

SMENTIAMO DUE PUBBLICAZIONI SU FENOMENI QUANTISTICI NELL'EFFETTO SERRA

Prof. Daniele Mazza – Domenica 18 Agosto 2024

In questi giorni suscita interesse sul web un articolo di Joseph Howlett (matematico e divulgatore scientifico) apparso su *Quanta Magazine* [1], in cui vengono enfatizzati alcuni aspetti quantistici dell'assorbimento infrarosso della molecola di CO₂.

Dopo una introduzione generica dell'effetto serra (la cui spiegazione in origine risale a Svante Arrhenius) l'articolo riferisce in maniera giornalistica e piuttosto imprecisa sulla pubblicazione di Robin Wordsworth et al. (Harvard University) apparsa alcuni mesi fa (marzo 2024) sulla rivista *The Planetary Science Journal* e dal titolo *Fermi Resonance and the Quantum Mechanical Basis of Global Warming* [2].

Riferendo molto superficialmente il lavoro di Wordsworth, viene enfatizzata la natura quantistica (non è una novità) dell'assorbimento infrarosso della CO₂ e in aggiunta alcuni supposti nuovi effetti quantistici della CO₂, basati in realtà sul noto fenomeno della risonanza di Fermi (E.Fermi, 1936) [3]. L'idea di ipotizzare per la CO₂ la risonanza di Fermi risale in realtà ad un lavoro precedente di Keith Shine e Georgina Perry, meteorologi presso l'Università di Reading, UK, sulla decomposizione in bande vibrazionali del forzante radiativo della CO₂ (*Radiative forcing due to carbon dioxide decomposed into its component vibrational bands*) [4], apparso nel giugno 2023.

Esso fu pubblicato su una poco nota rivista di meteorologia e passò quasi inosservato e senza clamore mediatico. Pur tuttavia risale a quell'articolo l'ipotesi quantistica all'origine di tutto; ovvero la possibile risonanza di Fermi su due modi vibrazionali della CO₂ di cui uno IR-inattivo ed il secondo invece IR-attivo (IR = InfraRosso).

Come divulgato nella mia precedente nota [5], peraltro pubblicata di recente su [Attività Solare](#), la molecola della CO₂ presenta essenzialmente tre modi normali di vibrazione, ovvero vibrazioni degli atomi della

molecola che non portano a spostamenti del suo baricentro. Quando questi modi di vibrazione, con le relative variazioni di distanze e angoli di legame, portano a conseguenti oscillazioni di dipolo elettrico, allora essi sono IR-attivi, ossia possono assorbire un quanto di radiazione IR e la molecola quindi passa in uno stato eccitato.

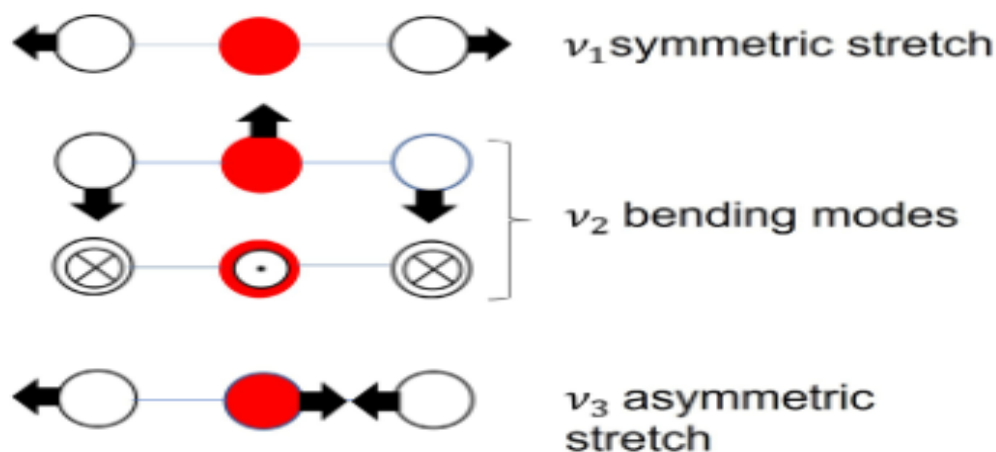


Fig.1 Modi normali di vibrazione della molecola di CO₂ (fig.1 di rif. [4]).

