

F4110
Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2007 - 2008

X.
Inverzní linie čpavku: Sláva a pád

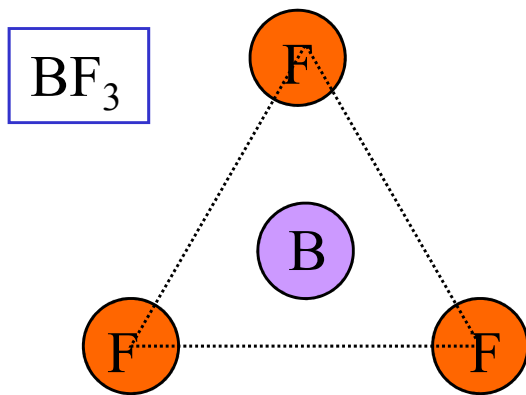
KOTLÁŘSKÁ 30.DUBNA 2008

Úvodem

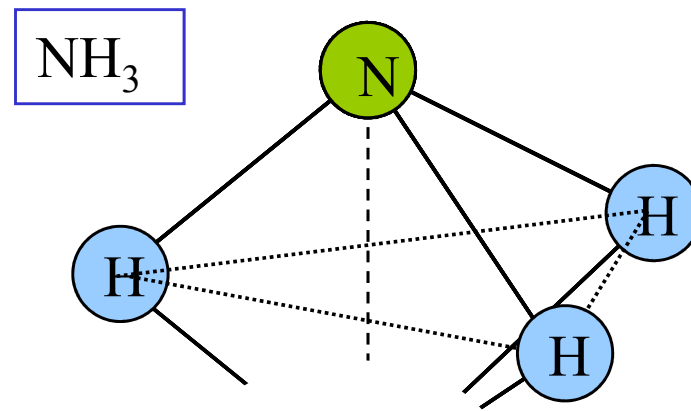
- inverzní linie čpavku jako případ spontánního narušení symetrie
- kvantově chemický výklad tvaru molekuly čpavku
- symetrie čtyřatomových molekul
- normální kmity čpavku a dublety
- vysvětlení dubletu tunelováním napříč bariérou
- explicitní výpočet pro modely dvou typů
- čpavkové hodiny
- dvouhladinový maser

Pyramidální molekula:
případ spontánního narušení symetrie

Rovnovážná struktura molekul AB_3

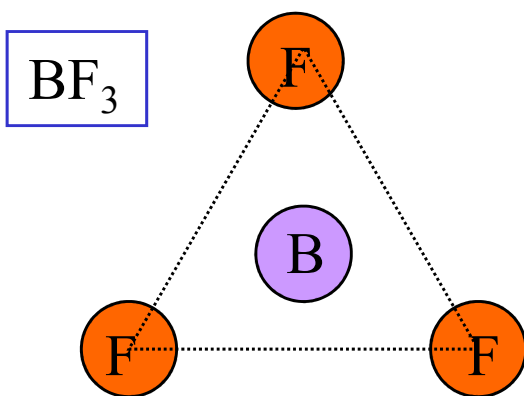


PLANÁRNÍ

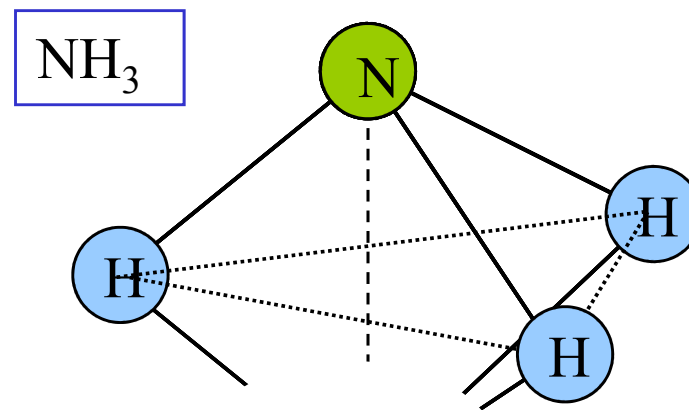


PYRAMIDÁLNÍ

Rovnovážná struktura molekul AB_3



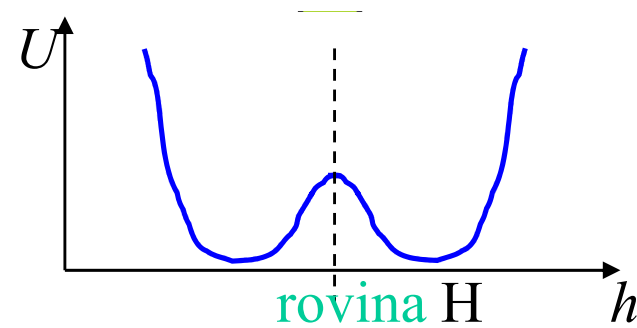
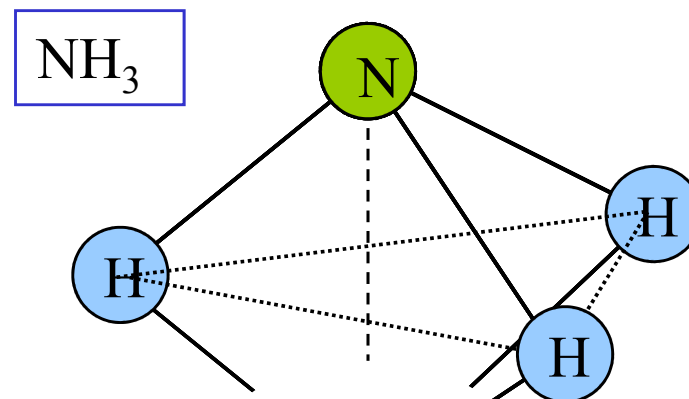
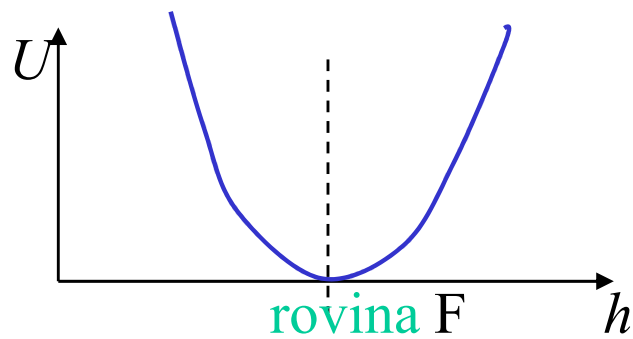
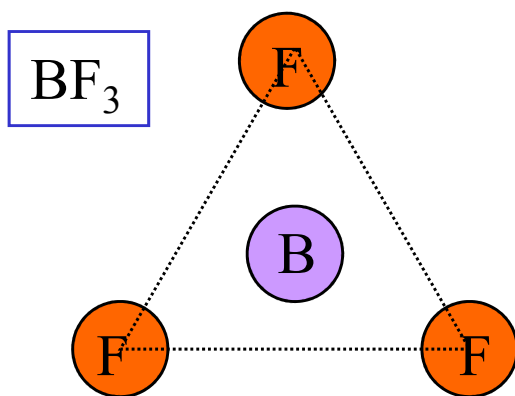
PLANÁRNÍ



PYRAMIDÁLNÍ

OCCAMOVA BŘITVA

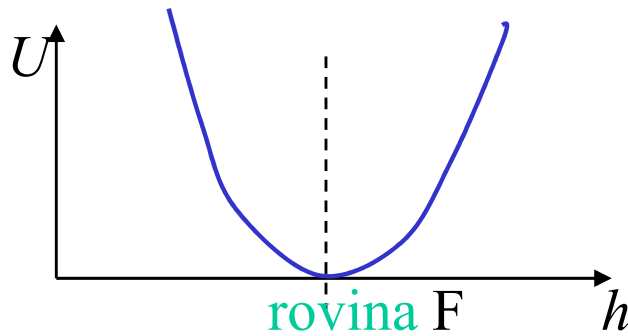
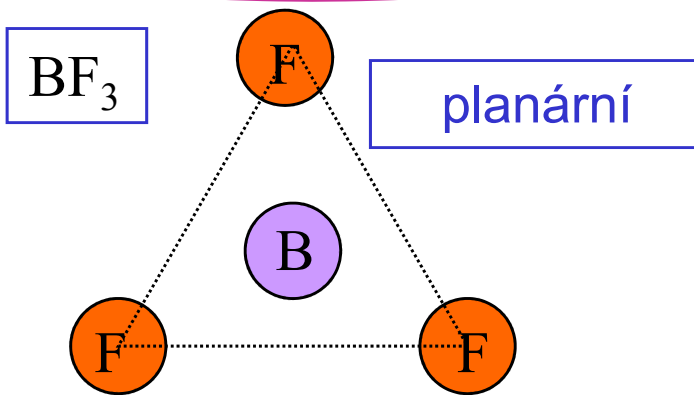
Rovnovážná struktura molekul AB_3



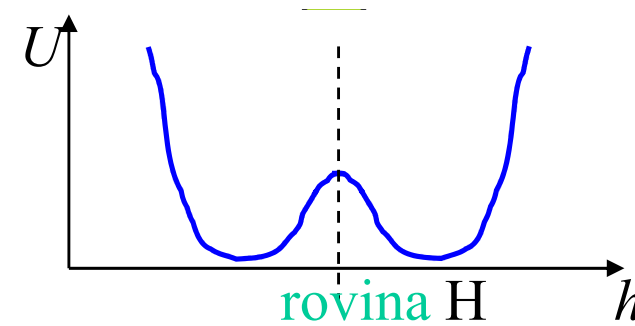
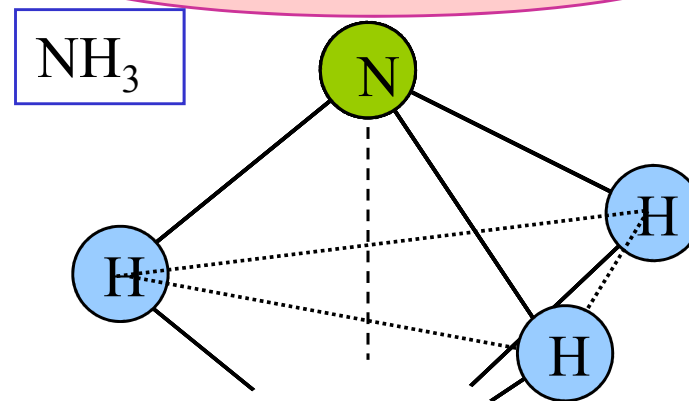
U adiabatická potenciální energie

PLANÁRNÍ STRUKTURA

STABILNÍ



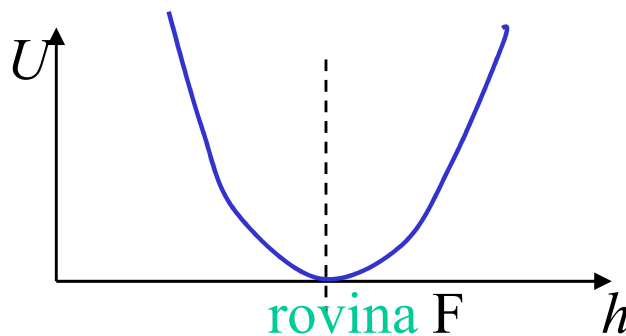
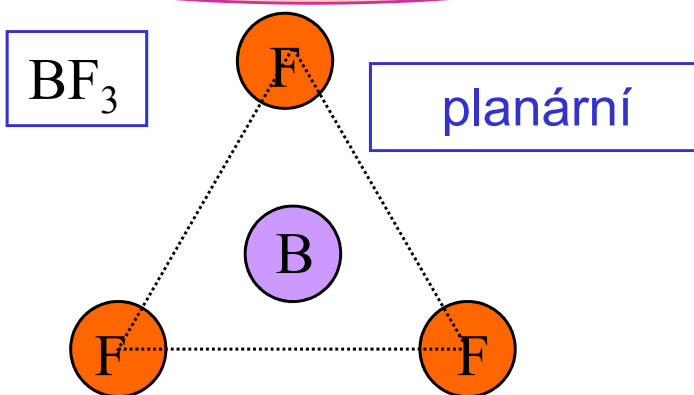
NESTABILNÍ



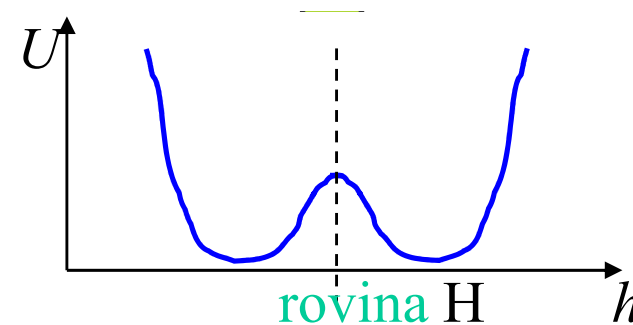
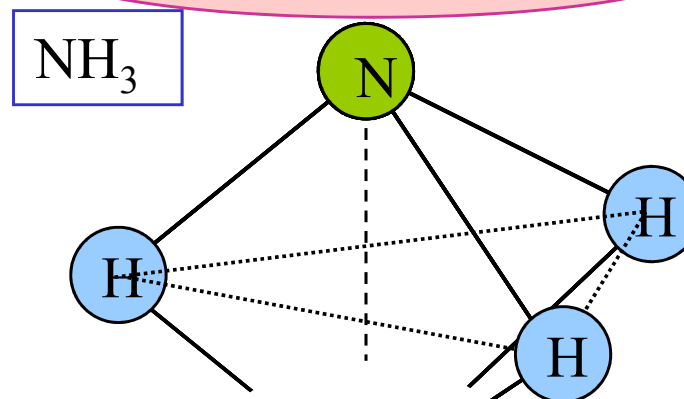
U adiabatická potenciální energie

PLANÁRNÍ STRUKTURA

STABILNÍ



NESTABILNÍ



PŘÍKLAD SPONTÁNNÍHO NARUŠENÍ SYMETRIE

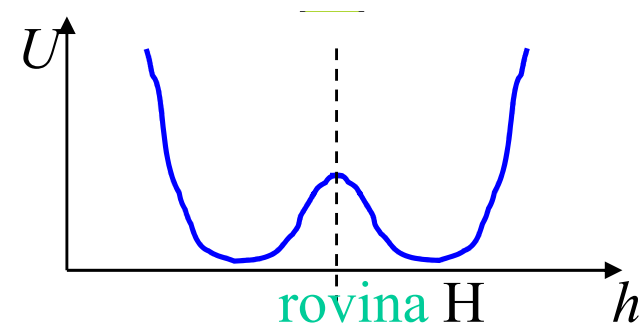
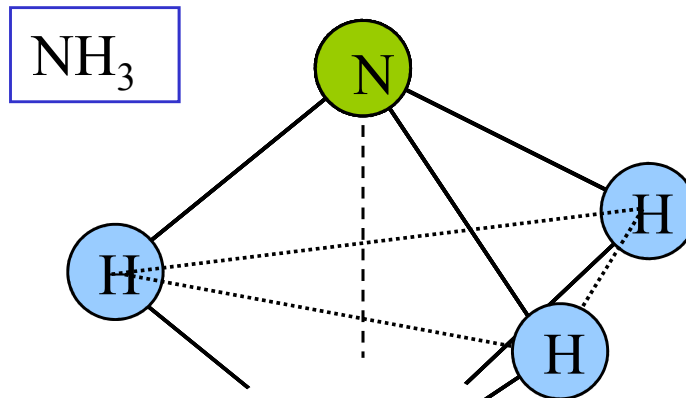
Dvě rovnocenné polohy atomu dusíku oddělené bariérou
atomová žabka

Oba stavy se dají navzájem převést také **pohybem**, např. otočením kolem vodorovné osy. Nejsou tedy dva druhy amoniaku.

Stereoisomery **L** a **D** také mají také mezi sebou bariéru, jsou však dvojí.

Rovnovážná struktura molekul AB_3

Amoniak -- příklad
pyramidální molekuly.
dvě minima
potenciální energie
mezi nimi **bariera.**

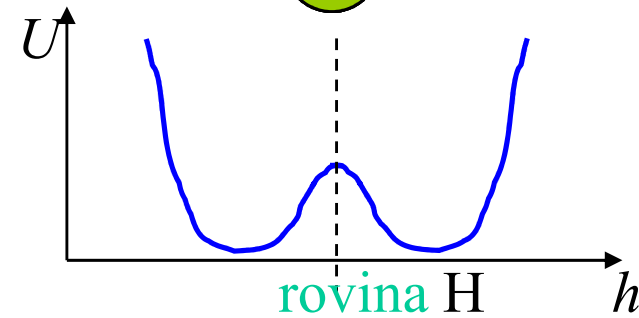
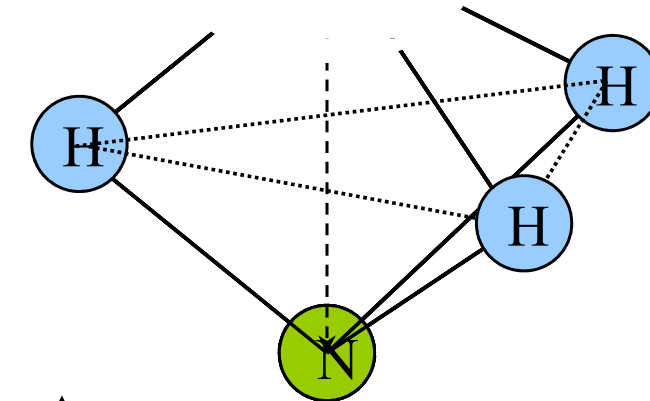


cká potenciální energie

Rovnovážná struktura molekul AB_3

Amoniak -- příklad
pyramidální molekuly.
dvě minima
potenciální energie
mezi nimi **bariera.**

NH_3



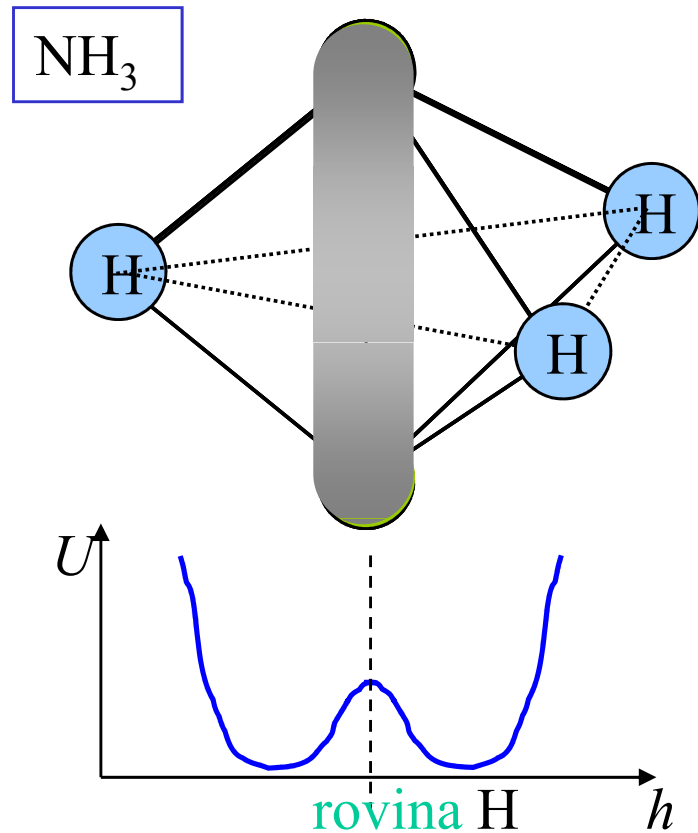
cká potenciální energie

Rovnovážná struktura molekul AB_3

Amoniak -- příklad
pyramidální molekuly.
dvě minima
potenciální energie
mezi nimi **bariera.**

U amoniaku navíc:

**Bariera je kvantová a
dovoluje
tunelování
mezi oběma stavy. Ty
jsou nestacionární**



cká potenciální energie

Fyzikální příčiny
spontánního narušení symetrie

Elektronové konfigurace centrálního atomu

				(4s, 3d)	(5s, 4d)	(6s, 4f, 5d)	(7s, 5f, 6d)							
		(2s)	(3s)	(4p)	(5p)	(6p)	(7p)							
1	H			19 K	37 Rb	55 Cs	87 Fr	s						
2	He			20 Ca	38 Sr	56 Ba	88 Ra	s ²						
		(2p)	(3p)	21 Sc	39 Y	57 La	89 Ac	s ² d						
				22 Ti	40 Zr	71 Lu	103 Lr	s ² d f ^k /s ² f ^{k+1}						
				23 V	41 Nb*	72 Hf	104 Ku	s ² d (f ¹⁴)						
				24 Cr	42 Mo	73 Ta	s ² d ²						
				25 Mn	43 Tc*	74 W*)	s ² d ³ , *) s d ⁴						
				26 Fe	44 Ru*)	75 Re	s d ⁵ , *) s ² d ⁴						
				27 Co	45 Rh*)	76 Os	s ² d ⁵ , *) s d ⁶						
				28 Ni	46 Pd*)	77 Ir	s ² d ⁶ , *) s d ⁷						
				29 Cu	47 Ag	78 Pt**)	s ² d ⁷ , *) s d ⁸						
				30 Zn	48 Cd	79 Au	s ² d ⁸ , *) s d ¹⁰						
				31 Ga	49 In	80 Hg	s ² (d ¹⁰)						
				32 Ge	50 Sn	81 Tl	s ² p						
				33 As	51 Sb	82 Pb	s ² p ²						
				34 Se	52 Te	83 Bi	s ² p ³						
				35 Br	53 I	84 Po	s ² p ⁴						
				36 Kr	54 Xe	85 At	s ² p ⁵						
						86 Rn	s ² p ⁶						
1)	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd*)	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	} 6s ² 4f ^{k+1} , *) 6s ² 5d 4f ^k
2)	90 Th*)	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	
k =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	} 7s ² 6d 5f ^k , *) 7s ² 5f ^{k+1}

bor

dusík

3 valenční el.
konfig. s²p¹

5 valenčních el.
konfig. s²p³

Starobylá úprava periodické tabulky

Periodisches System der Elemente.

Gruppe	0	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	0
Höchste Wasserstoffverbindung		MH		MH ₂		MH ₃		MH ₄		MH ₃		MH ₂		MH		—	—
Höchste Sauerstoffverbindung		M ₂ O		MO		M ₂ O ₃		MO ₂		M ₂ O ₅		MO ₃		M ₂ O ₇		wechselnd	—
Vor-Periode		1 H 1,0080												1 H 1,0081	2 He 4,003		
kleine Perioden	1	2 He 4,003	3 Li 6,940	4 Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,0000	9 F 19,00								10 Ne 20,183
	2	10 Ne 20,183	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,06	17 Cl 35,457								18 Ar 39,944
große Perioden	3	18 Ar 39,944	19 K 39,096	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69					
			29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,916								
	4	36 Kr 83,7	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 —	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7					
			47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 J 126,92								
	5	54 X 131,3	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57/71 ΣLa ¹⁾	72 Hf 178,6	73 Ta 180,88	74 W 183,92	75 Re 186,31	76 Os 190,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,23					
		79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po	85 —									
6	86 Rn 222	87 —	88 Ra 226,05	89 Ac	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07										

1) ΣLa = Lanthaniden:
57 bis 71

					La		
					138,92		
Ce	Pr	Nd	61	Sm	Eu	Gd	
140,13	140,92	144,27	—	150,43	152,0	156,9	
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Cp	
159,2	162,46	164,94	167,2	169,4	173,04	174,99	

Starobylá úprava periodické tabulky

Periodisches System der Elemente.

