

# Física atmosférica

## Cap 3. Radiación en la atmósfera

Alberto Carramiñana

INAOE, Tonantzintla, 19 de febrero de 2025

## Radiación en la atmósfera - referencias

### Algunas referencias

- ▶ “Atmospheric science”, Wallace & Hobbs, ed. Academic Press, 2<sup>nd</sup> edition.
- ▶ “An introduction to atmospheric physics”, Andrews, ed. Cambridge, 2<sup>nd</sup> edition.
- ▶ “An introduction to atmospheric radiation”, Liou, ed. Academic Press, 2<sup>nd</sup> ed.
- ▶ “Classical electrodynamics”, Jackson, ed. Wiley, 3<sup>rd</sup> 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 - ecuaciones de Maxwell

► Las ecuaciones de Maxwell en un medio son,

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \quad \nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0, \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad \nabla \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{j}, \quad (1)$$

con  $(\vec{E}, \vec{B})$  campo eléctrico e inducción magnética;  $(\vec{D}, \vec{H})$  desplazamiento eléctrico y campo magnético;  $(\rho, \vec{j})$  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,  $\epsilon/\epsilon_0$  constante dieléctrica del medio ( $\epsilon_0$  en el vacío).

- El campo magnético es

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

con  $\vec{M}$  magnetización,  $\mu$  permeabilidad magnética del medio ( $\mu_0$  en el vacío).

► Se define el índice de refracción de un medio como  $n = \sqrt{\mu\epsilon/\mu_0\epsilon_0}$ .

- Para el aire, a 0°C, 1 atm:  $n = 1.000\ 293$ ; para el agua, a 20°C:  $n = 1.333$ .



## 3.1. Radiación electromagnética - ondas electromagnéticas

- ▶ Las expresiones en (4) corresponden a ondas con velocidad de propagación,

$$v = 1/\sqrt{\mu\epsilon} = c/n, \quad (6)$$

con  $c = 1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$  la velocidad de la luz en el vacío<sup>2</sup>.

- ▶ La frecuencia angular ( $\omega$ ) se relaciona con la frecuencia ( $\nu$ ) y el vector de onda ( $\vec{k}$ ) con la longitud de onda ( $\lambda$ ),

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

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

- ▶ Lo que permite escribir la relación de dispersión como

$$\lambda\nu = v = c/n. \quad (7)$$

---

<sup>2</sup> $c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$ , exactamente.

### 3.1. Radiación electromagnética - ondas electromagnéticas

- ▶ Las ecuaciones (2) relacionan los campos con 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

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

- ▶ Los campos  $\{\vec{E}, \vec{B}\}$  son proporcionales, perpendiculares entre sí y ambos perpendiculares a la propagación  $\hat{k}$ .
- ▶ Comportamiento temporal de los vectores  $\{\vec{E}, \vec{B}\} \rightarrow$  **polarización** de la onda.

### 3.1. Radiación electromagnética - ondas electromagnéticas - polarización

- Eligiendo  $\vec{k} = k\hat{z}$  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 - espectro electromagnético

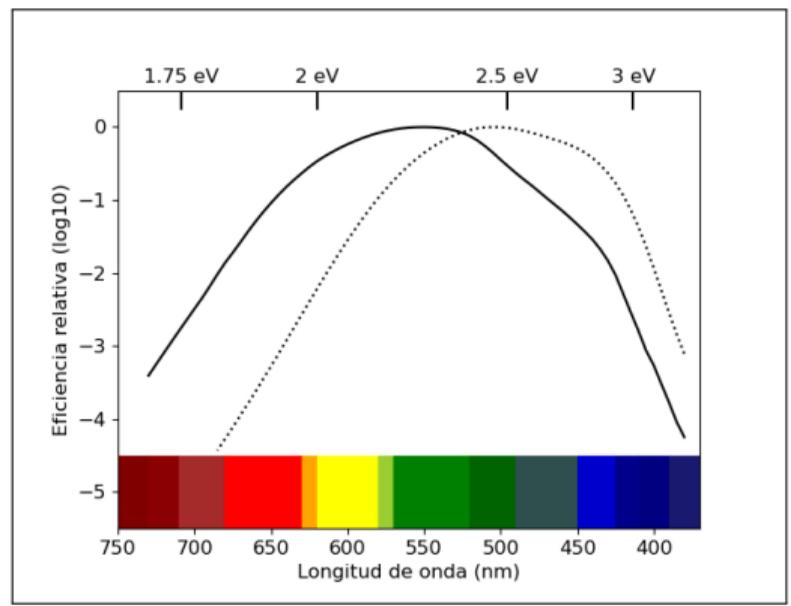
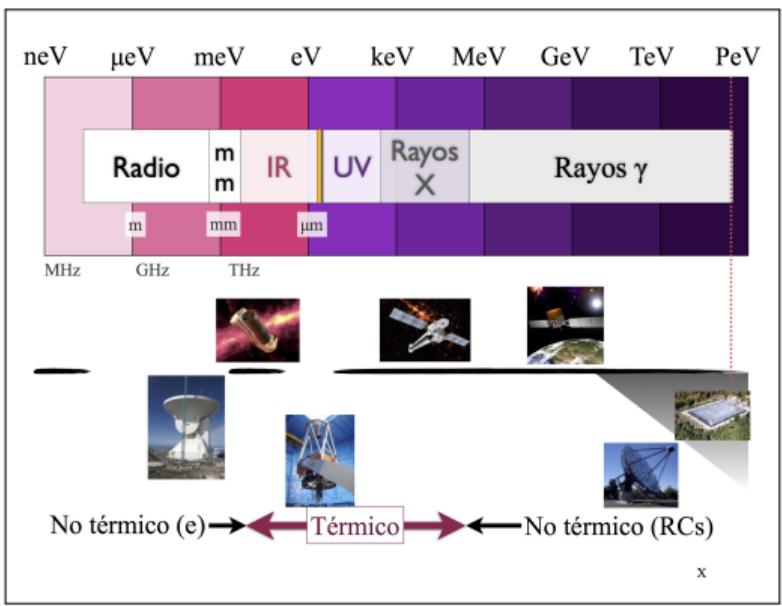


Figura 1: Izquierda: el espectro electromagnético en la astronomía. Se cuantifica empleando frecuencias, longitudes de onda o energías de acuerdo a  $\lambda\nu = c$ ,  $E = h\nu$ . Derecha: la respuesta del ojo humano coincide con el espectro de la luz solar. La línea punteada denota la respuesta de visión nocturna, más hacia el azul.

### 3.1. Radiación electromagnética - espectro visible e infrarrojo

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

Tabla 1: Bandas del espectro EM en el visible y alrededor empleadas en astronomía y pertinentes en el estudio de la atmósfera. Se incluye el número de onda,  $\bar{\nu} = 1/\lambda$ .



## 3.2. Transferencia radiativa - intensidad específica

- Para describir la radiación se define la intensidad específica,  $I_\nu$  o  $I_\lambda$ , como el flujo de energía por unidad de área, tiempo, ángulo sólido y banda espectral ( $\nu$  o  $\lambda$ ),

$$\frac{d\mathcal{E}}{dA dt} = I_\nu(\vec{r}, \hat{k}, t) (\hat{k} \cdot \hat{n}) d\Omega d\nu = I_\lambda \cos\theta d\Omega d\lambda, \quad (9)$$

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

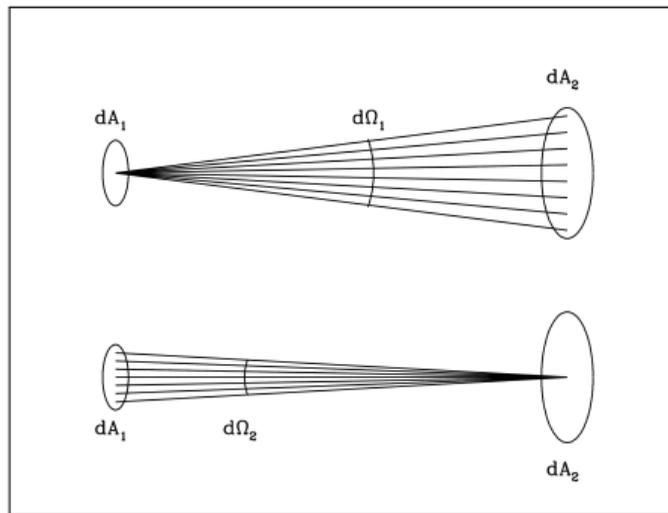
- Unidades  $I_\nu$  :  $[\text{W m}^{-2}\text{sr}^{-1}\text{Hz}^{-1}]$ ;     $I_\lambda$  :  $[\text{W m}^{-2}\text{sr}^{-1}\mu\text{m}^{-1}]$ .
- La intensidad específica puede integrarse sobre intervalo espectral,

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

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



- ▶ Energía emitida,  $1 \rightarrow 2$ :

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

- ▶ Energía 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, la conservación de la energía implica **intensidad constante**,

$$dE^{(1)} = dE^{(2)} \Rightarrow I_{\lambda}^{(1)} = I_{\lambda}^{(2)} \Rightarrow \frac{dI_{\lambda}}{ds} = 0. \quad (10)$$

- La intensidad se conserva a lo largo de la trayectoria definida por  $s$ .

## 3.2. Transferencia radiativa - flujo de energía del Sol

- ▶ 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 el **flujo de energía integrado** ( $\text{W m}^{-2}$ ),

$$F_\nu = \int I_\nu \cos \theta d\Omega, \quad F = \int F_\nu d\nu = \int F_\lambda d\lambda. \quad (11)$$

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

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

- 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

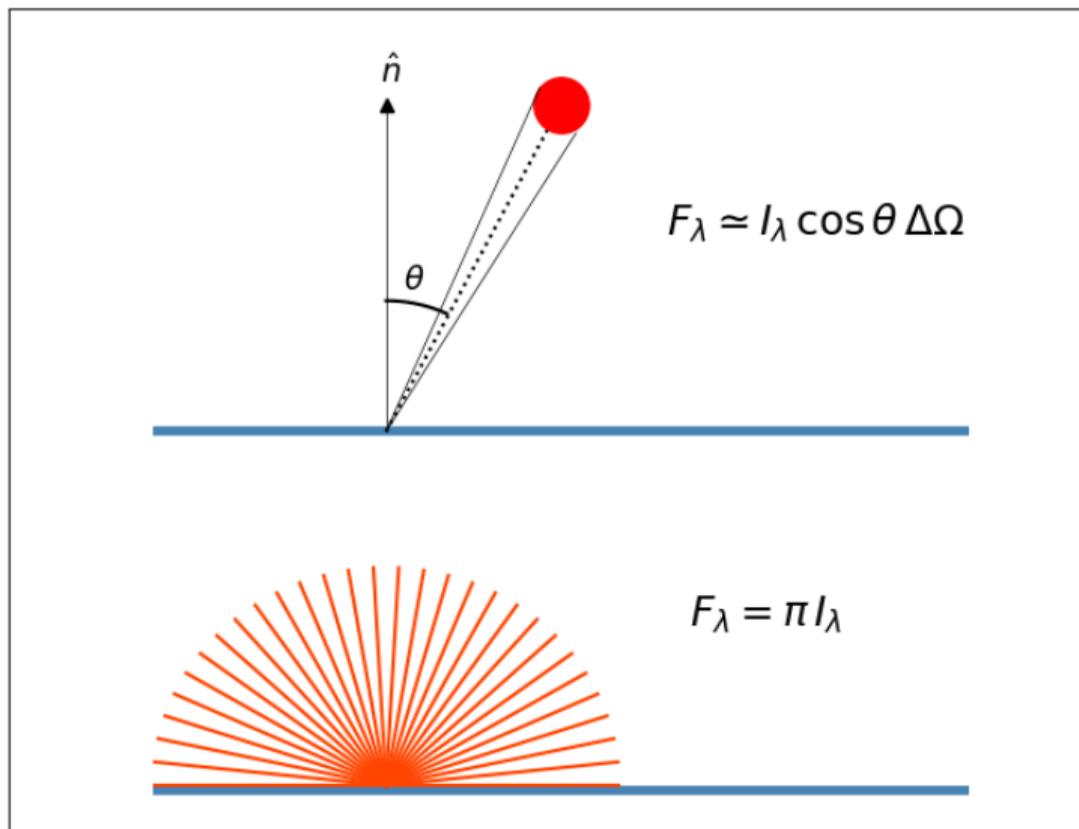


Figura 2: *Arriba*: flujo recibido de una fuente de tamaño angular pequeño. *Abajo*: flujo emergente de una superficie con emisión isotrópica.

## 3.2. Transferencia radiativa - absorción

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

$$\frac{dl_{\lambda}}{ds} = -\alpha_{\lambda} l_{\lambda}, \quad (12)$$

con  $\alpha_{\lambda}$  **coeficiente de absorción** (en unidades de  $\text{m}^{-1}$ ).

- El inverso del coeficiente de absorción es el **camino libre medio**,  $\ell_{\lambda} = 1/\alpha_{\lambda}$ .
- El coeficiente de absorción depende de la densidad de absorbedores ( $n$ ) y su **sección eficaz** ( $\sigma_{\lambda}$ , en  $\text{cm}^2$ ), la cual a su vez depende de la longitud de onda,

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

con  $\kappa_{\lambda}$  el **coeficiente de opacidad** ( $\text{g}^{-1}\text{cm}^2$ ),  $\rho$  la densidad de masa.

## 3.2. Transferencia radiativa - absorción

- ▶ El proceso de absorción (12) resulta en la atenuación exponencial de la intensidad,

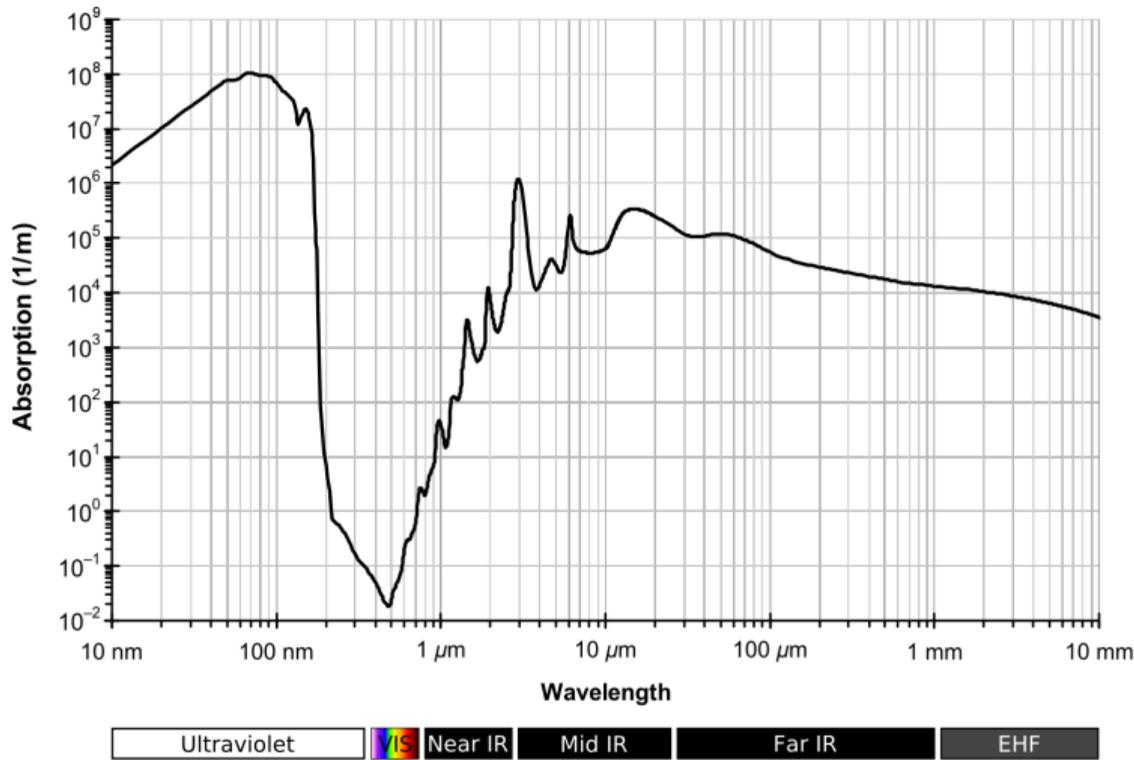
$$I_{\lambda}(s) = I_{\lambda}(0)e^{-\tau_{\lambda}}, \quad (13)$$

con la definición de la **profundidad óptica**,

$$\tau_{\lambda} \equiv \int_0^s \alpha_{\lambda}(s') ds'. \quad (14)$$

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

## 3.2. Transferencia radiativa - absorción



Coeficiente de absorción del agua entre UV y ondas de radio. <sup>4</sup>

<sup>4</sup>Kebes at English Wikipedia, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=23793083>



## 3.2. Transferencia radiativa - la ecuación de transferencia radiativa

- ▶ Al considerar conjuntamente emisión espontánea, emisión inducida y absorción se obtiene la ecuación de transferencia radiativa,

$$\frac{dl_\lambda}{ds} = -\alpha_\lambda I_\lambda + j_\lambda. \quad (15)$$

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

$$\frac{dl_\lambda}{d\tau_\lambda} = -I_\lambda + S_\lambda, \quad (16)$$

definiendo la **función fuente**,

$$S_\lambda \equiv j_\lambda / \alpha_\lambda. \quad (17)$$

- Para  $S_\lambda$  constante,

$$I_\lambda(\tau_\lambda) = I_\lambda(0) e^{-\tau_\lambda} + S_\lambda (1 - e^{-\tau_\lambda}) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} I_\lambda(\tau_\lambda) \simeq I_\lambda(0) & \text{para } \tau_\lambda \ll 1, \\ I_\lambda(\tau_\lambda) \simeq S_\lambda & \text{para } \tau_\lambda \gg 1. \end{cases} \quad (18)$$

## 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 se emplea la intensidad media,  $J_\lambda$ , promedio de la intensidad sobre todas las direcciones,

$$J_\lambda = \frac{1}{4\pi} \int I_\lambda d\Omega, \quad (19)$$

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

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

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

## 3.2. Transferencia radiativa - dispersión

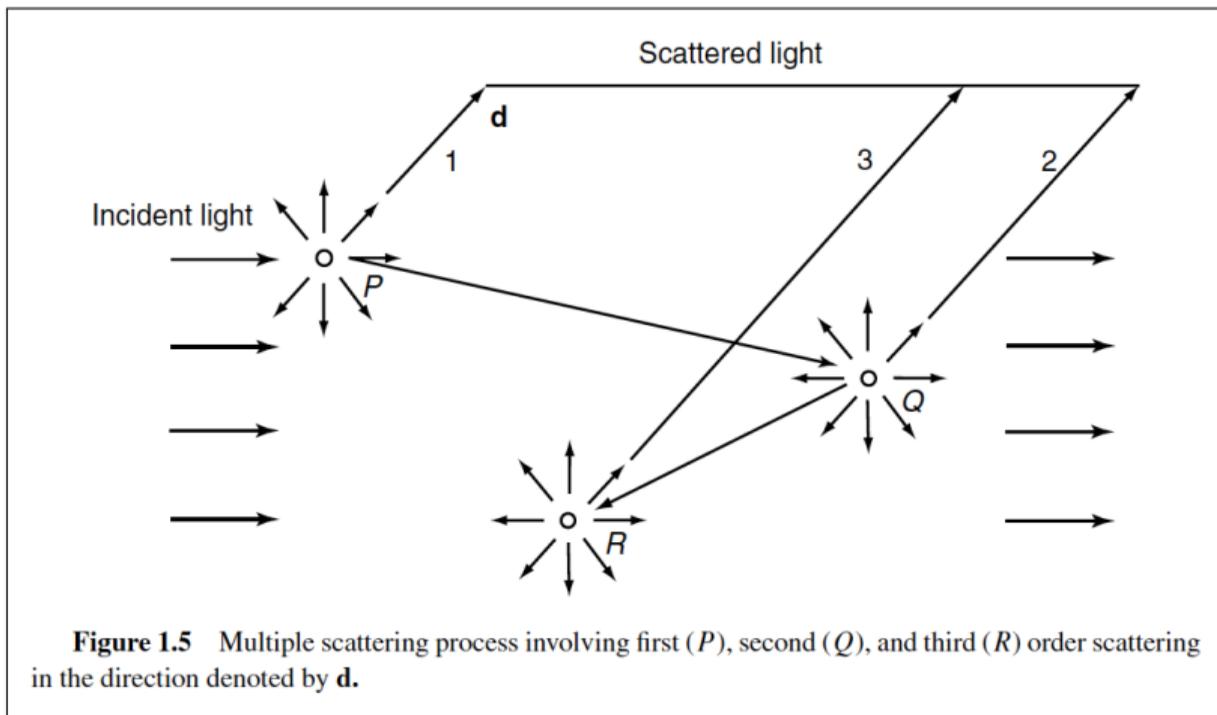


Figura 3: Dispersión y dispersión múltiple en la atmósfera. La radiación dispersada conserva la longitud de onda, pero el espectro puede modificarse al depender la sección eficaz de  $\lambda$ .