La figura 1 evidenzia graficamente questi 3 modi, in ordine:

ν_1 – allungamento simmetrico – IR inattivo, non varia il dipolo molecolare durante l'oscillazione. La sua frequenza in numero d'onda (n.o.) è **1330** cm⁻¹ (Nota: il numero d'onda è un'unità di misura molto usata dagli spettroscopisti e indica quante oscillazioni compie la radiazione percorrendo la distanza di un cm. E' quindi una misura di frequenza ed è quindi proporzionale per la legge di Planck all'energia del fotone IR. Per trasformarla in lunghezza d'onda (λ) occorre usare la relazione

$$\lambda = 10000 / (\text{nr. d'onda})$$

ν_2 – piegamento simmetrico (in realtà due modi ruotati di 90°) – IR attivo a **667** (n.o.) ovvero $\lambda = 14,99$ micron (spesso arrotondato a 15 μ)

ν_3 – allungamento asimmetrico – IR attivo a **2350** (n.o.) ovvero $\lambda = 4,25 \mu$

La fig. 2 si basa sul database di assorbimenti molecolari IR (HITRAN) tra i più affidabili (ed utilizzato anche in [2] e [4]) e riporta lo spettro IR di assorbimento della CO₂ in base a quanto detto.

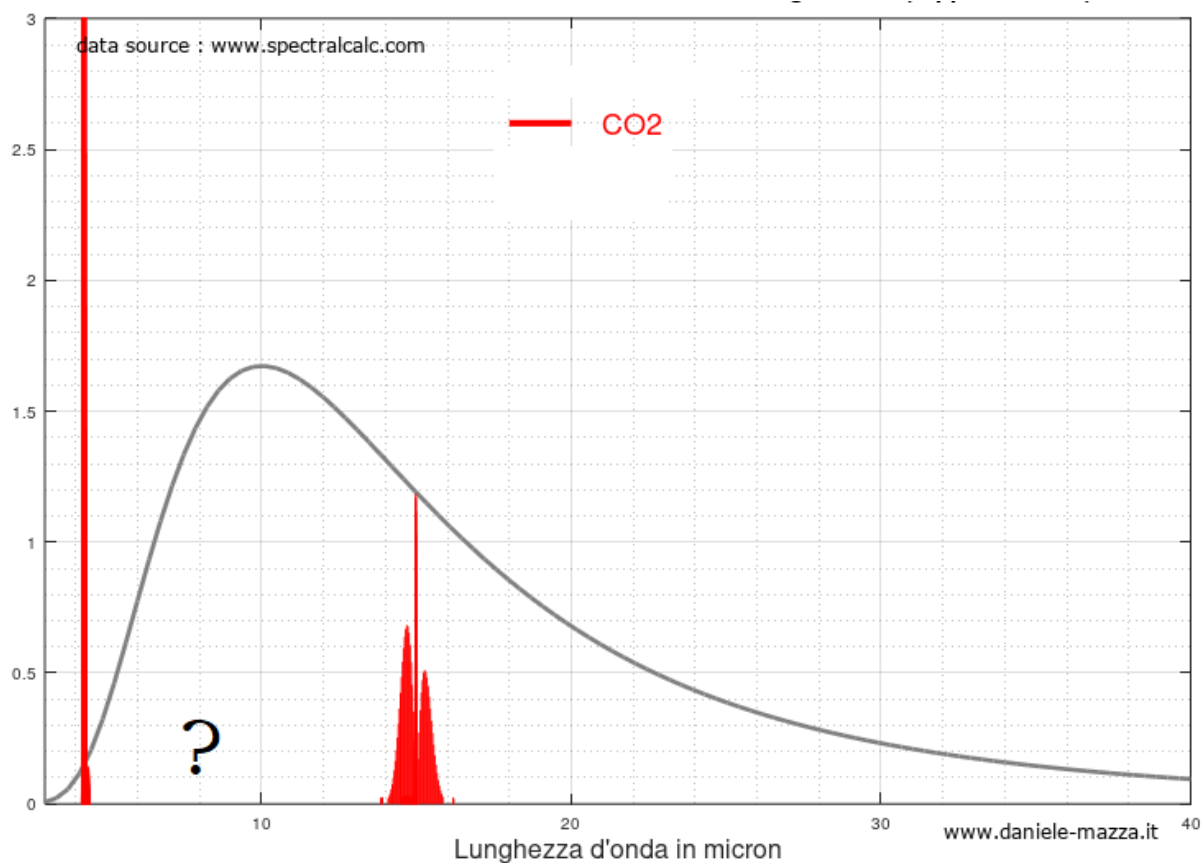


Fig.2 spettro di assorbimento della CO₂ (database HITRAN) elaborazione [spectralcalc.com](http://www.spectralcalc.com).

Come spiegato in [5] il picco a 4,25 μ è in effetti molto intenso, addirittura fuori scala, ma cade in una zona poco attiva dell'emissione IR terrestre, come si vede dalla curva grigia. Non è, secondo me, da trascurare del tutto e può contribuire all'effetto serra.

Il punto interrogativo posizionato a 7,52 μ indica la posizione dell'allungamento simmetrico se fosse IR attivo (ma non lo è). Infine la banda a 15 μ (bending) di importanza predominante per determinare il Forzante Radiativo (Radiative Forcing, **RF**) della CO₂, ovvero il flusso radiante IR (in watt/m²) che ritorna sulla terra dopo essere stato catturato e rimesso verso di essa dall'anidride carbonica presente nell'atmosfera. Come si evince da Fig.2 si ha un picco stretto ed intenso centrale fiancheggiato da una serie numerosa di picchi di assorbimento, dovuti all'accoppiamento rotovibrazionale. Semplificando al massimo durante l'assorbimento IR la molecola può attivare alcuni movimenti rotazionali (quantizzati anche loro) per cui l'energia del salto quantico è varia leggermente, e di conseguenza la lunghezza d'onda.

