

Física atmosférica

Cap 3. Radiación en la atmósfera

Alberto Carramiñana

INAOE, Tonantzintla, 21 de marzo de 2024

Radiación en la atmósfera - referencias

Algunas referencias

- ▶ “Atmospheric science”, Wallace & Hobbs, ed. Academic Press, 2nd edition.
- ▶ “An introduction to atmospheric physics”, Andrews, ed. Cambridge, 2nd edition.
- ▶ “An introduction to atmospheric radiation”, Liou, ed. Academic Press, 2nd ed.
- ▶ “Classical electrodynamics”, Jackson, ed. Wiley, 3rd edition.
- ▶ “Quantum mechanics”, Cohen-Tannoudji, Diu & Laloé, ed. Wiley.
- ▶ “Radiative processes in astrophysics”, Rybicki & Lightman.

Radiación en la atmósfera - temas

3.1 Radiación electromagnética.

- Ecuaciones de Maxwell, ondas electromagnéticas, espectro electromagnético.

3.2 Transferencia radiativa.

- Intensidad, emisión, absorción, dispersión, ecuación de transferencia.

3.3 Radiación de cuerpo negro.

- Líneas de Fraunhofer, ley de Kirchhoff, función de Planck, emisión térmica.

3.4 Sistemas cuánticos.

- Sistema de dos niveles, fundamentos y función de onda, ec. de Schrödinger, átomos, moléculas.

3.5 Radiación solar en la atmósfera terrestre.

- Absorción de luz UV, dispersión,

3.6 Radiación térmica infrarroja en la atmósfera.

- Opacidades IR, transferencia, atmósfera gris, enfriamiento y calentamiento, emisión terrestre.

3.1. Radiación electromagnética

- ▶ La interpretación clásica de la radiación electromagnética se basa en la electrodinámica.
 - La radiación electromagnética está constituida por ondas de campos eléctricos y magnéticos que puede propagarse en el vacío o en un medio.
 - La electrodinámica se basa en las ecuaciones de Maxwell, derivadas de leyes empíricas.
- ▶ Existe también la interpretación cuántica.
 - La radiación EM está constituida por fotones, cuya energía es proporcional a la frecuencia de la onda EM.

Referencia: “Classical electrodynamics”, J.D. Jackson, 3a edición.

3.1. Radiación electromagnética - ecuaciones de Maxwell

- ▶ Las ecuaciones de Maxwell en un medio son,

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \quad \nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0, \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad \nabla \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{j}, \quad (5)$$

con (\vec{E}, \vec{B}) campo eléctrico e inducción magnética; (\vec{D}, \vec{H}) desplazamiento eléctrico y campo magnético; (ρ, \vec{j}) densidades de carga y corriente.

- ▶ El desplazamiento eléctrico viene dado por

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P},$$

con \vec{P} polarización eléctrica, ϵ/ϵ_0 constante dieléctrica del medio (ϵ_0 en el vacío).

- ▶ El campo magnético es

$$\vec{H} = \vec{B}/\mu = \vec{B}/\mu_0 - \vec{M},$$

con \vec{M} magnetización, μ permeabilidad magnética del medio (μ_0 en el vacío).

- ▶ Se define el índice de refracción de un medio como $n = \sqrt{\mu\epsilon/\mu_0\epsilon_0}$.
- ▶ Para el aire: $n = 1.000\,293$, a 0°C , 1 atm; para el agua: $n = 1.333$, a 20°C .

3.1. Radiación electromagnética - ondas electromagnéticas

- ▶ En ausencia de fuentes y en un medio con (ϵ, μ) fijas,

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0, \quad \nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0, \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad \nabla \times \vec{B} - \mu\epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0, \quad (6)$$

- ▶ De donde obtenemos las ecuaciones de onda²,

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0, \quad \nabla^2 \vec{B} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0. \quad (7)$$

- ▶ Las ecuaciones de onda tienen soluciones armónicas,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \hat{e} \exp \left\{ i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right\}, \quad \vec{B}(\vec{r}, t) = B_0 \hat{b} \exp \left\{ i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right\}, \quad (8)$$

que deben satisfacer la relación de dispersión:

$$k^2 - \mu\epsilon\omega^2 = 0. \quad (9)$$

²Usando $\nabla \times (\nabla \times \vec{a}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{a}) - \nabla^2 \vec{a}$

3.1. Radiación electromagnética - ondas electromagnéticas

- ▶ Las expresiones en (8) corresponden a ondas con velocidad de propagación,

$$v = 1/\sqrt{\mu\epsilon} = c/n, \quad (10)$$

con $c = (\mu_0\epsilon_0)^{-1/2}$ la velocidad de la luz en el vacío³.

- ▶ La frecuencia angular (ω) se relaciona con la frecuencia (ν):

$$\omega = 2\pi\nu.$$

- ▶ El vector de onda (\vec{k}) se relaciona con la longitud de onda (λ)

$$\vec{k} = (2\pi/\lambda)\hat{k},$$

siendo \hat{k} la dirección de propagación de la onda.

- ▶ La relación de dispersión se puede escribir como

$$\lambda\nu = c/n. \quad (11)$$

³ $c = 299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$.

3.1. Radiación electromagnética - ondas electromagnéticas

- ▶ De las ecuaciones (6), obtenemos las siguientes relaciones entre los campos y el vector de onda, \vec{k}

$$\vec{k} \cdot \vec{B} = 0, \quad \vec{k} \times \vec{E} = \omega \vec{B}, \quad \vec{k} \cdot \vec{E} = 0, \quad \vec{k} \times \vec{B} = -\mu\epsilon\omega \vec{E},$$

de las que se desprende

$$\begin{cases} \vec{k} \perp \vec{B}, & kE_0 = \omega B_0, \\ \vec{k} \perp \vec{E}, & kB_0 = \mu\epsilon\omega E_0, \end{cases} \Rightarrow \vec{E} \perp \vec{B}, \quad E_0 = B_0 c/n$$

- ▶ Los campos $\{\vec{E}, \vec{B}\}$ son perpendiculares entre sí, se sitúan en el plano perpendicular a la propagación \hat{k} y están en fase.
- ▶ Comportamiento temporal de los vectores $\{\vec{E}, \vec{B}\} \rightarrow$ **polarización** de la onda.

3.1. Radiación electromagnética - ondas electromagnéticas - polarización

- ▶ Eligiendo $\vec{k} = k\hat{z}$ para los campos (8), se tiene,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \hat{e} \exp\{i(kz - \omega t)\}, \quad \vec{B}(\vec{r}, t) = B_0 \hat{b} \exp\{i(kz - \omega t)\},$$

con $\{\hat{e}, \hat{b}\}$ ortogonales y restringidos al plano xy .

- ▶ Esto permite definir modos independientes de polarización, en particular:
 - dos modos de **polarización lineal**:

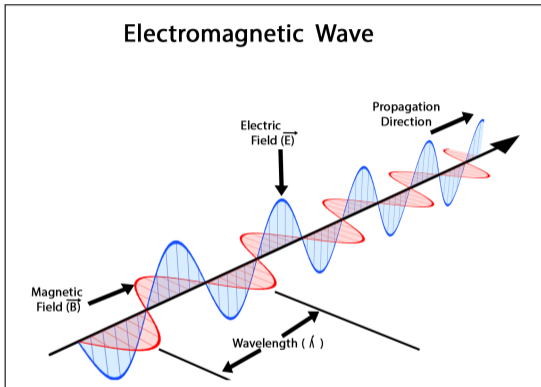
$$\{\hat{e} = \hat{x} \Rightarrow \hat{b} = \hat{y}\}, \quad \{\hat{e} = \hat{y} \Rightarrow \hat{b} = -\hat{x}\};$$

- dos modos de **polarización circular**:

$$\hat{e} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} \pm i\hat{y}), \quad \hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mp i\hat{x} + \hat{y}).$$

- ▶ El modo general de polarización para una onda monocromática es una combinación de modos ortogonales \rightarrow polarización elíptica.

3.1. Radiación electromagnética - ondas electromagnéticas



- ▶ La solución más general a la ecuación de onda es una **superposición** de ondas monocromáticas con distintas propiedades de polarización.
- ▶ El vector de Poynting describe el flujo de energía EM, $[W m^{-2}]$,

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} = \left(\frac{\epsilon}{\mu} \right)^{1/2} |E_0|^2 \hat{k}. \quad (12)$$

- ▶ En la descripción cuántica, la radiación EM está formada por “cuantos” de energía, $\mathcal{E} = h\nu$, con h la constante de Planck⁴.

⁴ $h = 6.626\,069 \times 10^{-34} \text{ J Hz}^{-1} = 4.135\,667 \times 10^{-15} \text{ eV Hz}^{-1}$.

3.1. Radiación electromagnética - espectro electromagnético

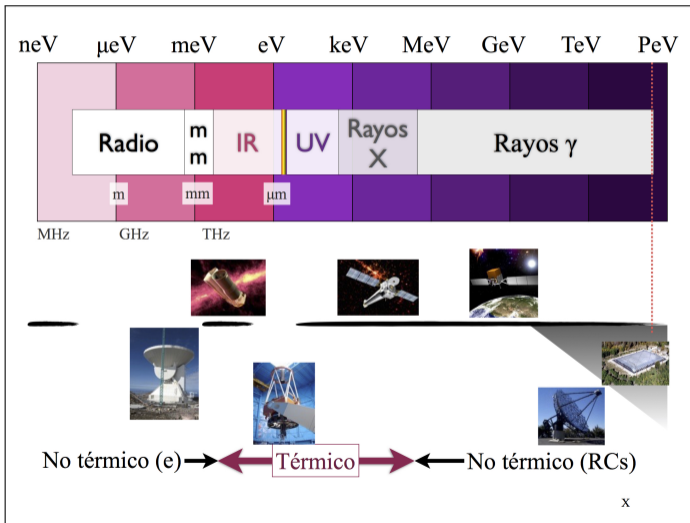


Figura 1: El espectro electromagnético en la astronomía. Se cuantifica empleando frecuencias, longitudes de onda o energías de acuerdo a $\lambda\nu = c$, $E = h\nu$.

3.1. Radiación electromagnética - espectro electromagnético

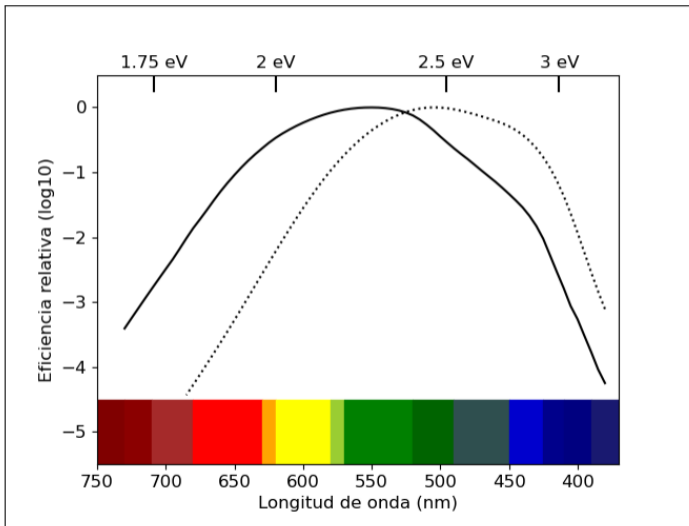


Figura 2: La respuesta del ojo humano coincide con el espectro de la luz solar. La línea punteada denota la respuesta de visión nocturna, más hacia el azul.

3.1. Radiación electromagnética - espectro visible e infrarrojo

Banda	λ (μm)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	ν (Hz)
Lyman α	0.126	79 365	2.38×10^{15}
Ultravioleta (U)	0.360	27 780	8.33×10^{14}
Azul (B)	0.440	22 727	6.81×10^{14}
Visual (V)	0.550	18 182	5.45×10^{14}
Rojo (R)	0.700	14 286	4.28×10^{14}
Infrarrojo cercano (I)	0.900	11 111	3.33×10^{14}
Infrarrojo cercano (J)	1.25	8 000	2.40×10^{14}
Infrarrojo cercano (K)	2.2	4 545	1.36×10^{14}
Infrarrojo medio (M)	5.0	2 000	6.00×10^{13}
Infrarrojo medio (N)	10.2	980	2.94×10^{13}
Infrarrojo medio (Q)	21	476	1.43×10^{13}

Cuadro 1: Bandas del espectro EM en el visible y alrededor empleadas en astronomía. Descritas en términos de $\lambda\nu = c$, en micras ($1 \mu\text{m} = 1000 \text{nm}$). Se incluye el número de onda, $\bar{\nu} = 1/\lambda$.

3.2. Transferencia radiativa

- 3.2.1. Definiciones: intensidad específica, flujo de energía.
- 3.2.2. Absorción, emisión espontánea, emisión inducida.
- 3.2.3. Ecuación de transferencia radiativa; dispersión.

3.2. Transferencia radiativa - intensidad específica

- ▶ Para describir la radiación se define la intensidad específica, I_ν o I_λ , como el flujo de energía por unidad de área, tiempo, ángulo sólido y banda espectral (ν o λ),

$$\frac{d\mathcal{E}}{dA dt} = I_\nu(\vec{r}, \hat{k}, t) (\hat{k} \cdot \hat{n}) d\Omega d\nu = I_\lambda \cos\theta d\Omega d\lambda, \quad (13)$$

con \hat{n} el vector normal unitario al área dA , $\cos\theta = \hat{k} \cdot \hat{n}$.

- Unidades I_ν : $[\text{W m}^{-2}\text{sr}^{-1}\text{Hz}^{-1}]$; I_λ : $[\text{W m}^{-2}\text{sr}^{-1}\mu\text{m}^{-1}]$.

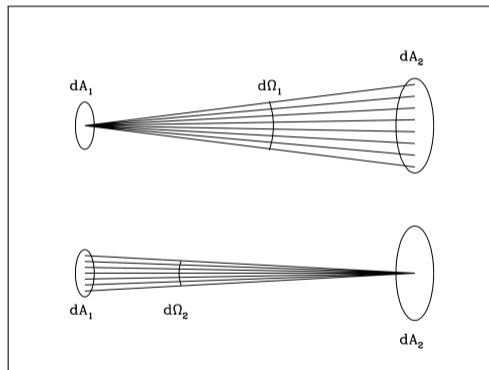
- ▶ La intensidad específica puede integrarse sobre intervalo espectral,

$$I = \int I_\nu d\nu = \int I_\lambda d\lambda \rightarrow [\text{W m}^{-2}\text{sr}^{-1}].$$

- ▶ Las distribuciones espectrales tienen misma integral, por lo que,

$$I_\nu d\nu = -I_\lambda d\lambda \Rightarrow I_\lambda = (c/\lambda^2) I_\nu.$$

3.2. Transferencia radiativa - conservación de la intensidad



Haz de radiación $1 \rightarrow 2$; $dA \rightarrow 0$, $d\Omega \rightarrow 0$.

- ▶ Radiación emitida ($1 \rightarrow 2$):

$$dE^{(1)} = I_{\lambda}^{(1)} dA_1 dt d\lambda d\Omega_1.$$

- ▶ Radiación recibida ($2 \leftarrow 1$):

$$dE^{(2)} = I_{\lambda}^{(2)} dA_2 dt d\lambda d\Omega_2.$$

- ▶ Por construcción,

$$\begin{cases} dA_2 = r^2 d\Omega_1, \\ dA_1 = r^2 d\Omega_2, \end{cases} \Rightarrow dA_1 d\Omega_1 = dA_2 d\Omega_2.$$

- ▶ En ausencia de absorción o emisión de radiación, entre 1 y 2, **conservación de energía** implica **intensidad constante**,

$$dE^{(1)} = dE^{(2)} \Rightarrow I_{\lambda}^{(1)} = I_{\lambda}^{(2)}. \quad (14)$$

3.2. Transferencia radiativa - flujo de energía

- ▶ A partir de la intensidad se define el **flujo de energía** por intervalo espectral ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$; $\text{W m}^{-2} \text{Hz}^{-1}$) y **flujo de energía integrado** (W m^{-2}),

$$F_\nu = \int I_\nu \cos \theta d\Omega, \quad F = \int F_\nu d\nu = \int F_\lambda d\lambda. \quad (15)$$

- ▶ Para una fuente de tamaño angular pequeño ($\Delta\Omega_\star \ll 1$), vista en la dirección θ_\star ,

$$F_\lambda \simeq I_\lambda \cos \theta_\star \Delta\Omega_\star \quad \longrightarrow \quad F \simeq I \cos \theta_\star \Delta\Omega_\star.$$

- La intensidad de la radiación recibida del Sol:

$$F_\odot = 1367 \text{ W m}^{-2}, \quad \Delta\Omega_\odot \simeq 6.84 \times 10^{-5} \text{ sr} \Rightarrow I_\odot^{(r)} = F_\odot / \Delta\Omega_\odot \simeq 2 \times 10^7 \text{ W m}^{-2} \text{ sr}^{-1}.$$

- El Sol tiene una luminosidad $L_\odot = 3.84 \times 10^{26} \text{ W}$, un radio $R_\odot = 6.96 \times 10^8 \text{ m}$, de donde el flujo y la intensidad de la radiación emergente (usando $F_\odot = \pi I_\odot^{(e)}$),

$$F_\odot = \frac{L_\odot}{4\pi R_\odot^2} = 6.31 \times 10^7 \text{ W m}^{-2} \Rightarrow I_\odot^{(e)} = \frac{F_\odot}{\pi} \simeq 2 \times 10^7 \text{ W m}^{-2} \text{ sr}^{-1} = I_\odot^{(r)}.$$

3.2. Transferencia radiativa - flujo de energía

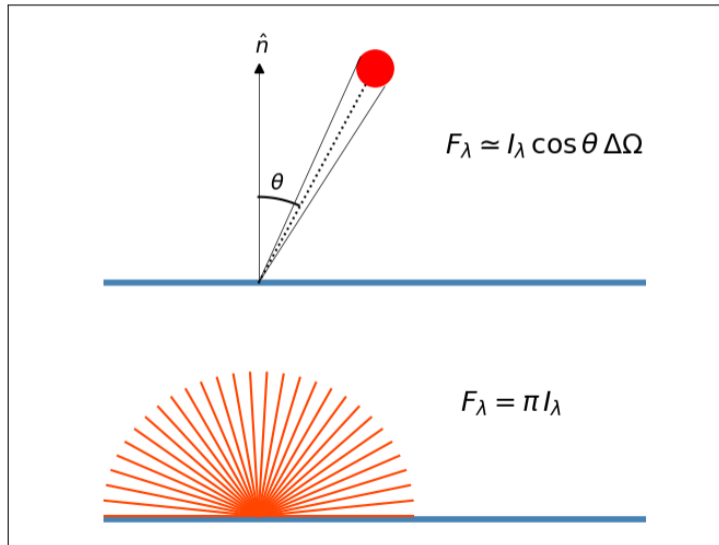


Figura 3: *Arriba:* flujo de una fuente de tamaño angular pequeño. *Abajo:* flujo de una superficie emitiendo de forma isotrópica.

