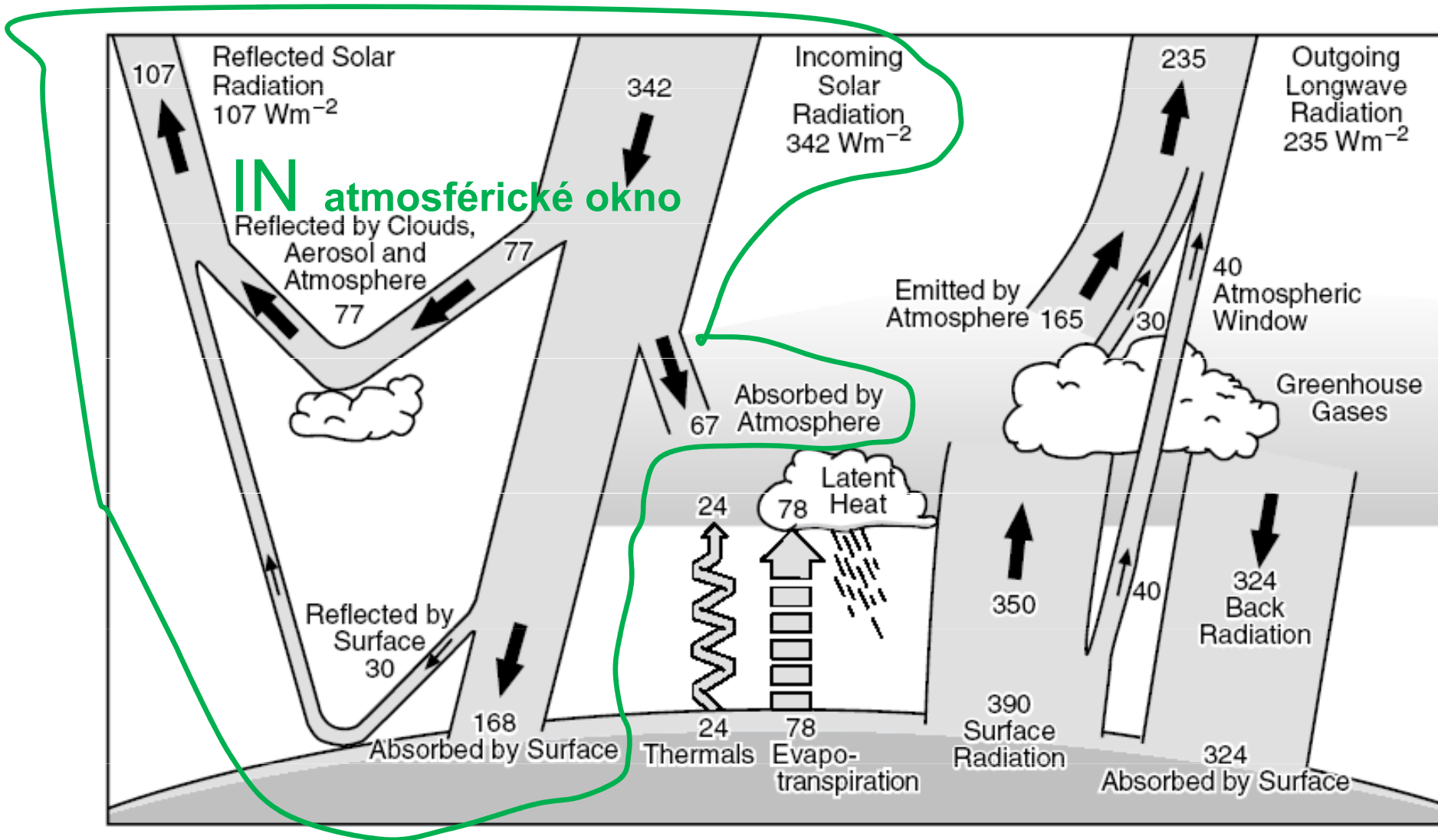


$342 \times 4 = 1368 \text{ W/m}^2$  Solární konstanta

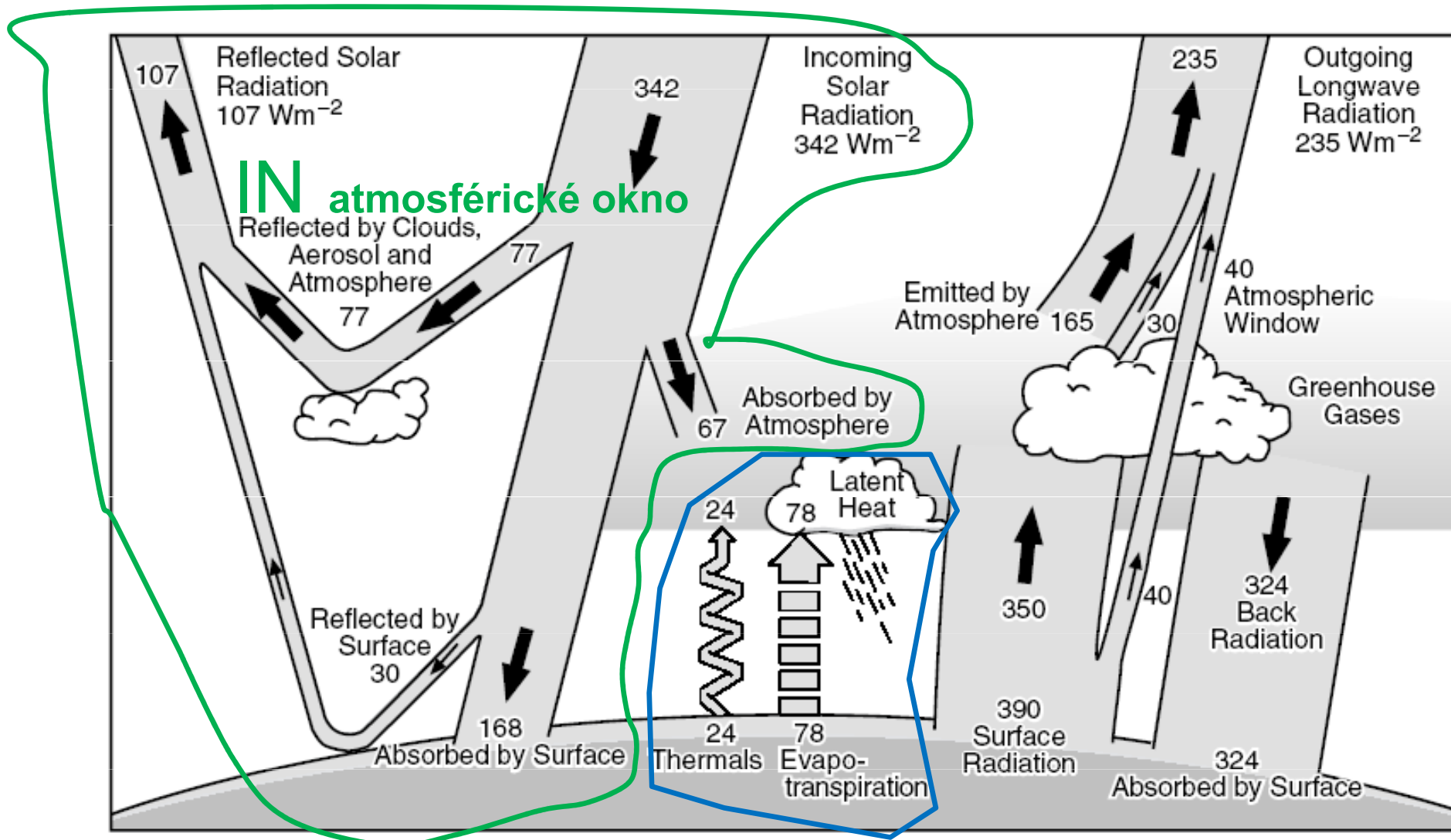
# Podrobnosti tepelné rovnováhy Země



# Podrobnosti tepelné rovnováhy Země



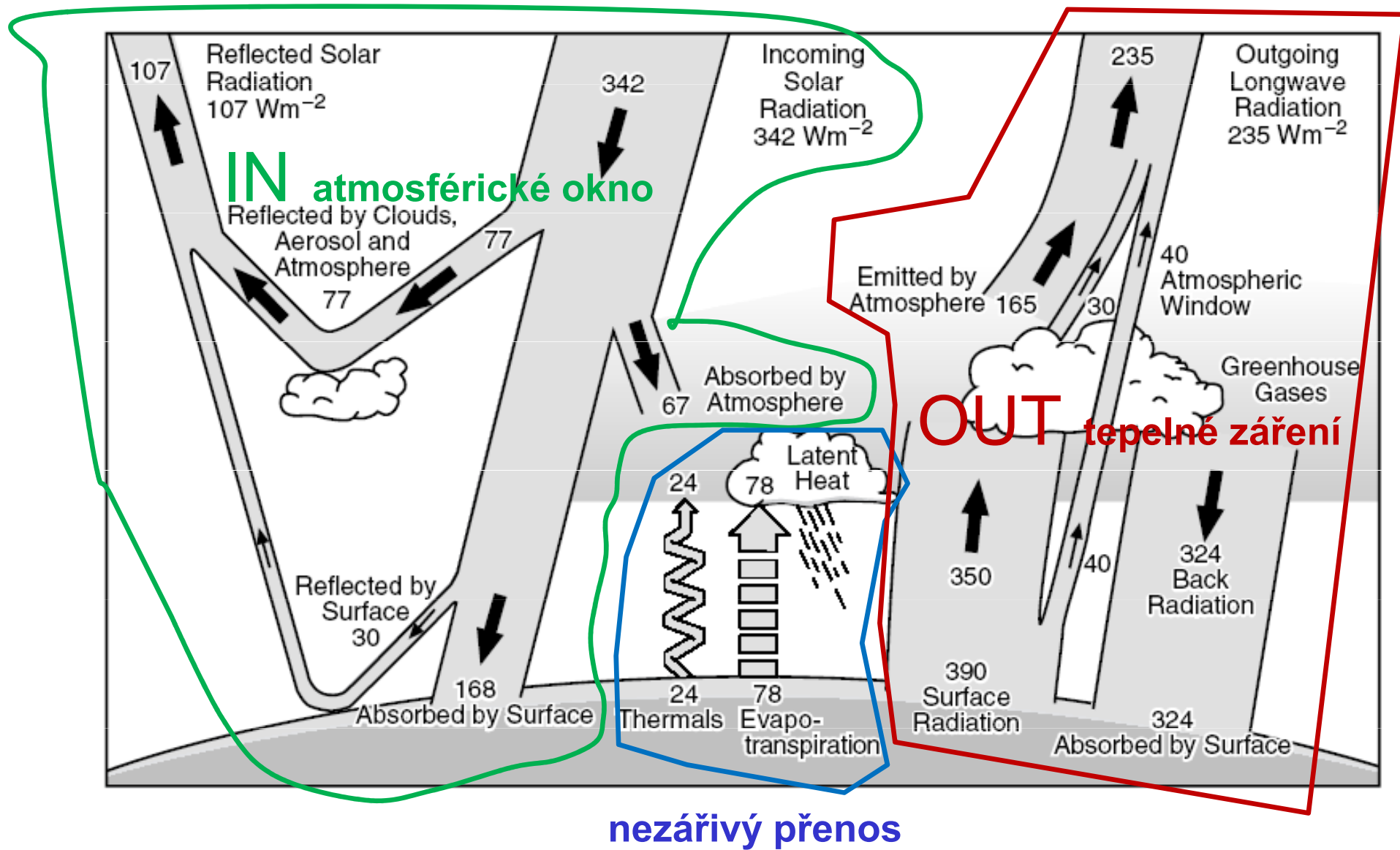
# Podrobnosti tepelné rovnováhy Země



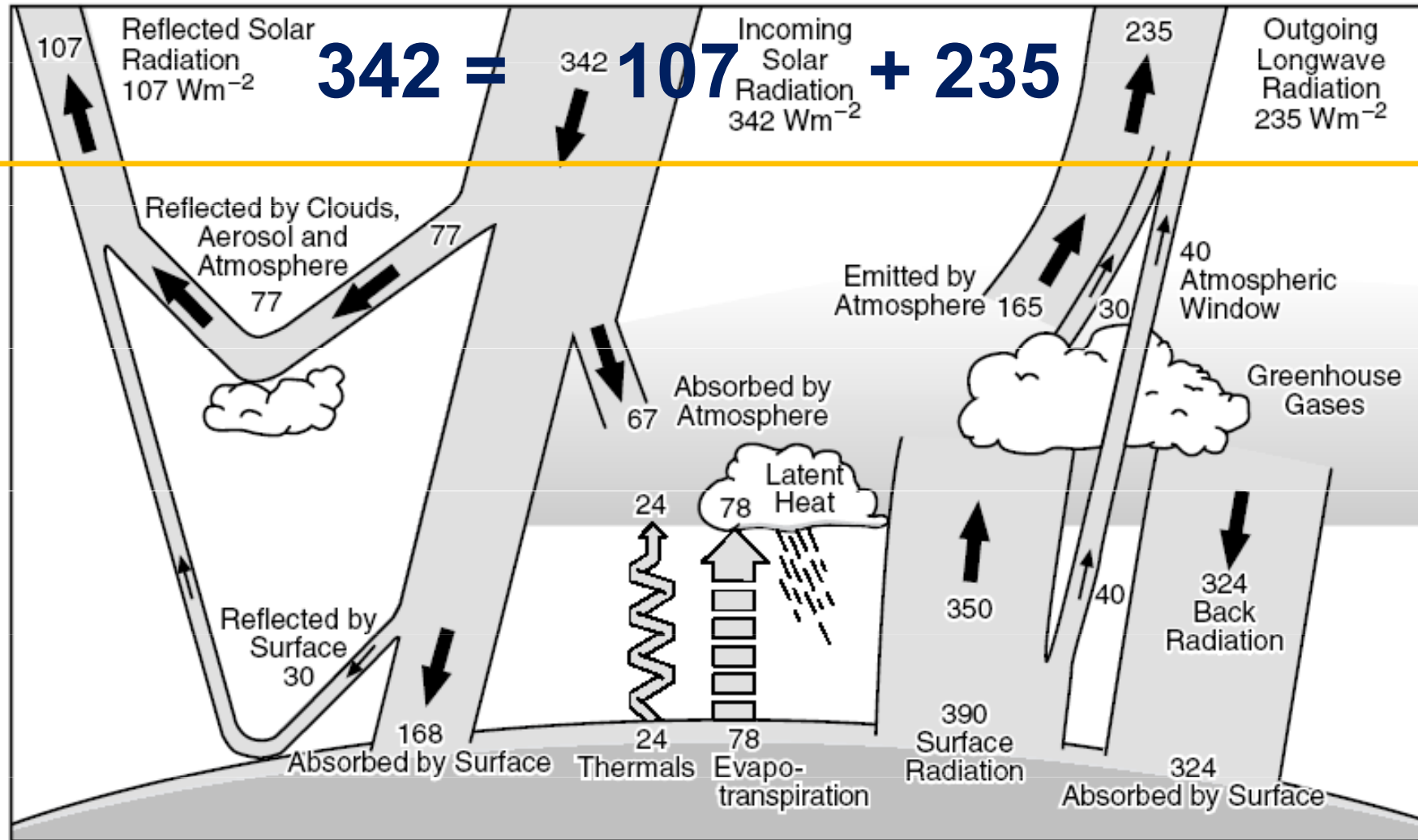
**IN** atmosférické okno

nezářivý přenos

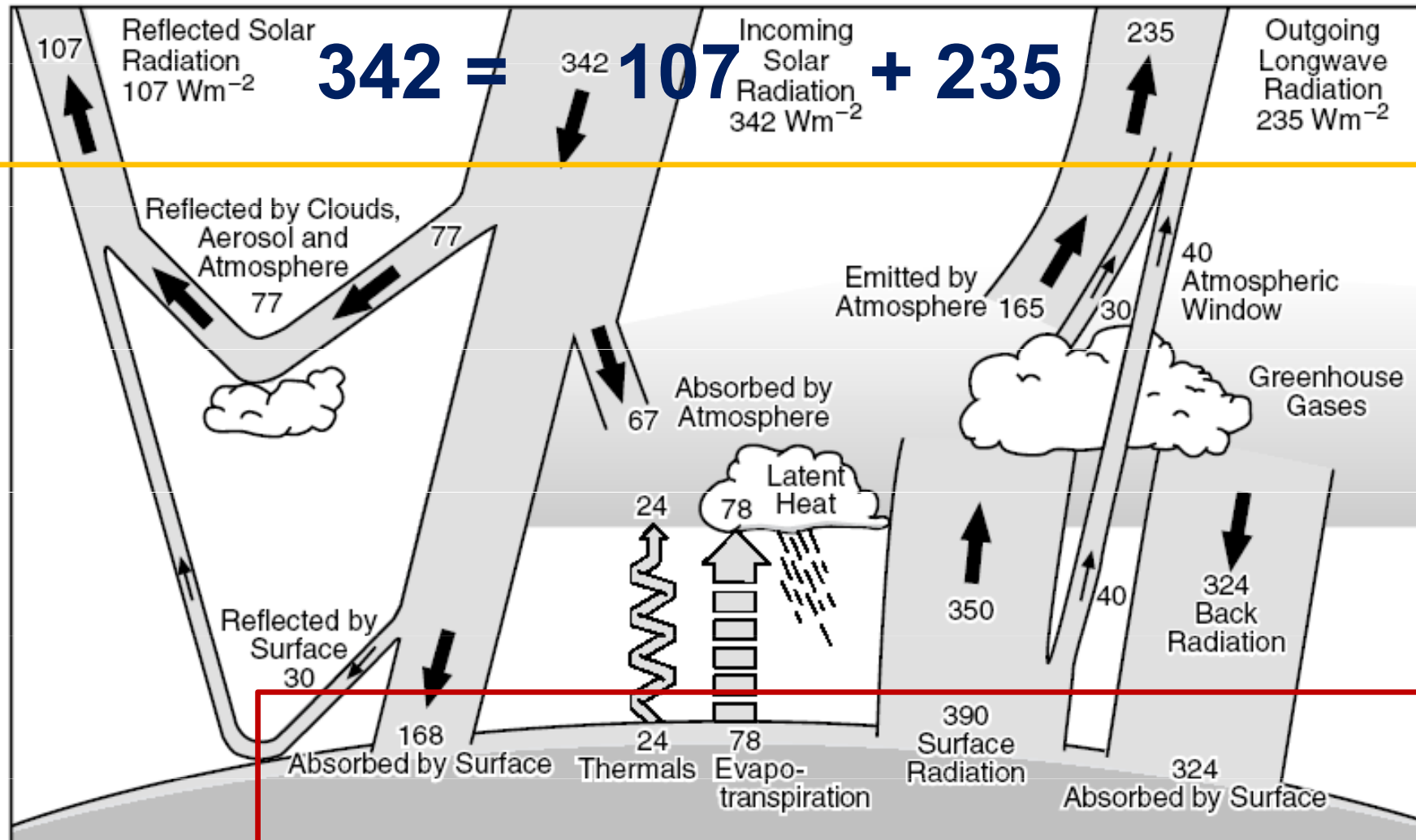
# Podrobnosti tepelné rovnováhy Země



# Podrobnosti tepelné rovnováhy Země



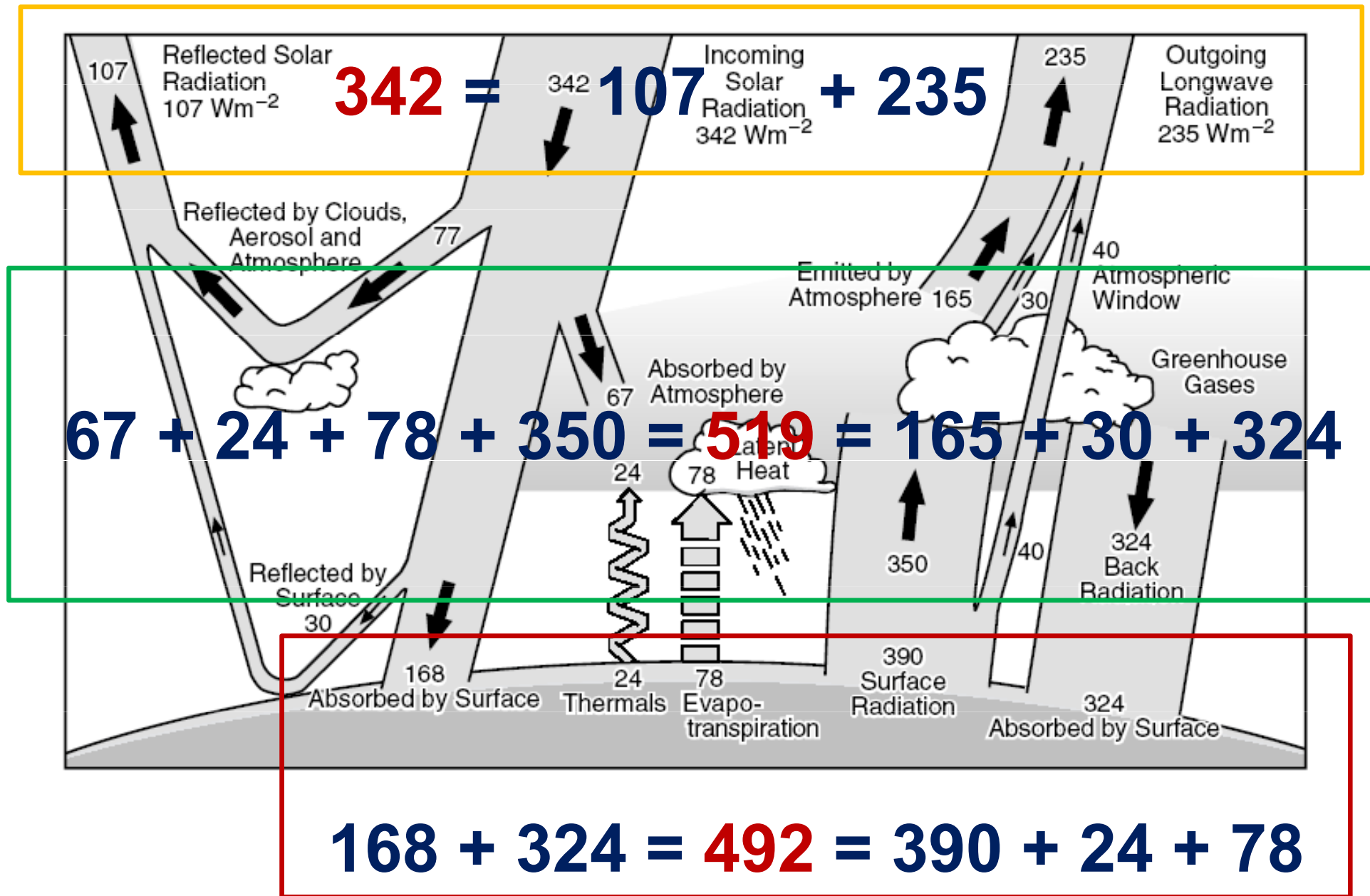
# Podrobnosti tepelné rovnováhy Země



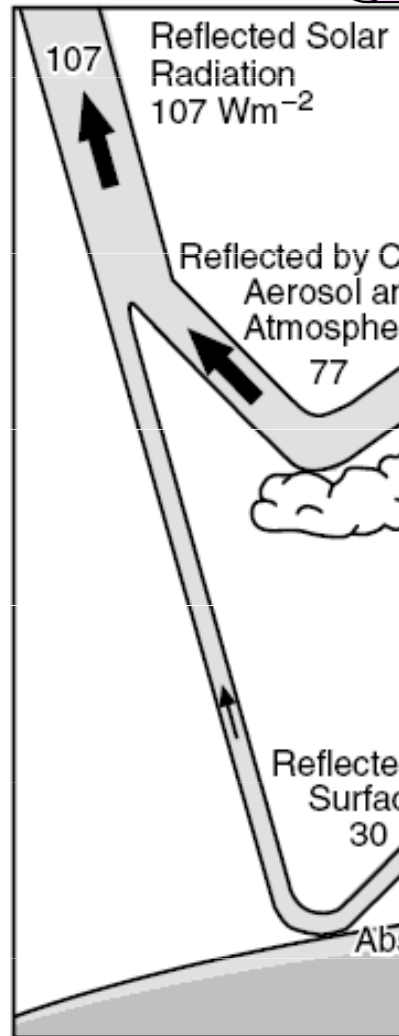
$$168 + 324 = 492 = 390 + 24 + 78$$



# Podrobnosti tepelné rovnováhy Země

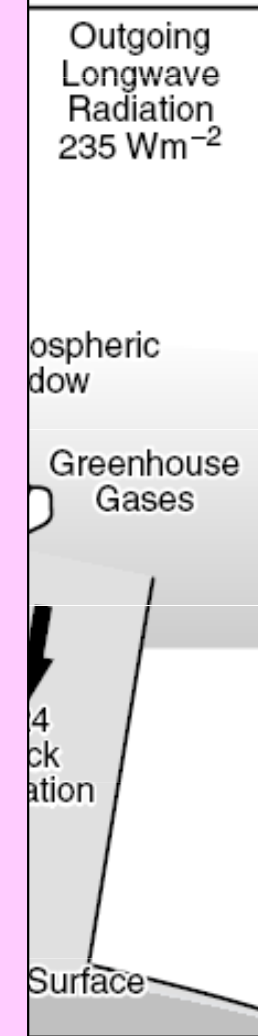


# Podrobnosti tepelné rovnováhy Země



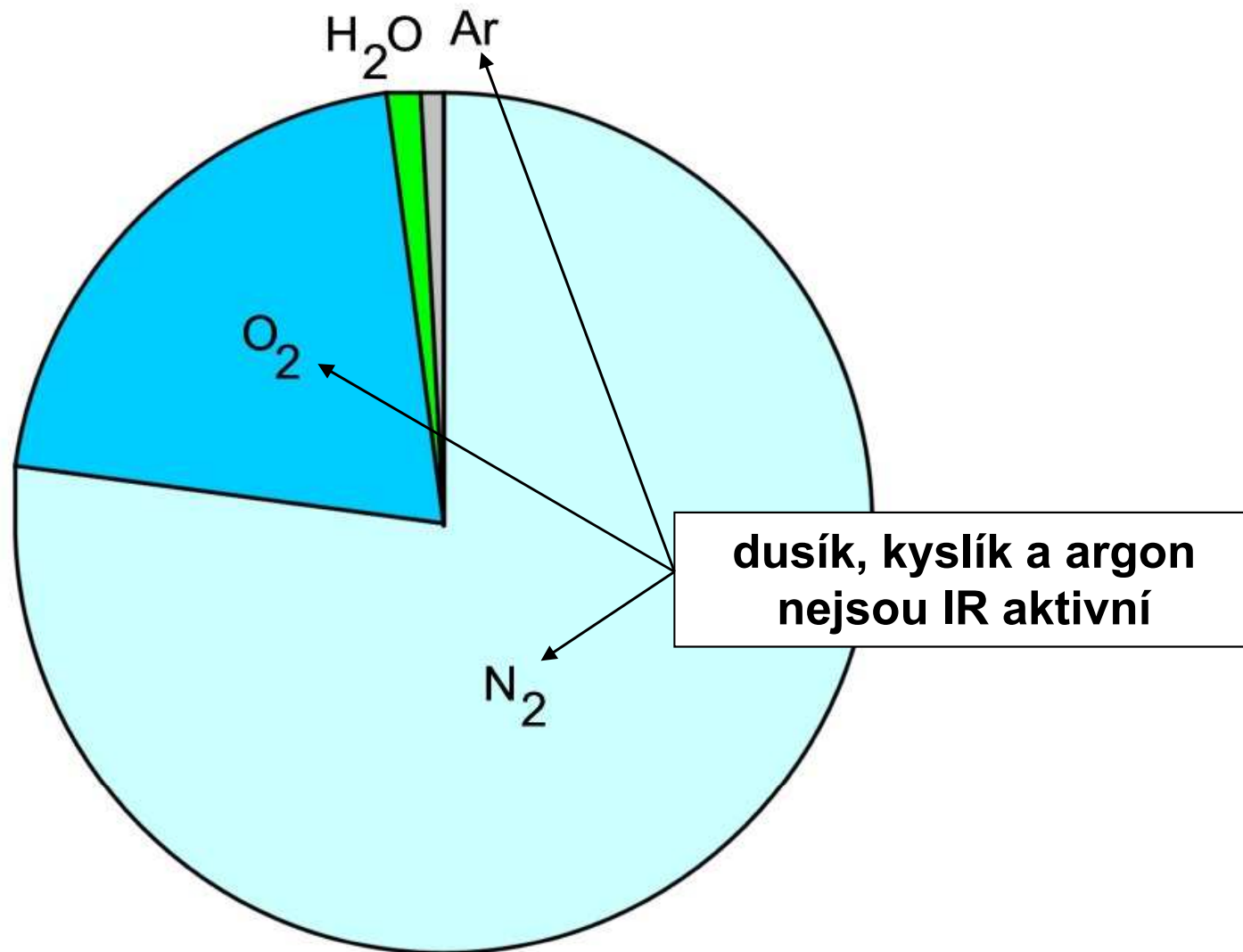
## TEPELNÁ ROVNOVÁHA ZEMĚ

- ❑ dynamický proces s jemnou rovnováhou
- ❑ závisí na mnoha faktorech
  - rozsah oblačnosti
  - množství aerosolů v atmosféře (sopky)
  - variace solární konstanty
  - **koncentrace skleníkových plynů**
- ❑ uvedený model je stále jen schematický
  - cirkadiánní změny
  - sezonní změny
  - geografické vlivy: moře vs. kontinent atd.