Il database HITRAN elenca migliaia di picchi di assorbimento per la CO₂ e per quanto ho potuto controllare, alcuni dei picchi fiancheggianti di accoppiamento rotovibrazionale a 15 μ contemplano già la risonanza di Fermi.

Allora qual è l'idea originale di K.Shine? Applicare la risonanza di Fermi ad una transizione vibrazionale non IR-attiva (ν_1 , n.o = **1330**) accoppiata con una attiva (ν_2 n.o = **667**). Quando avviene questo accoppiamento risonante le energie delle transizioni si sottraggono, come i loro relativi n.o., quindi **1330-667 = 663**.

Bingo, ci troviamo proprio a fiancheggiare il picco a 15μ (n.o.=667) il che potenzialmente lo allarga in misura dipendente da alcune costanti quantistiche di accoppiamento e va nella sicura direzione di aumentare il **RF** della CO₂. K.Shine nelle conclusioni del suo lavoro [4] si sbilancia addirittura sostenendo di aver evidenziato circa un raddoppio di **RF**: "The important role of Fermi Resonance in approximately doubling the radiative forcing due to CO₂ has been highlighted".

Come dissi prima, questo lavoro passò inosservato ai più, ma non a Robin Wordsworth, brillante fisico quantistico presso il *Department of Earth and Planetary Sciences, Harvard University, Cambridge, USA*. In meno di un anno egli riesamina la questione partendo *ab-initio* dai postulati della fisica quantistica in una erudita trattazione del fenomeno, che viene pubblicata a maggio di quest'anno in una prestigiosa rivista internazionale, di sicura risonanza [2]. Il nome di K.Shine compare ancora tra gli autori, ma relegato in terza posizione, mentre Georgina Perry è sparita, così come nelle conclusioni è sparita l'affermazione sul raddoppio di **RF**.

Avendo esaminato attentamente i due 'papers' originali, elenco qui di seguito alcuni commenti:

1 Sia la pubblicazione di K.Shine e G.Perry [4] che la seguente di R.Wordsworth [2] non riferiscono di alcuna misura sperimentale di assorbimento IR sulla CO₂, né in laboratorio né in atmosfera, a sostegno della trattazione quantistica e delle ipotesi ivi contenute. Stante così le cose esse possono essere accetate solo come spiegazioni a posteriori (non deduttive ma induttive) di fatti sperimentali noti e quantificati, come l'effetto delle bande di assorbimento a 15μ della CO₂ sul suo Forzante Radiativo (**RF**).

