

F4110
Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2012 - 2013

IX.
Vibrace molekul a skleníkový jev

KOTLÁŘSKÁ 17. DUBNA 2013

Úvodem

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

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

Výchytky

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

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

$$U = U(\mathbf{R}_I) + \frac{1}{2} \int_I \int_J u_I \frac{\nabla^2 U(\mathbf{R}_I)}{\|\mathbf{r}_I\| \|\mathbf{r}_J\|} u_J + \text{L}$$

Pohybové rovnice

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

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

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
positivně definitní
diagonální

M

Matice tuhostí
reálná symetrická
positivně 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

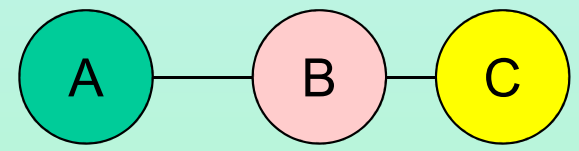
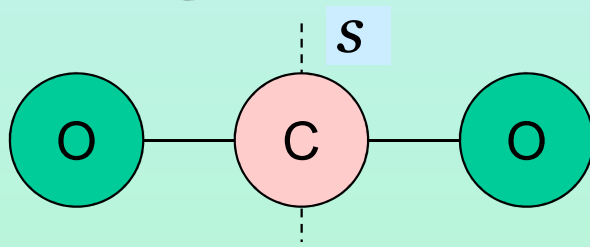
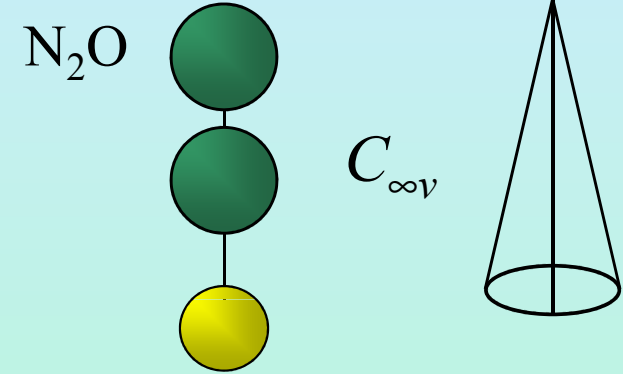
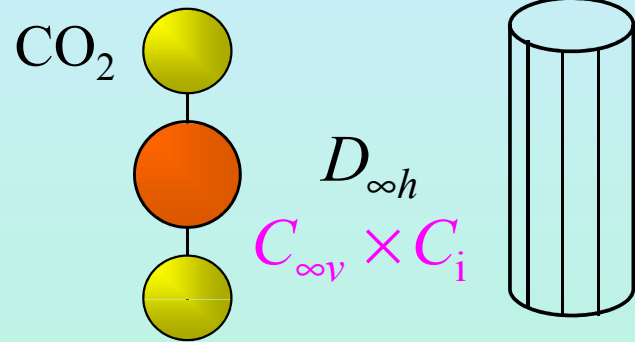
1

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

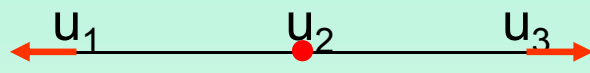
1

Využití symetrie při studiu vibrací molekul:
molekula CO_2 vs. N_2O

Molekula CO_2 vs. N_2O : srovnání podélných kmitů



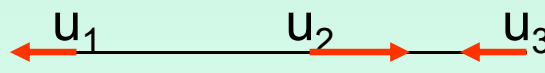
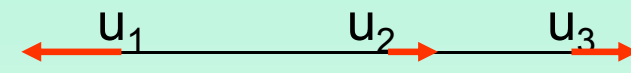
TĚŽIŠTĚ NEHYBNÉ



$$u_1$$

$$u_2 = 0$$

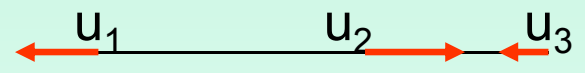
$$u_3 = -u_1$$



$$u_1$$

$$u_2 = -\frac{2M}{m}u_1$$

$$u_3 = +u_1$$



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

energie hladiny

orbitály

Kvantování lineárního oscilátoru

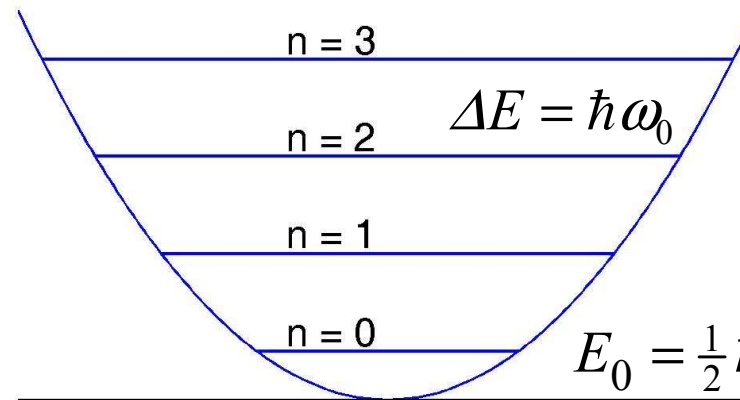
SCHRÖDINGEROVA ROVNICE

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

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

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

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

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

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**

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

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":

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

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}

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

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

klasická pohybová rovnice

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

tlumení *fenomenologicky přidáno*



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

q efektivní náboj

Infračervená absorpce: dvouatomová molekula

dipólová aproximace

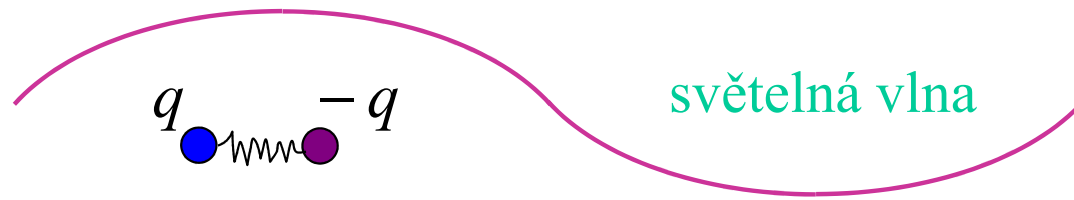
$$\mathbf{E} = E_0 \mathbf{n} e^{-i\omega t}$$

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 efektivní náboj
od elektrického dipólu
molekuly

přesněji: jeho části
lineárně závislé na
výchylce, zde tedy

$$\mu = qu$$

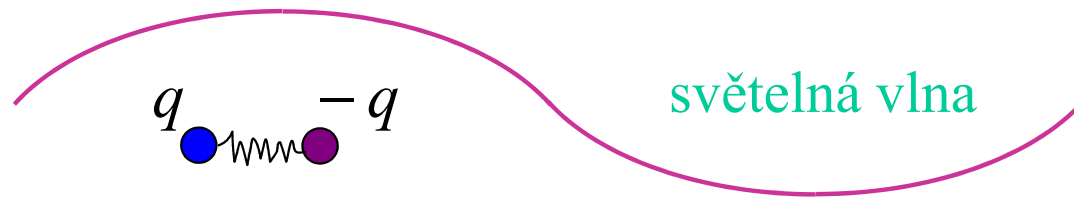
kde q je efektivní
náboj (takto vlastně
definovaný)

Infračervená absorpce: dvouatomová molekula

dipólová aproximace

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

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 efektivní náboj

ustálené řešení

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

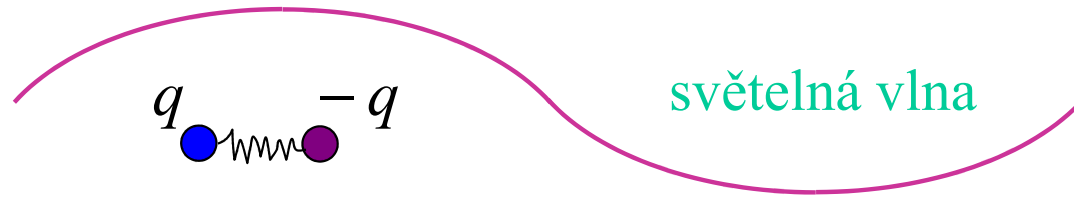
tlumení *fenomenologicky přidáno*

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 efektivní náboj

ustálené řešení

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

tlumení *fenomenologicky přidáno*

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

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

Infračervená absorpce: dvouatomová molekula

dipólová aproximace

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

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 efektivní náboj

ustálené řešení

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

tlumení *fenomenologicky přidáno*

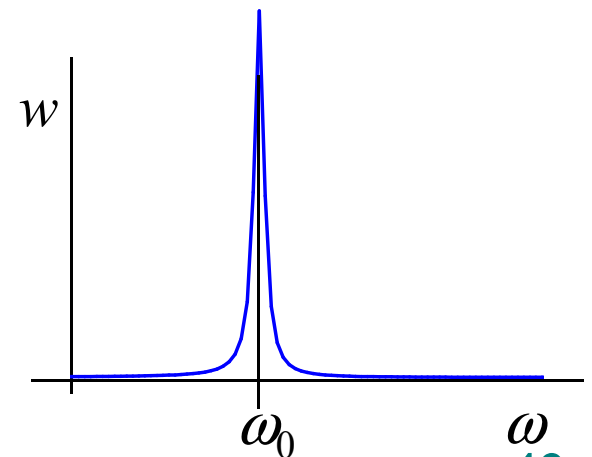
$$m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)u_0 = qE_0$$

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

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

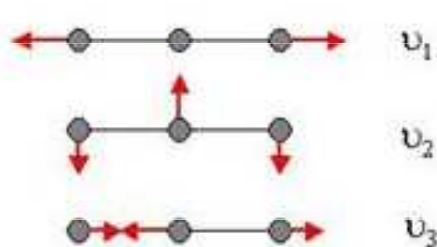
$$\hat{H} = \sum_{I\alpha} \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_{I\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I\alpha} \sum_{J\beta} u_{I\alpha} K_{I\alpha, J\beta} u_{J\beta} - \sum_{I\alpha, \beta} \chi_{I\alpha, \beta} u_{I\alpha} E_{\beta} e^{-i\omega t}$$

- 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

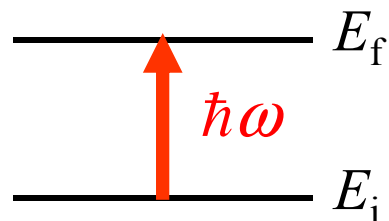
Resonanční přechody v kvantové mluvě ... **mezi stacionárními stavy**

————— E_f

————— E_i

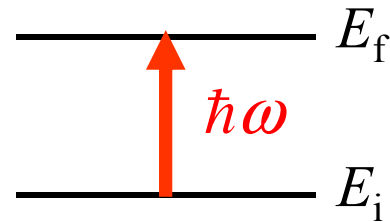
Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově

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



Infracervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově

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



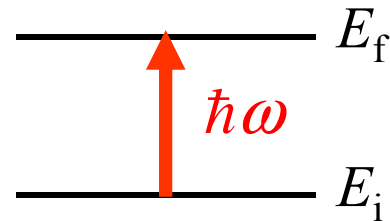
Bohrova podmínka:

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

Infračervená absorpce víceatomovými molekulami kvantově

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

absorpce fotonu
+
„kvantový přeskok“



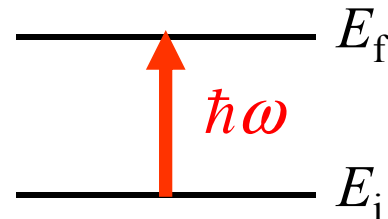
Bohrova podmínka:

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

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)

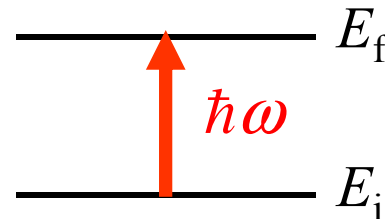
Fermiho zlaté pravidlo (naučíme se bez odvození)

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

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

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

$M_{if} = 0$ zakázaný přechod

$M_{if} \neq 0$ dovolený přechod

výběrová pravidla

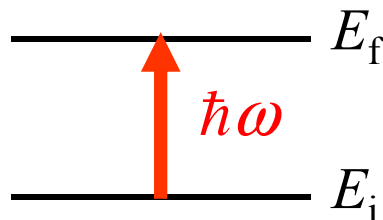
úměrno intenzitě
vnějšího pole

maticový element
přechodu

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

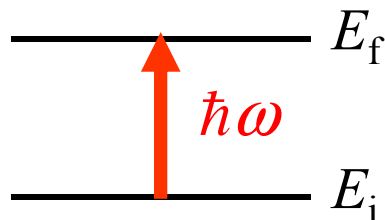
elektrický dipólový moment
jako v klasickém popisu:

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

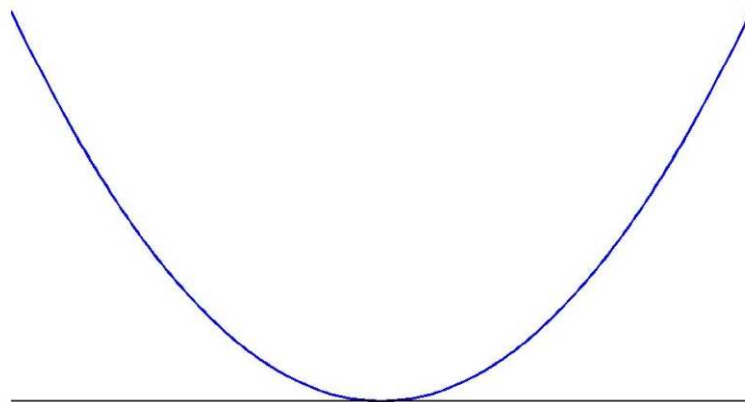
Anharmonické efekty

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

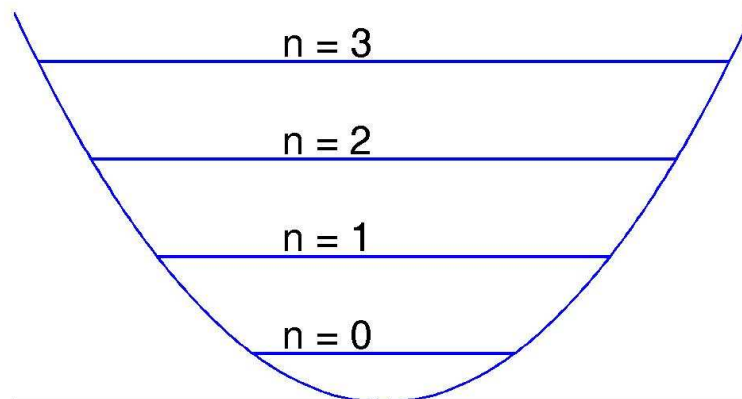
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

harmonická aproximace

ekvidistantní hladiny



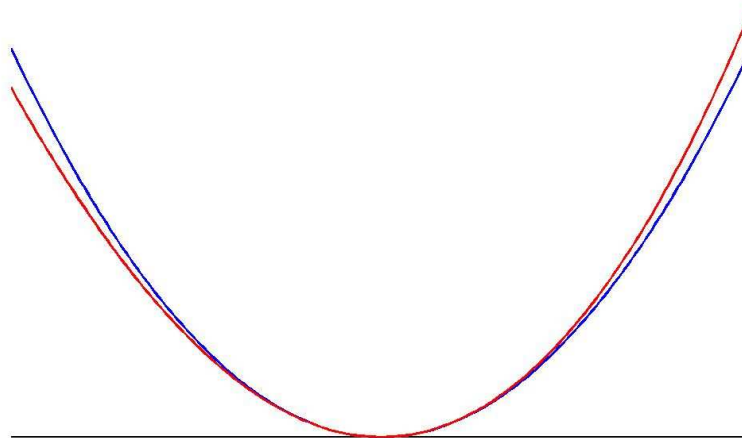
Anharmonické efekty

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

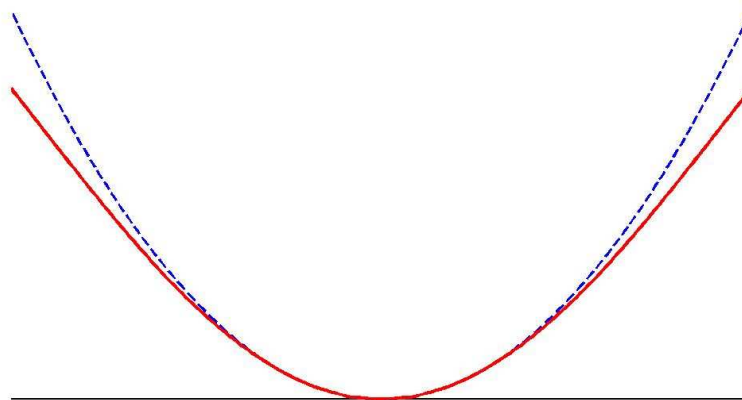
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

kvartická korekce

zde „měknutí“
potenciálu při vyšších
energiích



Anharmonické efekty

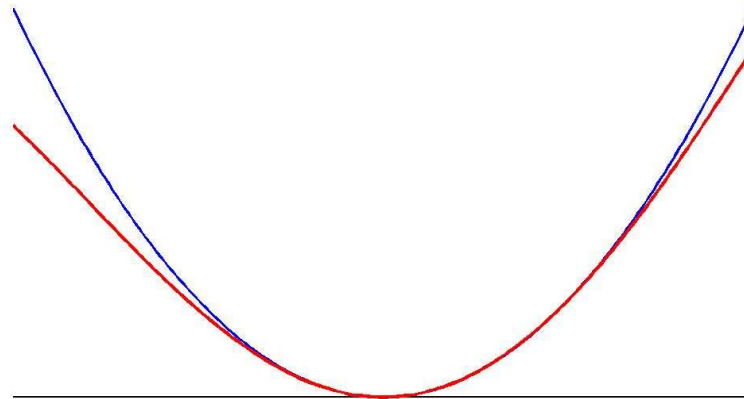
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

**anharmonický
potenciál**

spojuje obě hlavní
anharmonické opravy



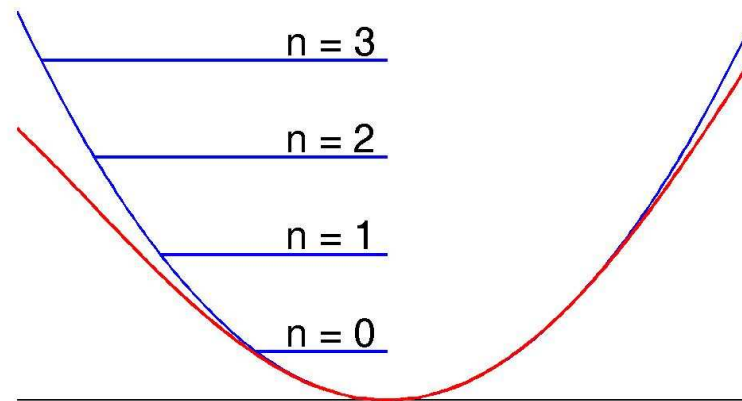
Anharmonické efekty

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

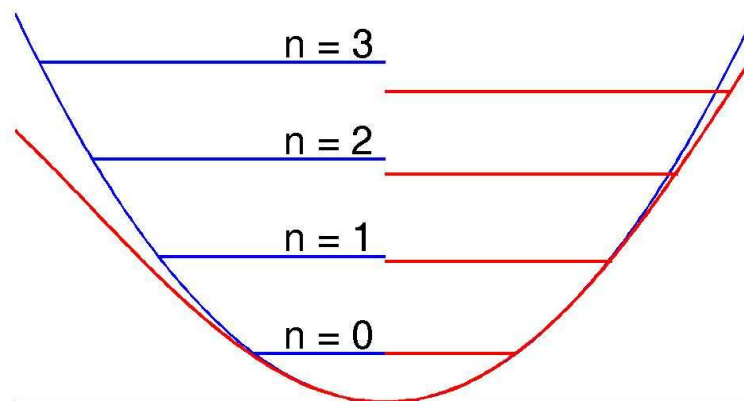
$$U(u) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 + \varepsilon u^3 + \zeta u^4 + \dots$$

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:

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

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

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

Anharmonické efekty

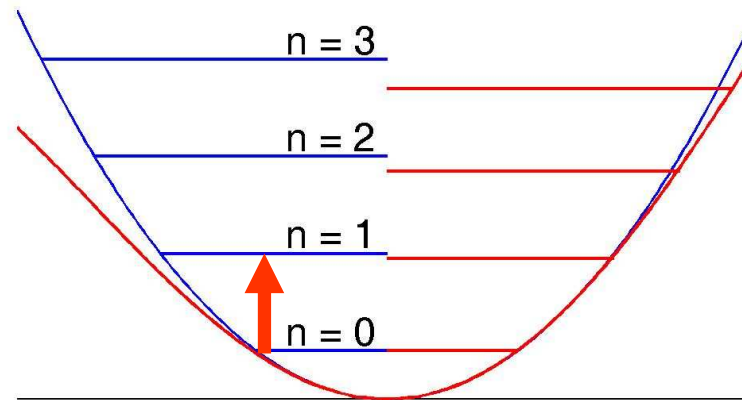
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

Výběrové pravidlo je oslabeno:

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



Anharmonické efekty

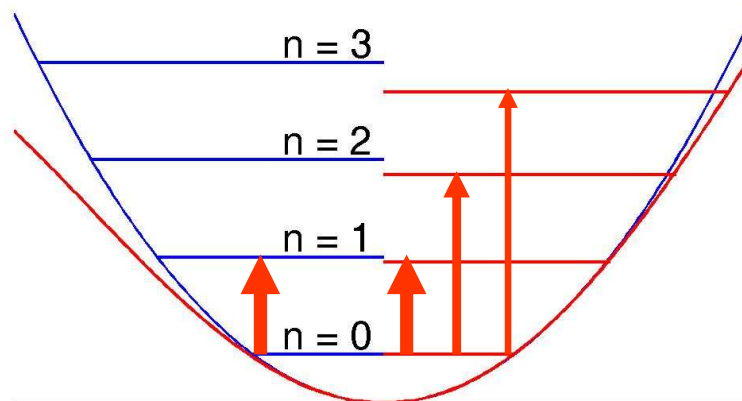
Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

Výběrové pravidlo je oslabeno:

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



Anharmonické efekty

Anharmonický potenciál pro jedinou oscilaci

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

vede ke změně spektra vlastních energií i vlastních funkcí.

Poruchový rozvoj: Pro slabé anharmonicity výsledek bude zhruba

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

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

Výběrové pravidlo je nyní oslabeno:

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

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

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

Anharmonický potenciál pro vázané oscilace víceatomové molekuly

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

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

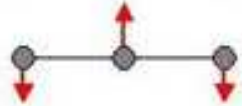
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂

CO₂



ν_1 symetrický kmit ... nemá dipólový moment

1388 cm⁻¹



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

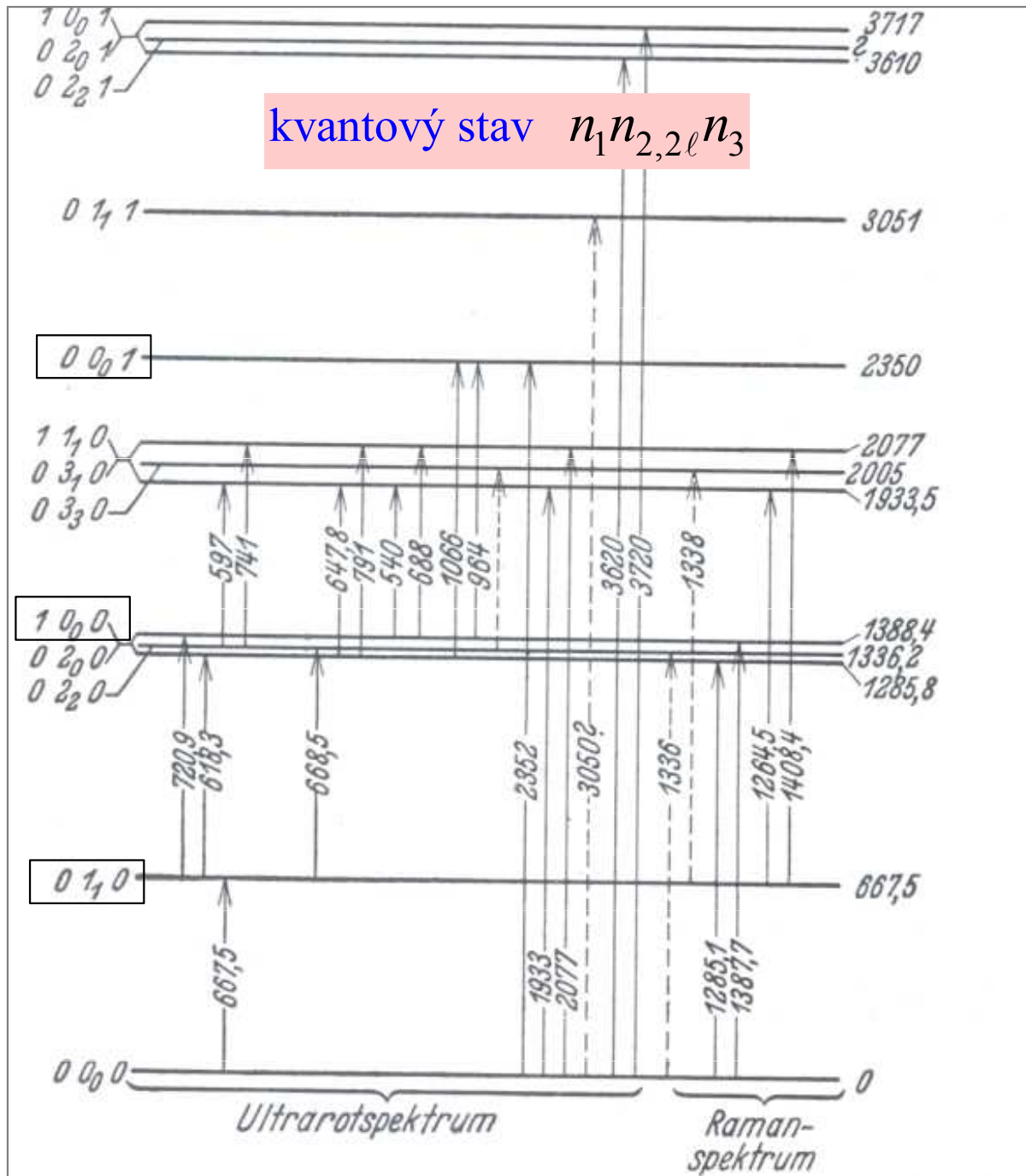
667 cm⁻¹



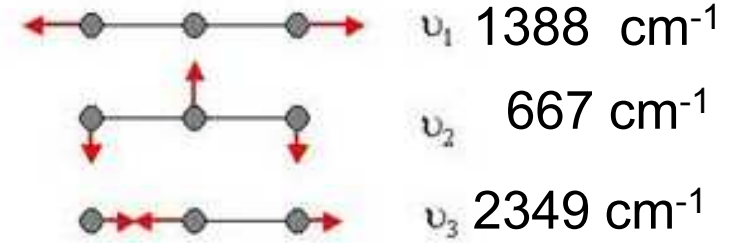
ν_3 → dipólový moment se váže na E_x

2349 cm⁻¹

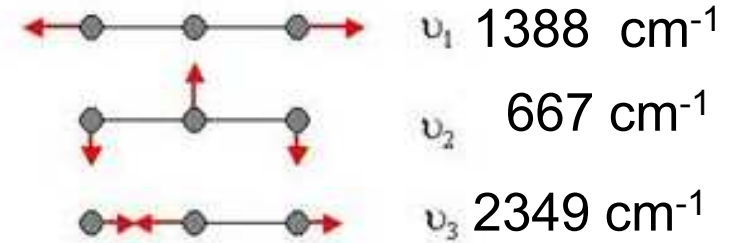
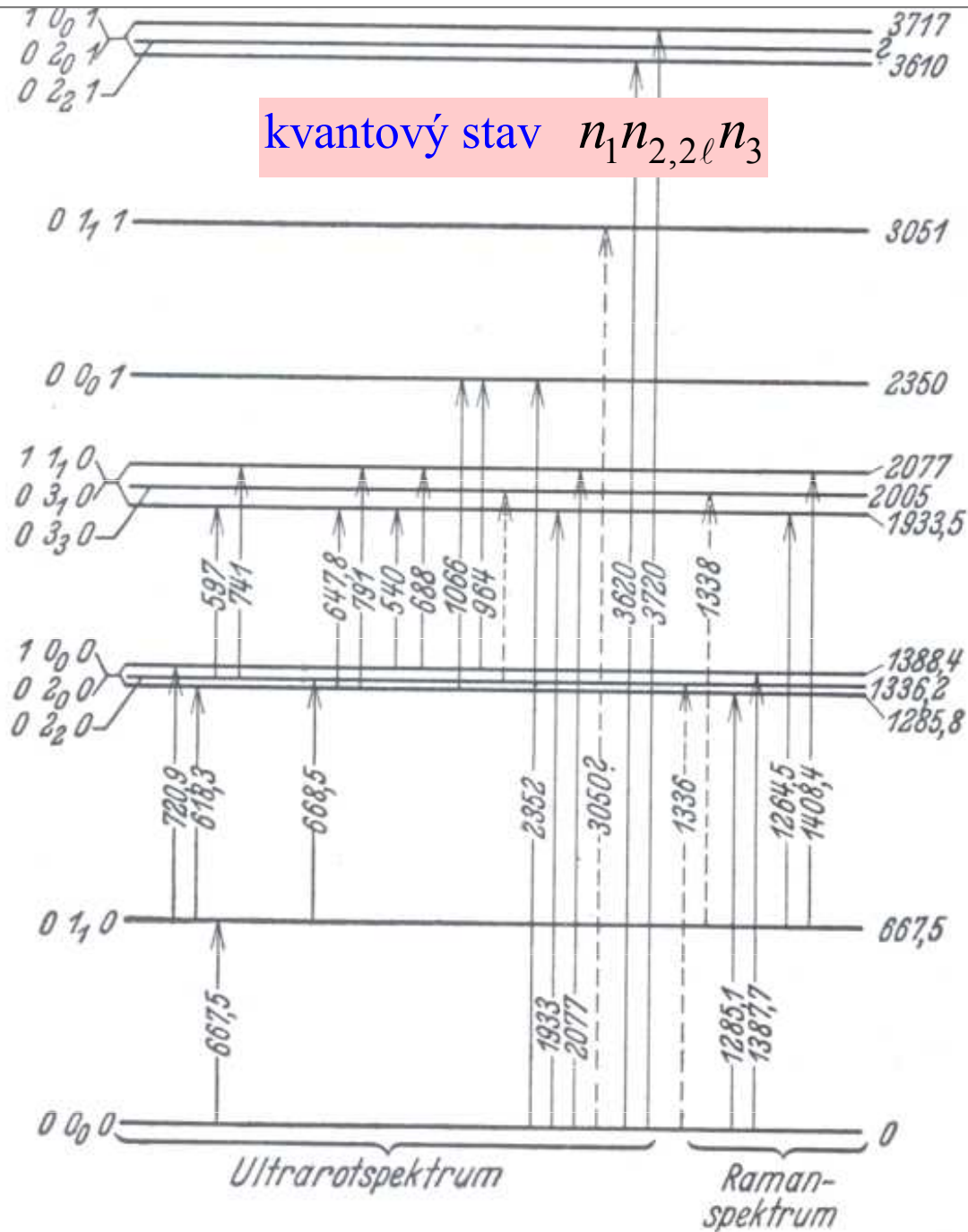
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂



kvantový stav $n_1 n_{2,2l} n_3$



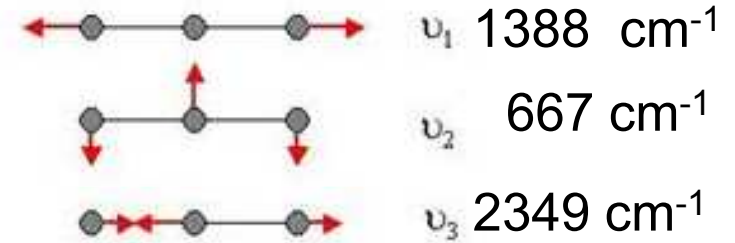
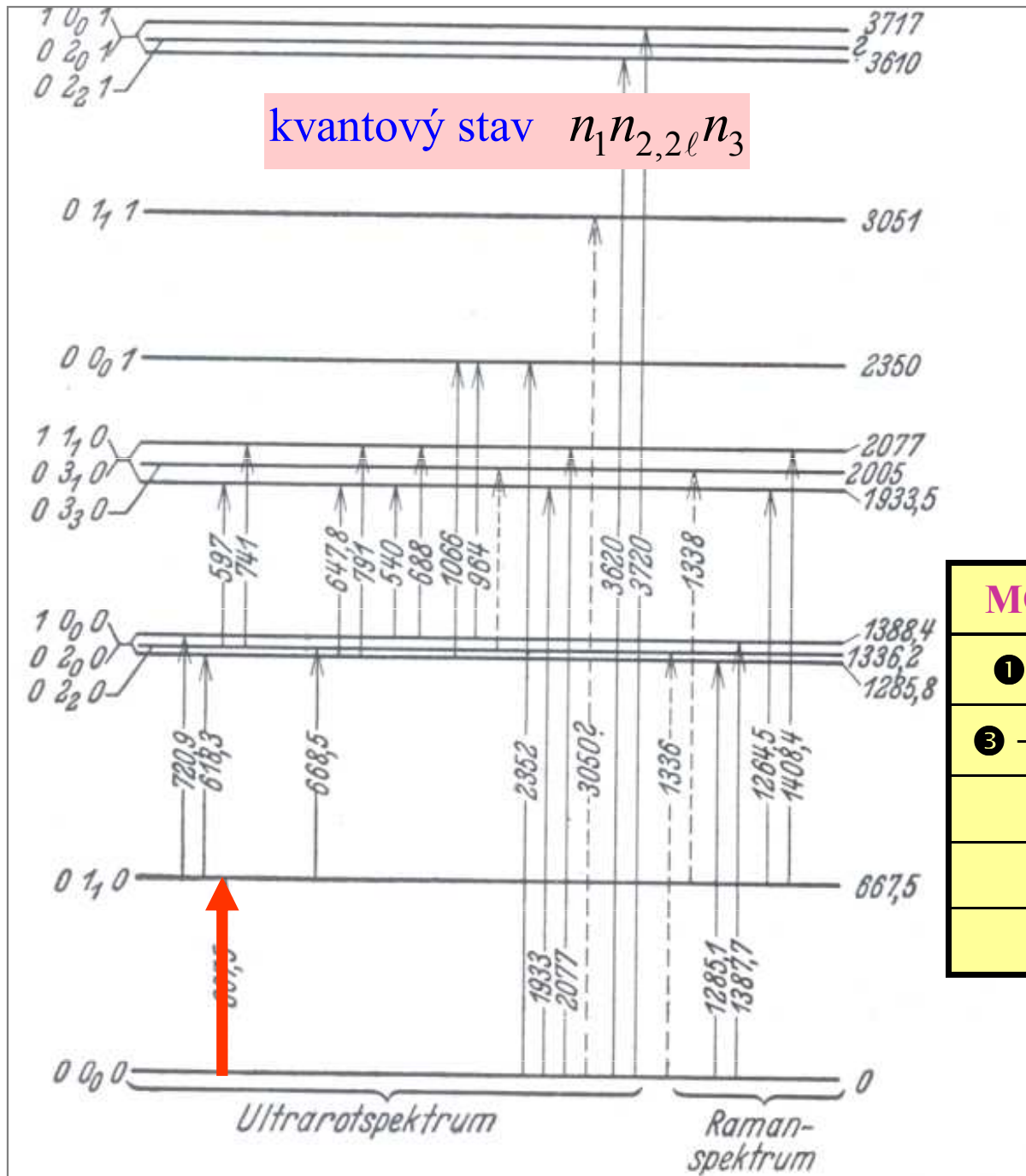
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂



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

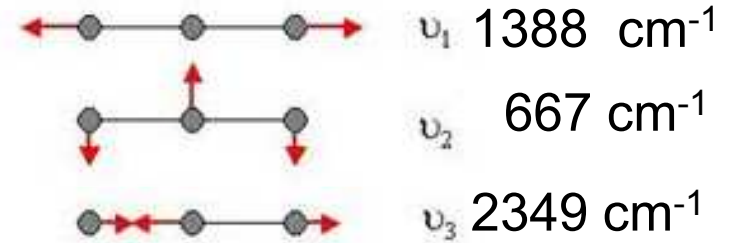
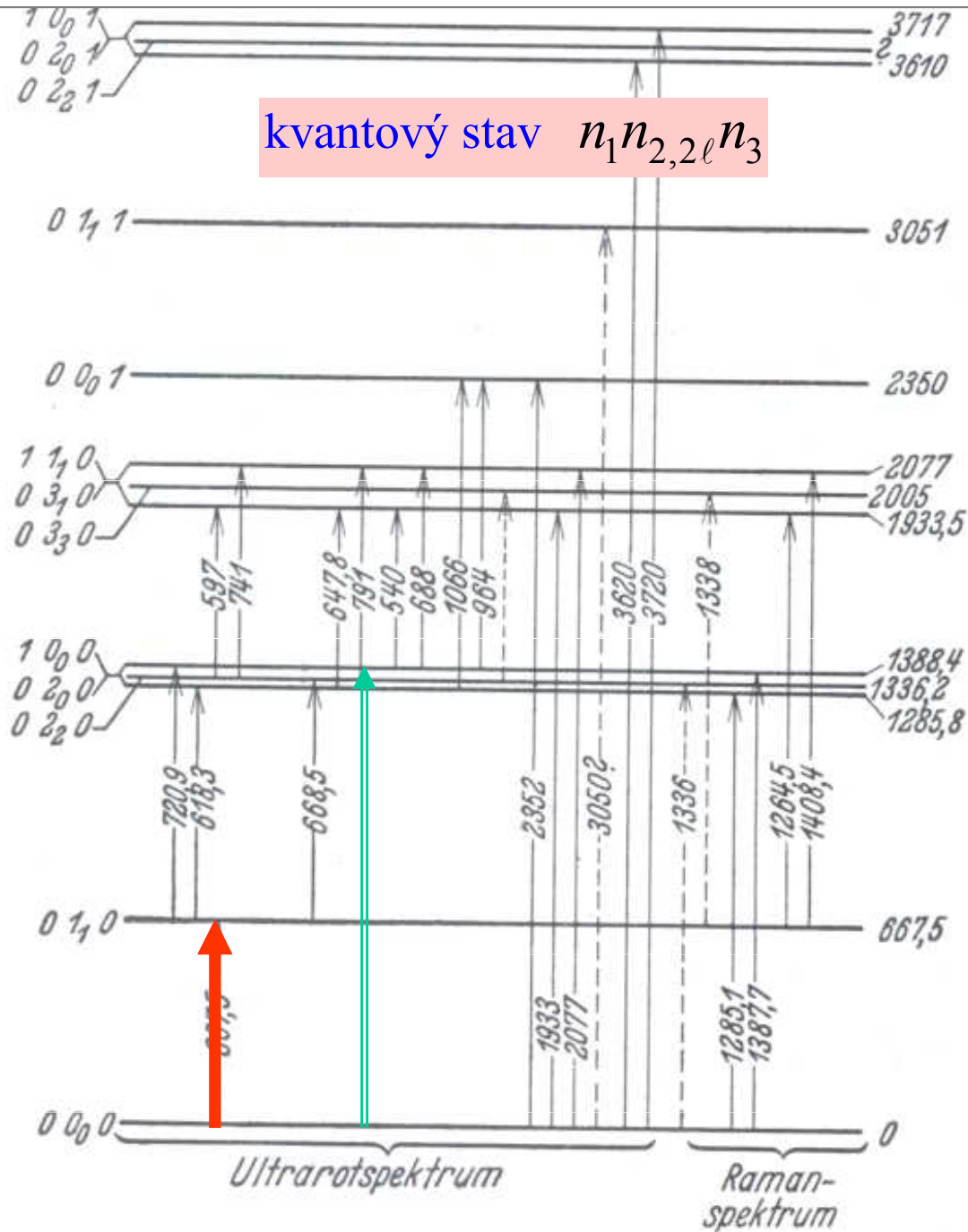
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂



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

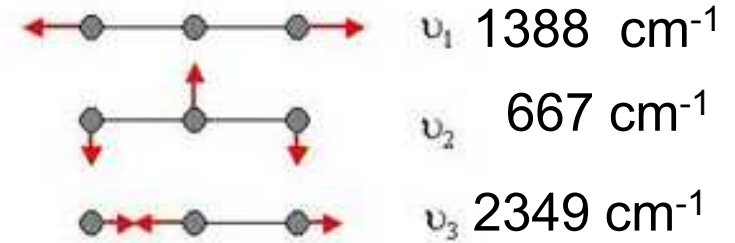
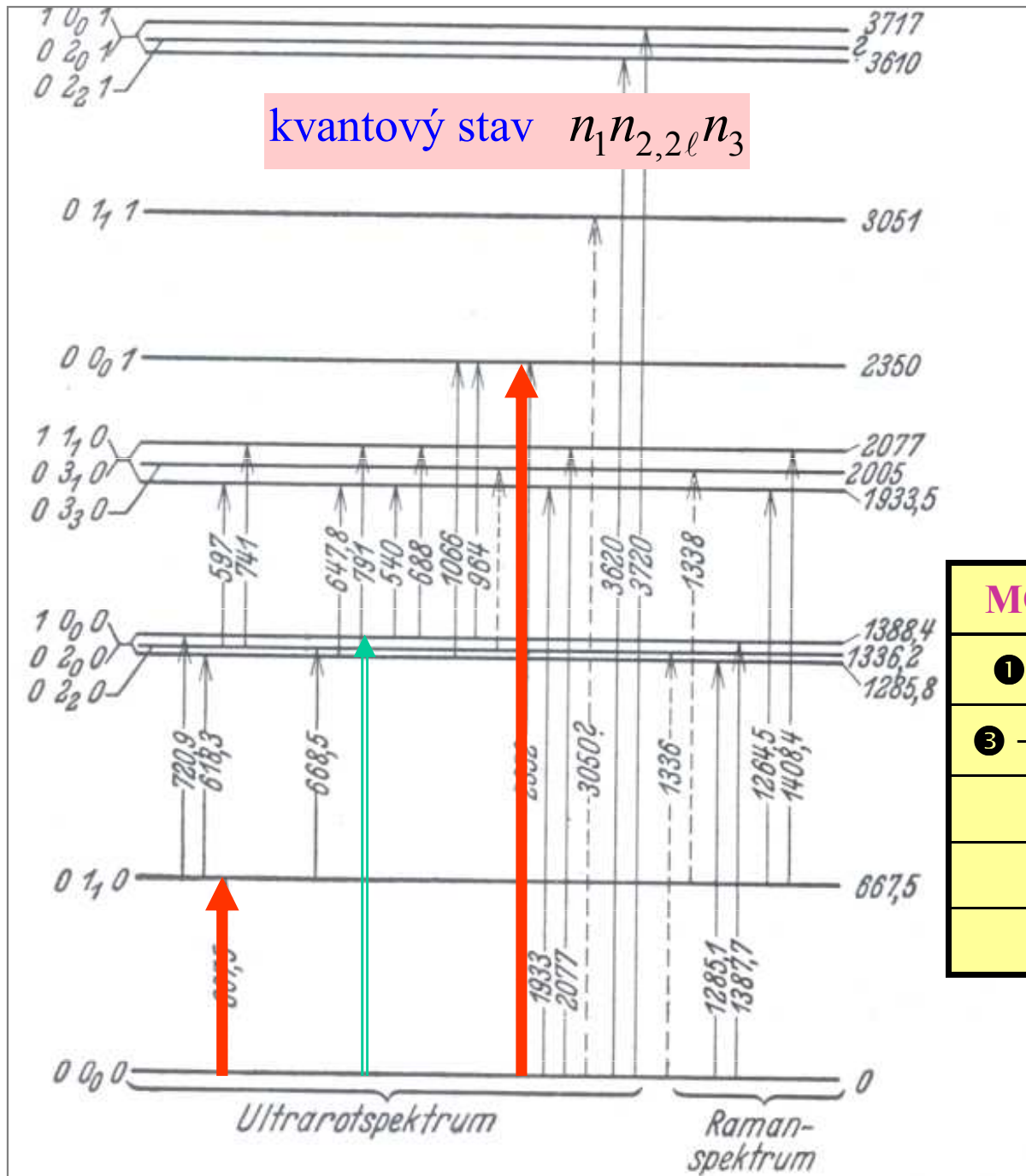
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂



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

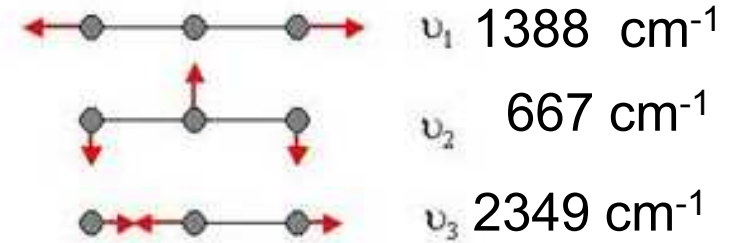
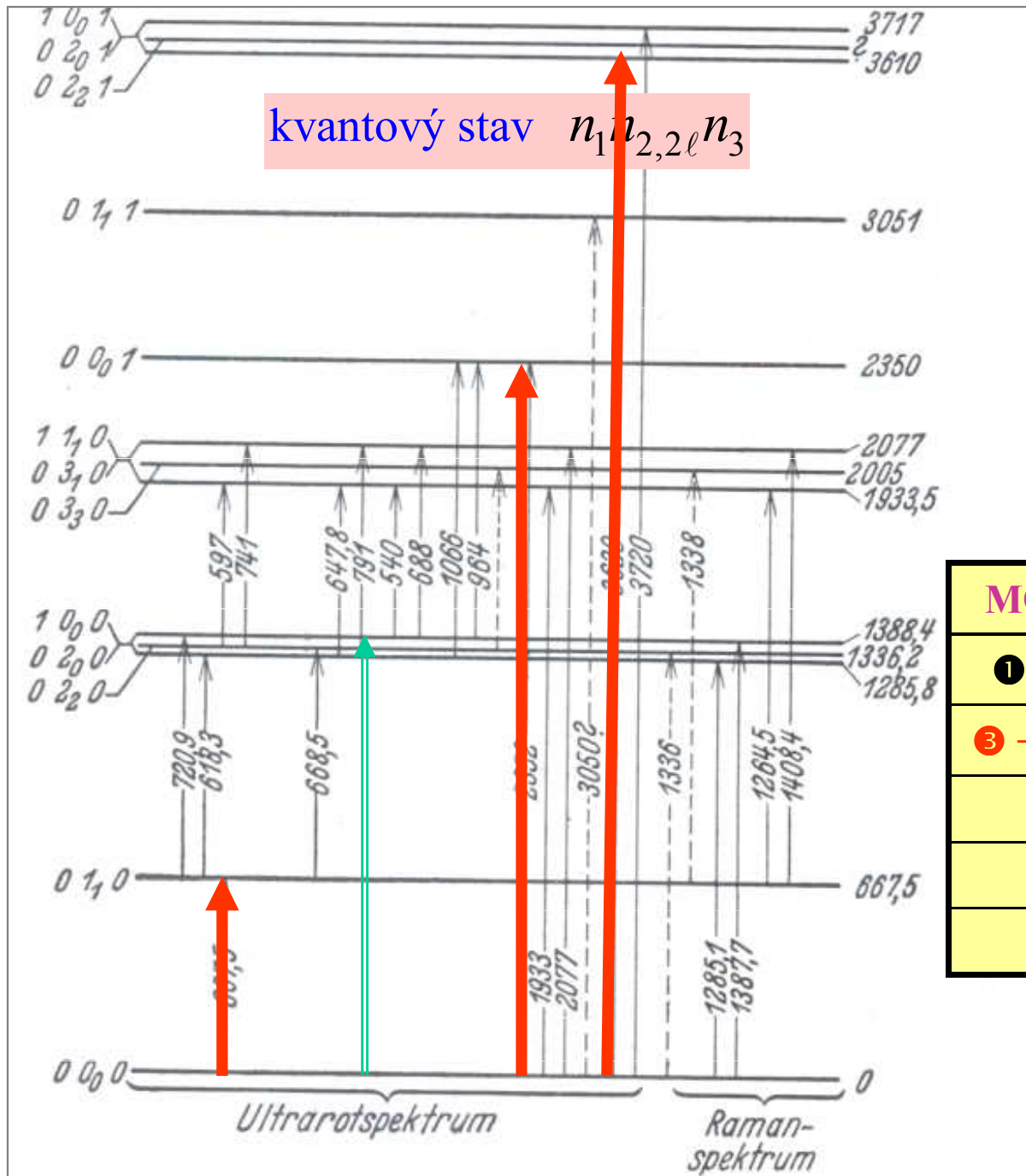
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂



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

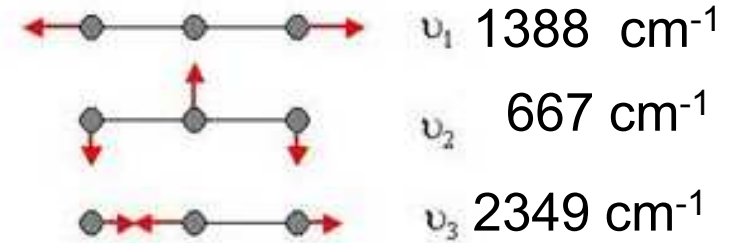
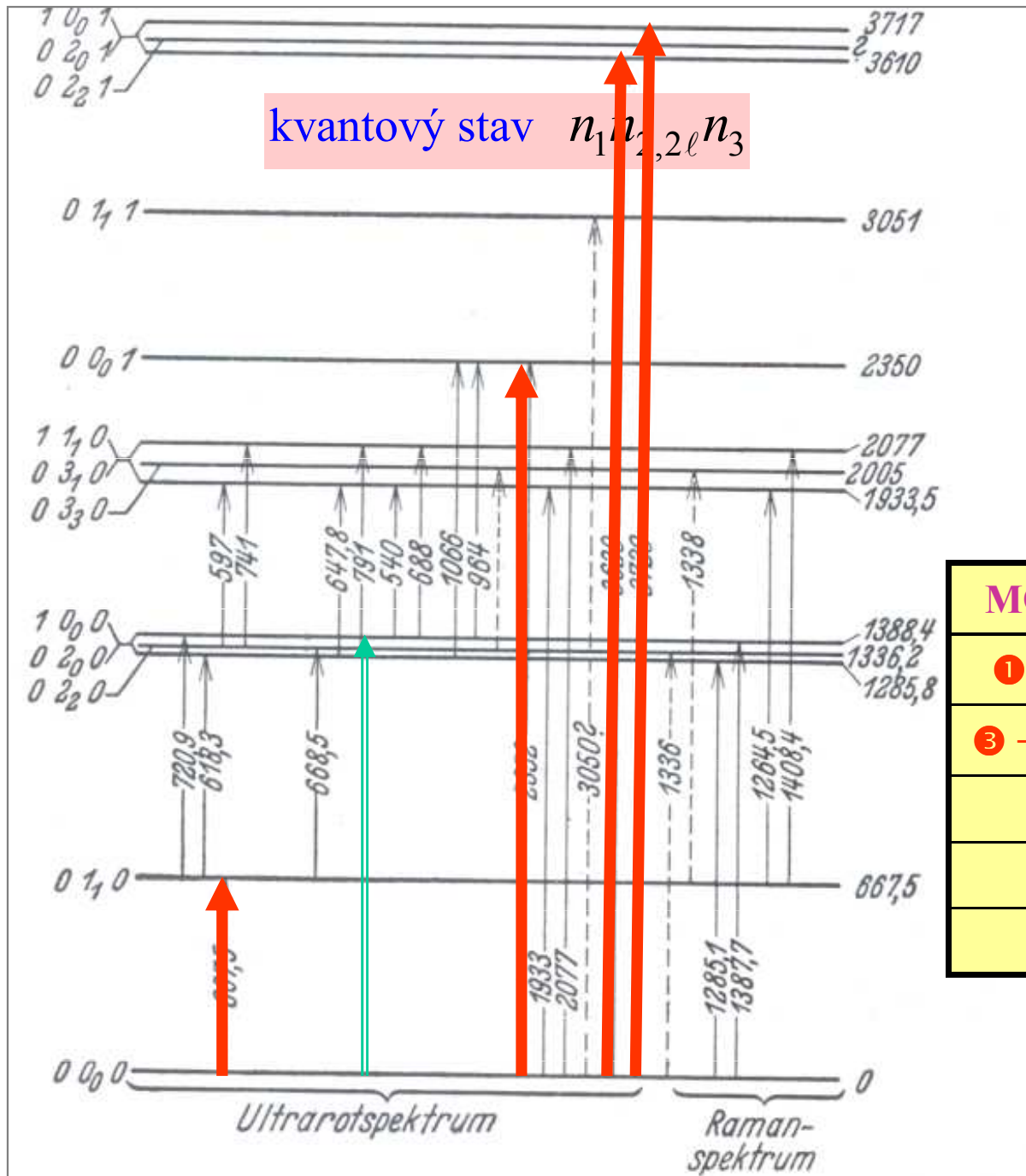
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂



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

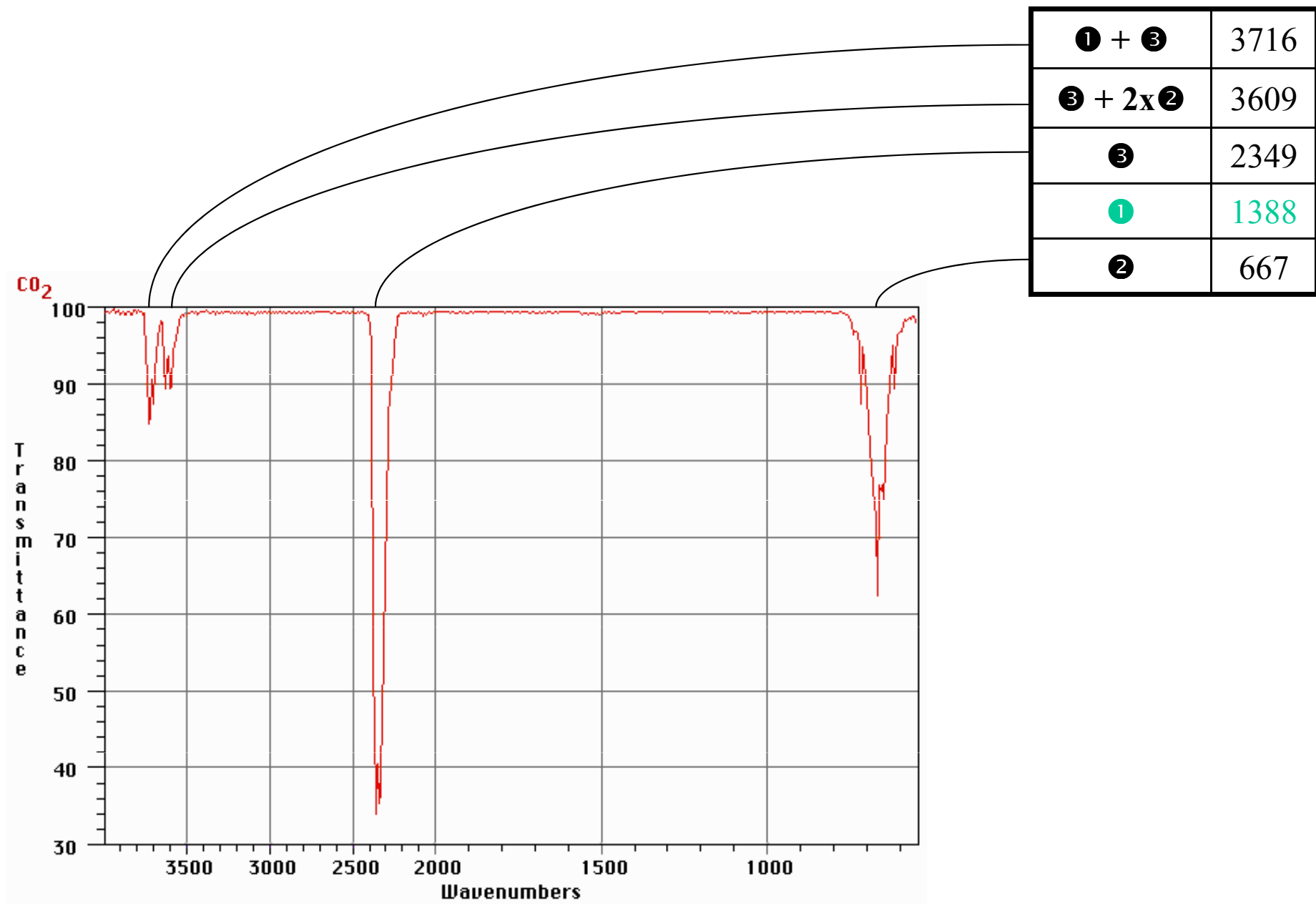
IR spektrum oxidu uhličitého CO₂



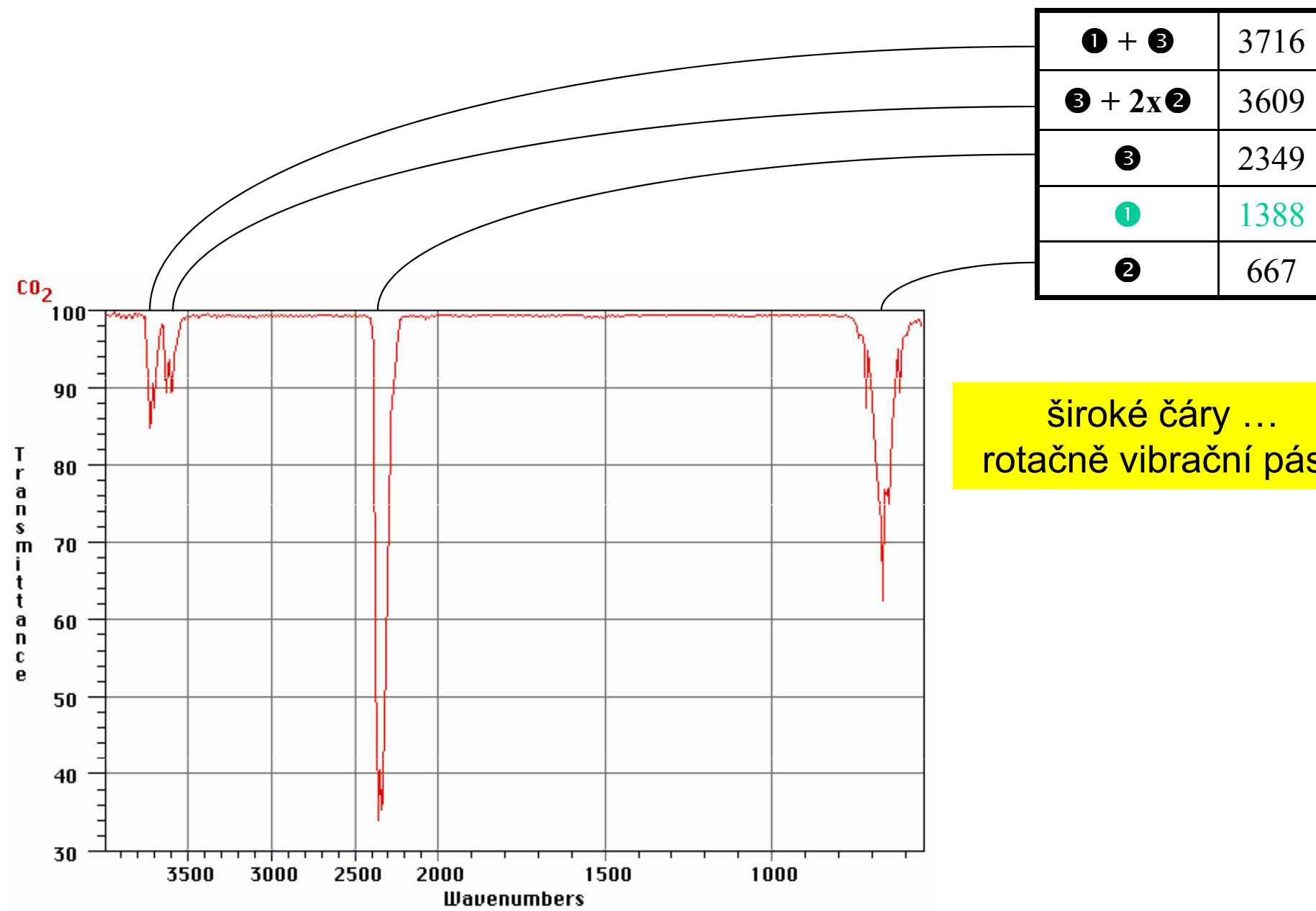
TABULKA IR FREKVENCÍ

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 IR aktivní molekuly
(jak uvidíme, skleníkové)