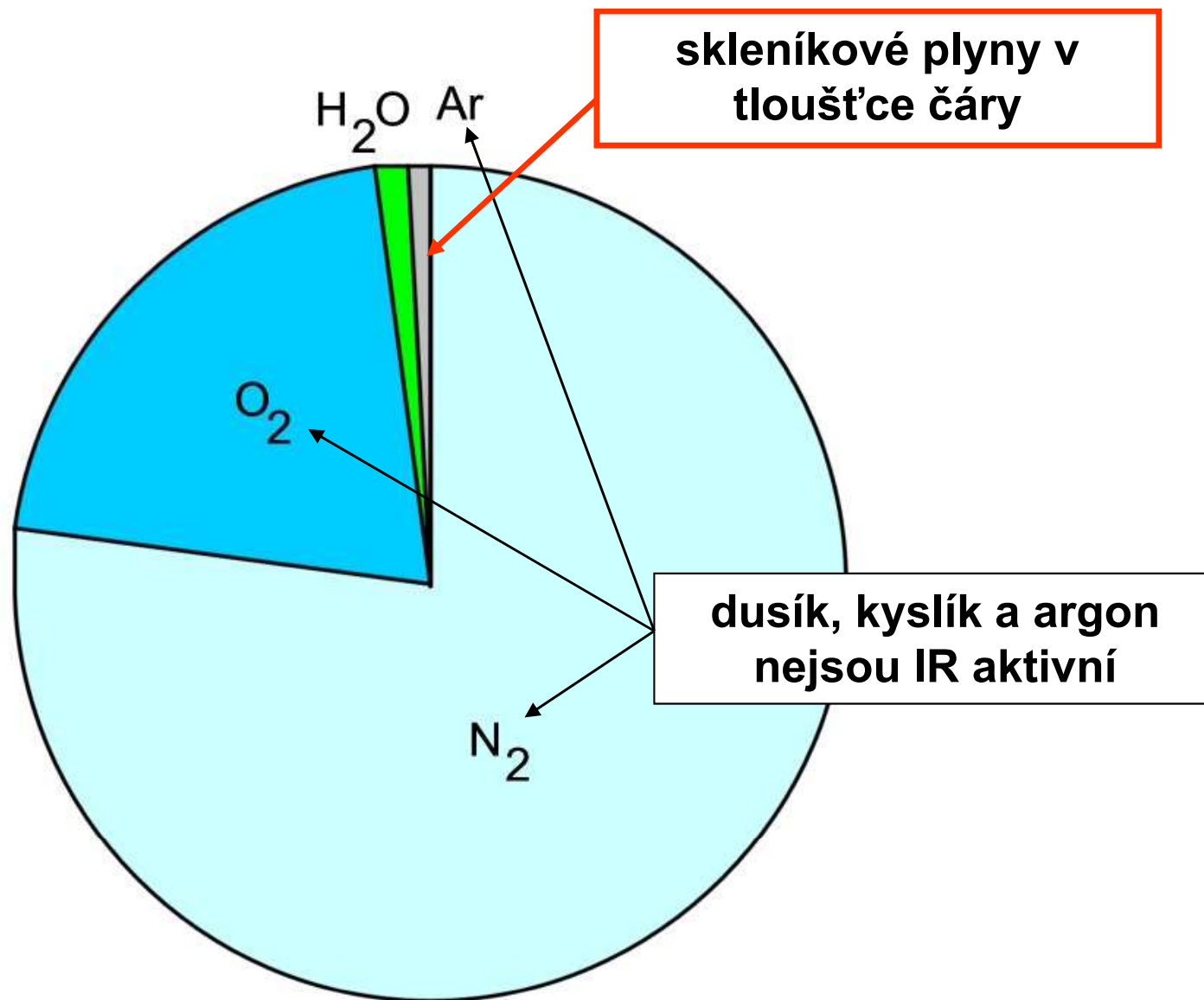


Mechanismus skleníkového efektu:  
IR aktivní molekuly v atmosféře

# Atmosféra Země



# Atmosféra Země



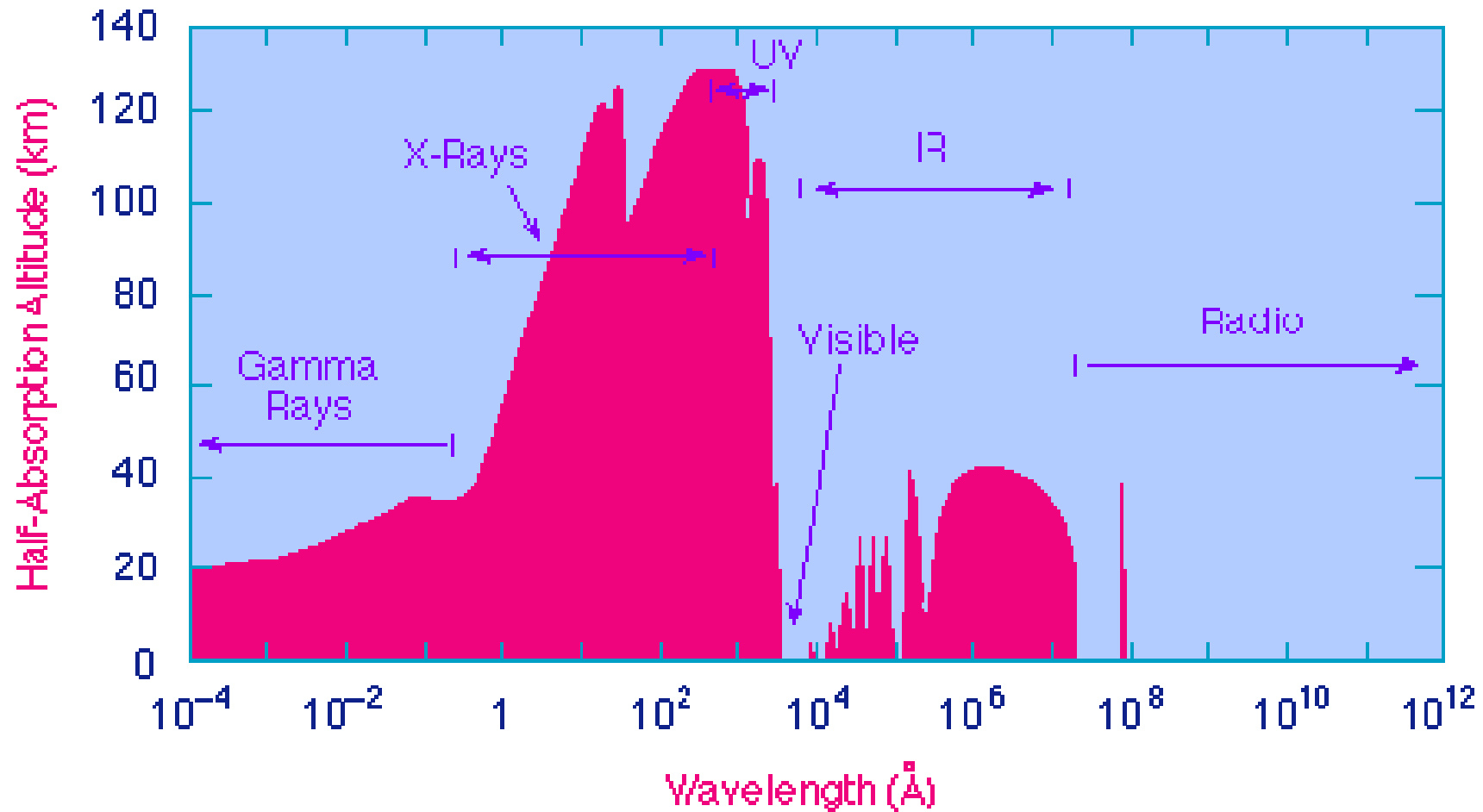
## *Které jsou skleníkové molekuly?*

### SKLENÍKOVÉ MOLEKULY

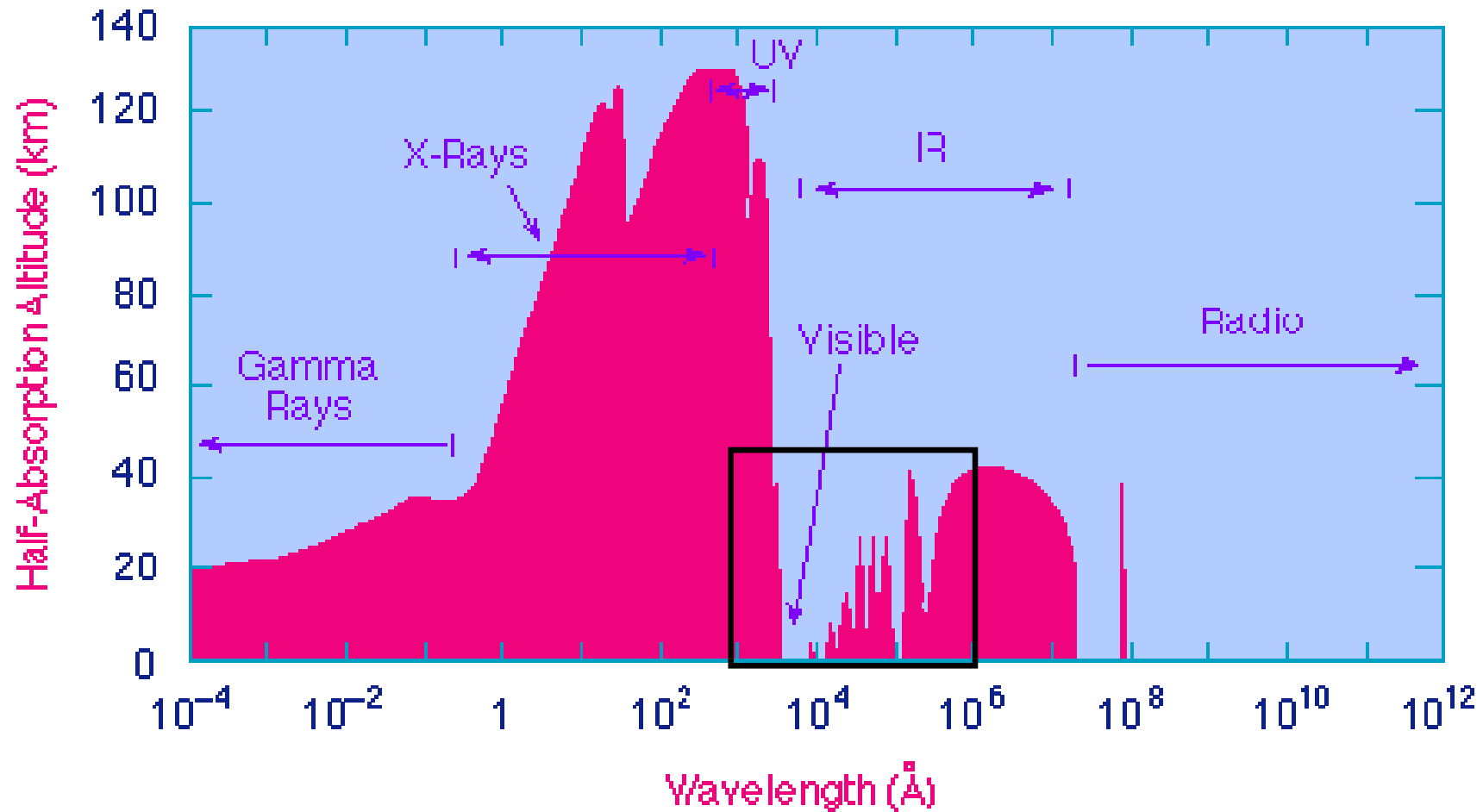
- tvoří součást zemské atmosféry (zpravidla troposféry)
- jsou IR aktivní – absorbují infračervené záření
- nejdůležitější – **vodní pára**
- další ve stopových, ale účinných množstvích