Gruppe	0	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	0	
Höchste Wasserstoffverbindung		MH		MH ₂		MH ₃		MH ₄		MH ₃		MH ₂		MH		—	—	
oxydy		M ₂ O		MO		M ₂ O ₃		MO ₂		M ₂ O ₅		MO ₃		M ₂ O ₇		wechselnd	—	
vor-Periode		1 H 1,0080										1 H 1,0081		2 He 4,003				
kleine Perioden	1	2 He 4,003	3 Li 6,940	4 Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,0000	9 F 19,00									10 Ne 20,183
	2	10 Ne 20,183	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,06	17 Cl 35,457									18 Ar 39,944
große Perioden	3	18 Ar 39,944	19 K 39,096 29 Cu 63,57	20 Ca 40,08 30 Zn 65,38	21 Sc 45,10 31 Ga 69,72	22 Ti 47,90 32 Ge 72,60	23 V 50,95 33 As 74,91	24 Cr 52,01 34 Se 78,96	25 Mn 54,93 35 Br 79,916	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69						36 Kr 83,7
	4	36 Kr 83,7	37 Rb 85,48 47 Ag 107,880	38 Sr 87,63 48 Cd 112,41	39 Y 88,92 49 In 114,76	40 Zr 91,22 50 Sn 118,70	41 Nb 92,91 51 Sb 121,76	42 Mo 95,95 52 Te 127,61	43 — 53 J 126,92	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7						54 X 131,3
	5	54 X 131,3	55 Cs 132,91 79 Au 197,2	56 Ba 137,36 80 Hg 200,61	57/71 ΣLa ¹⁾ 81 Tl 204,39	72 Hf 178,6 82 Pb 207,21	73 Ta 180,88 83 Bi 209,00	74 W 183,92 84 Po	75 Re 186,31 85 —	76 Os 190,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,23						86 Rn 222
6	86 Rn 222	87 —	88 Ra 226,05	89 Ac	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07											

1) Σ La = Lanthaniden:
57 bis 71

					La		
					138,92		
Ce	Pr	Nd	61	Sm	Eu	Gd	
140,13	140,92	144,27	—	150,43	152,0	156,9	
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Cp	
159,2	162,46	164,94	167,2	169,4	173,04	174,99	

Starobylá úprava periodické tabulky

Periodisches System der Elemente.

Gruppe	0	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	0
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b		
		MH		MH ₂		MH ₃		MH ₄		MH ₃		MH ₂		MH			
		M ₂ O		MO		M ₂ O ₃		MO ₂		M ₂ O ₅		MO ₃		M ₂ O ₇		wechselnd	
vor- Periode		1 H 1,0080										1 H 1,0081			2 He 4,003		
kleine Perioden	1	2 He 4,003	3 Li 6,940	4 Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,0000	9 F 19,00							10 Ne 20,183	
	2	10 Ne 20,183	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,06	17 Cl 35,457							18 Ar 39,944	
große Perioden	3	18 Ar 39,944	19 K 39,096	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69					36 Kr 83,7
			29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,916								
	4	36 Kr 83,7	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 —	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7					54 X 131,3
			47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 J 126,92								
	5	54 X 131,3	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57/71 ΣLa ¹⁾	72 Hf 178,6	73 Ta 180,88	74 W 183,92	75 Re 186,31	76 Os 190,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,23					86 Rn 222
		79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po	85 —									
6	86 Rn 222	87 —	88 Ra 226,05	89 Ac	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07										

1) Σ La = Lanthaniden:
57 bis 71

					La		
Ce	Pr	Nd	61	Sm	Eu	Gd	
140,13	140,92	144,27	—	150,43	152,0	156,9	
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Cp	
159,2	162,46	164,94	167,2	169,4	173,04	174,99	

Souvislost s elektronovou strukturou

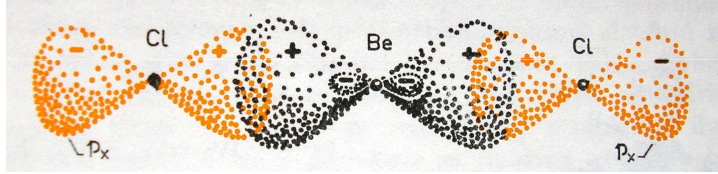
Periodisches System der Elemente.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII
a	b	a	b	a	b	a	b
e Wasser- bindung	MH	MH ₂	MH ₃	MH ₄	MH ₃	MH ₂	MH
e Sauer- bindung	M ₂ O	MO	M ₂ O ₃	MO ₂	M ₂ O ₅	MO ₃	M ₂ O ₇
	1 H 1,0080						1 H 1,0081
2 He 4,003	3 Li 6,940	4 Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,0000	9 F 19,00
10 Ne 20,183	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,06	17 Cl 35,457

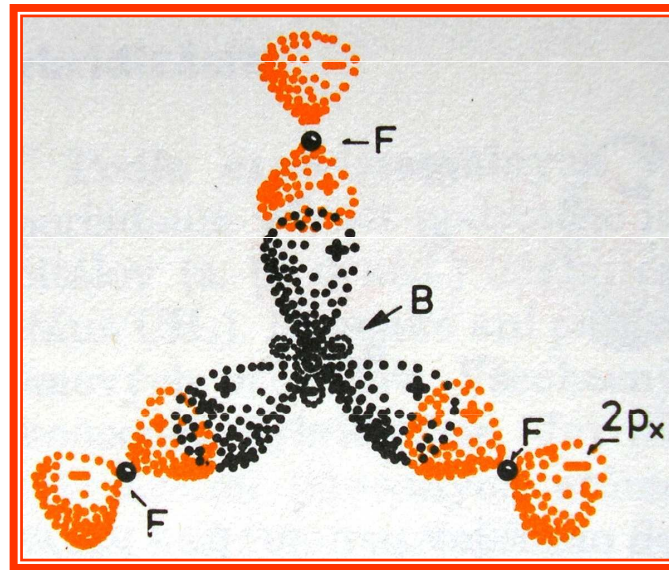
konfigurace	s ¹	s ²	s ² p ¹	s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵
hybridizace	s	sp	sp ²	sp ³	sp ³	sp ³	s, p ³
volné el. páry					1	2	3

Levá polovina periody

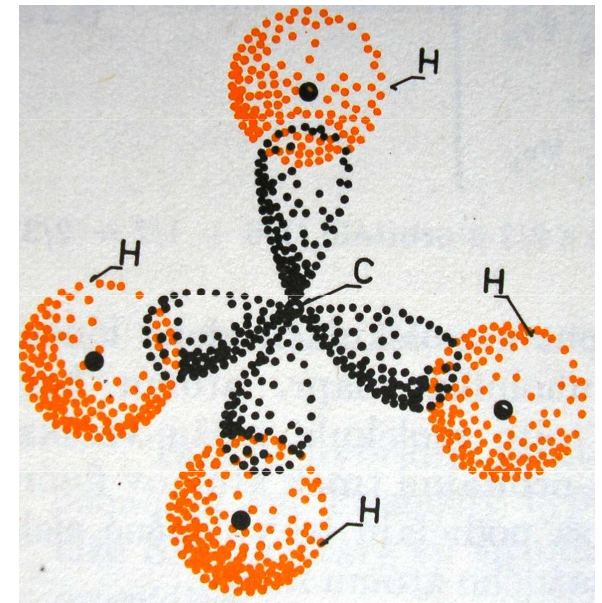
sp



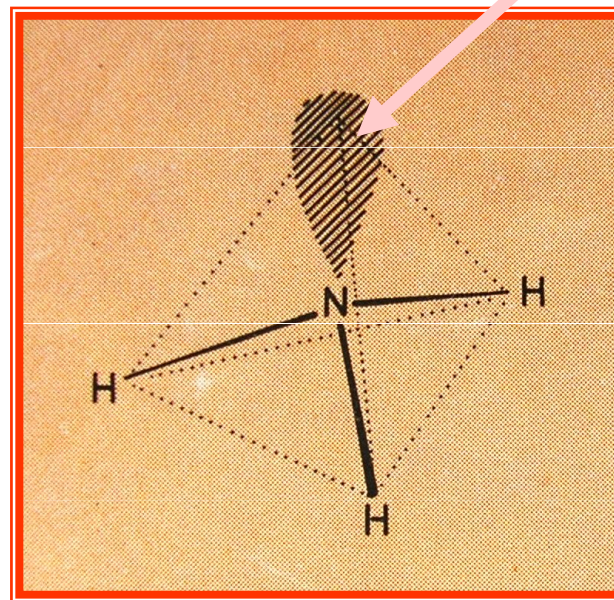
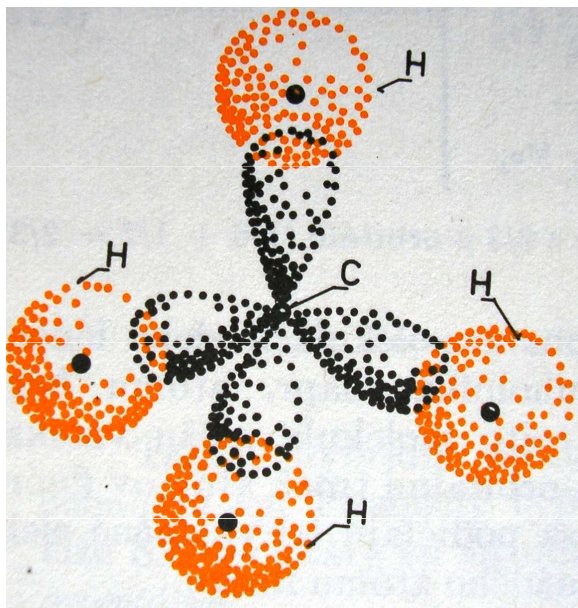
sp^2



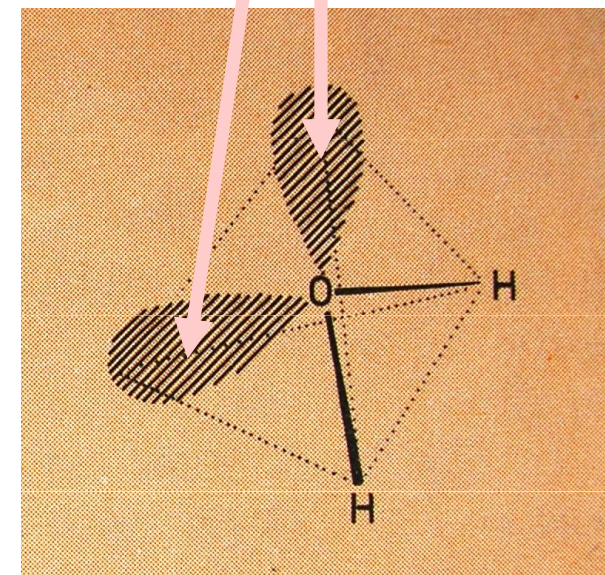
sp^3



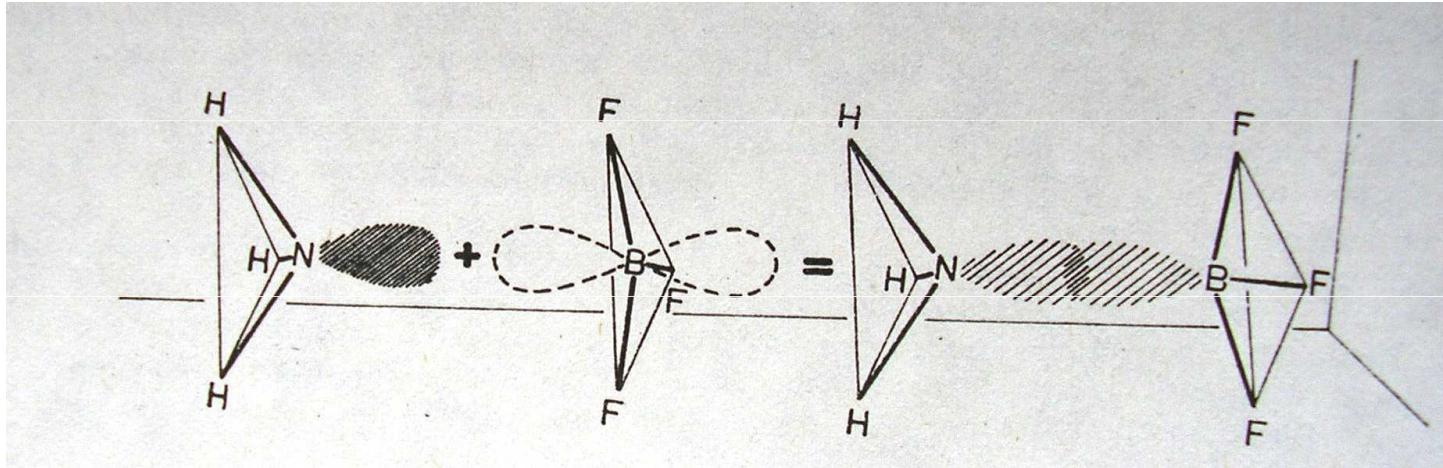
Pravá polovina periody



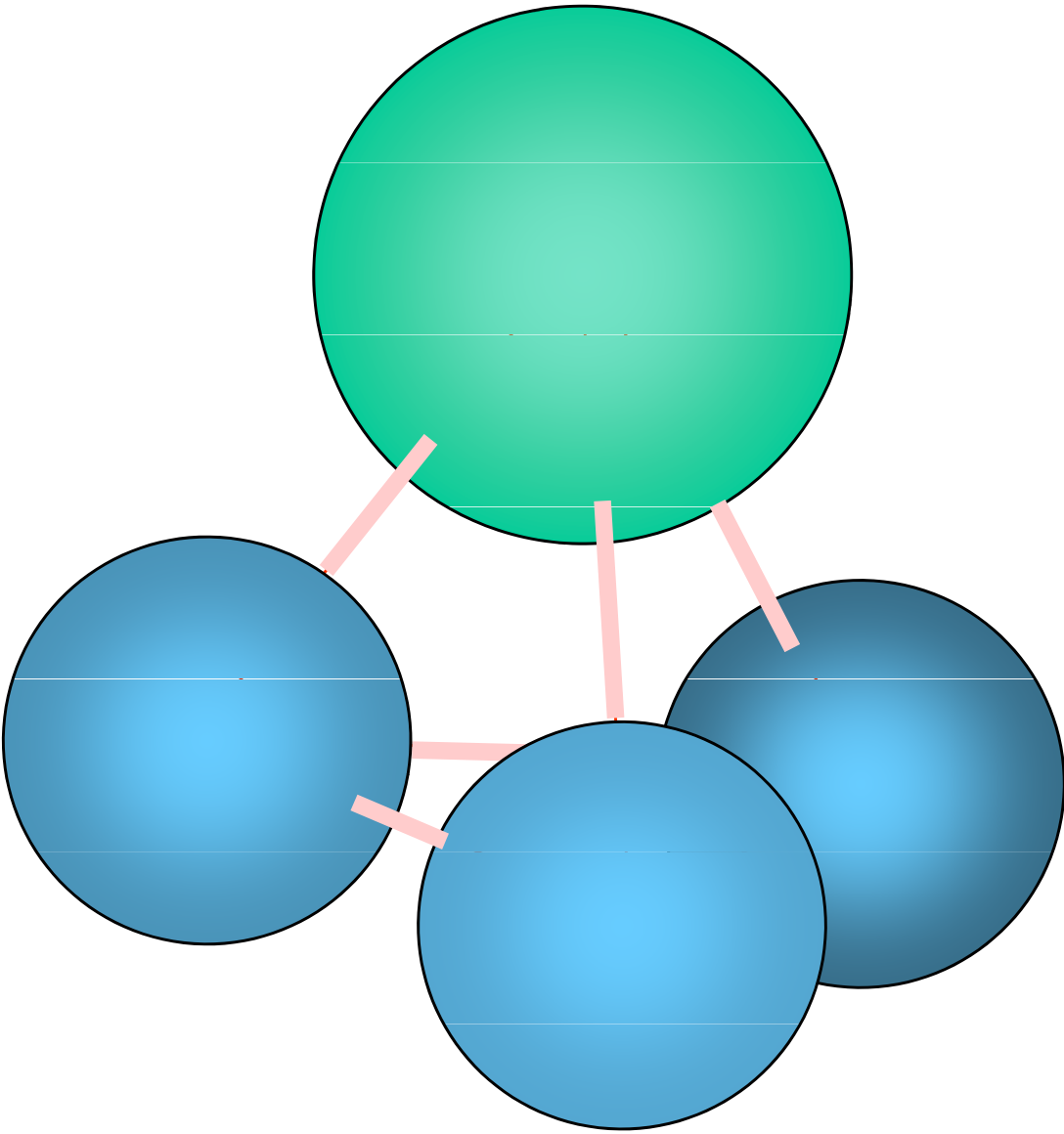
volný pár

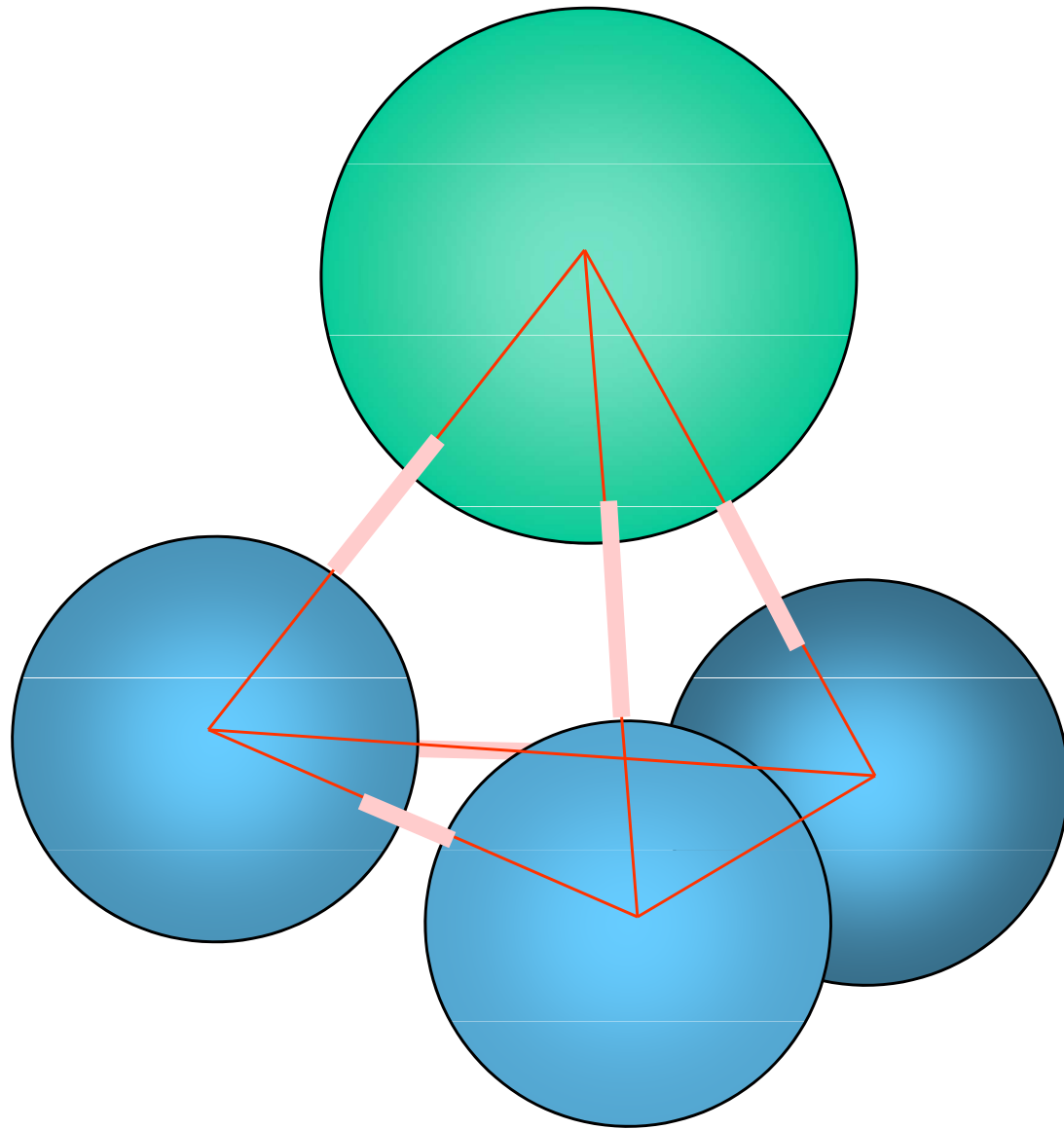


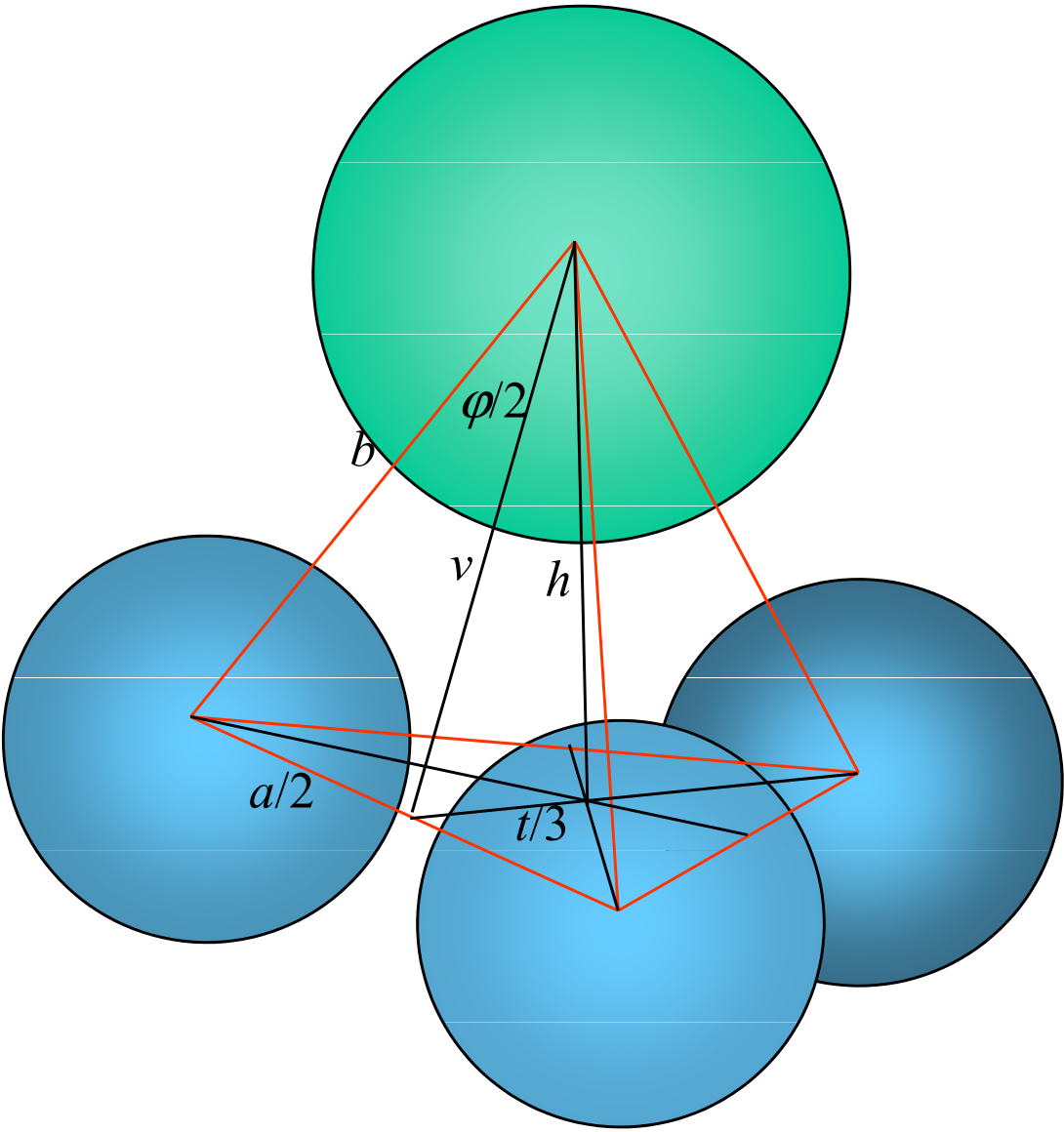
Komplex $\text{NH}_3 \text{BF}_3$



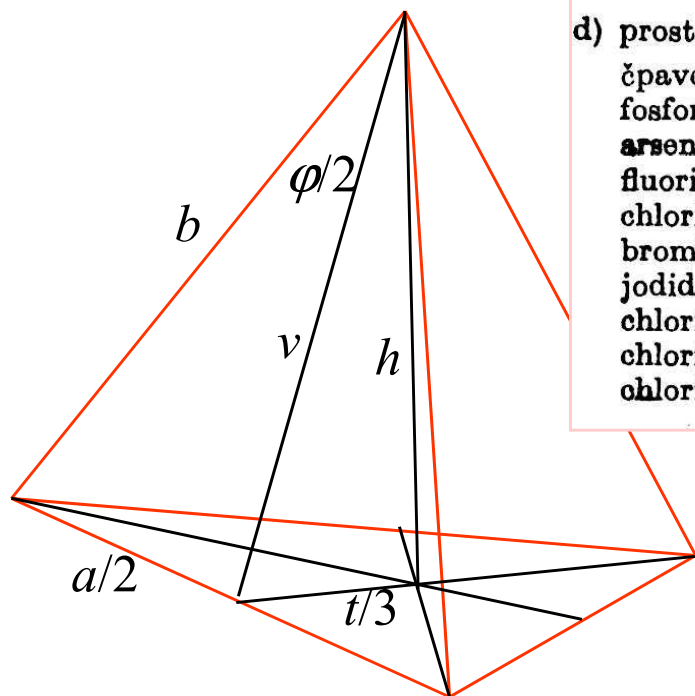
Pyramidální molekula:
geometrická struktura