3.2. Transferencia radiativa - absorción

- ▶ En ausencia de absorción o emisión de radiación, la intensidad I_λ se conserva a lo largo de un haz (s),

$$I_\lambda = \text{constante} \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{dI_\lambda}{ds} = 0. \quad (16)$$

- ▶ La presencia de un medio provoca **absorción** de radiación descrita por,

$$\frac{dI_\lambda}{ds} = -\alpha_\lambda I_\lambda, \quad (17)$$

con α_λ el **coeficiente de absorción** (unidades m^{-1}).

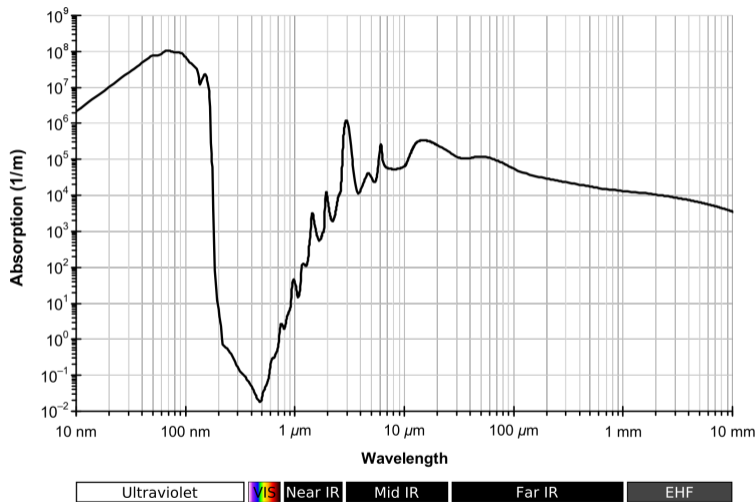
- ▶ El coeficiente de absorción depende de la densidad de absorbedores (n) y su **sección eficaz** (σ_λ , en cm^2), la cual a su vez depende de la longitud de onda,

$$\alpha_\lambda = n\sigma_\lambda = \rho\kappa_\lambda,$$

con κ_λ **coeficiente de opacidad** (g^{-1}cm^2), ρ densidad de masa.

- ▶ El inverso del coeficiente de absorción es el **camino libre medio**, $\ell_\lambda = 1/\alpha_\lambda$.

3.2. Transferencia radiativa - absorción



Coeficiente de absorción del agua entre UV y ondas de radio.⁵

⁵Kebes at English Wikipedia, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=23793083>

3.2. Transferencia radiativa - absorción

- ▶ El proceso de absorción (17) resulta en la atenuación exponencial de la intensidad,

$$I_\lambda(s) = I_\lambda(0)e^{-\tau_\lambda}, \quad (18)$$

y la definición de la **profundidad óptica**,

$$\tau_\lambda \equiv \int_0^s \alpha_\lambda(s') ds'. \quad (19)$$

- ▶ Se distinguen los medios ópticamente delgados (o “transparentes”, $\tau_\lambda \ll 1$), y ópticamente gruesos (“opacos”, $\tau_\lambda \gg 1$).

3.2. Transferencia radiativa - emisión espontánea, emisión inducida

- ▶ El medio puede añadir energía radiativa mediante la **emisión espontánea** de radiación, descrita con el **coeficiente de emisión**, j_λ [$\text{W m}^{-3}\text{sr}^{-1}\mu\text{m}^{-1}$],

$$\frac{dl_\lambda}{ds} = j_\lambda \quad \Rightarrow \quad I_\lambda(s) = I_\lambda(0) + \int_0^s j_\lambda(s') ds'$$

- Se emplea también la emisividad específica:

$$\epsilon_\lambda = 4\pi j_\lambda / \rho \quad [\text{W kg}^{-1}].$$

- ▶ Un tercer proceso es la **emisión estimulada**, o **emisión inducida**, que opera de manera análoga a la absorción, pero incrementando la intensidad del haz.
- Corresponde a una contribución negativa al coeficiente de absorción.

3.2. Transferencia radiativa - ecuación de transferencia radiativa

- ▶ Considerando conjuntamente emisión espontánea, inducida y absorción,

$$\frac{dI_\lambda}{ds} = -\alpha_\lambda I_\lambda + j_\lambda. \quad (20)$$

- ▶ La ecuación de transferencia se puede plantear también en términos de la profundidad óptica,

$$\frac{dI_\lambda}{d\tau_\lambda} = -I_\lambda + S_\lambda, \quad (21)$$

definiendo la **función fuente**,

$$S_\lambda \equiv j_\lambda / \alpha_\lambda. \quad (22)$$

- Para S_λ constante,

$$I_\lambda(\tau_\lambda) = I_\lambda(0) e^{-\tau_\lambda} + S_\lambda (1 - e^{-\tau_\lambda}) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} I_\lambda(\tau_\lambda) \simeq I_\lambda(0) & \text{para } \tau_\lambda \ll 1, \\ I_\lambda(\tau_\lambda) \simeq S_\lambda & \text{para } \tau_\lambda \gg 1. \end{cases} \quad (23)$$

3.2. Transferencia radiativa - dispersión

- ▶ El proceso de **dispersión** consiste en la absorción y re-emisión de radiación sin alterar su longitud de onda, pero modificando su propagación.
- ▶ Para incluir la dispersión conviene emplear la intensidad media, J_λ , promedio de la intensidad sobre todas las direcciones,

$$J_\lambda = \frac{1}{4\pi} \int I_\lambda d\Omega, \quad (24)$$

- ▶ La dispersión remueve radiación del haz, proporcionalmente a su intensidad y al coeficiente de dispersión $\alpha_\lambda^{(d)}$, redistribuyéndola isotropicamente. La contribución de la dispersión a la ecuación de transferencia es,

$$\frac{dI_\lambda}{ds} = -\alpha_\lambda^{(d)}(I_\lambda - J_\lambda). \quad (25)$$

- ▶ En la atmósfera se distinguen los procesos de dispersión de Rayleigh y de Mie.

3.2. Transferencia radiativa - dispersión

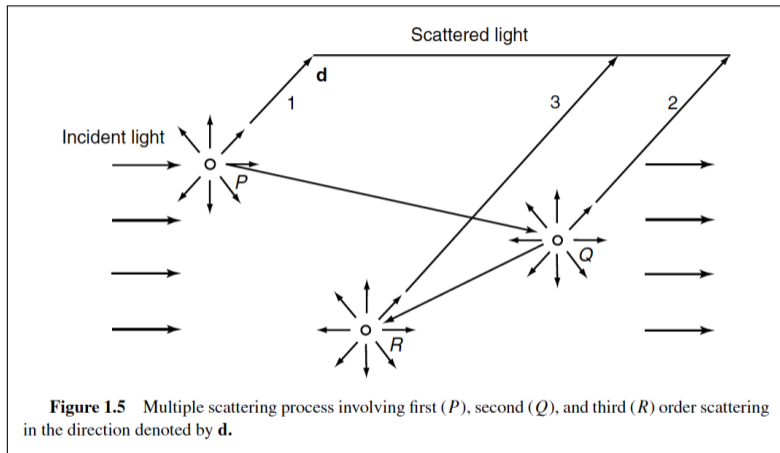


Figura 4: Procesos de dispersión y dispersión múltiple. La radiación es dispersada conservando su longitud de onda, pero el espectro incidente puede ser modificado al depender la sección eficaz de dispersión de λ .

3.2. Transferencia radiativa - caso general

- ▶ La ecuación de transferencia radiativa, sin dispersión, tiene solución general,

$$\frac{dl_\lambda}{d\tau_\lambda} = -I_\lambda + S_\lambda \Rightarrow I_\lambda(\tau_\lambda) = I_\lambda(0) e^{-\tau_\lambda} + \int_0^{\tau_\lambda} S_\lambda(\tau'_\lambda) e^{(\tau'_\lambda - \tau_\lambda)} d\tau'_\lambda. \quad (27)$$

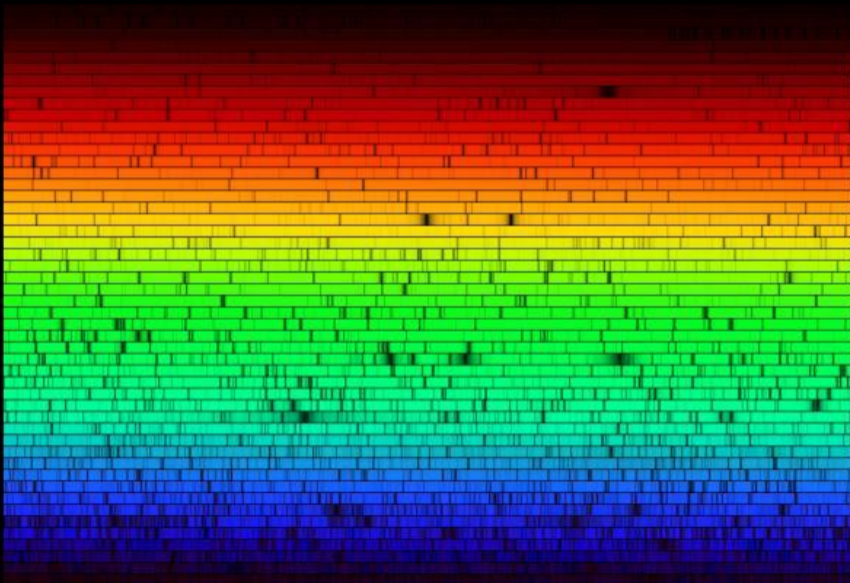
- Para S_λ constante se obtiene, $I_\lambda(\tau_\lambda) = I_\lambda(0) e^{-\tau_\lambda} + S_\lambda (1 - e^{-\tau_\lambda})$, con $I_\lambda(\tau_\lambda) \simeq I_\lambda(0)$, si $\tau_\lambda \ll 1$; $I_\lambda(\tau_\lambda) \simeq S_\lambda$, si $\tau_\lambda \gg 1$.
- ▶ Para emisión **térmica**: $S_\lambda = B_\lambda(T)$, la **función de Planck** (§3), con $T = T(\vec{r})$.
- ▶ La ecuación de transferencia con **dispersión** (α_λ^d), absorción (α_λ^a) y emisión es,

$$\frac{dl_\lambda}{ds} = -(\alpha_\lambda^a + \alpha_\lambda^d)I_\lambda + j_\lambda + \alpha_\lambda^d J_\lambda. \quad (28)$$

- Para emisión térmica y **coeficiente de extinción**, $d\tau_\lambda = (\alpha_\lambda^a + \alpha_\lambda^d) ds$, se tiene,

$$\frac{dl_\lambda}{d\tau_\lambda} = -I_\lambda + S_\lambda \quad \text{con} \quad S_\lambda = \frac{\alpha_\lambda^a B_\lambda(T) + \alpha_\lambda^d J_\lambda}{\alpha_\lambda^a + \alpha_\lambda^d}. \quad (29)$$

3.3. Radiación de cuerpo negro



3.3. Radiación de cuerpo negro - líneas de Fraunhofer

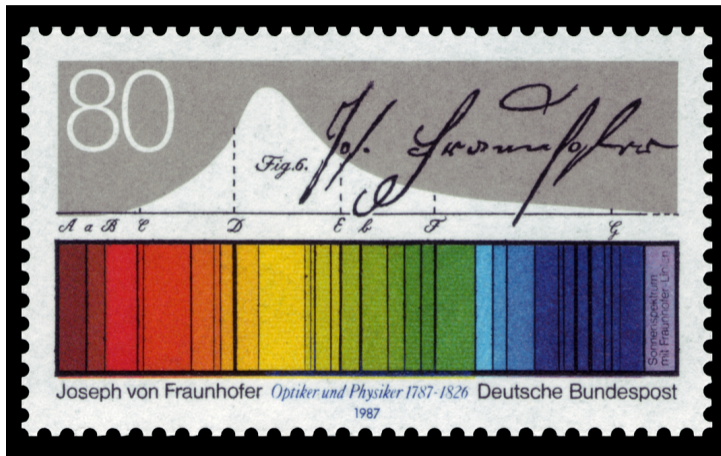
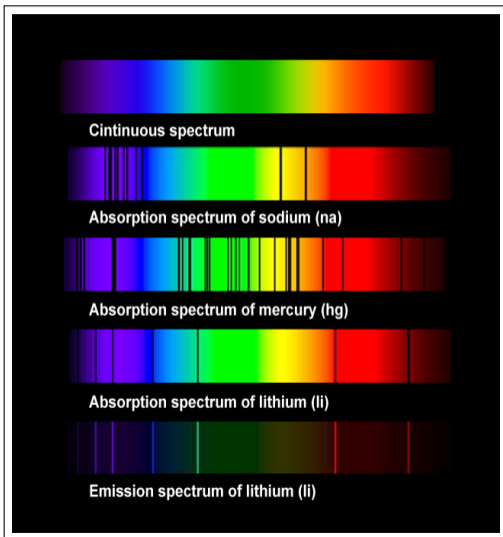


Figura 5: Sello conmemorativo del descubrimiento de las líneas espectrales por Joseph Fraunhofer (1814).

3.3. Radiación de cuerpo negro - líneas de Fraunhofer, ley de Kirchhoff



- ▶ En 1814 Fraunhofer descubrió líneas oscuras en el espectro del sol.
- ▶ Las líneas identifican la naturaleza del medio, el cual absorbe y emite radiación en longitudes de onda específicas.
- ▶ Un medio que es buen (mal) absorbedor a una λ dada, es buen (mal) emisor a esa misma λ .
- ▶ Un **cuerpo negro** es un absorbedor perfecto en toda longitud de onda, y por tanto un emisor perfecto.

3.3. Radiación de cuerpo negro - ley de Kirchhoff

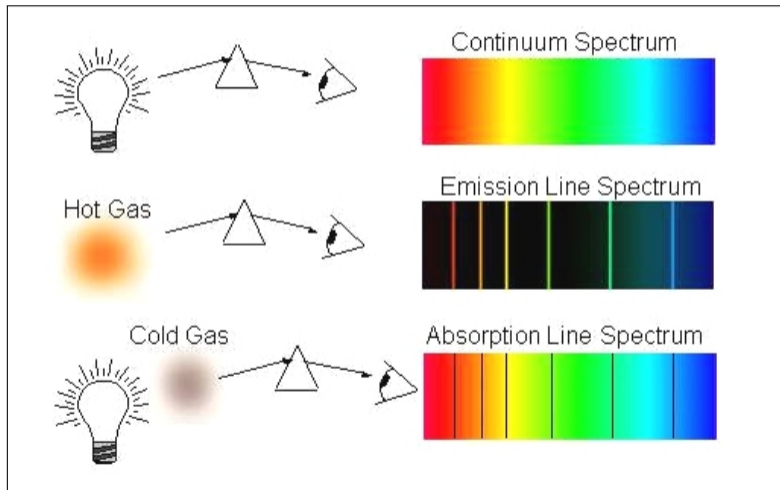
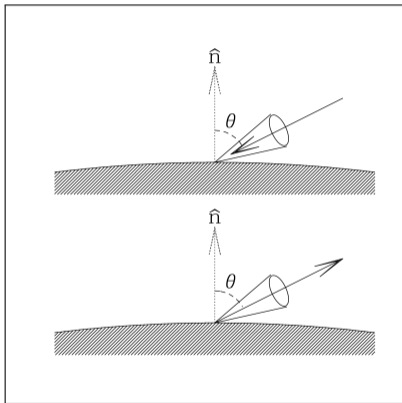


Figura 6: Ilustración de la ley de Kirchhoff.

3.3. Radiación de cuerpo negro - ley de Kirchhoff



- ▶ Gustav Kirchhoff estudió la interacción entre materia y radiación, bajo el principio de un equilibrio entre absorción y emisión.
- ▶ Mostró que el equilibrio radiativo se cumple para toda frecuencia, todo punto y toda dirección.
- ▶ Dedujo que en equilibrio termodinámico,

$$j_\nu = \alpha_\nu B_\nu(T), \quad (30)$$

con $\{j_\nu, \alpha_\nu\}$ coeficientes de emisión y absorción del objeto, y $B_\nu(T)$ una función **universal** de la temperatura, independiente del objeto.

- ▶ Planck encontró empíricamente la forma de $B_\nu(T)$ y la dedujo de forma teórica, requiriendo la hipótesis de que los intercambios de energía cumplen $E = h\nu$.