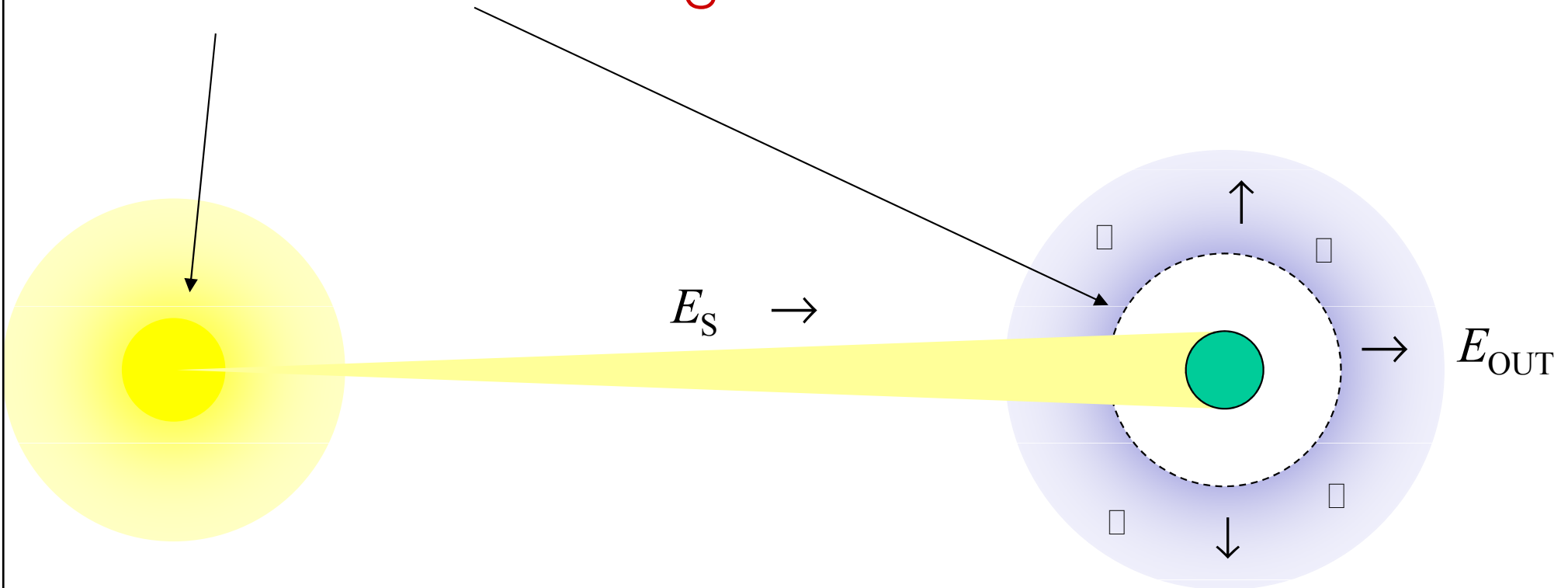
Zábavný přehled vibrací a IR spekter pro skleníkové molekuly



Skleníkový efekt

Energetická bilance Země

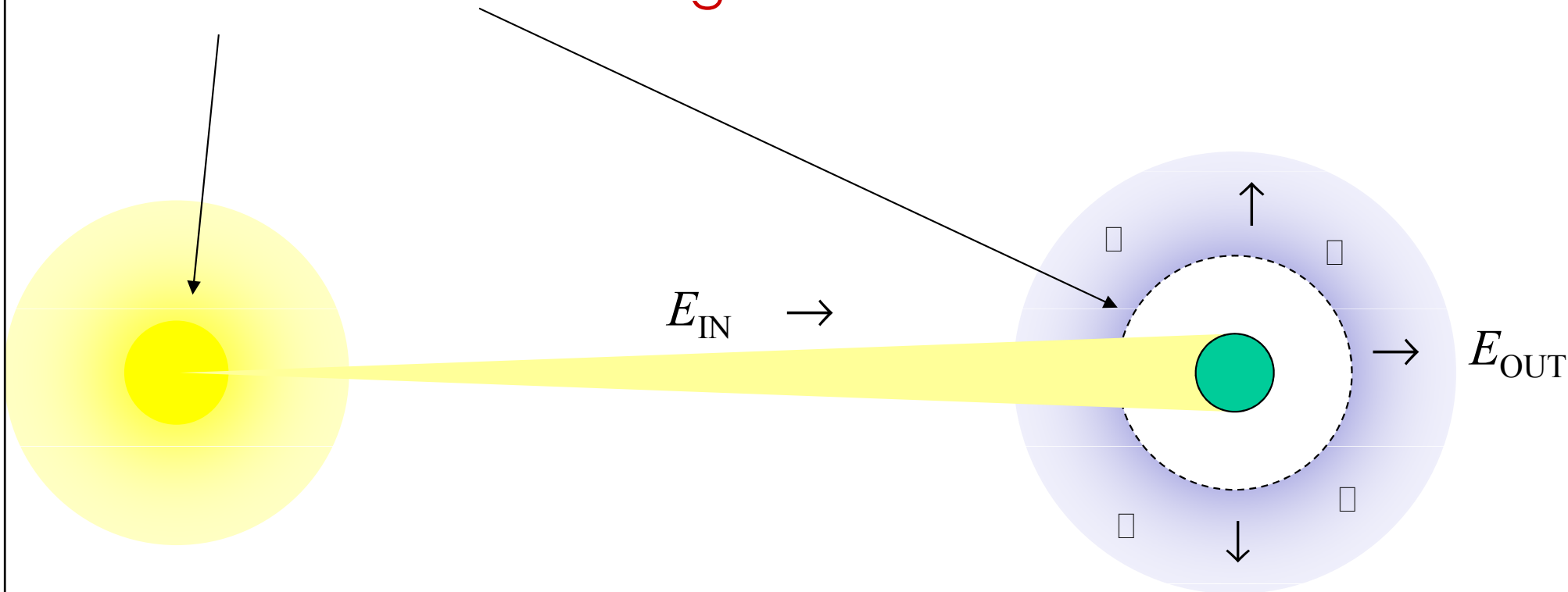
Slunce a Země: energetická bilance



Země jako izolovaná soustava

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

Slunce a Země: energetická bilance



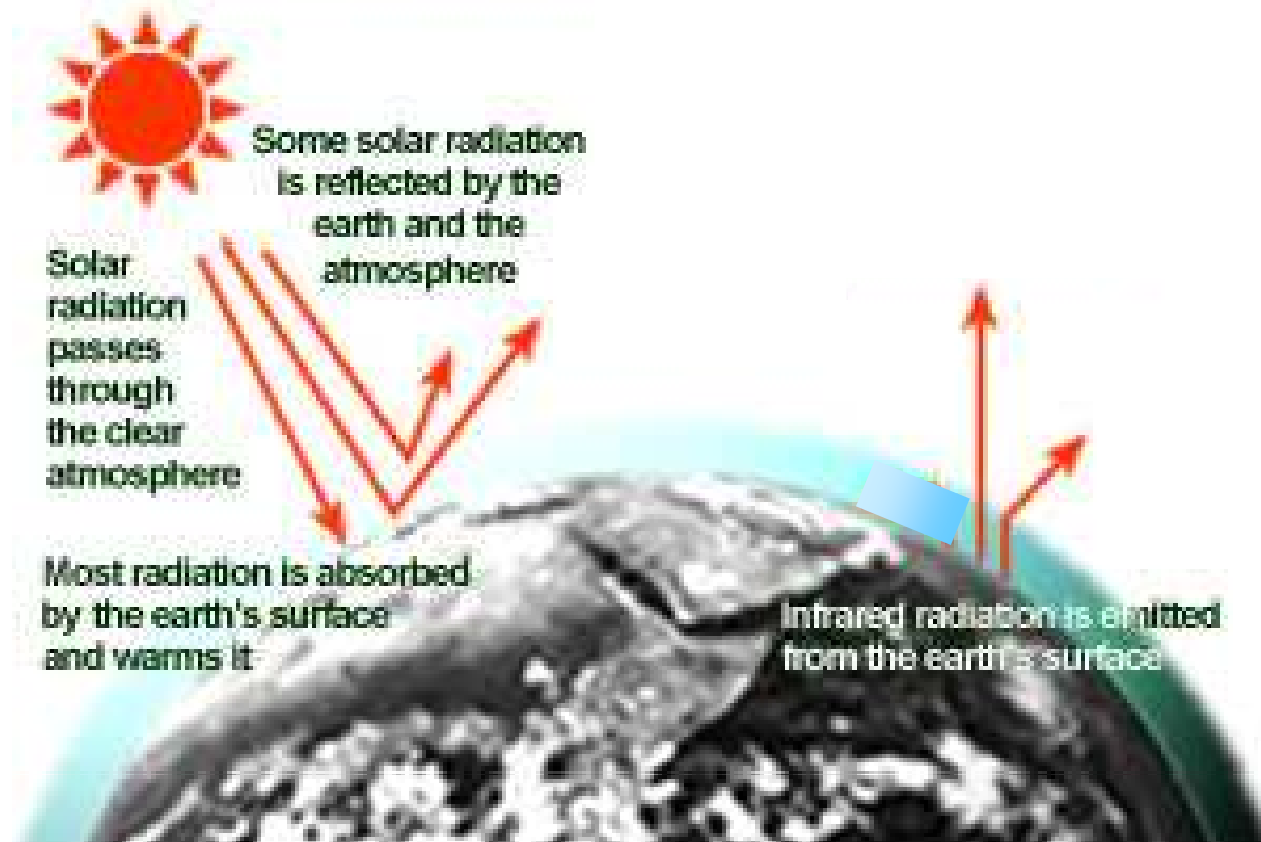
Země jako izolovaná soustava

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

malá

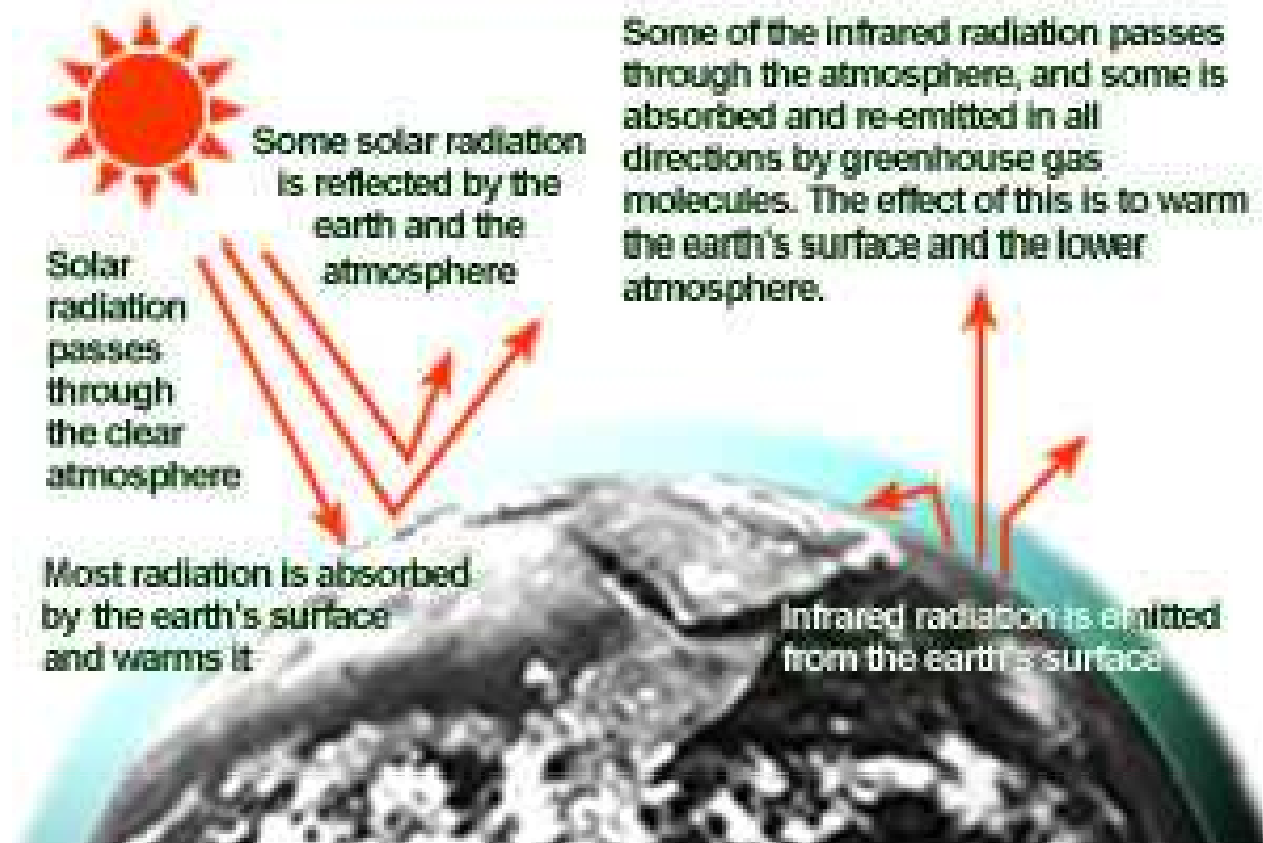
Skleníkový efekt: základní schematický pohled

No Greenhouse Effect



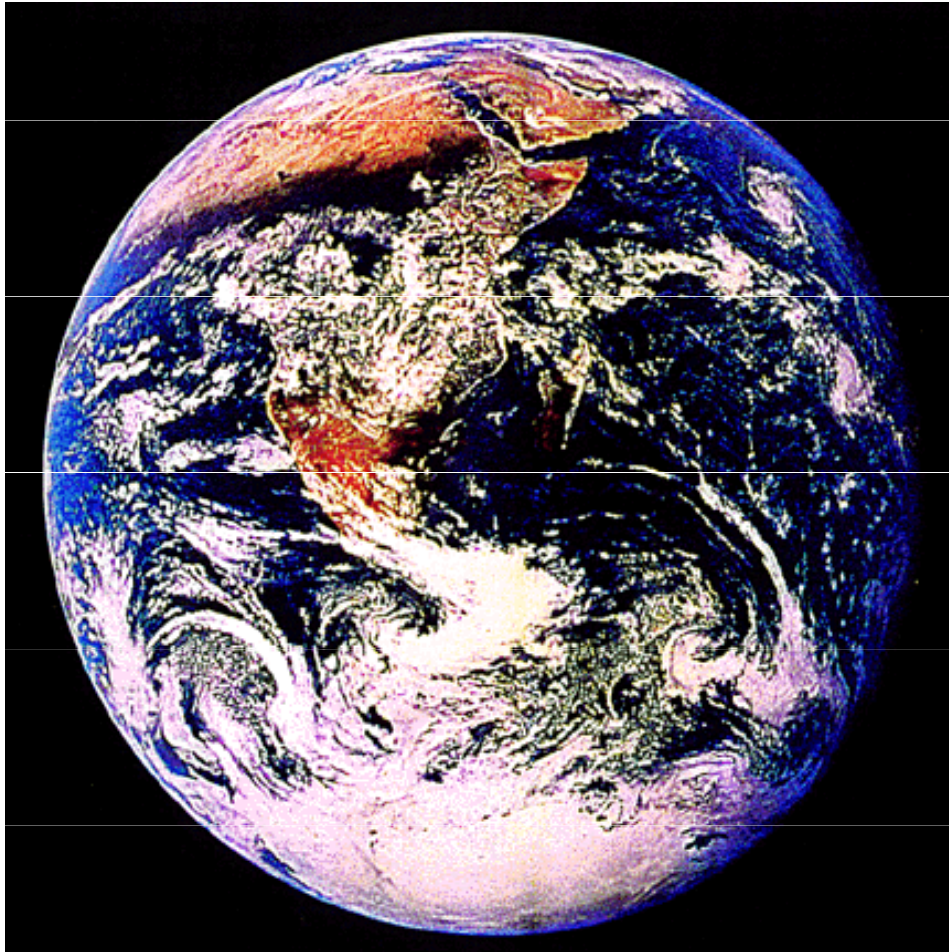
Skleníkový efekt: základní schematický pohled

The Greenhouse Effect



Albedo Země z Vesmíru je asi 30%

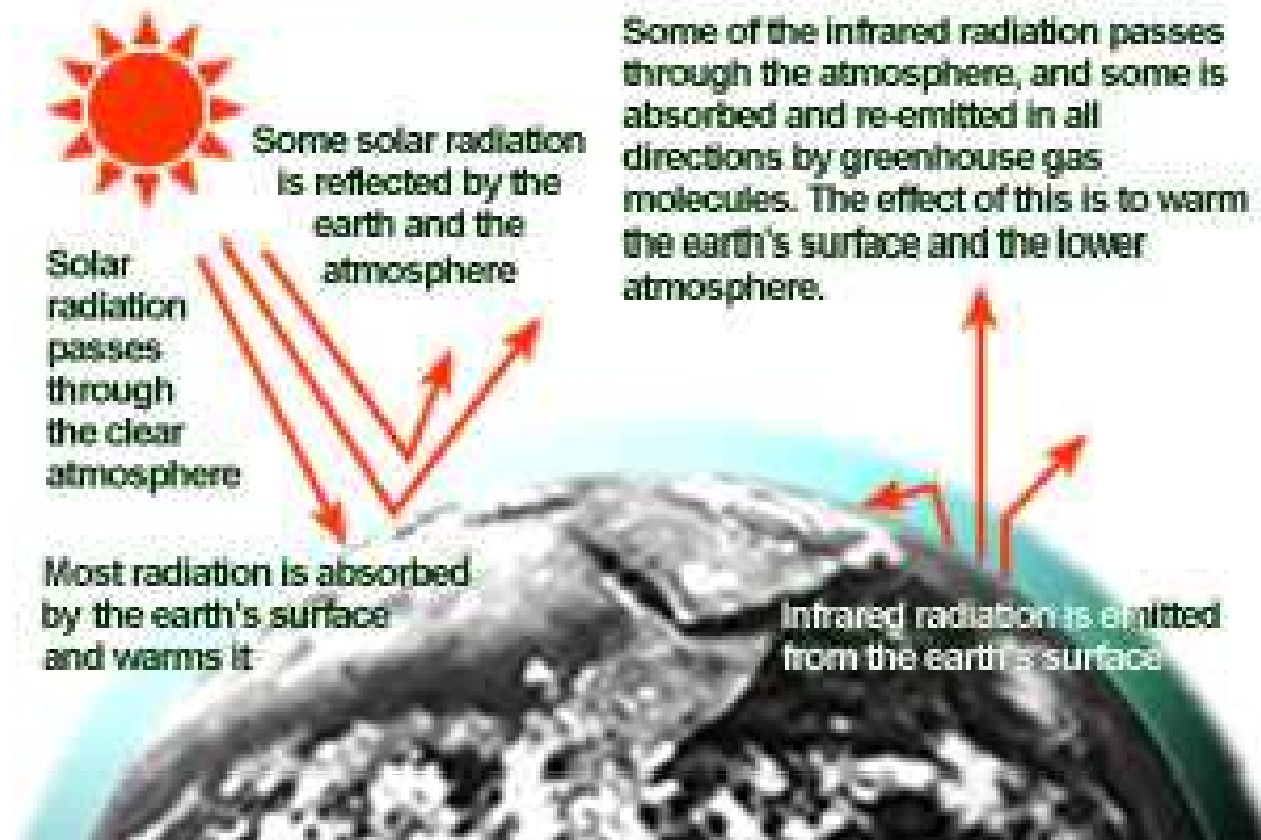
$$\alpha = \frac{\text{vysílaná energie}}{\text{dopadající energie}}$$



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

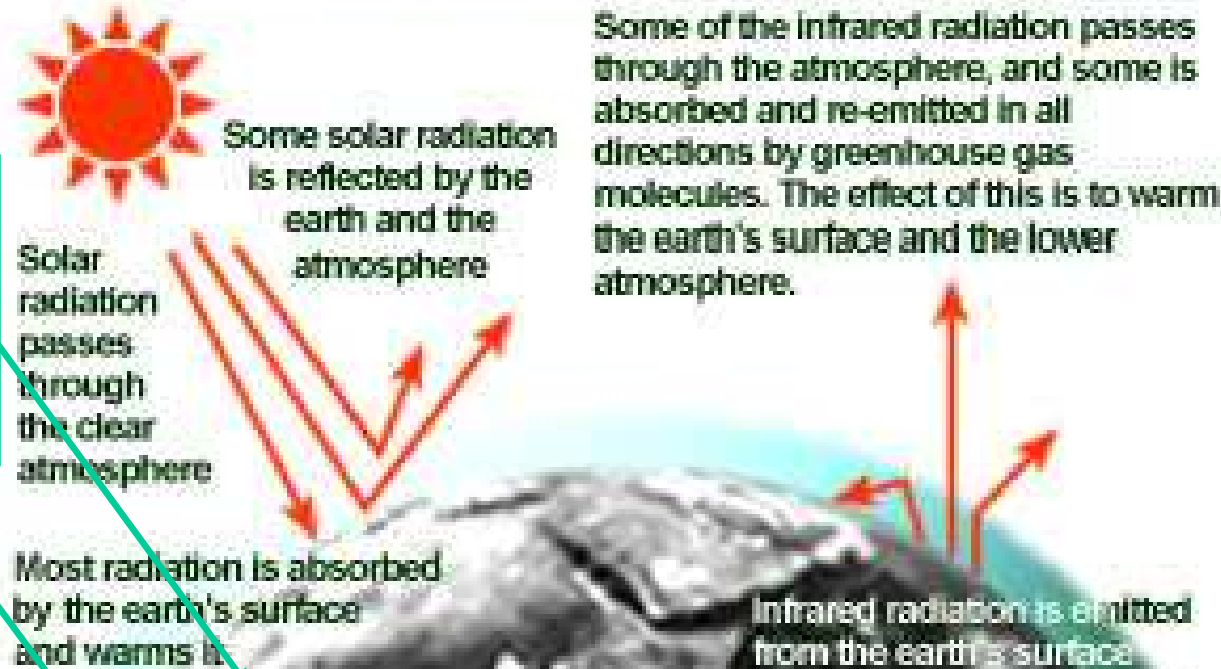
Skleníkový efekt: základní schematický pohled