**CO<sub>2</sub> N<sub>2</sub>O CH<sub>4</sub> freony přízemní ozon O<sub>3</sub>**

# Okna průhlednosti v zemské atmosféře: podle příručky

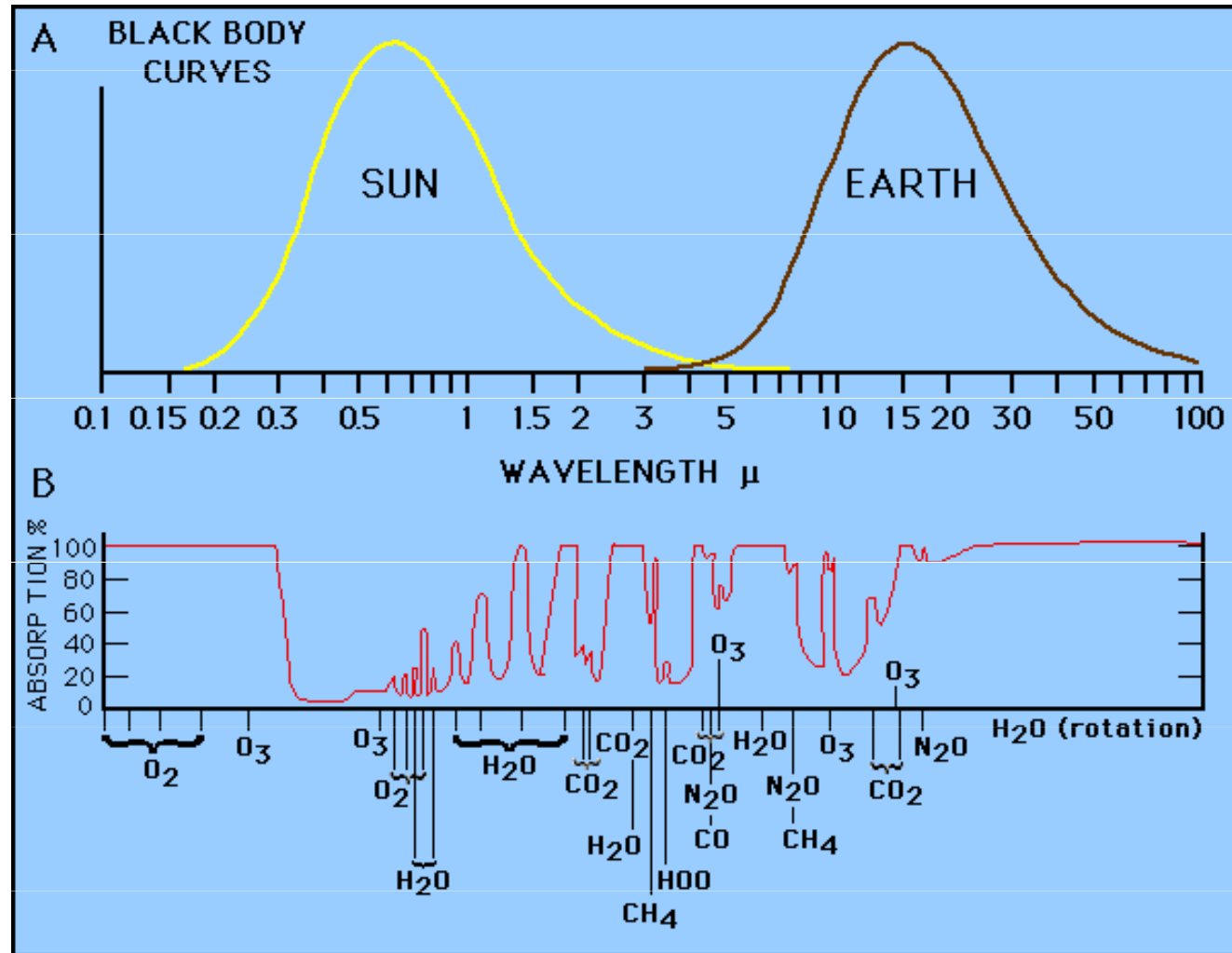


# Okna průhlednosti v zemské atmosféře: podle příručky



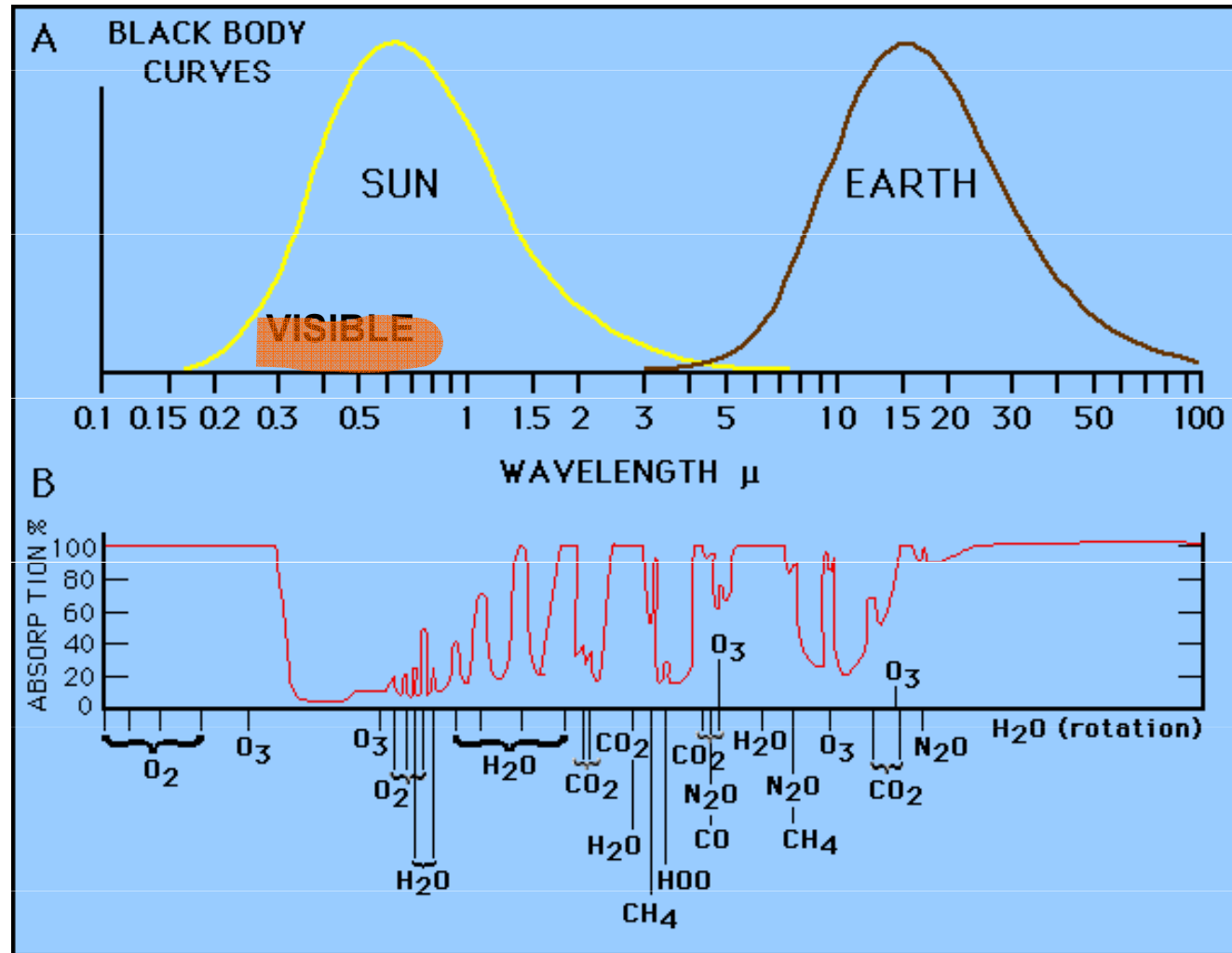


# Souvislost se skleníkovým efektem



$$1\mu\text{m} = 10\,000\text{\AA}$$

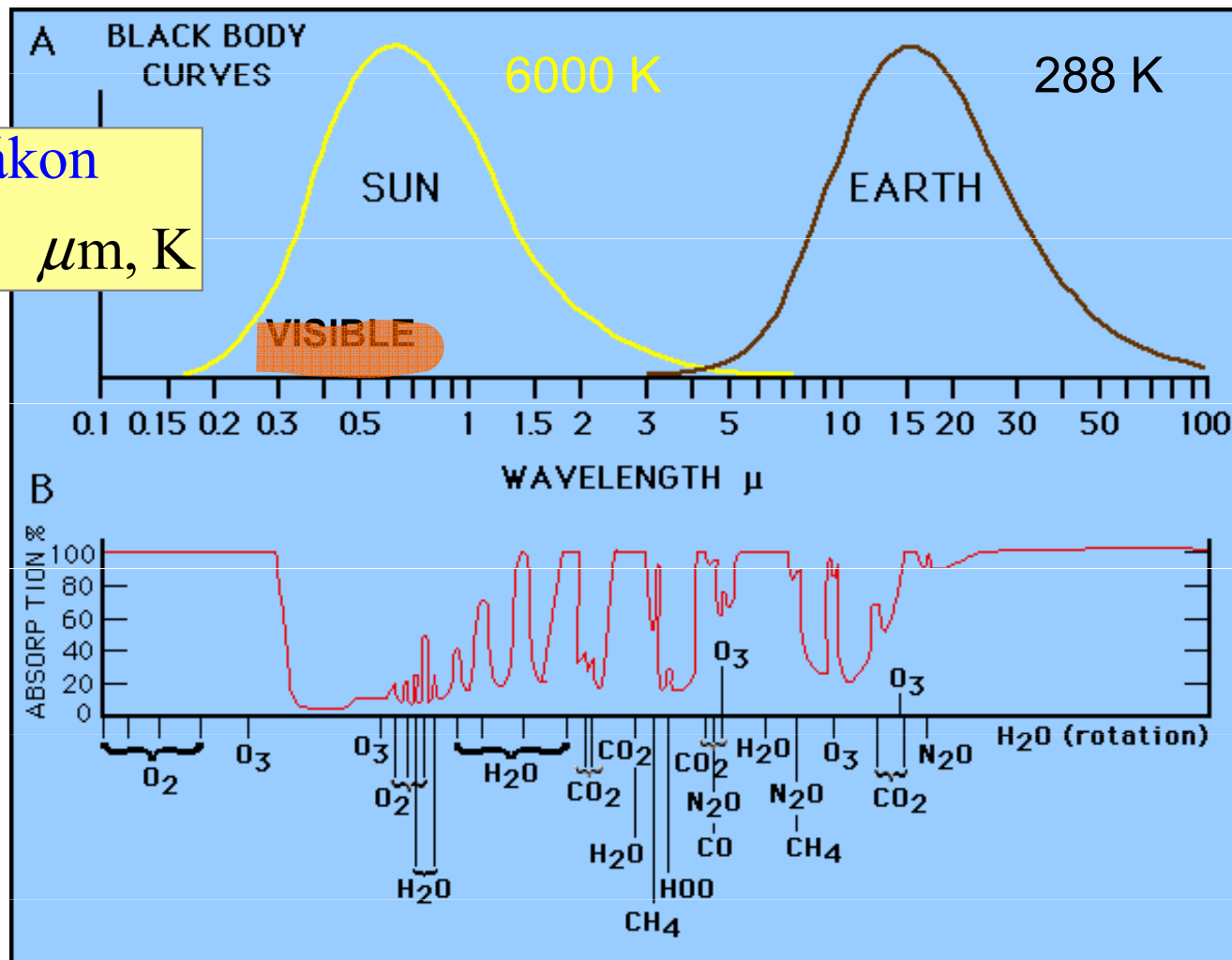
# Souvislost se skleníkovým efektem



$$1\mu\text{m} = 10\,000\text{\AA}$$

# Souvislost se skleníkovým efektem

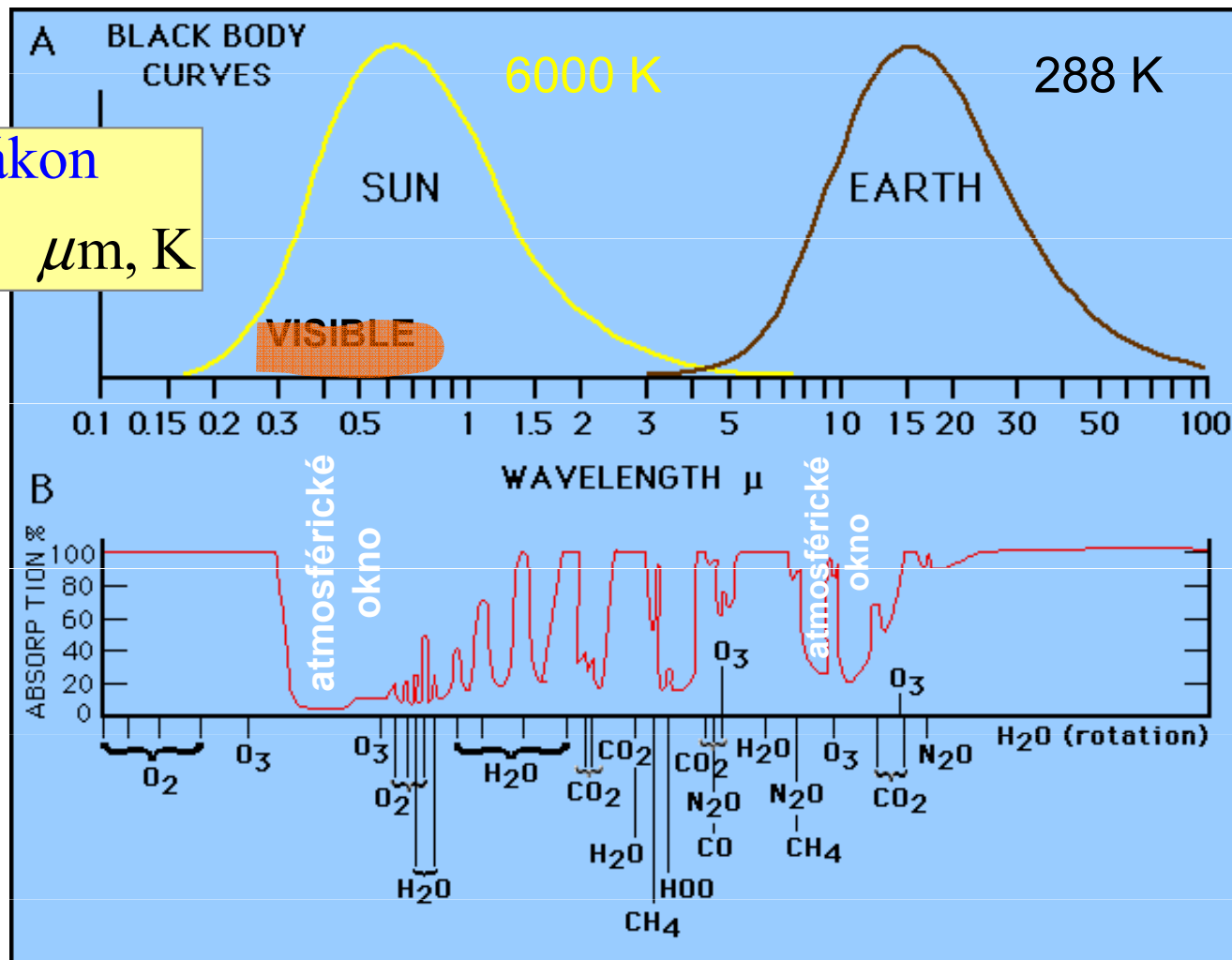
Wienův zákon  
 $\lambda = 2897/T \text{ } \mu\text{m, K}$



$$1 \mu\text{m} = 10\,000 \text{ \AA}$$

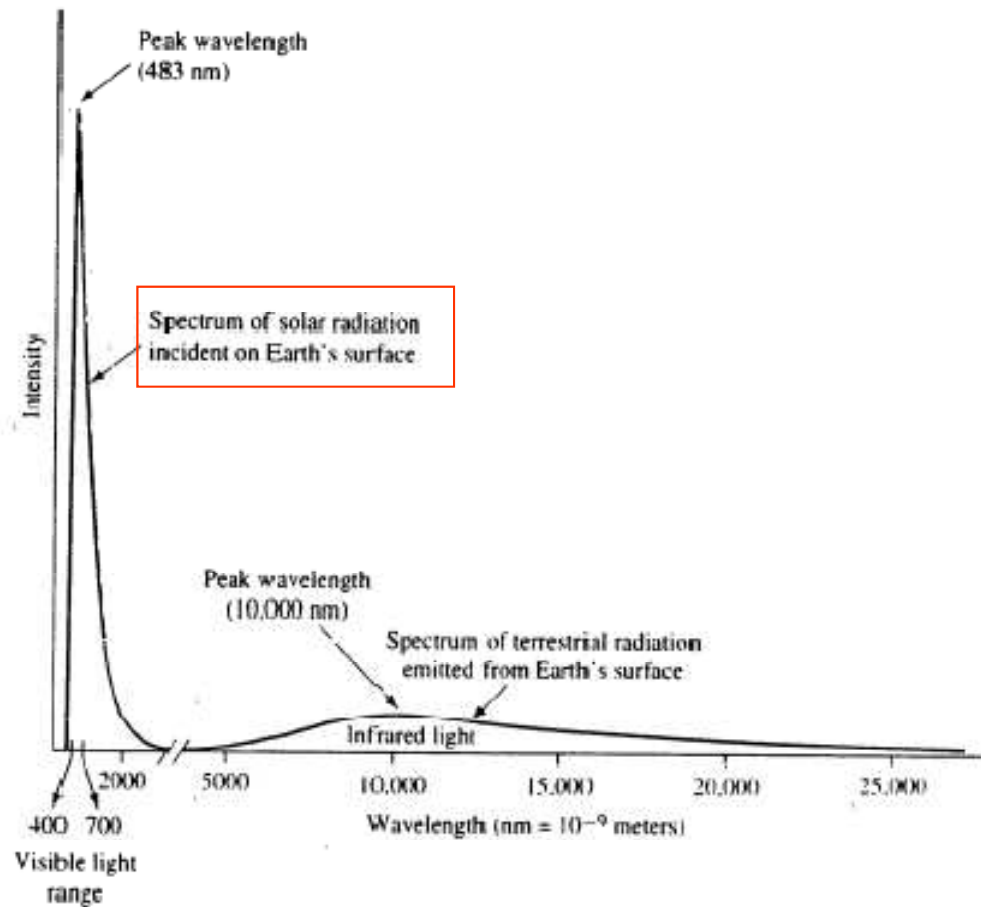
# Souvislost se skleníkovým efektem

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



$$1 \mu\text{m} = 10\,000 \text{ \AA}$$

# Skleníkový efekt jako čtyřstupňový proces

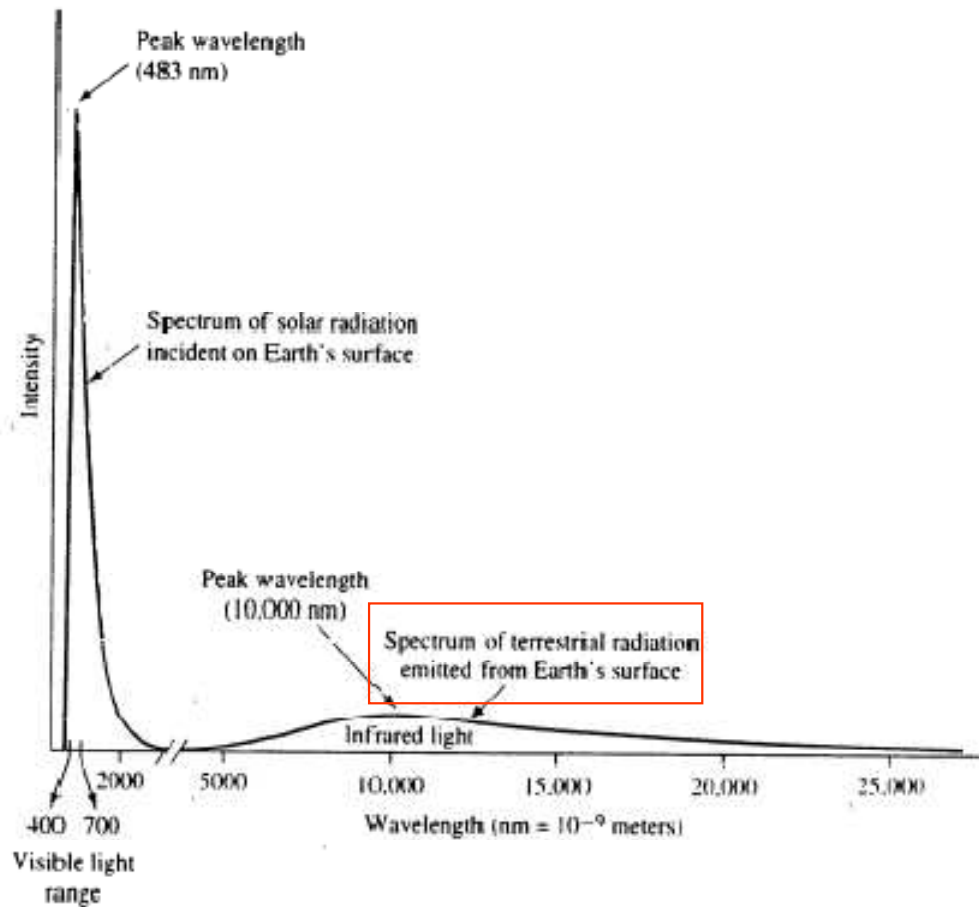


## SKLENÍKOVÝ EFEKT

### 1. stupeň

Sluneční záření prochází viditelným oknem a ohřívá Zemi