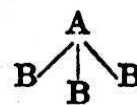


Výška pyramidy



d) prostorové jehlanovité

čpavek	NH ₃
fosforovodík	PH ₃
arsenovodík	AsH ₃
fluorid fosforitý	PF ₃
chlorid fosforitý	PCl ₃
bromid fosforitý	PBr ₃
jodid fosforitý	PI ₃
chlorid arsenitý	AsCl ₃
chlorid antimonitý	SbCl ₃
chlorid bismutitý	BiCl ₃



N—H	1,014	HNH 106°47'
P—H	1,41	HPH 93°
As—H	1,52	HAsH 92°
P—F	1,546	FPF 104°
P—Cl	2,04	ClPCl 99,9°
P—Br	2,18	BrPBr 101,5°
P—I	2,49	IPI 102°
As—Cl	2,17	ClAsCl 103°
Sb—Cl	2,32	ClSbCl 99°
Bi—Cl	2,48	ClBiCl 100°

$$h = b \cdot \sqrt{\frac{1}{3} \cdot (1 + 2 \cos \varphi)}$$

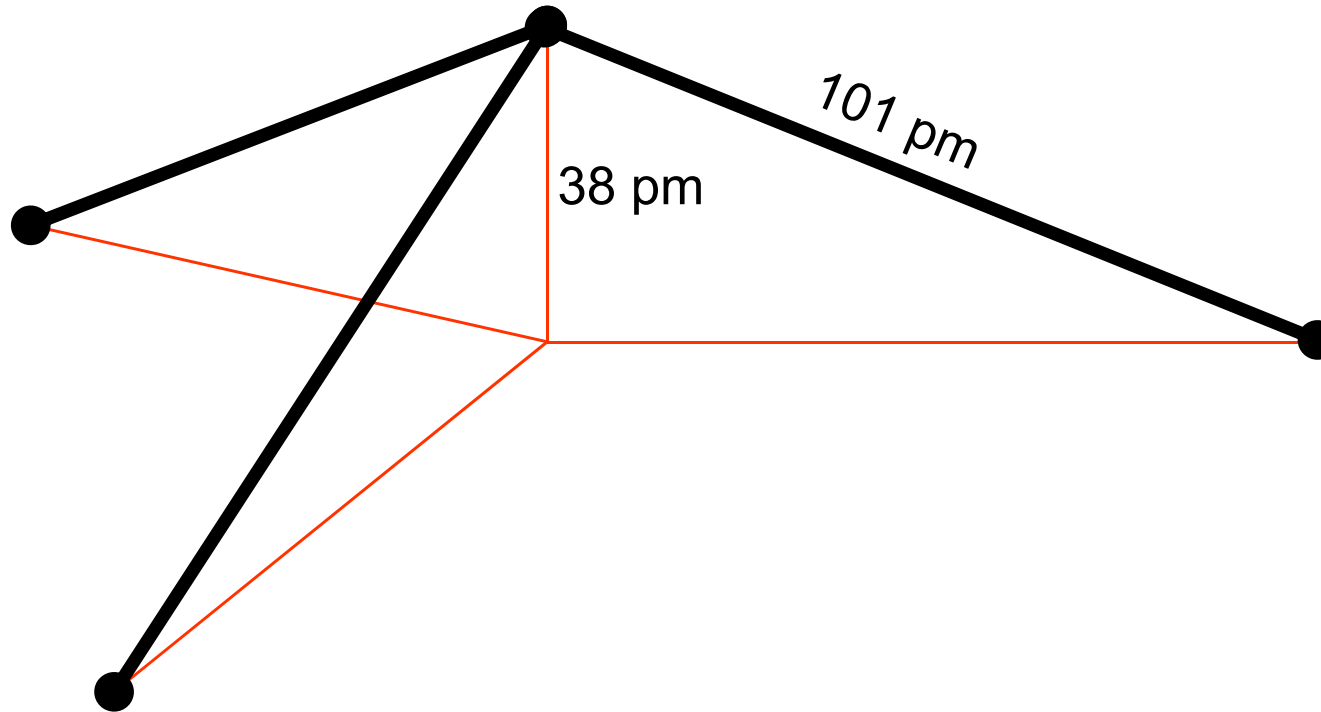
$$\frac{a}{2} = b \cdot \sin \frac{\varphi}{2} \quad v = b \cdot \cos \frac{\varphi}{2}$$

$$\frac{t}{3} = \frac{a}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{3} \quad h = \sqrt{v^2 - (t/3)^2}$$

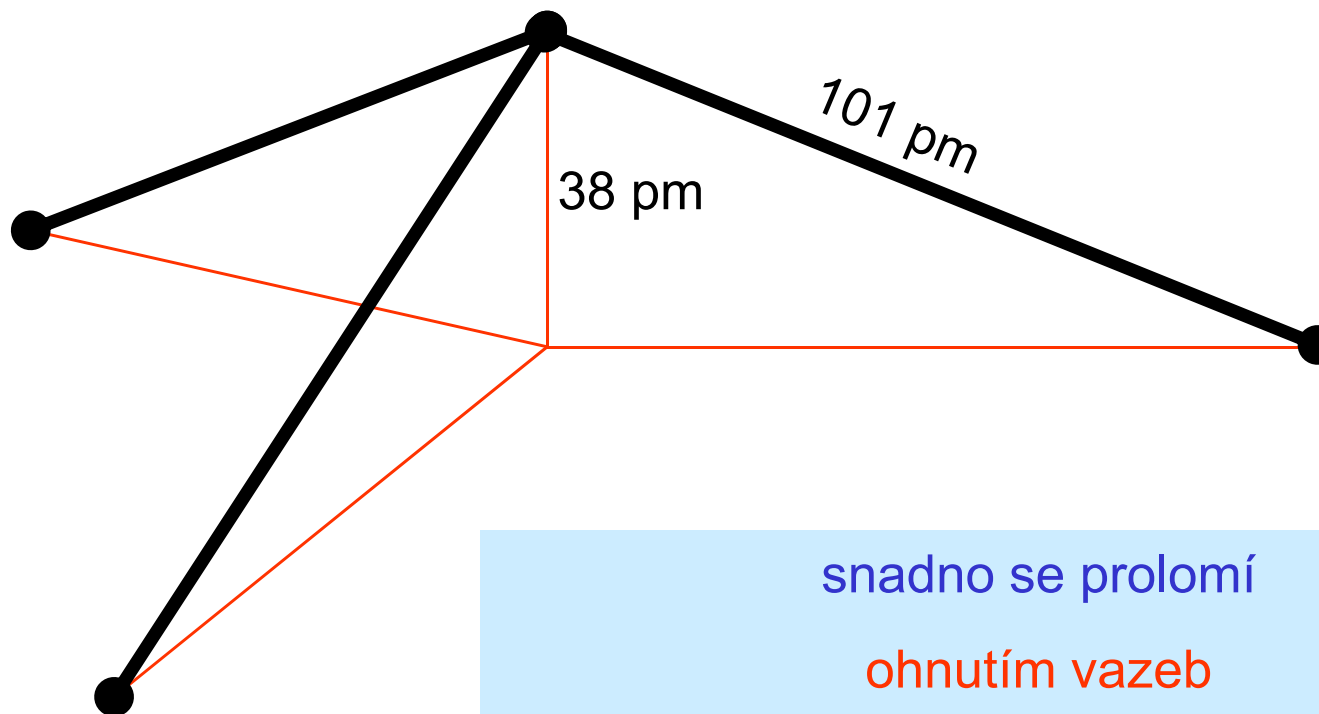
$$h = b \cdot \sqrt{\cos^2 \frac{\varphi}{2} - \frac{1}{3} \sin^2 \frac{\varphi}{2}}$$

molekula	h/Å
NH ₃	0.38
PH ₃	0.77
AsH ₃	0.85

Skutečný tvar molekuly NH₃

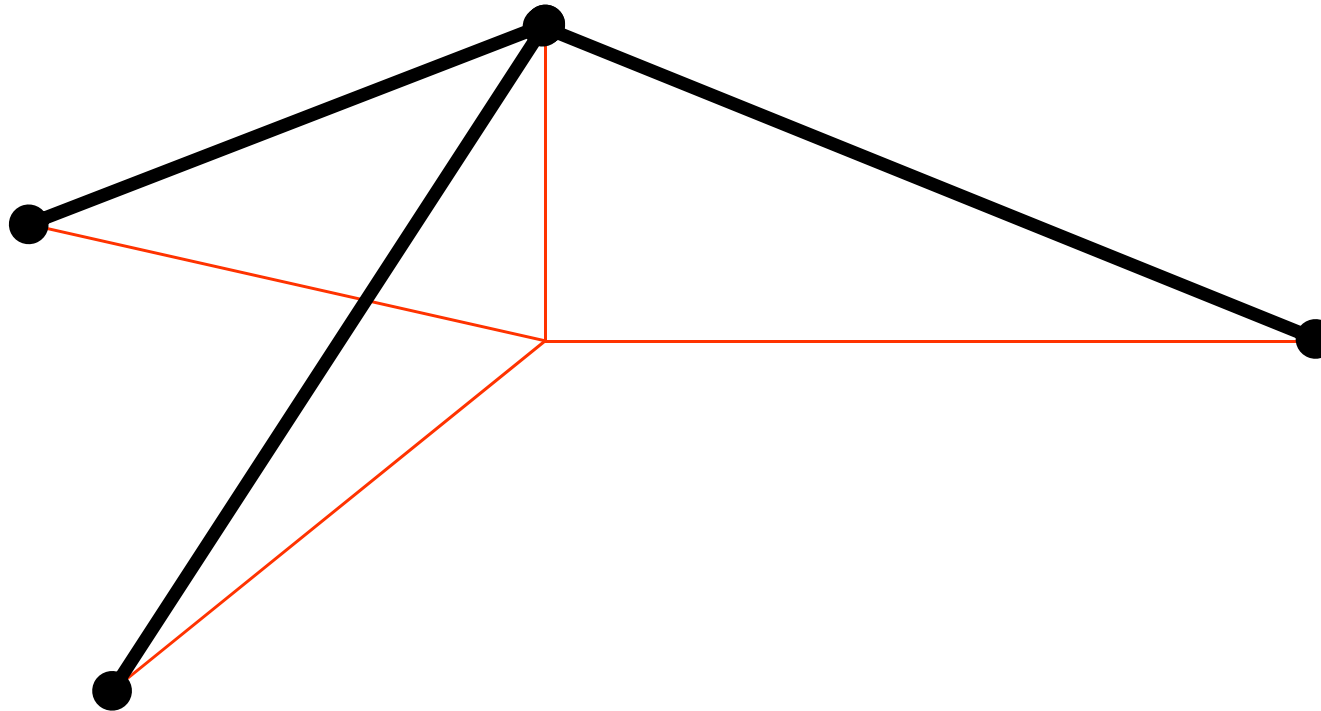


Skutečný tvar molekuly NH_3

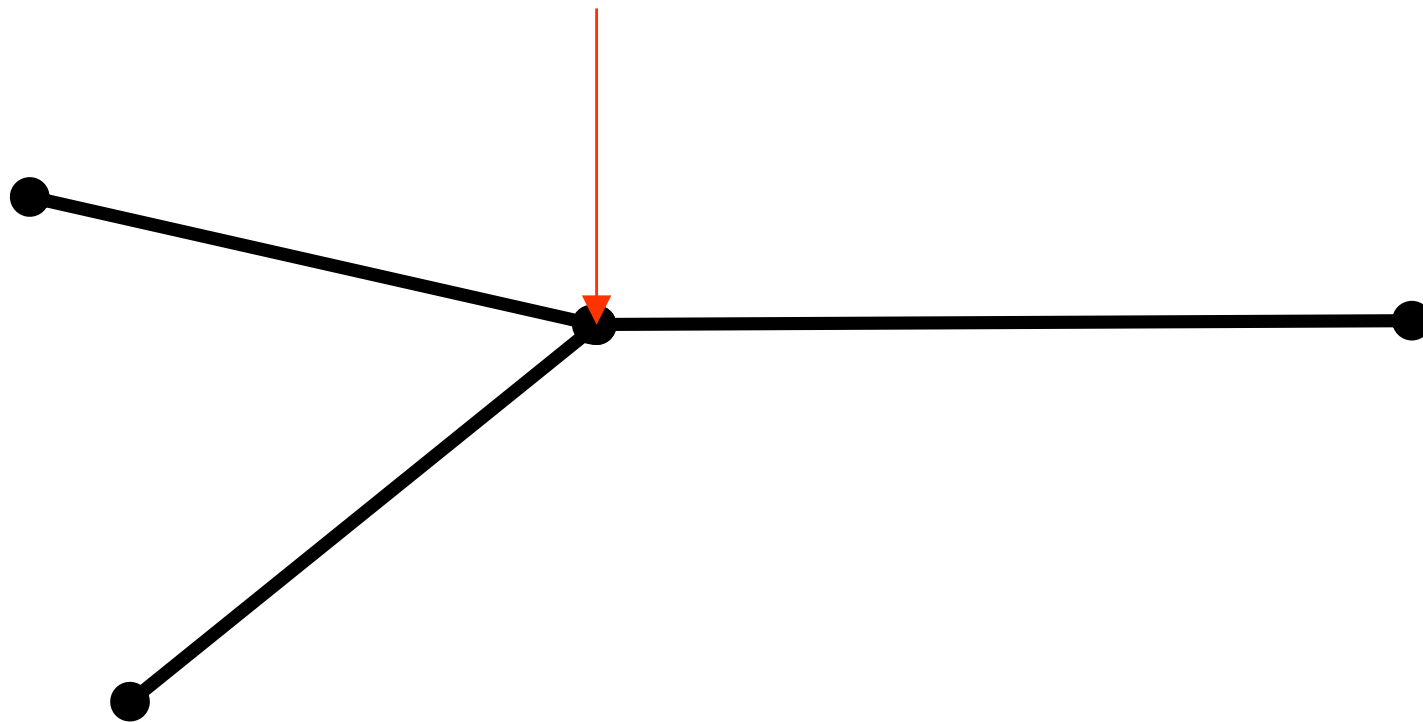


snadno se prolomí
ohnutím vazeb
(„ deštníkový mód “)