2 K.Shine [4] suppone per primo la presenza di alcune ulteriori bande di assorbimento basate sulla risonanza di Fermi, tra due transizioni di cui una IR-inattiva e l'altra IR-attiva. Con modelli matematici non verificabili simula l'intensità, la frequenza di queste nuove bande nello spettro di CO₂ e simula il relativo **RF** di nuovo con alcuni codici di calcolo non esplicitati, come il '*radiative transfer code*' dello stesso Shine citato nel rif. [6] ma anche qui non esplicitato.

E' convinzione dello scrivente che questi codici, finalizzati al calcolo di **RF** per CO₂ e altri gas serra, esaltino il peso relativo delle bande laterali rispetto agli assorbimenti diretti a 15 e 4,25 μ e che questo rifletta la personale convinzione dell'autore (Shine) sul fatto che queste bande siano già in "saturazione" a 410 ppm di CO₂.

Nella mia breve nota [5] ho esposto in sintesi quali siano i rischi di questo approccio fuorviante, descritto anche in letteratura come *surface budget fallacy*.

Infatti la radiazione IR fortemente assorbita dai gas serra può essere significativamente attenuata già entro 10 metri, nella bassa atmosfera. Queste stesse lunghezze d'onda, però, sono anche quelle in cui l'emissione è più forte. In un caso estremo, circa il 90% dei fotoni con $\lambda = 15 \mu$ vengono assorbiti entro 1 metro da 400 ppm di CO₂ a densità superficiale, ma vengono poi restituiti dall'emissione di un pari numero di fotoni la stessa λ . Non considerare la riemissione porta a valori del coefficiente di assorbimento esagerati ed a concludere che l'effetto serra della CO₂ sia giunto a saturazione per le bande più intense [7].

3 La tabella 1 in [4] fornisce alcuni dati di difficile spiegazione. Infatti risulta davvero arduo da comprendere come

TABLE 1 Role of different vibrational bands to the total infrared intensity and radiative forcing (RF).

Bands included	Lower state	Upper state	Approx. band centre (cm ⁻¹)	Cumulative contribution to 500–850 cm ⁻¹ intensity (%)	Cumulative wavenumber integrated forcing (W·m ⁻²)	Cumulative contribution to 550–850 cm ⁻¹ forcing (%)
Fundamental ν_2	00 ⁰ 0(1)	01 ¹ 0(1)	670	87.5	1.98	47
Plus hot ν_2	01 ¹ 0(1)	02 ² 0(1)	670	94.7	1.89	45
	02 ² 0(1)	03 ³ 0(1)	670			
Plus first Fermi	01 ¹ 0(1)	10 ⁰ 0(1)	720	98.0	3.59	86
	01 ¹ 0(1)	10 ⁰ 0(2)	620			
Plus second Fermi	02 ² 0(1)	11 ¹ 0(1)	740	98.4	3.95	95
	02 ² 0(1)	11 ¹ 0(2)	600			
Plus Fermi-Fermi	10 ⁰ 0(1)	11 ¹ 0(2)	550	98.5	4.11	99
	10 ⁰ 0(2)	11 ¹ 0(1)	795			
All ¹² C ¹⁶ O ₂				98.6	4.18	100

un aumento del 3,3% di intensità delle bande laterali, dovuto all'effetto di risonanza di Fermi, possa poi tradursi in un aumento smodato del **RF** da 1,89 a 3,59 watt/m² ovvero del 90%. Sottolineo comunque che non si tratta di dati sperimentali ma di simulazioni.

A conferma della 'dimenticanza' degli assorbimenti principali della CO₂ nei modelli di calcolo di Shine, nella fig.5, fondamentale per la

comprensione visiva del fenomeno, il picco centrale a 15 μ è scomparso.. perchè?