## 3.2. Transferencia radiativa - caso general

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

$$\frac{dl_\lambda}{d\tau_\lambda} = -l_\lambda + S_\lambda \Rightarrow l_\lambda(\tau_\lambda) = l_\lambda(0) e^{-\tau_\lambda} + \int_0^{\tau_\lambda} S_\lambda(\tau'_\lambda) e^{(\tau'_\lambda - \tau_\lambda)} d\tau'_\lambda. \quad (21)$$

- **Emisión térmica:**  $S_\lambda = B_\lambda(T)$ , la **función de Planck**, que depende sólo de la temperatura  $T$  (§3.3), la cual puede evaluarse localmente.
- ▶ La ecuación de transferencia con **dispersión** ( $\alpha_\lambda^d$ ), absorción ( $\alpha_\lambda^a$ ) y emisión es,

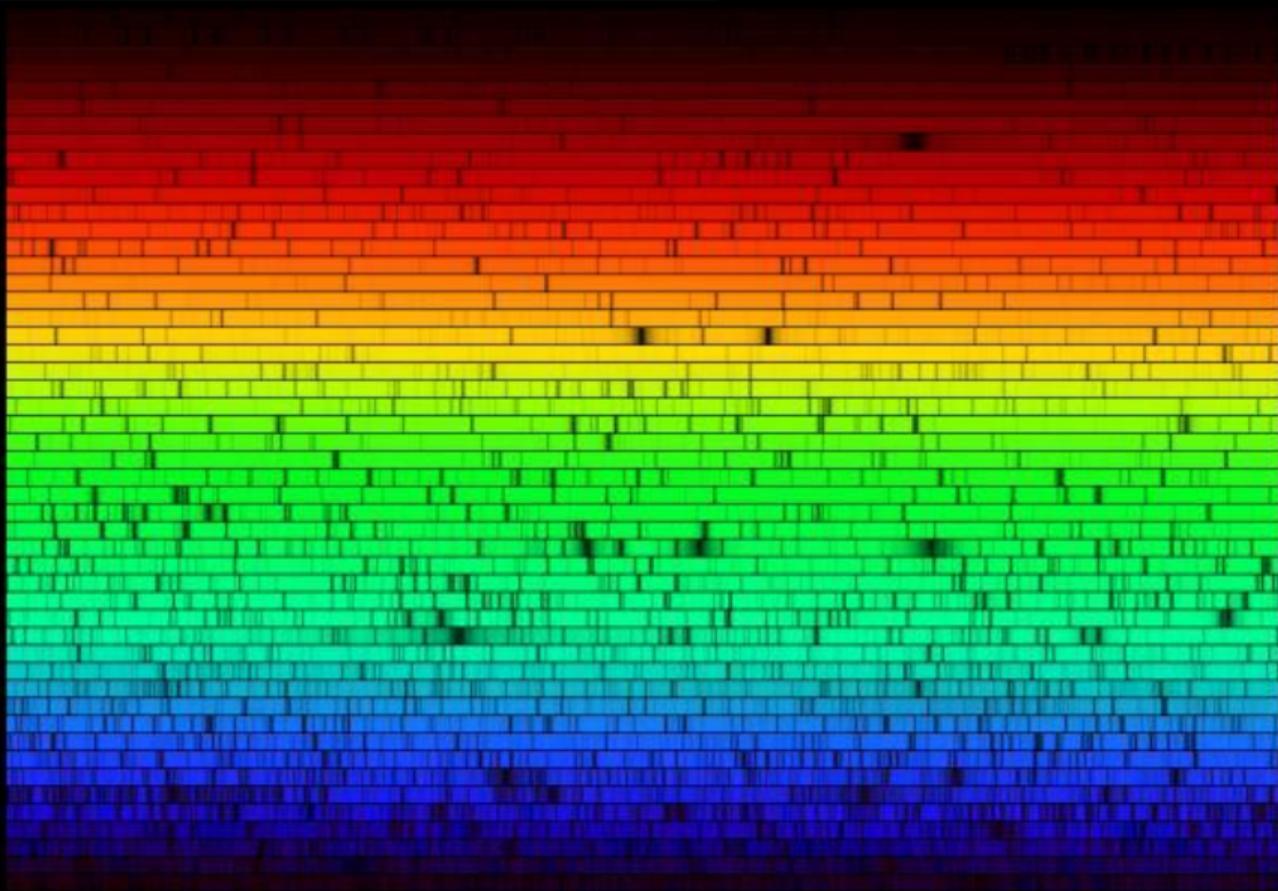
$$\frac{dl_\lambda}{ds} = -(\alpha_\lambda^a + \alpha_\lambda^d)l_\lambda + j_\lambda + \alpha_\lambda^d J_\lambda. \quad (22)$$

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

$$\frac{dl_\lambda}{d\tau_\lambda} = -l_\lambda + S_\lambda \quad \text{con} \quad S_\lambda = \frac{\alpha^a B_\lambda(T) + \alpha_\lambda^d J_\lambda}{\alpha_\lambda^a + \alpha_\lambda^d}. \quad (23)$$

### 3.3. Emisión térmica y líneas espectrales

---

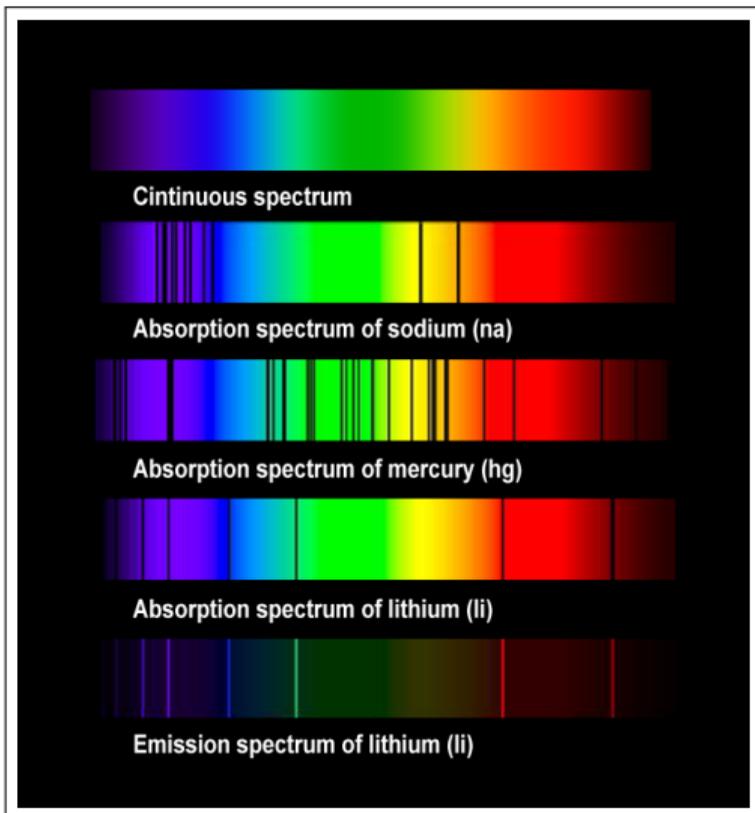


### 3.3. Emisión térmica y líneas espectrales - líneas de Fraunhofer



Figura 4: Sello conmemorativo del bicentenario del natalicio de Joseph Fraunhofer, descubridor de las líneas espectrales.

### 3.3. Emisión térmica y líneas espectrales - líneas de Fraunhofer



- ▶ La emisión de radiación puede darse con espectro continuo o discreto (en líneas).
- ▶ En 1814 Fraunhofer descubrió las principales líneas oscuras del espectro del sol.
- ▶ Las líneas identifican la naturaleza del medio, el cual absorbe y emite radiación en longitudes de onda específicas.
- ▶ Kirchhoff notó que un buen (mal) absorbedor a una  $\lambda$  dada, es buen (mal) emisor a esa misma  $\lambda$ .
- ▶ Un **cuerpo negro** es un absorbedor perfecto en toda longitud de onda. Por tanto un emisor perfecto.

### 3.3. Emisión térmica - ley de Kirchhoff

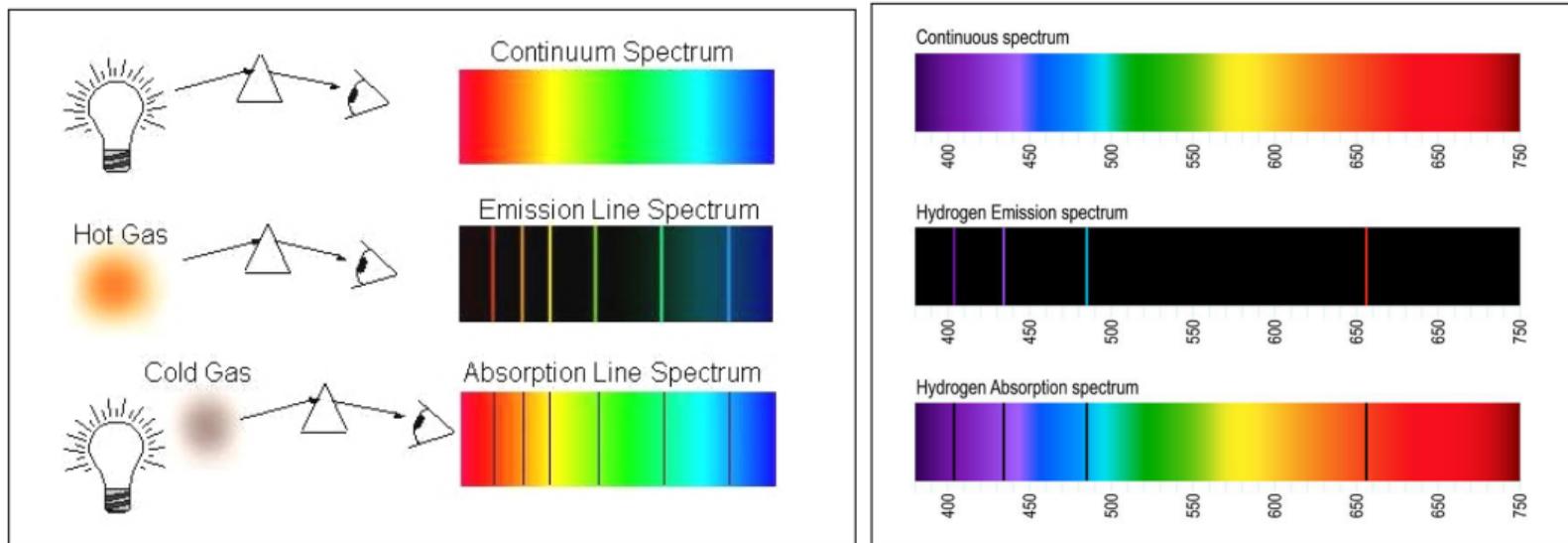
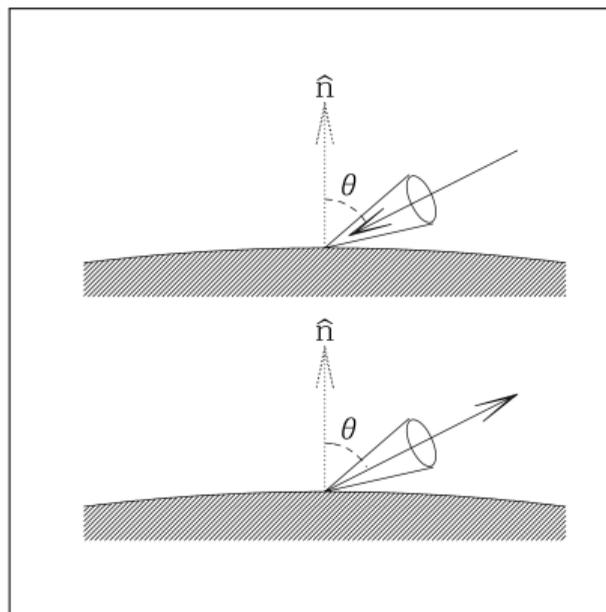


Figura 5: Ilustración de la ley de Kirchhoff. A la derecha el espectro del hidrógeno, en emisión y en absorción.

### 3.3. Emisión térmica - ley de Kirchhoff



- ▶ Gustav Kirchhoff estudió la interacción de la radiación con la materia, en 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,

$$j_\nu = \alpha_\nu B_\nu(T), \quad (24)$$

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

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

### 3.3. Emisión térmica - radiación de cuerpo negro

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

$$I_\nu = B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3/c^2}{e^{h\nu/kT} - 1} \Leftrightarrow I_\lambda = B_\lambda(T) = \frac{2hc^2/\lambda^5}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \quad (25)$$

- Al integrar sobre el espectro se obtiene **la ley de Stefan-Boltzmann**<sup>5</sup>,

$$B(T) = \int_0^\infty B_\nu(T) d\nu = \int_0^\infty B_\lambda(T) d\lambda = \frac{\sigma}{\pi} T^4. \quad (26)$$

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

$$F(T) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} B(T) \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi = \pi B(T) = \sigma T^4. \quad (27)$$

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

$$\lambda_{\max} T \approx 2.898 \text{ mm K}. \quad (28)$$

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

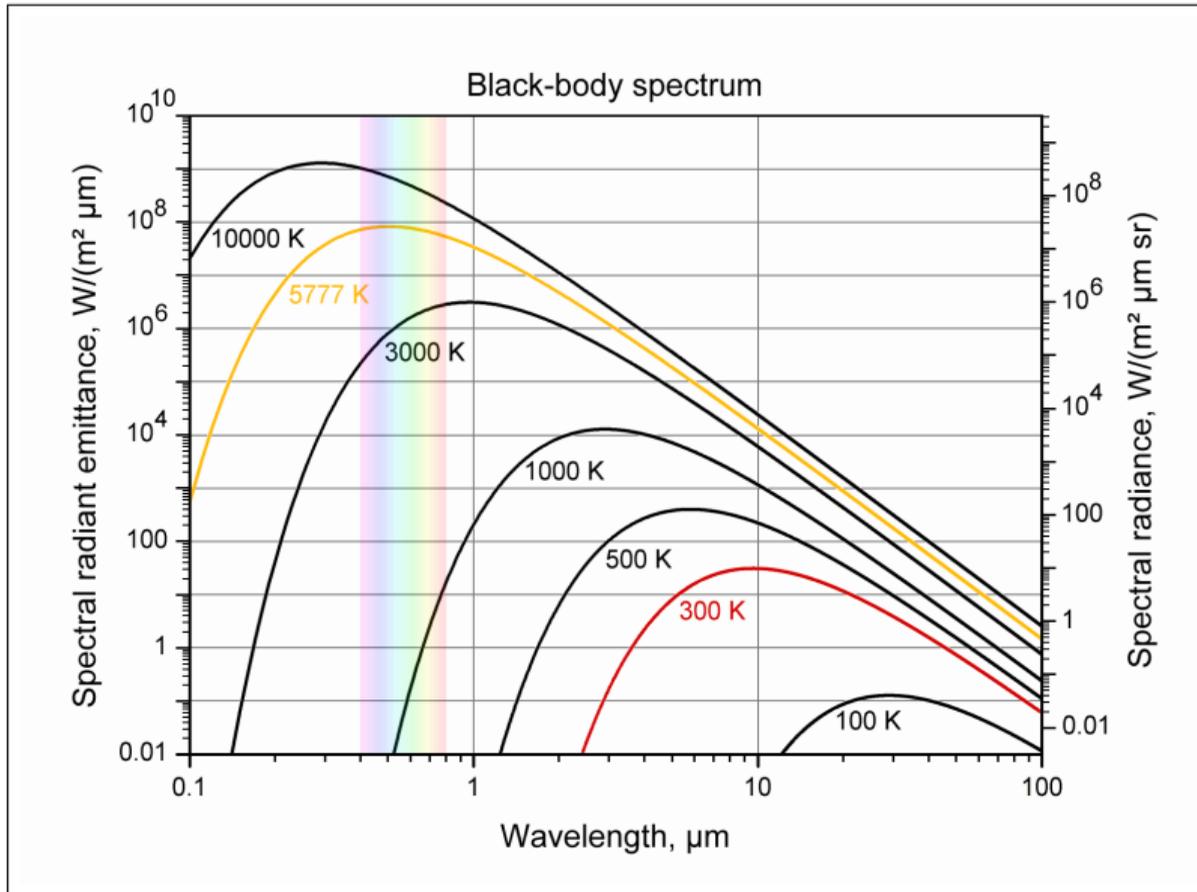
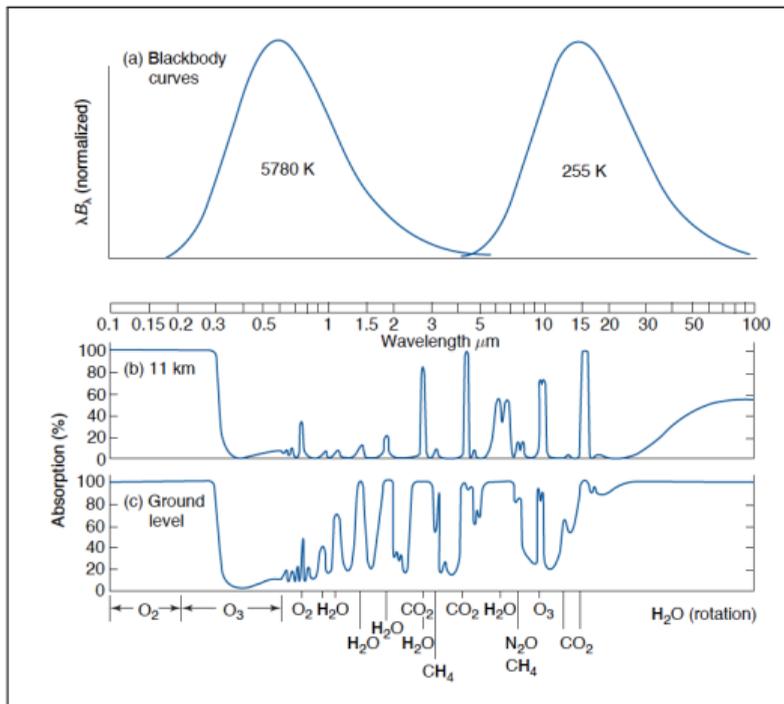


Figura 6: Función de Planck para distintas temperaturas.