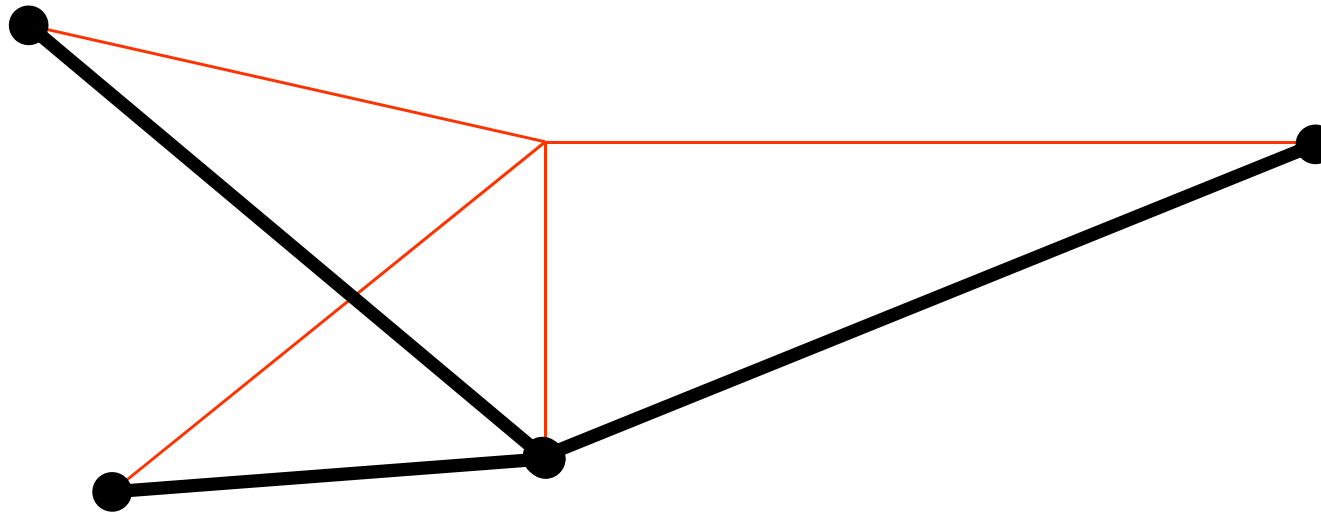
Skutečný tvar molekuly NH₃



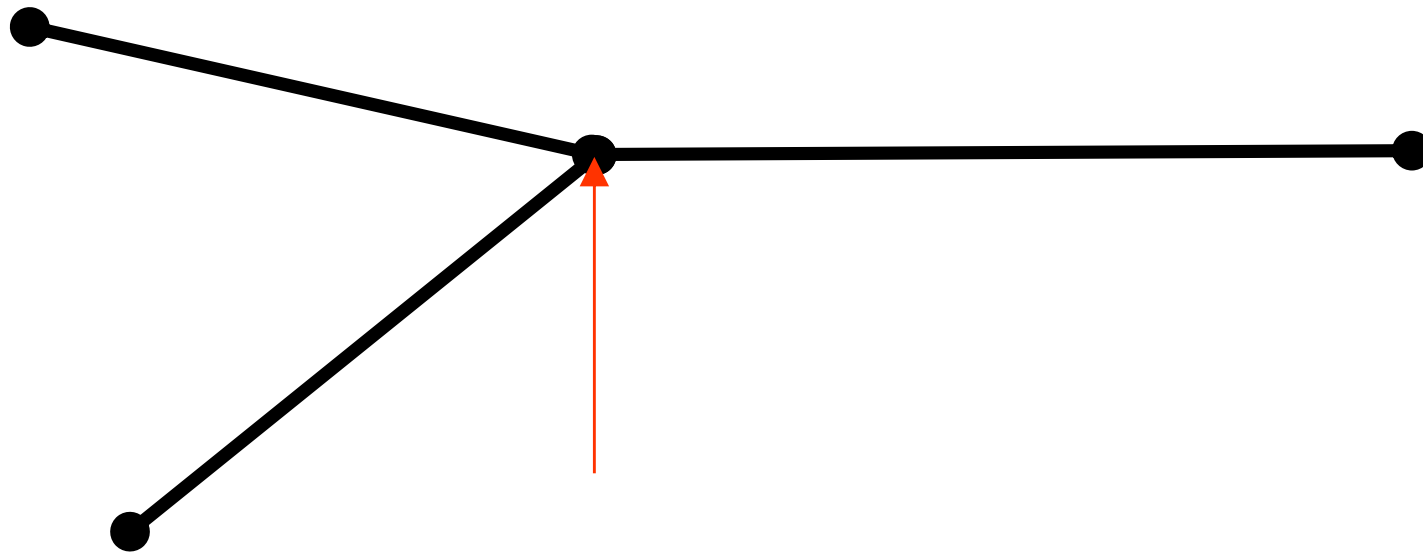
Skutečný tvar molekuly NH₃



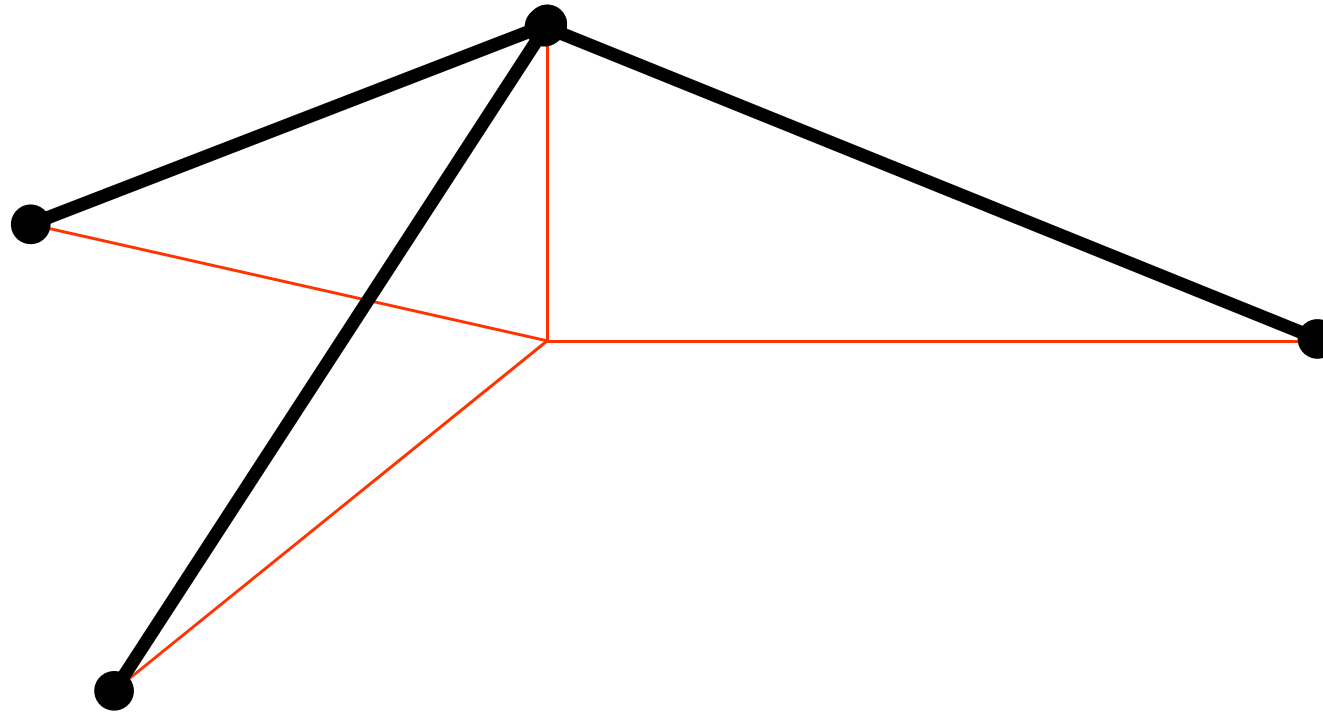
Skutečný tvar molekuly NH₃



Skutečný tvar molekuly NH₃



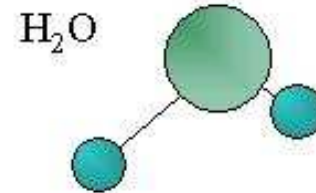
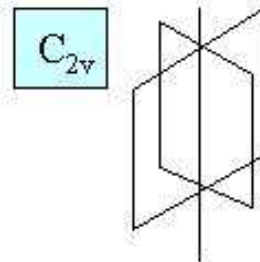
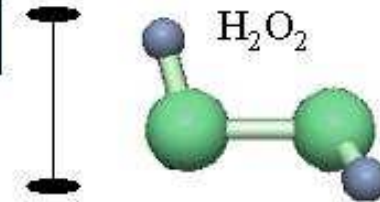
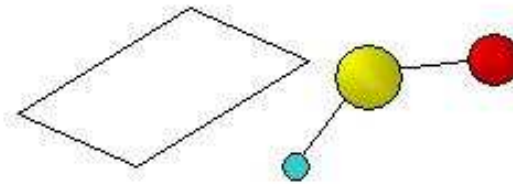
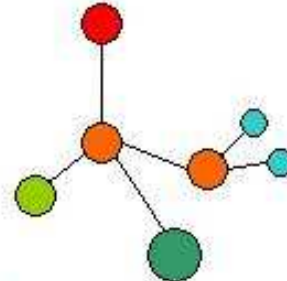
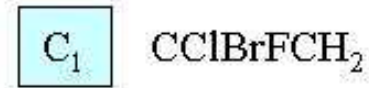
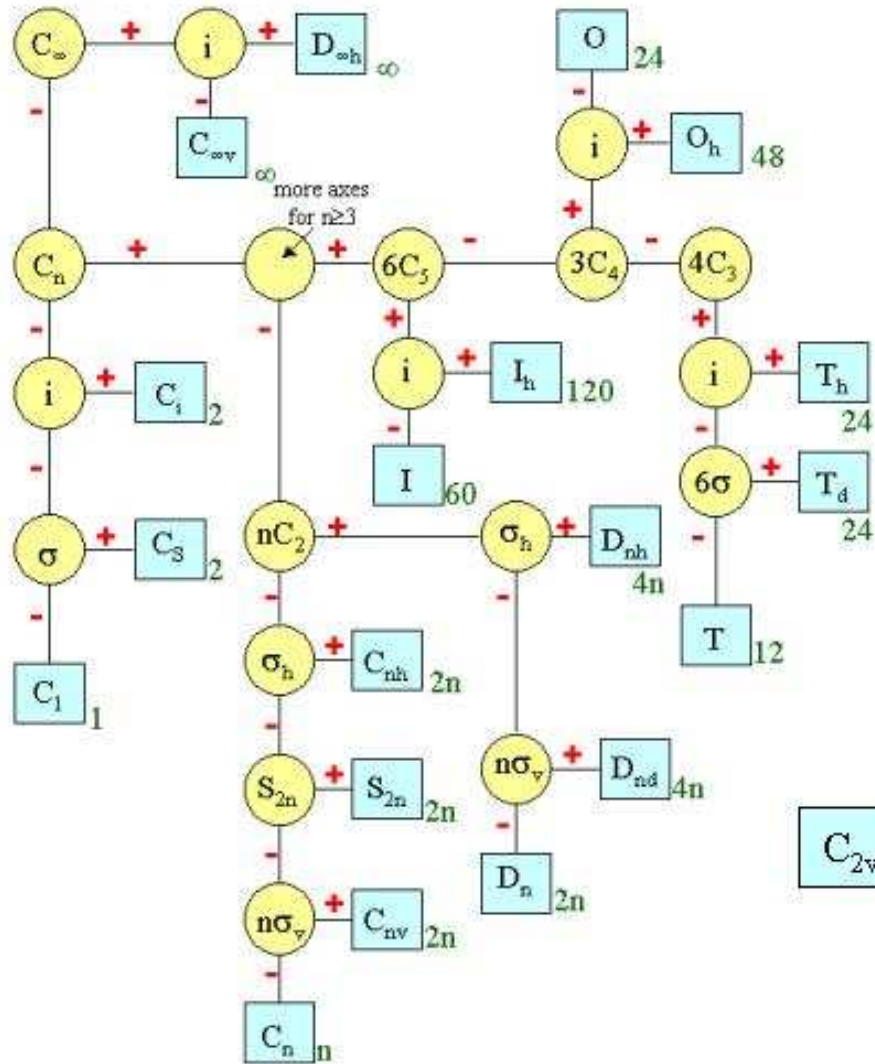
Skutečný tvar molekuly NH₃



Pyramidální molekula:
bodová symetrie

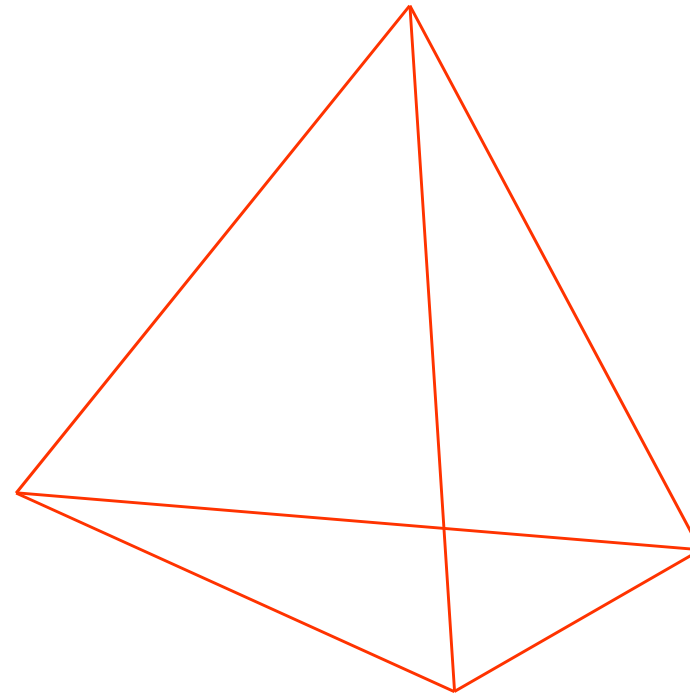
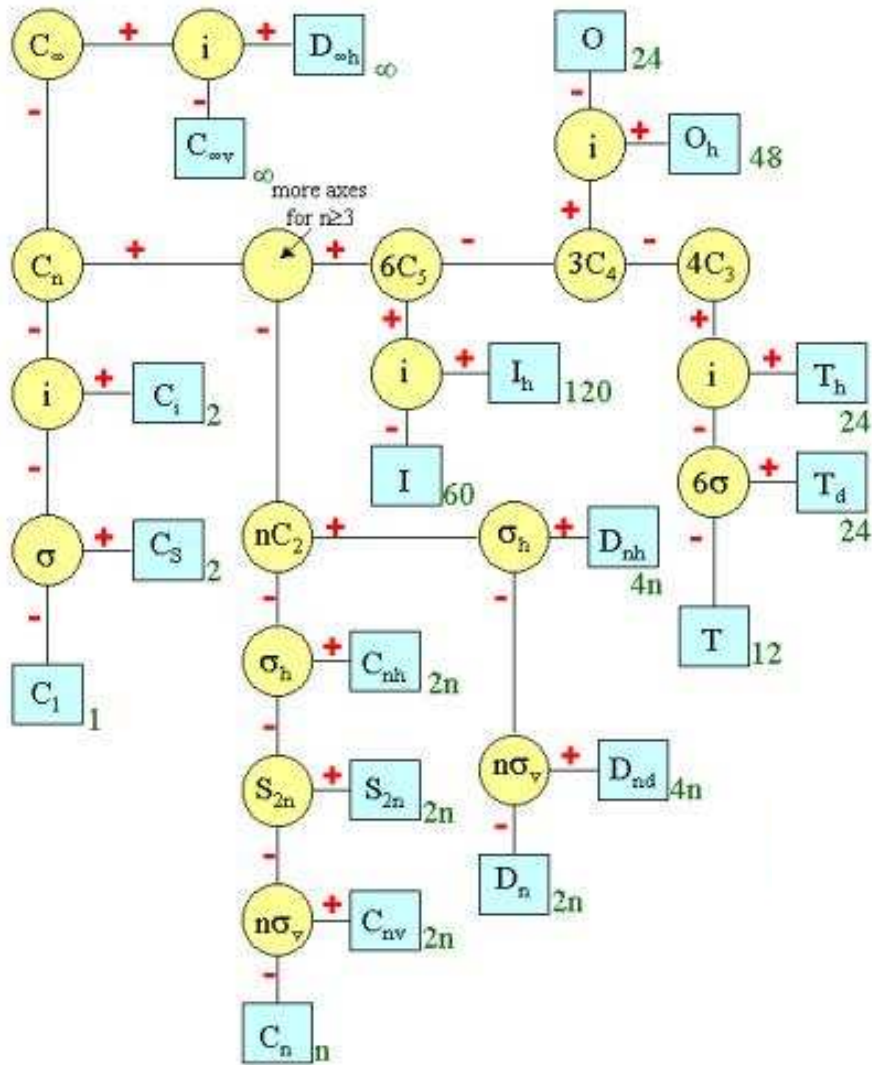
Bodové grupy symetrie molekul

Symmetry of molecules in three dimensions



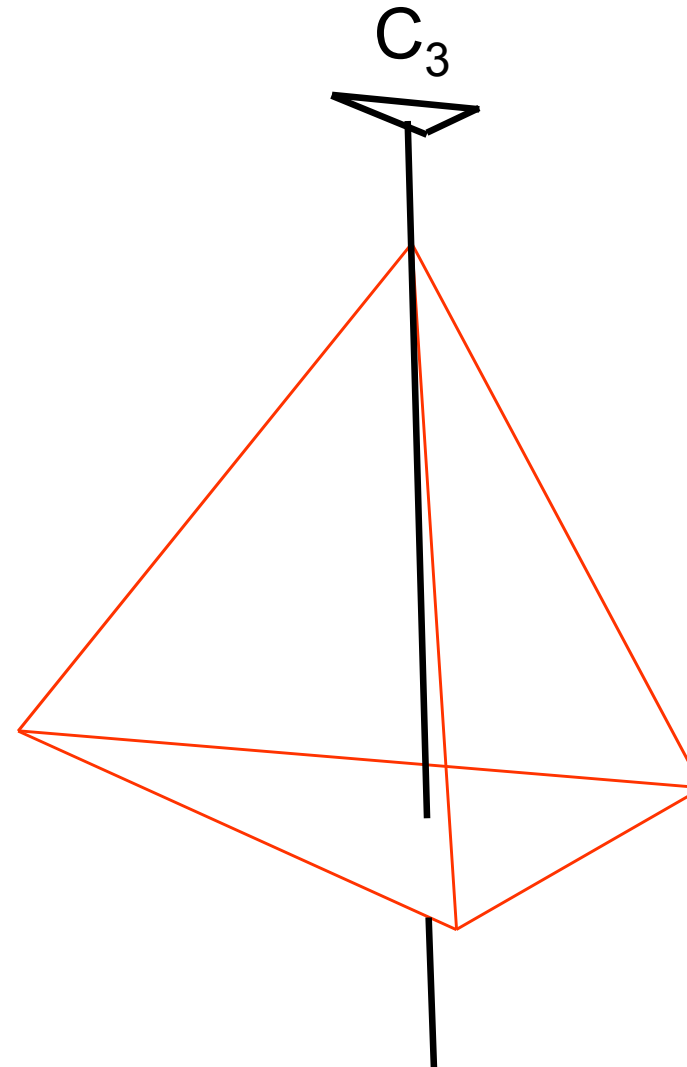
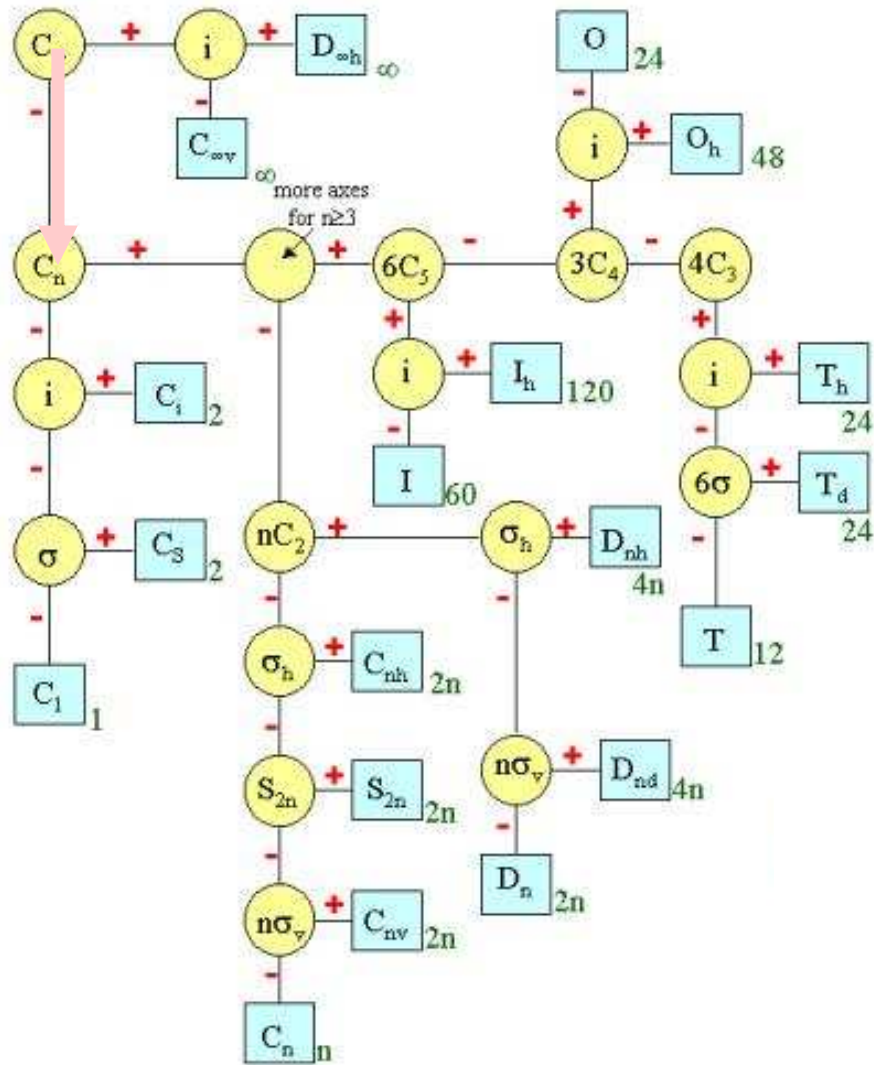
Grupa symetrie amoniaku I: hlavní osa molekuly

Symmetry of molecules in three dimensions



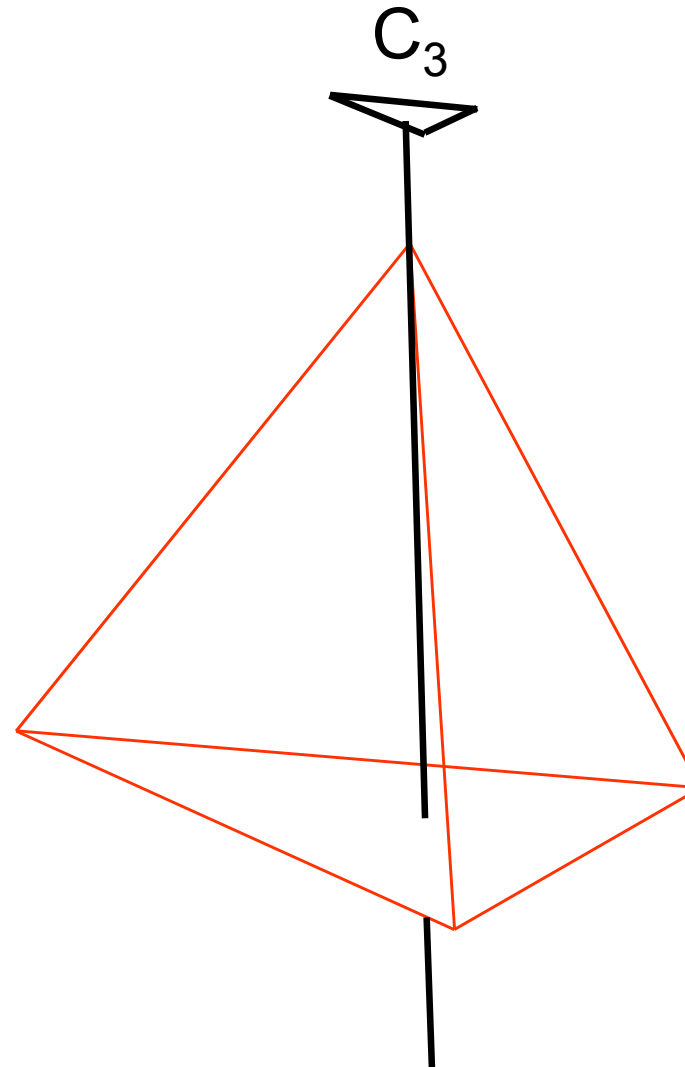
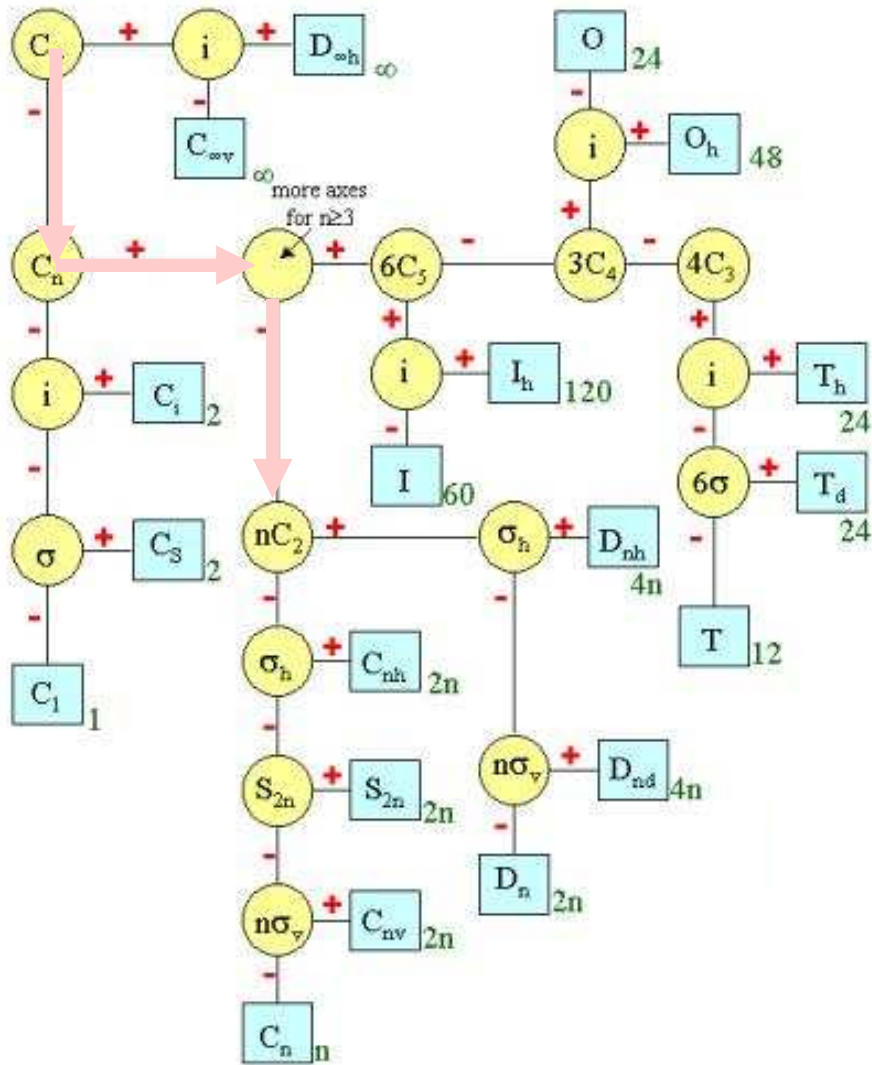
Grupa symetrie amoniaku I: hlavní osa molekuly