3.3. Radiación de cuerpo negro - función de Planck

- ▶ La radiación de cuerpo negro es **isotrópica** y está dada por **la función de Planck**,

$$I_\nu = B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3/c^2}{e^{h\nu/kT} - 1} \Leftrightarrow I_\lambda = B_\lambda(T) = \frac{2hc^2/\lambda^5}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \quad (31)$$

- ▶ Al integrar sobre el espectro se obtiene **la ley de Stefan-Boltzmann**⁶,

$$B(T) = \int_0^\infty B_\nu(T) d\nu = \int_0^\infty B_\lambda(T) d\lambda = \frac{\sigma}{\pi} T^4. \quad (32)$$

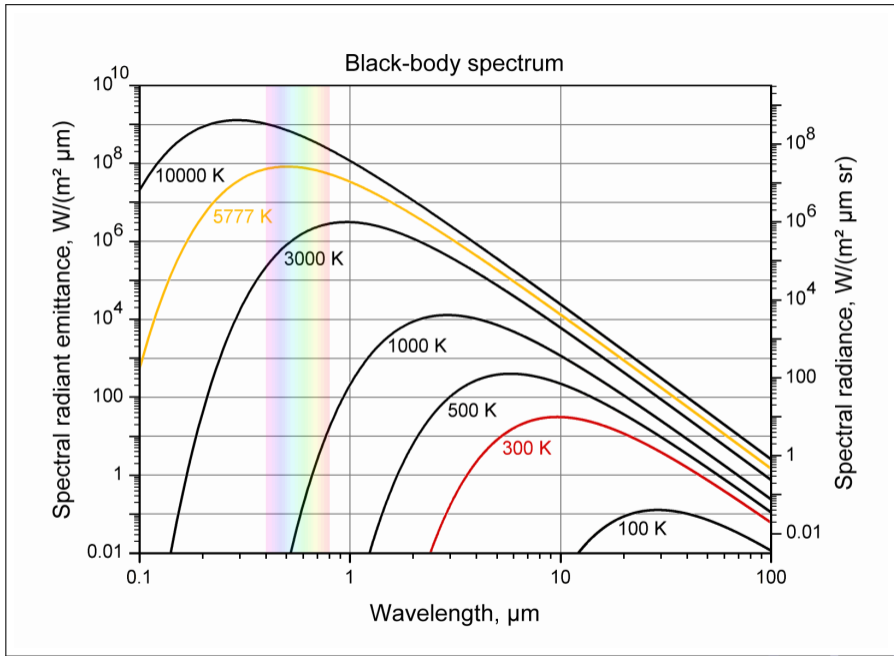
- ▶ Emisión isotrópica $\Rightarrow F = 0$. La integración sobre medio hemisferio da,

$$F(T) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} B(T) \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi = \pi B(T) = \sigma T^4. \quad (33)$$

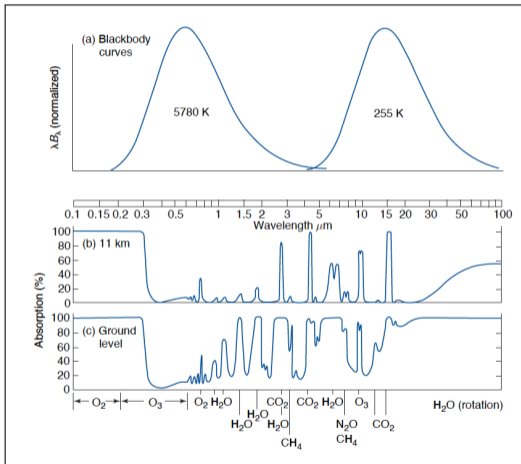
- ▶ El máximo de la función de Planck cumple **la ley de Wien**,

$$\lambda_{\max} T \approx 2.898 \text{ mm K}. \quad (34)$$

⁶ $\sigma = 2\pi^5 k^4 / 15h^3 c^2 = 5.670\,400 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$.



3.3. Radiación de cuerpo negro - radiación atmosférica



La radiación en la atmósfera se diferencia en dos componentes, visualizadas en primera instancia por cuerpos negros:

1. radiación solar:

- $T = 5780 \text{ K}$; $\lambda_{max} = 0.5 \mu\text{m}$,
- 90 % de emisión: $\lambda \in (0.32, 2.16) \mu\text{m}$,
 $\bar{\nu} = \lambda^{-1} \in (4700, 30000) \text{ cm}^{-1}$.

2. radiación térmica atmosférica

- $T \simeq 255 \text{ K}$; $\lambda_{max} \simeq 11.4 \mu\text{m}$,
- 90 % de emisión: $\lambda \in (7.34, 48.9) \mu\text{m}$,
 $\bar{\nu} = \lambda^{-1} \in (200, 1400) \text{ cm}^{-1}$.

3.4. Sistemas cuánticos

3.4.1. Sistema de dos niveles

Sistema de dos niveles, coeficientes de Einstein, balance detallado, ancho de líneas espectrales, ancho natural, ensanchamiento Doppler, ensanchamiento por presión.

3.4.2. Fundamentos cuánticos

Estados físicos y función de onda; variables físicas.

3.4.3. Ecuación de Schrödinger: sistemas básicos.

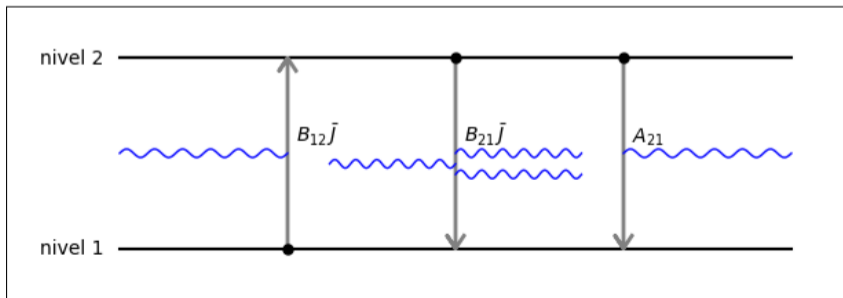
3.4.4. Átomos: hidrógeno y otros átomos.

3.4.5. Moléculas

Moléculas de la atmósfera; estructura de moléculas diatómicas; moléculas triatómicas, CO_2 ; moléculas complejas.

3.4. Sistemas cuánticos - sistema de dos niveles

- ▶ En 1916 Einstein realiza el análisis de la interacción entre radiación y materia suponiendo un sistema con dos niveles de energía definidos.
- ▶ En este sistema:
 - la radiación puede ser absorbida, causando una transición $1 \rightarrow 2$,
 - la radiación puede estimular la emisión de más radiación: transición $2 \rightarrow 1$,
 - la radiación puede ser emitida de forma espontánea: transición $2 \rightarrow 1$.



3.4. Sistemas cuánticos - coeficientes de Einstein

- ▶ La **emisión espontánea** se describe con la probabilidad de transición por unidad de tiempo: coeficiente A_{21} .
- ▶ La **absorción** se describe con la probabilidad de transición, $B_{12}\bar{J}$, producto del coeficiente B_{12} y la intensidad media de la radiación,

$$J_\nu = \frac{1}{4\pi} \int I_\nu d\Omega, \quad \bar{J}(\nu) = \int_{\nu-\Delta\nu}^{\nu+\Delta\nu} J_\nu \phi(\nu') d\nu', \quad (35)$$

donde $\phi(\nu)$ es la respuesta del sistema alrededor de $\nu = (E_2 - E_1)/h$.

- ▶ La **emisión inducida** se describe con la probabilidad de transición, $B_{21}\bar{J}$, con B_{21} el coeficiente respectivo.
- ▶ El equilibrio de poblaciones entre niveles requiere, $n_1 \leftrightarrow n_2 = 0$,

$$n_1 B_{12} \bar{J} = n_2 A_{21} + n_2 B_{21} \bar{J} \quad \Rightarrow \quad \bar{J} = \frac{A_{21}/B_{21}}{(n_1/n_2)(B_{12}/B_{21}) - 1}. \quad (36)$$

3.4. Sistemas cuánticos - coeficientes de Einstein

- ▶ De acuerdo a la mecánica estadística, en equilibrio termodinámico las poblaciones de dos niveles de energía, separados por $\Delta E = E_2 - E_1$, satisfacen,

$$n_1/n_2 = (g_1/g_2) e^{(E_2-E_1)/kT}, \quad (37)$$

con g_i el *peso estadístico* nivel energético i , T la temperatura de equilibrio.

- ▶ Suponiendo el equilibrio entre materia y radiación, se tiene

$$\bar{J}(\nu) = B_\nu(T) \Rightarrow \frac{A_{21}/B_{21}}{(n_1/n_2)(B_{12}/B_{21}) - 1} = \frac{2h\nu^2/c^3}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

- ▶ De donde se obtienen las **relaciones entre coeficientes de Einstein**,

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}, \quad A_{21} = \frac{2h\nu^3}{c^2} B_{21}. \quad (38)$$

3.4. Sistemas cuánticos - balance detallado

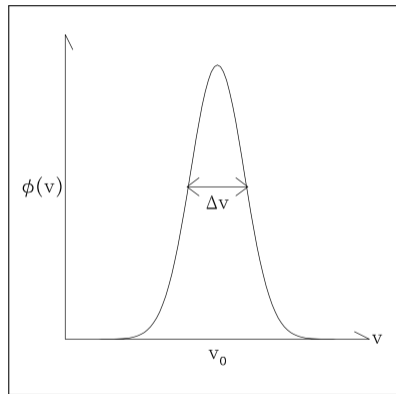
- ▶ Las relaciones entre coeficientes de Einstein se cumplen de forma general, haya o no un estado de equilibrio.
 - Son propiedades fundamentales de los sistemas físicos.
- ▶ De ellas resultan las relaciones de balance detallado, que describen los coeficientes de emisión y absorción en el caso general, incluso fuera de equilibrio termodinámico,

$$j_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} \phi(\nu) n_2 A_{21}, \quad \alpha_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} \phi(\nu) (n_1 B_{12} - n_2 B_{21}), \quad (39)$$

con la función fuente dada por $S_\nu = j_\nu / \alpha_\nu$.

- ▶ Los coeficientes de Einstein, en particular $A_{2 \rightarrow 1}$, se calculan a partir de **la función de onda** del sistema.

3.4. Sistemas cuánticos - ancho de líneas espectrales



- ▶ La función $\phi(\nu)$ en (35) describe el **perfil de la línea**, tanto en emisión como en absorción.
- ▶ Cada línea tiene un ancho natural, acorde con la relación de incertidumbre,⁷

$$\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar,$$

con $\Delta t \sim 1/A$. La separación entre niveles, ΔE , no está plenamente determinada.

- ▶ Otros dos procesos físicos que dan lugar a un ensanchamiento adicional de las líneas, son el térmico (Doppler) y el colisional (de presión).

- ▶ En la atmósfera terrestre el ensanchamiento por presión es dominante por debajo de 20 km; el ensanchamiento térmico es dominante por encima de los 50 km.

⁷ $\hbar = h/2\pi = 1.054\,571\,817 \times 10^{-34} \text{ J s}$

3.4. Sistemas cuánticos - líneas espectrales, ancho natural

- ▶ Los estados excitados tienen vida finita con probabilidad de decaimiento,

$$p(t) = 1 - e^{-\Gamma t},$$

siendo $\Gamma = A_{21}$, el coeficiente de emisión espontánea.

- ▶ El decaimiento corresponde con una incertidumbre en el nivel de energía, de acuerdo a $\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar$.
- ▶ La respuesta del sistema se describe con una función de Lorentz,

$$\phi(\nu) = \frac{\Gamma/\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2}. \quad (40)$$

- Para transiciones vibracionales típicas en la atmósfera, a longitudes de onda $\lambda \sim 10 \mu\text{m}$,

$$\Gamma = A \sim 10^3 \text{ s}^{-1} \Rightarrow \Delta E = \hbar\Gamma \sim 10^{-31} \text{ J} \Rightarrow \frac{\Delta\nu}{\nu} \sim 10^{-10}.$$

- ▶ También hay desdoblamiento de líneas por estructura fina ($\propto \alpha^2$)...

3.4. Sistemas cuánticos - líneas espectrales, ensanchamiento Doppler

- ▶ El movimiento térmico de las moléculas del aire causa un ensanchamiento de las líneas espectrales. En condiciones típicas, la velocidad rms es,

$$v_T = \sqrt{kT/\mu m_H} \simeq 288 \text{ m s}^{-1} (T/290 \text{ K})^{1/2}.$$

- ▶ Las líneas se ensanchan de acuerdo a $\Delta\nu/\nu = \Delta\lambda/\lambda \simeq v/c$.
- ▶ Al integrar la distribución (Gaussiana) de velocidades sobre la componente de velocidad a lo largo de la línea de visión,

$$f(v_x) \propto \exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2kT}\right\} \Rightarrow \phi(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{\nu - \nu_0}{\sigma}\right)^2\right\},$$

con

$$\sigma = \frac{\nu_0 v_T}{c} \Rightarrow \frac{\Delta\nu}{\nu} \simeq \frac{v_T}{c} \lesssim 10^{-6}.$$

3.4. Sistemas cuánticos - líneas espectrales, ensanchamiento por presión

- ▶ De acuerdo al modelo atmosférico estándar, la densidad de partículas en la tropósfera es,

$$n(z) = \frac{\rho_0}{\mu m_H} \left(\frac{T(z)}{T_0} \right)^{\kappa-1} = 2.55 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} (T/288 \text{ K})^{4.26},$$

con $\rho_0 = 1.226 \text{ kg m}^{-3}$, $T(z) = T_0 - \Gamma z$, $T_0 = 288 \text{ K}$, $\kappa = 5.26$.

- ▶ Las colisiones entre moléculas son muy frecuentes,

$$\ell_c = 1/n\sigma_c \simeq 10^{-7} \text{ m}, \quad \text{para } \sigma_c \sim 10^{-18} \text{ m}^2,$$

lo que implica un tiempo medio entre colisiones $\Rightarrow t_c = \ell_c/v_T \sim 3 \times 10^{-10} \text{ s}$.

- Las colisiones frecuentes inhiben la emisión espontánea ($t_c \ll A^{-1}$).
- ▶ Siendo la distancia media entre partículas del orden de

$$n^{-1/3} \sim 3.7 \text{ nm},$$

las interacciones son frecuentes y alteran la estructura de niveles de energía de las moléculas, en particular para momentos dipolares apreciables. □ ◀ ▶ ⏪ ⏩ ⏴ ⏵ ⏶ ⏷ ⏸ ⏹ ⏺ ⏻ ⏼ ⏽ ⏾ ⏿ 🔍 ↻

3.4. Sistemas cuánticos - líneas espectrales, ensanchamiento por presión

- ▶ Como resultado hay un ensanchamiento colisional, o por presión, de las líneas que se describe con un perfil de Lorentz,

$$\phi(\nu) = \frac{\Gamma_c/\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma_c^2}, \quad \Gamma_c = \Gamma_0 \left(\frac{p}{p_0} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^n, \quad (41)$$

con $n \in (0.5, 1)$, $\Gamma_0 \sim 0.01 - 0.1 \text{ cm}^{-1}$ para muchas de las moléculas activas en el infrarrojo:

- $\Gamma_0 \simeq 0.07 \text{ cm}^{-1}$ para $\text{CO}_2 \Rightarrow \Delta\nu/\nu \sim 10^{-4}$.

3.4. Sistemas cuánticos - líneas espectrales, ensanchamiento por presión

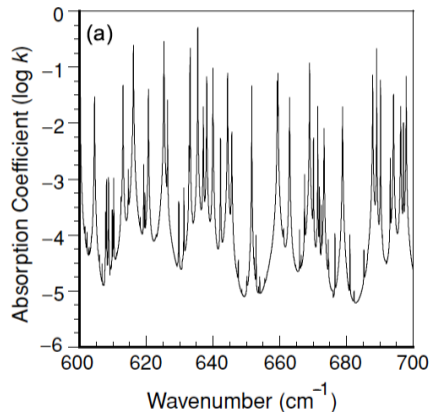
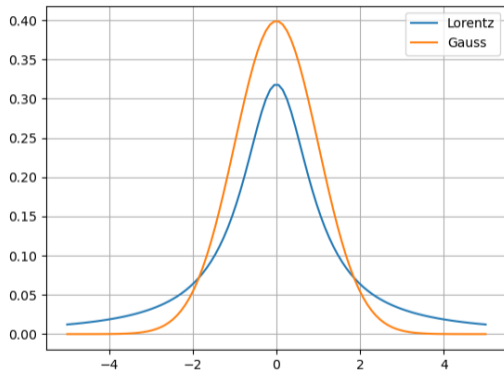


Figura 7: *Izquierda*: comparación de perfiles de Gauss y Lorentz. *Derecha*: absorción por la banda rotacional del agua para $p = 600$ mb, $T = 260$ K, con resolución de 0.01 cm^{-1} .

3.4. Sistemas cuánticos - función de onda

- ▶ La mecánica cuántica es necesaria para la descripción de sistemas como átomos y moléculas, que muestran espectros discretos de energía.
- ▶ Los sistemas físicos son descritos mediante una **función de onda**, la cual contiene la información física del sistema.
- ▶ La función de onda es una función compleja, $\psi(q_k, t)$, que puede *representarse* en términos de coordenadas que describen al sistema, q_k , con $k = 1, \dots, N$, para N grados de libertad.
- ▶ La norma de la función de onda representa la **densidad de probabilidad**. Así, la probabilidad de observar x en el intervalo $[x_0, x_1]$, es,

$$p(x_0 \leq x \leq x_1) = \int_{x_0}^{x_1} |\psi(x, t)|^2 dx,$$

para una función normalizada,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1.$$

3.4. Sistemas cuánticos - variables físicas

- ▶ Las variables físicas medibles (A) se representan mediante operadores que actúan sobre las funciones de onda,

$$\tilde{A}\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}, t).$$

- ▶ El valor observable de una cantidad física es el promedio sobre la función de onda,

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t) A \psi(\vec{r}, t) d^3 r. \quad (42)$$

- Toda medición tiene asociada una incertidumbre, $\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$.
- ▶ Los operadores de coordenadas (por ejemplo \tilde{x}) y de momentos (\tilde{p}_x) cumplen,

$$\tilde{x} \psi = x \psi; \quad \tilde{p}_x \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}. \quad (43)$$

- La relación (43) es consistente con el principio de incertidumbre,

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2. \quad (44)$$

3.4. Sistemas cuánticos - ecuación de Schrödinger

- ▶ En mecánica clásica se usa la energía del sistema para su descripción física, la cual se puede representar con el Hamiltoniano, H ,

$$E = E_{cin} + E_{pot} \quad \longrightarrow \quad H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} + U(\vec{r}).$$

- ▶ En mecánica cuántica se emplea el **operador Hamiltoniano** para obtener la estructura del sistema a través de la **ecuación de Schrödinger**,

$$H\varphi = E\varphi \quad \Rightarrow \quad \left[\frac{p^2}{2m} + U \right] \varphi = E\varphi \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi + U(\vec{r}) \varphi = E\varphi, \quad (46)$$

para estados estacionarios y empleando $\vec{p} = -i\hbar\nabla$.