### 3.3. Emisión térmica - radiación atmosférica



La radiación en la atmósfera se diferencia en dos componentes, que se pueden visualizar en primera instancia como 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:  $\lambda \in (7.34, 48.9) \mu\text{m}$ ,  
 $\bar{\nu} = \lambda^{-1} \in (200, 1400) \text{ cm}^{-1}$ .



### 3.3. Líneas espectrales - 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,

$$J_\nu = \frac{1}{4\pi} \int I_\nu d\Omega, \quad \bar{J}(\nu) = \int_{\nu-\Delta\nu}^{\nu+\Delta\nu} J_\nu \phi(\nu') d\nu', \quad (29)$$

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,  $n_1 \rightarrow n_2 = n_2 \rightarrow n_1$ ,

$$n_1 B_{12}\bar{J} = n_2 A_{21} + n_2 B_{21}\bar{J} \quad \Rightarrow \quad \bar{J} = \frac{A_{21}/B_{21}}{(n_1/n_2)(B_{12}/B_{21}) - 1}. \quad (30)$$

### 3.3. Líneas espectrales - 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,

$$n_1/n_2 = (g_1/g_2) e^{(E_2-E_1)/kT}, \quad (31)$$

con  $g_i$  *peso estadístico* de nivel energético  $i$ ,  $T$  temperatura.

- ▶ 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**,

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}, \quad A_{21} = \frac{2h\nu^3}{c^2} B_{21}. \quad (32)$$

### 3.3. Líneas espectrales - coeficientes de Einstein, balance detallado

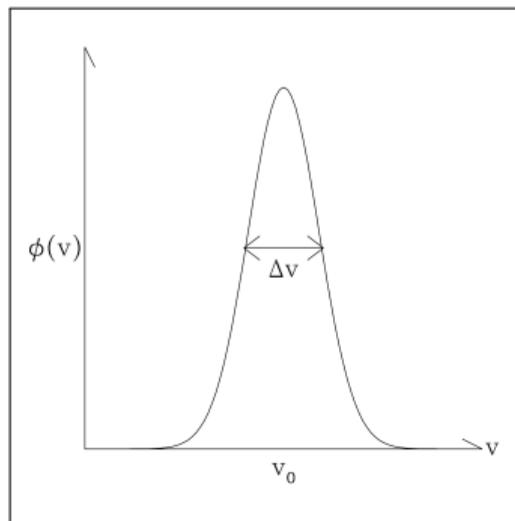
- ▶ Las relaciones entre coeficientes de Einstein son propiedades fundamentales de los sistemas físicos.
  - Se cumplen de forma general, haya o no un estado de equilibrio.
- ▶ Las relaciones de balance detallado describen los **coeficientes de emisión y absorción en el caso general**, incluso fuera de equilibrio termodinámico,

$$j_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} \phi(\nu) n_2 A_{21}, \quad \alpha_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} \phi(\nu) (n_1 B_{12} - n_2 B_{21}), \quad (33)$$

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

- ▶ El cálculo de los coeficientes de Einstein, en particular  $A_{21}$ , requiere el formalismo de la mecánica cuántica.

### 3.3. Líneas espectrales - ancho de líneas espectrales



- ▶ La función  $\phi(\nu)$  en (29) describe el **perfil de la línea**, tanto en emisión como en absorción.
- ▶ Cada línea tiene un ancho natural, acorde con la relación de incertidumbre,<sup>6</sup>

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

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

- ▶ Hay dos procesos físicos que provocan un mayor ensanchamiento de líneas espectrales: 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.

<sup>6</sup> $\hbar = h/2\pi = 1.054571817 \times 10^{-34} \text{ J s}$

### 3.3. 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  $\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar$ , con  $\Delta t \sim 1/A$ .
- ▶ La respuesta del sistema se describe con una función de Lorentz,

$$\phi(\nu) = \frac{\Gamma/\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2}. \quad (34)$$

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

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

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

### 3.4. 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

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

### 3.3. Líneas espectrales - ensanchamiento por presión

- ▶ Las colisiones entre moléculas son muy frecuentes,

$$\ell_c = 1/n\sigma_c \simeq 10^{-7} \text{ m}, \quad \text{para } n \simeq 2.5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}, \quad \sigma_c \sim 10^{-18} \text{ m}^2,$$

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 ( $t_c \ll A^{-1}$ ).
- ▶ La distancia media entre partículas es  $n^{-1/3} \sim 3.4 \text{ nm}$ .
- Las interacciones son frecuentes y alteran los niveles de energía de las moléculas, en particular para momentos dipolares apreciables.
- ▶ Como resultado hay un ensanchamiento colisional, por presión, descrito con un perfil de Lorentz,

$$\phi(\nu) = \frac{\Gamma_c/\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma_c^2}, \quad \Gamma_c = \Gamma_0 \left(\frac{p}{p_0}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^n, \quad (35)$$

con  $n \sim 0.5 - 1$ ,  $\Gamma_0 \sim 0.01 - 0.1 \text{ cm}^{-1}$  para muchas moléculas activas en el IR.

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

### 3.3. Líneas espectrales - ensanchamiento por presión

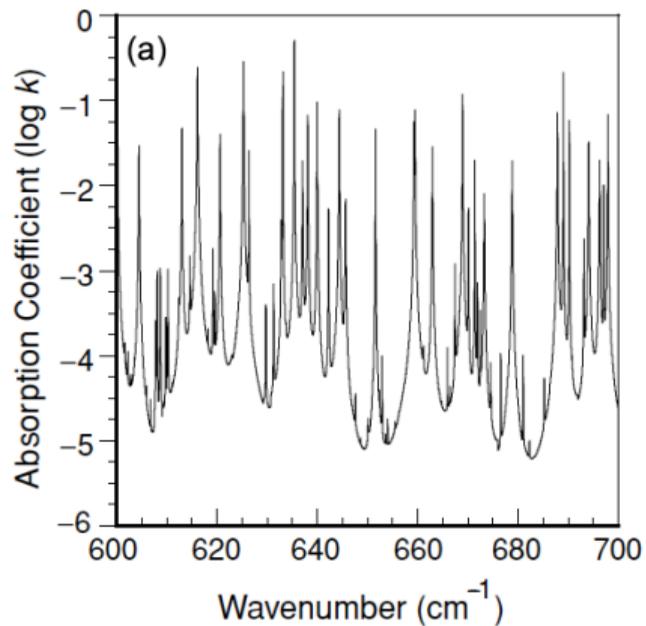
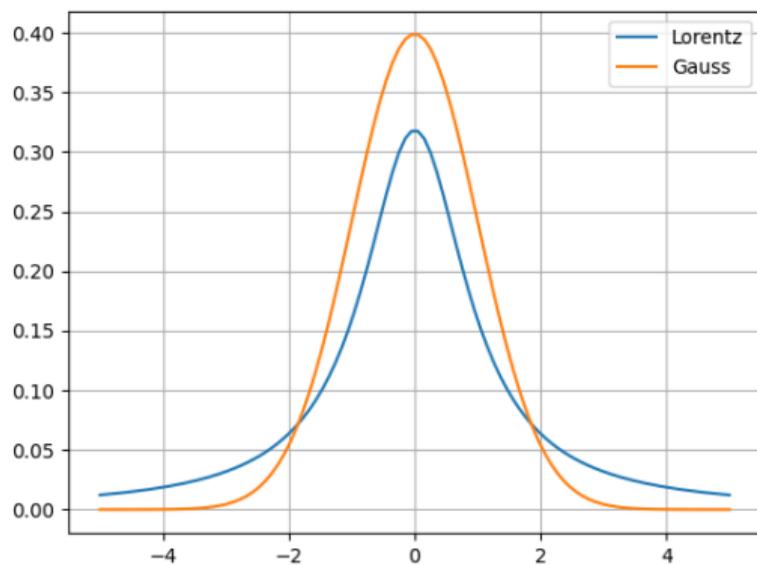
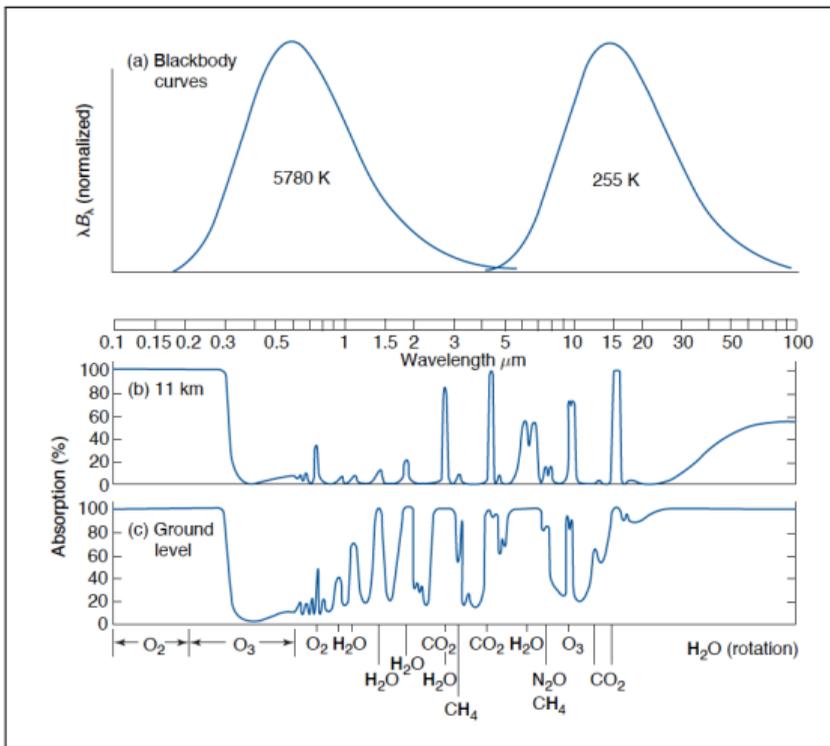


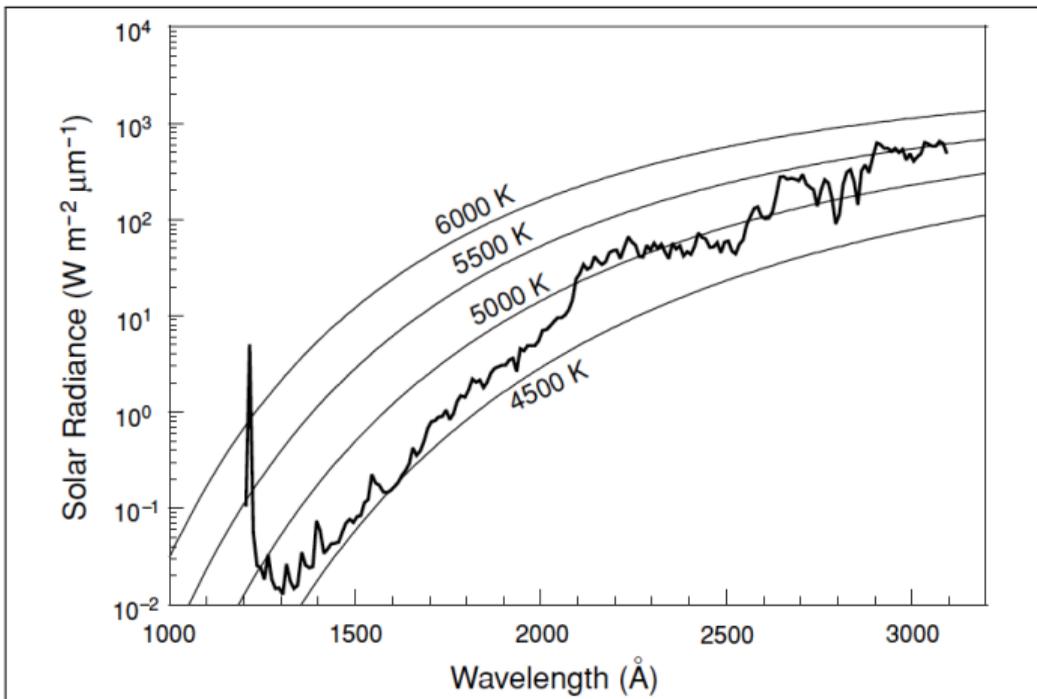
Figura 7: Izquierda: comparación de perfiles de Gauss y Lorentz. Derecha: absorción por transiciones rotacionales del agua para  $p = 600 \text{ mb}$ ,  $T = 260 \text{ K}$ , con resolución de  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4 Radiación en la atmósfera terrestre



- ▶ La radiación solar cubre el UV, visible e infrarrojo cercano:  $0.1$  a  $3 \mu\text{m}$  ( $100,000$  a  $3300 \text{ cm}^{-1}$ ).
- El máximo está en el visible, sobre  $0.5 \mu\text{m} \Rightarrow T = 5780 \text{ K}$ .
- ▶ El UV es absorbido en la alta atmósfera ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ).
- ▶ El IR es parcialmente absorbido en la tropósfera ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ).
- ▶ La luz solar es dispersada por moléculas y partículas pequeñas.

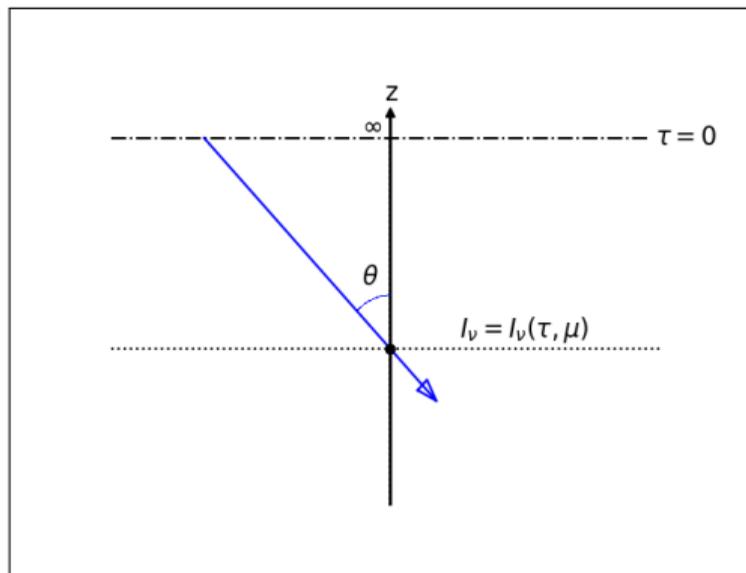
### 3.4. Radiación solar - luz ultravioleta incidente



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

**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.

### 3.4. Radiación atmosférica - atmósfera plano-paralela



Una atmósfera plano-paralela tiene simetría acimutal. Para  $\mu = \cos \theta$ ,

$$I_\nu = I_\nu(z, \theta, \phi) = I_\nu(z, \mu).$$

► **Geometría plano-paralela:**

- la profundidad óptica en la dirección vertical  $z$ , está dada por  $d\tau_\nu = \alpha_\nu dz$ .
  - la radiación incidente tiene dirección  $ds = -dz/\mu$ , con  $\theta$  ángulo de incidencia,  $\mu = \cos \theta$ .
- Para un haz de radiación solar incidente podemos escribir,

$$\mu \frac{\partial I_\nu}{\partial \tau_\nu} = -I_\nu \Rightarrow I_\nu(z, \mu) = I_\nu^\odot e^{-\tau_\nu(z)/\mu},$$

con  $I_\nu^\odot$  la intensidad de la radiación fuera de la atmósfera ( $z = \infty, \tau_\nu = 0$ ).

### 3.4. Radiación atmosférica - atmósfera plano-paralela

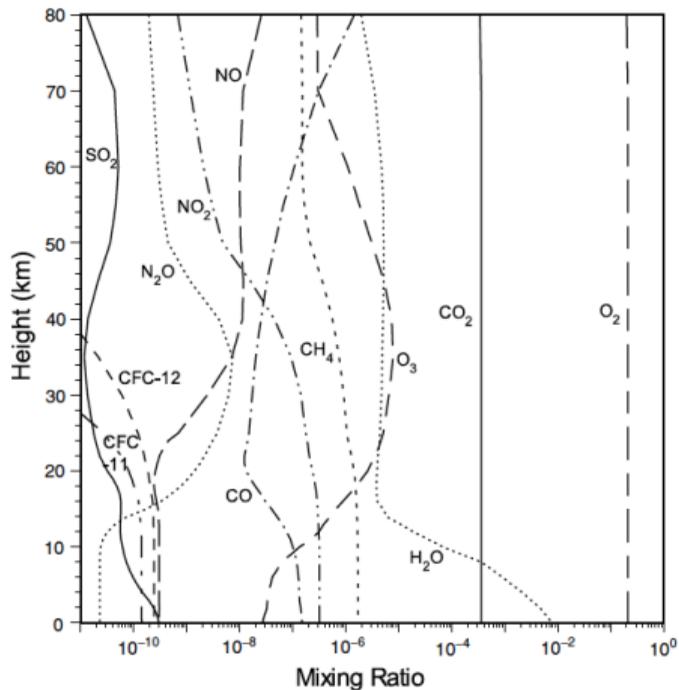


Figure 3.2 Representative vertical profiles of mixing ratios of selected species for midlatitude conditions.