Symmetry of molecules in three dimensions



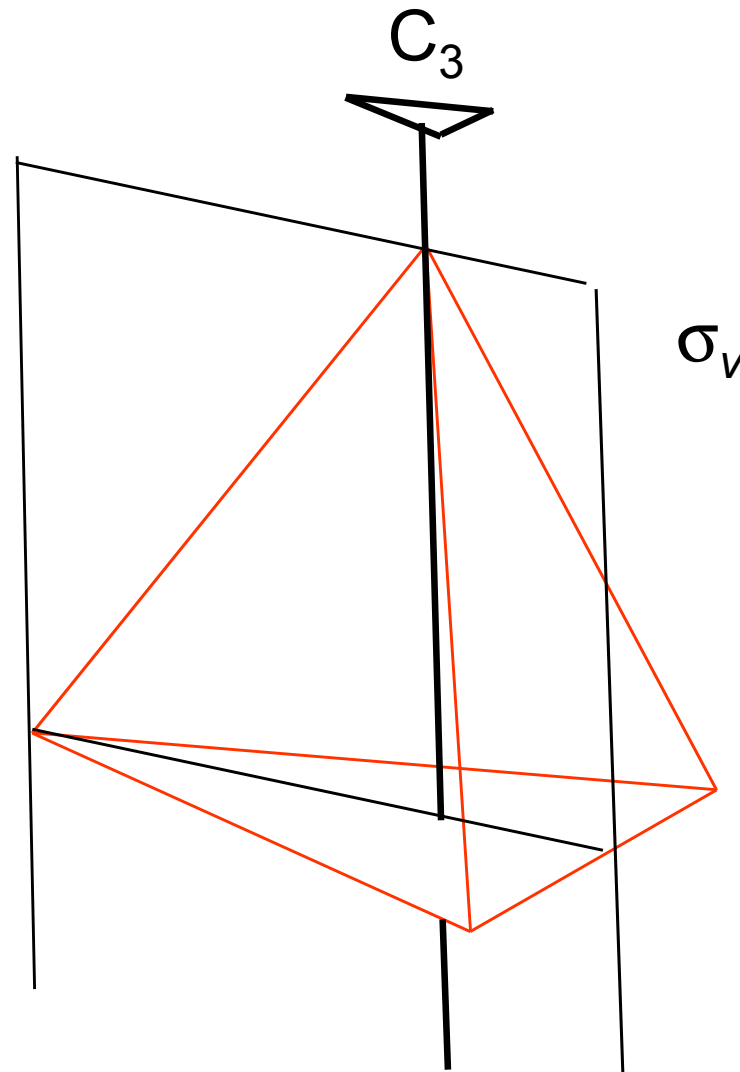
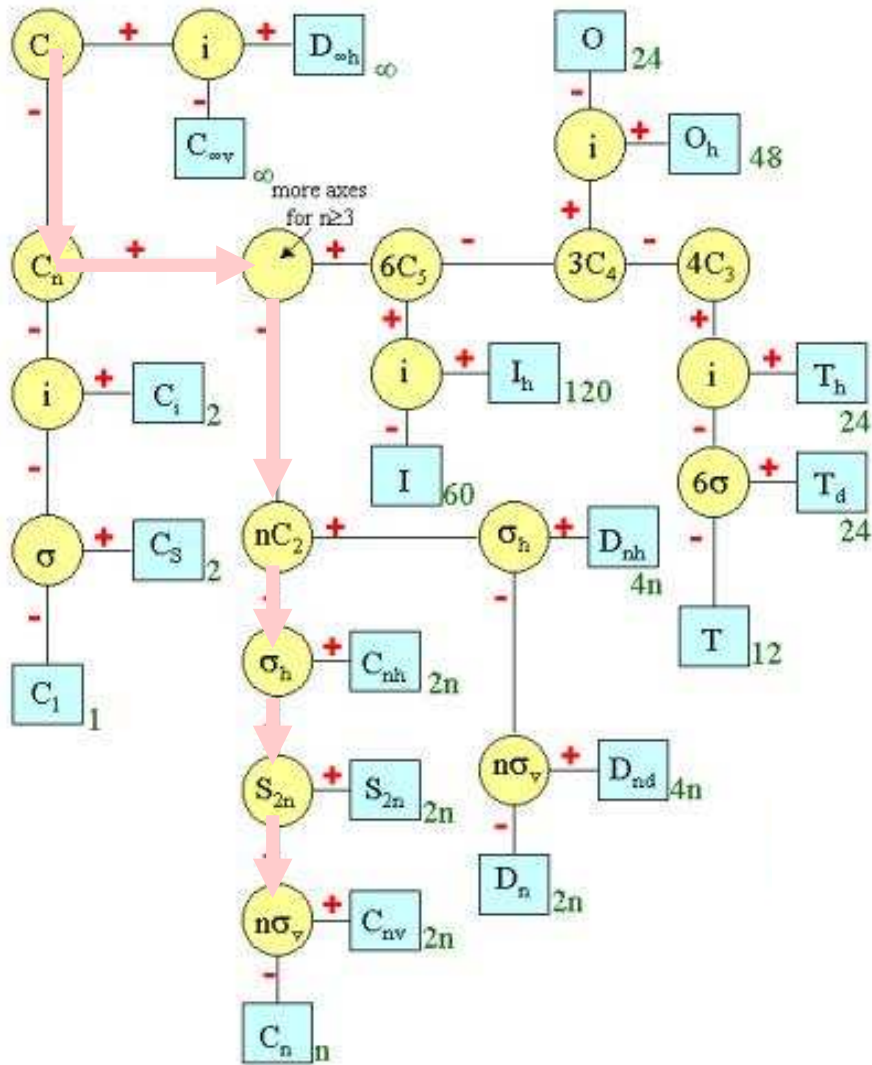
Grupa symetrie amoniaku III: kolmé dvojčetné osy

Symmetry of molecules in three dimensions



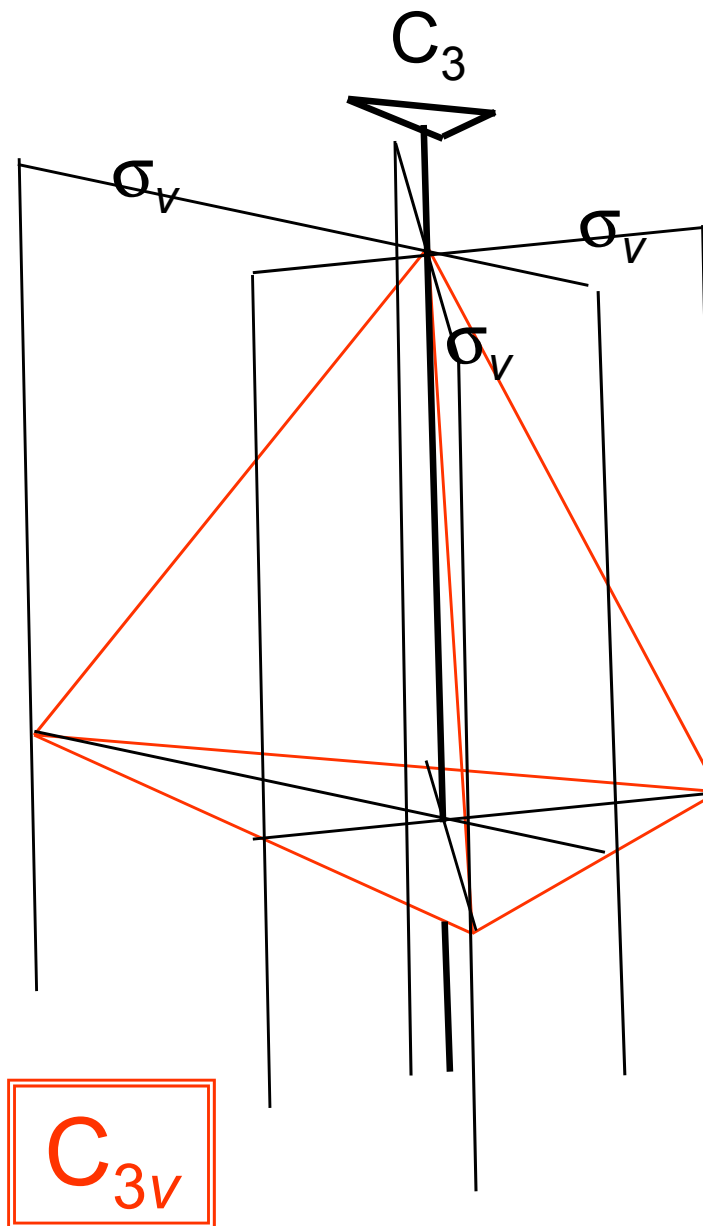
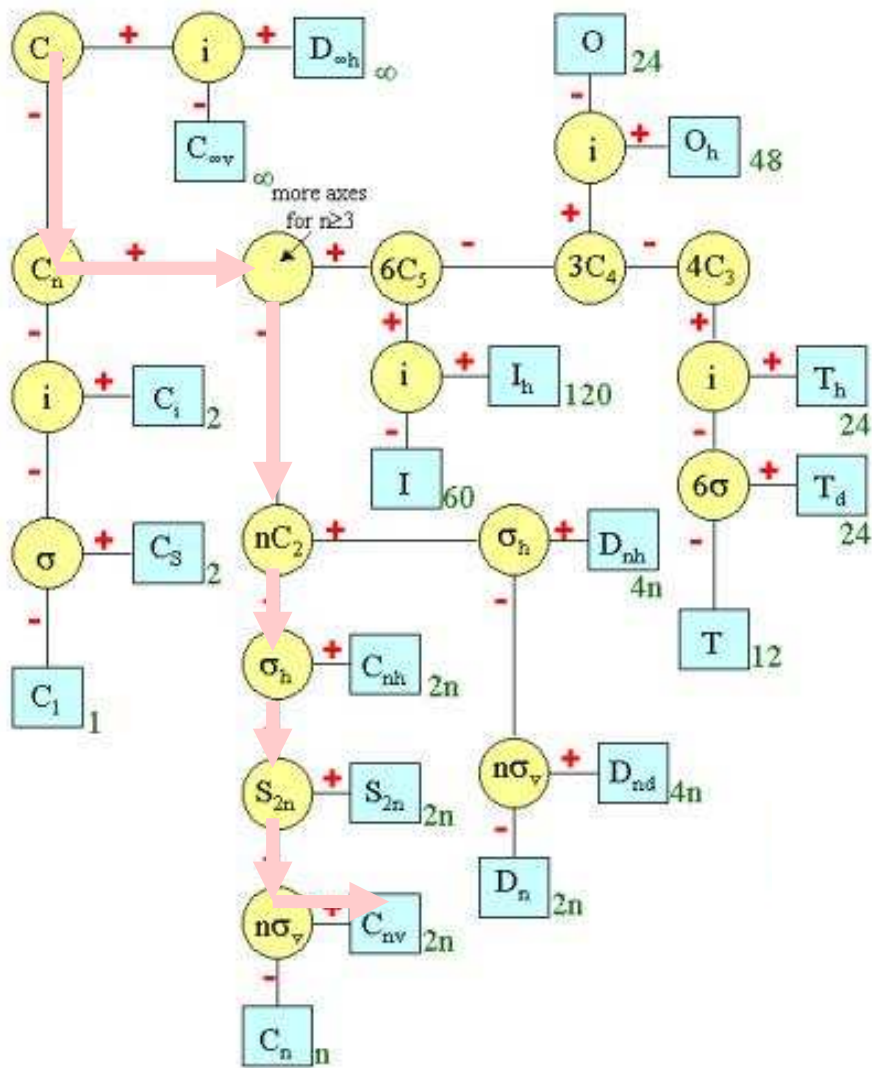
Grupa symetrie amoniaku IV: vertikální roviny zrcadlení

Symmetry of molecules in three dimensions



Grupa symetrie amoniaku IV: vertikální roviny zrcadlení

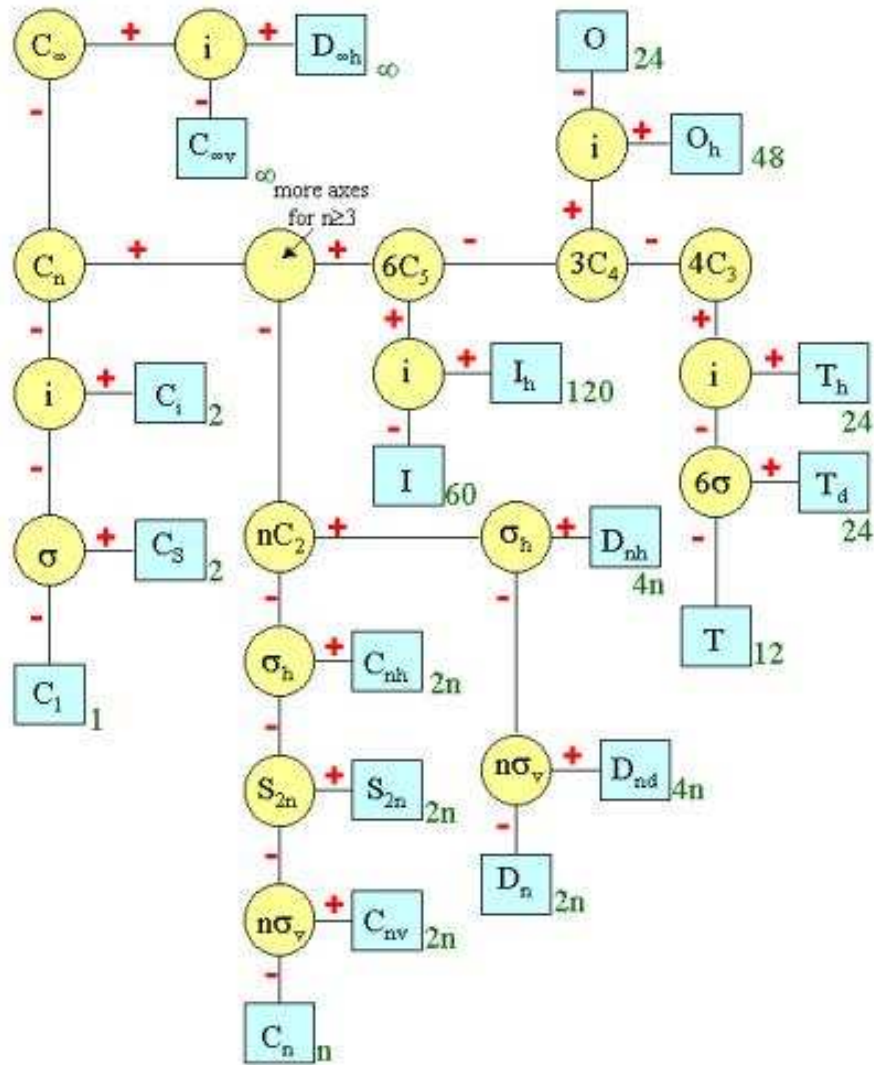
Symmetry of molecules in three dimensions



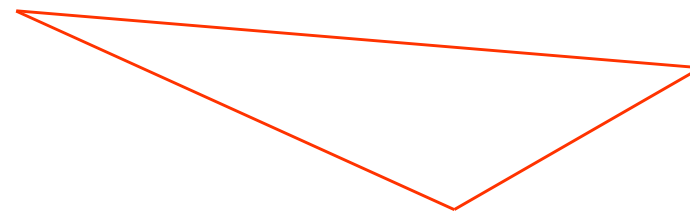
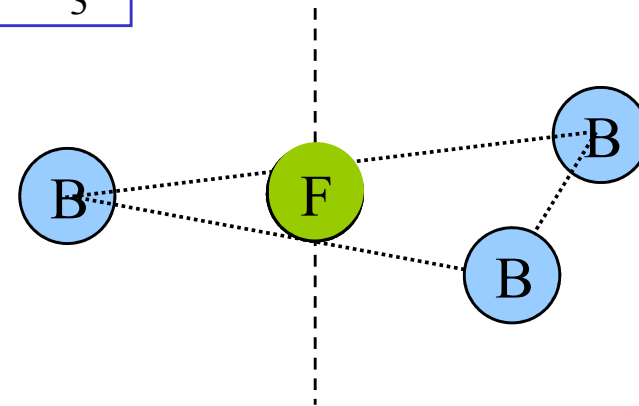
Planární nebo bipyramidální molekula:
bodová symetrie

Grupa symetrie BF_3 I: hlavní osa

Symmetry of molecules in three dimensions

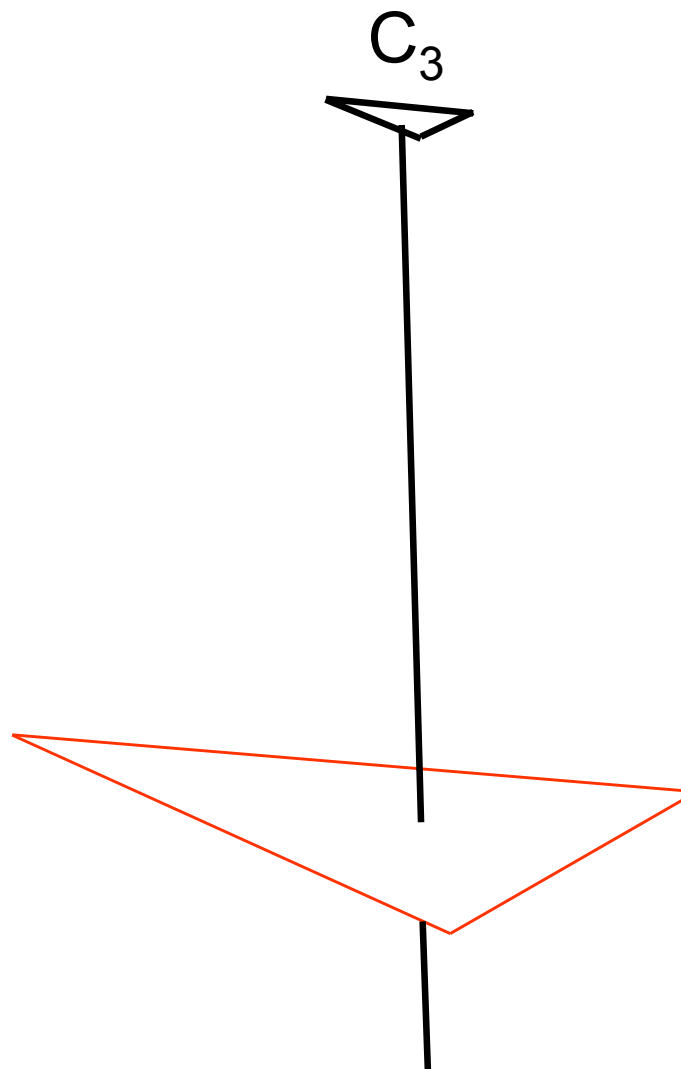
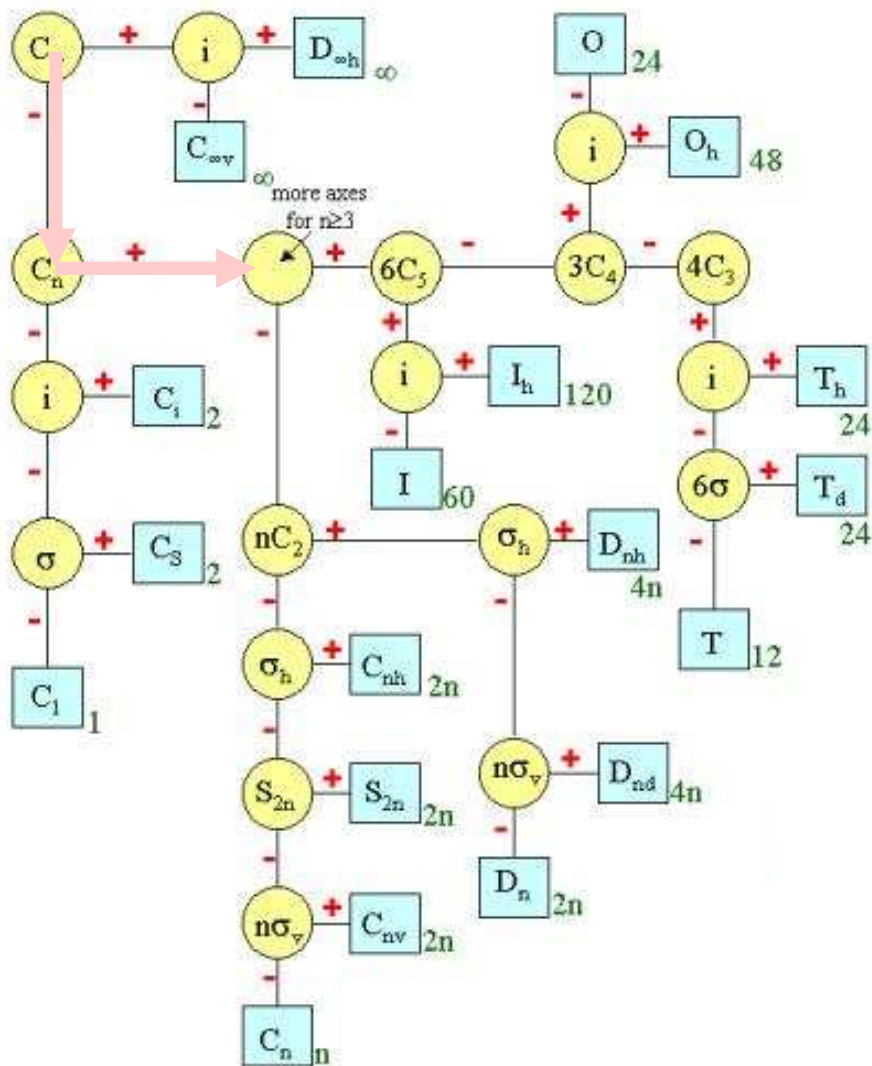


BF_3



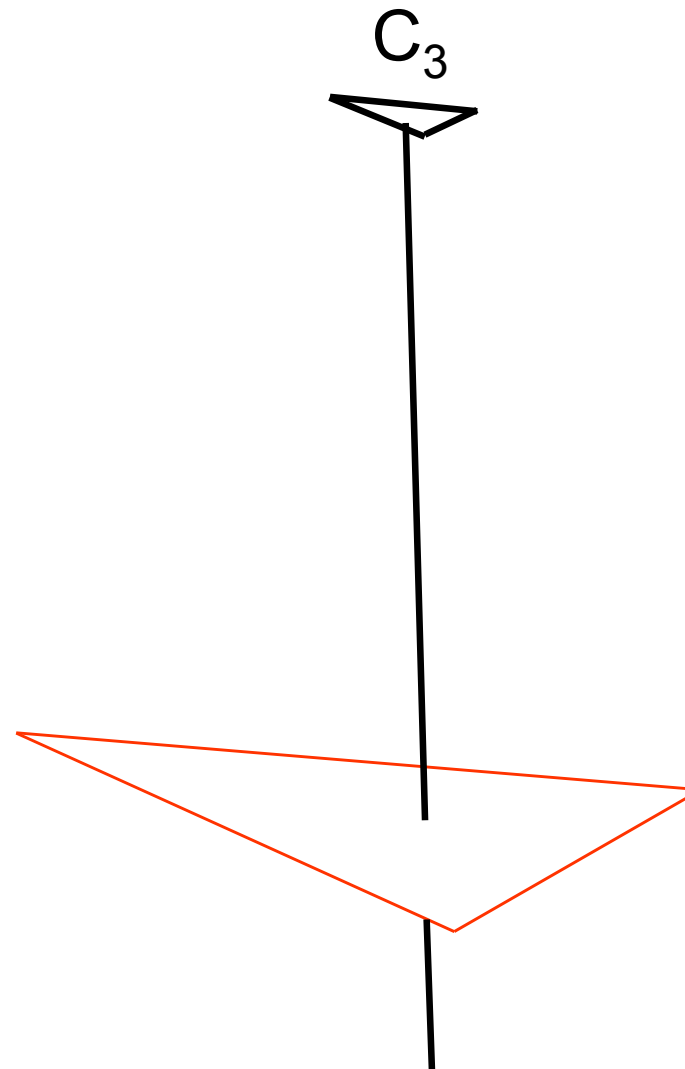
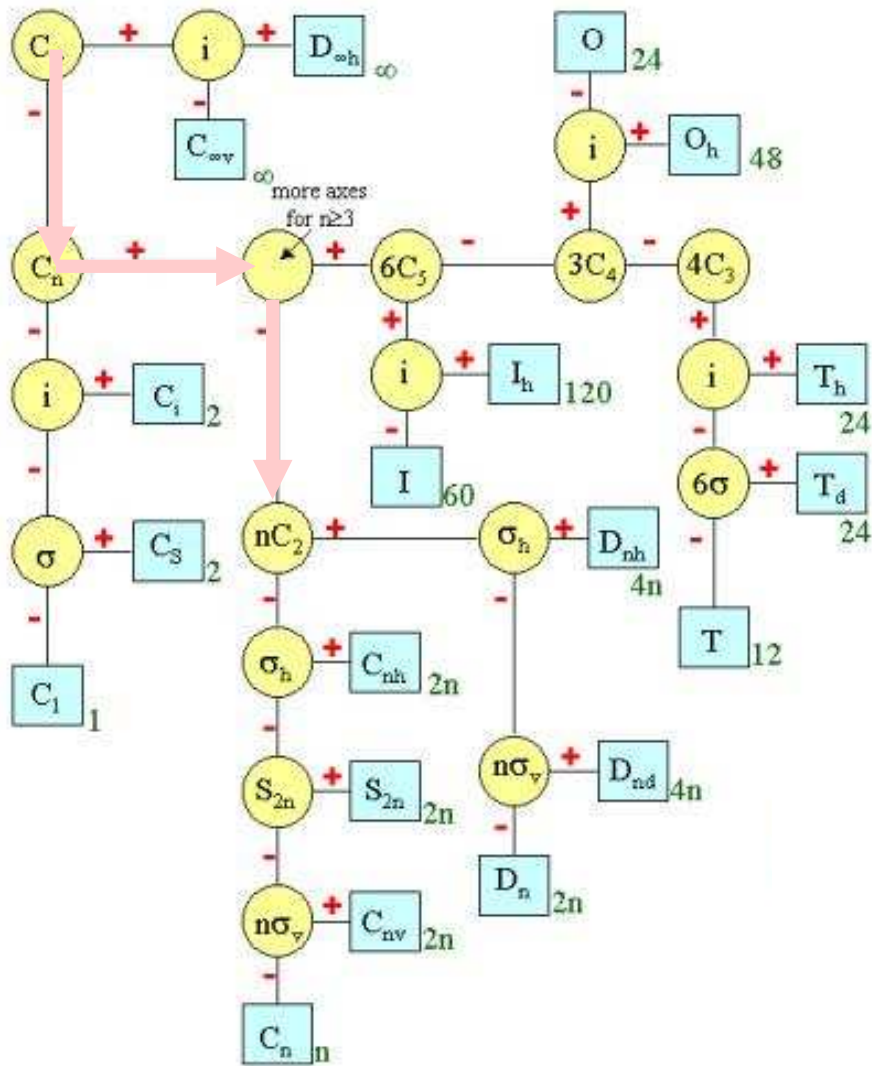
Grupa symetrie BF_3 II: další vícečetné osy