# Skleníkový efekt jako čtyřstupňový proces



## SKLENÍKOVÝ EFEKT

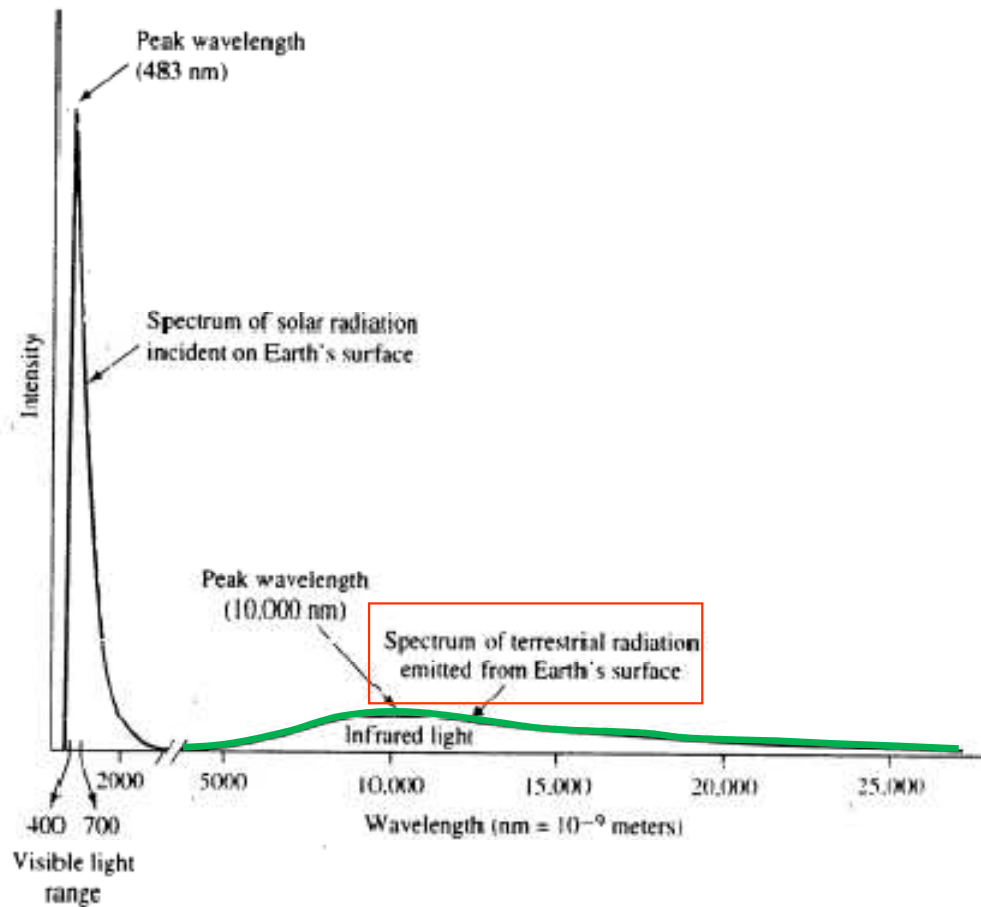
### 1. stupeň

Sluneční záření prochází viditelným oknem a ohřívá Zemi

### 2. stupeň

Země vyzařuje do prostoru tepelné záření, hlavně v IR oboru

# Skleníkový efekt jako čtyřstupňový proces



## SKLENÍKOVÝ EFEKT

### 1. stupeň

Sluneční záření prochází viditelným oknem a ohřívá Zemi

### 2. stupeň

Země vyzařuje do prostoru tepelné záření, hlavně v IR oboru

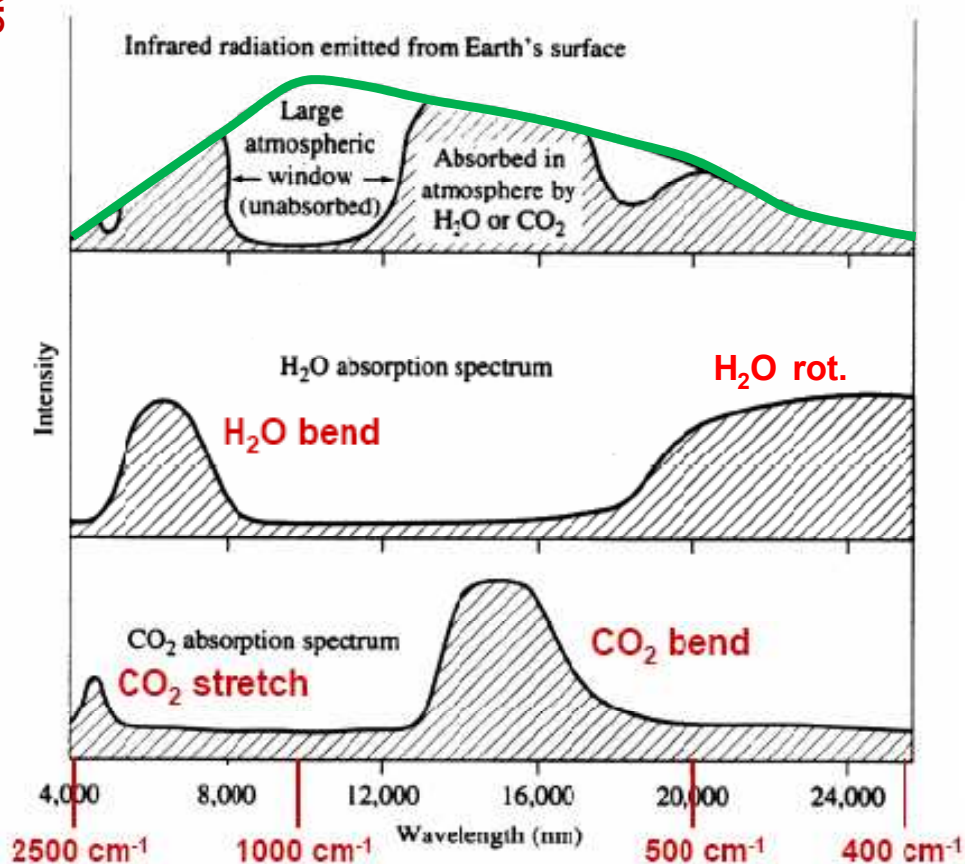


Figure 2.12 Absorption of terrestrial radiation by water and carbon dioxide.

## SKLENÍKOVÝ EFEKT

### 1. stupeň

Sluneční záření prochází viditelným oknem a ohřívá Zemi

### 2. stupeň

Země vyzařuje do prostoru tepelné záření, hlavně v IR oboru

### 3. stupeň

Toto záření je v troposféře pohlcováno skleníkovými plyny



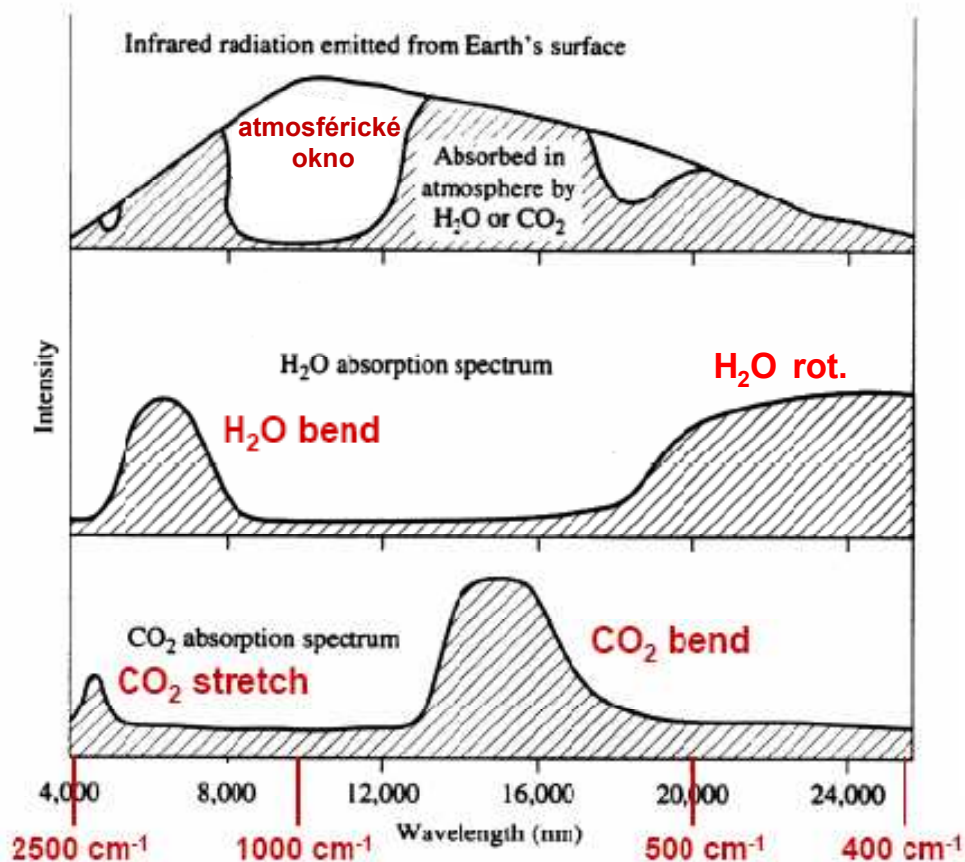


Figure 2.12 Absorption of terrestrial radiation by water and carbon dioxide.