- ▶ La profundidad óptica está dada por

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

con opacidad función de abundancias,  $r$ , y opacidades de los constituyentes,

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

- ▶ En una atmósfera isotérmica con abundancias fijas,

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

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

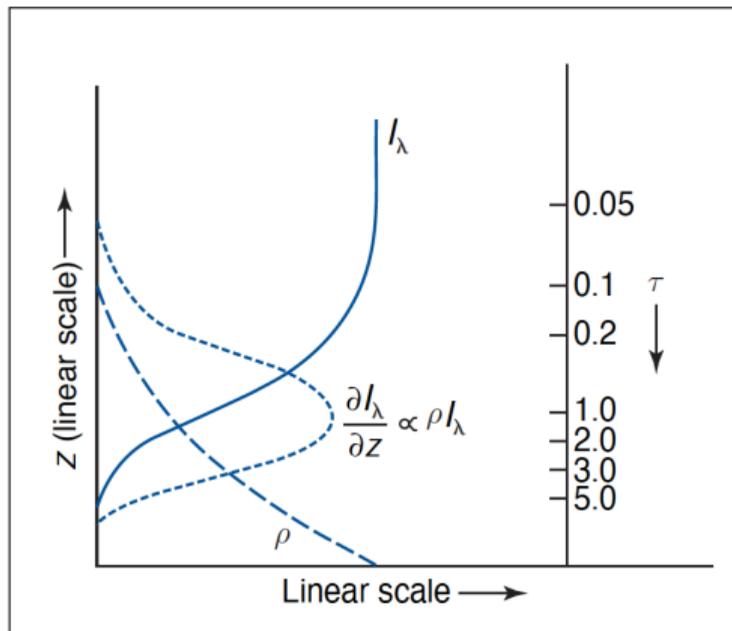


Fig. 4.23 W&H.

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

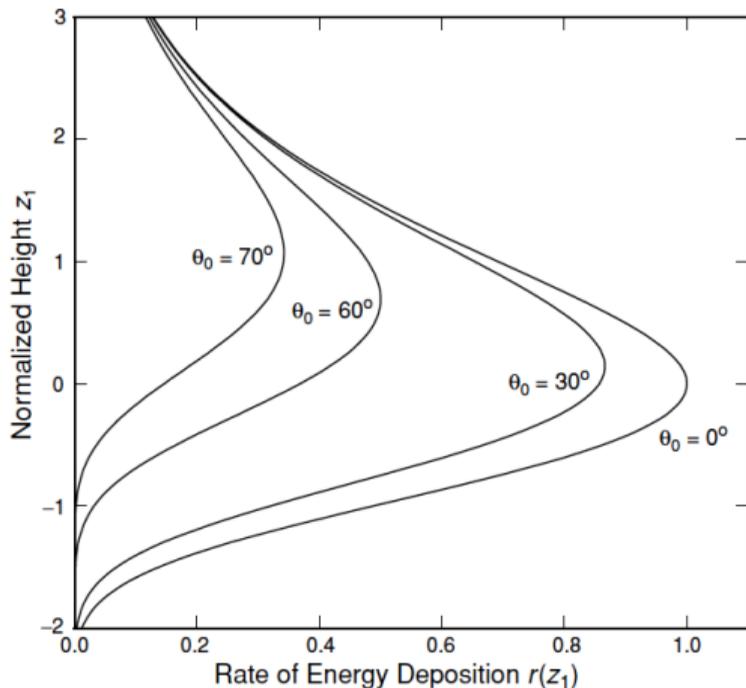
$$I_\lambda \propto \exp(-\tau_\lambda/\mu).$$

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

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

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

### 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 es función de la altura de penetración y el ángulo de incidencia,  $\theta$  (Fig. 3.6 Liou).

La variable del eje vertical es,

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

con  $H$  espesor de la atmósfera, y,

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

en el eje horizontal.

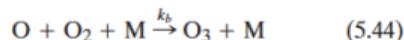
### 3.4. Radiación solar - oxígeno, ozono, ciclo de Chapman

#### b. Chapman's theory

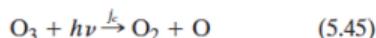
In 1930 Chapman<sup>30</sup> proposed a simple chemical scheme for maintaining steady-state concentrations of O<sub>3</sub> in an "oxygen-only" (i.e., O, O<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub>) stratosphere. The reactions were the dissociation of O<sub>2</sub> by solar UV radiation (at  $\lambda < 0.242 \mu\text{m}$ )



the reaction of atomic oxygen and molecular oxygen to form O<sub>3</sub>



(where  $M$  represents N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>), the photodissociation of O<sub>3</sub> (which occurs for  $\lambda < 0.366 \mu\text{m}$ )



and the combination of atomic oxygen and O<sub>3</sub> to form O<sub>2</sub>



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

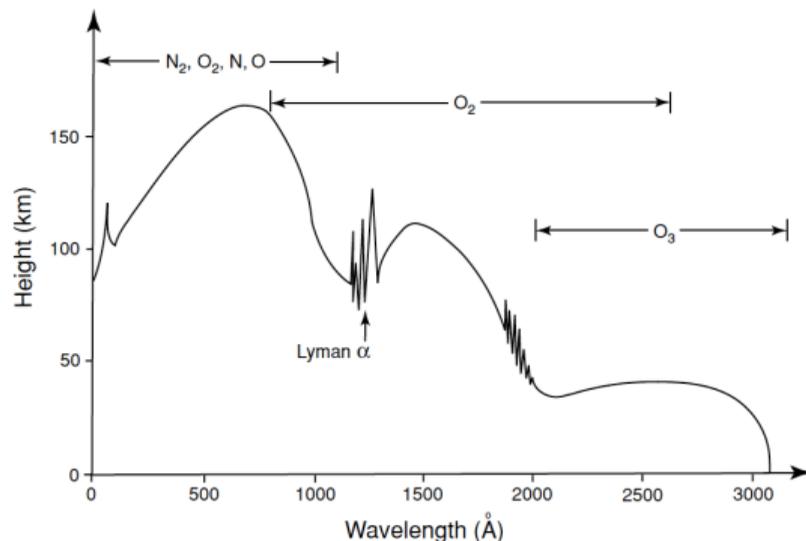


Figure 3.7 Depth of penetration of solar UV radiation in the earth's atmosphere for  $\mu_0 = 1$  and an averaged ozone profile. The line indicates the height where the optical depth is equal to 1 (data taken from Herzberg, 1965).

Figura 8: Altura de penetración de radiación UV solar,  $\tau = 1, \mu = 1$ , con niveles promedio de O<sub>3</sub> (Liou).

## 3.5. Radiación solar - absorción UV

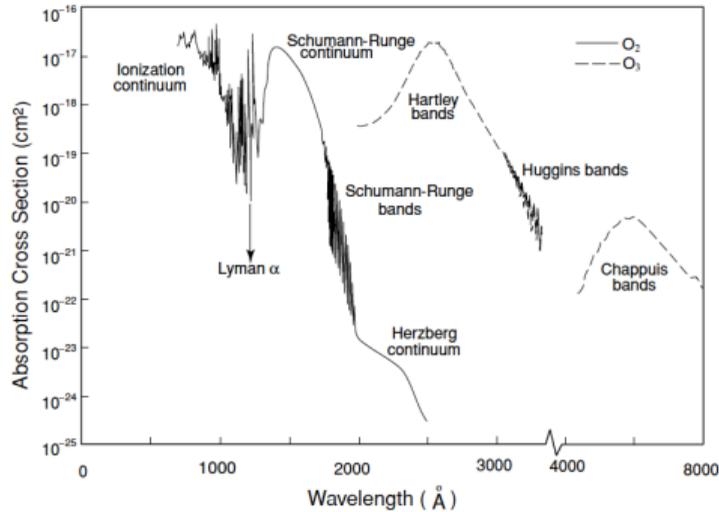


Figure 3.5 Absorption cross section of ozone and molecular oxygen in the ultraviolet spectral region. Data taken from Brasseur and Solomon (1986), Vigroux (1953), and Griggs (1968).

Table 3.2

Important Absorption Spectral Regions Associated with Photochemistry in the Atmosphere

Wavelength range (Å)	Absorber	Principal location
1000–1750	O <sub>2</sub> Schumann–Runge continuum	Thermosphere
	O <sub>2</sub> 1216 Lyman $\alpha$ line	Mesosphere
1750–2000	O <sub>2</sub> Schumann–Runge bands	Mesosphere
2000–2420	O <sub>2</sub> Herzberg continuum; O <sub>3</sub> Hartley band	Stratosphere
2420–3100	O <sub>3</sub> Hartley band; O( <sup>1</sup> D) formation	Stratosphere
3100–4000	O <sub>3</sub> Huggins bands; O( <sup>3</sup> P) formation	Stratosphere/ troposphere
4000–8500	O <sub>3</sub> Chappuis bands	Troposphere

Figura 9: Regiones espectrales y procesos de absorción de radiación solar por oxígeno y ozono en la alta atmósfera (Fig 3.5 y Tabla 3.2 Liou).



### 3.5. Radiación solar - absorción y dispersión de luz solar

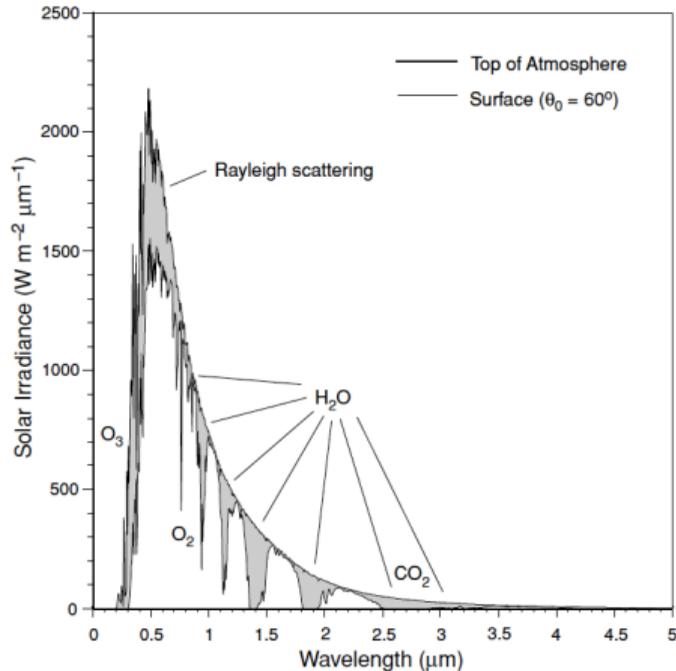


Figure 3.9 Solar irradiance curve for a 50 cm<sup>-1</sup> spectral interval at the top of the atmosphere (see Fig. 2.9) and at the surface for a solar zenith angle of 60° in an atmosphere without aerosols or clouds. Absorption and scattering regions are indicated. See also Table 3.3 for the absorption of N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO, and NO<sub>x</sub>.

- ▶ Radiación ultravioleta (0.1-0.3 μm) es mayormente absorbida en la atmósfera alta por O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>.
- ▶ Radiación visible (0.3-0.9 μm) es parcialmente absorbida en bandas de O<sub>2</sub>.
- ▶ Radiación infrarroja (0.9-3 μm) es parcialmente absorbida por H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.
- ▶ La **dispersión** de luz visible es un proceso importante en la atmósfera terrestre:
  - los procesos de dispersión de Rayleigh y de Mie se diferencian con el parámetro  $x = 2\pi r/\lambda$ , con  $r$  radio de la partícula dispersora.

### 3.5. Radiación atmosférica - dispersión Rayleigh & Mie

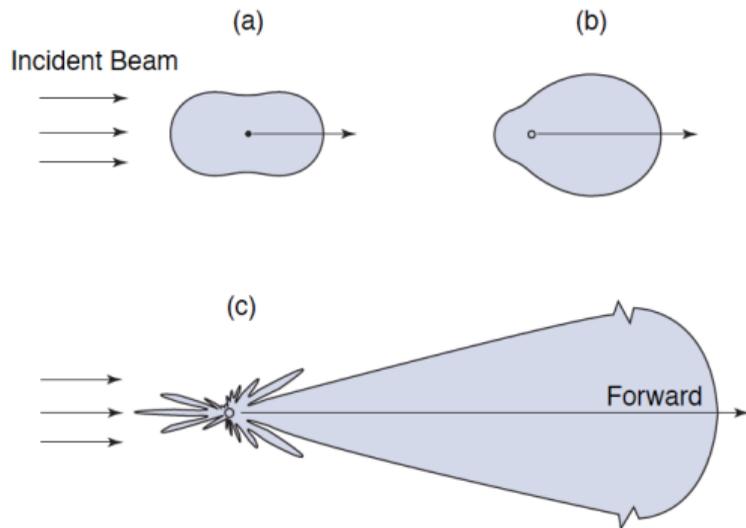
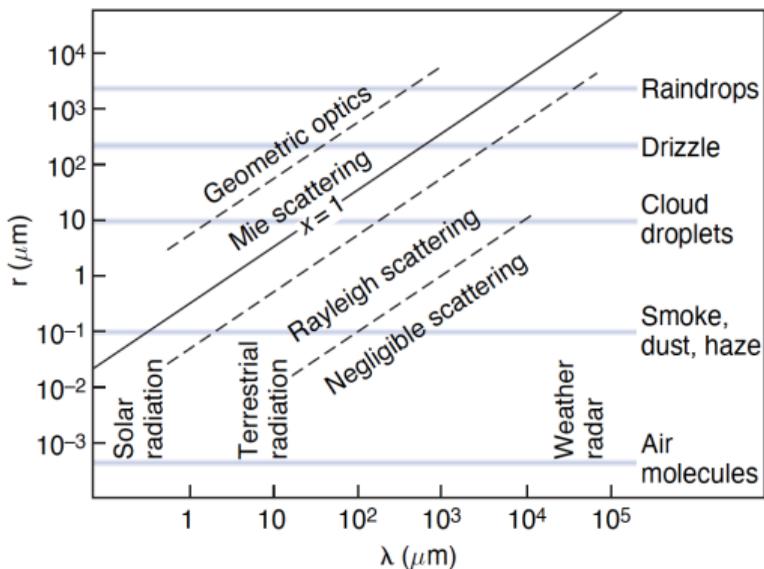


Figura 10: Izquierda: regímenes de dispersión de Rayleigh y Mie, dependientes de  $x = 2\pi r/\lambda$ . Derecha: distribución angular de dispersión de un haz de luz con  $\lambda = 0.5 \mu\text{m}$  por partículas esféricas con radios (a)  $10^{-4} \mu\text{m}$ , (b)  $0.1 \mu\text{m}$ ; (c)  $1 \mu\text{m}$ . 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 descrita con los campos,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E \hat{e} \exp \left\{ i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right\}, \quad \vec{B}(\vec{r}, t) = B \hat{b} \exp \left\{ i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right\}, \quad (37)$$

con  $\hat{e}, \hat{b}$  vectores de polarización, ortogonales a la propagación,  $\vec{k}$ .

- El flujo de energía del campo es

$$\vec{S} = (\epsilon/\mu)^{1/2} |E|^2 \hat{k}. \quad (38)$$

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

$$\vec{d} = \gamma_{mol} \epsilon_0 \vec{E},$$

con  $\epsilon_0$  permeatividad 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, con la frecuencia de la onda incidente,

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{1}{32\pi^2} \left( \frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \frac{\omega^4}{c^2} |\vec{d}|^2 \sin^2 \theta, \quad (39)$$

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

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

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

de donde

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{16\pi^2 c^2} |\gamma_{mol}|^2 \left( 1 - |\hat{e} \cdot \hat{k}|^2 \right) \Rightarrow \sigma_\omega = \frac{\omega^4}{12\pi c^2} |\gamma_{mol}|^2. \quad (40)$$

- ▶ Para un conjunto de dispersores se hace la suma incoherente de sus campos<sup>7</sup>.

<sup>7</sup>Como se describe en Jackson §10.

### 3.5. Radiación solar - dispersión de Rayleigh

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

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

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

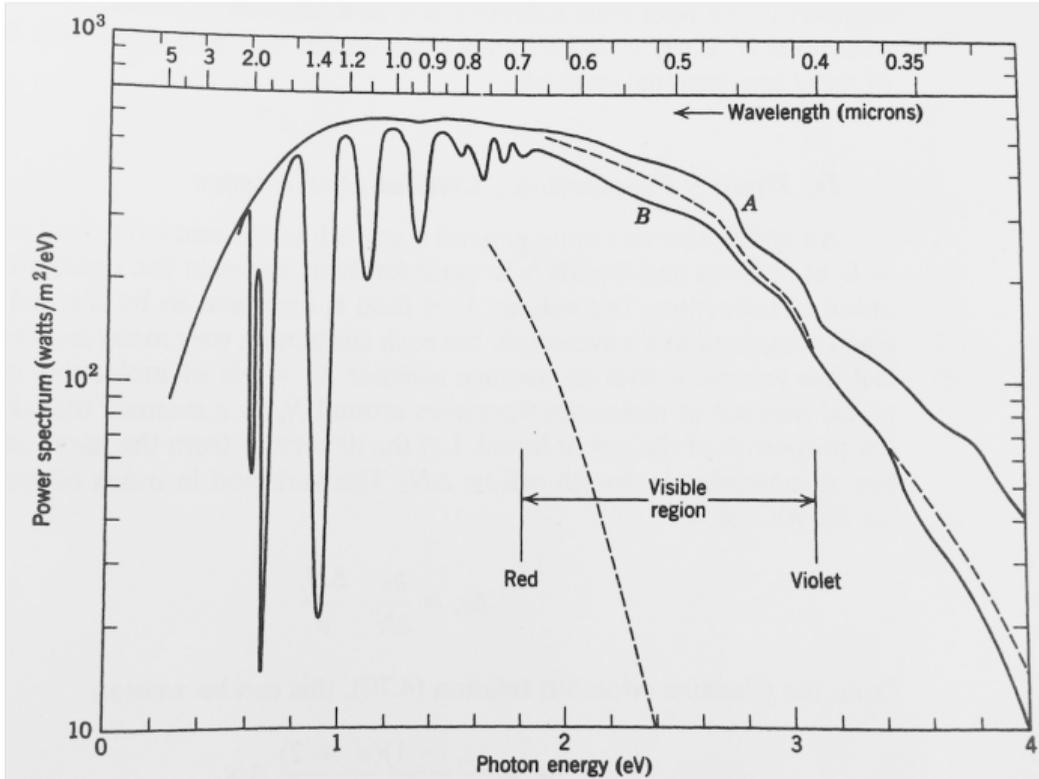
$$\alpha_\lambda = N\sigma_\lambda \simeq \frac{64\pi^3}{3N} \frac{|n-1|^2}{\lambda^4},$$