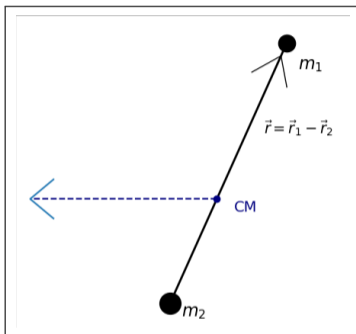
- ▶ E es el valor de la energía correspondiente al estado descrito por φ .
 - La ecuación de Schrödinger es un ejemplo de una ecuación de valores propios.
 - El conjunto de energías $\{E_k\}$ provee un diagnóstico fundamental del sistema.

3.4. Sistemas cuánticos - sistemas físicos

Algunos sistemas físicos relevantes:

- ▶ Partícula libre (\times),
- ▶ Rotor rígido,
- ▶ Oscilador armónico,
- ▶ Átomo de hidrógeno y otros átomos,
- ▶ Moléculas.

3.4. Sistemas cuánticos - el rotor rígido



- ▶ El rotor rígido proporciona una descripción básica de la rotación molecular.
- ▶ Está formado por dos masas, m_1 , m_2 , unidas por el vector $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, con $|\vec{r}|$ fija.
- ▶ En ausencia de un potencial externo,

$$H = \frac{|\vec{p}_1|^2}{2m_1} + \frac{|\vec{p}_2|^2}{2m_2} = \frac{|\vec{p}_{cm}|^2}{2M} + \frac{|\vec{p}|^2}{2m} = \frac{|\vec{p}_{cm}|^2}{2M} + \frac{|\vec{L}|^2}{2I},$$

combinando translación y rotación uniformes, con

$M = m_1 + m_2 =$ masa total; $m = m_1 m_2 / M =$ masa reducida;

$I = m r^2 =$ momento de inercia de dos masas a una distancia r ;

$\vec{p}_{cm} =$ momento del centro de masa; $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} =$ momento angular.

3.4. Sistemas cuánticos - rotor rígido

- ▶ Para la coordenada relativa, $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, en coordenadas esféricas,

$$p^2 = p_r^2 + p_\theta^2/r^2 + p_\phi^2/r^2 \sin^2 \theta,$$

donde $p_r = m\dot{r}(= 0)$, $p_\theta = mr\dot{\theta}$, $p_\phi = mr \sin \theta \dot{\phi}$.

- ▶ Siendo r constante, se tiene

$$H = \frac{1}{2mr^2} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) = \frac{L^2}{2I}. \quad (52)$$

- ▶ Identificando correctamente los operadores diferenciales en coordenadas esféricas, la ecuación de Schrödinger queda como,

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \phi^2} \right] = E \varphi(\theta, \phi). \quad (53)$$

- ▶ Las soluciones a esta ecuación son los armónicos esféricos, $\varphi(\theta, \phi) = Y_\ell^m(\theta, \phi)$.

3.4. Sistemas cuánticos - rotor rígido, armónicos esféricos

- ▶ Los **armónicos esféricos**, $\varphi(\theta, \phi) = Y_\ell^m(\theta, \phi)$, son funciones que satisfacen,

$$L^2 Y_\ell^m = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_\ell^m, \quad L_z Y_\ell^m = m\hbar Y_\ell^m, \quad (54)$$

con $L_z = -i\hbar\partial/\partial\phi$. La función está determinada por los dos números $\{\ell, m\}$:

- ℓ entero positivo ($\ell = 0, 1, 2, \dots$),
 - m entero positivo o negativo, $|m| \leq \ell$, asociado al operador L_z , que corresponde a una de las componentes del momento angular.
- ▶ Los armónicos esféricos están dados por,

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = C_{\ell m} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi},$$

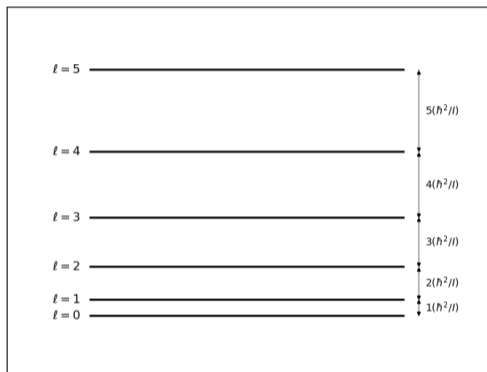
donde P_ℓ^m son funciones asociadas de Legendre y $C_{\ell m}$ coeficientes tales que la integral de $|Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2$ sobre ángulo sólido es igual uno.

3.4. Sistemas cuánticos - armónicos esféricos

$Y_\ell^m(\theta, \phi)$	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$
$m = 0$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
$m = \pm 1$		$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{21}{32\pi}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\phi}$
$m = \pm 2$			$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \cos \theta \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
$m = \pm 3$				$\mp \sqrt{\frac{105}{192\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

Cuadro 2: Armónicos esféricos para $\ell = 0, 1, 2, 3$ (monopolo a octupolo).

3.4. Sistemas cuánticos - rotor rígido



- ▶ La energía del rotor rígido está restringida a valores discretos dados por,

$$E_\ell = \left\langle \frac{L^2}{2I} \right\rangle = \ell(\ell + 1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad (55)$$

con $\ell = 0, 1, 2, \dots$

- ▶ Hay $g_\ell = 2\ell + 1$ estados con energía E_ℓ
 - g_ℓ es la degeneración = peso estadístico del nivel de energía.
- ▶ Niveles consecutivos, $\Delta E_{\ell \rightarrow \ell-1} = \ell \hbar^2 / I$.

Las moléculas en la atmósfera tienen típicamente $\hbar^2 / I \sim 0.001 \text{ eV} \sim kT / 20$.

3.4. Sistemas cuánticos - oscilador armónico

El oscilador armónico permite describir vibraciones moleculares.

- ▶ El desarrollo de un potencial alrededor de un mínimo,

$$U(x) = U(x_0) + \left(\frac{dU}{dx} \right)_0 (x - x_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dx^2} \right)_0 (x - x_0)^2 + \dots, \quad (56)$$

resulta, para $x - x_0 \rightarrow x$, $\omega^2 = (d^2U/dx^2)/m$, en la ecuación de Schrödinger para el oscilador 1D,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \varphi = E \varphi. \quad (57)$$

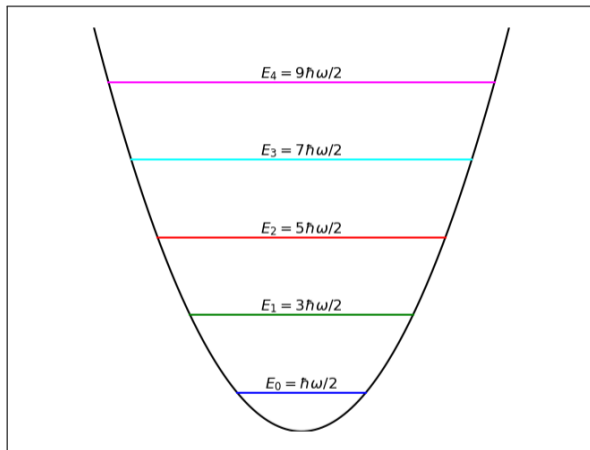
- ▶ La función de onda es de la forma,

$$\varphi_n(x) = C_n H_n(x/a) e^{-x^2/2a^2},$$

con C_n normalización, $a = \sqrt{\hbar/m\omega}$, H_n polinomio de Hermite de grado n ,

$$H_0(z) = 1, \quad H_1(z) = 2z, \quad H_2(z) = 4z^2 - 2, \quad H_3(z) = 8z^3 - 12z, \dots$$

3.4. Sistemas cuánticos - oscilador armónico



- ▶ La solución $H\varphi_n = E_n\varphi_n$ tiene estados equi-espaciados en energía,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad (58)$$

con $n = 0, 1, \dots$

- ▶ El estado base tiene energía no nula,

$$E_0 = \hbar\omega/2.$$

Consistente con la hipótesis de Planck de intercambios de energía en múltiplos de $\hbar\omega = h\nu$.

3.4. Sistemas cuánticos - átomo de hidrógeno - ecuación de Schrödinger

- ▶ La ecuación de Schrödinger para un núcleo hidrogenoide ($q_N = +Ze$, con $Z = 1$ para hidrógeno) atrayendo a un electrón ($q = -e$) es,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi - \frac{Ze^2}{r} \varphi = E \varphi. \quad (59)$$

- ▶ En coordenadas esféricas y $Z = 1$,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\varphi) + \left(\frac{L^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \right) \varphi = E \varphi,$$

con $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ momento angular (ec. 53).

- ▶ Al plantear una solución con armónicos esféricos se obtiene,

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{r} R(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 R}{dr^2} + \left[\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \right] R = E R. \quad (60)$$

3.4. Sistemas cuánticos - átomo de hidrógeno - función de onda

- ▶ La solución de (60) está dada por polinomios de Laguerre, $R_{n\ell}(r)$, y sus valores propios,

$$H R_{n\ell} = E_{n\ell} R_{n\ell}.$$

- ▶ La función de onda φ es, finalmente, producto de:
 - polinomios de Laguerre, $R_{n\ell}(r)$, describiendo la parte radial;
 - armónicos esféricos, $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$, describiendo la parte angular;
 - una componente de espín electrónico, m_s , que se añade a la solución.
- ▶ Cada estado estacionario del átomo de hidrógeno se describe con una función de onda definida unívocamente con **cuatro números cuánticos** $\{n, \ell, m, m_s\}$,

$$H\varphi_{n\ell m m_s}(\vec{r}) = E_{n\ell} \varphi_{n\ell m m_s}(\vec{r}). \quad (61)$$

3.4. Sistemas cuánticos - átomo de hidrógeno, números cuánticos

- ▶ Un estado estacionario del átomo de hidrógeno se describe con los cuatro números cuánticos $\{n, \ell, m, m_s\}$, donde:

- El **número cuántico principal**, $n(= 1, 2, \dots)$, indica el nivel de energía,

$$E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{a_0} \right) \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \text{ eV} \left(\frac{Z^2}{n^2} \right), \quad (62)$$

con $a_0 = \hbar^2 / me^2$ el radio de Bohr. Para el hidrógeno, E no depende de ℓ .

- El **número cuántico de momento angular**, $\ell = 0, \dots, n - 1$, con $\langle L^2 \rangle = \ell(\ell + 1)\hbar^2$.
- El **número cuántico magnético**, $m = -\ell, \dots, +\ell$, asociado a la componente de momento angular sobre un eje de referencia, $\langle L_z \rangle = m\hbar$.
- El **número cuántico de espín**, que puede tener dos valores, $m_s = \pm 1/2$.
- ▶ Hay $g_n = 2n^2$ estados físicamente distintos en el nivel de energía dado por n .
- ▶ Al considerar la estructura fina, los niveles de energía se desdoblán $E_n \rightarrow E_{n,j}$, donde $j = \ell + m_s$, con separaciones $\propto E (Z\alpha/n)^2$, con $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$.

3.4. Sistemas cuánticos - sistemas hidrogenoides

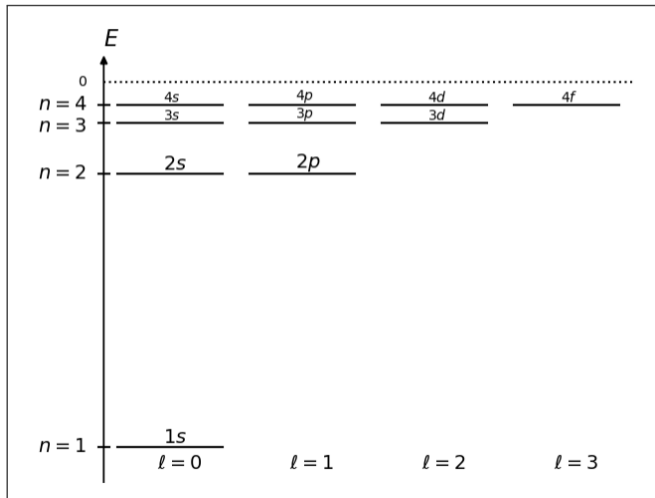


Figura 8: Niveles de energía y estados de un sistema hidrogenoide.

- La energía depende del número cuántico principal, $E_n = E_1/n^2$.
- existe una dependencia pequeña con los números $\{l, m, m_s\}$ en la **estructura fina** del átomo.
- Estados con distinto momento angular se distinguen con la secuencia: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$).

3.4. Sistemas cuánticos - espectroscopía del hidrógeno



Las series de líneas espectroscópicas del hidrógeno están dadas por transiciones a niveles determinados:

- ▶ **Serie de Lyman:** $n \rightarrow 1$. $\text{Ly}\alpha$ ($2 \rightarrow 1$) $\lambda = 1215.7\text{\AA}$; $\text{Ly}\beta$ ($3 \rightarrow 1$), $\text{Ly}\gamma$ ($4 \rightarrow 1$), etc. . . Estas transiciones caen en el ultravioleta y se observan desde el espacio.
- ▶ **Serie de Balmer:** $n_1 \rightarrow 2$. $\text{H}\alpha$ ($3 \rightarrow 2$) $\lambda = 6564\text{\AA}$; $\text{H}\beta$ ($4 \rightarrow 2$) $\lambda = 4863\text{\AA}$; $\text{H}\gamma$ ($5 \rightarrow 2$). Líneas en el visible y ultravioleta cercano, observables desde la Tierra.
- ▶ **Series de Paschen** ($n_1 \rightarrow 3$), **Brackett** ($n_1 \rightarrow 4$), **Pfund** ($n_1 \rightarrow 5$): IR cercano.
- ▶ **Líneas de recombinación:** incluidas transiciones entre niveles altos ($n_1 \gg 1$) en radio. Por ejemplo, $110 \rightarrow 109 \Rightarrow$ la línea 109α a 5.009 GHz.

3.4. Sistemas cuánticos - átomos con muchos electrones

- ▶ No hay solución analítica a la ecuación de Schrödinger para átomos más complejos que el hidrógeno. Se usan métodos aproximados para su descripción.
- ▶ El potencial efectivo que percibe cada electrón tiene simetría aproximadamente esférica, lo que permite la **descripción cualitativa con armónicos esféricos**.
- Se describe el estado de un átomo con Z electrones con $4Z$ números cuánticos,

$$\{n_k, \ell_k, m_k, m_{s.k}\}, \quad k = 1, \dots, Z,$$

con $n_k = 1, 2, \dots$; $\ell_k = 0, \dots, n_k - 1$; $m_k = -\ell_k, \dots, +\ell_k$; $m_{s.k} = \pm 1/2$.

- Todos los electrones deben tener números cuánticos distintos (principio de Pauli).
- ▶ Los niveles de energía dependen de $\{n, \ell\}$, cumpliendo

$$E_{n\ell} > E_{n'\ell} \quad \text{para} \quad n > n'; \quad E_{n\ell} > E_{n\ell'} \quad \text{para} \quad \ell > \ell'.$$

- ▶ Secuencia de estados base, ordenados por energía:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d.

3.4. Sistemas cuánticos - átomos con muchos electrones

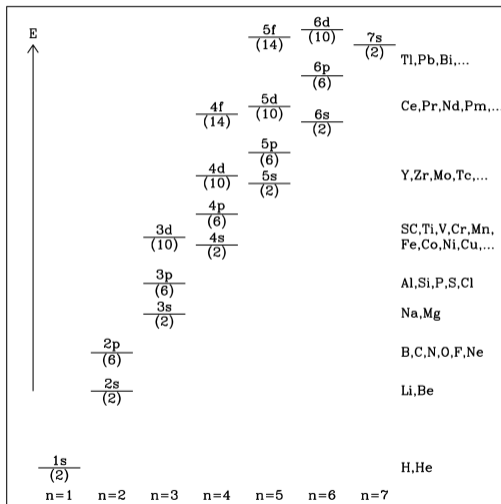


Figura 9: Secuencia de niveles de energía de los estados base de los elementos químicos.

Secuencia de estados, por energía:
 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d,
 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d.

El llenado de capas electrónicas se refleja en la tabla periódica.

El comportamiento químico está dictado por la posición de cada elemento en la tabla periódica.