## SKLENÍKOVÝ EFEKT

### 1. stupeň

Sluneční záření prochází viditelným oknem a ohřívá Zemi

### 2. stupeň

Země vyzařuje do prostoru tepelné záření, hlavně v IR oboru

### 3. stupeň

Toto záření je v troposféře pohlcováno skleníkovými plyny

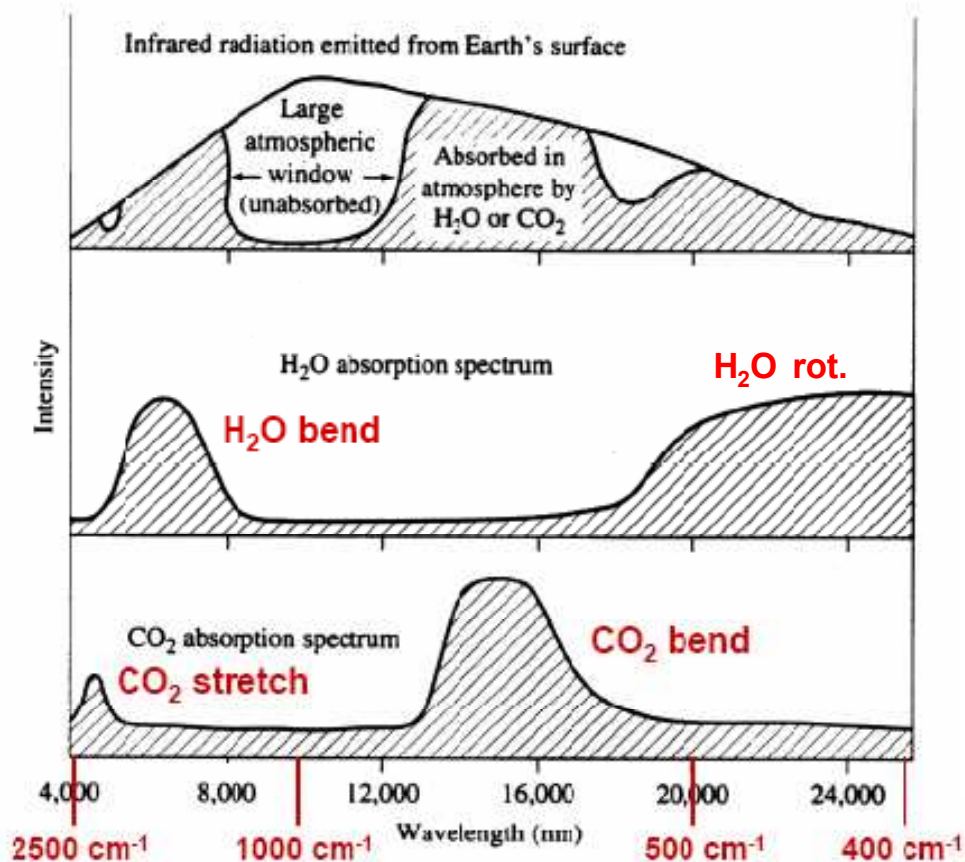


Figure 2.12 Absorption of terrestrial radiation by water and carbon dioxide.

## SKLENÍKOVÝ EFEKT

### 1. stupeň

Sluneční záření prochází viditelným oknem a ohřívá Zemi

### 2. stupeň

Země vyzařuje do prostoru tepelné záření, hlavně v IR oboru

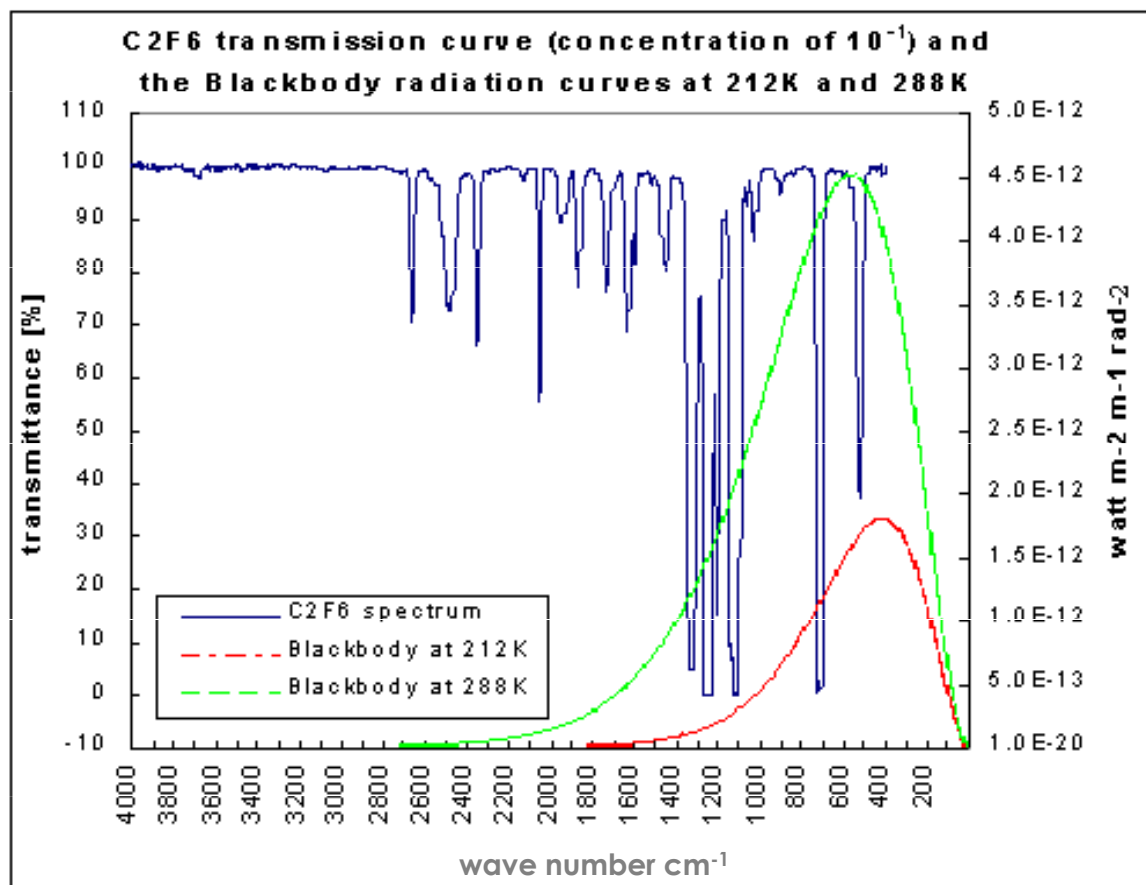
### 3. stupeň

Toto záření je v troposféře pohlcováno skleníkovými plyny

### 4. stupeň

Část pohlceného záření je zpětně vyzářena k Zemi a zlepšuje její tepelnou bilanci

# Detailní pohled: Účinek freonu $C_2F_6$

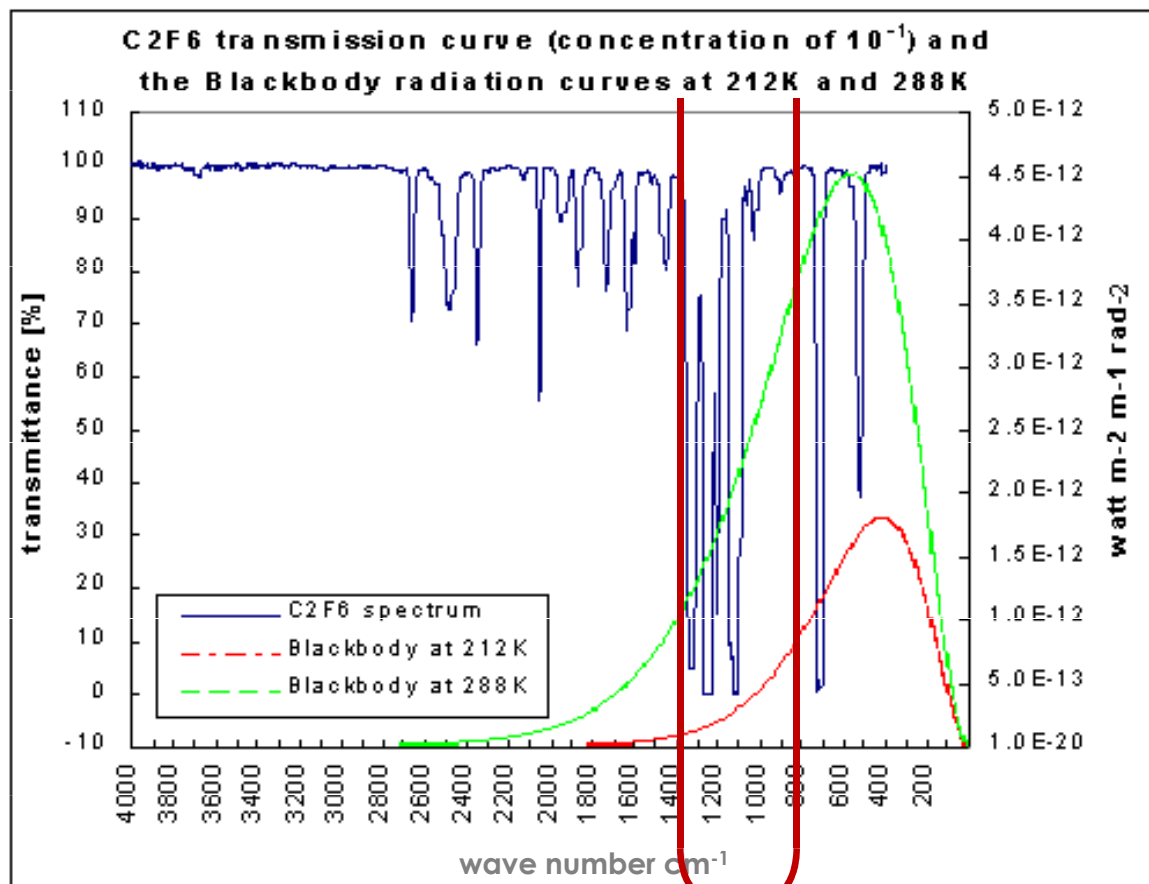


záleží na teplotě  
povrchu Země

288 K  $\leftrightarrow$  15° C

212 K  $\leftrightarrow$  -51° C

# Detailní pohled: Účinek freonu $C_2F_6$



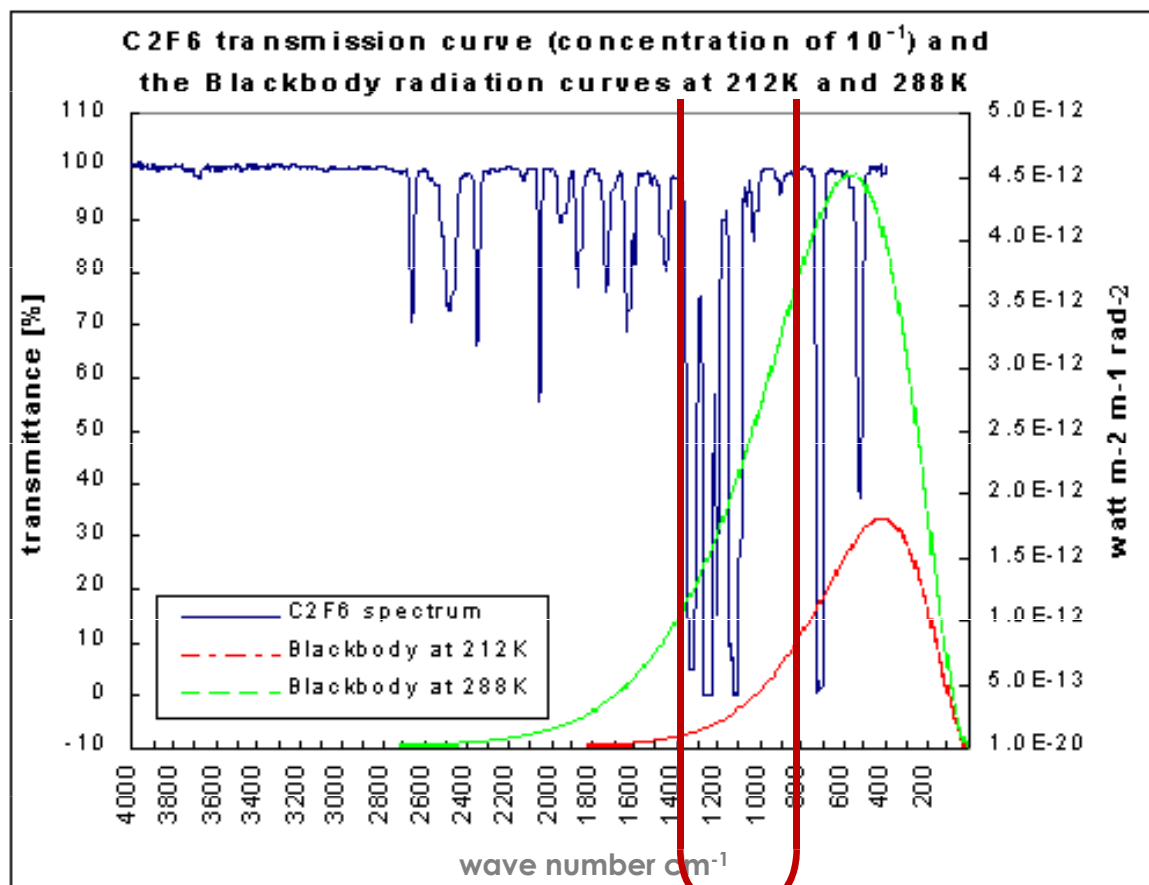
záleží na teplotě  
povrchu Země

288 K  $\leftrightarrow$  15° C

212 K  $\leftrightarrow$  -51° C

ATMOSFÉRICKÉ OKNO  
Proto je účinnost freonů  
značná

# Detailní pohled: Účinek freonu $C_2F_6$



záleží na teplotě  
povrchu Země

288 K  $\leftrightarrow$  15° C

212 K  $\leftrightarrow$  -51° C

ATMOSFÉRICKÉ OKNO  
Proto je účinnost freonů  
značná

Podobně i methan má v  
okně deštníkový kmit

# 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

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

## Global Warming Potential

$c_i$  pravděpodobnost přežití molekuly  $n$  let

$a_i$  účinek jedné molekuly

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

Globální oteplování?