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

Color	$\lambda$	$\ell_\lambda = 1/\alpha_\lambda$	$e^{-s_{min}/\ell_\lambda}$	$e^{-s_{max}/\ell_\lambda}$
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	$6.5 \times 10^{-5}$

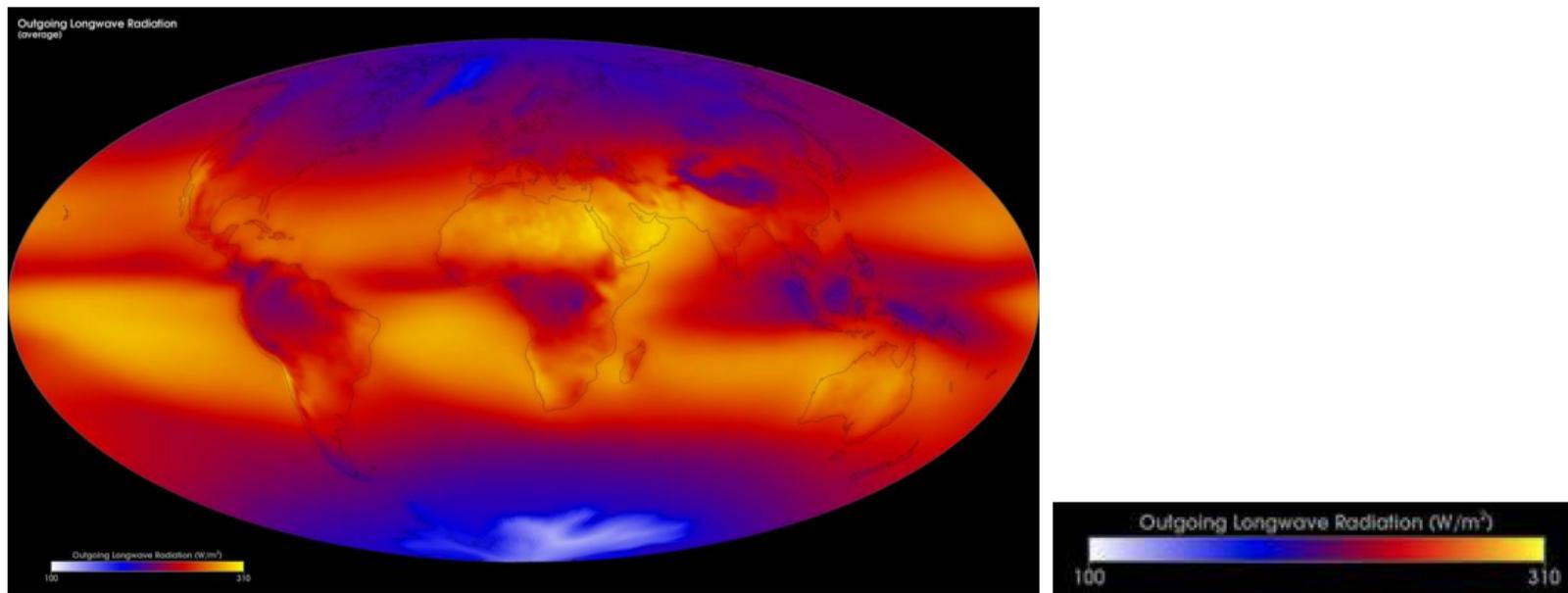
**Tabla 3:** Dispersión de luz solar en tres longitudes de onda. La atenuación mínima corresponde al cenit; la máxima al amanecer y anochecer. De “Classical electrodynamics”, Jackson.

## 3.5. Radiación solar - dispersión Rayleigh



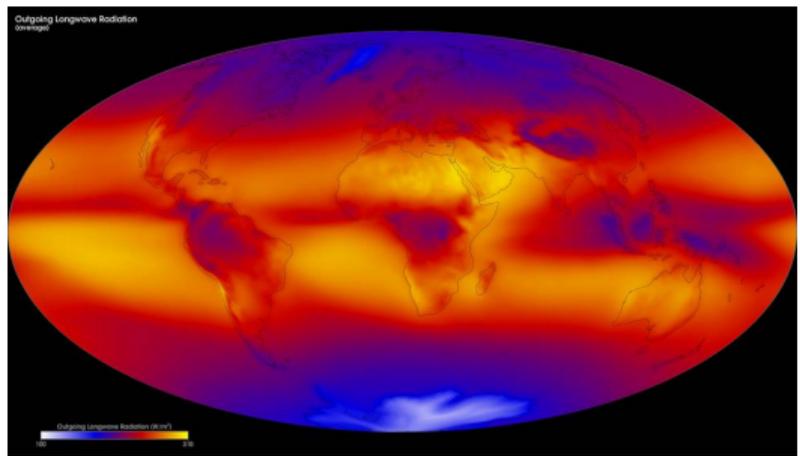
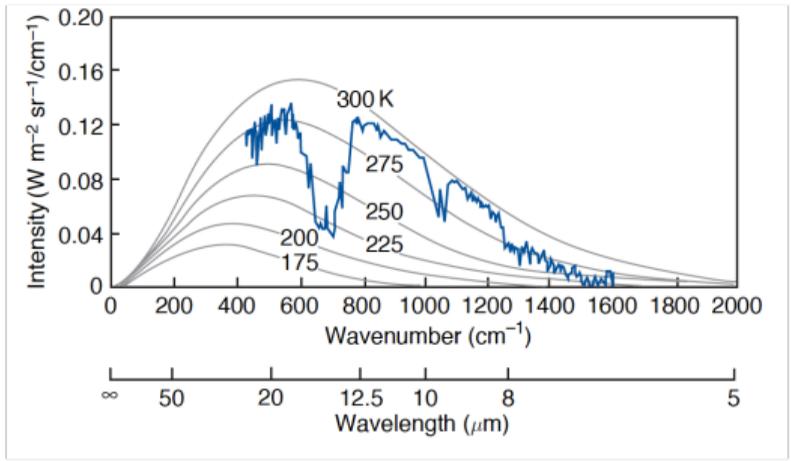
**Figura 11:** Radiación solar fuera de la atmósfera (A), y al nivel del mar (B). Las líneas discontinuas representan el espectro estimado al cenit (superior) y en la puesta o salida de Sol (inferior) considerando únicamente dispersión de Rayleigh (sin absorción). Fig. 10.4 Jackson.

## 3.6. Radiación térmica en la atmósfera



- ▶ La radiación solar  $0.3 \lesssim \lambda \lesssim 3 \mu\text{m}$  absorbida, es procesada y re-emitida en el infrarrojo por moléculas como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ .
- ▶ La emisión térmica atmosférica ocurre en el infrarrojo medio,  $5 \lesssim \lambda \lesssim 70 \mu\text{m}$  ( $140 \lesssim \bar{\nu} \lesssim 2000 \text{ cm}^{-1}$ ).

# Radiación térmica atmosférica



**Figura 12:** 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 en la atmósfera - transferencia

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

$$\mu \frac{\partial I_\nu}{\partial \tau_\nu} = -I_\nu + B_\nu[T(\tau_\nu)], \quad (41)$$

tiene solución formal,

$$I_\nu(\tau_\nu, \mu) = I_\nu(0, \mu)e^{-\tau_\nu/\mu} + \frac{1}{\mu} \int_0^{\tau_\nu} B_\nu[T(\tau_\nu)] e^{-(\tau_\nu - \tau'_\nu)/\mu} d\tau'_\nu. \quad (42)$$

- ▶ 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 atmosférico 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  $\tau_\nu \gtrsim 1$ .

## Un problema: la atmósfera gris

En una atmósfera gris la profundidad óptica  $\tau$  es independiente de la frecuencia,  $\tau_\nu = \tau$ . Para una atmósfera gris, plano paralela e infinita, podemos suponer que la intensidad de la radiación, integrada sobre frecuencias, puede escribirse de la forma

$$I(\tau, \mu) = a_0(\tau) + a_1(\tau)\mu.$$

Adicionalmente suponemos que la función fuente tiene componentes de absorción y emisión, con la función fuente dada por la función de Planck,  $S = B(T(\tau)) = \sigma T^4/\pi$ .

1. Mostrar que la ecuación de transporte,

$$\mu \frac{\partial I}{\partial \tau} = I - S,$$

implica  $a_1$  constante,  $a_0(\tau) = a_1\tau + a_0(0) = B$ ; donde  $a_0(0) = a_0(\tau = 0)$ .

2. Mostrar que la expresión anterior, junto con la condición de que el flujo en  $\tau = 0$  sólo tiene componente emergente (flujo “incidente” es cero), implica

$$T^4 = \frac{3}{4} T_e^4 \left( \tau + \frac{2}{3} \right), \quad F^+(\tau = 0) = \sigma T_e^4, \quad F^-(\tau = 0) = 0.$$

### 3.6. Radiación térmica atmosférica - calentamiento

- ▶ La ecuación de transferencia (42) 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,

$$\frac{dh}{dt} = \rho c_p \frac{dT}{dt} = -\frac{dF}{dz} \Rightarrow \frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho c_p} \frac{dF}{dz}, \quad (43)$$

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 - enfriamiento radiativo

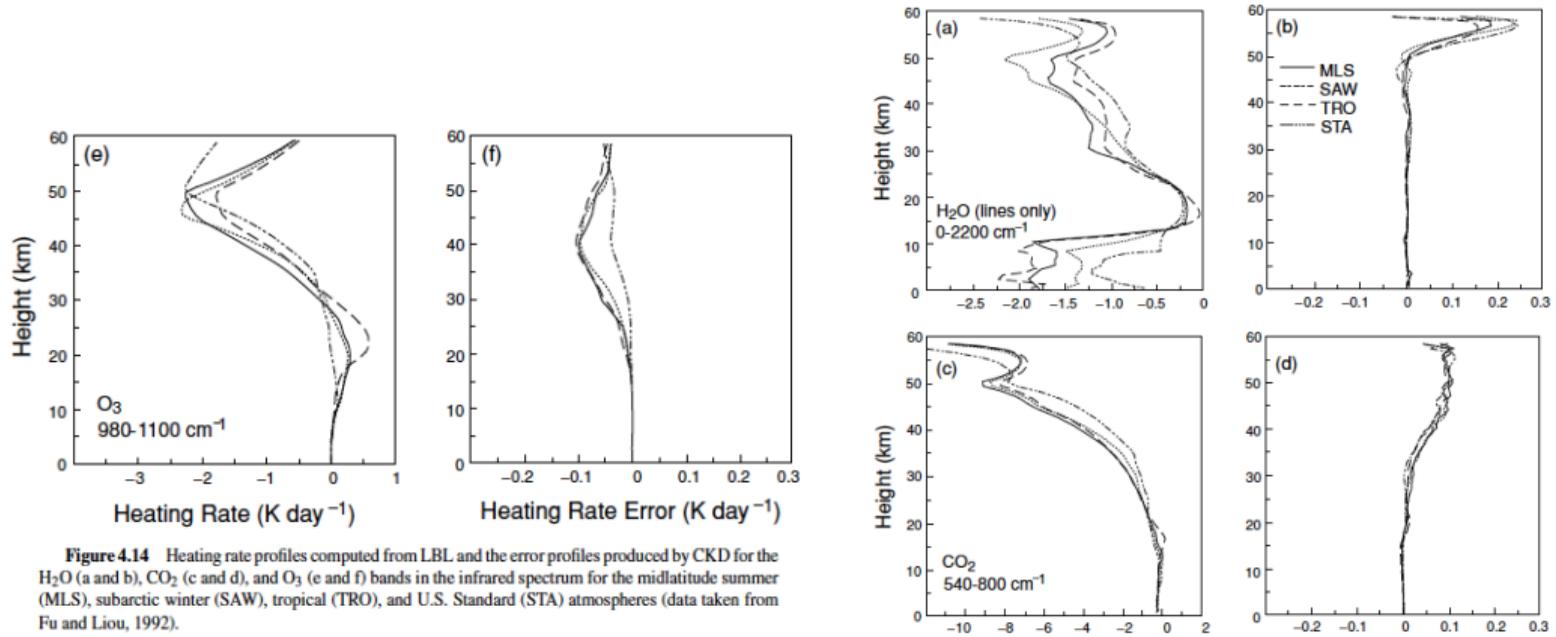
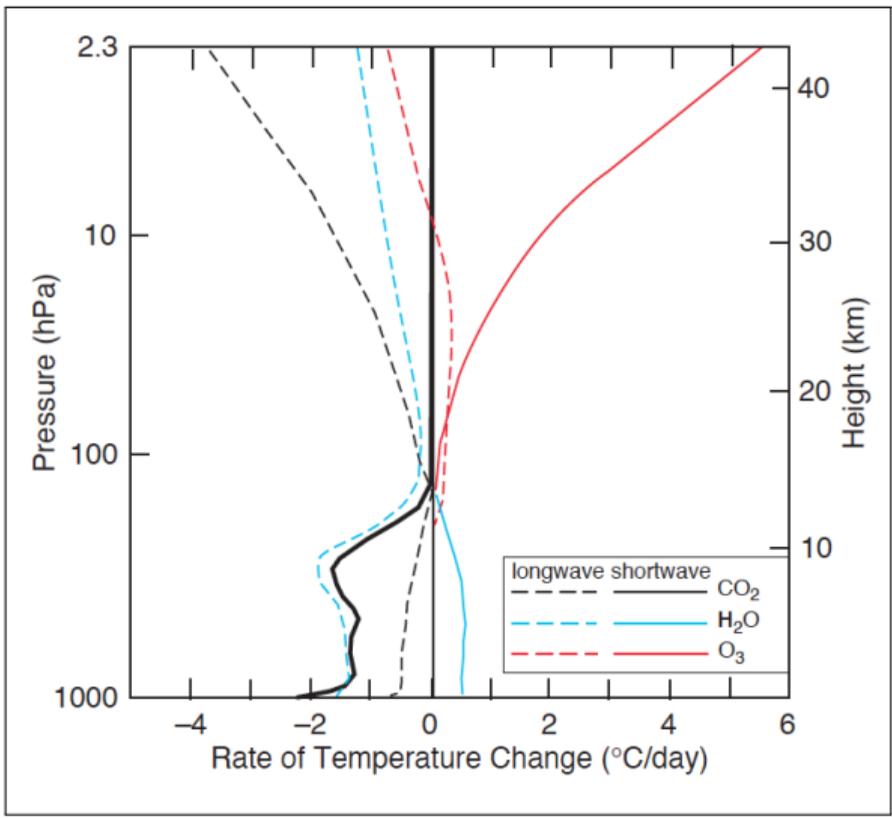


Figure 4.14 Heating rate profiles computed from LBL and the error profiles produced by CKD for the H<sub>2</sub>O (a and b), CO<sub>2</sub> (c and d), and O<sub>3</sub> (e and f) bands in the infrared spectrum for the midlatitude summer (MLS), subarctic winter (SAW), tropical (TRO), and U.S. Standard (STA) atmospheres (data taken from Fu and Liou, 1992).

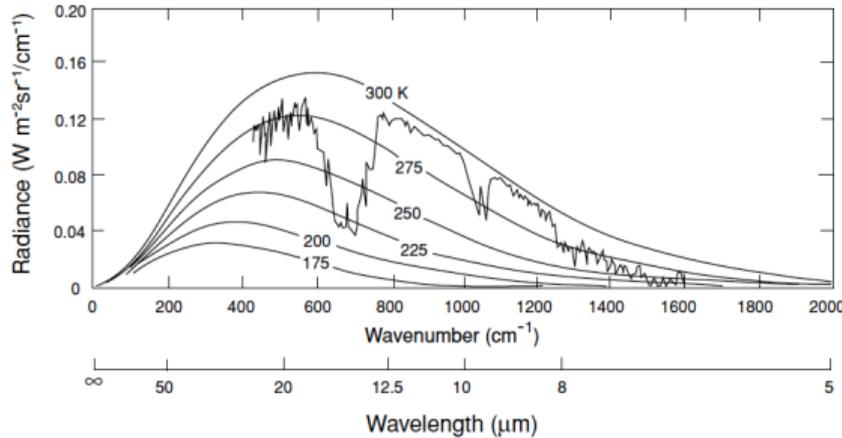
Tasas de enfriamiento por O<sub>3</sub>. CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Liou fig. 4.14.

### 3.6. Radiación térmica atmosférica - enfriamiento, calentamiento

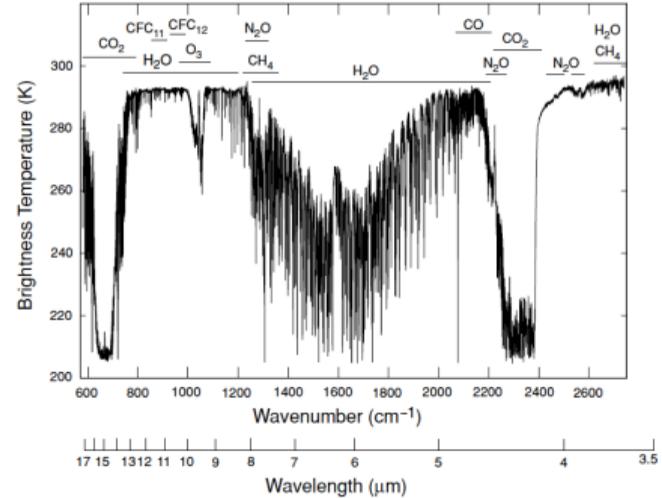


Perfiles de cambio de temperatura por absorción de radiación solar (línea sólida) y emisión térmica (línea cortada) por vapor de agua, dióxido de carbono y ozono. La línea negra sólida representa el efecto combinado de los tres gases. Figura 4.29 W&H.

## 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  $\mu\text{m}$ , 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.

## 3.4. Sistemas cuánticos

### 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<sub>2</sub>; moléculas complejas.

### 3.4. Sistemas cuánticos - coordenadas y momentos

- ▶ La mecánica cuántica sigue el formalismo Hamiltoniano de coordenadas generalizadas,  $q_k$ , y momentos generalizados correspondientes,  $p_k$ , dados por

$$p_k = \frac{\partial E_{cin}}{\partial \dot{q}_k},$$

siendo  $E_{cin}$  la energía cinética y  $\dot{q}_k = dq_k/dt$ .

- ▶ El sistema se describe con el Hamiltoniano, asociado a la energía total del sistema.
  - Para una partícula de masa  $m$  en una dimensión,

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(q),$$

con  $U(q)$  el potencial que describe la interacción del sistema.