Symmetry of molecules in three dimensions



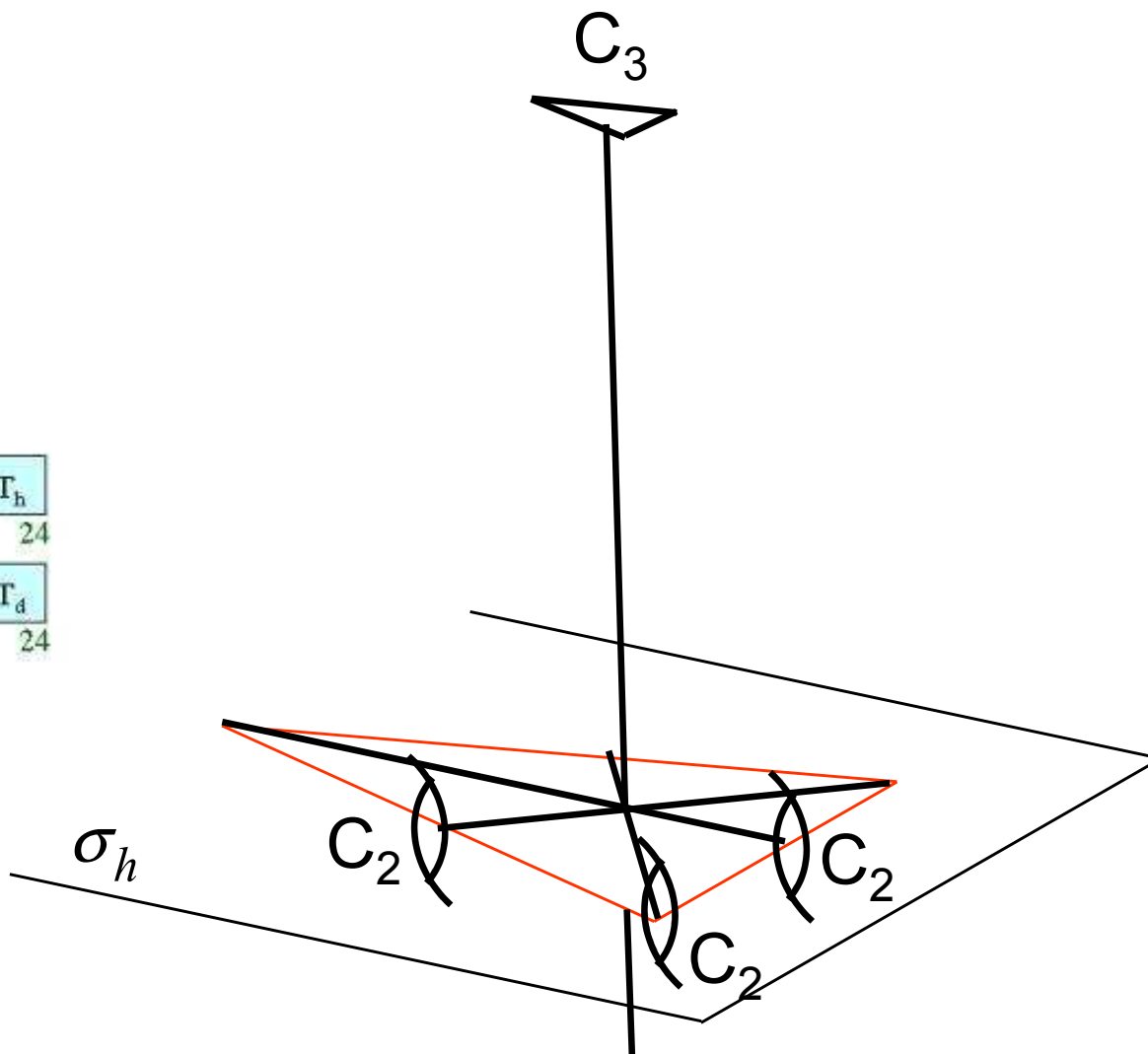
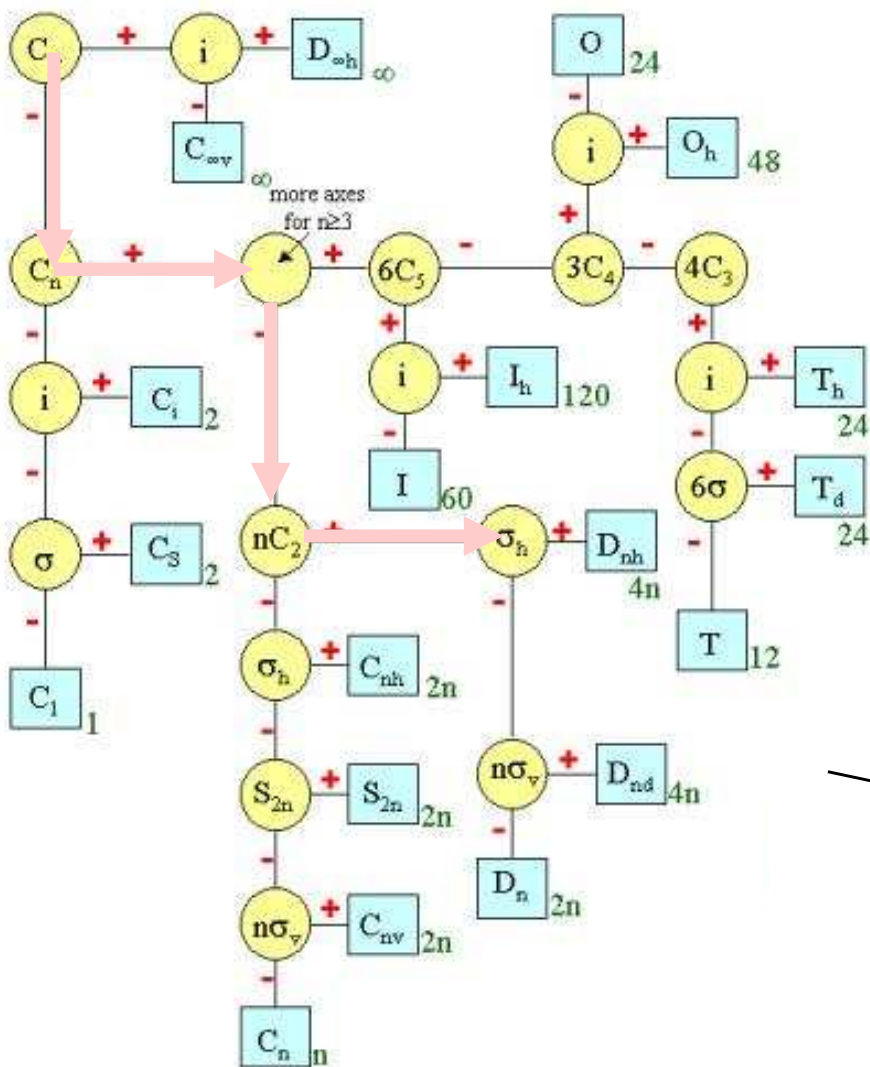
Grupa symetrie BF_3 II: kolmé dvojčetné osy

Symmetry of molecules in three dimensions



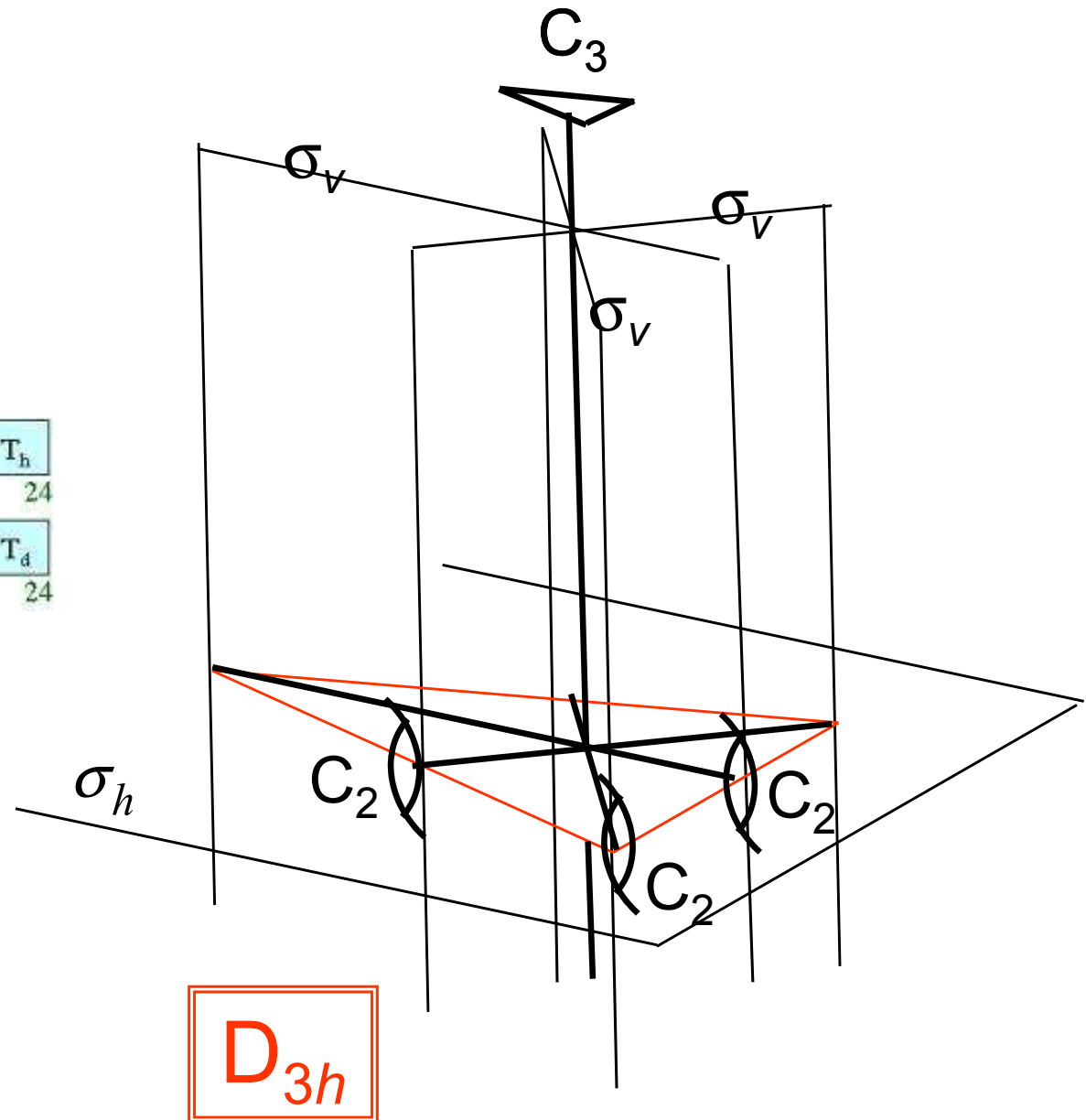
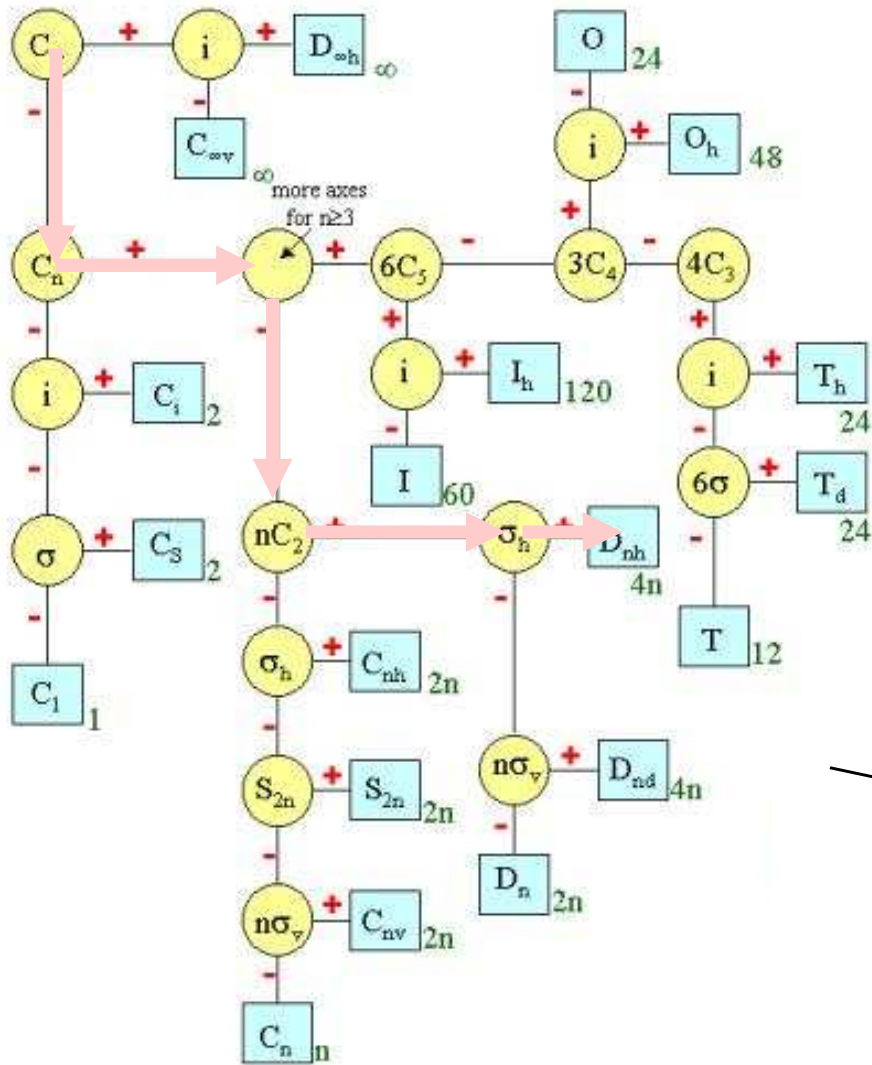
Grupa symetrie BF_3 IV: horizontální zrcadlová rovina

Symmetry of molecules in three dimensions



Grupa symetrie BF_3 \mathcal{V} : celá grupa symetrie

Symmetry of molecules in three dimensions



Pyramidální molekula:
normální kmity

Vibrace pyramidálních molekul v harmonickém přiblížení

4 atomy ... 12 stupňů volnosti

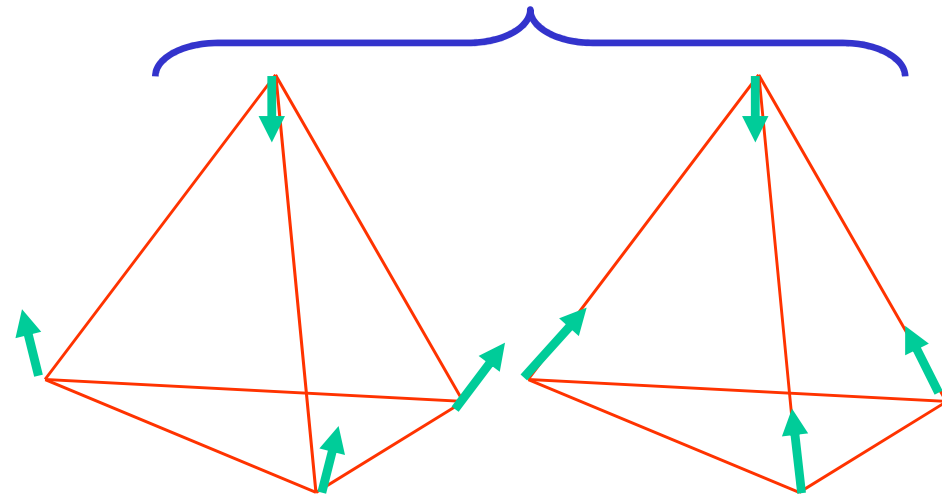
3 translace, 3 tuhé rotace ...

6 normálních kmitů

symetrie molekuly je C_{3v} ... tvar normálních kmitů

Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová



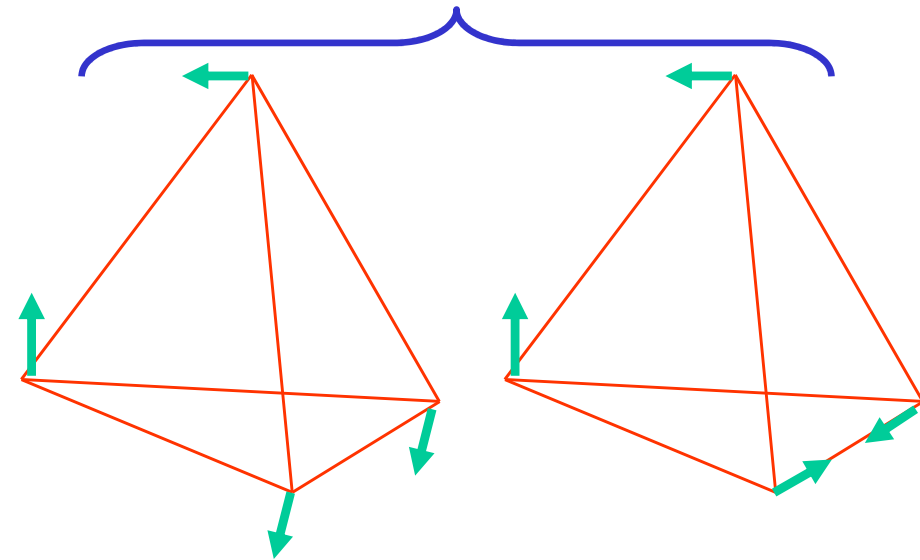
kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching

symetrie E , 2x degenerovaná



kmit ν_2

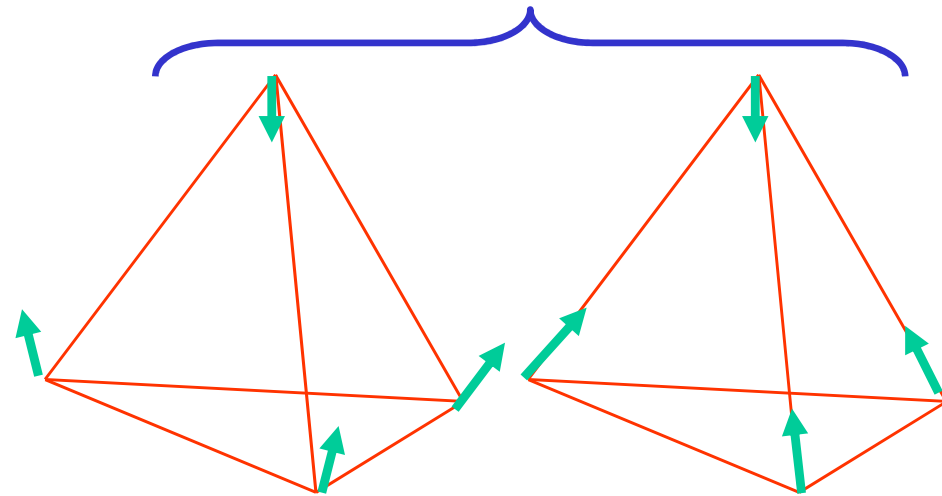
nemá C_{2v} , degenerace

kmit ν_4

obdobné

Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová



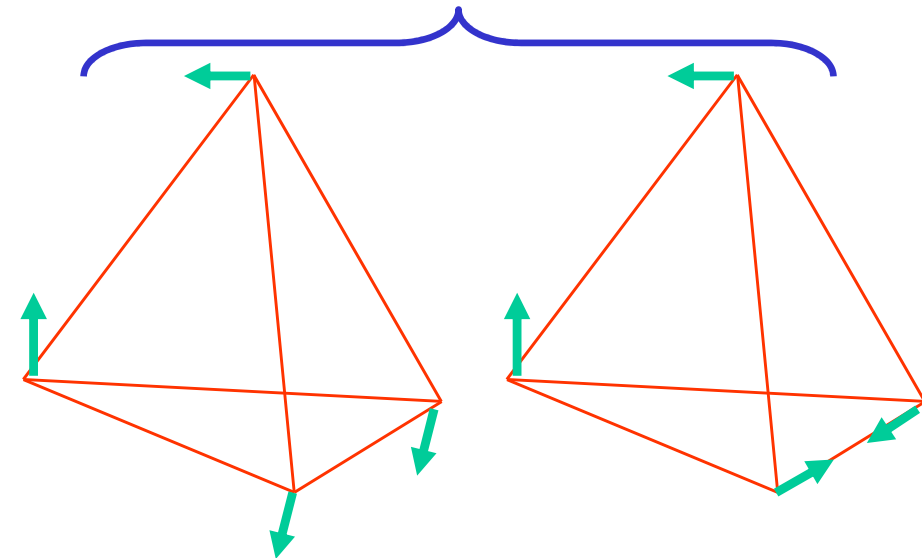
kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching

symetrie E , 2x degenerovaná



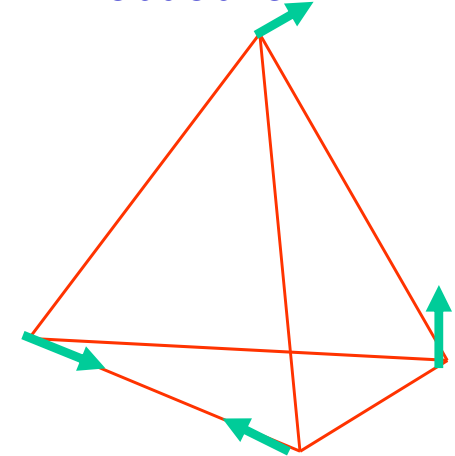
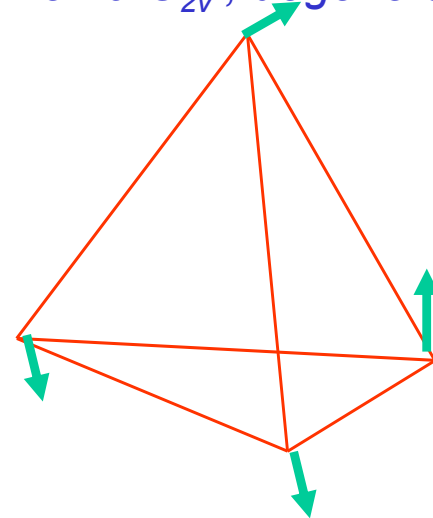
kmit ν_2

nemá C_{2v} , degenerace

kmit ν_4

obdobné

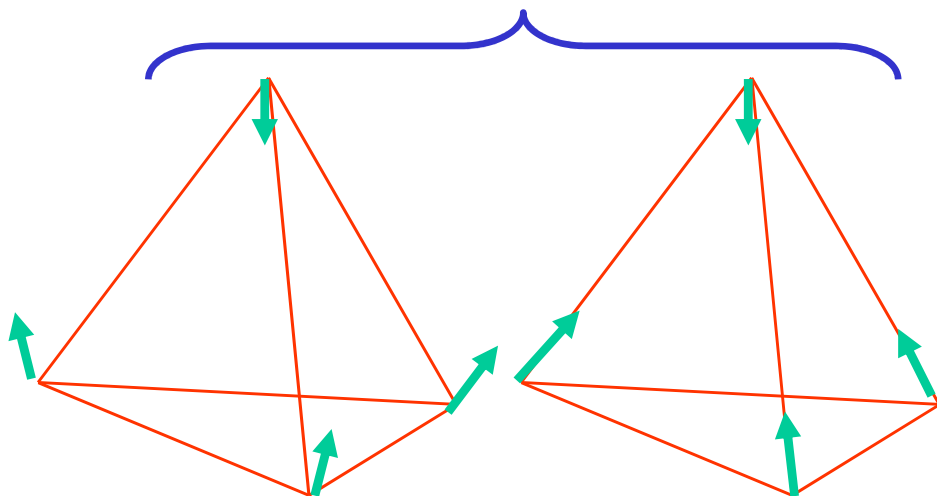
otočení o 120°



Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová

symetrie E , 2x degenerovaná

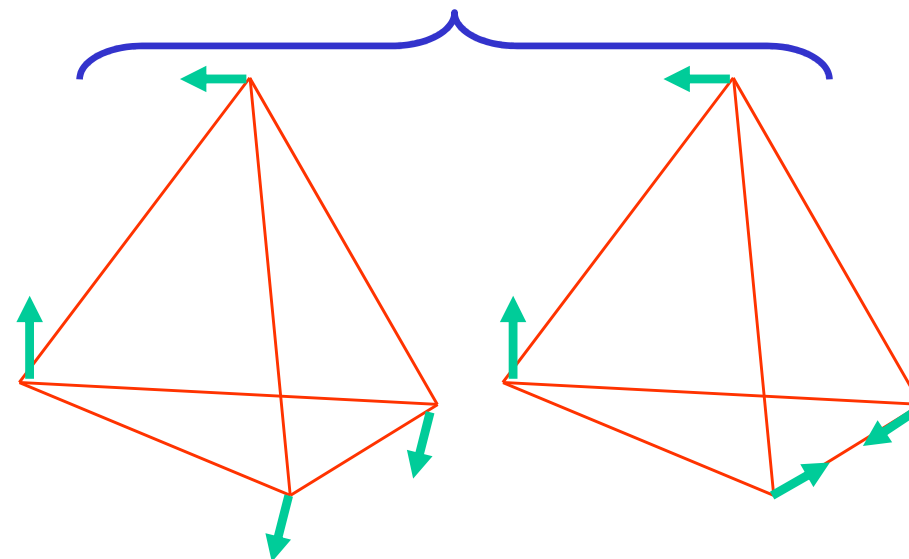


kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching



kmit ν_2

nemá C_{2v} , degenerace

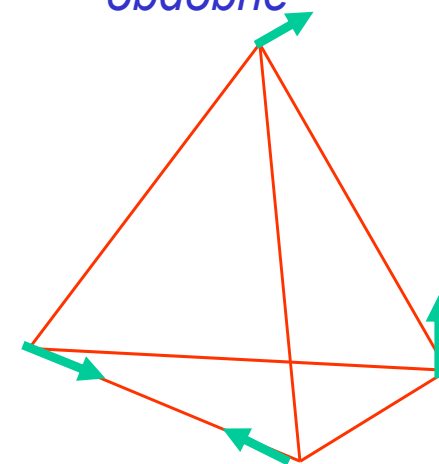
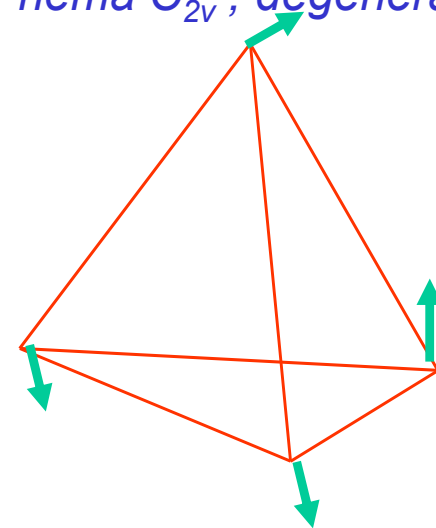
kmit ν_4

obdobné

otočení o 120°

otočení o 240°

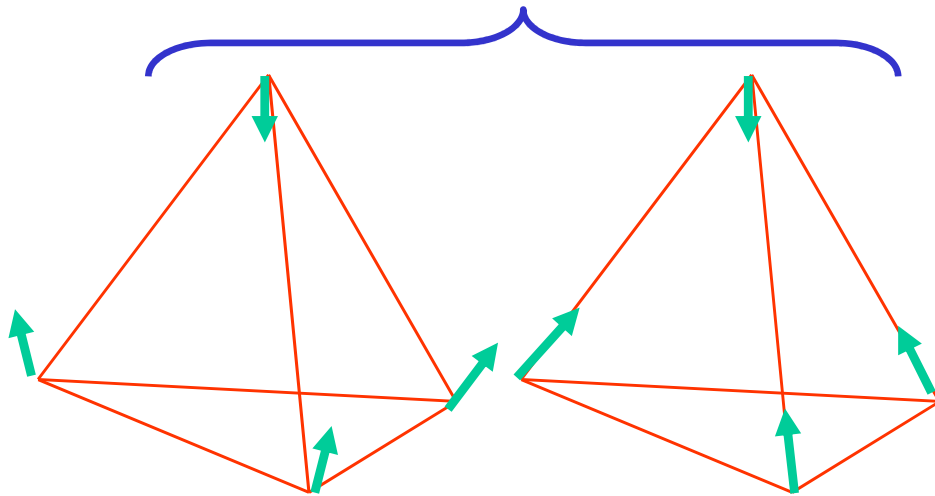
Ize složit z prvních dvou



Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová

symetrie E , 2x degenerovaná

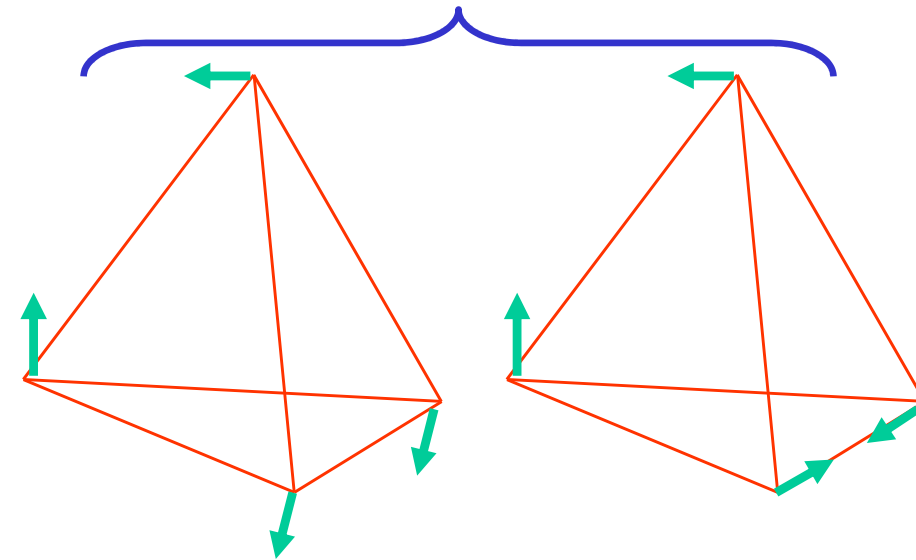


kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching



kmit ν_2

kmit ν_4

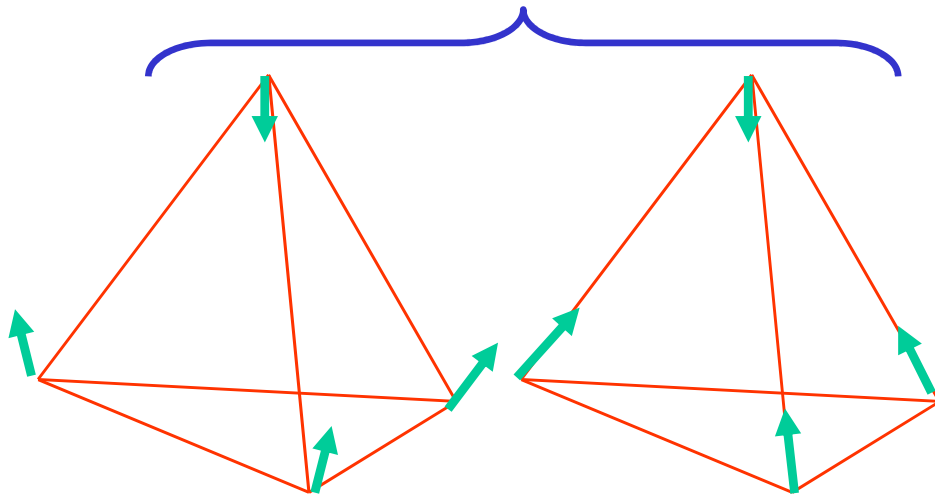
Experimentálně určené kmity

kmit	vlnčet/cm ⁻¹	vlnová délka/ μm
ν_1	950	10.5
ν_2	1627.5	6.1
ν_3	3336.0	3.0
ν_4	3414.0	2.9

Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová

symetrie E , 2x degenerovaná

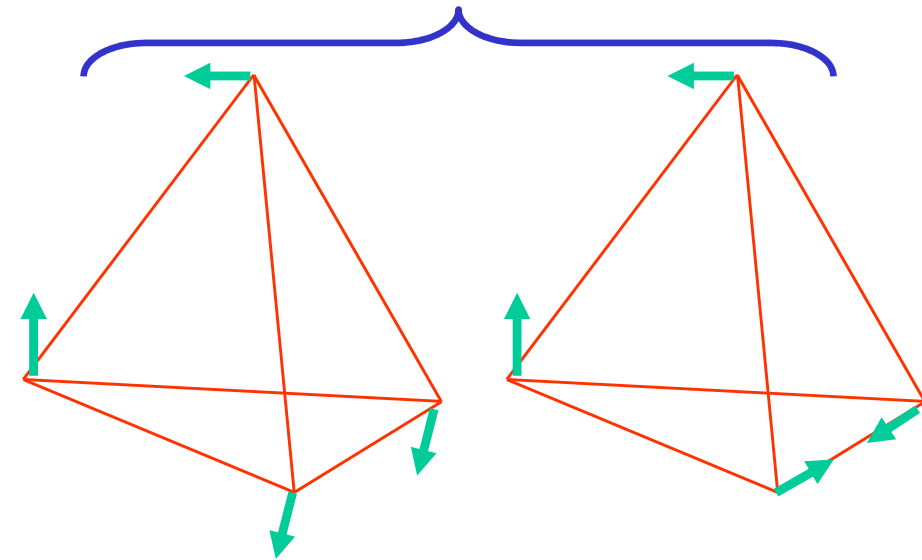


kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching



kmit ν_2

kmit ν_4

Experimentálně určené kmit

kmit	vlnčet/cm ⁻¹	vlnová délka/μm
ν_1	950	10.5
ν_2	1627.5	6.1
ν_3	3336.0	3.0
ν_4	3414.0	2.9

TAJEMNÝ DUBLET

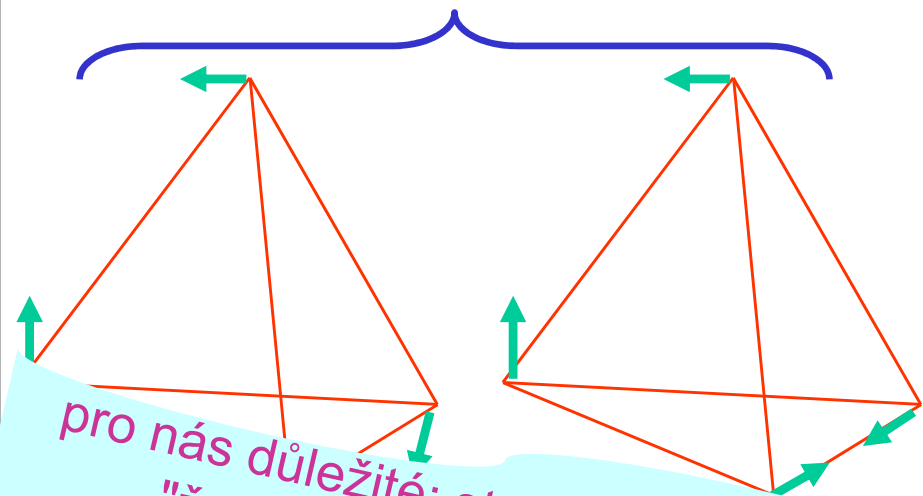
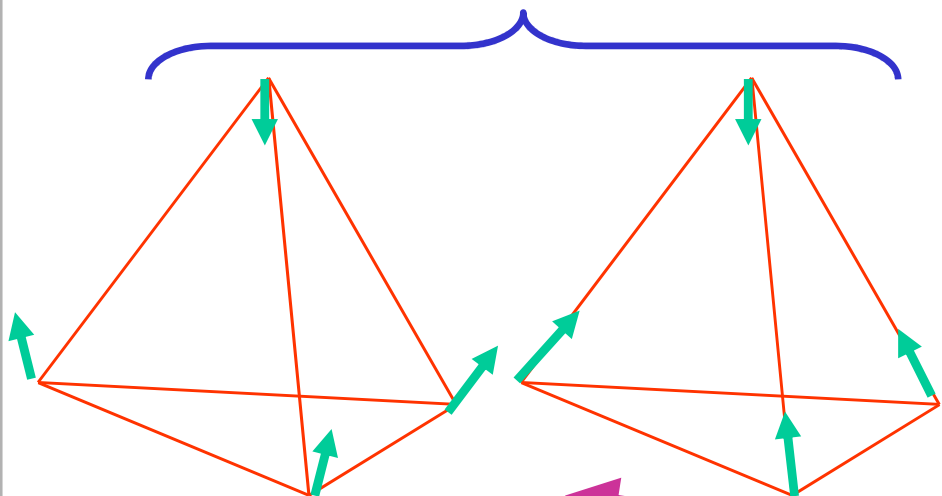
931.58 968.08

3335.9 3337.5

Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová

symetrie E , 2x degenerovaná



kmit ν_1
bond bending

kmit ν_3
bond stretching

pro nás důležité: stejná symetrie, jako "žabkový" tunelový přeskok, souvisí

Experimentálně určené kmity

kmit	vlnčet/cm ⁻¹	vlnová délka/ μm
ν_1	950	10.5
ν_2	1627.5	6.1
ν_3	3336.0	3.0
ν_4	3414.0	2.9

TAJEMNÝ DUBLET

931.58 968.08

3335.9 3337.5

Pyramidální molekula: tunelování

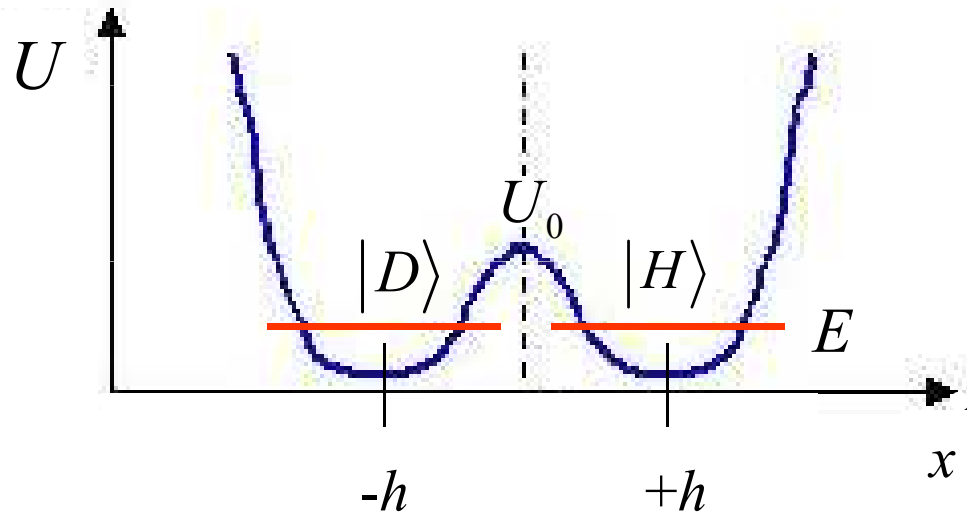
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

KVALITATIVNÍ ÚVAHA

V klasické fyzice jsou při energiích

$$E < U_0$$

obě jámy odděleny. Kvantově však může např. stav $|D\rangle$ pronikat do horní jámy. Není tedy stacionární



MOŽNÉ PŘÍSTUPY

- ab initio výpočet zahrnující jádra i adiabaticky se měnící elektronové rozdělení
- modelové výpočty: ⌘ symetrie A_1 , ⌘ jednorozměrná úloha, ⌘ reduk. hmotnost zhruba odp. jednomu N a třem H v protipohybu, ⌘ modelová konstrukce $U(x)$ – známe frekvence vibrací a vzdálenost minim $2h$, ⌘ z rozštěpení dubletu fitujeme bariery
- abstraktní přístup: dynamiku systému zkoumáme jako dynamiku dvou navzájem propojených stavů.

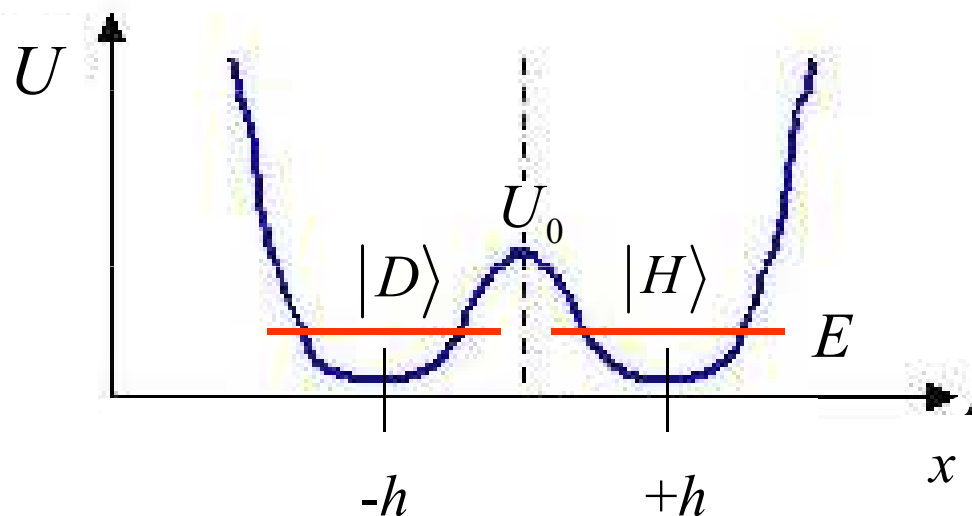
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

KVALITATIVNÍ ÚVAHA

V klasické fyzice jsou při energiích

$$E < U_0$$

obě jámy odděleny. Kvantově však může např. stav $|D\rangle$ pronikat do horní jámy. Není tedy stacionární



MOŽNÉ PŘÍSTUPY

- ab initio výpočet zahrnující jádra i a to dnes NE měnící elektronové rozdělení

• modelové výpočty: ⌘ symetrie A_1 , ⌘ jednorozměrná úloha, ⌘ reduk. hmotnost zhruba odp. jednomu N a třem H v protipohybu, ⌘ modelová konstrukce $U(x)$ – známe frekvence vibrací a vzdálenost minim $2h$, ⌘ z rozštěpení dubletu fitujeme bariery

NYNÍ PROVEDEME

- abstraktní přístup: dynamiku systému zkoumáme jako dynamiku dvou navzájem propojených stavů.