The Greenhouse Effect



Skleníkový efekt: odhady

The Greenhouse Effect



solární konstanta

1368 Wm^{-2}

albedo

0,3

Od Slunce přichází

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

Z toho se odrazí

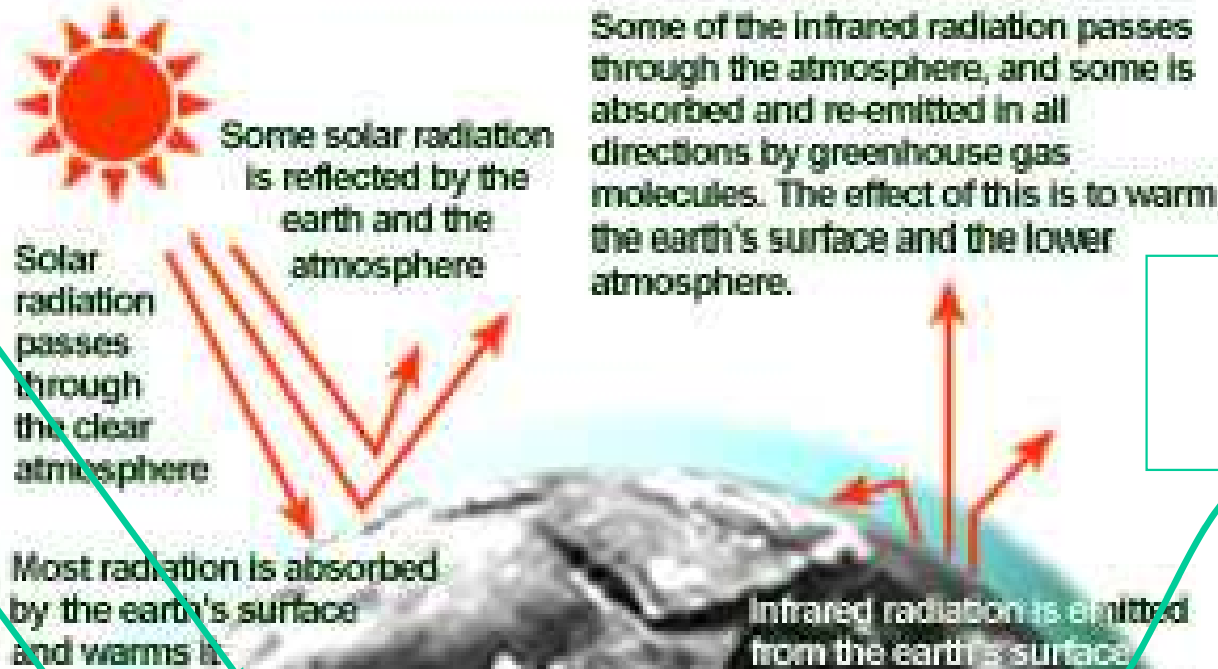
$$\alpha E_S \quad \alpha = 0.3$$

Země zachytí

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

Skleníkový efekt: odhady

The Greenhouse Effect



solární konstanta

1368 Wm⁻²

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

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

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

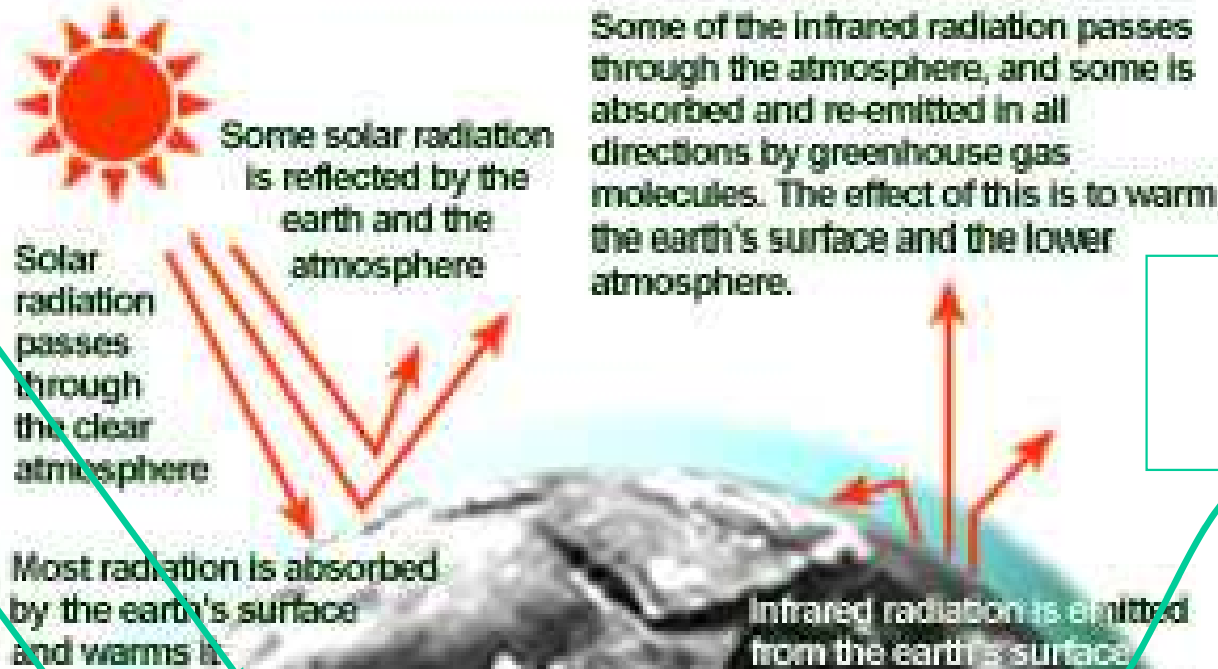
Do prostoru odchází

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

Podmínka rovnováhy

Skleníkový efekt: odhady

The Greenhouse Effect



solární konstanta

1368 Wm^{-2}

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

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

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

Do prostoru odchází

$$E_{\text{OUT}} = E_{\text{IN}}$$

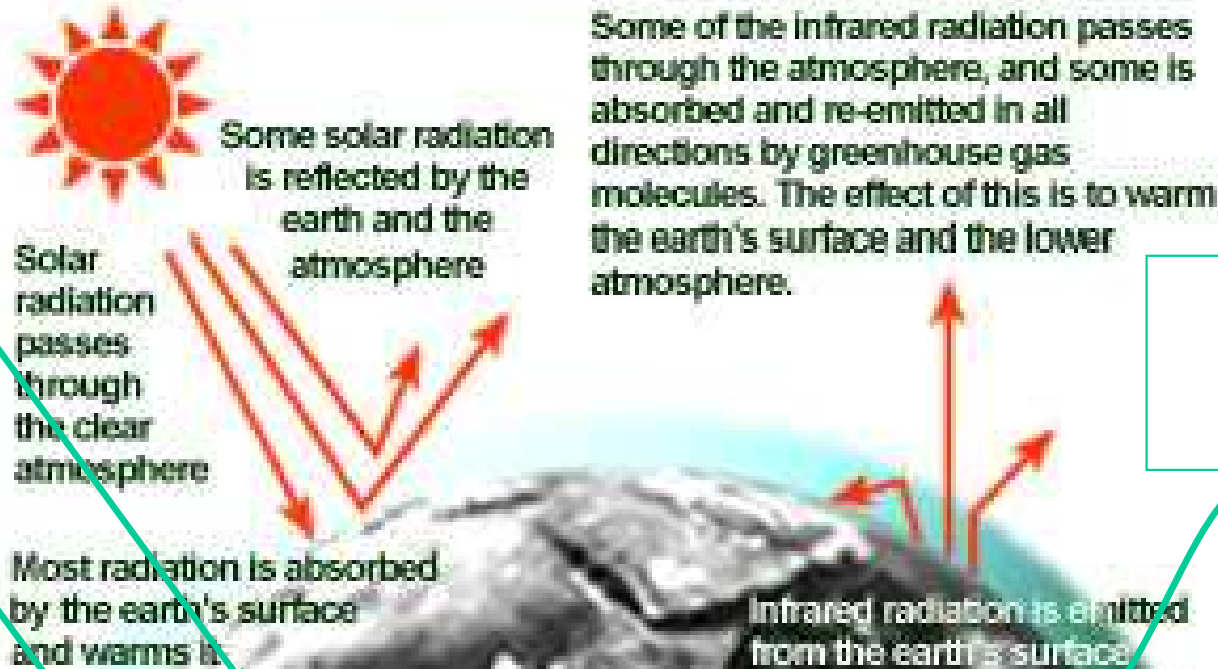
Podmínka rovnováhy

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

Ustálená teplota Země

Skleníkový efekt: odhady

The Greenhouse Effect



solární konstanta

1368 Wm⁻²

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

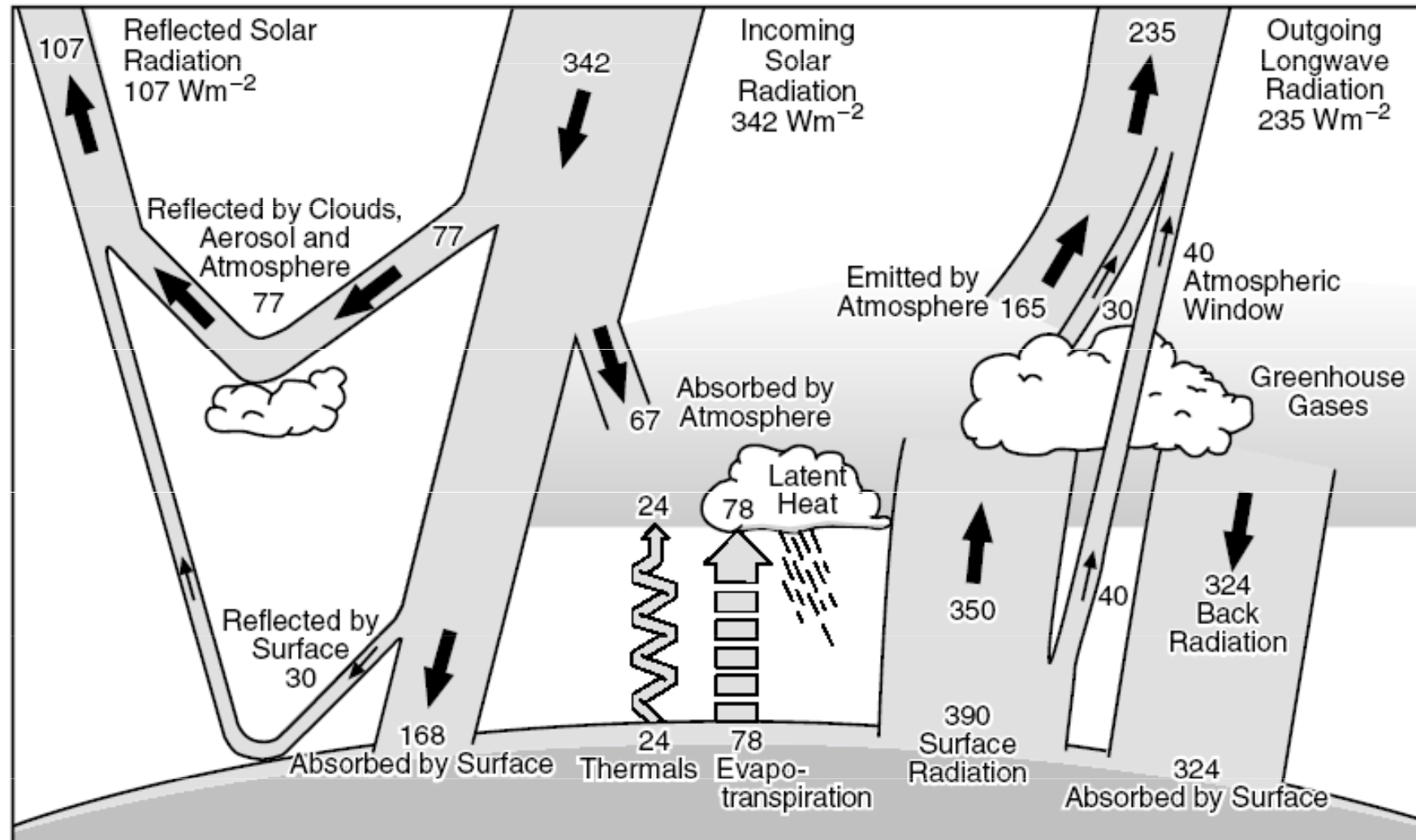
$$T_Z = 288K \Rightarrow$$

$$\varepsilon = 0,76$$

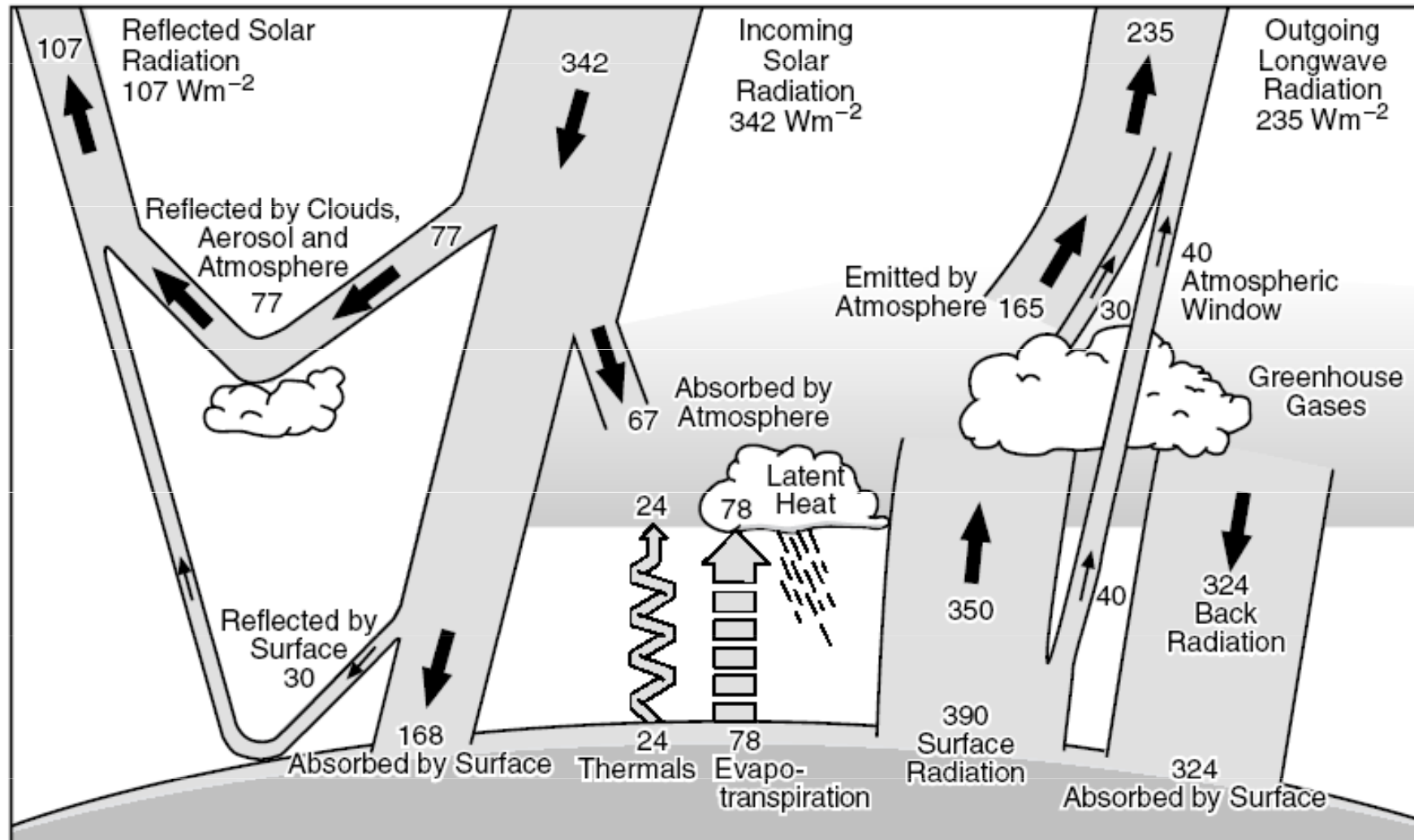
$$T_Z = \sqrt[4]{\frac{S(1-\alpha)}{4\sigma(1-\frac{1}{2}\varepsilon)}}$$