Tabla periódica de los elementos

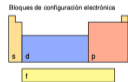
grupo 1																	18						
periodo 1																	2						
H 1.00794 1.008 1.009 Hidrogeno																	He 4.002602 3.996 4.003 Helio						
Li 6.941 6.938 6.944 Litio	Be 9.012182 8.980 9.012 Berilio																	B 10.811 10.806 10.811 Boro	C 12.0107 12.009 12.011 Carbono	N 14.0067 14.003 14.006 Nitrogeno	O 15.9994 15.999 16.000 Oxigeno	F 18.998403 18.998 18.999 Fluor	Ne 20.1797 20.179 20.180 Neon
Na 22.98976 22.989 22.990 Sodio	Mg 24.3050 24.304 24.305 Magnesio																	Al 26.98153 26.981 26.982 Aluminio	Si 28.0855 28.085 28.086 Silicio	P 30.97396 30.974 30.974 Fosforo	S 32.065 32.064 32.065 Azufre	Cl 35.453 35.452 35.453 Cloro	Ar 39.948 39.948 39.948 Argon
K 39.0983 39.098 39.099 Potasio	Ca 40.078 40.078 40.078 Calcio	Sc 44.95591 44.956 44.956 Escandio	Ti 47.867 47.867 47.867 Titanio	V 50.9415 50.941 50.942 Vanadio	Cr 51.9962 51.996 51.997 Cromo	Mn 54.93804 54.938 54.939 Manganeso	Fe 55.845 55.845 55.847 Hierro	Co 58.93319 58.933 58.934 Cobalto	Ni 58.6934 58.693 58.694 Niquel	Cu 63.546 63.546 63.547 Cobre	Zn 65.38 65.38 65.39 Zinc	Ga 69.723 69.723 69.724 Galio	Ge 72.64 72.64 72.64 Germanio	As 74.92160 74.922 74.923 Arsenio	Se 78.96 78.96 78.96 Selenio	Br 79.904 79.904 79.904 Bromo	Kr 83.798 83.798 83.799 Kripton						
Rb 85.4678 85.468 85.469 Rubidio	Sr 87.62 87.62 87.62 Estroncio	Y 88.90585 88.906 88.907 Itrio	Zr 91.224 91.224 91.224 Zirconio	Nb 92.90638 92.906 92.907 Niobio	Mo 95.96 95.96 95.96 Molibdeno	Tc (98) 98.906 98.906 Tecnicio	Ru 101.07 101.07 101.07 Rutenio	Rh 102.9055 102.905 102.906 Rodio	Pd 106.42 106.42 106.42 Paladio	Ag 107.8682 107.868 107.869 Plata	Cd 112.414 112.414 112.414 Cadmio	In 114.818 114.818 114.819 Indio	Sn 118.710 118.710 118.710 Estanio	Sb 121.760 121.760 121.761 Antimonio	Te 127.60 127.60 127.60 Telurio	I 126.9044 126.904 126.905 Yodo	Xe 131.293 131.293 131.294 Xenon						
Cs 132.9054 132.905 132.906 Cesio	Ba 137.327 137.327 137.327 Bario	La 174.9668 174.967 174.968 Lantano	Hf 178.49 178.49 178.49 Hafnio	Ta 180.9478 180.948 180.949 Tantalo	W 183.84 183.84 183.84 Wolframio	Re 186.207 186.207 186.207 Renio	Os 190.23 190.23 190.23 Osmio	Ir 192.217 192.217 192.218 Iridio	Pt 195.084 195.084 195.084 Platino	Au 196.9665 196.967 196.967 Oro	Hg 200.59 200.59 200.59 Mercurio	Tl 204.3833 204.383 204.384 Talio	Pb 207.2 207.2 207.2 Plomo	Bi 208.9804 208.980 208.981 Bismuto	Po (210) 210 210 Polonio	At (210) 210 210 Astatio	Rn (220) 220 220 Radon						
Fr (223) 223 223 Francio	Ra (226) 226 226 Radio	Lr (262) 262 262 Lantano	Rf (261) 261 261 Rutherfordio	Db (262) 262 262 Dubnio	Sg (266) 266 266 Seaborgio	Bh (264) 264 264 Bohrio	Hs (277) 277 277 Hassium	Mt (268) 268 268 Meitnerio	Ds (271) 271 271 Darmstadtio	Rg (272) 272 272 Roentgenio	Cn (285) 285 285 Copernicio	Nh (284) 284 284 Nihonio	Fl (289) 289 289 Flerovio	Mc (288) 288 288 Moscovio	Lv (292) 292 292 Livermorio	Ts (294) 294 294 Teneso	Og (294) 294 294 Oganesson						

55.845 **26**
762.5 **1.83**
Fe
Hierro
[Ar] 3d⁶ 4s²

masa atómica o número másico del isótopo más estable
 1.^o energía de ionización en kJ/mol
 símbolo químico
 nombre
 configuración electrónica

número atómico
 electronegatividad
 estados de oxidación más comunes están en negrita

- metales alcalinos
- metales alcalinotérreos
- otros metales
- metales de transición
- lantánidos
- actínidos
- metaloides
- no metales
- gases nobles
- elementos desconocidos
- masas de elementos radiactivos en paréntesis



Notas
 * 1 kJ/mol = 96.485 eV.
 * Todos los elementos tienen un estado de oxidación implícito cero.
 * Los estados de oxidación de los elementos 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117 y 118 son predicciones.
 * Las configuraciones electrónicas de los elementos 109, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117 y 118 son predicciones.

La 138.9054 138.905 138.905 Lantano	Ce 140.116 140.116 140.117 Cerio	Pr 140.9076 140.908 140.909 Praseodimio	Nd 144.242 144.242 144.242 Neodimio	(145) 145.0 145.0 Pm Prometio	Sm 150.36 150.36 150.37 Samario	Eu 151.964 151.964 151.965 Europio	Gd 157.25 157.25 157.25 Gadolinio	Tb 158.9253 158.925 158.926 Terbio	Dy 162.500 162.500 162.501 Disprobio	Ho 164.9303 164.930 164.931 Holmio	Er 167.259 167.259 167.260 Erbio	Tm 168.9342 168.934 168.935 Tulio	Yb 173.054 173.054 173.055 Yterbio
Ac (227) 227 227 Actinio	Th 232.0380 232.038 232.039 Torio	Pa 231.0368 231.037 231.038 Protactinio	U 238.0289 238.029 238.029 Uranio	(237) 237.0 237.0 Np Neptunio	(244) 244.0 244.0 Pu Plutonio	(243) 243.0 243.0 Am Americio	(247) 247.0 247.0 Cm Curcio	(247) 247.0 247.0 Bk Berkelio	(251) 251.0 251.0 Cf Californio	(252) 252.0 252.0 Es Einsteinio	(257) 257.0 257.0 Fm Fermio	(258) 258.0 258.0 Md Mendelevio	(259) 259.0 259.0 No Nobelio



Original file: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Periodic_table_large-es.svg

3.4. Sistemas cuánticos - moléculas en la atmósfera terrestre

- ▶ La atmósfera terrestre tiene condiciones propicias para congregarse a los átomos en moléculas, al buscar completar sus capas externas.
- ▶ Las moléculas más abundantes en la atmósfera están formadas por los elementos más abundantes, principalmente H, C, N, O.
- ▶ Moléculas relevantes en la atmósfera: N_2 , O_2 , O_3 , H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2O , OH ...
 - Las moléculas diatómicas tienen descripción más directa: H_2 , O_2 , N_2 , CO , OH ...
 - Un poco más complejas son las moléculas triatómicas lineales: CO_2 , N_2O , ...
 - Un poco más complejas son las moléculas triatómicas no-lineales: H_2O , O_3 , ...
 - Un poco más complejas las moléculas multi-atómicas (3D): CH_4 , NH_3 , ...
- ▶ La interacción de una molécula depende del momento dipolar, evaluado entre estados inicial y final, $i \rightarrow f$,

$$A_{if} = \frac{4\omega_{if}^3}{3\hbar c^3} \left| \langle f | \vec{d} | i \rangle \right|^2, \quad (63)$$

- Moléculas sin momento dipolar son inactivas o poco activas (\rightarrow cuadrupolo...).

3.4. Sistemas cuánticos - moléculas diatómicas

- ▶ Las moléculas diatómicas ilustran las características fundamentales de la estructura molecular, compuesta por tres componentes de manera jerárquica:

(i) **Estructura electrónica:** los electrones dan cohesión a la molécula. La escala electrónica está dictada por el radio de Bohr, $a = \hbar^2/me^2$,

$$E_{\text{el}} \sim e^2/a \sim 10 \text{ eV}.$$

(ii) **Estructura vibracional:** la distancia de equilibrio entre los núcleos determina el estado vibracional de la molécula,

$$I\omega^2 \sim Ma^2\omega^2 \sim e^2/a \Rightarrow \omega \sim (e^2/Ma^3)^{1/2} \Rightarrow E_{\text{vib}} = \hbar\omega \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} E_{\text{el}} \sim 0.1 \text{ eV}.$$

(iii) **Estructura rotacional:** la rotación de la molécula da lugar a sub-niveles energéticos dentro de la estructura vibracional,

$$E_{\text{rot}} \sim \hbar^2/I \sim \hbar^2/Ma^2 \sim \left(\frac{m}{M}\right) E_{\text{el}} \sim 0.001 \text{ eV}.$$

3.4. Moléculas diatómicas

- ▶ La molécula de H_2 está formada por dos núcleos A y B, separados por una distancia $R = |\vec{x}_A - \vec{x}_B|$, y dos electrones, 1 y 2.
- ▶ Otras moléculas diatómicas de interés (CO, OH, ...) tienen estructura similar.

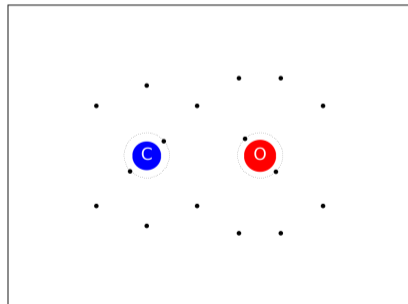
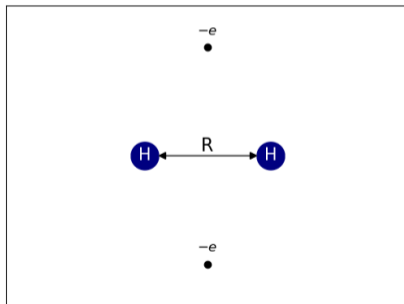


Figura 10: Esquema de moléculas de H_2 y CO.

3.4. Moléculas diatómicas - hidrógeno molecular H_2

► El Hamiltoniano del H_2 puede separarse en dos partes, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{AB} + \mathcal{H}_{el}$.

- Una componente que describe al núcleo de la molécula,

$$\mathcal{H}_{AB} = \frac{p_A^2}{2M_A} + \frac{p_B^2}{2M_B}, \quad (64)$$

considerando movimiento de centro de masa, rotación y vibraciones moleculares.

- Una componente que representa la configuración electrónica de la molécula, descrita por la energía cinética de los electrones y los términos electrostáticos,

$$\mathcal{H}_{el} = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{Z_A e^2}{r_{1A}} - \frac{Z_B e^2}{r_{1B}} - \frac{Z_A e^2}{r_{2A}} - \frac{Z_B e^2}{r_{2B}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (65)$$

siendo $r_{iA} = |\vec{x}_i - \vec{x}_A|$ la separación entre electrones y núcleos, $r_{12} = |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$ la distancia entre electrones, $R = |\vec{x}_A - \vec{x}_B|$ la separación de los núcleos.

3.4. Moléculas diatómicas - aproximación de Born-Oppenheimer

- ▶ La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en separar la función de onda en configuraciones nuclear y electrónica,

$$\varphi \approx \varphi_{el}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, R) \varphi_{AB}(\vec{x}_A, \vec{x}_B). \quad (66)$$

- ▶ La función (66) permite separar el problema en dos partes: la configuración del núcleo y la configuración electrónica,

$$\mathcal{H}\varphi = E\varphi \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \mathcal{H}_{AB} \varphi_{AB} + E_{el}(R) \varphi_{AB} = E_{nuc} \varphi_{AB}, \\ \mathcal{H}_{el} \varphi_{el} = E_{el}(R) \varphi_{el}. \end{cases} \quad (67)$$

- ▶ Ambas configuraciones se relacionan entre ellas y dependen de la distancia internuclear, R , que varía en escalas de tiempo largas comparadas con el movimiento de los electrones.

3.4. Moléculas diatómicas - configuración nuclear

- ▶ La **configuración nuclear** se separa en centro de masa y parte interna,

$$\varphi_{AB} = \varphi_{cm}(\vec{X}_{cm}) \varphi_{int}(\vec{R}) \quad \rightarrow \quad E_{nuc} = E_{cm} + E_{int}.$$

- El centro de masa se comporta como partícula libre.
- ▶ La estructura interna es análoga a un potencial central, con una parte rotacional y otra vibracional,

$$\left[\frac{p_A^2}{2M_A} + \frac{p_B^2}{2M_B} + E_{el}(R) \right] \varphi_{int} = E_{int} \varphi_{int} \Rightarrow \varphi_{int}(\vec{R}) = \frac{1}{R} Z_{int}(R) Y_j^m(\theta, \phi), \quad (68)$$

con $E_{int} = E_{rot} + E_{vib}$.

- ▶ La parte rotacional se describe como un rotor rígido, con armónicos esféricos, y niveles de energía correspondientes,

$$E_{rot}(j) = j(j+1) \frac{\hbar^2}{2MR^2}. \quad (69)$$

- ▶ La parte vibracional proveniente del desarrollo de $E_{el}(R)$ alrededor de un equilibrio.

3.4. Moléculas diatómicas - estados vibracionales

- ▶ La ecuación de Schrödinger para la función radial interna,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 Z}{dR^2} + E_{el}(R)Z(R) = E_{vib}Z(R), \quad (70)$$

con M masa reducida de $\{A,B\}$. El potencial se desarrolla alrededor de un mínimo,

$$E_{el}(R) = E_{el}(R_0) + \frac{1}{2}M\omega_0^2(R - R_0)^2 + \dots \quad (71)$$

para obtener una ecuación de oscilador armónico,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 Z(\rho)}{d\rho^2} + \frac{1}{2}M\omega_0^2\rho^2 Z(\rho) = E_{vib}Z(\rho). \quad (72)$$

donde $\rho = R - R_0$, $M\omega_0^2 = (d^2 E_{el}/dR^2)_0$.

- ▶ La configuración de energía del núcleo queda como,

$$E_{int} = E_{rot}(j) + E_{vib}(v) + E_{el}(R_0) \quad \text{con} \quad E_{vib}(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (73)$$

5.3.5. Moléculas diatómicas - estructura nuclear: recapitulación

- ▶ La estructura de la molécula se separa en una parte electrónica y una parte nuclear gracias a la aproximación de Born - Oppenheimer.
- ▶ La parte nuclear se separa en traslacional, correspondiente al centro de masa como partícula libre, e interna, $E_{nuc} = E_{cm} + E_{int}$.
- ▶ La parte nuclear interna es vibracional y rotacional, $E_{int} = E_{vib} + E_{rot}$.
 - La estructura rotacional está dada por los armónicos esféricos con niveles de energía de la forma $E_{rot}(j) = j(j+1)(\hbar^2/2MR_0)$.
 - La estructura vibracional surge al considerar oscilaciones armónicas alrededor de un estado de equilibrio de la estructura electrónica, con $E_{vib}(v) = (v + 1/2)\hbar\omega_0$.
- ▶ Las estructuras vibracional y rotacional de la molécula dependen finalmente de los parámetros R_0 y d^2E_{el}/dR_0^2 , determinados por la estructura electrónica, $E_{el}(R)$.

3.4. Moléculas diatómicas - estructura electrónica (H_2)

- ▶ Incluso bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, la estructura electrónica de una molécula diatómica no tiene solución analítica.
- ▶ Un caso tratable es el hidrógeno molecular, con $\varphi_{el} = \varphi_{el}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, R)$ en (64,67).
- ▶ Se normaliza la ecuación al radio de Bohr y se propone,

$$\varphi_{el} = c_1 u(r_{1A})u(r_{2B}) + c_2 u(r_{1B})u(r_{2A}), \quad (74)$$

con $u(r) = \pi^{-1/2}e^{-r}$ estado base del H (1s) y coeficientes $\{c_1, c_2\}$ a determinar.

- ▶ Dos soluciones: $c_1 = 1/\sqrt{2}$, $c_2 = \pm 1/\sqrt{2} \Rightarrow$ simétrica o antisimétrica, que representan en dos átomos H ($-e^2/a_0$), más una energía de enlace, E_{mol}^\pm (fig. 11),

$$E_{el}^\pm(R) = -\left(\frac{e^2}{a_0}\right) + E_{mol}^\pm = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \left\{ -1 + 2 \left(\frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm \Delta} \right) - \frac{1}{R} \right\}, \quad (75)$$

con α , β y Δ funciones de R :

$$\alpha = e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right), \quad \beta = \frac{\Delta}{R} - e^{-R} (1 + R), \quad \Delta = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right).$$

3.4. Moléculas diatómicas

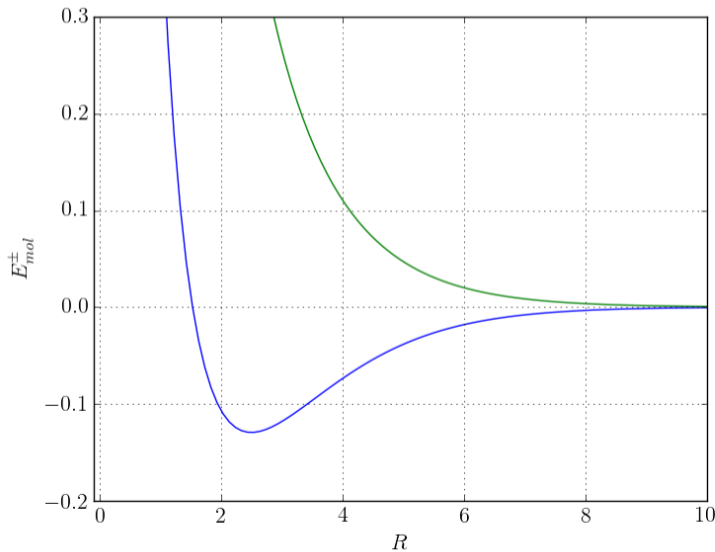


Figura 11: Energía de enlace en el modelo de la molécula H_2 . Las dos curvas corresponden a E_{mol}^{\pm} , una de ellas representando un sistema no ligado, el otro un enlace molecular con equilibrio en $R \simeq \dots a_0$. (Gráfica pendiente de revisión...)