- ▶ Las **variables observables**, como  $\{q_k, p_k\}$ , se describen con operadores.
- ▶ Estos operadores no siempre conmutan entre sí. En particular

$$[q_j, p_k] = q_j p_k - p_k q_j = i\hbar \delta_{jk}. \quad (44)$$



### 3.4. Sistemas cuánticos - variables físicas

- ▶ El valor esperado de una observable se calcula con la función de onda,

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t) A \psi(\vec{r}, t) d^3 r. \quad (45)$$

- Toda medición tiene asociada una incertidumbre,  $\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$ .
- ▶ Conforme con (44), los operadores de coordenadas ( $\tilde{x}$ ) y momentos ( $\tilde{p}_x$ ) cumplen,

$$\tilde{x} \psi = x \psi; \quad \tilde{p}_x \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}. \quad (46)$$

- Las relaciones (44,46) son consistentes con el principio de incertidumbre,

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2. \quad (47)$$

### 3.4. Sistemas cuánticos - ecuación de Schrödinger

- ▶ La función de onda se determina, junto con la energía del sistema, resolviendo la ecuación de Schrödinger,

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}. \tag{48}$$

- ▶ Planteando  $\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})e^{iEt/\hbar}$ , y empleando  $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ , se obtiene la ecuación de Schrödinger para estados estacionarios,

$$H\varphi = E\varphi \Rightarrow \left( \frac{p^2}{2m} + U \right) \varphi = E\varphi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi + U(\vec{r}) \varphi = E\varphi. \tag{49}$$

Esta es una ecuación de valores propios.

- ▶ La ec. de Schrödinger permite el estudio de sistemas como átomos y moléculas.
- ▶ Algunos casos de interés son la partícula libre, rotor rígido, el pozo de potencial, el oscilador armónico, átomo de hidrógeno, átomos, moléculas. . .

### 3.4. Sistemas cuánticos - sistema de dos partículas y rotor rígido

- ▶ Un sistema compuesto por dos partículas se puede describir en términos de las coordenadas de cada una  $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2\}$ , o en términos del centro de masa y la coordenada relativa,

$$\vec{r}_{cm} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2,$$

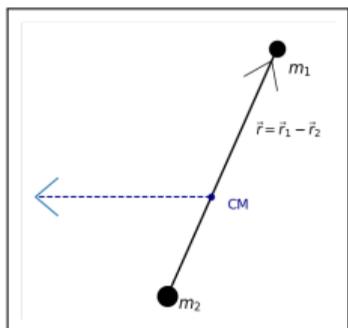
de forma que la energía cinética cumple,

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

con  $M = m_1 + m_2$  y la masa reducida  $m = m_1 m_2 / M$ .

- ▶ Si el potencial es nulo, el centro de masa se mueve como **partícula libre**.
- ▶ Si la interacción fija  $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ , tenemos el caso del **rotor rígido**.

### 3.4. Sistemas cuánticos - rotor rígido



▶ Dejando de lado el centro de masa, el Hamiltoniano de dos partículas sin interacción se puede escribir en coordenadas esféricas  $\{r, \theta, \phi\}$  como,

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2mr^2} + \frac{p_\phi^2}{2mr^2 \sin^2 \theta} = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2I},$$

con momento de inercia  $I = mr^2$  y momento angular

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -\hat{\phi} p_\theta + \hat{\theta} p_\phi / \sin^2 \theta.$$

- En el rotor rígido,  $r$  fija  $\Rightarrow p_r = m\dot{r} = 0$ .

▶ La ecuación de Schrödinger es

$$H\psi = E\psi, \quad \text{con} \quad H = \frac{L^2}{2I}.$$

### 3.4. Sistemas cuánticos - rotor rígido

- ▶ Al identificar los operadores diferenciales en coordenadas esféricas ( $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ ), la ecuación de Schrödinger queda como,

$$H\varphi(\theta, \phi) = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial\varphi}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2\varphi}{\partial\phi^2} \right] = E \varphi(\theta, \phi). \quad (51)$$

- ▶ Las soluciones son los **armónicos esféricos**,  $\varphi(\theta, \phi) = Y_\ell^m(\theta, \phi)$ , dados por,

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

con  $P_\ell^m$  polinomios asociados de Legendre, y  $C_{\ell m}$  coeficientes tales que la integral de  $|Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2$  sobre ángulo sólido es igual uno.

- ▶ Los armónicos esféricos satisfacen las ecuaciones de valores propios,

$$L^2 Y_\ell^m = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_\ell^m, \quad L_z Y_\ell^m = m\hbar Y_\ell^m, \quad (52)$$

con  $L_z = -i\hbar\partial/\partial\phi$ , y los dos números  $\{\ell, m\}$  tales que:

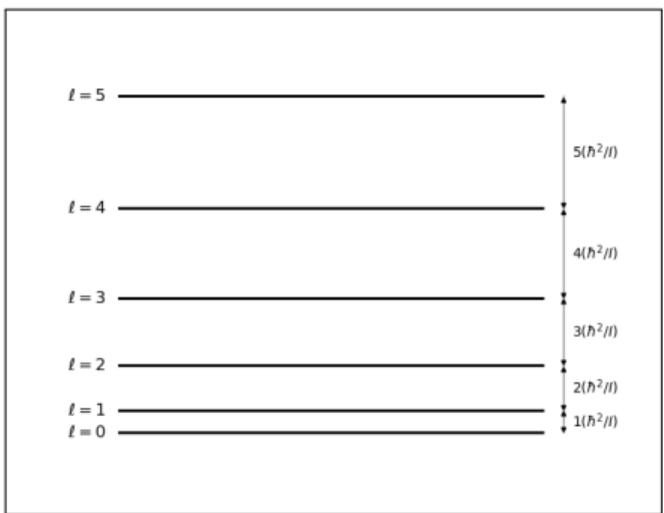
- $\ell$  es un entero positivo ( $\ell = 0, 1, 2, \dots$ );  $m$  es un entero positivo o negativo,  $|m| \leq \ell$ .

### 3.4. Sistemas cuánticos - armónicos esféricos

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

Tabla 4: Armónicos esféricos para  $\ell = 0, 1, 2, 3$  (monopolo a octupolo).

### 3.4. Sistemas cuánticos - rotor rígido



- ▶ La energía del rotor rígido está dada por valores discretos,

$$E_l = \left\langle \frac{L^2}{2I} \right\rangle = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad (53)$$

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

- ▶ Hay  $g_l = 2l + 1$  estados con energía  $E_l$ 
  - $g_l$  es el peso estadístico del nivel de energía  $\rightarrow$  la degeneración .

- ▶ Niveles consecutivos,  $\Delta E(l \rightarrow l - 1) = l \hbar^2 / I$ .
- ▶ 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,

$$U(x) = U(x_0) + \left( \frac{dU}{dx} \right)_0 (x - x_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2U}{dx^2} \right)_0 (x - x_0)^2 + \dots, \quad (54)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \varphi = E \varphi. \quad (55)$$

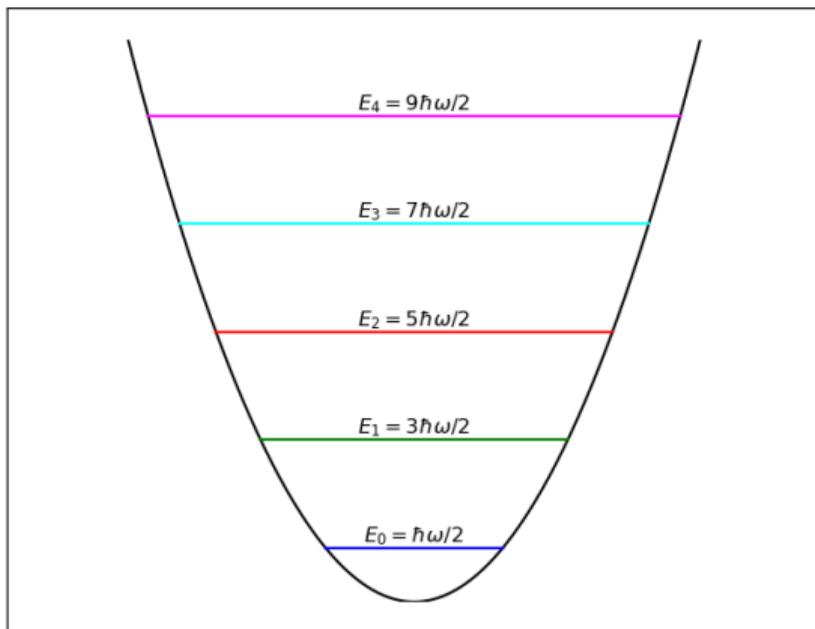
- ▶ La solución para la función de onda es de la forma,

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

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

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

### 3.4. Sistemas cuánticos - oscilador armónico



- ▶ La solución  $H\varphi_n = E_n\varphi_n$  indica estados de energía equi-espaciados,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad (56)$$

con  $n = 0, 1, \dots$

- ▶ El estado base tiene energía no nula,

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

- ▶ La solución es 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,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi - \frac{Ze^2}{r} \varphi = E \varphi. \quad (57)$$

- 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. 51).

- Al plantear una solución con armónicos esféricos se obtiene,

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{r} R(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 R}{dr^2} + \left[ \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \right] R = E R. \quad (58)$$

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

- ▶ La solución de (58) está dada por polinomios de Laguerre,  $R_{nl}(r)$ , y sus valores propios,

$$H R_{nl} = E_{nl} R_{nl} .$$

- ▶ La función de onda  $\varphi$  es, finalmente, producto de:
  - polinomios de Laguerre,  $R_{nl}(r)$ , 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**  $\{n, \ell, m, m_s\}$ ,

$$H\varphi_{nlmm_s}(\vec{r}) = E_{nl} \varphi_{nlmm_s}(\vec{r}) . \tag{59}$$

### 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,

$$E_n = -\frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{a_0} \right) \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \text{ eV} \left( \frac{Z^2}{n^2} \right), \quad (60)$$

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

- El **número cuántico de momento angular**,  $\ell = 0, \dots, n - 1$ :  $\langle L^2 \rangle = \ell(\ell + 1)\hbar^2$ .
- El **número cuántico magnético**,  $m = -\ell, \dots, +\ell$ , asociado a un eje de referencia,  $\langle L_z \rangle = m\hbar$ .
- El **número cuántico de espín**,  $m_s = \pm 1/2$ .
- ▶ 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 desdoblan  $E_n \rightarrow E_{n,j}$ , 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

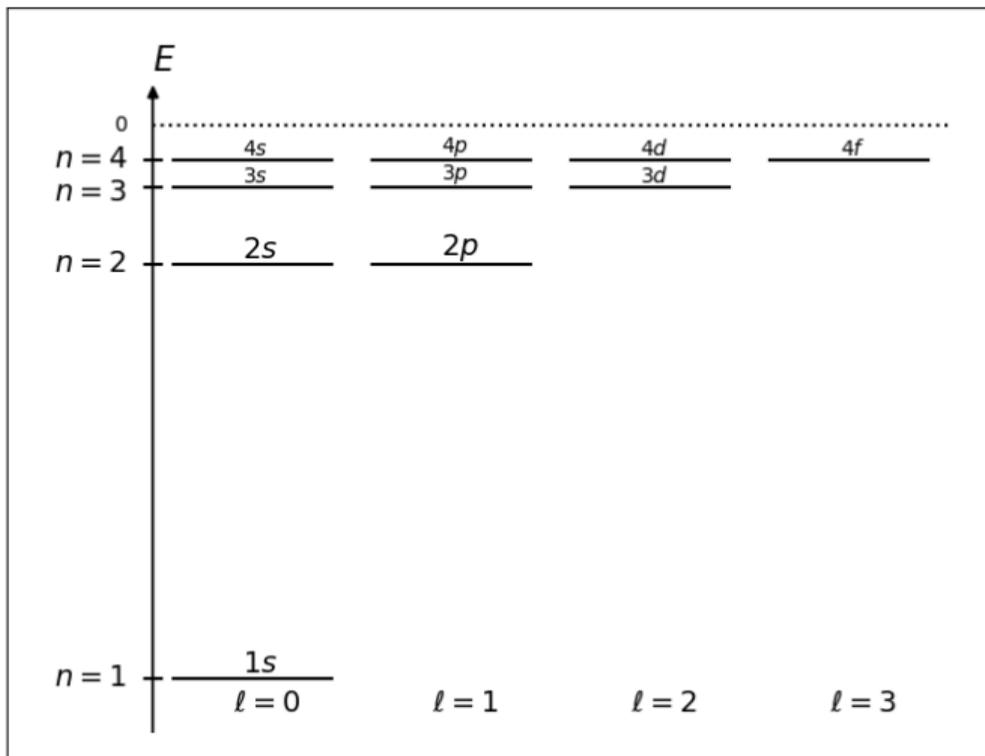


Figura 13: Niveles de energía y estados de un sistema hidrogenoide.

- 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:**  $n \rightarrow 1$ .  $Ly\alpha$  ( $2 \rightarrow 1$ )  $\lambda = 1215.7\text{\AA}$ ;  $Ly\beta$  ( $3 \rightarrow 1$ ),  $Ly\gamma$  ( $4 \rightarrow 1$ ), etc. . . Estas transiciones caen en el ultravioleta y se observan desde el espacio.
- ▶ **Serie de Balmer:**  $n_1 \rightarrow 2$ .  $H\alpha$  ( $3 \rightarrow 2$ )  $\lambda = 6564\text{\AA}$ ;  $H\beta$  ( $4 \rightarrow 2$ )  $\lambda = 4863\text{\AA}$ ;  $H\gamma$  ( $5 \rightarrow 2$ ). 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  $109\alpha$  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

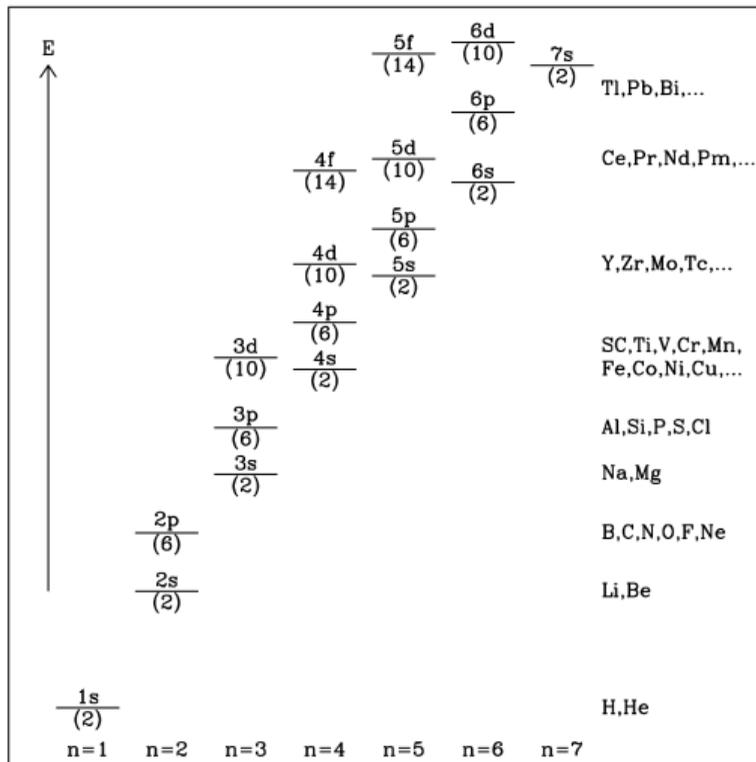


Figura 14: Secuencia de niveles de energía de los estados base de los elementos químicos.

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.

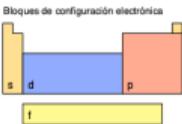
El comportamiento químico está dictado por la posición de cada elemento en la tabla periódica.

# Tabla periódica de los elementos

grupo 1																	18		
periodo 1	<b>H</b> 1.00794 1.008 1.009 Hidrogeno																	<b>He</b> 4.002602 3.996 4.003 Helio	
2	<b>Li</b> 6.941 6.938 6.944 Litio	<b>Be</b> 9.012182 8.996 9.003 Berilio																	<b>Ne</b> 20.1797 19.991 20.180 Neon
3	<b>Na</b> 22.98976 22.989 22.990 Sodio	<b>Mg</b> 24.3050 24.304 24.305 Magnesio																	<b>Ar</b> 39.948 39.944 39.948 Argon
4	<b>K</b> 39.0983 39.098 39.099 Potasio	<b>Ca</b> 40.078 40.078 40.078 Calcio	<b>Sc</b> 44.95591 44.956 44.956 Escandio	<b>Ti</b> 47.867 47.867 47.867 Titanio	<b>V</b> 50.9415 50.942 50.942 Vanadio	<b>Cr</b> 51.9962 51.996 51.997 Cromo	<b>Mn</b> 54.93804 54.938 54.939 Manganeso	<b>Fe</b> 55.845 55.845 55.847 Hierro	<b>Co</b> 58.93319 58.933 58.934 Cobalto	<b>Ni</b> 58.6934 58.693 58.694 Niquel	<b>Cu</b> 63.546 63.546 63.547 Cobre	<b>Zn</b> 65.38 65.38 65.38 Zinc	<b>Ga</b> 69.723 69.723 69.724 Galio	<b>Ge</b> 72.64 72.64 72.64 Germanio	<b>As</b> 74.92160 74.922 74.922 Arsenio	<b>Se</b> 78.96 78.96 78.96 Selenio	<b>Br</b> 79.904 79.904 79.904 Bromo	<b>Kr</b> 83.798 83.798 83.798 Kripton	
5	<b>Rb</b> 85.4678 85.468 85.469 Rubidio	<b>Sr</b> 87.62 87.62 87.62 Estroncio	<b>Y</b> 88.90585 88.906 88.906 Itorio	<b>Zr</b> 91.224 91.224 91.224 Zirconio	<b>Nb</b> 92.90638 92.906 92.907 Niobio	<b>Mo</b> 95.96 95.96 95.96 Molibdeno	<b>Tc</b> (98) 98.906 98.906 Tecnicio	<b>Ru</b> 101.07 101.07 101.07 Rutenio	<b>Rh</b> 102.9055 102.906 102.907 Rodio	<b>Pd</b> 106.42 106.42 106.42 Paladio	<b>Ag</b> 107.8682 107.868 107.868 Plata	<b>Cd</b> 112.411 112.411 112.411 Cadmio	<b>In</b> 114.818 114.818 114.819 Indio	<b>Sn</b> 118.710 118.710 118.710 Estanio	<b>Sb</b> 121.760 121.760 121.760 Antimonio	<b>Te</b> 127.60 127.60 127.60 Telurio	<b>I</b> 126.9044 126.904 126.905 Yodo	<b>Xe</b> 131.293 131.293 131.293 Xenon	
6	<b>Cs</b> 132.9054 132.905 132.906 Cesio	<b>Ba</b> 137.327 137.327 137.327 Bario	<b>La</b> 174.9668 174.967 174.967 Lantano	<b>Hf</b> 178.49 178.49 178.49 Hafnio	<b>Ta</b> 180.9478 180.948 180.948 Tantalo	<b>W</b> 183.84 183.84 183.84 Wolframio	<b>Re</b> 186.207 186.207 186.207 Renio	<b>Os</b> 190.23 190.23 190.23 Osmio	<b>Ir</b> 192.217 192.217 192.217 Iridio	<b>Pt</b> 195.084 195.084 195.084 Platino	<b>Au</b> 196.9665 196.967 196.967 Oro	<b>Hg</b> 200.59 200.59 200.59 Mercurio	<b>Tl</b> 204.3833 204.383 204.384 Talio	<b>Pb</b> 207.2 207.2 207.2 Plomo	<b>Bi</b> 208.9804 208.980 208.980 Bismuto	<b>Po</b> (210) 210 210 Polonio	<b>At</b> (210) 210 210 Astatio	<b>Rn</b> (220) 220 220 Radon	
7	<b>Fr</b> (223) 223 223 Francio	<b>Ra</b> (226) 226 226 Radio	<b>Lr</b> (262) 262 262 Lawrencio	<b>Rf</b> (261) 261 261 Rutherfordio	<b>Db</b> (262) 262 262 Dubnio	<b>Sg</b> (266) 266 266 Seaborgio	<b>Bh</b> (264) 264 264 Bohrio	<b>Hs</b> (277) 277 277 Hassio	<b>Mt</b> (268) 268 268 Meitnerio	<b>Ds</b> (271) 271 271 Darmstadtio	<b>Rg</b> (272) 272 272 Roentgenio	<b>Cn</b> (285) 285 285 Copernicio	<b>Nh</b> (284) 284 284 Nihonio	<b>Fl</b> (289) 289 289 Flerovio	<b>Mc</b> (288) 288 288 Moscovio	<b>Lv</b> (292) 292 292 Livermorio	<b>Ts</b> (294) 294 294 Teneso	<b>Og</b> (294) 294 294 Oganesson	

**55.845**    **26**    número atómico  
**762.5**    **1.83**    electronegatividad  
**Fe**    símbolo químico  
**Hierro**    nombre  
**[Ar] 3d<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup>**    configuración electrónica

- 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.