# Intergovernmental Panel on Climate Change



## IPCC TAR

### Third Assessment Report



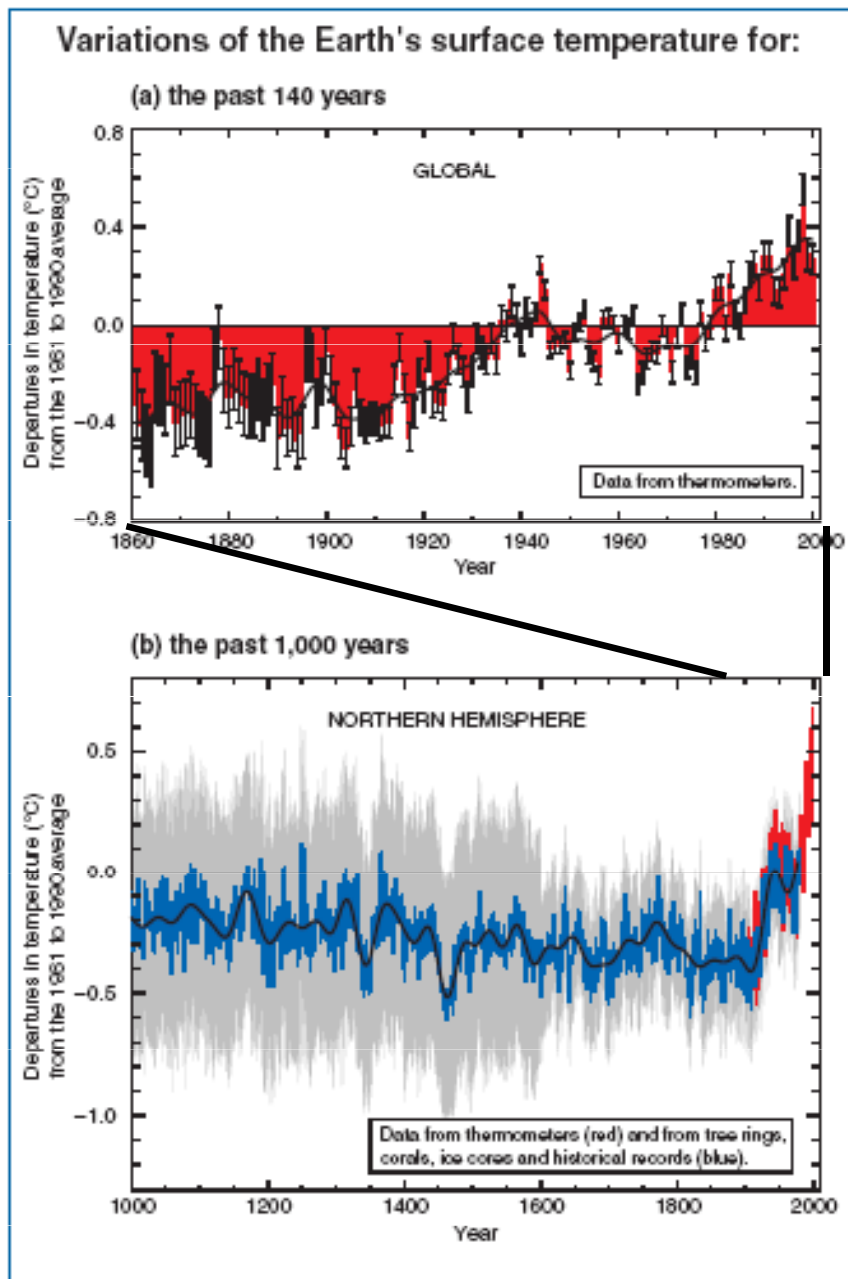
# Intergovernmental Panel on Climate Change



## IPCC TAR

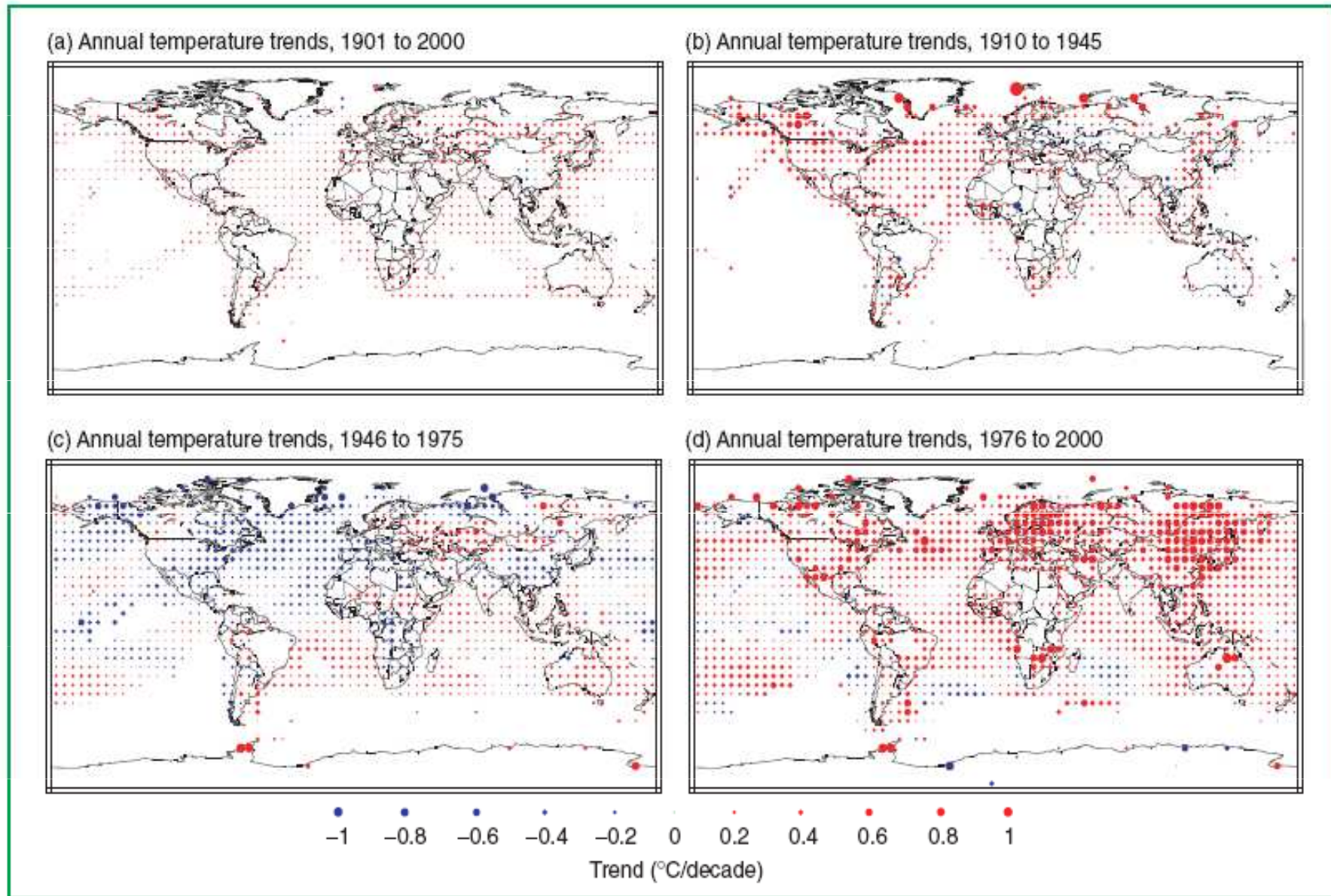
### Third Assessment Report

# Skleníkový efekt?



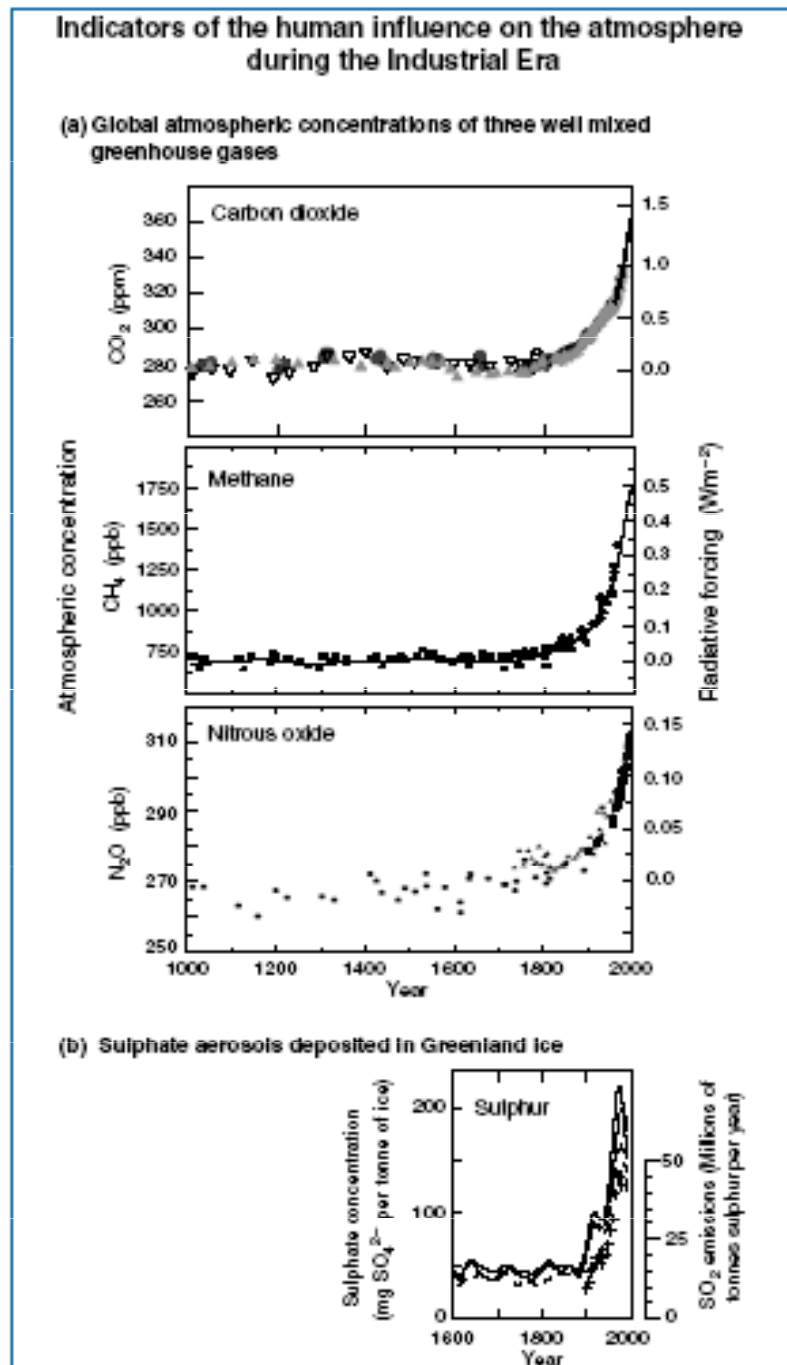
TEPLOTA SE MĚNÍ

# Geografické rozložení teplotních změn

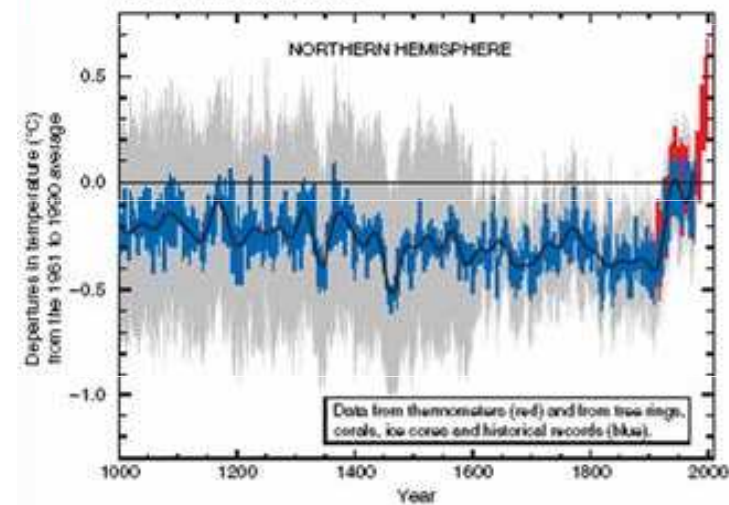
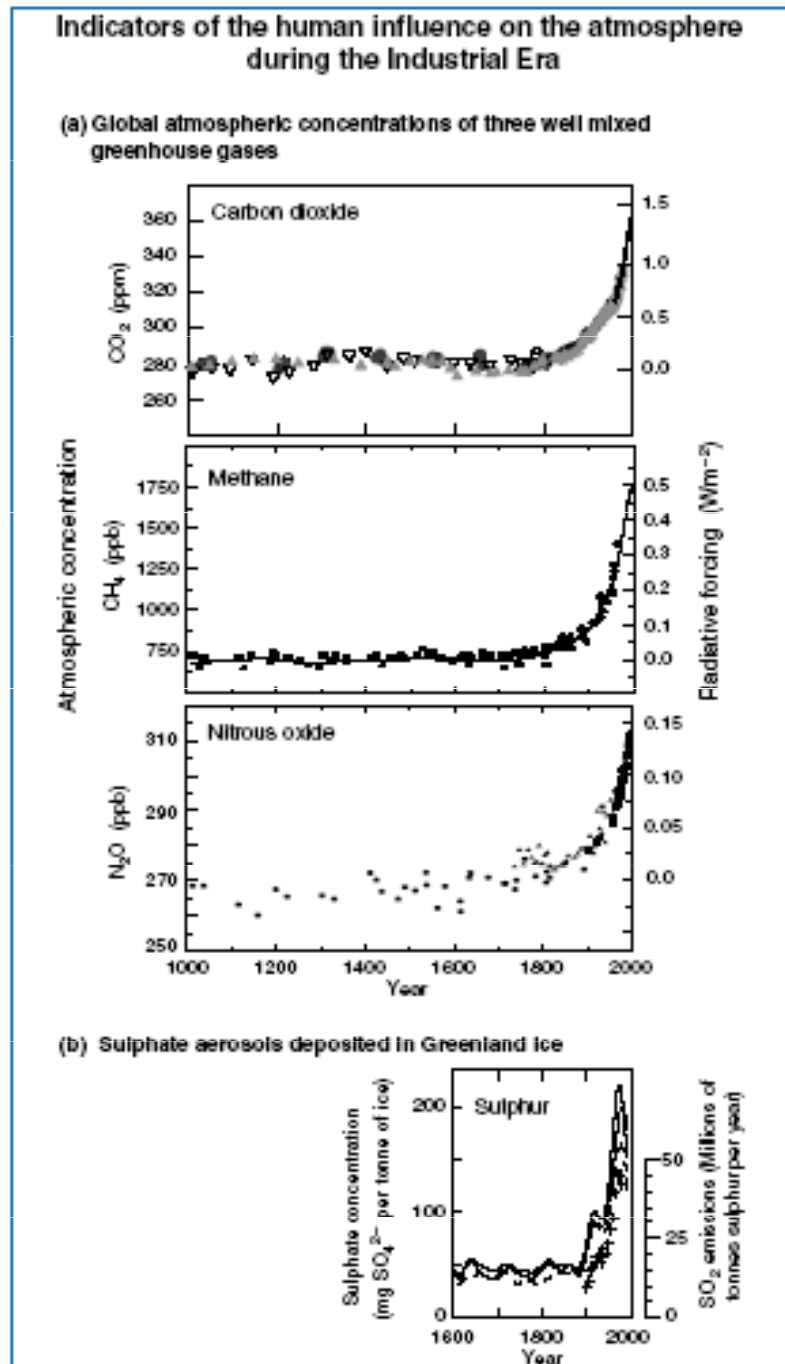


Skleníkových plynů přibývá

# Nezávislý údaj: nárůst atmosférických koncentrací



# Nezávislý údaj: nárůst atmosférických koncentrací



NEPŘÍJEMNÁ SHODA

Novinové články ... a dál

2007

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

---

**Summary for Policymakers**

---

Novinové články ... a dál

2007

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

---

**Summary for Policymakers**

---



Novinové články ... a dál

2007

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

---

**Zde jen**

**Summary for Policymakers**

---



Novinové články ... a dál

2007

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

---

**Zde jen**

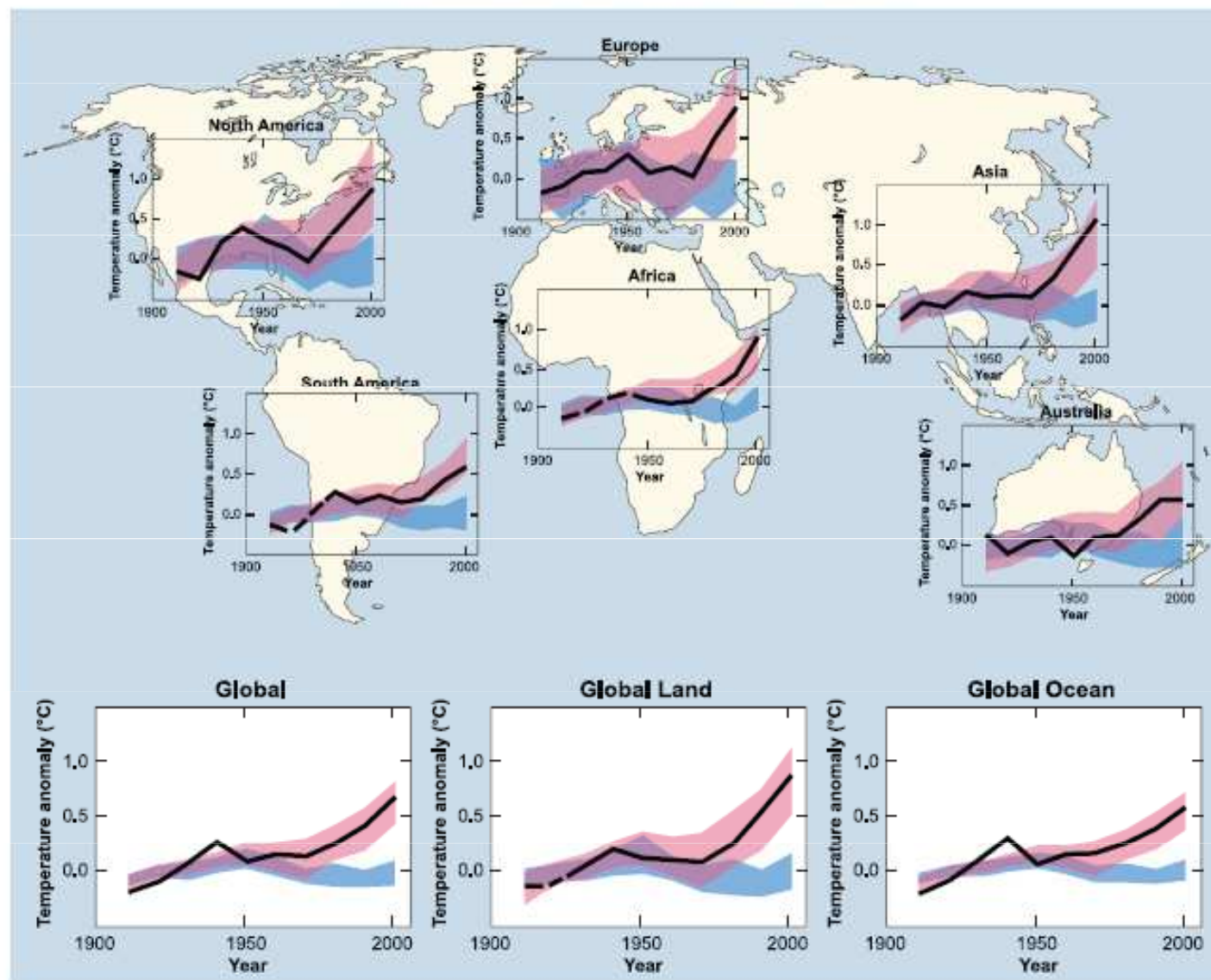
**Summary for Policymakers**

---

Úplný text Zprávy IPCC na [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch)