4 In base ai dati di Tab. 1 e di Fig. 5 in [4] ho simulato l'andamento delle intensità di queste supposte bande laterali, non presenti (almeno per ora) nel database HITRAN, ma ipotizzate dagli autori. I risultati sono esposti in figura 3 seguente, che illustra la situazione da 13 a 17 micron.

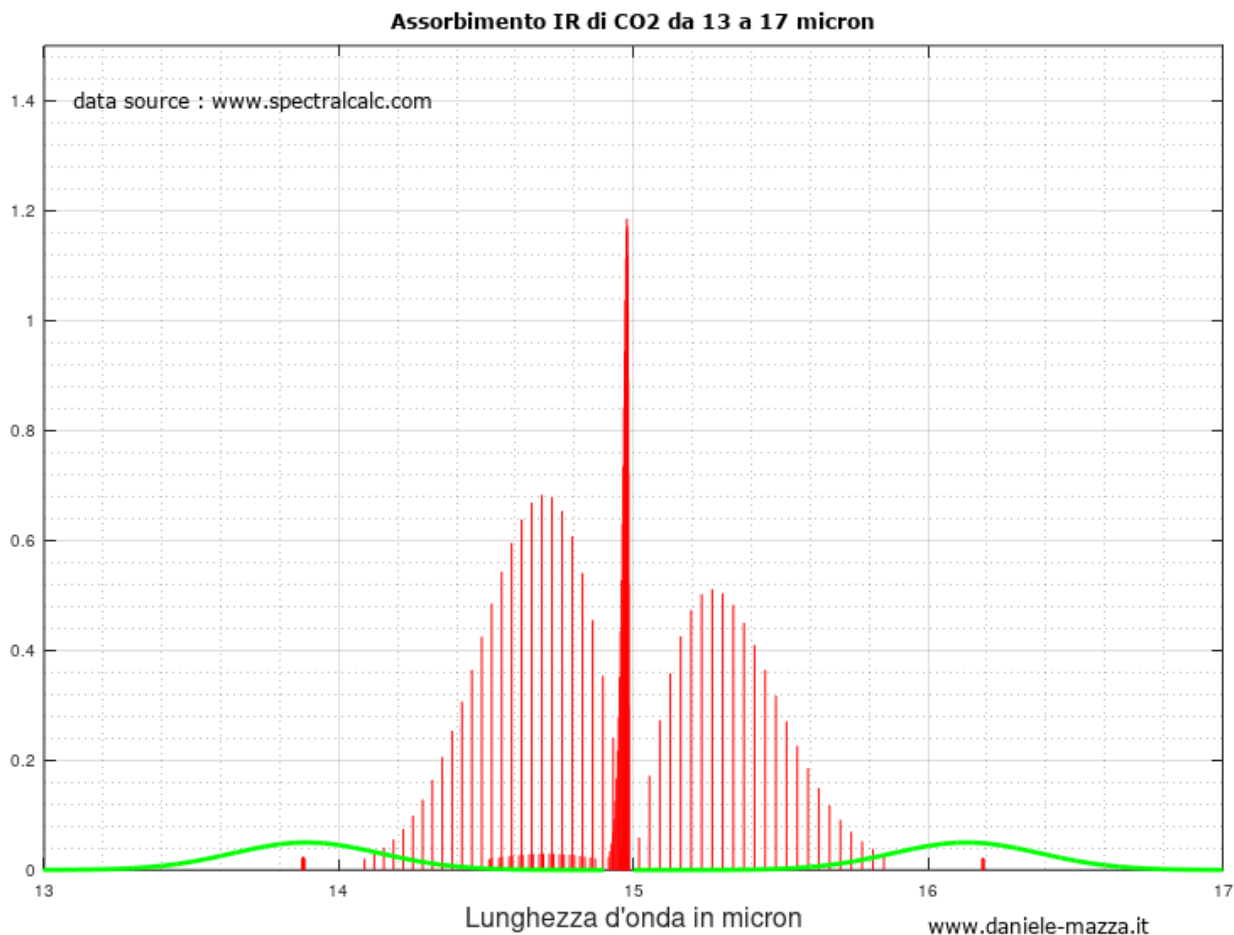


Fig.3 Ingrandimento dell'assorbimento IR della CO₂ da 13 a 17 micron. In verde le supposte nuove bande dovute alla risonanza di Fermi.