3.4. Sistemas cuánticos - moléculas diatómicas

- ▶ Los niveles de energía quedan estructurados en bandas de niveles rotacionales alrededor de niveles vibracionales; y grupos de bandas vibra-rotacionales alrededor de niveles electrónicos.
- ▶ En la atmósfera las bandas se entremezclan mas por el efecto de ensanchamiento por presión.

Nivel / banda	energía		λ	$\bar{\nu}$
Electrónico	$E_{el} \sim e^2/a$	10 eV	100 nm	10^5 cm^{-1}
Vibracional	$(m/M)^{1/2} E_{el}$	0.1 eV	$10 \mu\text{m}$	10^3 cm^{-1}
Rotacional	$(m/M) E_{el}$	0.001 eV	1 mm	10 cm^{-1}

Cuadro 4: Estructura energética de una molécula diatómica. A temperatura ambiente ($kT \simeq 0.025 \text{ eV}$), las estructuras electrónicas tienden a estar en el nivel base, mientras que las rotacionales ocupan varios niveles y las vibracionales son activas. Los niveles vibracional ensanchados por los rotacionales pueden dar lugar a bandas roto-vibracionales.

3.4. Sistemas cuánticos - niveles energéticos en moléculas

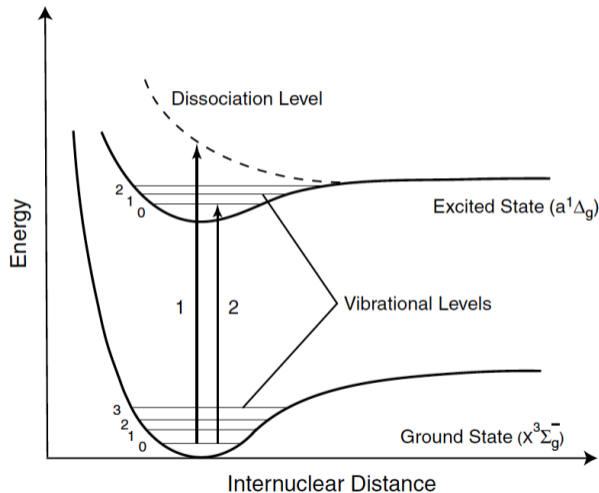


Figure 3.4 Illustrative potential energy curves for two electronic states of a diatomic molecule. The horizontal lines in the potential well represent vibrational energy levels.

Figura 12: La estructura electrónica de la molécula define un equilibrio, alrededor del cual se presentan vibraciones. Los niveles vibracionales se subdividen en niveles rotacionales, formando una estructura **roto-vibracional** (fig. 3.4 de Liou).

3.4. Sistemas cuánticos - moléculas diatómicas

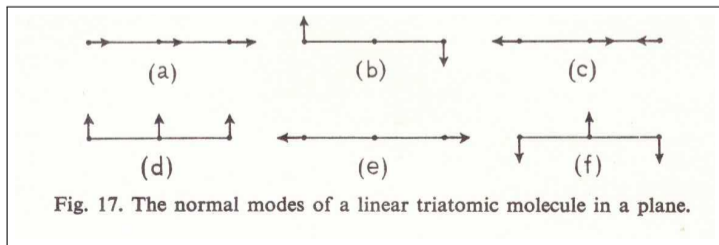
- ▶ **Moléculas diatómicas homonucleares:** N_2 ($N\equiv N$), O_2 ($O=O$); trazas de H_2 . . .
 - tienen un sólo modo vibracional, por estado electrónico:
 2330 cm^{-1} para N_2 , 1556 cm^{-1} para O_2 - estados base.⁸.
 - Carecen de momento dipolar \rightarrow no son interactivas en la banda térmica.
 - Absorben radiación UV y visible en la alta atmósfera.
 - Su foto-ionización y disociación UV promueve la actividad química @ estratosfera.
- ▶ **Moléculas diatómicas heteronucleares:** CO, OH.
 - un modo vibracional por estado electrónico (2143 cm^{-1} CO; 3570 cm^{-1} OH; en el estado base).
 - ambas tienen momento dipolar importante⁹: 0.112 Debye CO; 1.668 Debye OH.
 - son poco abundantes pero químicamente activos.

⁸cccbdb.nist.gov

⁹1Debye = 10^{-18} statC cm $\simeq 3.336 \times 10^{-30}$ C m $\simeq 0.393\,430\, e\, a_0$.

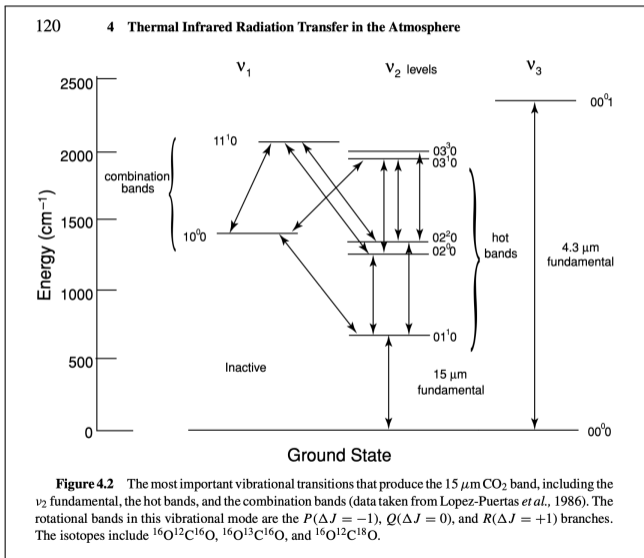
3.4. Sistemas cuánticos - moléculas triatómicas lineales: el CO₂

- ▶ **Moléculas triatómicas lineales:** como CO₂ (O=C=O, 1.16Å), tienen seis modos normales de oscilación, tres de ellos vibracionales: (c), (e) y (f) en la figura.
 - modo simétrico (e; 1388 cm⁻¹) inactivo. Los modos antisimétrico (c) y de flexión¹⁰ (f) inducen momento dipolar y son activos; bandas en 2349 cm⁻¹, 667 cm⁻¹.
 - contribuyen también isótopos (¹³C, ¹⁷O, ¹⁸O) en bandas cercanas.



¹⁰bending.

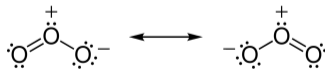
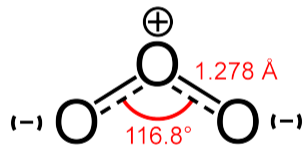
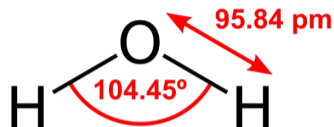
3.4. Sistemas cuánticos - moléculas triatómicas lineales: el CO₂



Niveles de energía relacionados con las bandas vibracionales del CO₂, en 2350 y 667 cm^{-1} (4.3, 15 μm). Nótese la participación del modo inactivo a 1388 cm^{-1} .

3.4. Sistemas cuánticos - moléculas triatómicas no lineales

- ▶ **Moléculas triatómicas no lineales:** H_2O , O_3 .
 - con momento dipolar intrínseco (1.85 D, 0.53 D).
 - modos vibracionales del H_2O : flexión (bending) 1595 cm^{-1} , con armónico a 3161 cm^{-1} ; dos bandas centradas en 3657 , 3756 cm^{-1} , y combinaciones de los distintos modos; también participan activamente los isótopos ^2D , ^{18}O , junto con los modos rotacionales en tres ejes ($B = 14.5\text{ cm}^{-1}$).
 - modos vibracionales de O_3 : 705 , 1042 , 1110 cm^{-1} , con contribuciones del isótopo ^{18}O .



3.4. Sistemas cuánticos - moléculas triatómicas no lineales

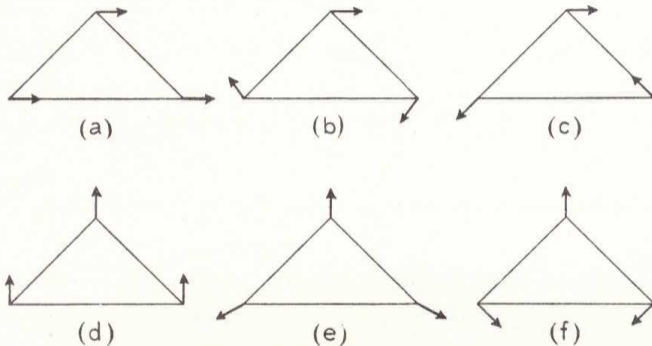


Fig. 16. The normal modes of a non-linear triatomic molecule in a plane;

(a), (b), and (c) correspond to group (3.317 i);

(d), (e), and (f) correspond to group (3.317 ii).

3.4. Sistemas cuánticos - moléculas complejas

- ▶ Metano (CH_4), amoniaco (NH_3)... :
estructura 3D (tetraedro, pirámide). Modos vibracionales activos del CH_4 a 3020 y 1306 cm^{-1} - relevante para el efecto invernadero.
- ▶ Clorofluorocarbonos (CFCs) y estructuradas... modos torsionales...

3.4. Sistemas cuánticos - moléculas y radiación

- ▶ **Moléculas diatómicas homonucleares (N_2 , O_2 , ...)**
 - tienen un sólo modo vibracional, carecen de momento dipolar, poco interactivas en el IR térmico.
 - niveles electrónicos interaccionan con radiación UV y visible en la alta atmósfera. UV foto-ioniza y disocia, en particular O_3 (\rightarrow química de la estratósfera).
- ▶ **Moléculas triatómicas lineales (CO_2 , N_2O)**
 - tres modos vibracionales, carecen de momento dipolar intrínseco, pero tienen momento dipolar inducido.
- ▶ **Moléculas triatómicas no lineales (H_2O , O_3)**
 - tres modos fundamentales de vibración y momento dipolar intrínseco.
- ▶ **Moléculas 3D (metano CH_4 , amoniacó NH_3)**
 - simetría semi-esférica (tetraedro), cuatro modos vibracionales, sin dipolo permanente, pero sí inducido.

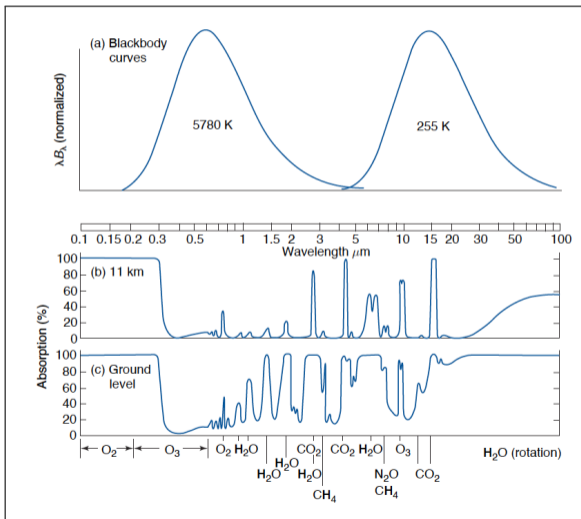
3.4. Sistemas cuánticos - moléculas de la atmósfera

Molécula	Dimensión $D(\text{Å})$	Estructura
N_2	($\text{N}\equiv\text{N}$)	1.098 triple enlace $\text{N}\equiv\text{N}$
O_2	($\text{O}=\text{O}$)	1.21 doble covalente
H_2	($\text{H}-\text{H}$)	0.74
CO_2	($\text{O}=\text{C}=\text{O}$)	1.15 Ligaduras lineales tipo π
N_2O	($\text{N}\equiv\text{N}$)	1.126 Lineal
	($\text{N}=\text{O}$)	1.186 $\text{N}\equiv\text{N}-\text{O} \leftrightarrow \text{N}=\text{N}=\text{O}$
H_2O	($\text{H}-\text{O}$)	0.96 Ángulo 104.5° .
O_3	($\text{O}=\text{O}-\text{O}$)	1.278 Ángulo 116.8° .
CH_4	($\text{H}-\text{C}$)	1.087 Ángulo 109.5° .
NH_3	($\text{N}-\text{H}$)	1.02 Ángulo 106.75° .

Sitios en Internet para la descripción de moléculas:

1. Estructura molecular: webbook.nist.gov, ccpdb.nist.gov
2. hitran.org: información espectroscópica. Requiere cuenta.

3.5 & 3.6. Radiación en la atmósfera terrestre



- ▶ La radiación solar cubre el UV, visible e infrarrojo cercano: 0.1 a $3 \mu\text{m}$ (3300 a $100,000 \text{ cm}^{-1}$), .
- El máximo está en el visible, sobre $0.5 \mu\text{m} \Rightarrow T = 5,780 \text{ K}$.
- ▶ El UV es absorbido en la alta atmósfera (O_2 , O_3); el IR es parcialmente absorbido en la tropósfera (H_2O , CO_2).
- ▶ La radiación solar es dispersada por moléculas y partículas pequeñas.

3.5. Radiación solar - luz ultravioleta incidente

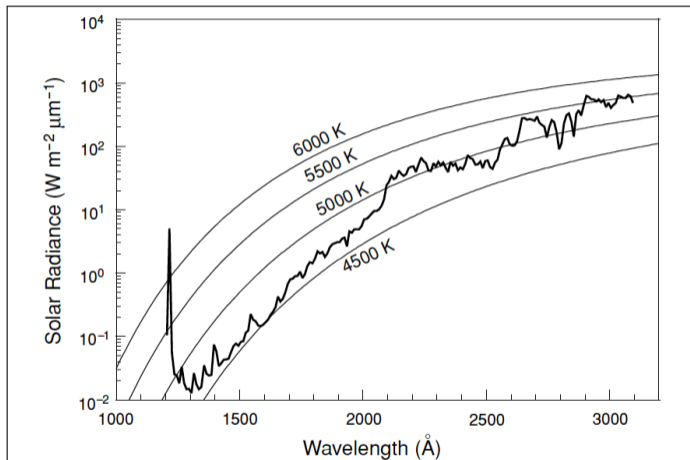


Figure 2.10 Observed irradiance outside the earth's atmosphere in the ultraviolet region (data taken from Brasseur and Simon, 1981) and comparison with the Planck curves for temperatures ranging from 4500 K to 6000 K.

Espectro del Sol en el ultravioleta fuera de la atmósfera terrestre. Se muestran curvas de cuerpo negro como referencia. Radiación solar con $\lambda \lesssim 300 \text{ nm}$ es absorbida en la atmósfera alta. Se puede apreciar la línea Ly α a 1216 \AA .

3.5. Radiación atmosférica - atmósfera plano-paralela

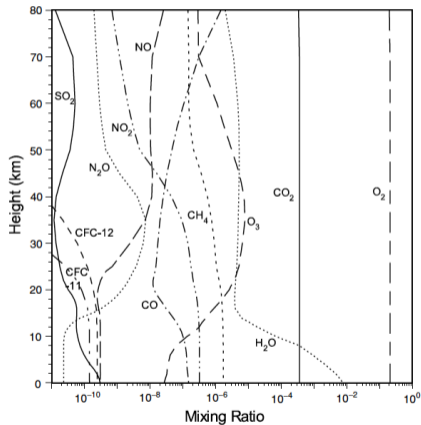


Figure 3.2 Representative vertical profiles of mixing ratios of selected species for midlatitude conditions.

- ▶ La profundidad óptica está dada por

$$\tau_\nu(z) = \int_z^\infty \alpha_\nu dz', \quad \alpha_\nu = \rho(z) \kappa_\nu,$$

con la opacidad función de abundancias (r) y opacidades de cada constituyente,

$$\kappa_\nu = \sum_i r_i \kappa_\nu^{(i)}.$$

- ▶ En atmósfera isotérmica, r cte,

$$\tau_\nu(z) = \int_z^\infty r \kappa_\nu \rho(z') dz' \simeq \tau_\nu(0) e^{-z/H}.$$

con $\tau_\nu(0) = \tau_\nu(z = 0)$.

3.5. Radiación solar - absorción en la atmósfera, ley de Beer

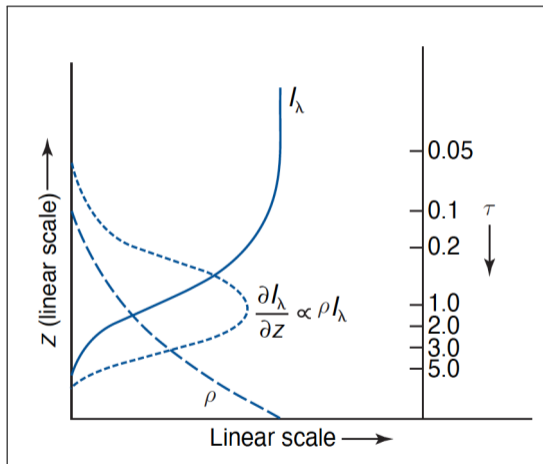


Fig. 4.23 W&H.

- ▶ La radiación incidente se atenúa de manera exponencial, con dependencia en el ángulo de incidencia,

$$I_\lambda \propto \exp(-\tau_\lambda/\mu).$$

- ▶ El máximo depósito de energía se da cuando $\partial I_\lambda / \partial z$ es máximo,

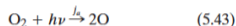
$$\Rightarrow \tau_\lambda / \mu = 1.$$

- Esta relación define la *capa (layer) de Chapman*.