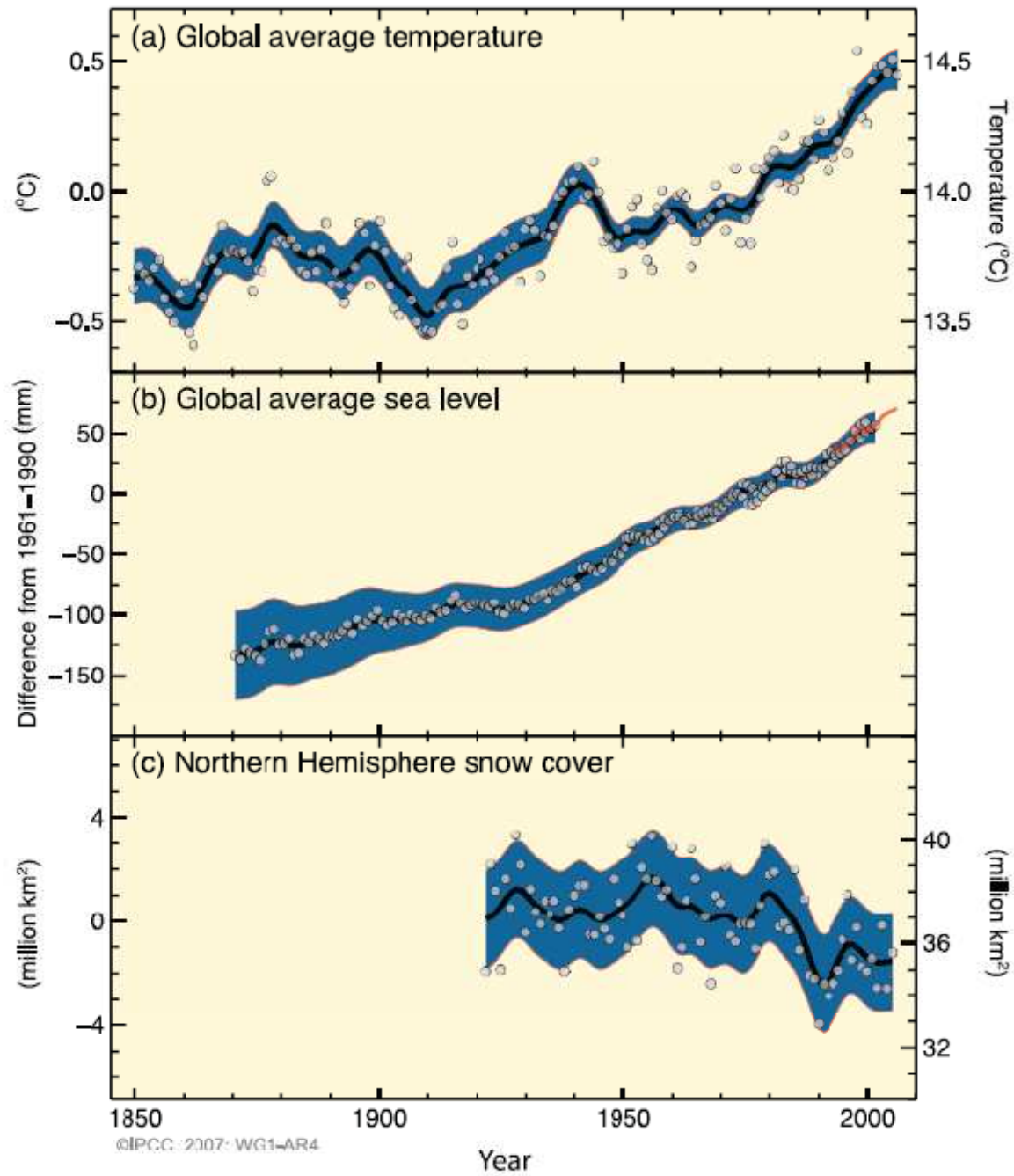
# Nové údaje o růstu teploty+modelové výpočty

GLOBAL AND CONTINENTAL TEMPERATURE CHANGE



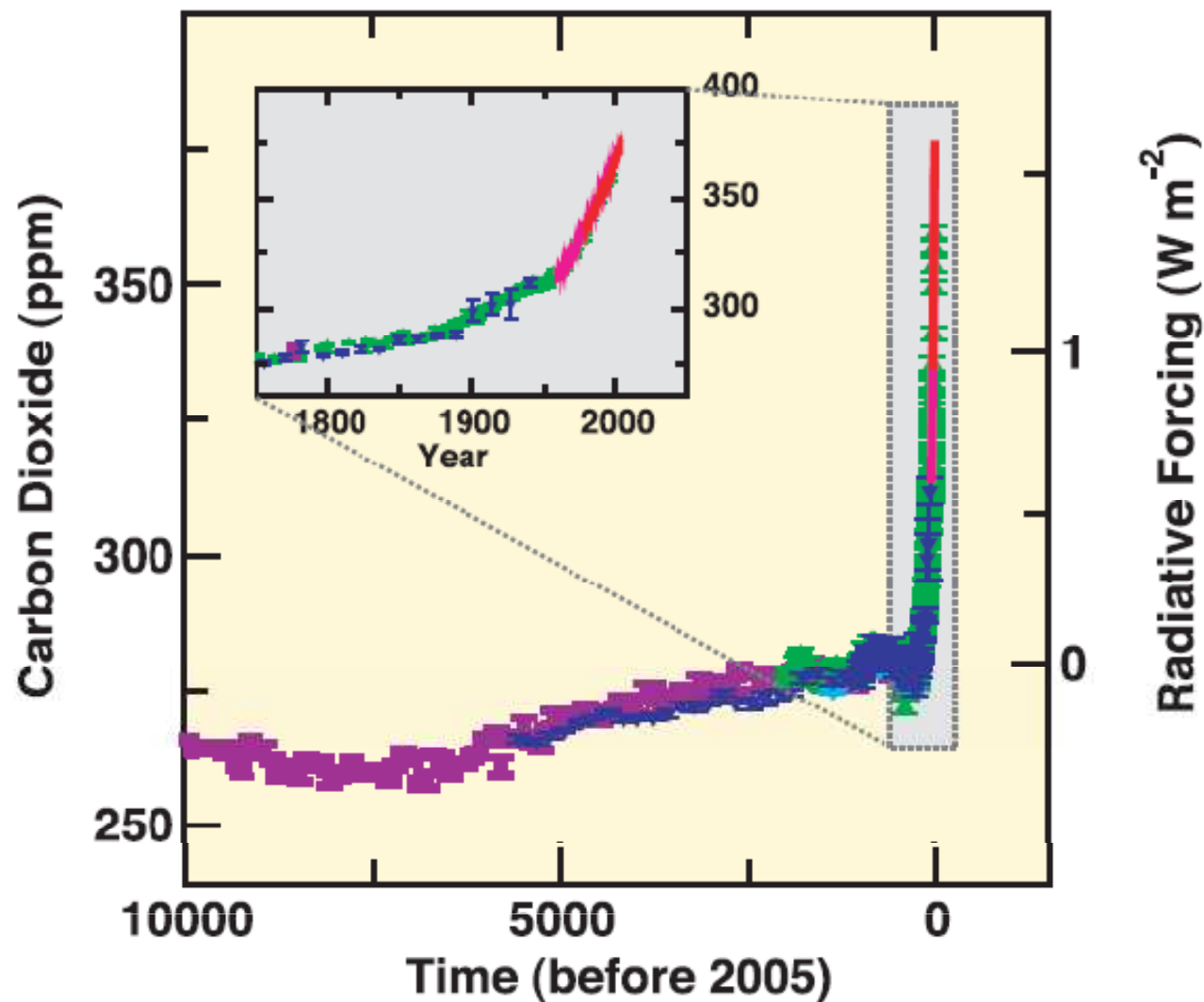
■ models using only natural forcings  
■ models using both natural and anthropogenic forcings  
— observations

CHANGES IN TEMPERATURE, SEA LEVEL AND NORTHERN HEMISPHERE SNOW COVER

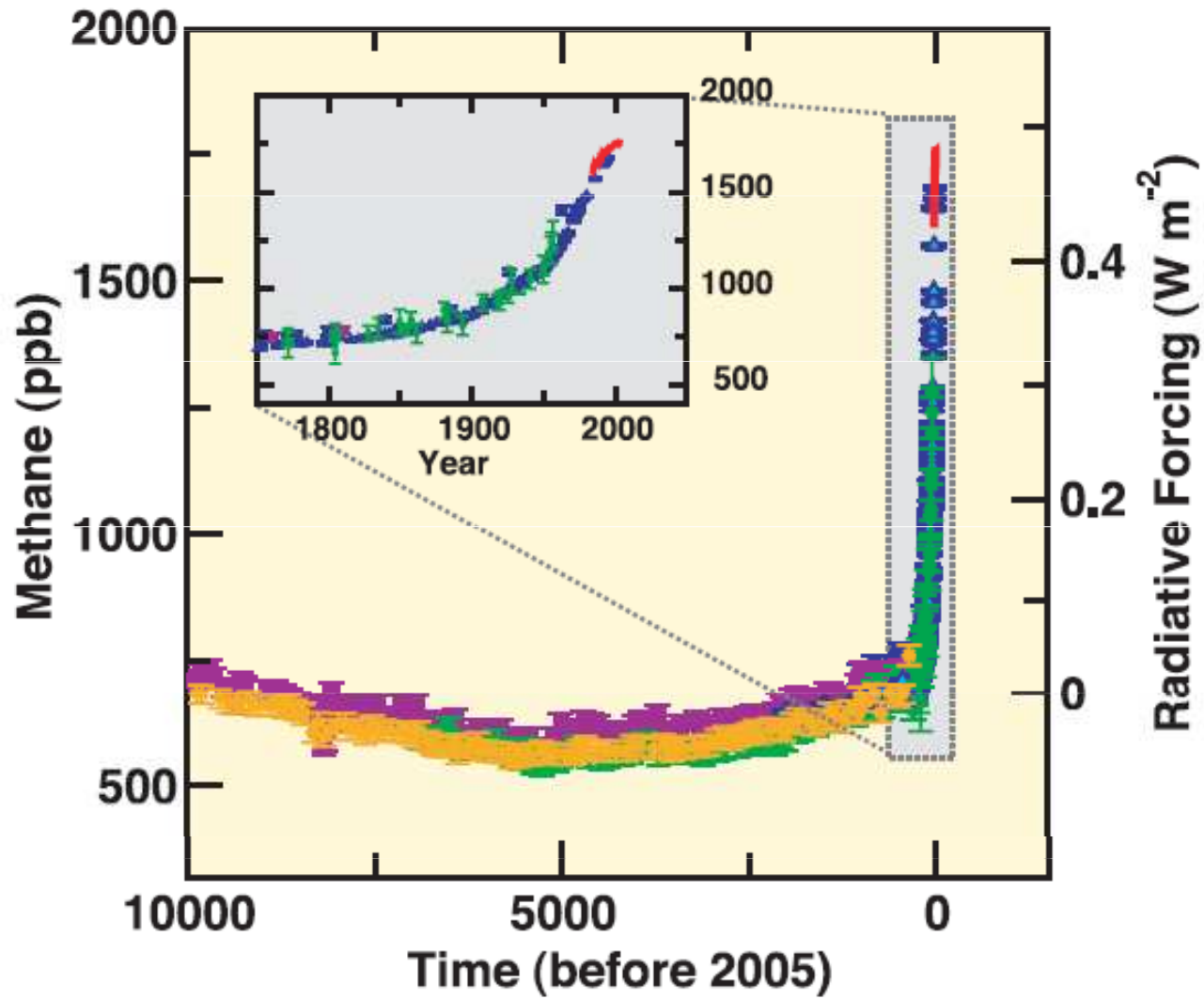


# Vývoj koncentrace skleníkových plynů: CO<sub>2</sub>

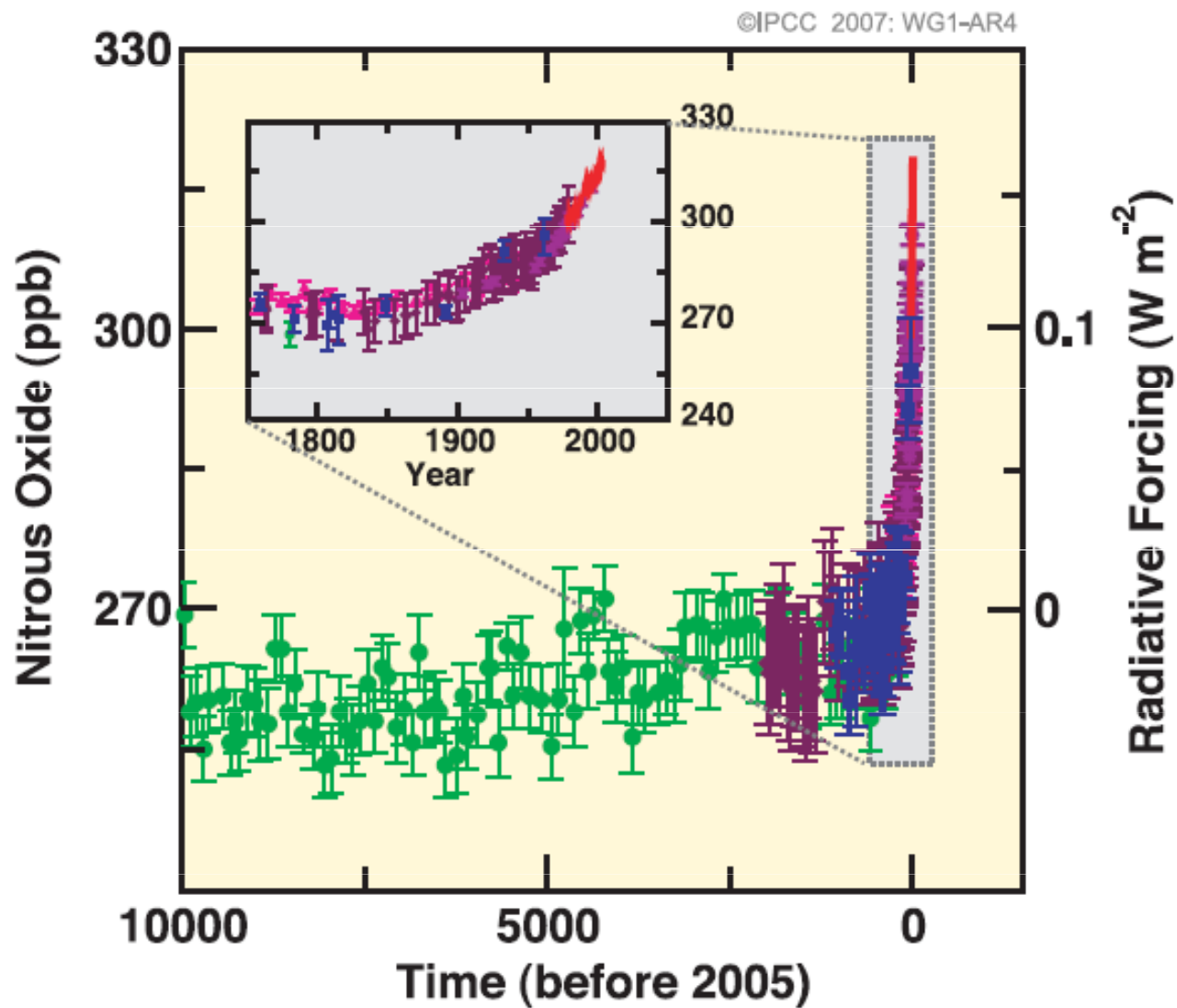
## CHANGES IN GREENHOUSE GASES FROM ICE CORE AND MODERN DATA



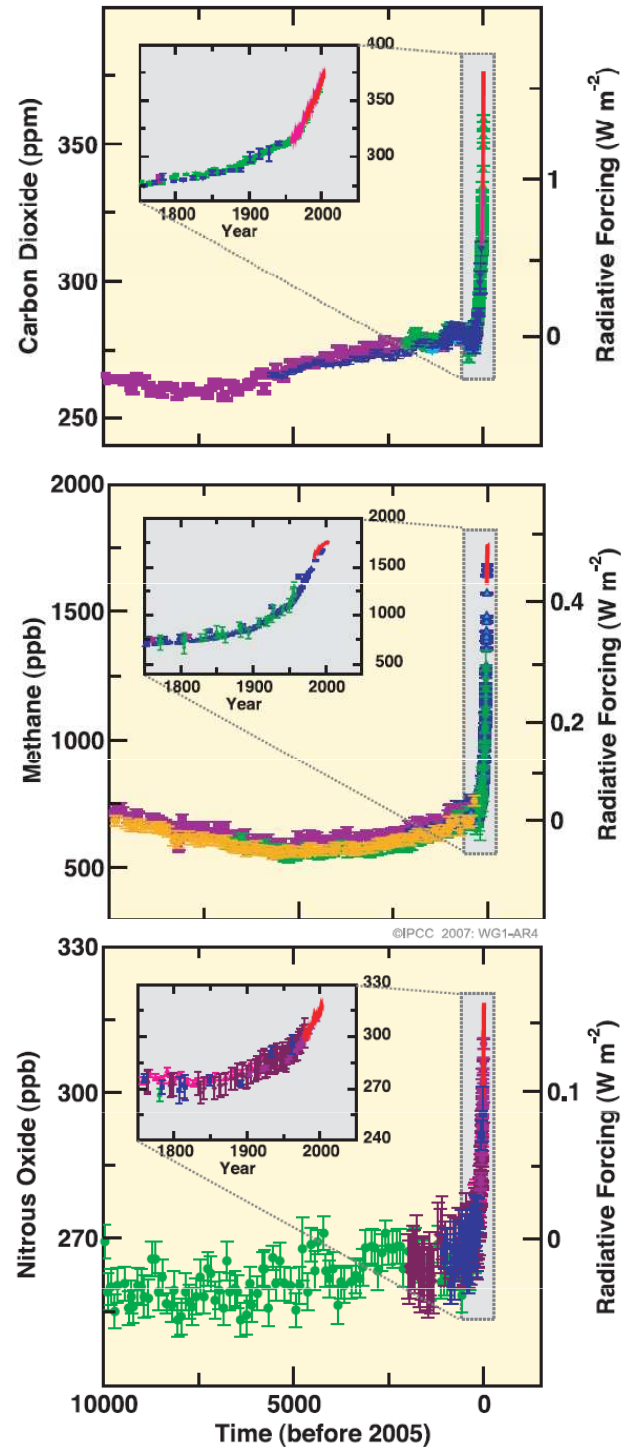
# Vývoj koncentrace skleníkových plynů: CH<sub>4</sub>