Si evince la minuscola intensità relativa delle bande dovute alla risonanza di Fermi rispetto alle bande contenute nel database HITRAN in rosso.

La figura è un forte ingrandimento, il panorama complessivo si evince dalla figura 4 della breve nota [5] e le proporzioni relative non richiedono ulteriori commenti.

5 Wordsworth [2] espone una pregevole trattazione teorica sulla risonanza di Fermi applicata alla molecola di CO₂, ma simulata matematicamente alla temperatura media terrestre a T=15°C ed alla pressione di 1 atm. Come è noto l'allargamento dei picchi di

assorbimento (misurato dall'ampiezza a metà altezza del profilo) è in gran parte dovuto alle collisioni caotiche tra molecole nel gas. Nelle zone più alte della **troposfera** (8-10 km) l'aria è rarefatta e le collisioni diminuiscono. Di solito si assume che l'ampiezza di picco diminuisca linearmente con l'altitudine. Ora è proprio negli strati alti dell'atmosfera dove viene regolato l'effetto serra [7] e dove andrebbe quindi condotta la simulazione e dove l'ampiezza di picco gioca un ruolo fondamentale.

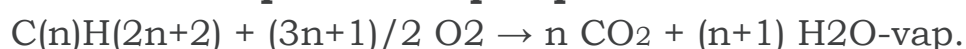
6 Le figg. 2 e 4 in [2] sono in scala logaritmica, in questo modo il picco più intenso a 15μ si confonde quasi con le bande laterali e viene visivamente sottostimato dal lettore.

In conclusione, nonostante il titolo eclatante di *Quanta Magazine*, non vi sono evidenze per una variazione percepibile del forzante radiativo della CO_2 . Piuttosto si cerca di spiegare gli assorbimenti IR della CO_2 fornendo nuove ipotesi quantistiche. Della serie 'se avete ancora dubbi sul forzante della CO_2 ecco che vi conforta la fisica quantistica'

Non si capisce perché queste argomentazioni non vengano applicate anche ad H_2O -vap, che è il principale gas serra con un **RF** di circa 110 watt/ m^2 , rispetto ai circa 3 watt/ m^2 di CO_2 . La Fig.4 della nota [5] indica ad esempio la miriade di picchi di accoppiamento rotovibrazionale di H_2O -vap attorno al picco intenso con $\lambda = 6,27\mu$, fortemente attivo nell'effetto serra.

Una spiegazione (ridicola) purtroppo scritta da un collega chimico è che H_2O -vap non è di origine antropica e quindi si suppone costante.

La combustione degli idrocarburi, di formula generale $\text{C}(n)\text{H}(2n+2)$, **ad esempio metano (n=1), ottano (n=8) ecc.**, comporta al contrario la formazione di **più H_2O -vap rispetto alla CO_2** secondo la reazione:



Bibliografia

[1] <https://www.quantamagazine.org/physicists-pinpoint-the-quantum-origin-of-the-greenhouse-effect-20240807/>

[2] *Fermi Resonance and the Quantum Mechanical Basis of Global Warming – The Planetary Science Journal*, may 2024

<https://iopscience.iop.org/article/10.3847/PSJ/ad226d/meta>

[3] https://en.wikipedia.org/wiki/Fermi_resonance

[4] *Radiative forcing due to carbon dioxide decomposed into its component vibrational bands – Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 149(754), 1856–1866

<https://rmets.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/qj.4485>

[5] <https://www.attivitasolare.com/breve-analisi-della-chimica-funzionale-della-co2-nellatmosfera-terrestre/> oppure <https://www.daniele-mazza.it/ChimFunz.pdf>

[6] Shine, K.P. and Myhre, G. (2020) *The spectral nature of stratospheric temperature adjustment and its application to halocarbon radiative forcing.* – *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 12, e2019MS001951. <https://doi.org/10.1029/2019ms001951>.

[7] https://en.wikipedia.org/wiki/Outgoing_longwave_radiation (sezione Surface Budget Fallacy)