Ustálená teplota Země

Podrobnosti tepelné rovnováhy Země

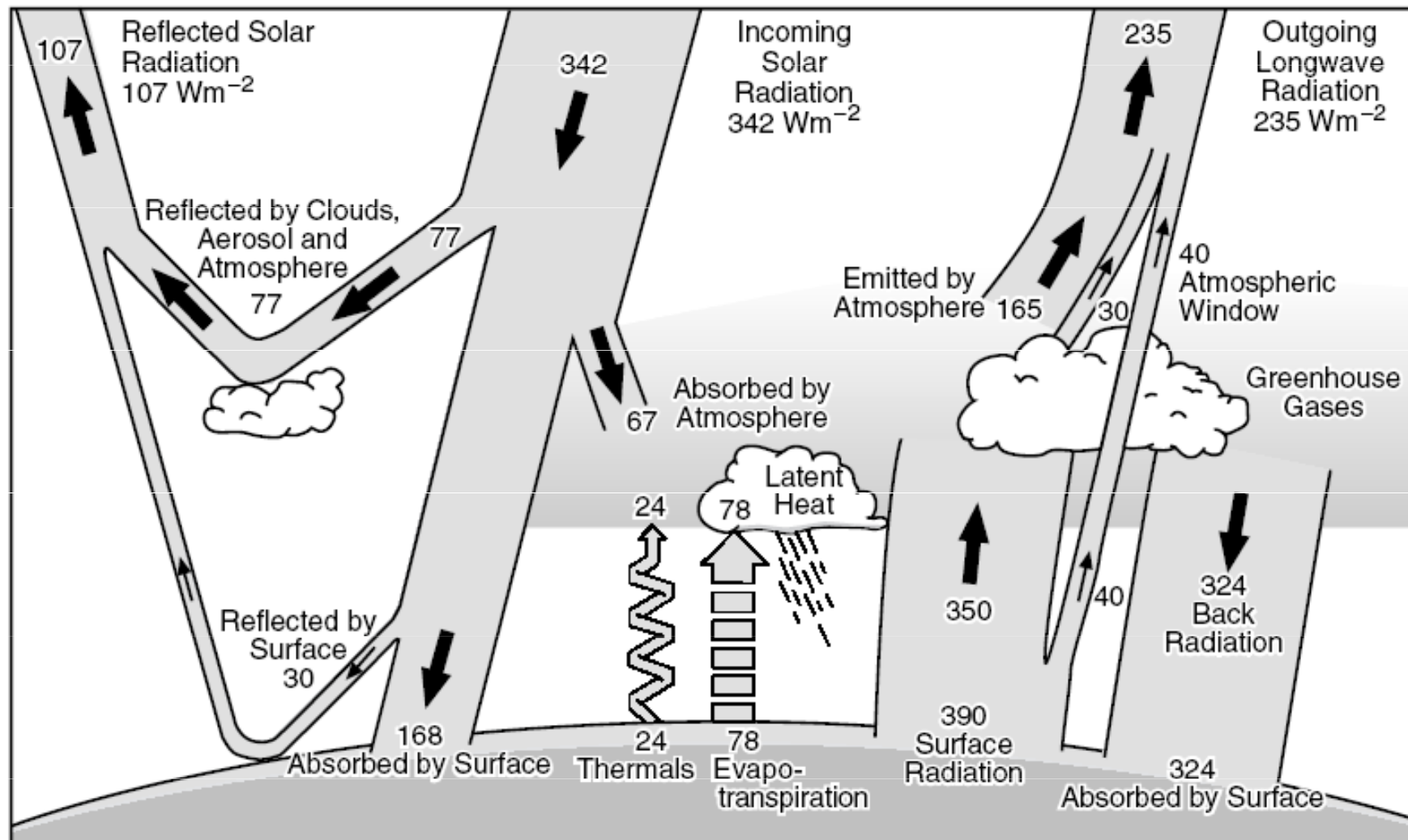


Podrobnosti tepelné rovnováhy Země

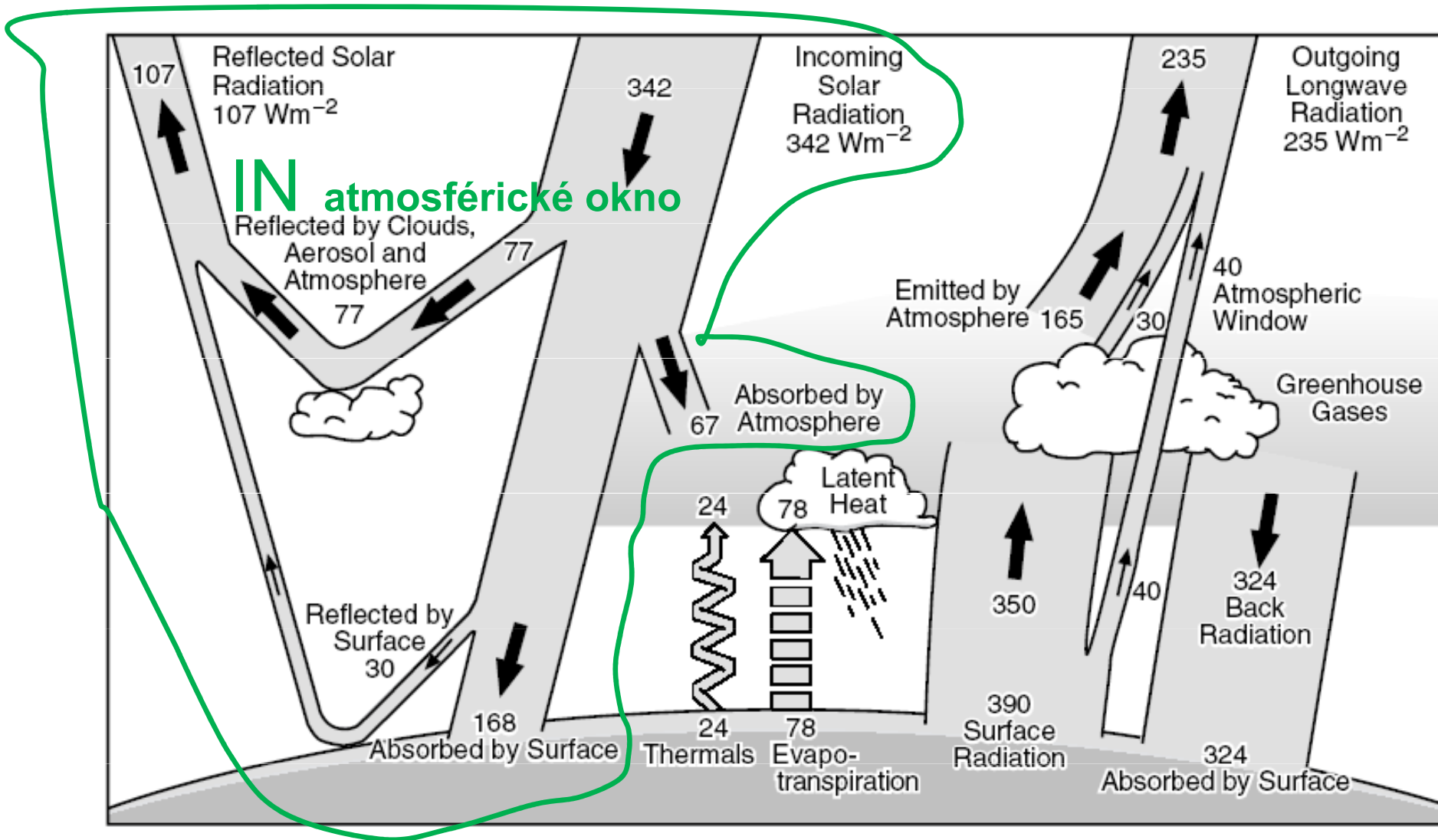


$$342 \times 4 = 1368 \text{ W/m}^2 \text{ Solární konstanta}$$

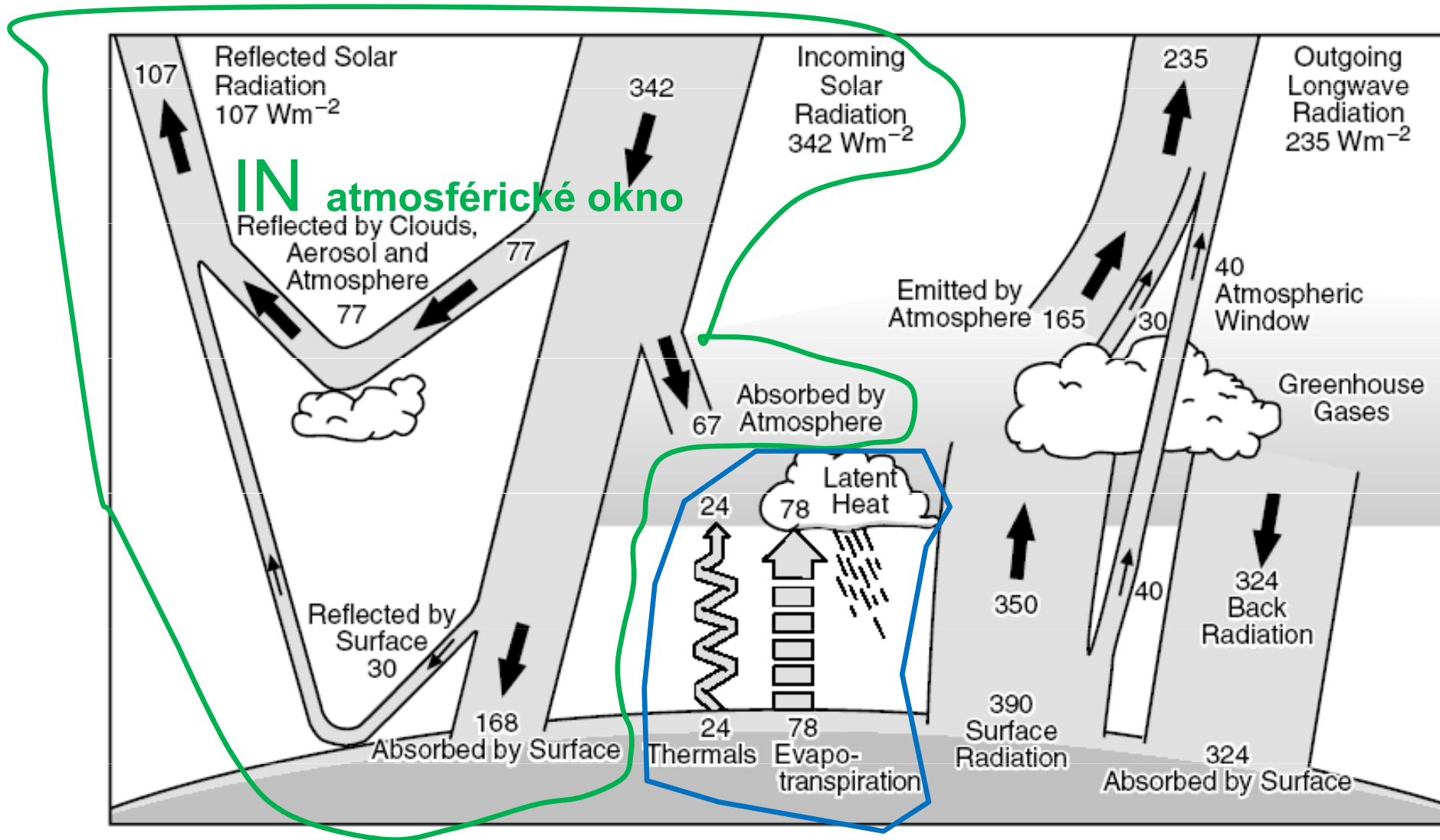
Podrobnosti tepelné rovnováhy Země



Podrobnosti tepelné rovnováhy Země



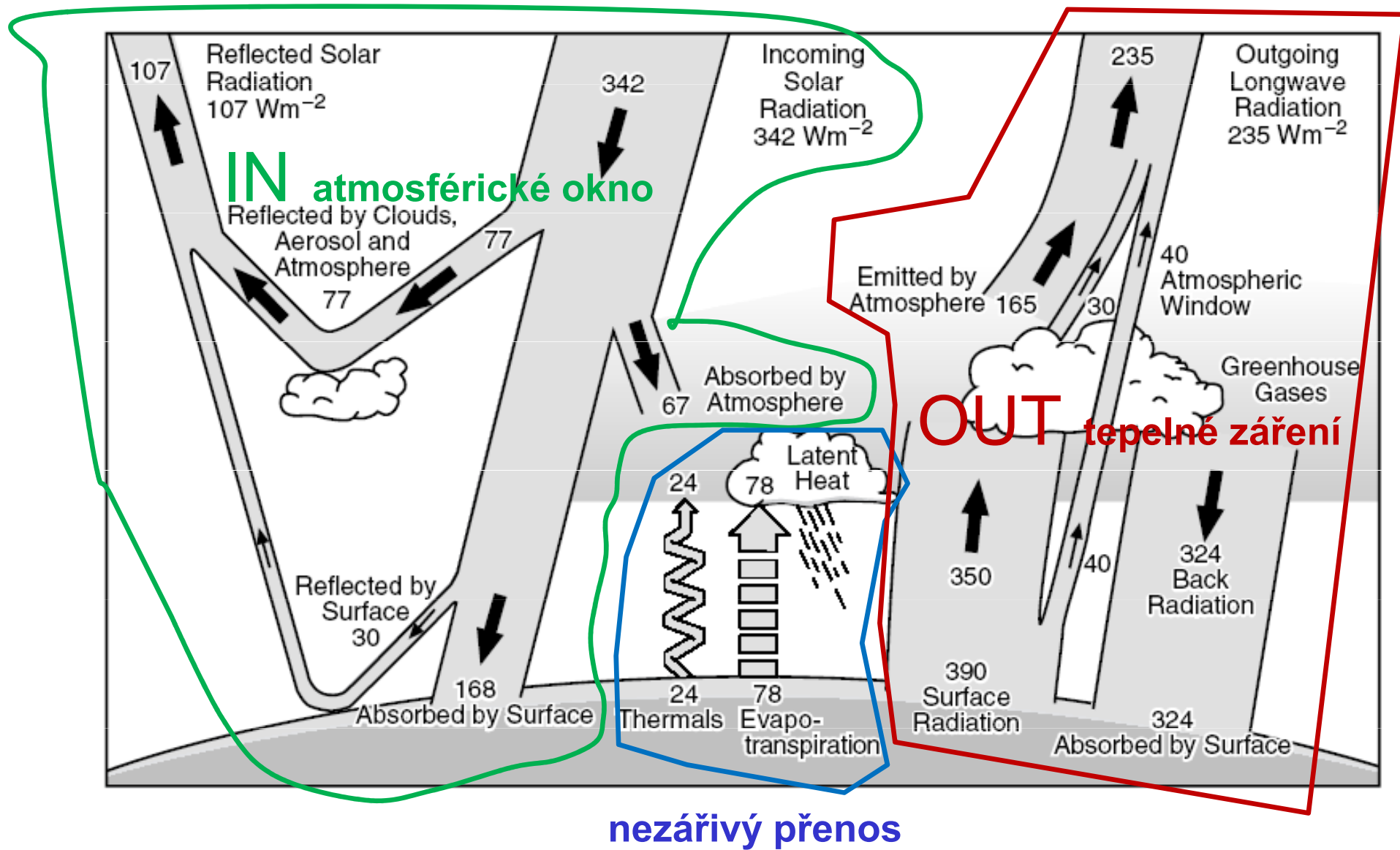
Podrobnosti tepelné rovnováhy Země



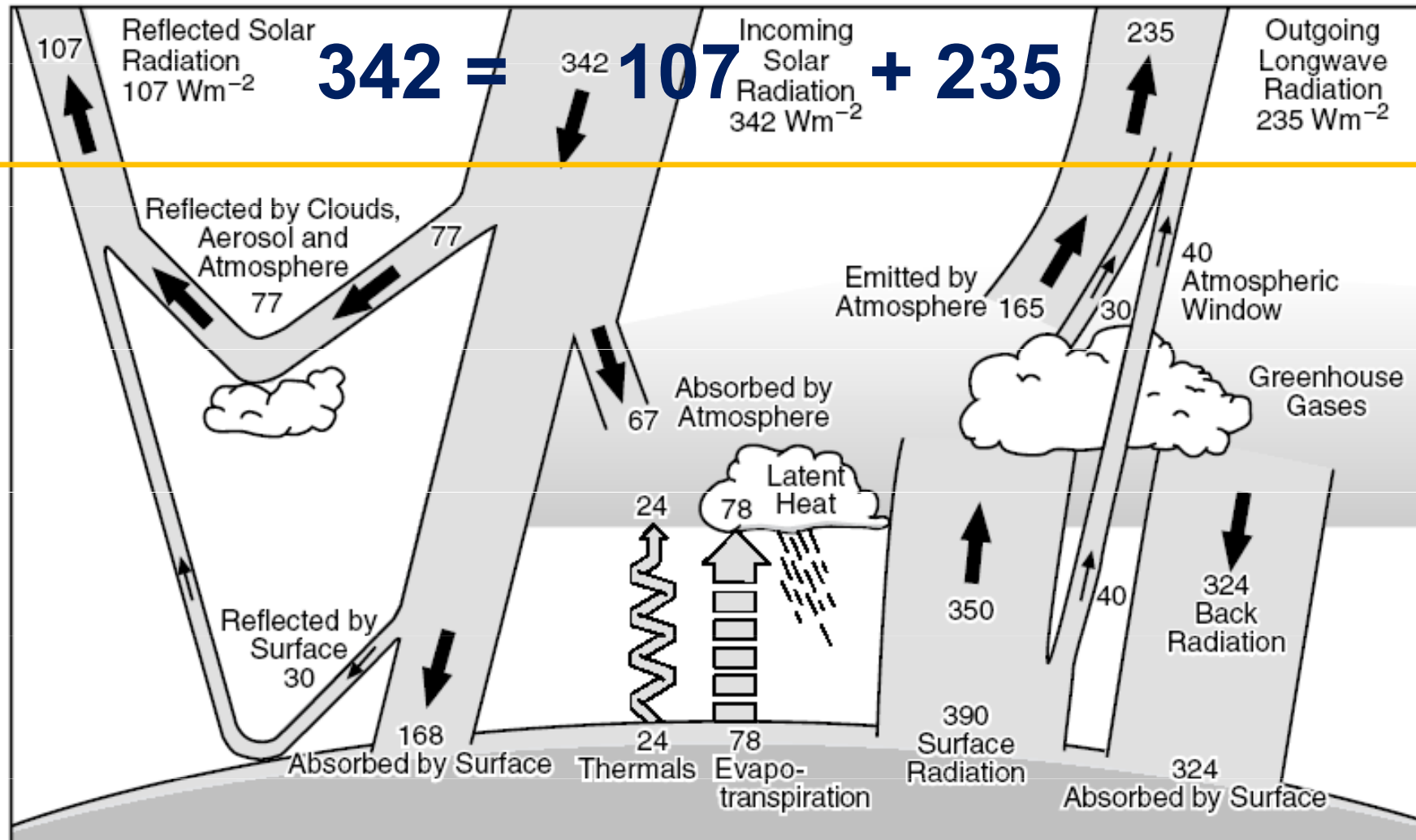
IN atmosférické okno

nezářivý přenos

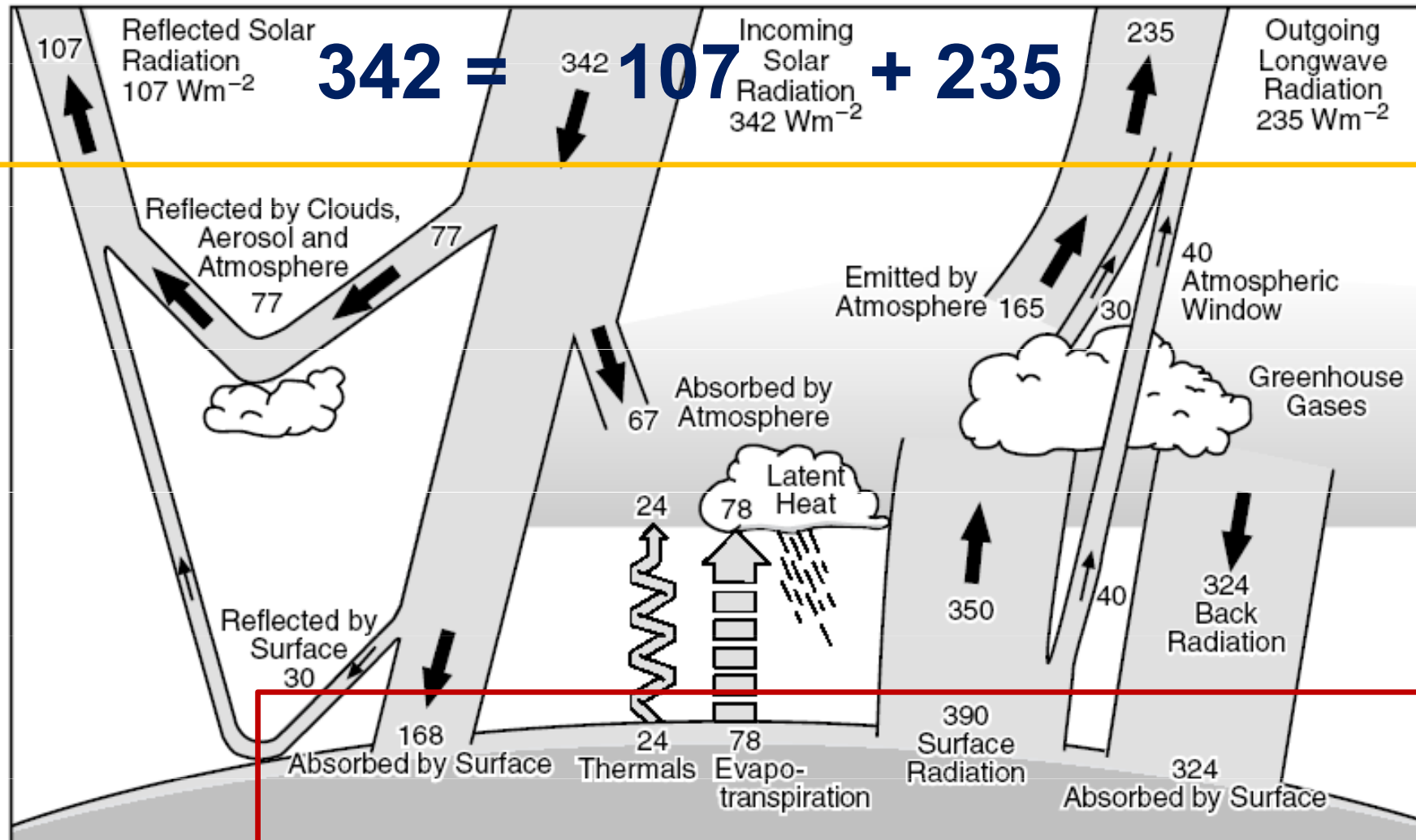
Podrobnosti tepelné rovnováhy Země



Podrobnosti tepelné rovnováhy Země

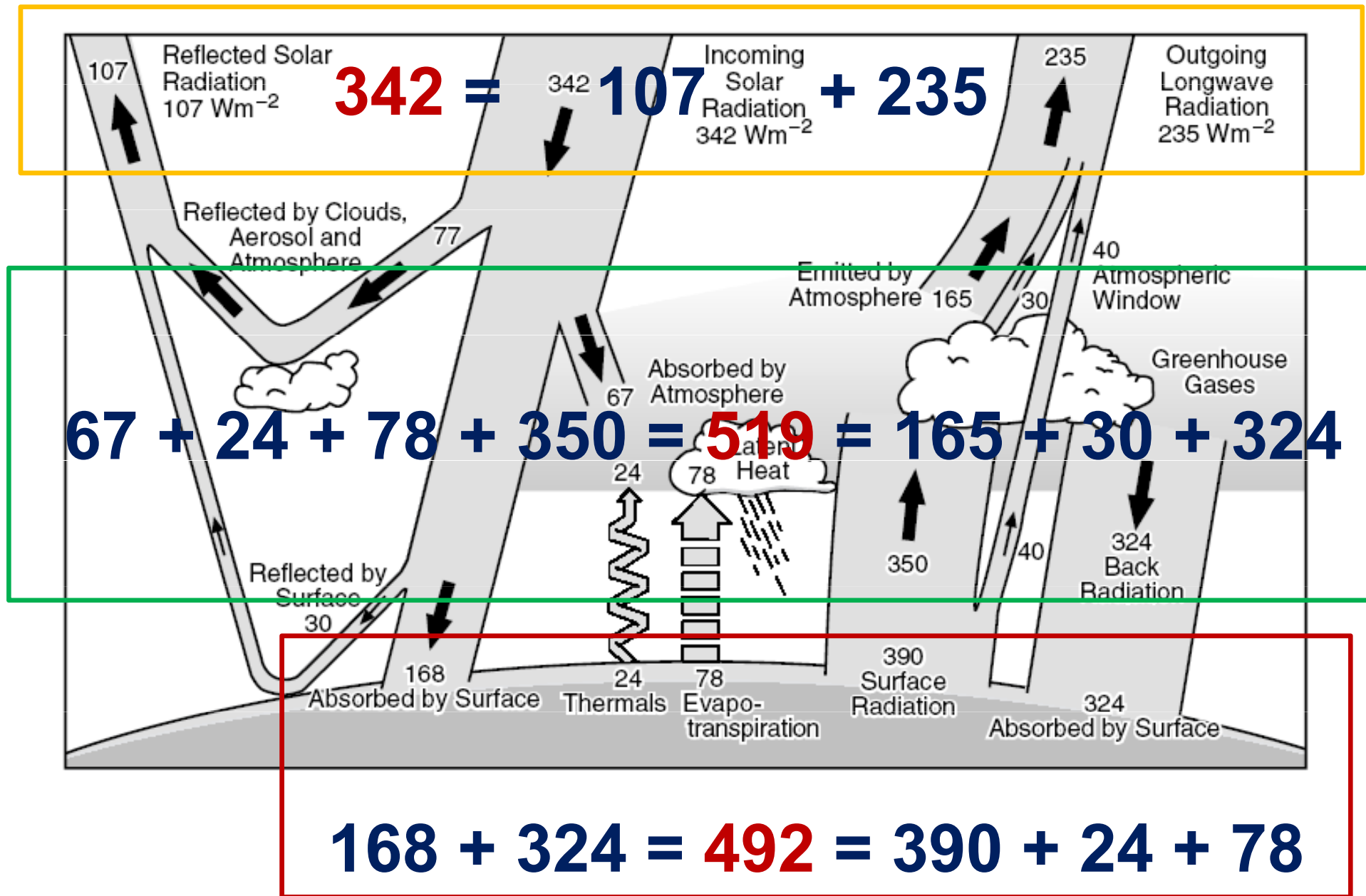


Podrobnosti tepelné rovnováhy Země

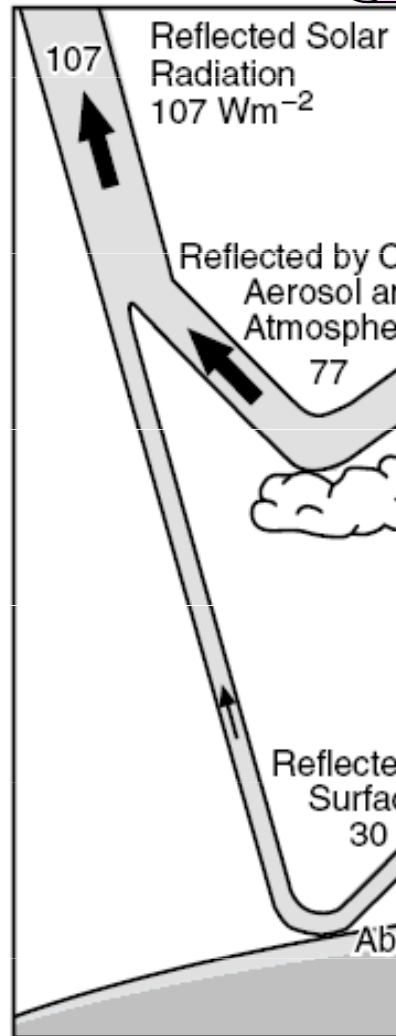


$$168 + 324 = 492 = 390 + 24 + 78$$

Podrobnosti tepelné rovnováhy Země

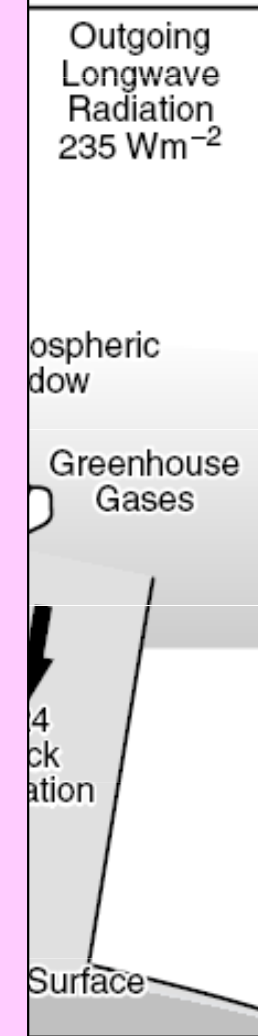


Podrobnosti tepelné rovnováhy Země



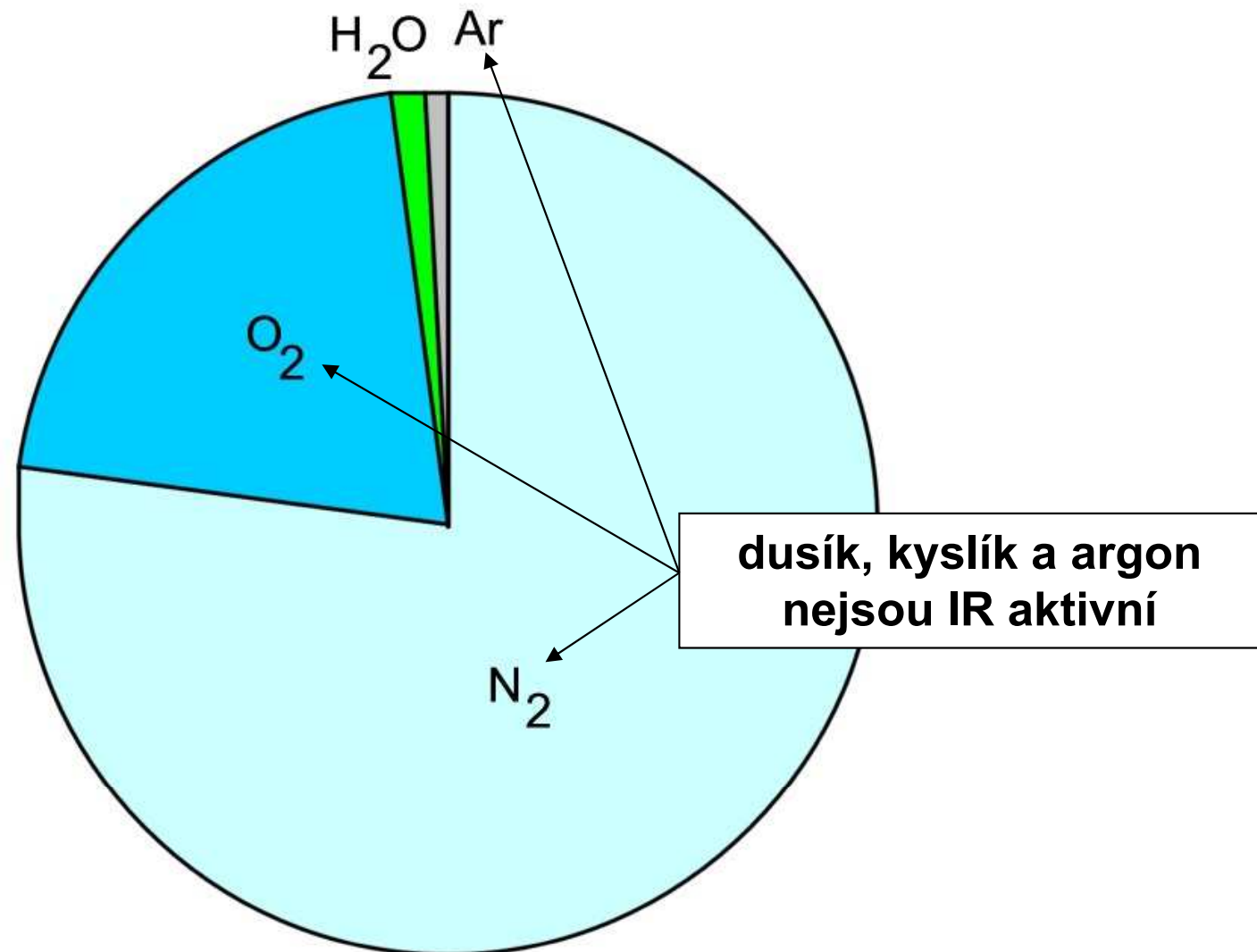
TEPELNÁ ROVNOVÁHA ZEMĚ

- ❑ 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.

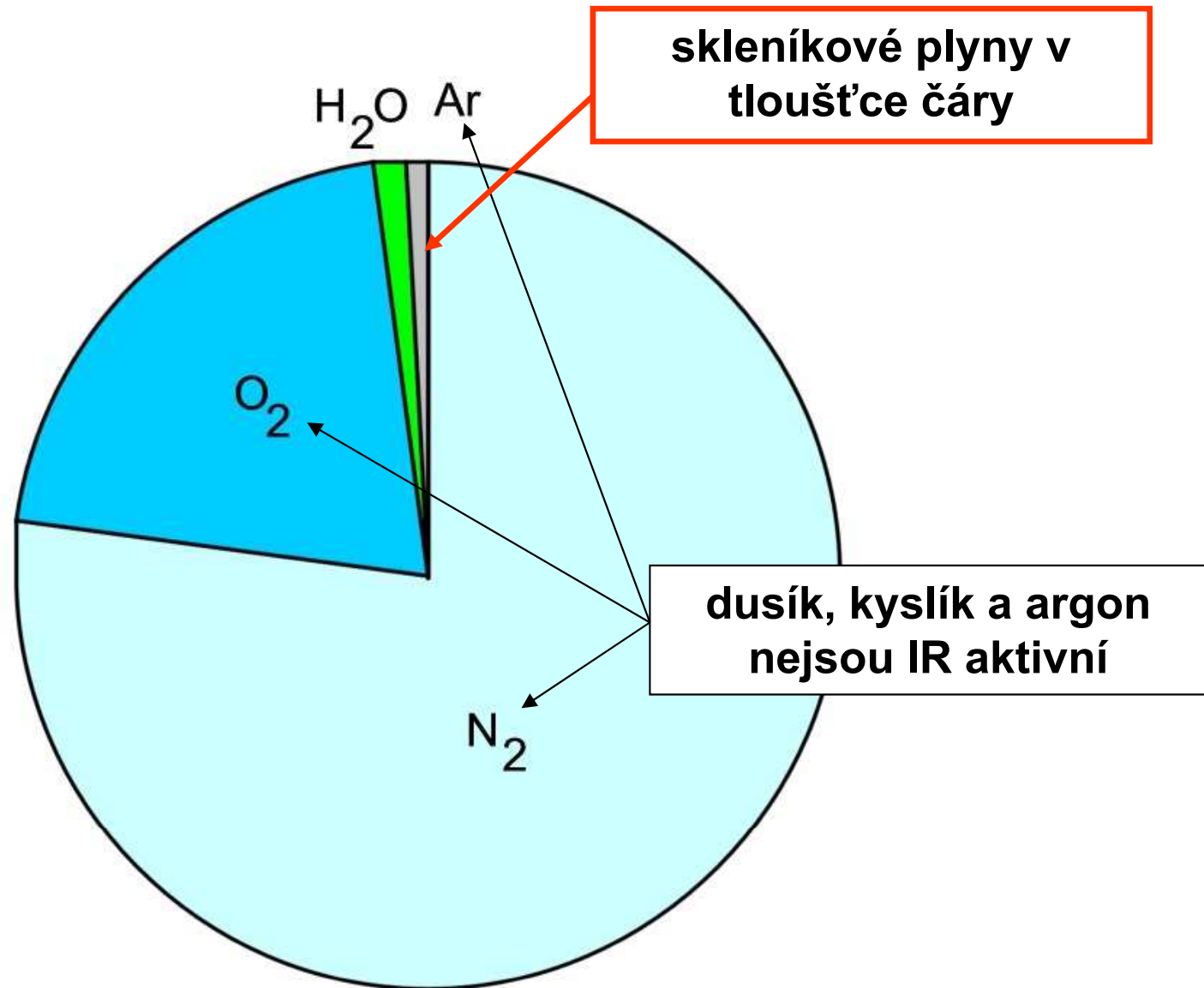


Mechanismus skleníkového efektu:
IR aktivní molekuly v atmosféře

Atmosféra Země



Atmosféra Země



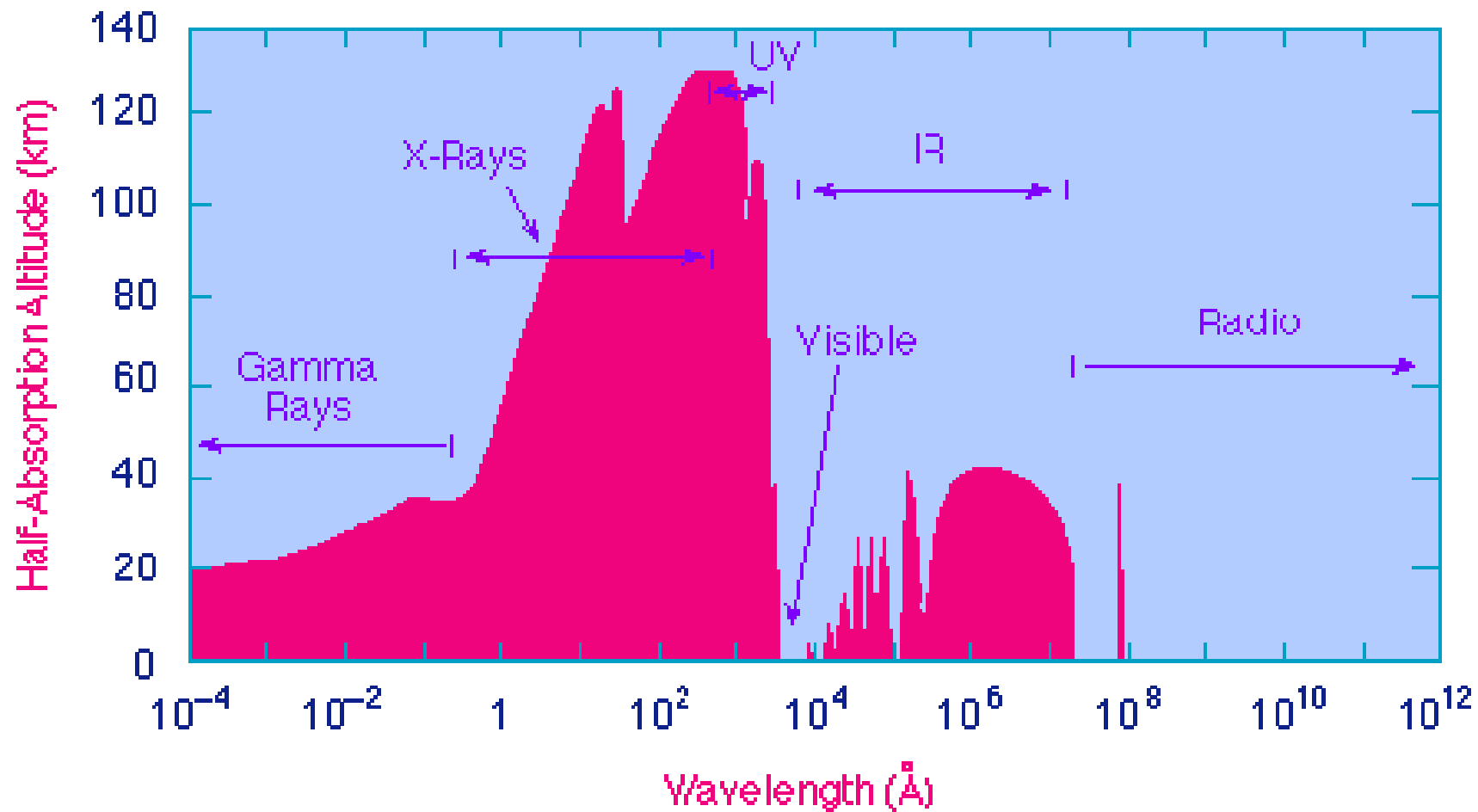
Které jsou skleníkové molekuly?

SKLENÍKOVÉ MOLEKULY

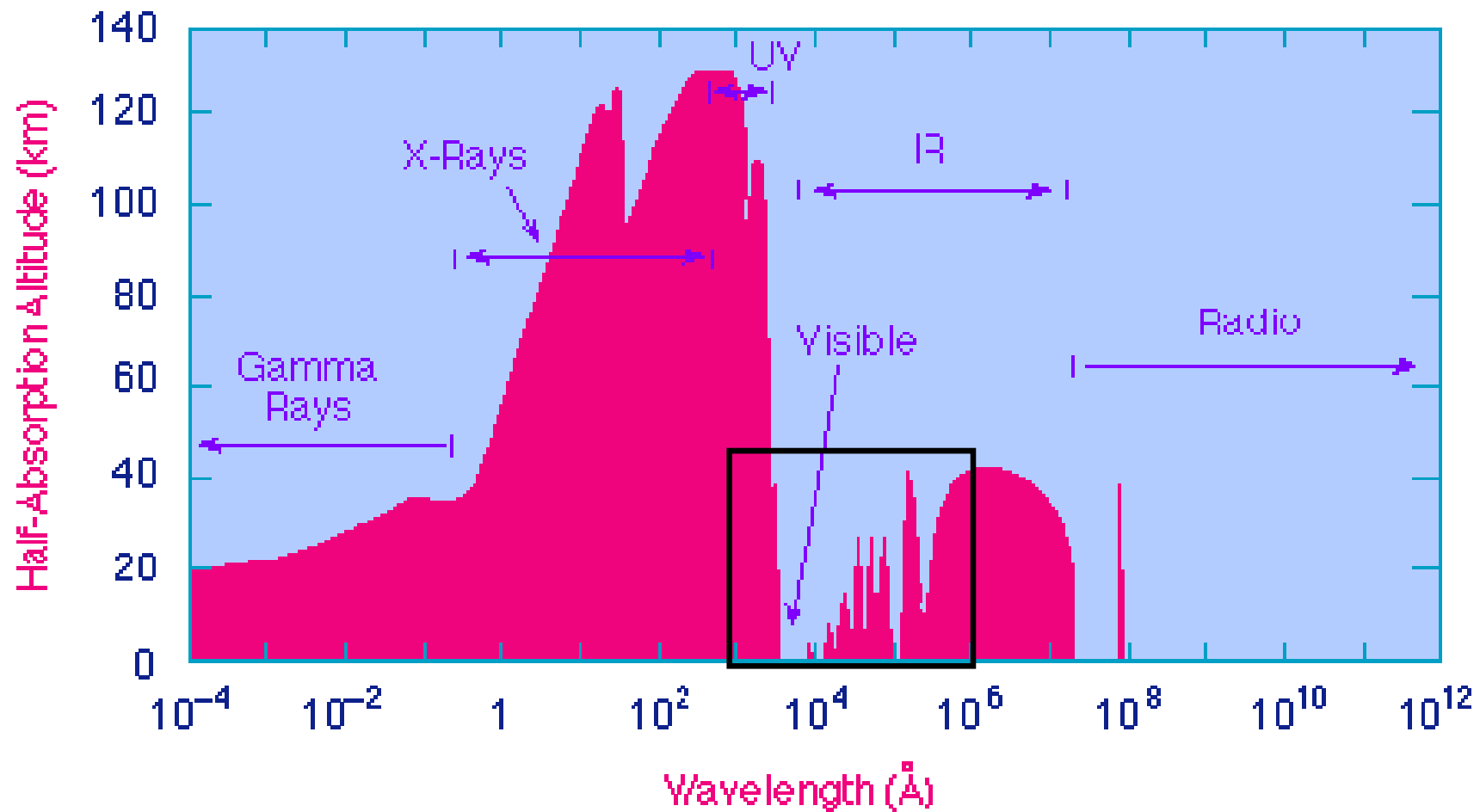
- tvoří součást zemské atmosféry (zpravidla troposféry)
- jsou IR aktivní – absorbují infračervené záření
- nejdůležitější – **vodní pára**
- další ve stopových, ale účinných množstvích

CO₂ N₂O CH₄ freony přízemní ozon O₃

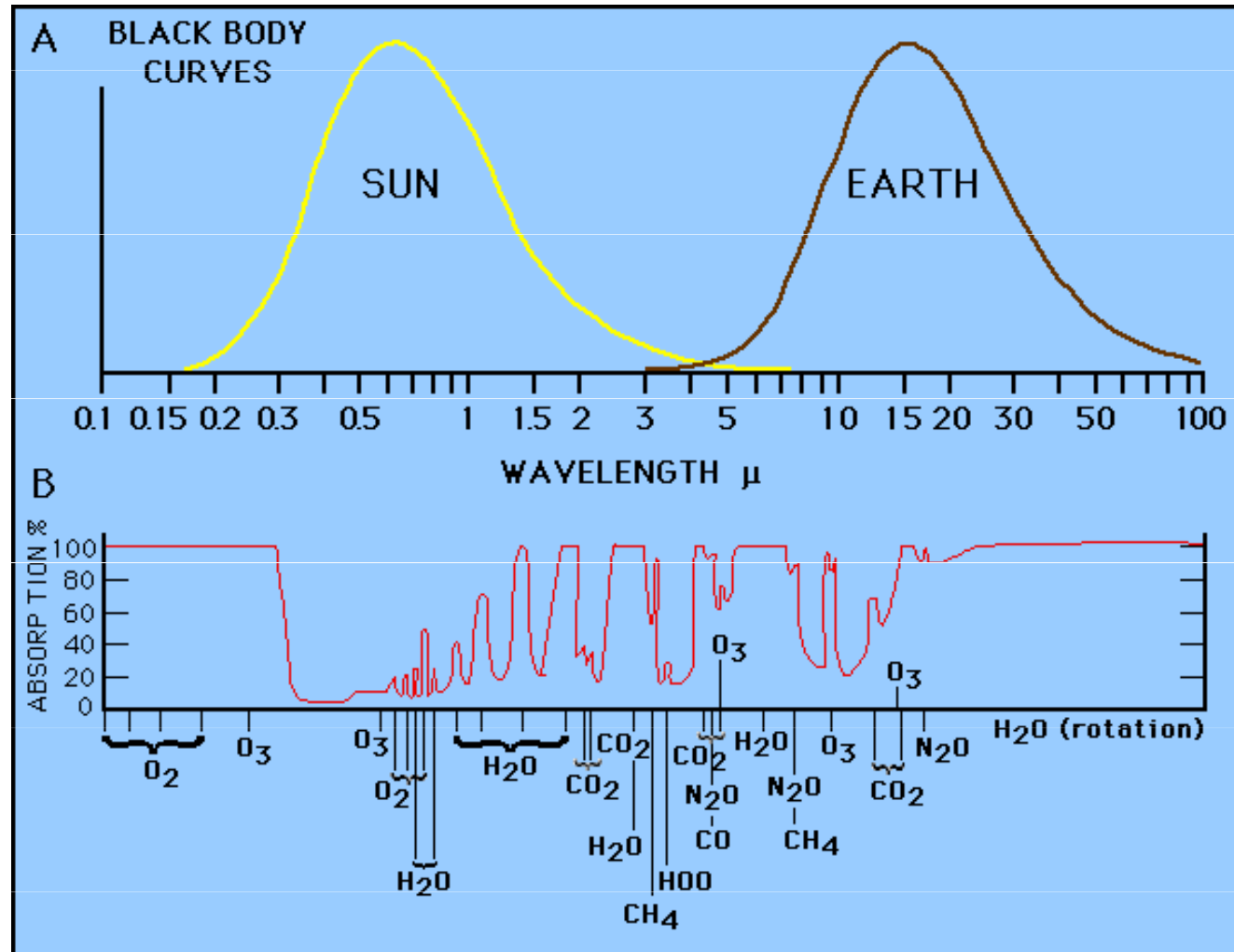
Okna průhlednosti v zemské atmosféře: podle příručky