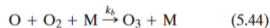
3.5. Radiación solar - oxígeno, ozono, ciclo de Chapman

b. Chapman's theory

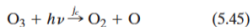
In 1930 Chapman³⁰ proposed a simple chemical scheme for maintaining steady-state concentrations of O_3 in an "oxygen-only" (i.e., O, O_2 , and O_3) stratosphere. The reactions were the dissociation of O_2 by solar UV radiation (at $\lambda < 0.242 \mu\text{m}$)



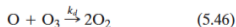
the reaction of atomic oxygen and molecular oxygen to form O_3



(where M represents N_2 and O_2), the photodissociation of O_3 (which occurs for $\lambda < 0.366 \mu\text{m}$)



and the combination of atomic oxygen and O_3 to form O_2



Reactions (5.43)–(5.46) are called the *Chapman reactions*. The rate coefficients (f 's and k 's) are temperature dependent.

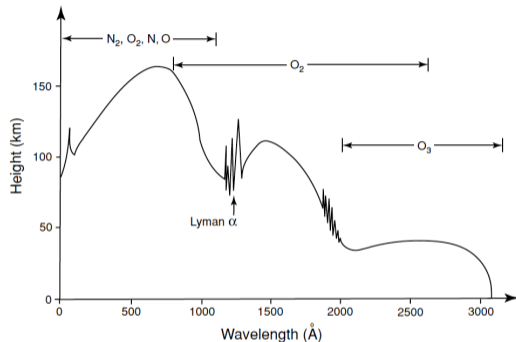


Figure 3.7 Depth of penetration of solar UV radiation in the earth's atmosphere for $\mu_0 = 1$ and an averaged ozone profile. The line indicates the height where the optical depth is equal to 1 (data taken from Herzberg, 1965).

Figura 14: Altura de penetración de radiación UV solar, $\tau = 1$, $\mu = 1$, bajo niveles promedio de O_3 (Liou).

3.5. Radiación solar - absorción UV

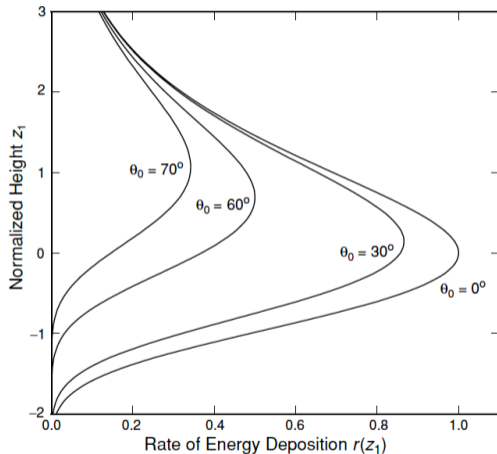


Figure 3.6 Normalized rate of energy deposition as a function of normalized height for a number of solar zenith angles (see text for the definition of r and z_1).

Depósito de energía en función de la altura de penetración y el ángulo de incidencia (θ). La variable del eje vertical es,

$$z_1 = (z - z_0)/H,$$

con H espesor de la atmósfera, y la horizontal,

$$r(z_1) = \exp\left(1 - z_1 - \frac{e^{-z_1}}{\mu}\right).$$

(Fig. 3.6 Liou).

3.5. Radiación solar - absorción luz solar

Rango λ (Å)	Proceso	Ubicación
1000-1750	O ₂ continuo Schumann-Runge	Termósfera
	O ₂ línea Ly α 1216Å	Mesósfera
1750-2000	O ₂ bandas Schumann-Runge	Mesósfera
2000-2420	O ₂ continuo de Herzberg; O ₃ banda Hartley	Estratósfera
2420-3100	O ₃ banda Hartley; formación de O(¹ D)	Estratósfera
3100-4000	O ₃ banda Huggins; formación de O(³ P)	Estratósfera / tropósfera
4000-8500	O ₃ bandas de Chappuis	Tropósfera

Cuadro 5: Regiones y procesos de absorción de radiación solar (Tabla 3.2 Liou).

3.5. Radiación solar - absorción de luz visible, IR cercano

- ▶ Existen varias bandas de absorción de radiación visible e IR cercano ($\lambda \lesssim 3 \mu\text{m}$).
- ▶ Las más importantes para el calentamiento atmosférico son las que coinciden con el máximo flujo solar.
 - **O₂**: bandas de absorción en λ 0.628, 0.688, 0.762 μm .
 - **O₃**: bandas de absorción débiles entre 0.44 y 1.18 μm - *Chappuis bands*.
 - **H₂O**: bandas vibracionales, con combinaciones de modos de vibración, en 0.94, 1.1, 1.38, 1.87, 2.66+2.74, 3.2 μm .
Absorción débil en 0.72, 0.82 μm , donde el flujo solar es importante.
 - **CO₂**: bandas combinadas débiles en 1.4, 1.6, 2.0, 2.7 μm . La banda fundamental a 4.3 μm no contribuye significativamente.
 - otras moléculas traza (N₂O, CO, CH₄) contribuyen en menor grado a la absorción de luz solar visible e infrarroja.

3.5. Radiación solar - absorción UV

74

3 Absorption and Scattering of Solar Radiation in the Atmosphere

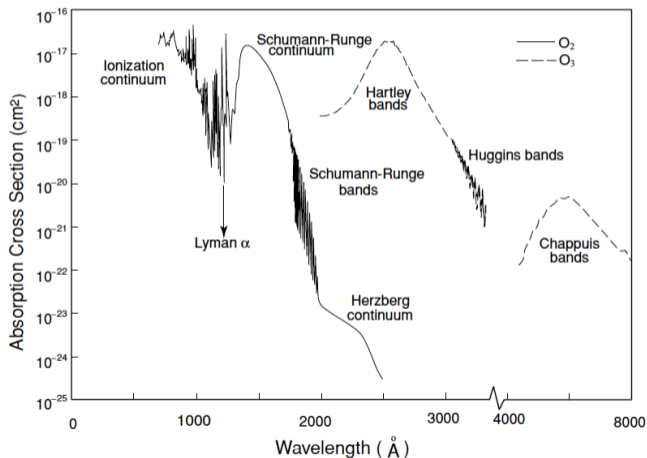


Figure 3.5 Absorption cross section of ozone and molecular oxygen in the ultraviolet spectral region. Data taken from Brasseur and Solomon (1986), Vigroux (1953), and Griggs (1968).

3.5. Radiación solar - absorción y dispersión de luz solar

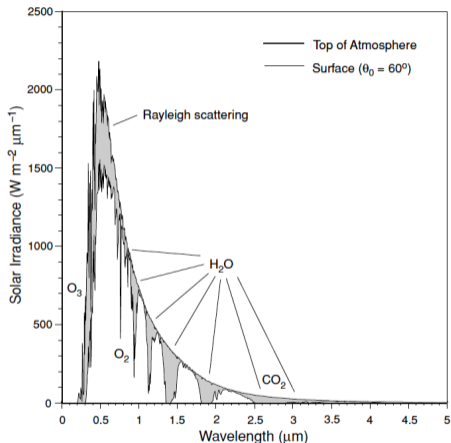


Figure 3.9 Solar irradiance curve for a 50 cm⁻¹ spectral interval at the top of the atmosphere (see Fig. 2.9) and at the surface for a solar zenith angle of 60° in an atmosphere without aerosols or clouds. Absorption and scattering regions are indicated. See also Table 3.3 for the absorption of N₂O, CH₄, CO, and NO_x.

- ▶ La radiación UV (0.1-0.3 μm) es absorbida en la atmósfera alta por O₂, O₃.
- ▶ La radiación visible (0.3-0.9 μm) es absorbida principalmente en bandas de O₂.
- ▶ La radiación IR (0.9-3 μm) es absorbida principalmente por H₂O y CO₂.
- ▶ La luz visible sufre también **dispersión**:
 - a través de los procesos de dispersión de Rayleigh y de Mie, diferenciadas por el parámetro $x = 2\pi r/\lambda$, con r radio de la partícula dispersora.

3.5. Radiación atmosférica - dispersión Rayleigh & Mie

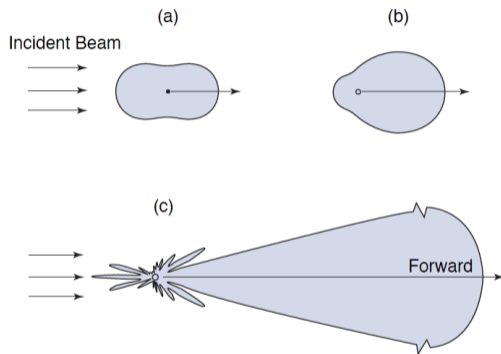
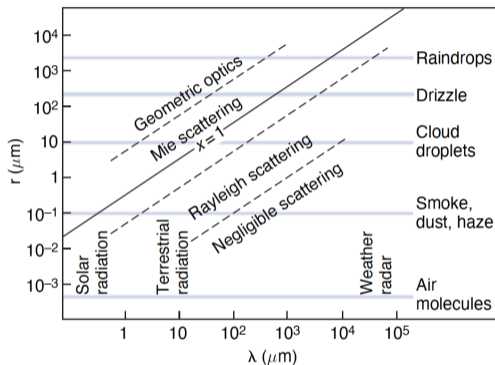


Figura 15: *Izquierda:* regímenes de dispersión de Rayleigh y Mie, dependientes de $x = 2\pi r/\lambda$. *Derecha:* distribución angular de dispersión de un haz de luz con $\lambda = 0.5 \mu\text{m}$ por partículas esféricas con radios (a) $10^{-4} \mu\text{m}$, (b) $0.1 \mu\text{m}$; (c) $1 \mu\text{m}$. La dispersión en (c) es más marcada de lo que se muestra. Figuras 4.11, 4.12 W&H.

3.5. Radiación solar - dispersión de Rayleigh

- ▶ Una onda electromagnética se describe con los campos,

$$\vec{E}_0(\vec{r}, t) = E_0 \hat{e}_0 \exp \left\{ i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right\}, \quad \vec{B}_0(\vec{r}, t) = B_0 \hat{b}_0 \exp \left\{ i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right\}, \quad (81)$$

con \hat{e}_0, \hat{b}_0 vectores de polarización, ortogonales a la propagación, \vec{k} . El flujo de energía del campo es

$$\vec{S}_0 = (\varepsilon/\mu)^{1/2} |E_0|^2 \hat{k}_0. \quad (82)$$

- ▶ El campo eléctrico induce un momento dipolar eléctrico sobre una molécula de polarizabilidad γ_{mol} ,

$$\vec{d} = \gamma_{mol} \varepsilon_0 \vec{E}_0.$$

con ε_0 permeabilidad del vacío.

- ▶ La molécula radía como un dipolo eléctrico, a la misma frecuencia que la onda incidente. . .

3.5. Radiación solar - dispersión de Rayleigh

- ▶ La molécula radía como un dipolo eléctrico, a la misma frecuencia que la onda incidente,

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{1}{32\pi^2} \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \frac{\omega^4}{c^2} |\vec{d}|^2 \sin^2 \theta, \quad (83)$$

con θ ángulo entre \vec{d} (paralelo a \hat{e}_0) y el observador.

- ▶ La relación entre potencia radiada y flujo incidente (\vec{S}_0) está dada por la sección eficaz diferencial,

$$\frac{dP}{d\Omega} = \langle \vec{S}_0 \rangle \frac{d\sigma}{d\Omega},$$

de donde

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{16\pi^2 c^2} |\gamma_{mol}|^2 \left(1 - |\hat{e}_0 \cdot \hat{k}|^2 \right) \Rightarrow \sigma_\omega = \frac{\omega^4}{12\pi c^2} |\gamma_{mol}|^2. \quad (84)$$

- ▶ Para un conjunto de dispersores se debe hacer la suma incoherente de los campos de cada uno¹¹.

¹¹Como se describe en Jackson §10.

3.5. Radiación solar - dispersión de Rayleigh

- ▶ La constante dieléctrica para un gas con N moléculas de polarizabilidad γ_{mol} por unidad de volumen,

$$\epsilon_r(\omega) \simeq 1 + N\gamma_{mol}.$$

- ▶ Se obtiene la expresión de Rayleigh (1871),

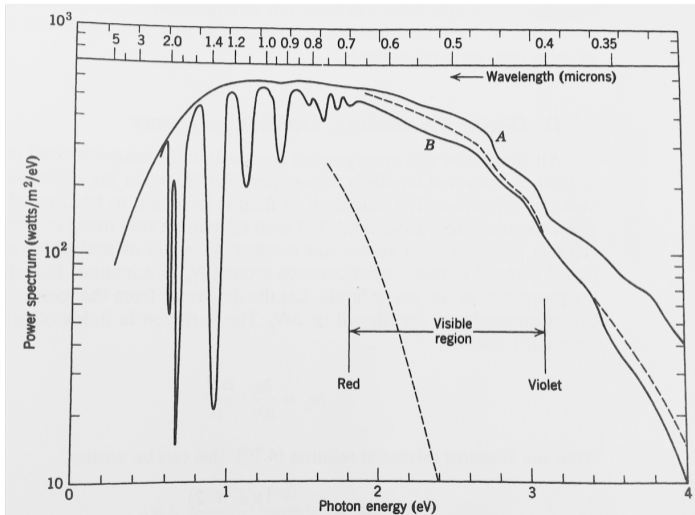
$$\alpha_\lambda = N\sigma_\lambda \simeq \frac{64\pi^3}{3N} \frac{|n-1|^2}{\lambda^4},$$

con el índice de refracción del aire, $n = (\epsilon/\epsilon_0)^{1/2} \simeq 1 + 2.78 \times 10^{-4}$,

Color	λ	$\ell_\lambda = 1/\alpha_\lambda$	$e^{-s_{\min}/\ell_\lambda}$	$e^{-s_{\max}/\ell_\lambda}$
Rojo	650 nm	188 km	0.96	0.21
Verde	520 nm	77 km	0.90	0.024
Azul	410 nm	30 km	0.76	6.5×10^{-5}

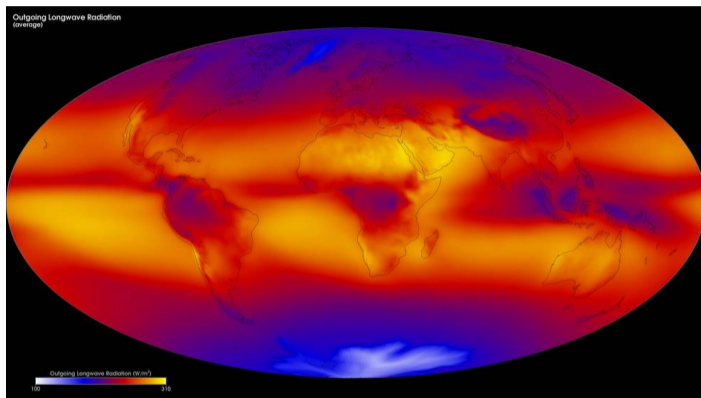
Cuadro 6: Dispersión de luz solar en tres longitudes de onda. La atenuación mínima corresponde al cenit; la máxima al amanecer y anochecer. De “Classical electrodynamics”, Jackson.

3.5. Radiación solar - dispersión Rayleigh



Radiación solar fuera de la atmósfera (A), y al nivel del mar (B). Las líneas discontinuas representan el espectro estimado al cenit (superior) y en la puesta o salida de Sol (inferior) considerando únicamente dispersión de Rayleigh (sin absorción). Fig. 10.4 Jackson.

3.6. Radiación térmica en la atmósfera



- ▶ La emisión térmica atmosférica ocurre en el infrarrojo intermedio, para λ de 5 a 70 μm $\Leftrightarrow 140 \lesssim \bar{\nu} \lesssim 2000 \text{ cm}^{-1}$.
- ▶ Radiación solar entre 0.3 y 3 μm absorbida, procesada y re-emitida en el infrarrojo por moléculas como H_2O , CO_2 y CH_4 .

3.6. Radiación térmica en la atmósfera - transferencia

- ▶ La ecuación de transferencia (plano-paralela, emisión térmica, sin dispersión),

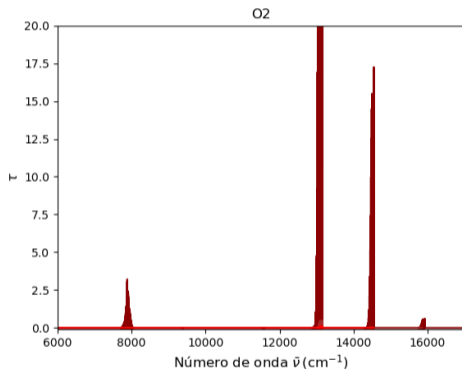
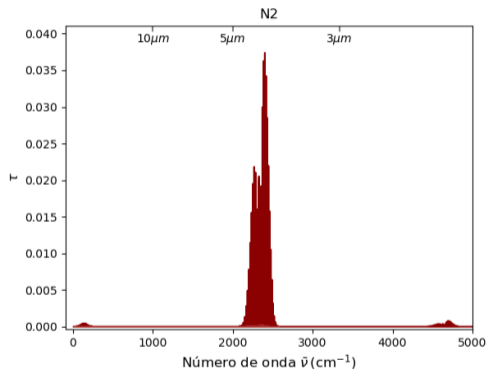
$$\mu \frac{\partial I_\nu}{\partial \tau_\nu} = -I_\nu + B_\nu[T(\tau_\nu)], \quad (85)$$

tiene solución formal,

$$I_\nu(\tau_\nu, \mu) = I_\nu(0, \mu) e^{-\tau_\nu/\mu} + \frac{1}{\mu} \int_0^{\tau_\nu} B_\nu[T(\tau'_\nu)] e^{-(\tau_\nu - \tau'_\nu)/\mu} d\tau'_\nu. \quad (86)$$

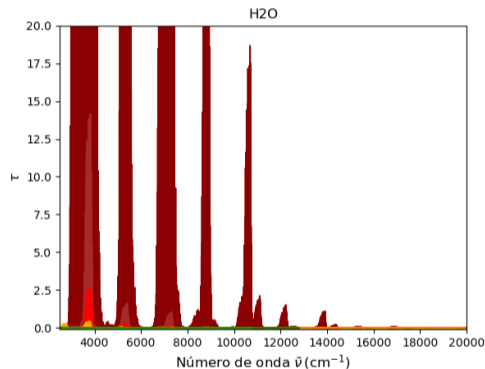
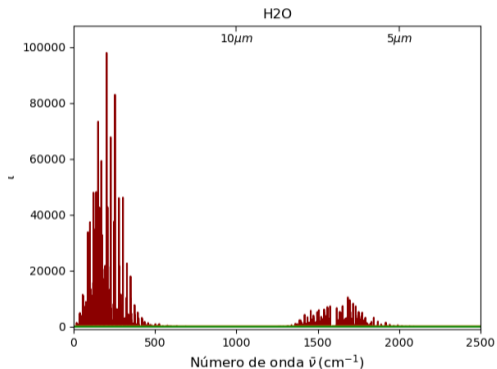
- ▶ El término de la izquierda representa la absorción de radiación solar; el término de la derecha es la emisión térmica de las distintas capas de la atmósfera.
- ▶ La absorción de radiación solar se traduce en calentamiento atmosférica y en la superficie (tierra, mar; capa límite).
- ▶ La emisión térmica da lugar a enfriamiento, tendiendo al balance global con el calentamiento solar. Es importante a partir de $\tau_\nu \gtrsim 1$.