138.9054 138.910 138.910 <b>La</b> Lantano	140.116 140.116 140.116 <b>Ce</b> Cerio	140.9076 140.907 140.907 <b>Pr</b> Praseodimio	144.242 144.242 144.242 <b>Nd</b> Neodimio	(145) 145.0 145.0 <b>Pm</b> Prometio	150.36 150.36 150.36 <b>Sm</b> Samario	151.964 151.964 151.964 <b>Eu</b> Europio	157.25 157.25 157.25 <b>Gd</b> Gadolinio	158.9253 158.925 158.925 <b>Tb</b> Terbio	162.500 162.500 162.500 <b>Dy</b> Disprobio	164.9303 164.930 164.930 <b>Ho</b> Holmio	167.259 167.259 167.259 <b>Er</b> Erbio	168.9342 168.934 168.934 <b>Tm</b> Tulio	173.054 173.054 173.054 <b>Yb</b> Yterbio
(227) 227.0 227.0 <b>Ac</b> Actinio	232.0380 232.038 232.038 <b>Th</b> Torio	231.0368 231.037 231.037 <b>Pa</b> Protactinio	238.0289 238.029 238.029 <b>U</b> Uranio	(237) 237.0 237.0 <b>Np</b> Neptunio	(244) 244.0 244.0 <b>Pu</b> Plutonio	(243) 243.0 243.0 <b>Am</b> Americio	(247) 247.0 247.0 <b>Cm</b> Curcio	(247) 247.0 247.0 <b>Bk</b> Berkelio	(251) 251.0 251.0 <b>Cf</b> Californio	(252) 252.0 252.0 <b>Es</b> Einsteinio	(257) 257.0 257.0 <b>Fm</b> Fermio	(258) 258.0 258.0 <b>Md</b> Mendelevio	(259) 259.0 259.0 <b>No</b> Nobelio



Original file: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Periodic\\_table\\_large-es.svg](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 congregar átomos en moléculas, buscando 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<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, OH...
  - Las moléculas diatómicas tienen descripción más directa: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, OH...
  - Un poco más complejas son las moléculas triatómicas lineales: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, ...
  - Un poco más complejas son las moléculas triatómicas no-lineales: H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, ...
  - Un poco más complejas las moléculas multi-atómicas (3D): CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, ...
- ▶ La interacción de una molécula depende del momento dipolar, evaluado entre estados inicial y final,  $i \rightarrow f$ , principal contribución al coeficiente de emisión espontánea,

$$A_{if} = \frac{4\omega_{if}^3}{3\hbar c^3} \left| \langle f | \vec{d} | i \rangle \right|^2, \tag{61}$$

- 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, que distingue tres componentes jerárquicas:
  - (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.

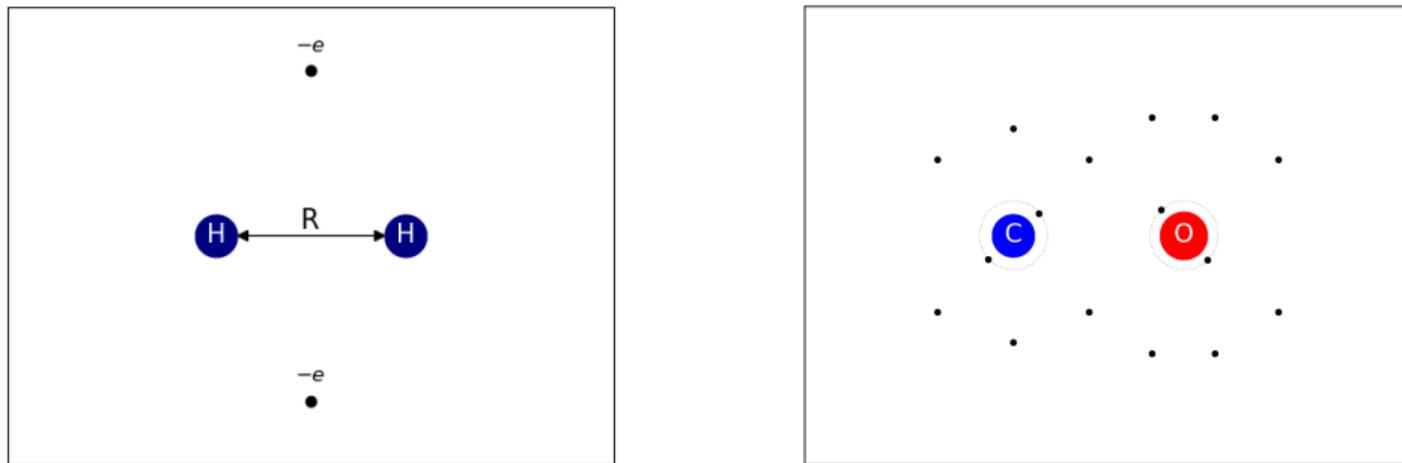


Figura 15: Versiones esquemáticas de moléculas de  $H_2$  y CO.

### 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,

$$\mathcal{H}_{AB} = \frac{p_A^2}{2M_A} + \frac{p_B^2}{2M_B}, \quad (62)$$

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,

$$\mathcal{H}_{el} = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{Z_A e^2}{r_{1A}} - \frac{Z_B e^2}{r_{1B}} - \frac{Z_A e^2}{r_{2A}} - \frac{Z_B e^2}{r_{2B}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (63)$$

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,

$$\varphi \approx \varphi_{el}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, R) \varphi_{AB}(\vec{x}_A, \vec{x}_B). \quad (64)$$

- ▶ La función (64) permite separar el problema en dos partes: la configuración del núcleo y la configuración electrónica,

$$\mathcal{H}\varphi = E\varphi \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \mathcal{H}_{AB} \varphi_{AB} + E_{el}(R) \varphi_{AB} = E_{nuc} \varphi_{AB}, \\ \mathcal{H}_{el} \varphi_{el} = E_{el}(R) \varphi_{el}. \end{cases} \quad (65)$$

- ▶ 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,

$$\left[ \frac{p_A^2}{2M_A} + \frac{p_B^2}{2M_B} + E_{el}(R) \right] \varphi_{int} = E_{int} \varphi_{int} \Rightarrow \varphi_{int}(\vec{R}) = \frac{1}{R} Z_{int}(R) Y_j^m(\theta, \phi), \quad (66)$$

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

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

$$E_{rot}(j) = j(j+1) \frac{\hbar^2}{2MR^2}. \quad (67)$$

- ▶ 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,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 Z}{dR^2} + E_{el}(R)Z(R) = E_{vib}Z(R), \quad (68)$$

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

$$E_{el}(R) = E_{el}(R_0) + \frac{1}{2}M\omega_0^2(R - R_0)^2 + \dots \quad (69)$$

para obtener una ecuación de oscilador armónico,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 Z(\rho)}{d\rho^2} + \frac{1}{2}M\omega_0^2\rho^2 Z(\rho) = E_{vib}Z(\rho). \quad (70)$$

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

- ▶ La configuración de energía del núcleo queda como,

$$E_{int} = E_{rot}(j) + E_{vib}(v) + E_{el}(R_0) \quad \text{con} \quad E_{vib}(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (71)$$

## 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 (62,65).
- ▶ Se normaliza la ecuación al radio de Bohr y se propone,

$$\varphi_{el} = c_1 u(r_{1A})u(r_{2B}) + c_2 u(r_{1B})u(r_{2A}), \tag{72}$$

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. 16),

$$E_{el}^\pm(R) = -\left(\frac{e^2}{a_0}\right) + E_{mol}^\pm = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \left\{ -1 + 2 \left( \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm \Delta} \right) - \frac{1}{R} \right\}, \tag{73}$$

con  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\Delta$  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

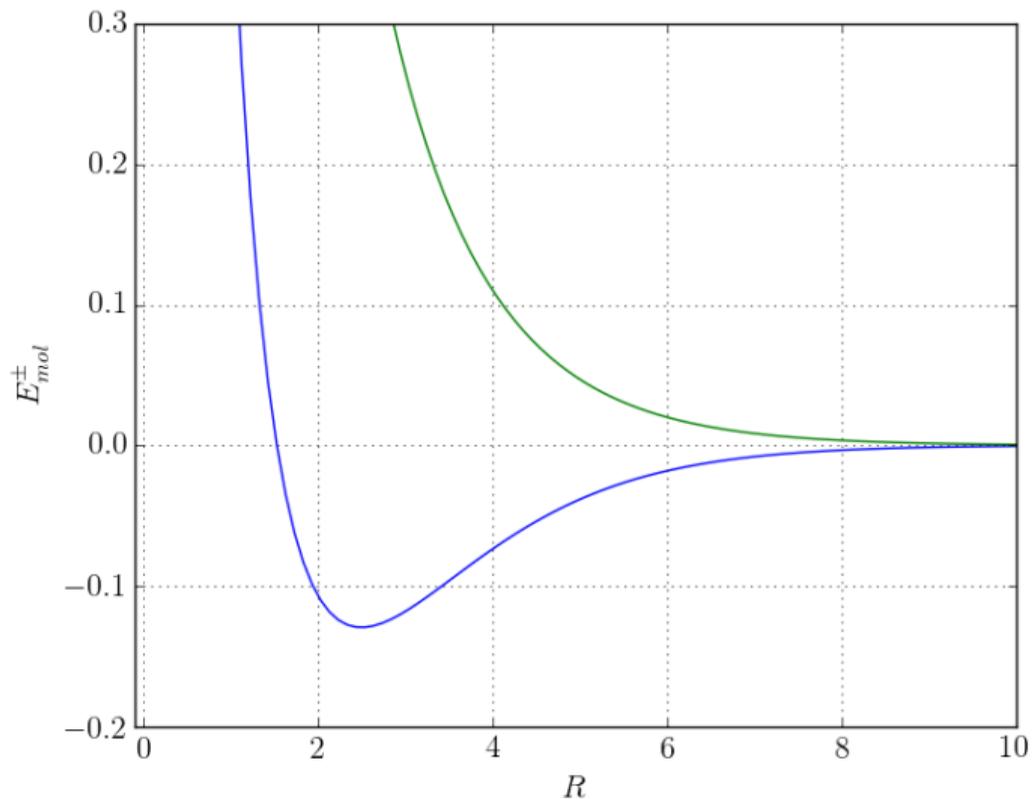


Figura 16: Energía de enlace en el modelo de la molécula  $H_2$ . Las dos curvas corresponden a  $E_{mol}^{\pm}$ , una de ellas representando un sistema no ligado, el otro un enlace molecular con equilibrio en  $R \simeq \dots a_0$ . (Gráfica pendiente de revisión...)

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

**Tabla 6:** Estructura energética de una molécula diatómica. A temperatura ambiente ( $kT \simeq 0.025 \text{ eV}$ ), las estructuras electrónicas están mayormente 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

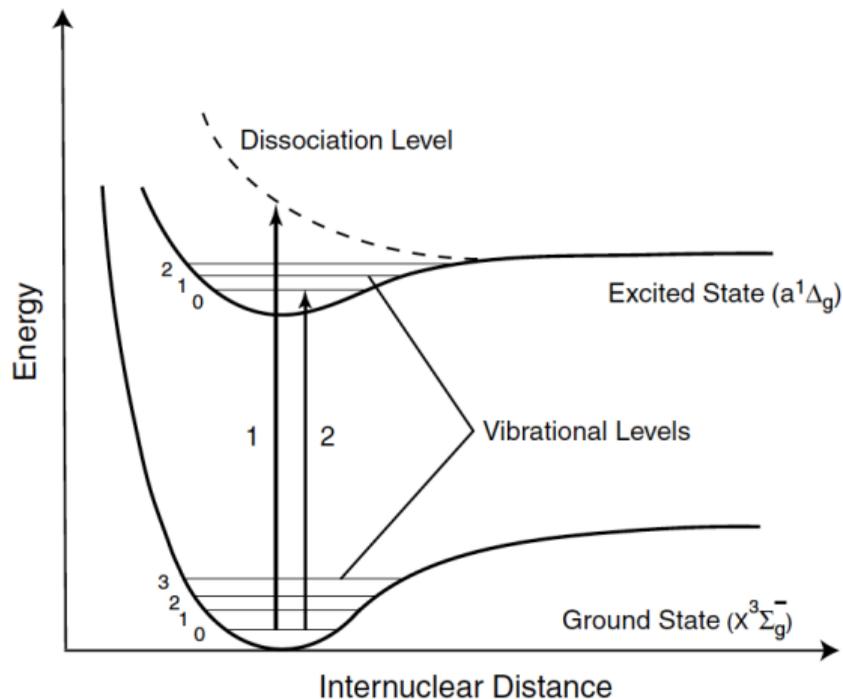


Figura 17: La estructura electrónica de la molécula define un equilibrio, alrededor del cual se presentan vibraciones. Los niveles vibracionales se subdividen en niveles rotacionales, formando una estructura **roto-vibracional** (fig. 3.4 de Liou).

**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.

## 3.4. Sistemas cuánticos - moléculas diatómicas

- ▶ **Moléculas diatómicas homonucleares:**  $N_2$  ( $N \equiv N$ ),  $O_2$  ( $O = O$ ); trazas de  $H_2 \dots$ 
  - tienen un sólo modo vibracional, por estado electrónico:  
 $2330 \text{ cm}^{-1}$  para  $N_2$ ,  $1556 \text{ cm}^{-1}$  para  $O_2$  - estados base.<sup>8</sup>.
  - 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 @ estratósfera.
- ▶ **Moléculas diatómicas heteronucleares:** CO, OH.
  - un modo vibracional por estado electrónico ( $2143 \text{ cm}^{-1}$  CO;  $3570 \text{ cm}^{-1}$  OH; en el estado base).
  - ambas tienen momento dipolar importante<sup>9</sup>: 0.112 Debye CO; 1.668 Debye OH.
  - son poco abundantes pero químicamente activos.

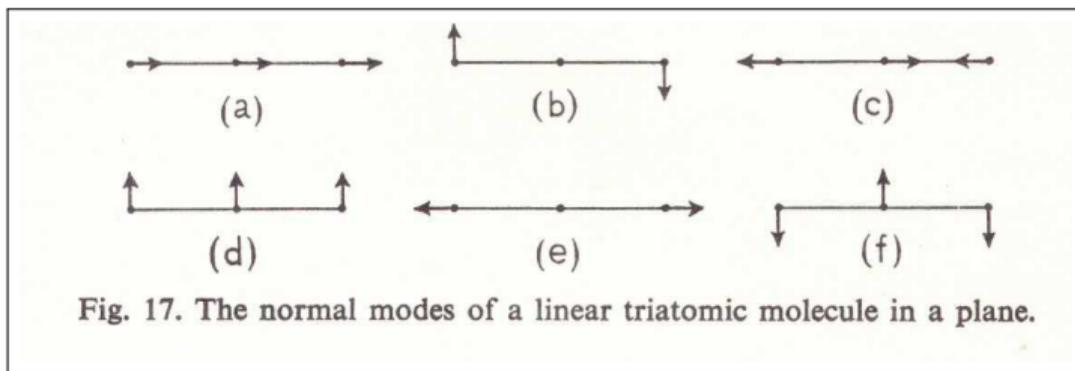
---

<sup>8</sup>cccbdb.nist.gov

<sup>9</sup>1Debye =  $10^{-18}$  statC cm  $\simeq 3.336 \times 10^{-30}$  C m  $\simeq 0.393 430 e a_0$ .