Okna průhlednosti v zemské atmosféře: podle příručky

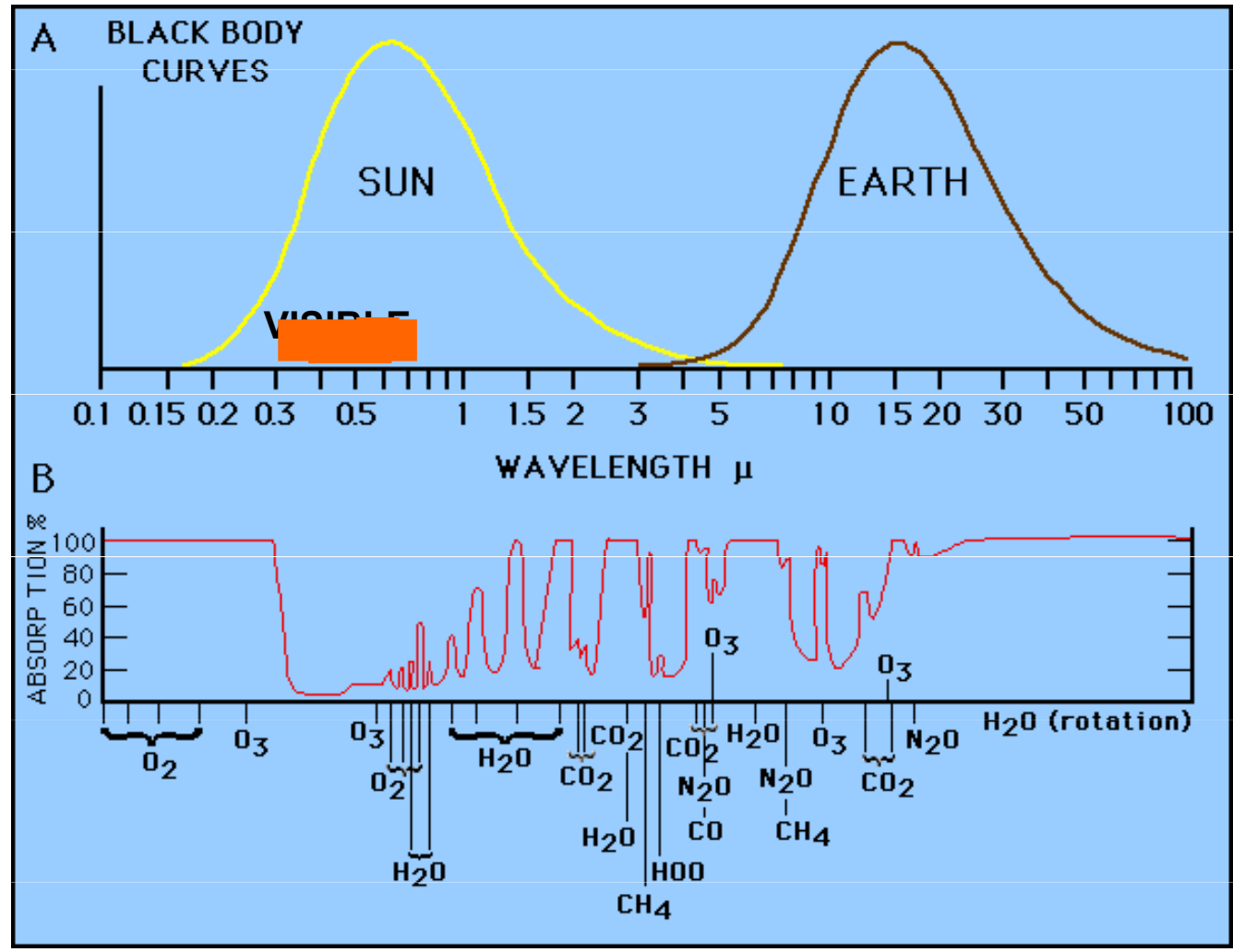


Souvislost se skleníkovým efektem



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

Souvislost se skleníkovým efektem

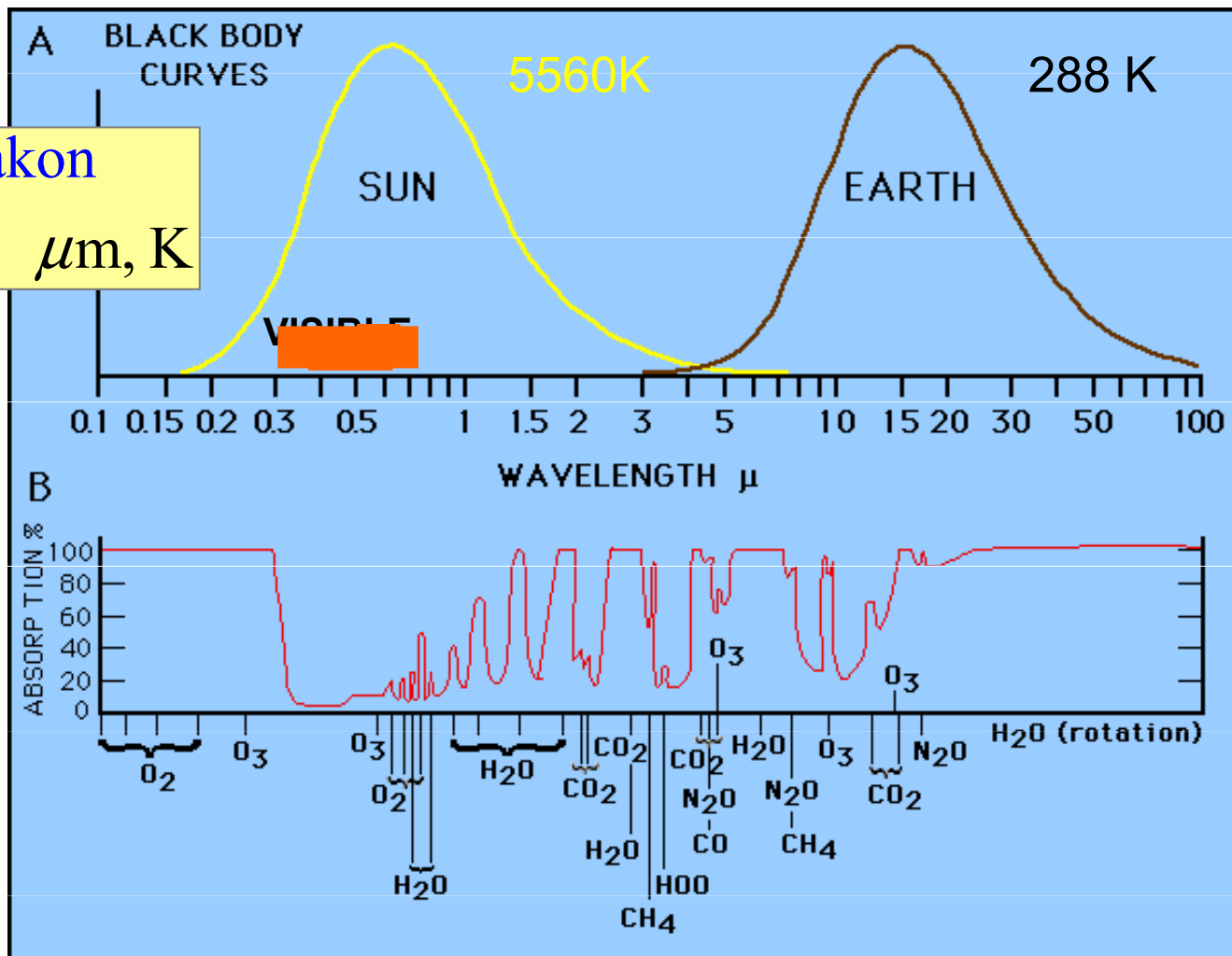


$$1\mu\text{m} = 10\,000\text{\AA}$$

Souvislost se skleníkovým efektem

Wienův zákon

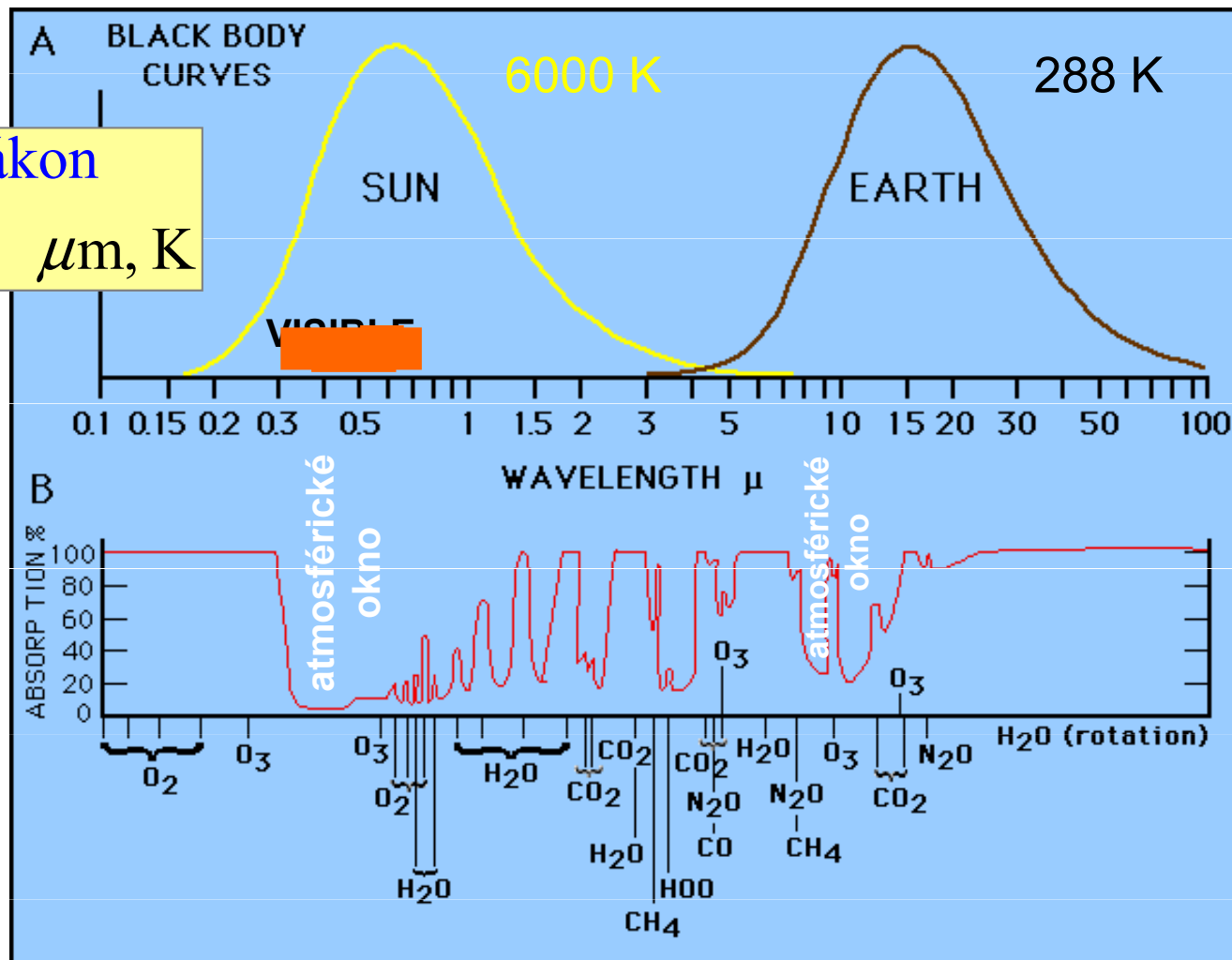
$$\lambda = 2897/T \quad \mu\text{m}, \text{K}$$



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

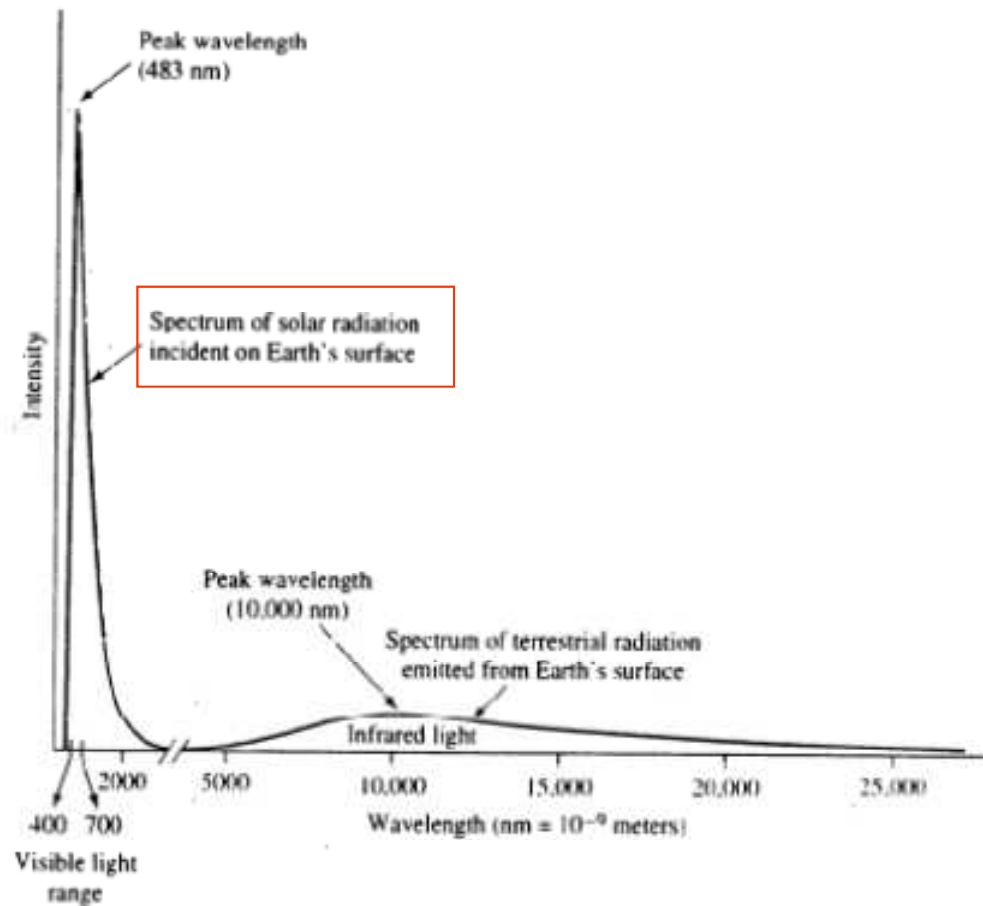
Souvislost se skleníkovým efektem

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



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

Skleníkový efekt jako čtyřstupňový proces

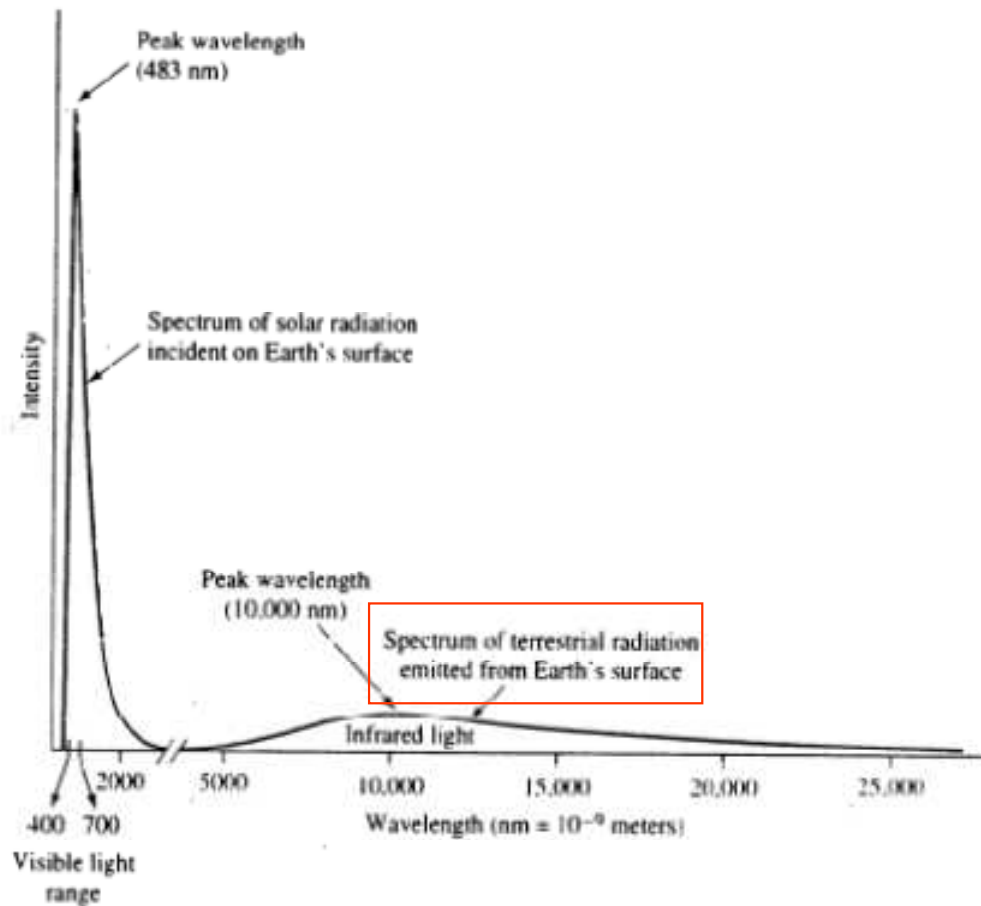


SKLENÍKOVÝ EFEKT

1. stupeň

Sluneční záření prochází viditelným oknem a ohřívá Zemi

Skleníkový efekt jako čtyřstupňový proces



SKLENÍKOVÝ EFEKT

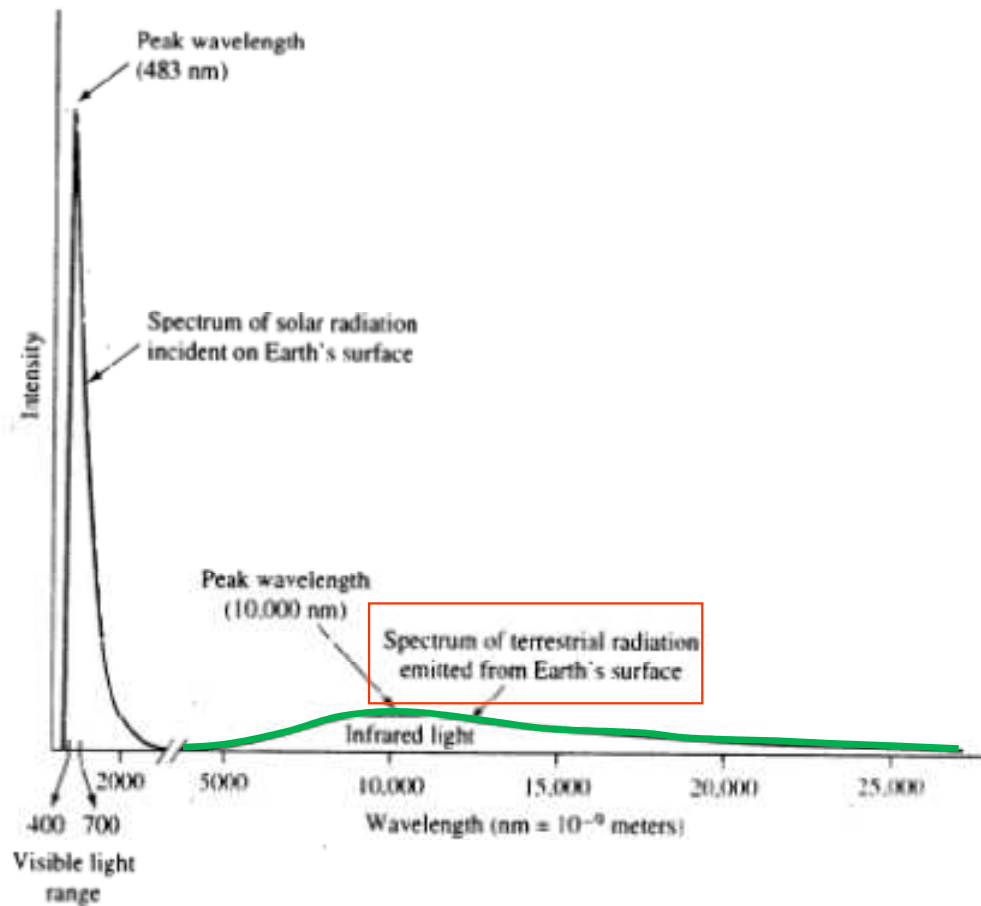
1. stupeň

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

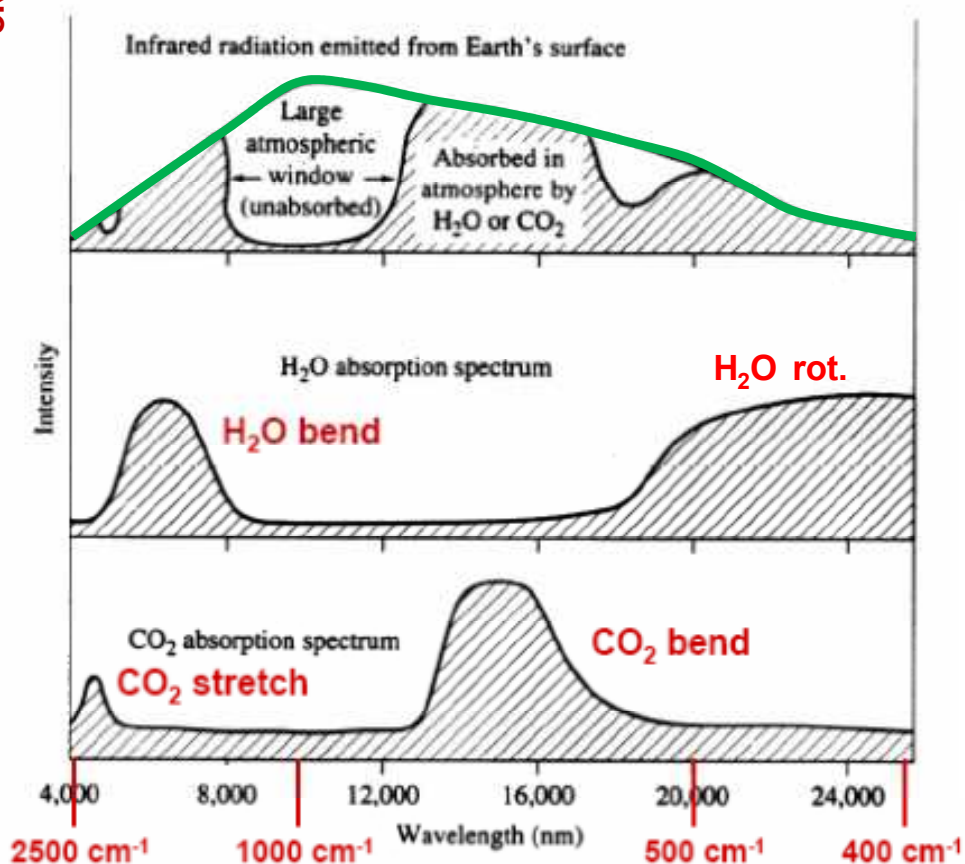


Figure 2.12 Absorption of terrestrial radiation by water and carbon dioxide.

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

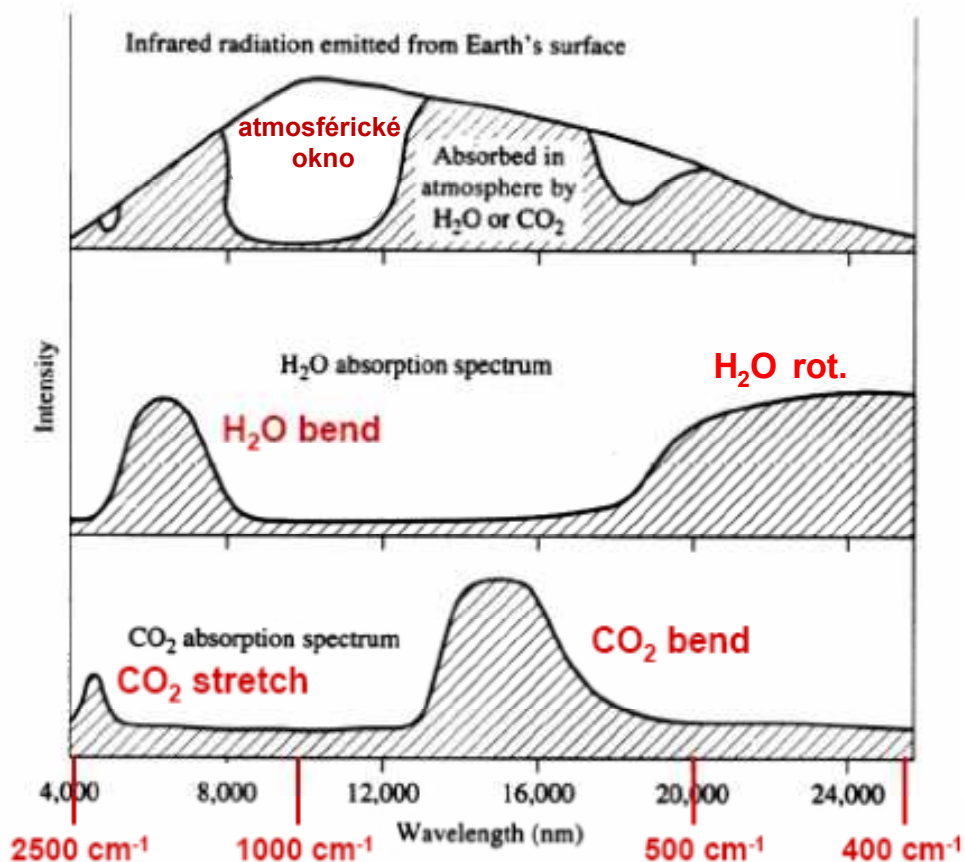


Figure 2.12 Absorption of terrestrial radiation by water and carbon dioxide.

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

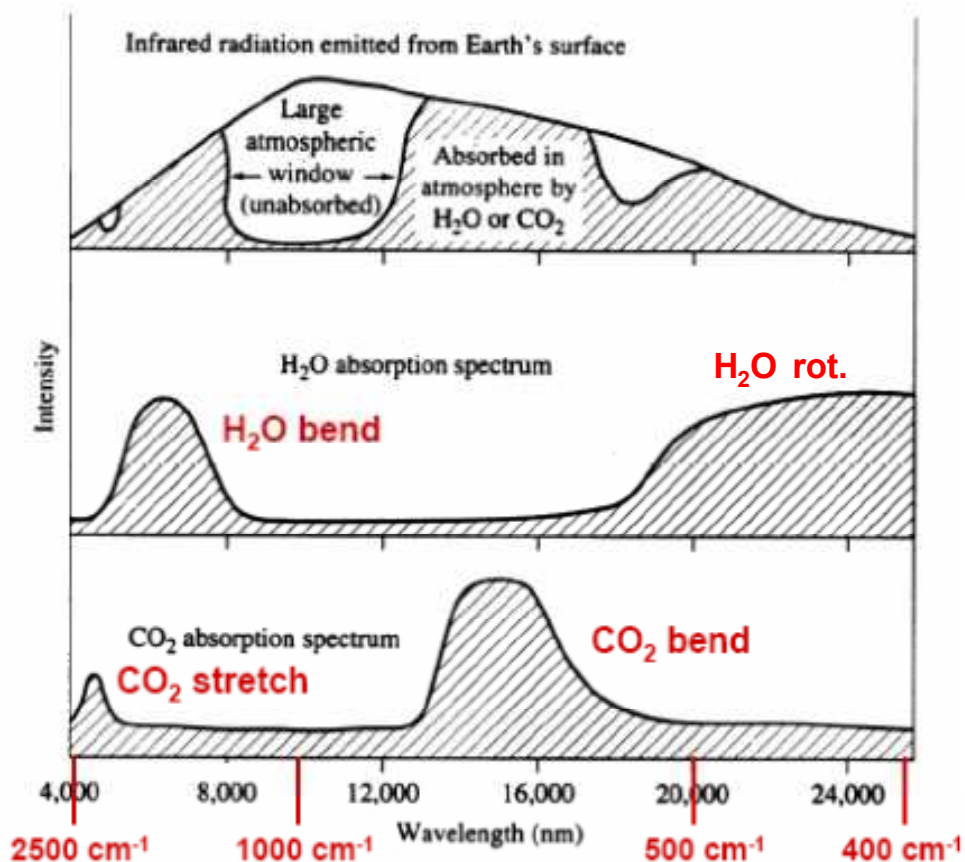


Figure 2.12 Absorption of terrestrial radiation by water and carbon dioxide.