# Vývoj koncentrace skleníkových plynů: N<sub>2</sub>O



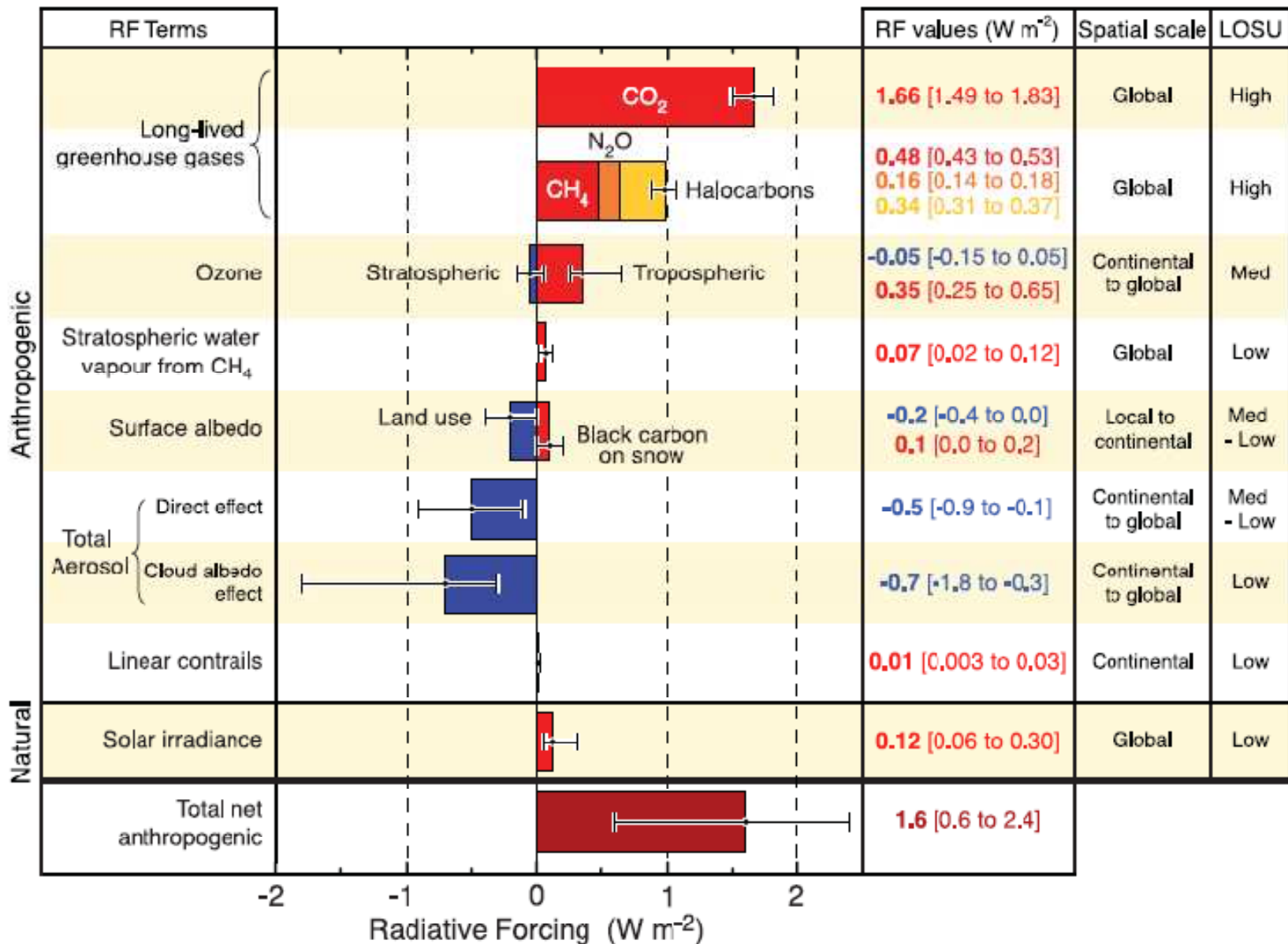
# CHANGES IN GREENHOUSE GASES FROM ICE CORE AND MODERN DATA





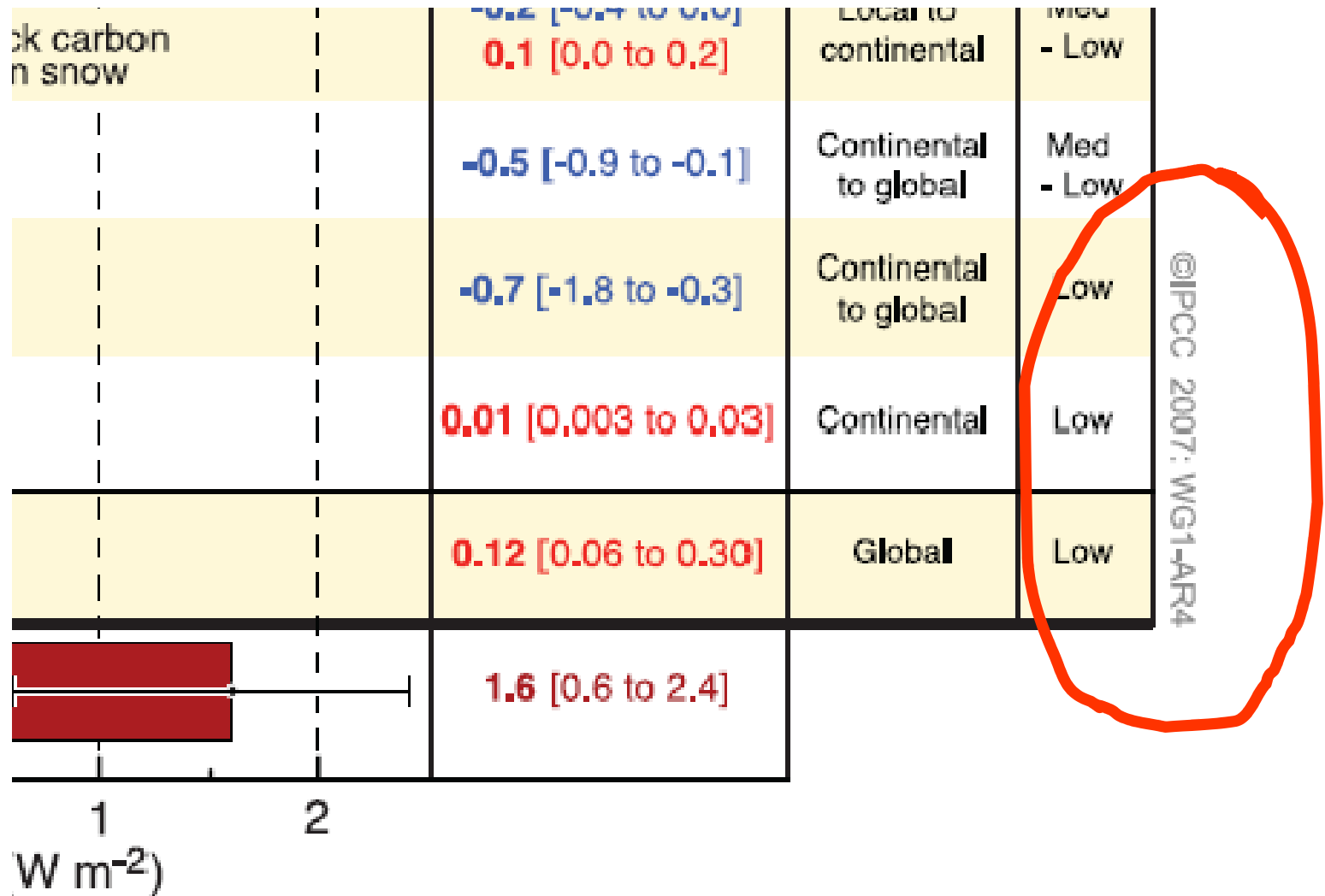
# Souhrn jednotlivých příspěvků k zářivé rovnováze

RADIATIVE FORCING COMPONENTS



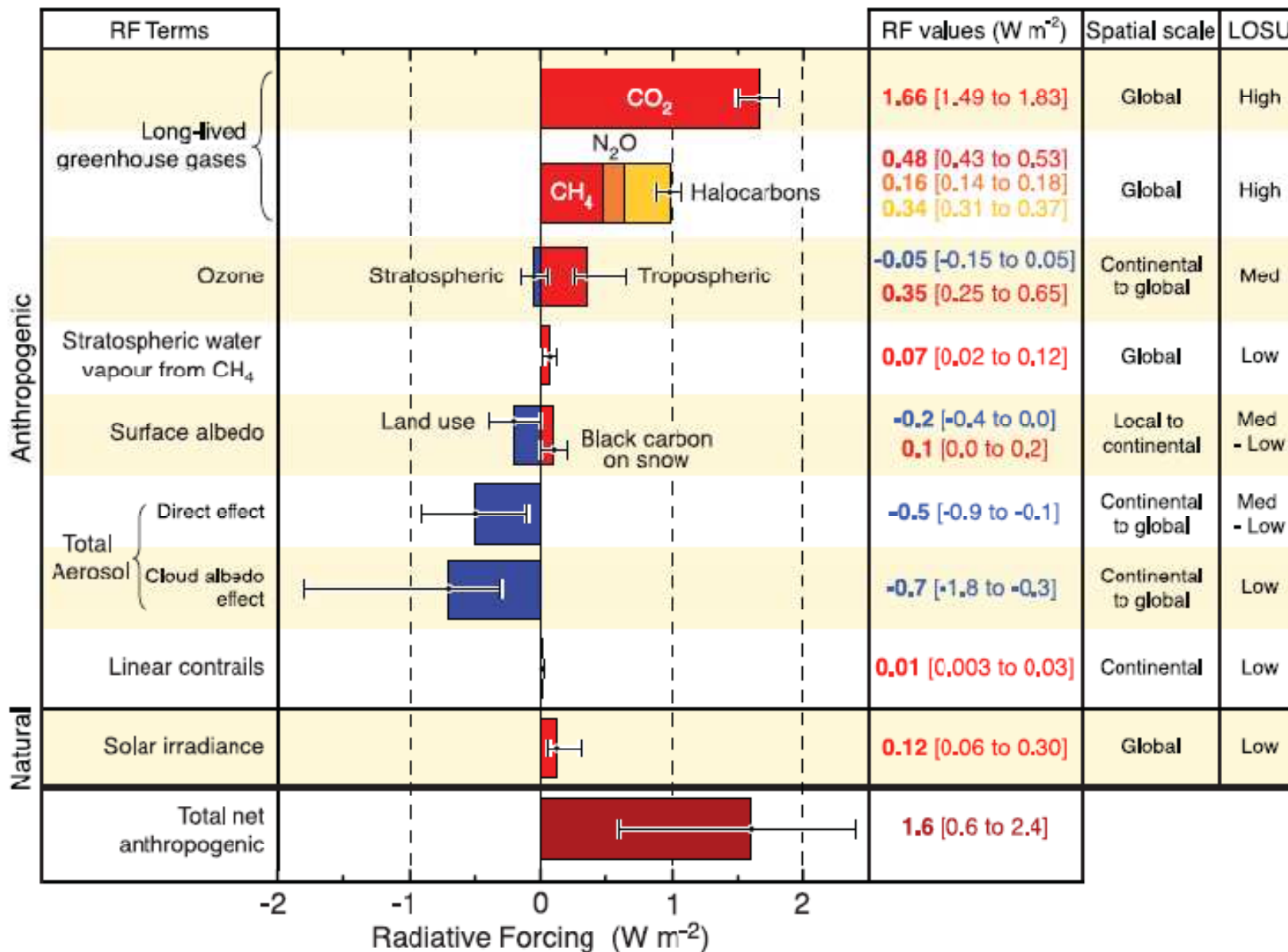
©IPCC 2007: WG1-AR4

# Souhrn jednotlivých příspěvků k zářivé rovnováze



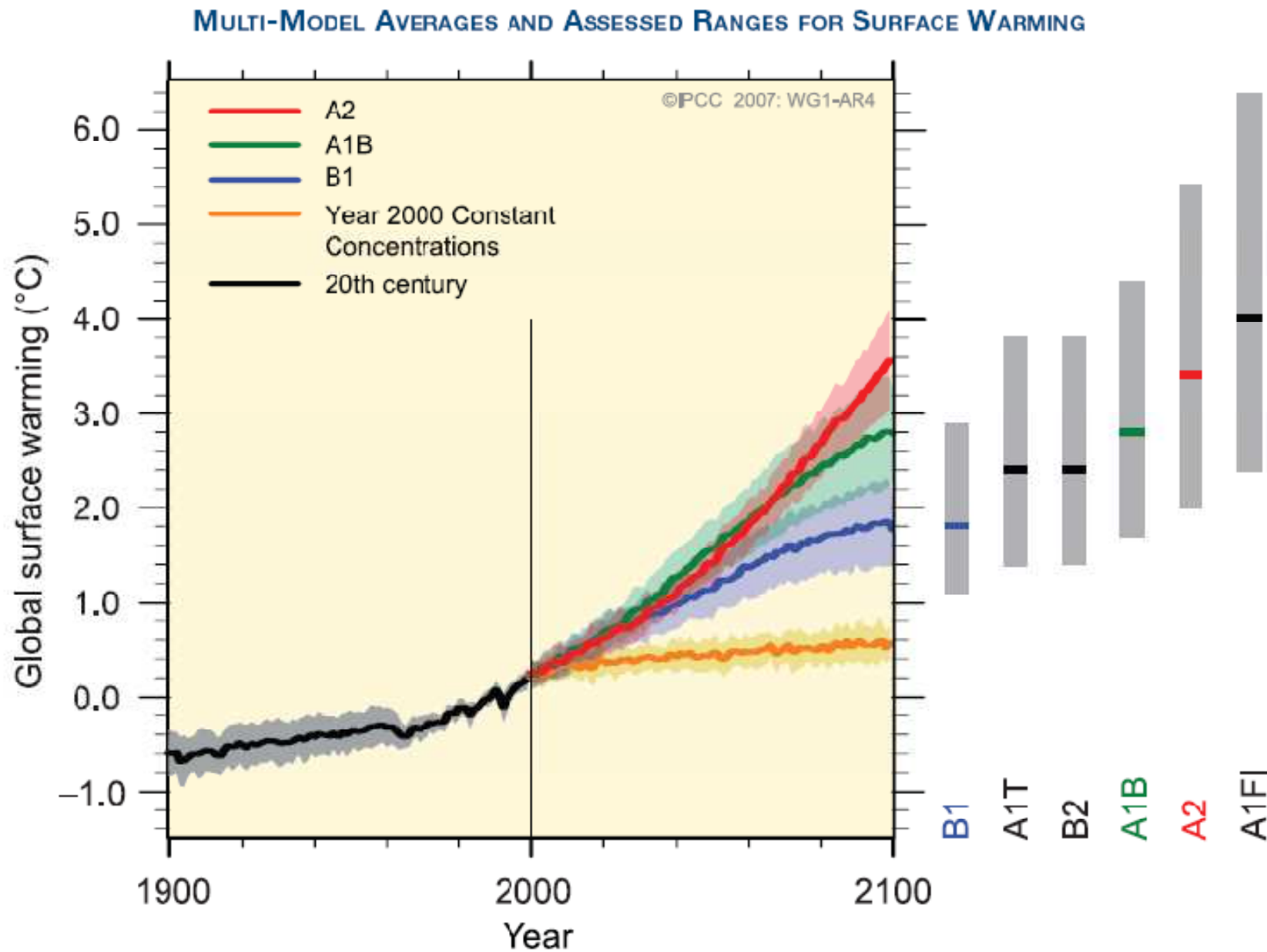
# Souhrn jednotlivých příspěvků k zářivé rovnováze

RADIATIVE FORCING COMPONENTS



©IPCC 2007: WG1-AR4

# Pesimistický výhled do budoucnosti



## THE EMISSION SCENARIOS OF THE IPCC SPECIAL REPORT ON EMISSION SCENARIOS (SRES)<sup>17</sup>

**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.

# Skeptické názory a kritika IPCC

## FROM WIKIPEDIA

The **global warming controversy** is a dispute regarding the nature, causes, and consequences of global warming. The disputed issues include the causes of increased global average air temperature, especially since the mid-20th century, whether this warming trend is unprecedented or within normal climatic variations, whether humankind has contributed significantly to it, and whether the increase is wholly or partially an artifact of poor measurements. Additional disputes concern estimates of climate sensitivity, predictions of additional warming, and what the consequences of global warming will be. The controversy is significantly more pronounced in the popular media than in the scientific literature, where there is a consensus that recent global warming is mostly attributable to human activity.

# Skeptické názory a kritika IPCC

## FROM WIKIPEDIA

The **global warming controversy** is a dispute regarding the nature, causes, and consequences of global warming. The disputed issues include the causes of increased global average air temperature, especially since the mid-20th century, whether this warming trend is unprecedented or within normal climatic variations, whether humankind has contributed significantly to it, and whether the increase is wholly or partially an artifact of poor measurements. Additional disputes concern estimates of climate sensitivity, predictions of additional warming, and what the consequences of global warming will be. **The controversy is significantly more pronounced in the popular media than in the scientific literature, where there is a consensus that recent global warming is mostly attributable to human activity.**

*The end*