Opacidades en el infrarrojo - nitrógeno y oxígeno



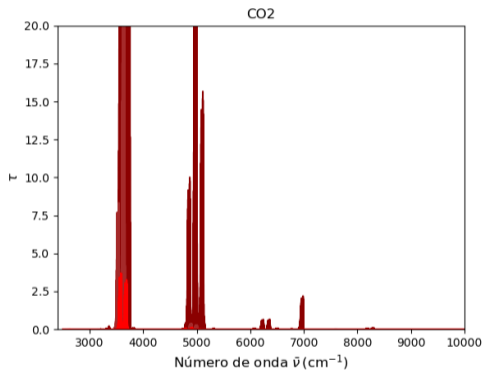
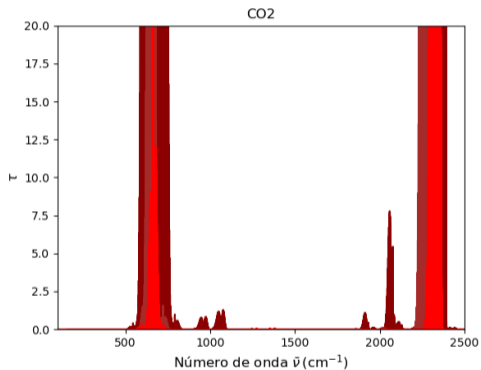
Opacidades N₂ y O₂. Las bandas relevantes son la solar (3300-100,000 cm⁻¹) y térmica (150-2000 cm⁻¹). El oxígeno es activo a 1.2 μm y entre 0.6-0.8 μm.

Opacidades en el infrarrojo - agua



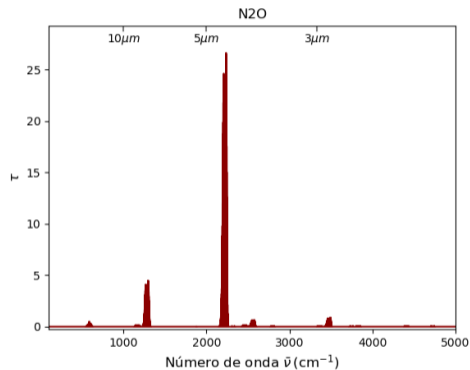
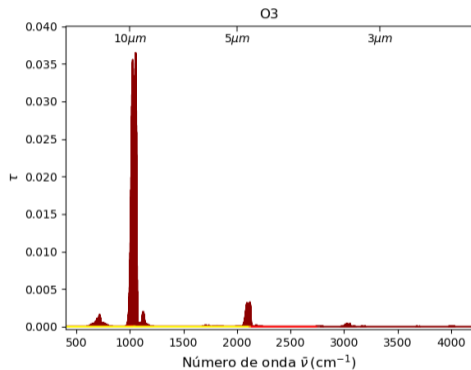
Bandas del agua: mayormente activo sobre 6 μm (izquierda), entre 3.0 y 1.0 μm .

Opacidades en el infrarrojo - dióxido de carbono

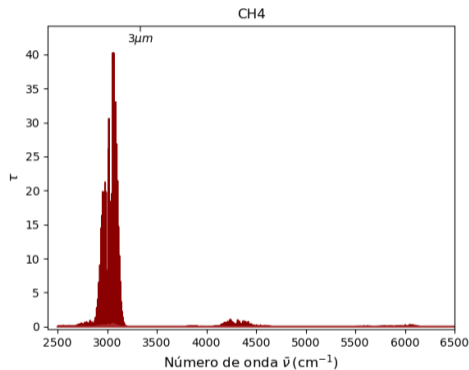
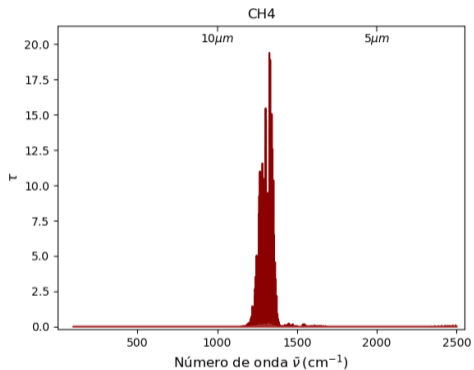


Bandas del CO₂, mayormente activo a 6, 4, 3 y 2 μm .

Opacidades en el infrarrojo - ozono y óxido nitroso



Opacidades en el infrarrojo - metano



3.6. Radiación térmica atmosférica - calentamiento

- ▶ La ecuación de transferencia (86) se resuelve para distintas condiciones atmosféricas de forma numérica (línea por línea) o con métodos aproximados, considerando el perfil atmosférico.
- ▶ Se puede estudiar el calentamiento atmosférico a través del flujo radiativo,

$$\frac{dh}{dt} = \rho c_p \frac{dT}{dt} = -\frac{dF}{dz} \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho c_p} \frac{dF}{dz}, \quad (87)$$

con $F = F^+ - F^-$ el flujo radiativo neto.

- ▶ La contribución de cada molécula se estima en el intervalo de frecuencia relevante,

$$\frac{dT}{dt} = \sum_{\nu} \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\nu}, \quad \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\nu} = -\frac{1}{\rho c_p} \frac{dF_{\nu}}{dz} = \frac{2\pi}{c_p} \int_{-1}^{+1} r \kappa_{\nu} (I_{\nu} - B_{\nu}) d\mu,$$

- ▶ Que puede aproximarse para un ángulo medio, $\bar{\mu} = 0.66$,

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{\nu} = -\frac{2\pi}{c_p} \int_0^1 \kappa_{\nu} r B_{\nu}(z) e^{\tau_{\nu}/\mu} d\mu = -\frac{\pi}{c_p} \kappa_{\nu} r B_{\nu}(z) \frac{e^{\tau_{\nu}/\bar{\mu}}}{\bar{\mu}}$$

3.6. Radiación térmica atmosférica - calentamiento solar

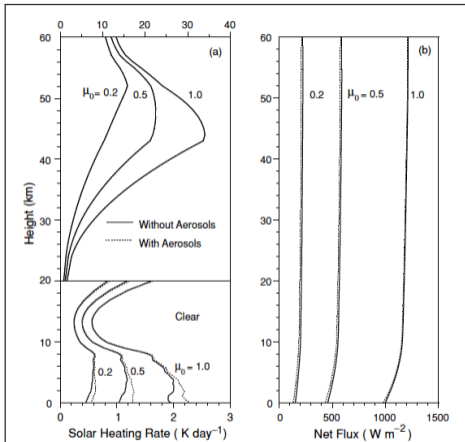


Figure 3.18 Solar heating rates and net fluxes as functions of height with and without the contribution of aerosols for a number of cosines of solar zenith angles. The solar heating rates are instantaneous values and are separated in two regions to highlight the contributions from water vapor and ozone in the troposphere and stratosphere, respectively. A typical background aerosol profile with a visible optical depth of 0.15 is used to illustrate the effect of aerosols on the solar flux and heating rate. These results and those presented in Fig. 3.19 are computed from a line-by-line equivalent radiative transfer model that includes the contributions of gaseous absorption, multiple scattering, and the absorption of aerosol and cloud particles (Liou *et al.*, 1998).

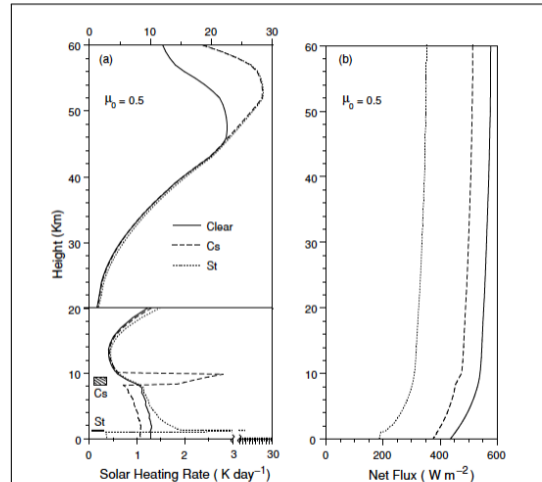


Figure 3.19 Comparison of (a) solar heating rates and (b) net fluxes in clear, cirrus (Cs), and stratus (St) cloudy conditions for a μ_0 of 0.5. The positions of these clouds are indicated in the diagram. The optical depths for Cs and St are 0.7 and 10, respectively, while the mean particle sizes are 42 and 8 μm , respectively.

3.6. Radiación térmica atmosférica - enfriamiento radiativo

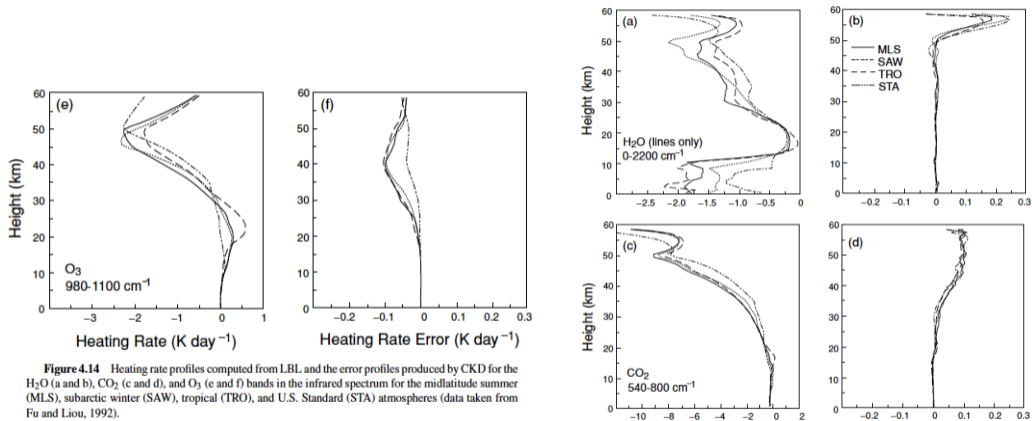
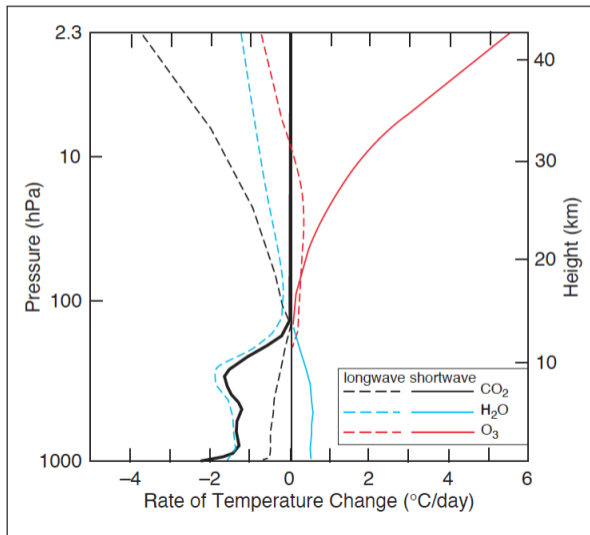


Figure 4.14 Heating rate profiles computed from LBL and the error profiles produced by CKD for the H₂O (a and b), CO₂ (c and d), and O₃ (e and f) bands in the infrared spectrum for the midlatitude summer (MLS), subarctic winter (SAW), tropical (TRO), and U.S. Standard (STA) atmospheres (data taken from Fu and Liou, 1992).

Tasas de enfriamiento por O₃. CO₂ y H₂O. Liou fig. 4.14.

3.6. Radiación térmica atmosférica - enfriamiento, calentamiento



Perfiles de cambio de temperatura por absorción de radiación solar (línea sólida) y emisión térmica (línea cortada) por vapor de agua, dióxido de carbono y ozono. La línea negra sólida representa el efecto combinado de los tres gases. Figura 4.29 W&H.

Radiación térmica atmosférica

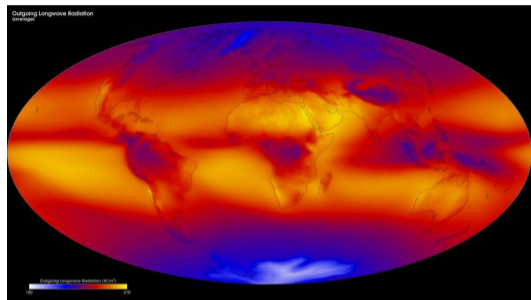
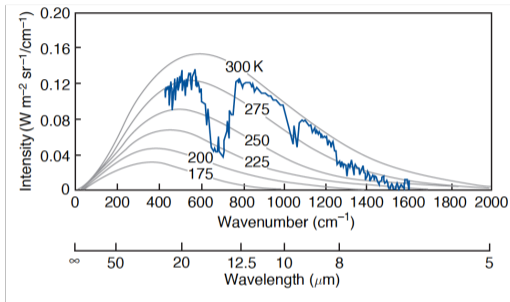


Figura 16: Intensidad de radiación monocromática terrestre, medida desde el espacio y comparada con espectros de cuerpo negro de referencia. Temperatura de brillo de la radiación monocromática terrestre, ubicando regiones de emisión.

3.6. Radiación térmica atmosférica - espectro

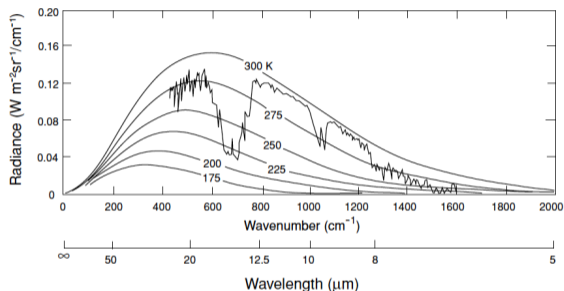


Figure 4.1 Theoretical Planck radiance curves for a number of the earth's atmospheric temperatures as a function of wavenumber and wavelength. Also shown is a thermal infrared emission spectrum observed from the Nimbus 4 satellite based on an infrared interferometer spectrometer.

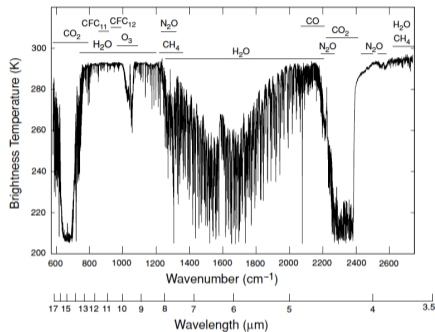
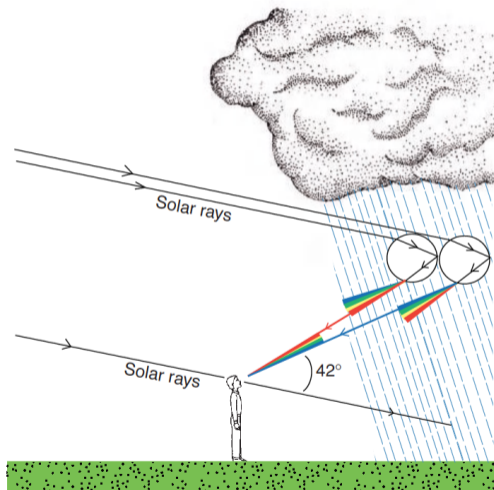


Figure 4.3 Observed infrared spectrum displaying all the absorption gases and their spectral location. This spectrum was obtained from the scanning high-resolution interferometer sounder (S-HIS), which measured the emitted thermal radiation between 3.3 and 18 μm , onboard the NASA ER-2 aircraft over the Gulf of Mexico southeast of Louisiana on April 1, 2001 (courtesy of Allen Huang and Dave Tobin of the University of Wisconsin).

Radiación monocromática terrestre, medida desde el espacio en flujo y en términos de temperaturas de brillo (cuerpo negro de referencia). Figs 3.18, 3.19 Liou.

Algunos temas



- ▶ Arcoiris y efectos de dispersión en la atmósfera.
- ▶ Observación de radiación infrarroja terrestre desde el espacio.
- ▶ Aerosoles en la atmósfera.
- ▶ Emisiones de metano.

Algunos problemas

1. Calcular la temperatura de la fotosfera del Sol si $F_s = 1368 \text{ W/m}^2$, $d=150$ millones de km, $R_\odot = 700,000 \text{ km}$.
2. Cálculo de temperatura media en la Tierra sin atmósfera para un albedo $A = 0.3$.
3. ¿Cuánta energía emite el cuerpo humano en radiación IR?
4. ¿Cuánta energía recibe el cuerpo humano en radiación IR atmosférica?
5. Demostrar que para una atmósfera isotérmica $\partial I_\lambda / \partial z$ es máximo en $\tau_\lambda / \mu = 1$.