SKLENÍKOVÝ EFEKT

1. stupeň

Sluneční záření prochází viditelným oknem a ohřívá Zemi

2. stupeň

Země vyzařuje do prostoru tepelné záření, hlavně v IR oboru

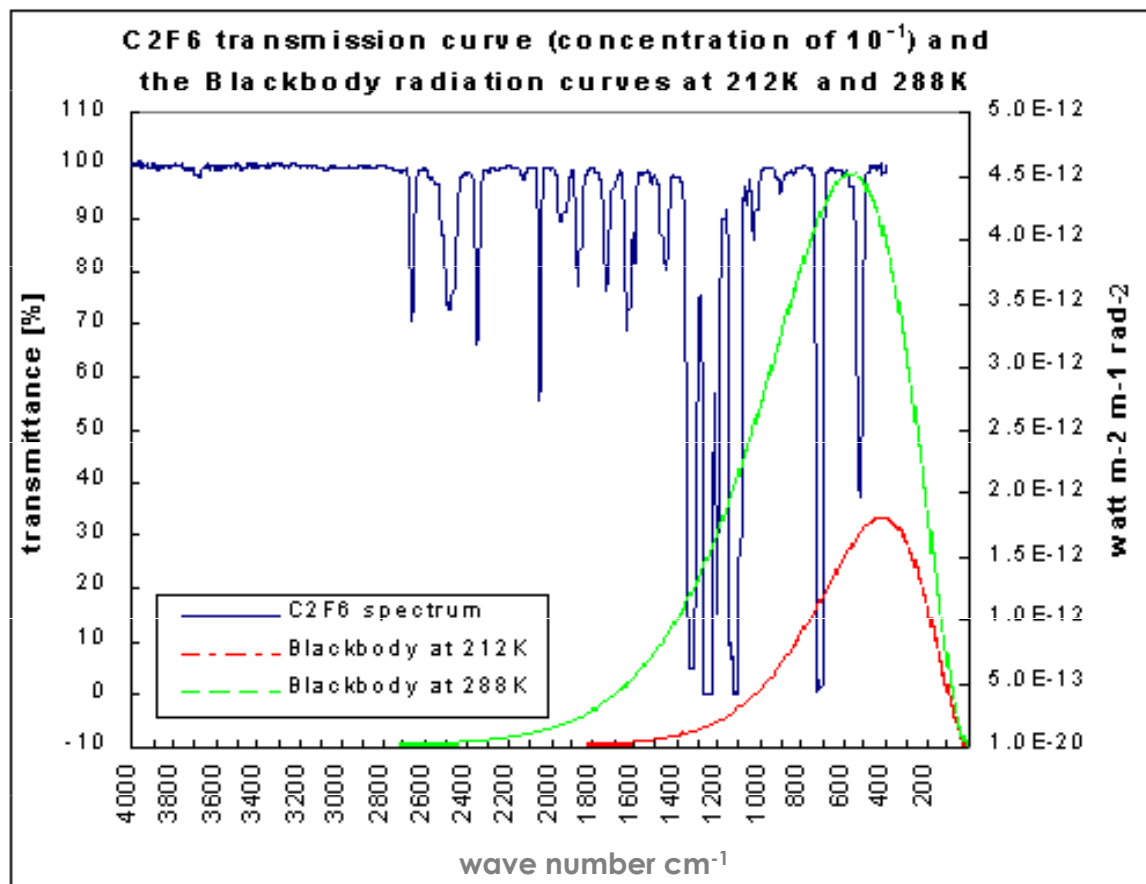
3. stupeň

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

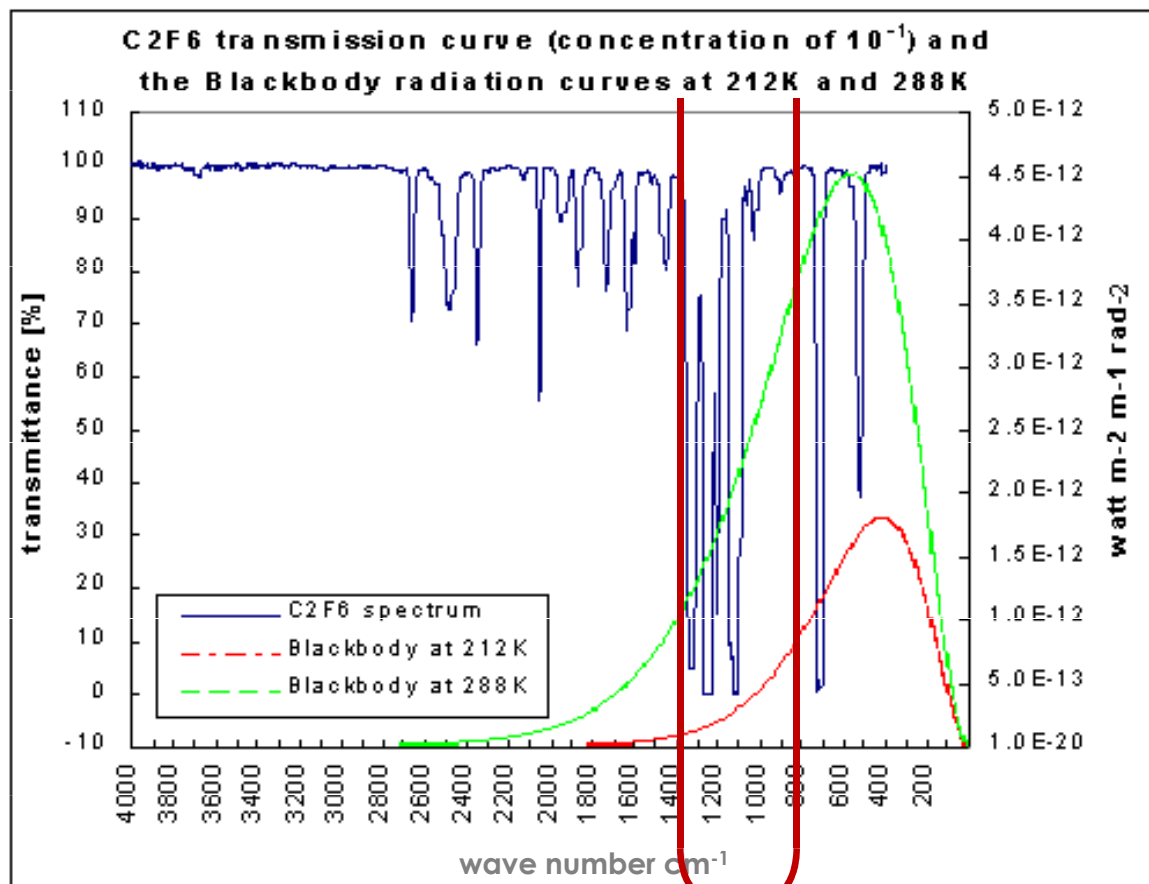


záleží na teplotě
povrchu Země

288 K \leftrightarrow 15° C

212 K \leftrightarrow -51° C

Detailní pohled: Účinek freonu C_2F_6



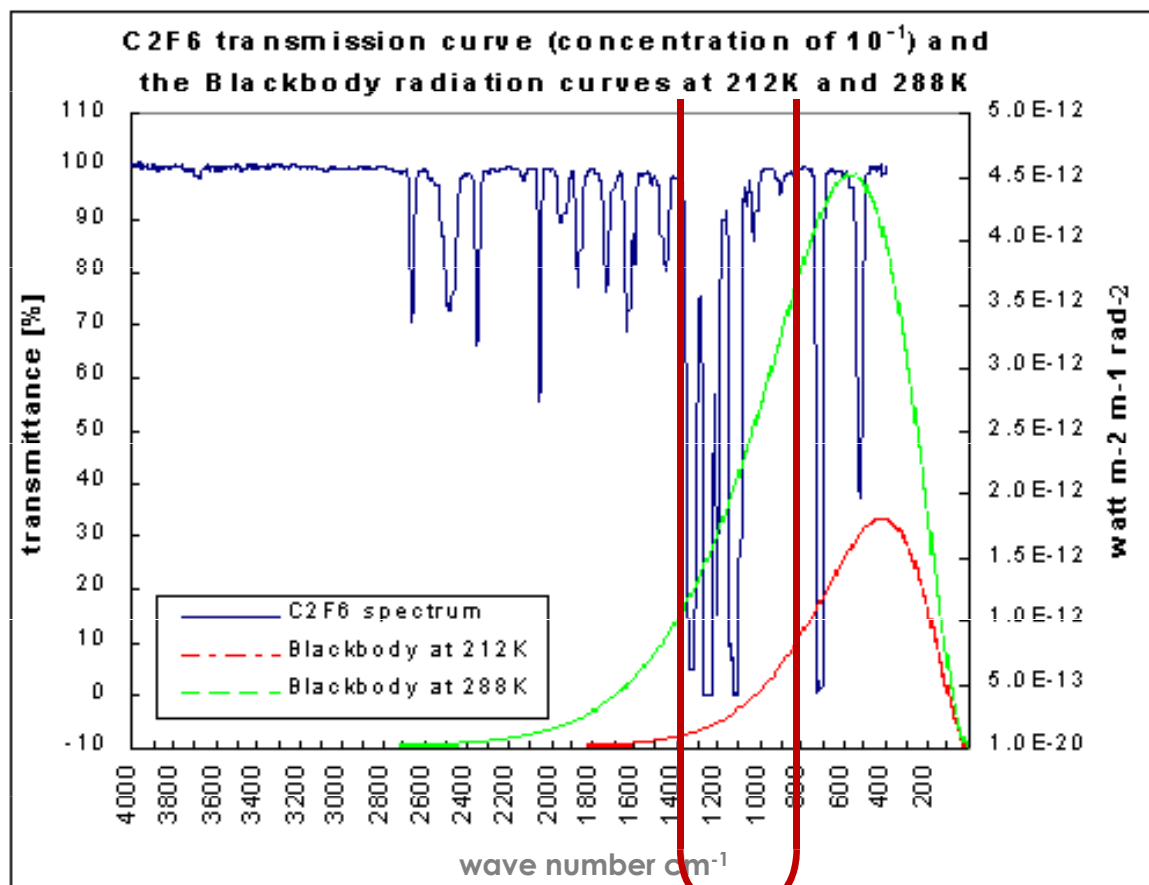
záleží na teplotě
povrchu Země

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

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

Globální oteplování?

Intergovernmental Panel on Climate Change



IPCC TAR

Third Assessment Report

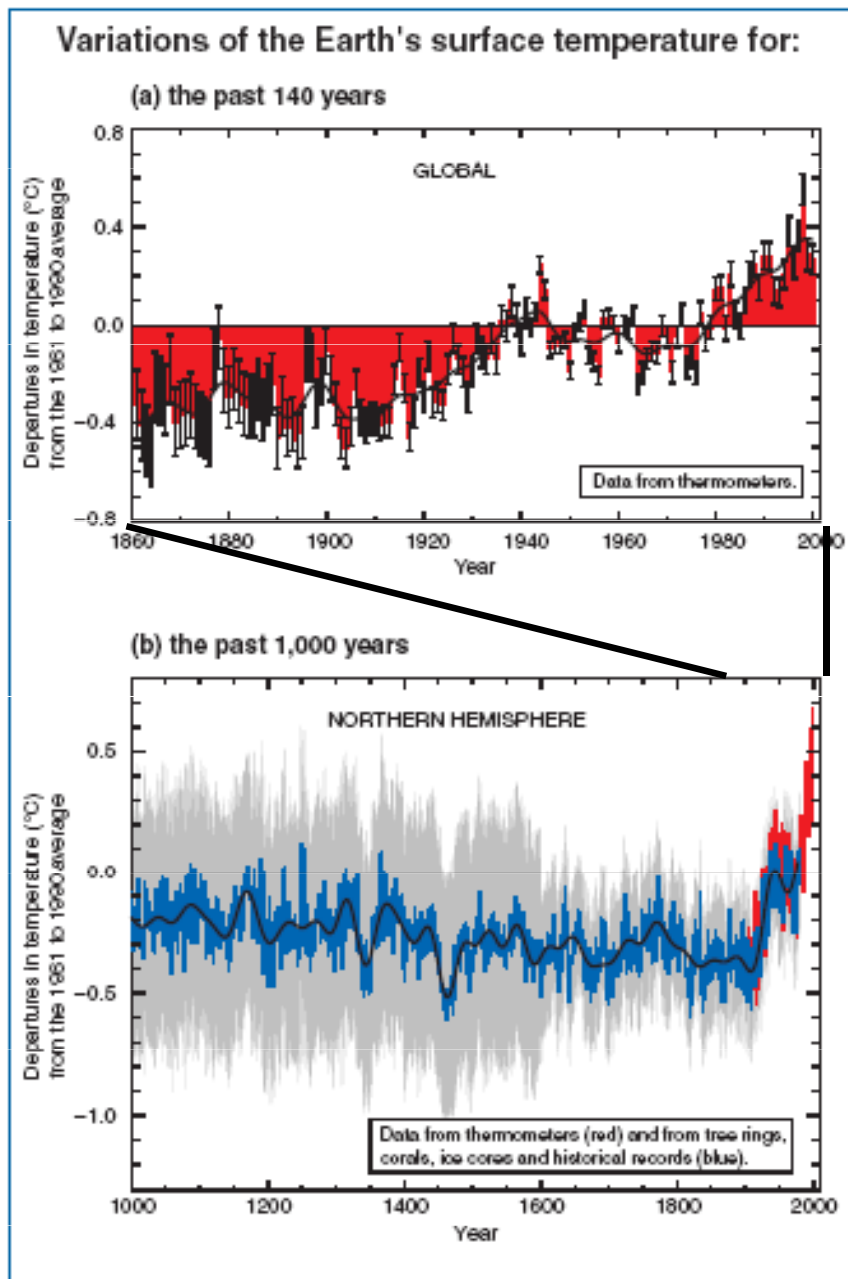
Intergovernmental Panel on Climate Change



IPCC TAR

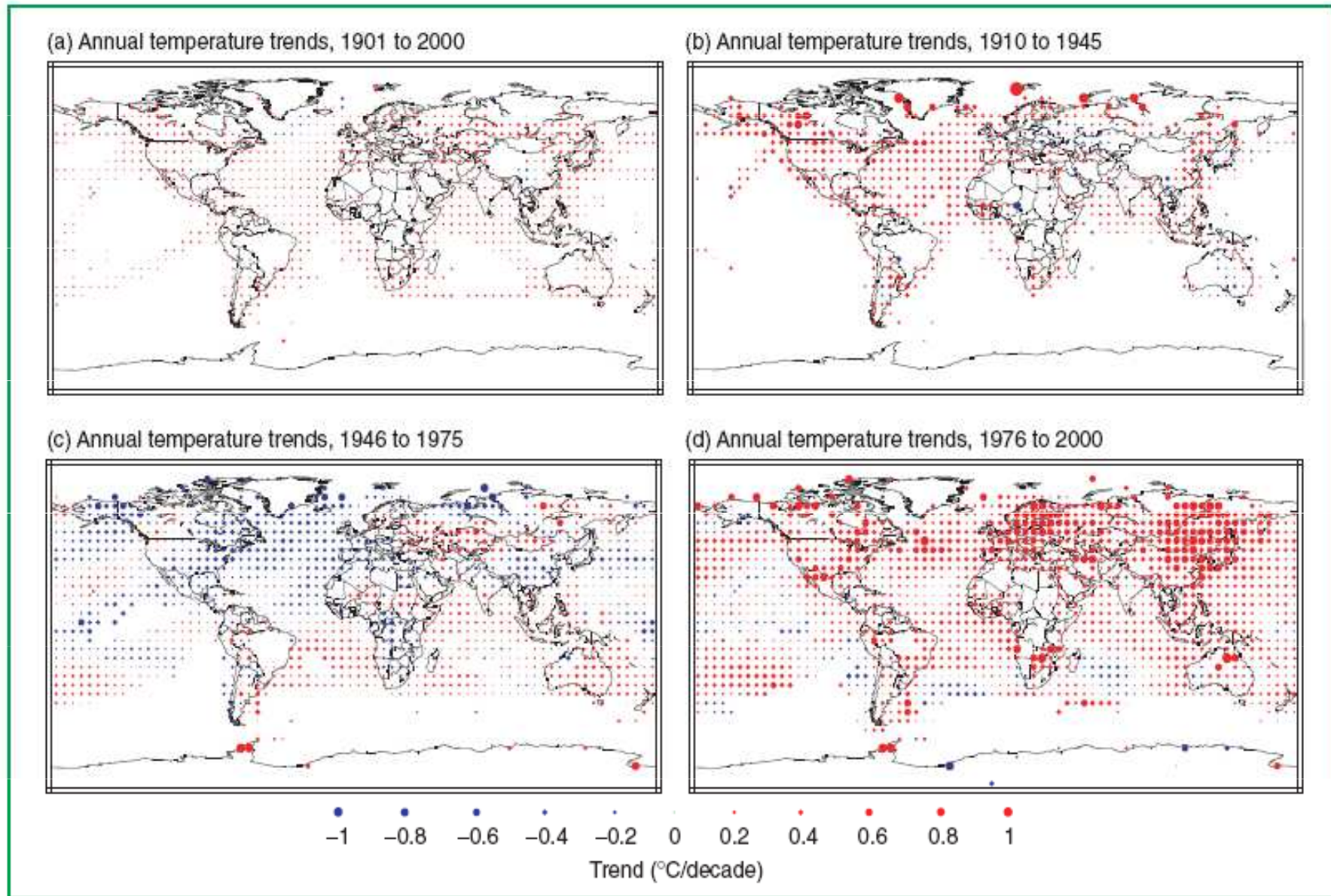
Third Assessment Report

Skleníkový efekt?



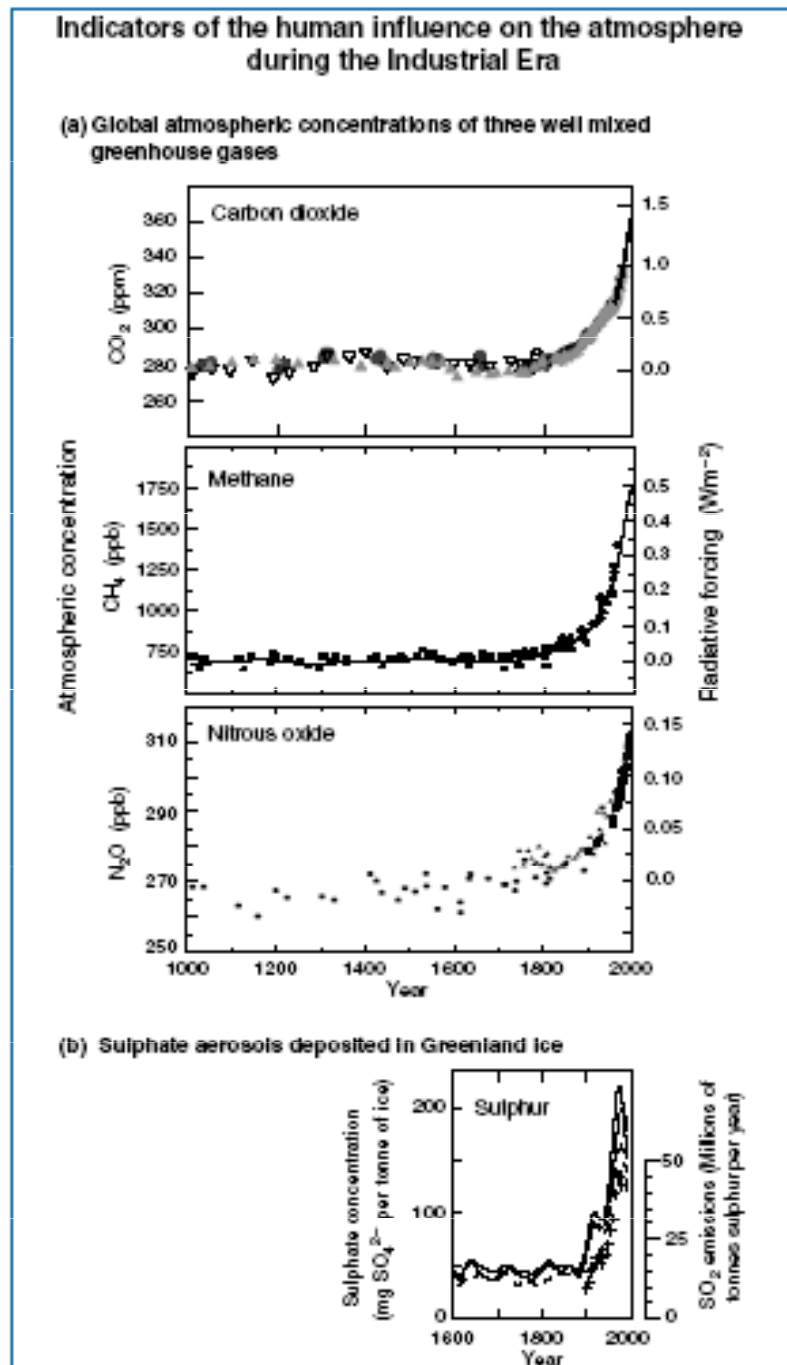
TEPLOTA SE MĚNÍ

Geografické rozložení teplotních změn

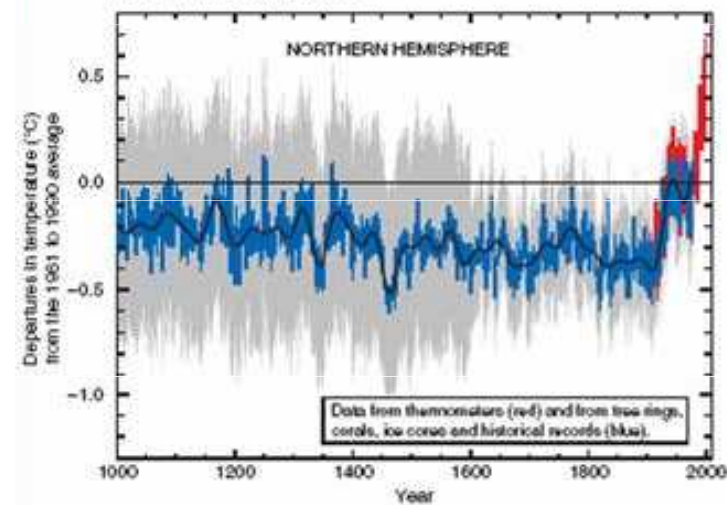
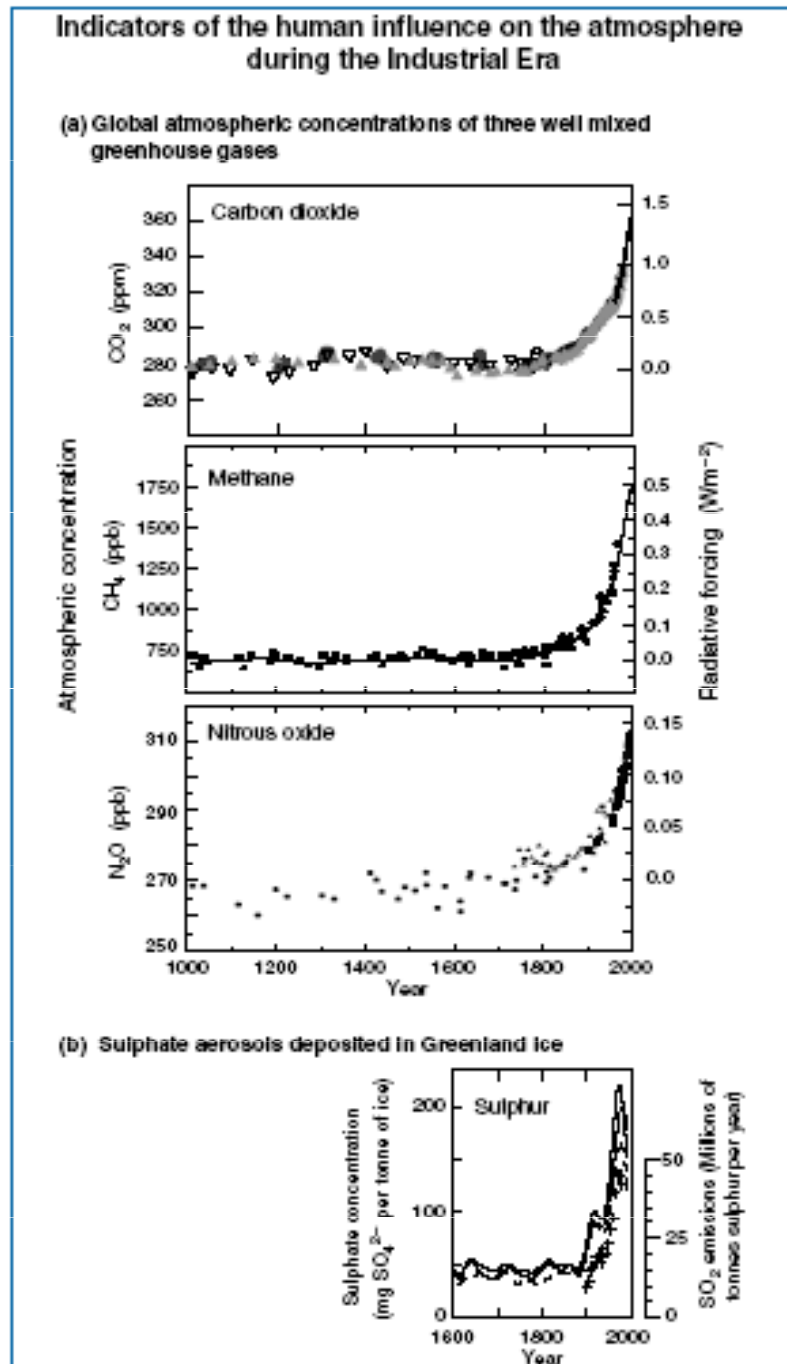