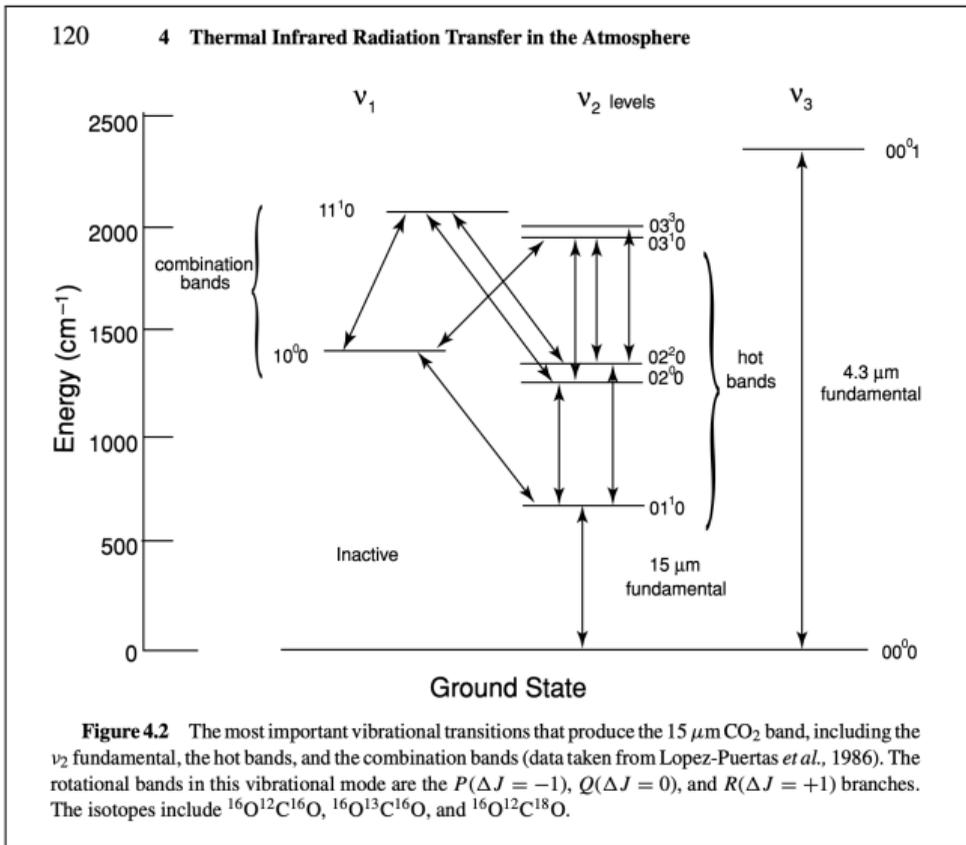
### 3.4. Sistemas cuánticos - moléculas triatómicas lineales: el CO<sub>2</sub>

- ▶ **Moléculas triatómicas lineales:** como CO<sub>2</sub> (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<sup>-1</sup>) inactivo. Los modos antisimétrico (c) y de flexión<sup>10</sup> (f) inducen momento dipolar y son activos; bandas en 2349 cm<sup>-1</sup>, 667 cm<sup>-1</sup>.
  - contribuyen también isótopos (<sup>13</sup>C, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O) en bandas cercanas.



<sup>10</sup>bending.

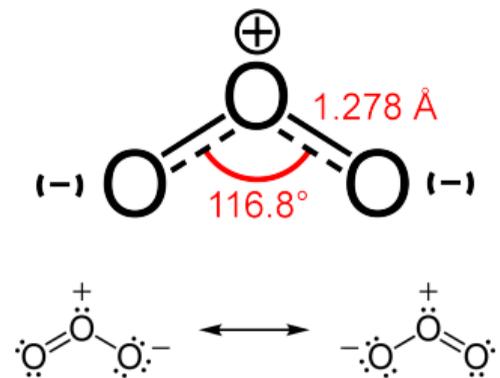
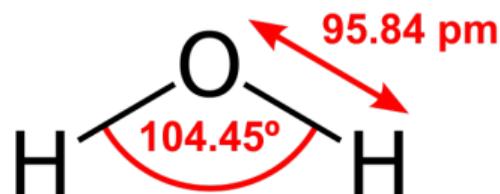
### 3.4. Sistemas cuánticos - moléculas triatómicas lineales: el CO<sub>2</sub>



Niveles de energía relacionados con las bandas vibracionales del CO<sub>2</sub>, en 2350 y 667  $\text{cm}^{-1}$  (4.3, 15  $\mu\text{m}$ ). Nótese la participación del modo inactivo a 1388  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4. Sistemas cuánticos - moléculas triatómicas no lineales

- ▶ **Moléculas triatómicas no lineales:**  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ .
  - con momento dipolar intrínseco (1.85 D, 0.53 D).
  - modos vibracionales del  $\text{H}_2\text{O}$ : flexión (bending)  $1595 \text{ cm}^{-1}$ , con armónico a  $3161 \text{ cm}^{-1}$ ; dos bandas centradas en  $3657$ ,  $3756 \text{ cm}^{-1}$ , y combinaciones de los distintos modos; también participan activamente los isótopos  $^2\text{D}$ ,  $^{18}\text{O}$ , junto con los modos rotacionales en tres ejes ( $B = 14.5 \text{ cm}^{-1}$ ).
  - modos vibracionales de  $\text{O}_3$ :  $705$ ,  $1042$ ,  $1110 \text{ cm}^{-1}$ , con contribuciones del isótopo  $^{18}\text{O}$ .



### 3.4. Sistemas cuánticos - moléculas triatómicas no lineales

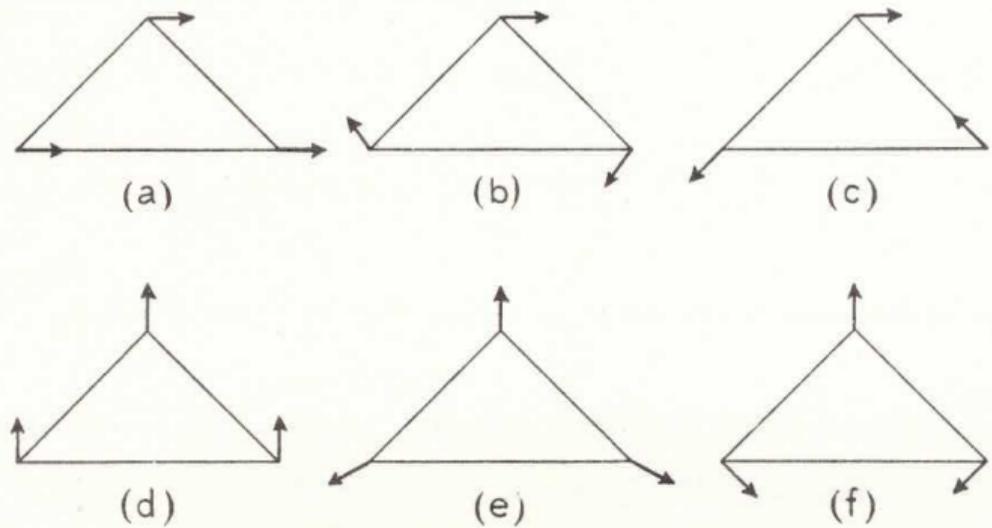


Fig. 16. The normal modes of a non-linear triatomic molecule in a plane;  
 (a), (b), and (c) correspond to group (3.317 i);  
 (d), (e), and (f) correspond to group (3.317 ii).

### 3.4. Sistemas cuánticos - moléculas complejas

- ▶ Metano ( $\text{CH}_4$ ), amoniacó ( $\text{NH}_3$ )... :  
estructura 3D (tetraedro, pirámide). Modos vibracionales activos del  $\text{CH}_4$  a 3020 y  $1306 \text{ cm}^{-1}$  - 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.

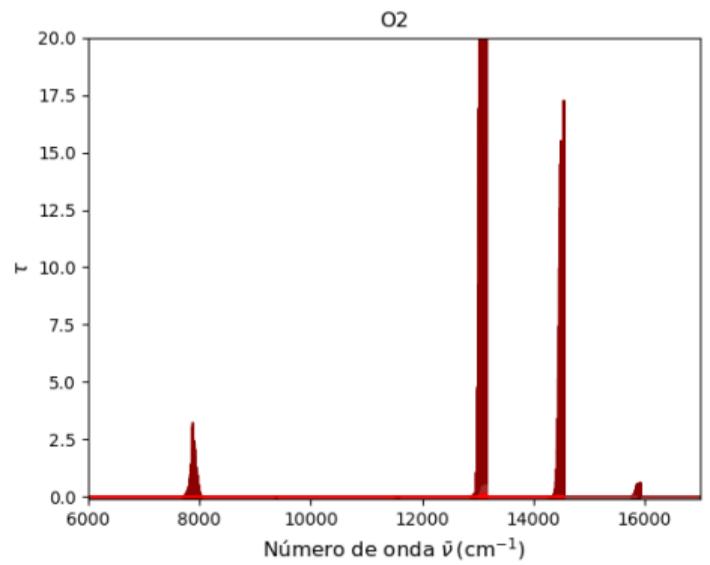
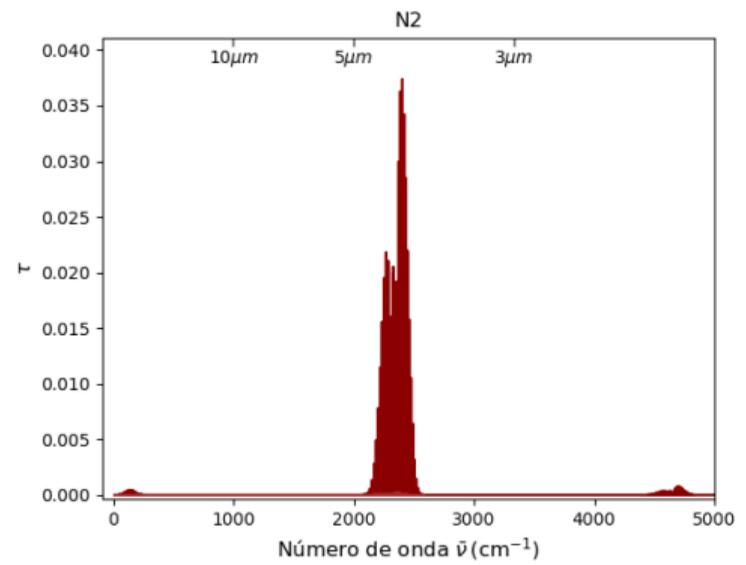
### 3.4. Sistemas cuánticos - moléculas de la atmósfera

Molécula	Dimensión $D(\text{Å})$	Estructura
N <sub>2</sub>	(N≡N) 1.098	triple enlace N≡N
O <sub>2</sub>	(O=O) 1.21	doble covalente
H <sub>2</sub>	(H-H) 0.74	
CO <sub>2</sub>	(O=C=O) 1.15	Ligaduras lineales tipo $\pi$
N <sub>2</sub> O	(N≡N) 1.126	Lineal
	(N=O) 1.186	N≡N-O $\leftrightarrow$ N=N=O
H <sub>2</sub> O	(H-O) 0.96	Ángulo 104.5°.
O <sub>3</sub>	(O=O-O) 1.278	Ángulo 116.8°.
CH <sub>4</sub>	(H-C) 1.087	Ángulo 109.5°.
NH <sub>3</sub>	(N-H) 1.02	Ángulo 106.75°.

1. Descripción de moléculas en Internet:

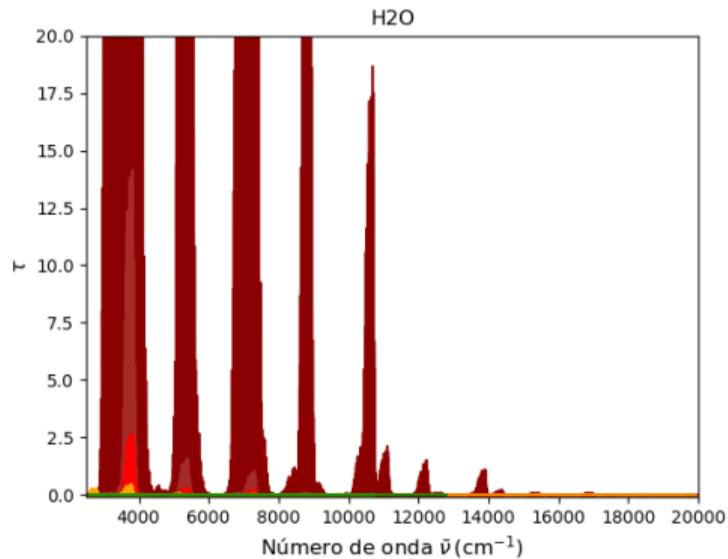
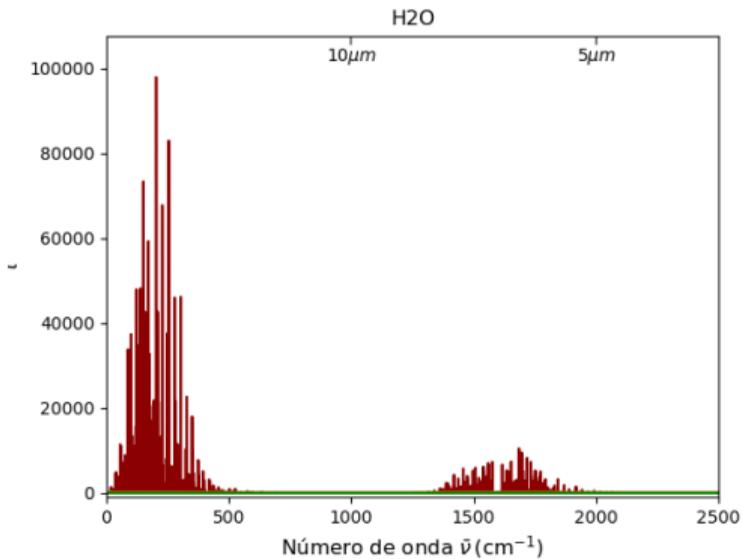
- Estructura molecular: [webbook.nist.gov](http://webbook.nist.gov), [ccbdb.nist.gov](http://ccbdb.nist.gov)
- [hitran.org](http://hitran.org): información espectroscópica. Requiere cuenta.

# Opacidades en el infrarrojo - nitrógeno y oxígeno



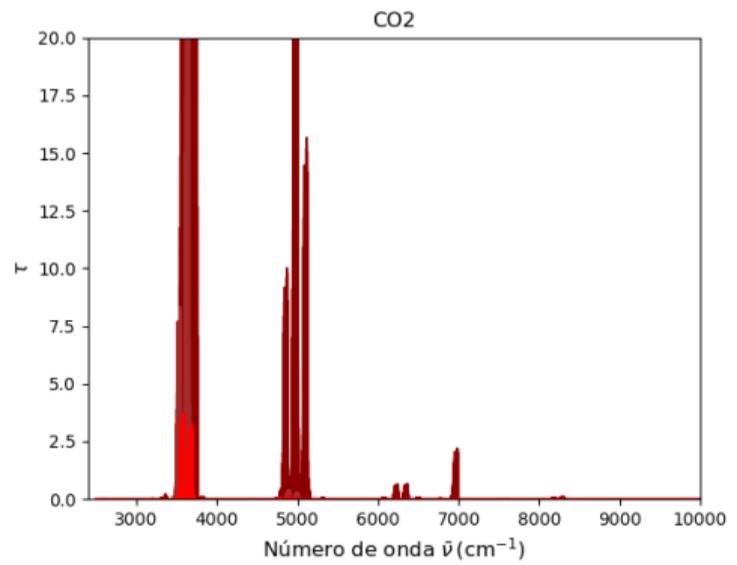
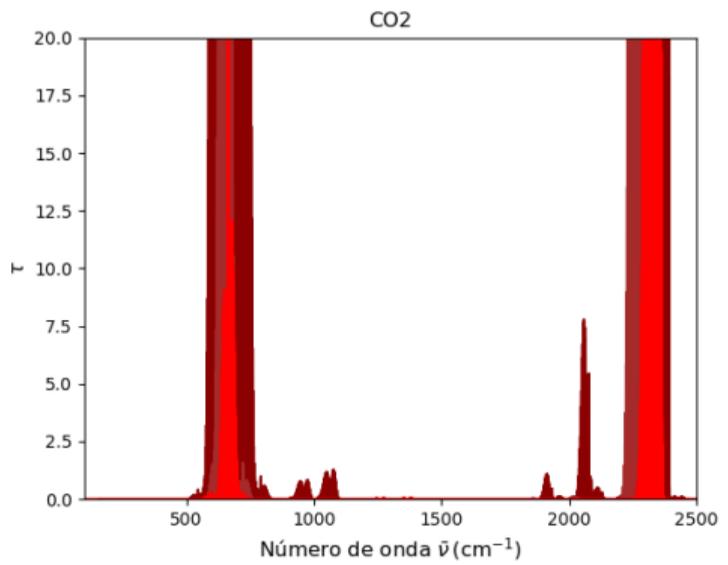
Opacidades N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Las bandas relevantes son la solar (3300-100,000 cm<sup>-1</sup>) y térmica (150-2000 cm<sup>-1</sup>). El oxígeno es activo a 1.2 μm y entre 0.6-0.8 μm.

# Opacidades en el infrarrojo - agua



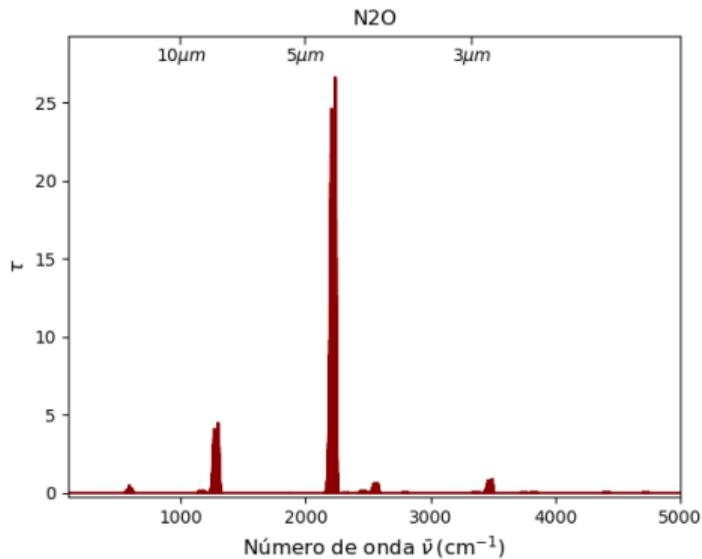
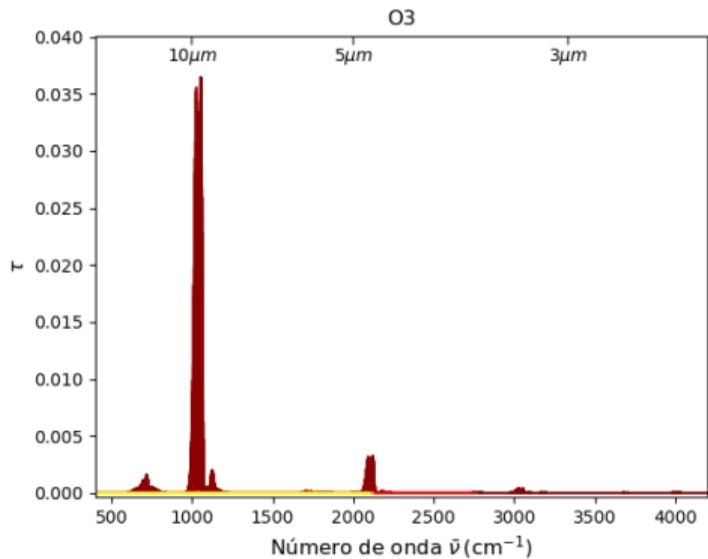
Bandas del agua: mayormente activo sobre 6  $\mu\text{m}$  (izquierda), entre 3.0 y 1.0  $\mu\text{m}$ .

# Opacidades en el infrarrojo - dióxido de carbono



Bandas del CO<sub>2</sub>, mayormente activo a 6, 4, 3 y 2  $\mu\text{m}$ .

# Opacidades en el infrarrojo - ozono y óxido nitroso



# Opacidades en el infrarrojo - metano