Skleníkových plynů přibývá

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**

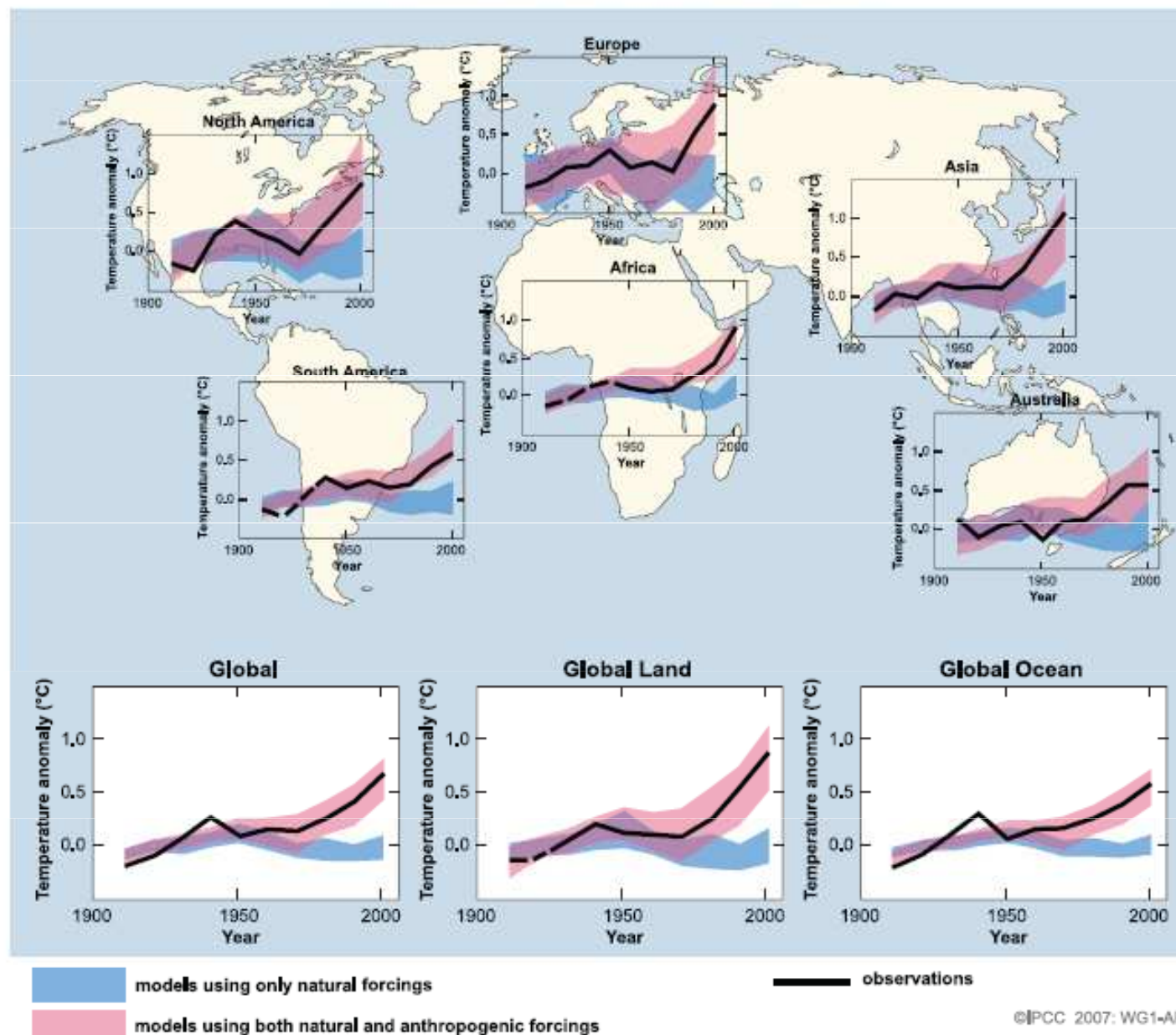
Zde jen

Summary for Policymakers

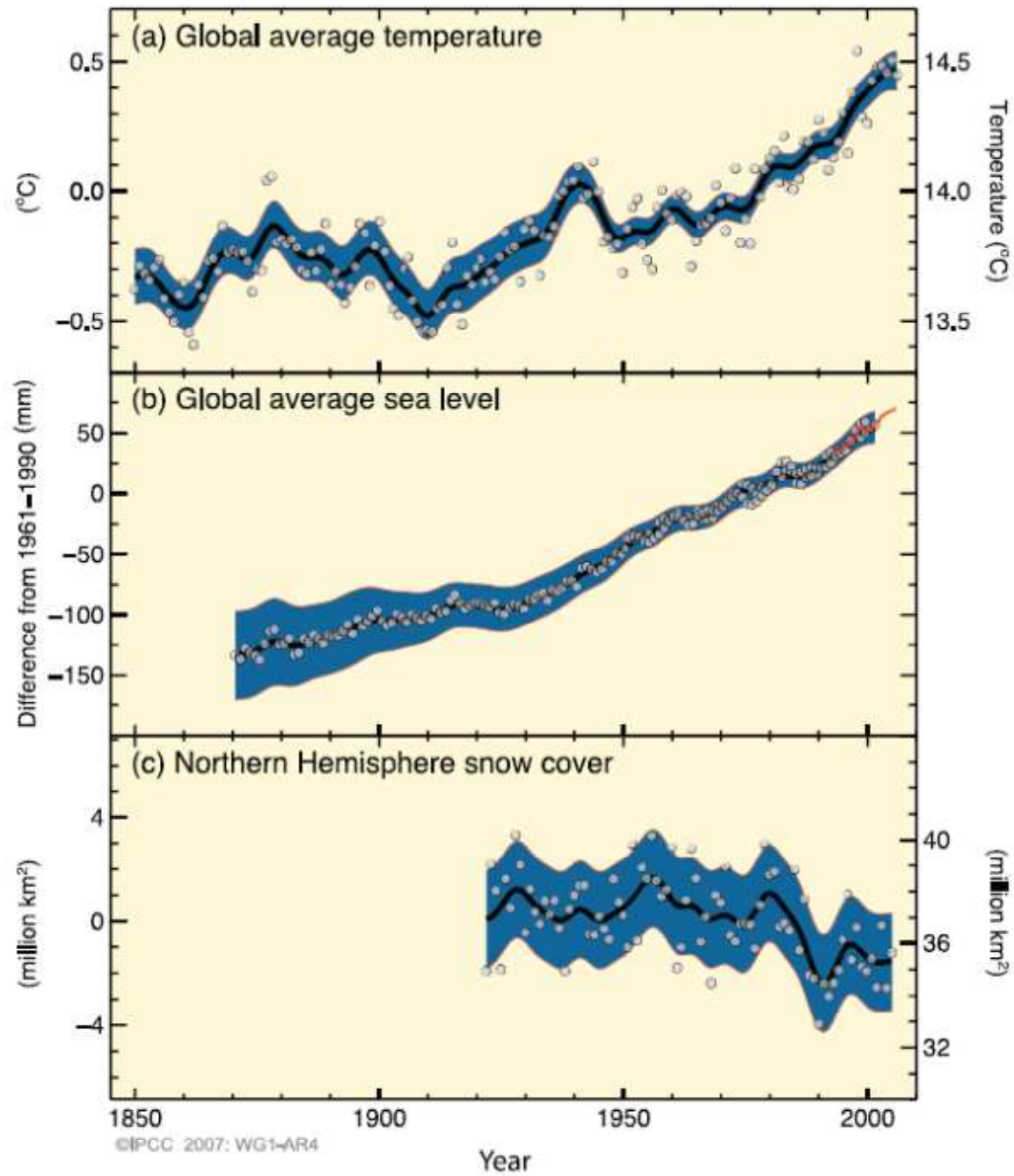
Úplný text Zprávy IPCC na www.ipcc.ch

Nové údaje o růstu teploty+modelové výpočty

GLOBAL AND CONTINENTAL TEMPERATURE CHANGE

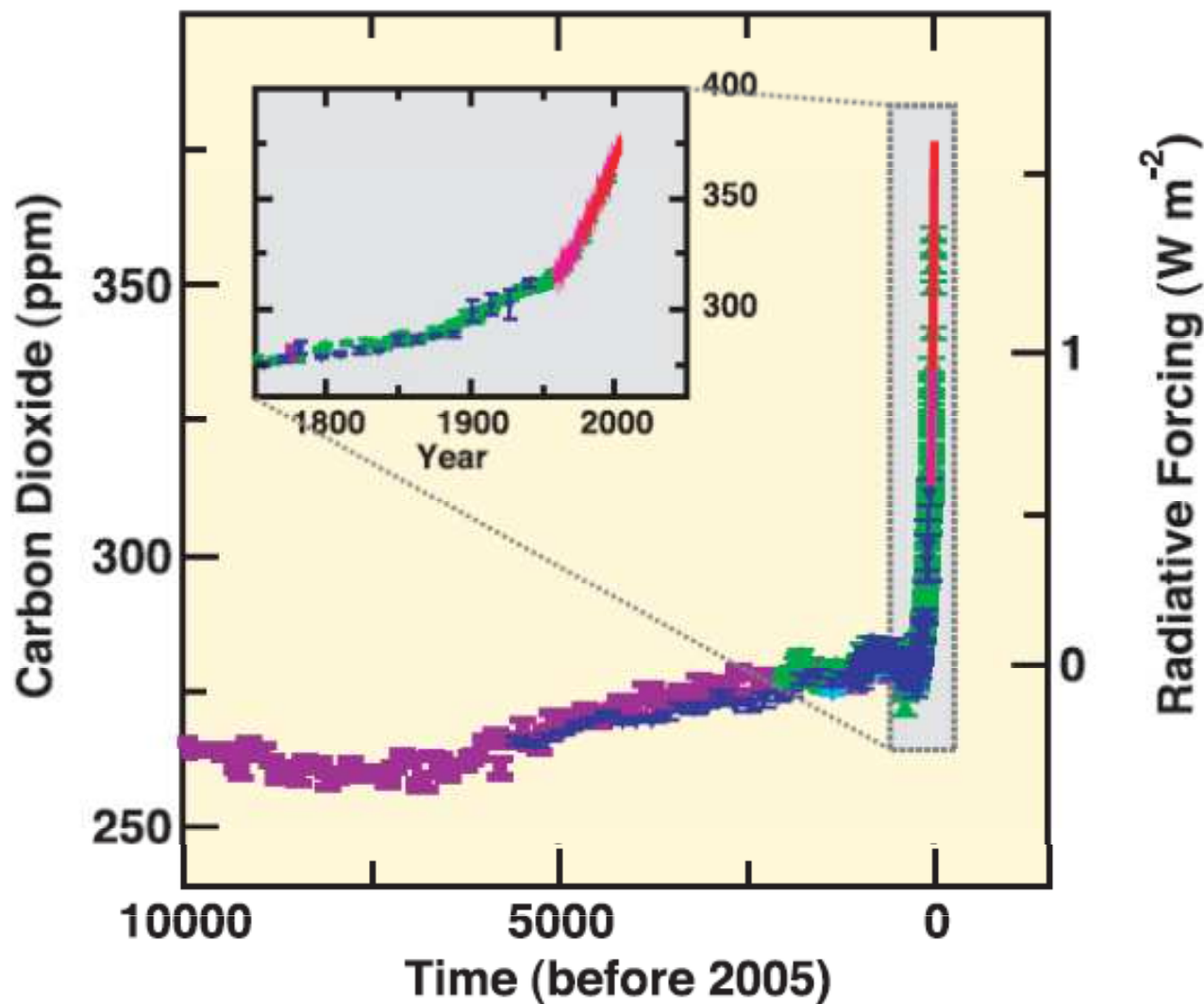


CHANGES IN TEMPERATURE, SEA LEVEL AND NORTHERN HEMISPHERE SNOW COVER

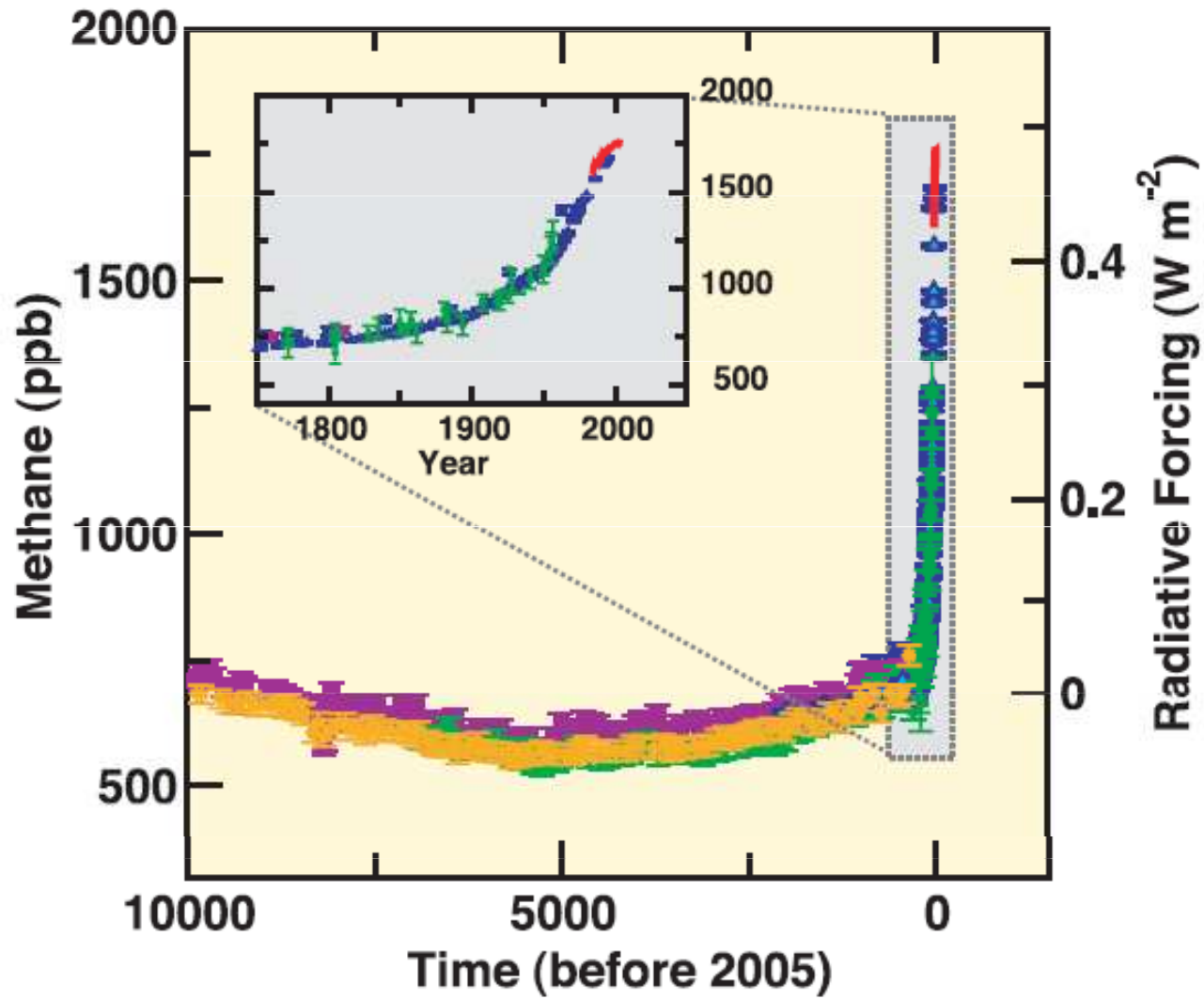


Vývoj koncentrace skleníkových plynů: CO₂

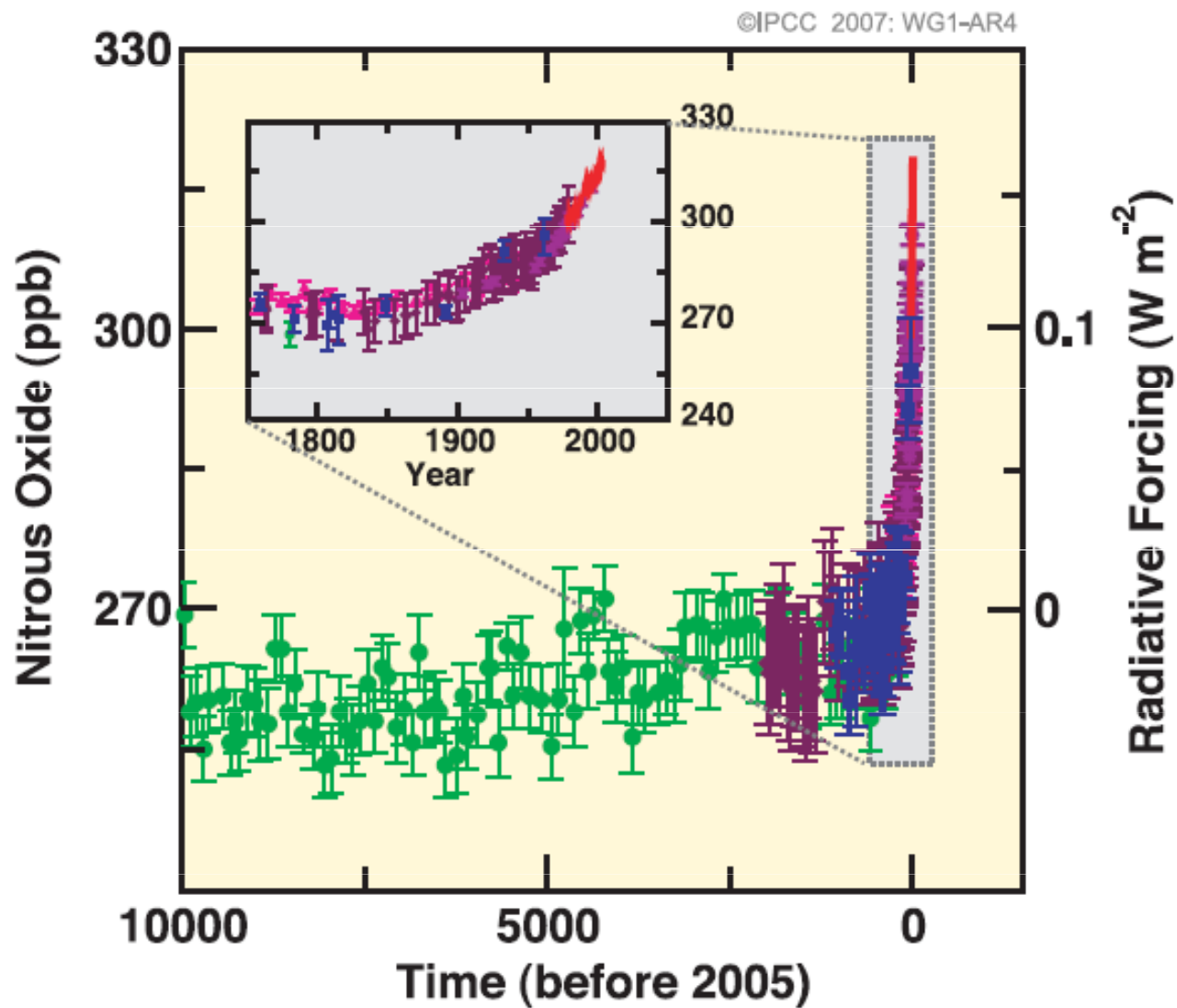
CHANGES IN GREENHOUSE GASES FROM ICE CORE AND MODERN DATA AND MODERN DATA



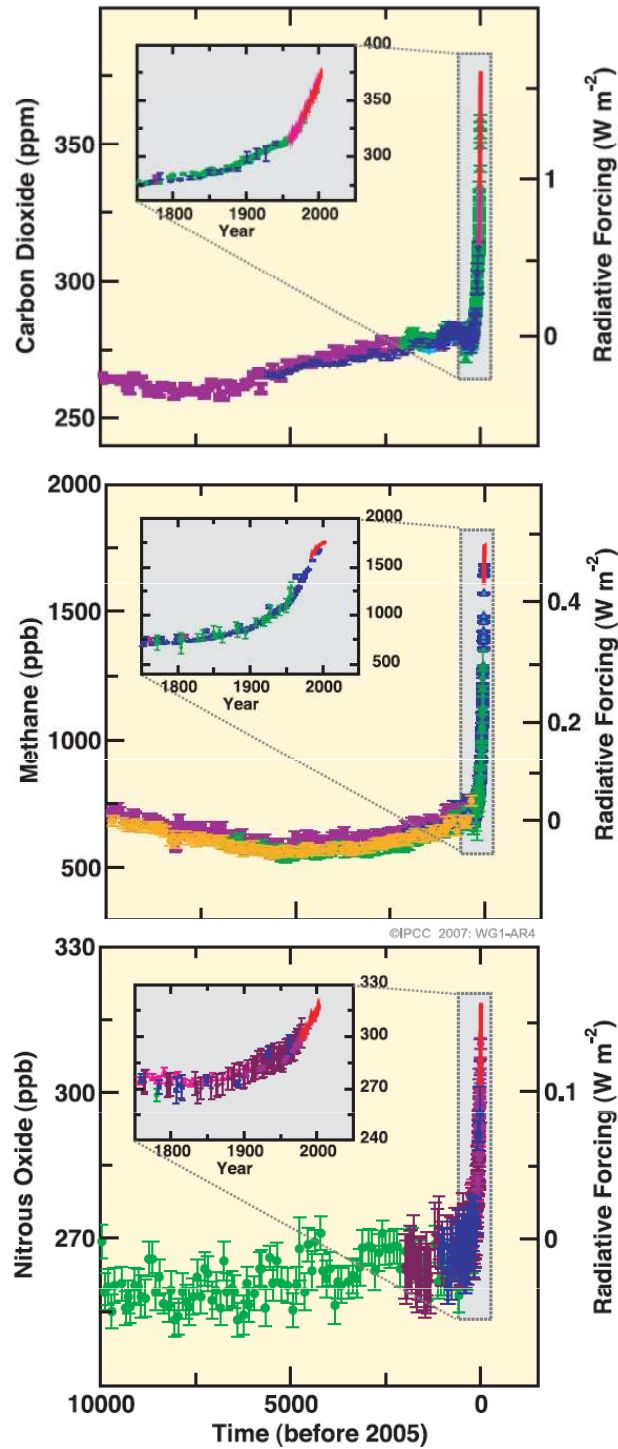
Vývoj koncentrace skleníkových plynů: CH₄



Vývoj koncentrace skleníkových plynů: N₂O

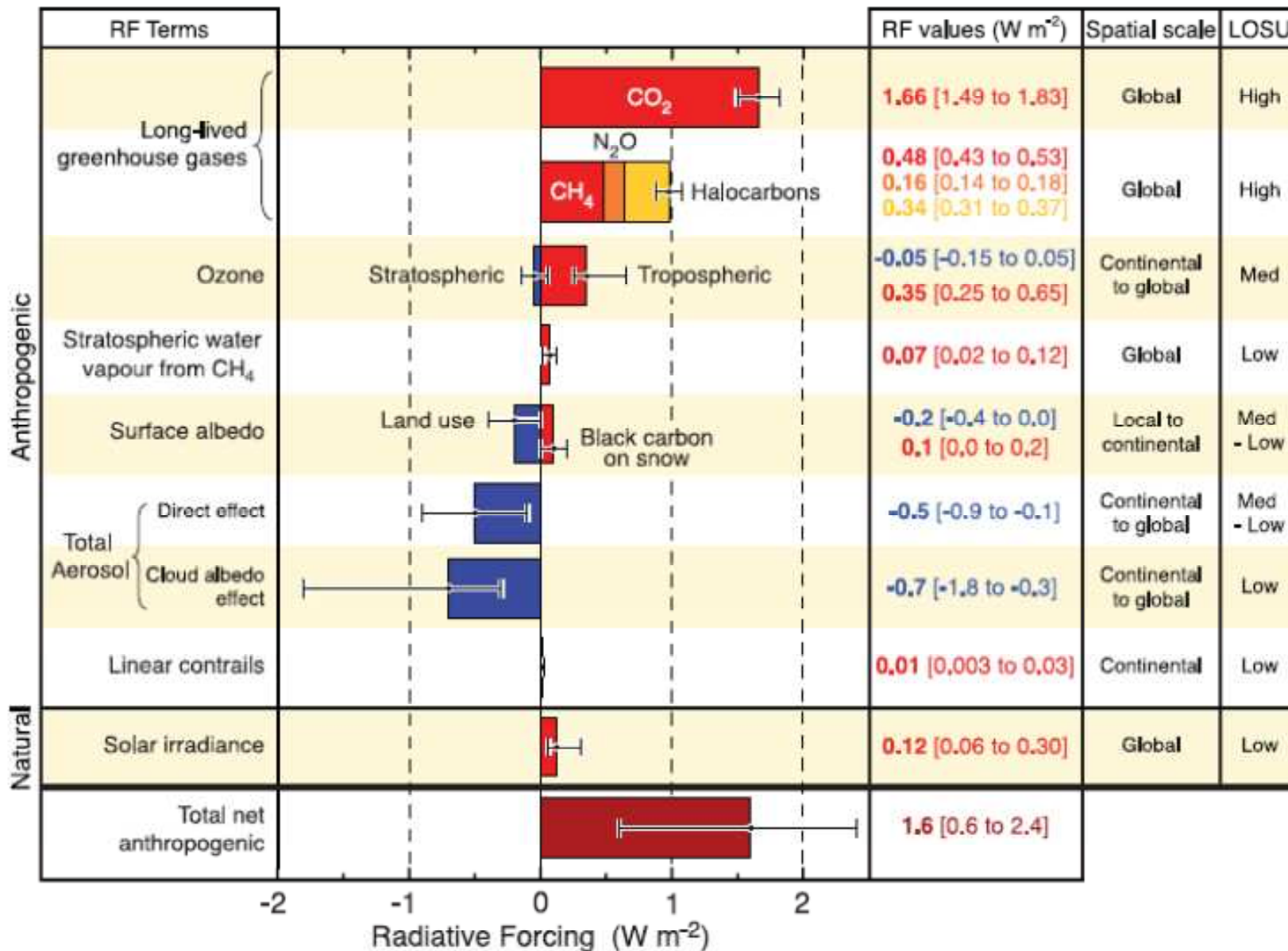


CHANGES IN GREENHOUSE GASES FROM ICE CORE
AND MODERN DATA



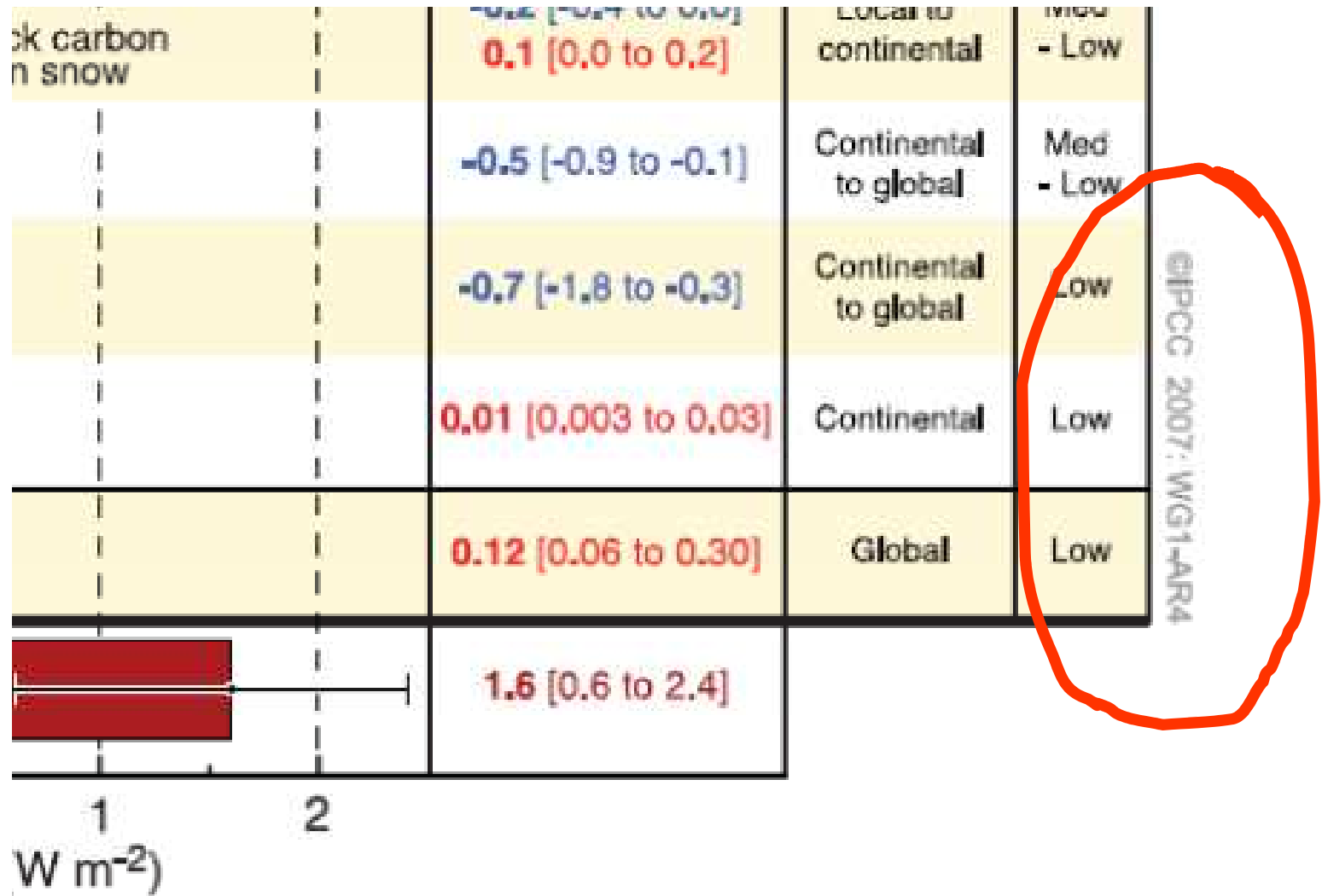
Souhrn jednotlivých příspěvků k zářivé rovnováze

RADIATIVE FORCING COMPONENTS



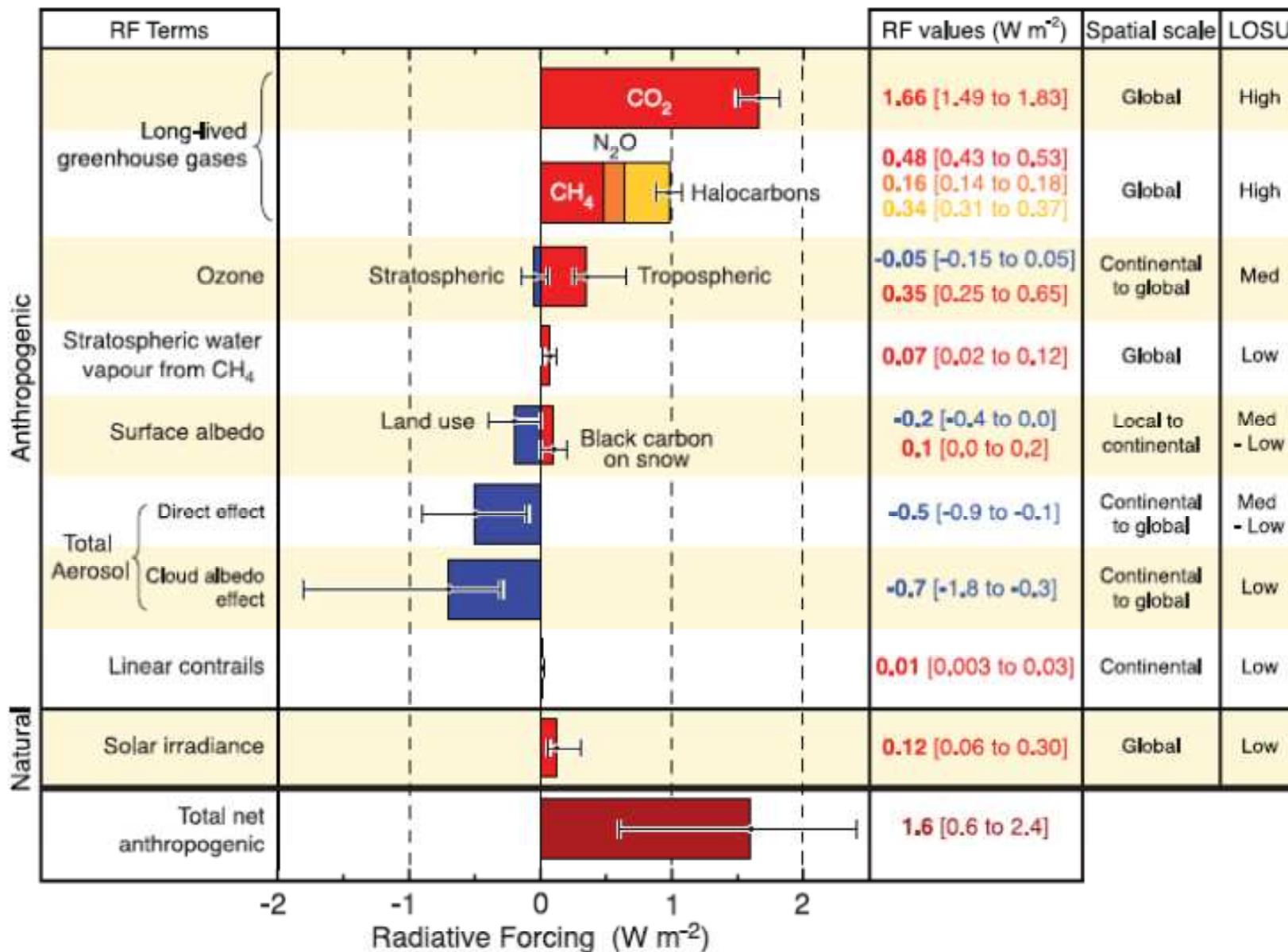
GIIPCC 2007: WG1-AR4

Souhrn jednotlivých příspěvků k zářivé rovnováze



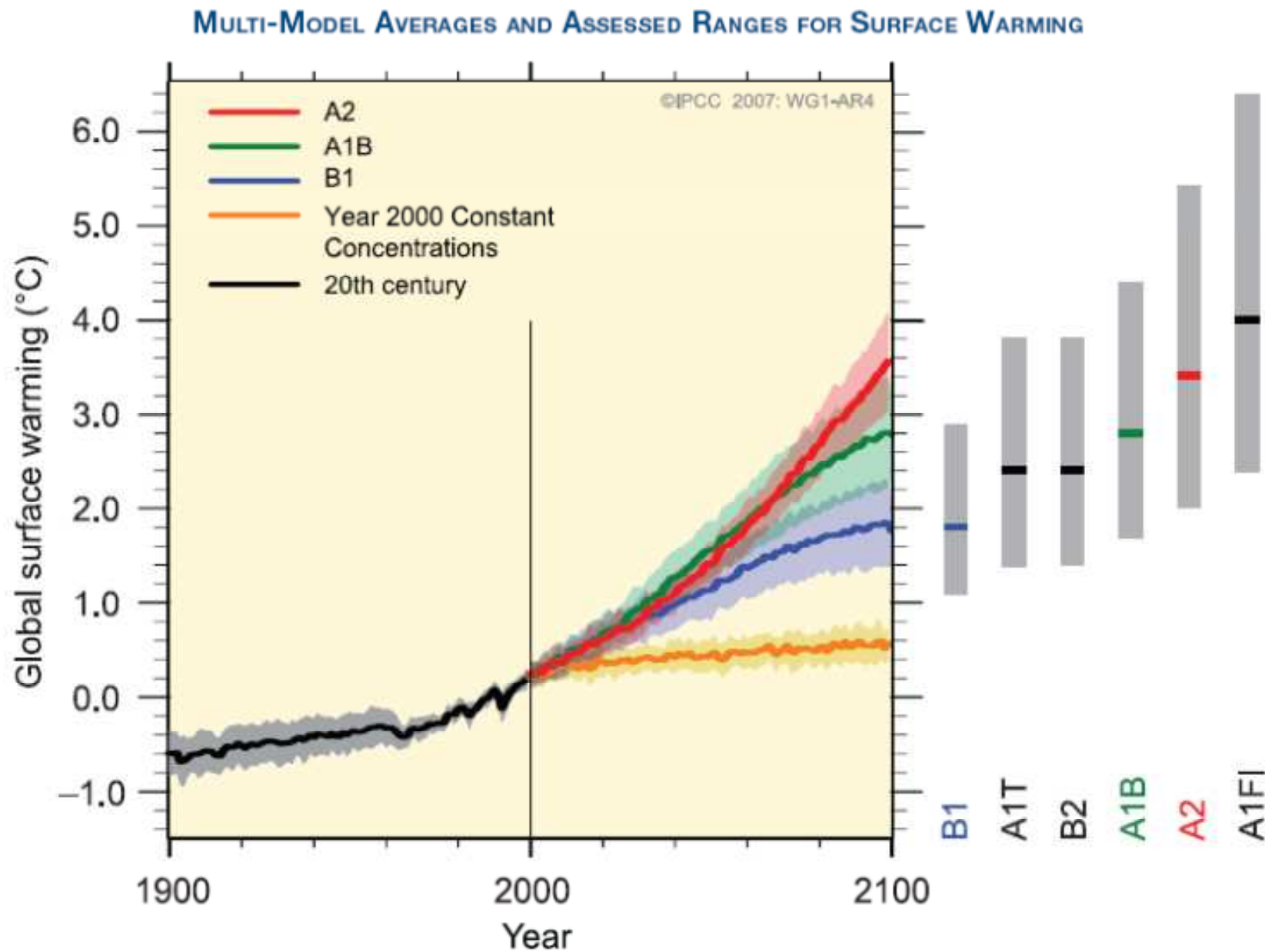
Souhrn jednotlivých příspěvků k zářivé rovnováze

RADIATIVE FORCING COMPONENTS



IPCC 2007: WG1-AR4

Pesimistický výhled do budoucnosti



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

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.**

http://en.wikipedia.org/wiki/Global_warming_controversy

http://en.wikipedia.org/wiki/Global_warming

The end