Příklad modelového výpočtu

Implementace modelového postupu podle *E. Merzbachera*

- redukovaná hmotnost

$$m = \frac{3m_{\text{H}}m_{\text{X}}}{3m_{\text{H}} + m_{\text{X}}}, \quad \text{X} = \text{N, P, As...}$$

- modelová potenciální energie

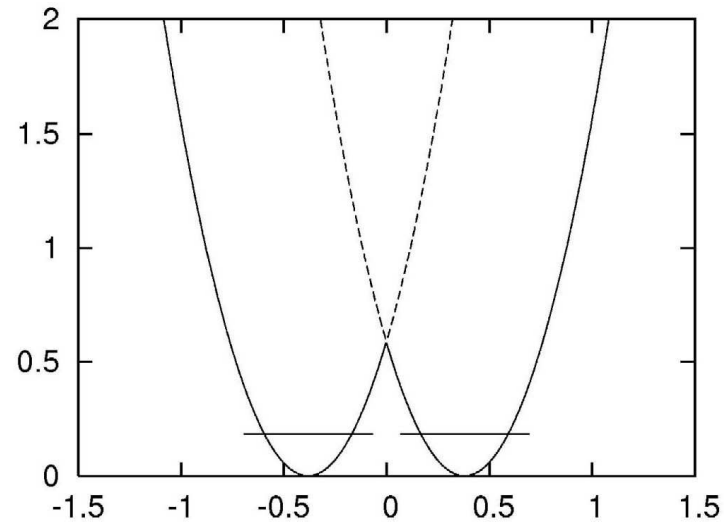
$$U(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 \cdot (|x| - h)^2$$

deštníkový kmit V_1

všechno je tu známo, bariera je zcela určena. Její výška se rovná

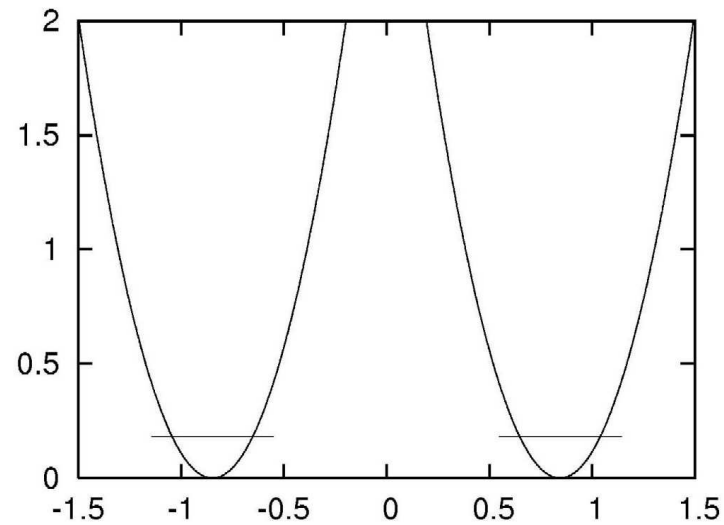
$$V_0 = V(0) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 \cdot h^2$$

Modelové potenciály pro amoniak a arsan



$$h = 0.38 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\eta = 4.48$$



$$h = 0.85 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\eta = 10.8$$

Příklad modelového výpočtu

Implementace modelového postupu podle *E. Merzbachera*

- redukovaná hmotnost

$$m = \frac{3m_{\text{H}}m_{\text{X}}}{3m_{\text{H}} + m_{\text{X}}}, \quad \text{X} = \text{N, P, As...}$$

- modelová potenciální energie

$$U(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 \cdot (|x| - h)^2$$

deštníkový kmit V_1

všechno je tu známo, bariera je zcela určena. Její výška se rovná

$$V_0 = V(0) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 \cdot h^2$$

- na každé polopřímce $x < 0$, $x > 0$ přechází Schrödingerova rovnici na posunutý lineární oscilátor:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + \frac{1}{2}m\omega_0^2 \cdot (x - h)^2\psi = E\psi, \quad x > 0,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + \frac{1}{2}m\omega_0^2 \cdot (x + h)^2\psi = E\psi, \quad x < 0,$$

- na hranici obou poloos se provede sešití dílčích řešení.

Řešení a výsledky modelového výpočtu

- Použití speciálních funkcí

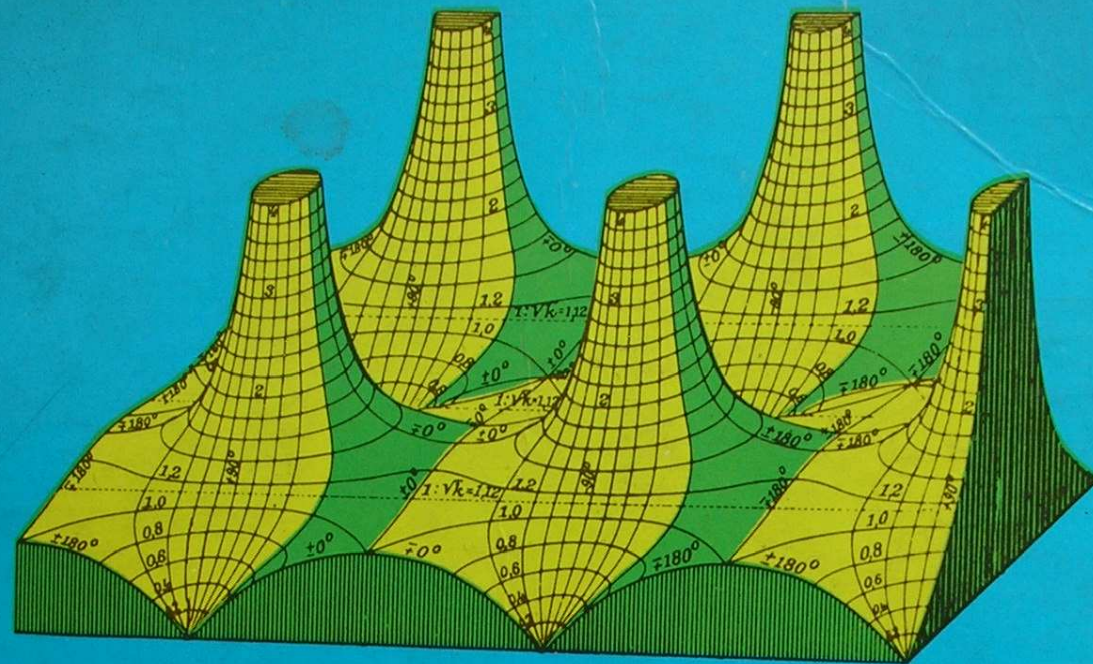
Pro obecnou hodnotu energie je SR pro lineární oscilátor řešena tzv. *funkcemi parabolického cylindru*

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \cdot \xi, \quad E = -\hbar\omega_0 \cdot \alpha, \quad \frac{d^2 \psi}{d\xi^2} - \alpha - \frac{1}{4}\xi^2 = 0$$

Partikulární řešení se správnou asymptotikou při $\xi \rightarrow \infty$ je

$$D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(\xi) \propto e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{-\alpha-\frac{1}{2}} \{1 + O(\xi^{-2})\}$$

Všechno se najde v příručkách, jako je Abramowicz&Stegun, nebo v Mathematica, ...



HANDBOOK OF MATHEMATICAL FUNCTIONS.

with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables

Edited by Milton Abramowitz and Irene A. Stegun

Powers and roots n^k • Common logarithms • Circular sines and
cosines for radian arguments • Exponential Integrals $E_n(x)$
• Tetragamma

Řešení a výsledky modelového výpočtu

- Použití speciálních funkcí

Pro obecnou hodnotu energie je SR pro lineární oscilátor řešena tzv. *funkcemi parabolického cylindru*

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \cdot \xi, \quad E = -\hbar\omega_0 \cdot \alpha, \quad \frac{d^2 \psi}{d\xi^2} - \alpha - \frac{1}{4}\xi^2 = 0$$

Partikulární řešení se správnou asymptotikou při $\xi \rightarrow \infty$ je

$$D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(\xi) \propto e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{-\alpha-\frac{1}{2}} \{1 + O(\xi^{-2})\}$$

Všechno se najde v příručkách, jako je Abramowicz&Stegun, nebo v Mathematica, ...

- Použití symetrie

system je symetrický vůči počátku, řešení jsou tedy buď lichá, nebo sudá .

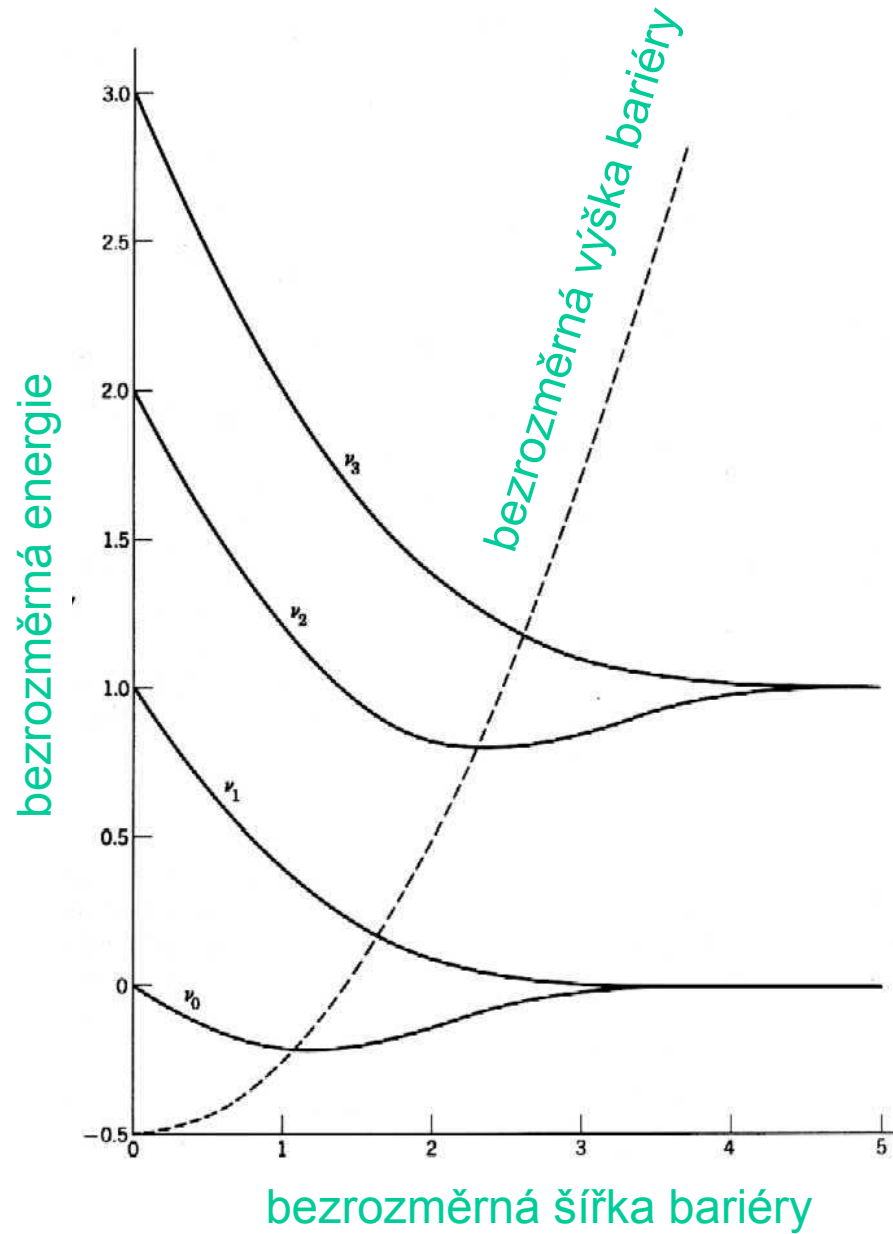
- Sešití při $x = 0$

$$\psi_-(\xi = 0-0) = \psi_+(\xi = 0+0), \quad \psi'_-(\xi = 0-0) = \psi'_0(\xi = 0+0),$$

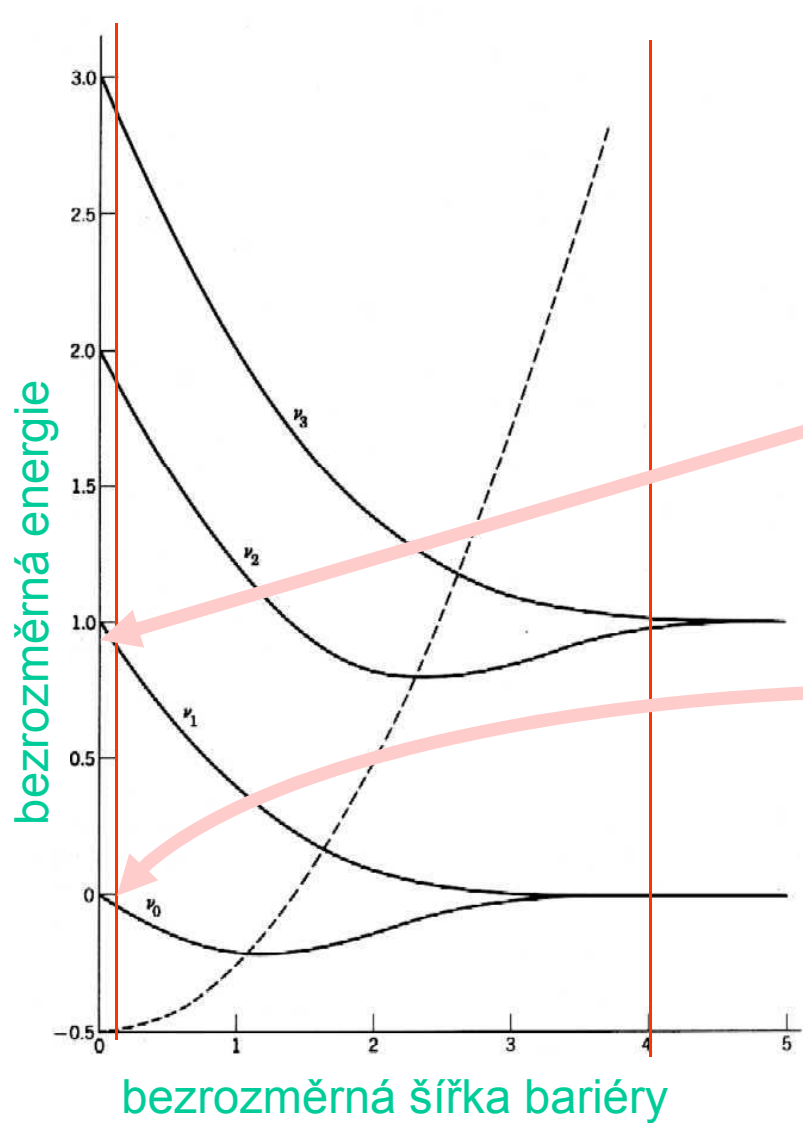
$$\psi_-(\xi < 0) = D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(-\xi + \eta), \quad \psi_+(\xi > 0) = \pm D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(+\xi - \eta),$$

$$h = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \cdot \eta \quad \text{bezrozměrná šířka bariéry}$$

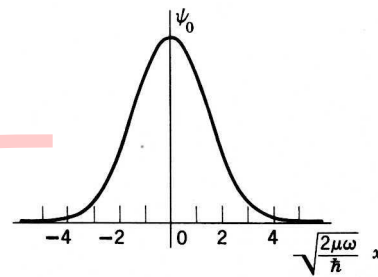
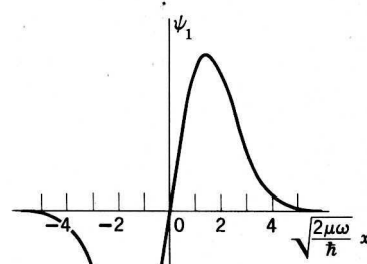
Hladiiny energie v závislosti na h



Vlnové funkce v závislosti na h

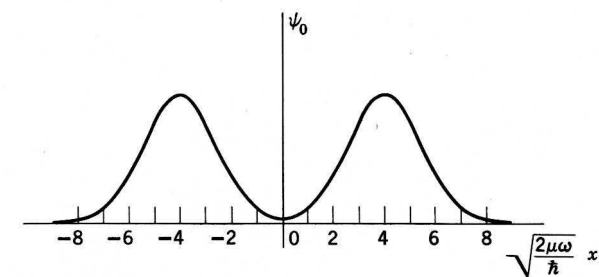
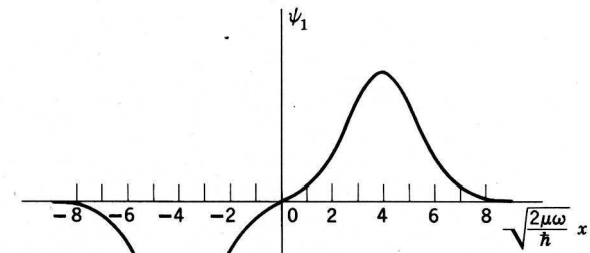


$\eta = 0$



I. $a = 0$

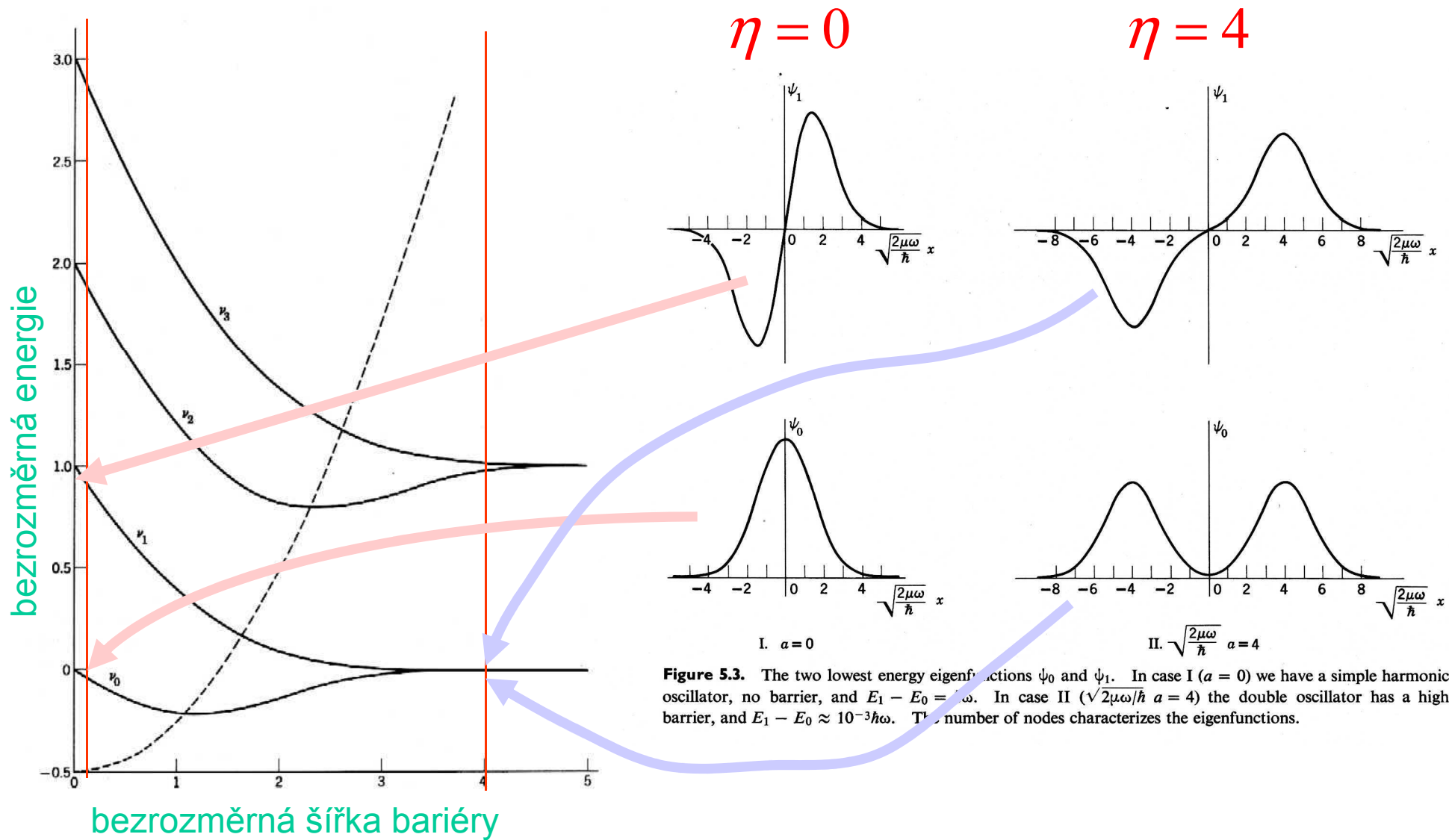
$\eta = 4$



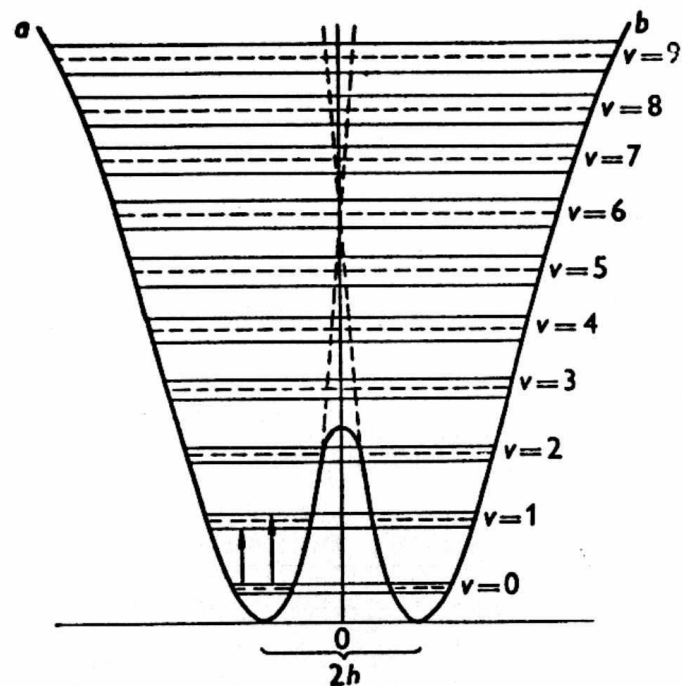
II. $\sqrt{\frac{2\mu\omega}{\hbar}} a = 4$

Figure 5.3. The two lowest energy eigenfunctions ψ_0 and ψ_1 . In case I ($a = 0$) we have a simple harmonic oscillator, no barrier, and $E_1 - E_0 = \hbar\omega$. In case II ($\sqrt{2\mu\omega/\hbar} a = 4$) the double oscillator has a high barrier, and $E_1 - E_0 \approx 10^{-3}\hbar\omega$. The number of nodes characterizes the eigenfunctions.

Vlnové funkce v závislosti na h



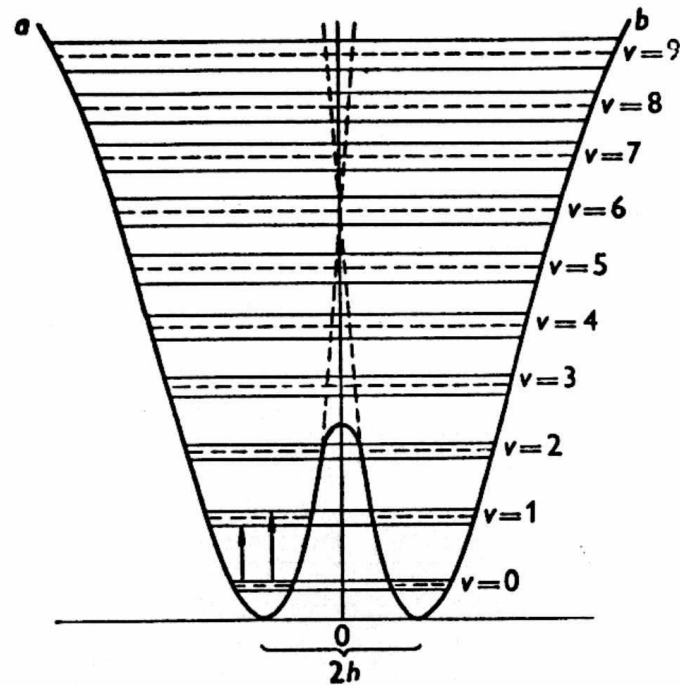
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

- anharmonicitu pro vysoké energie
- asymetrii jámy pro nízké energie
- snížení bariery proti prostému průsečíku
- dva režimy: nad bariérou a pod bariérou (naše)
- degenerované hladiny se rozštěpí
- málo pro základní stav, více pro excitované stavy
- jeden stav je vždy sudý, jeden lichý
- pro optické přechody jsou výběrová pravidla
 - změna kvantového čísla jedné jámy o ± 1
 - v dubletech přechod sudý \leftrightarrow lichý

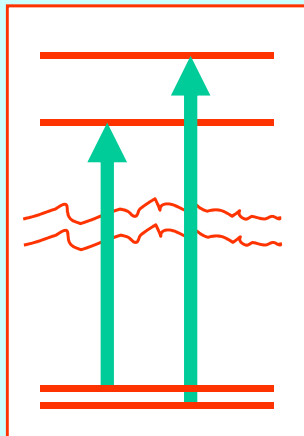
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

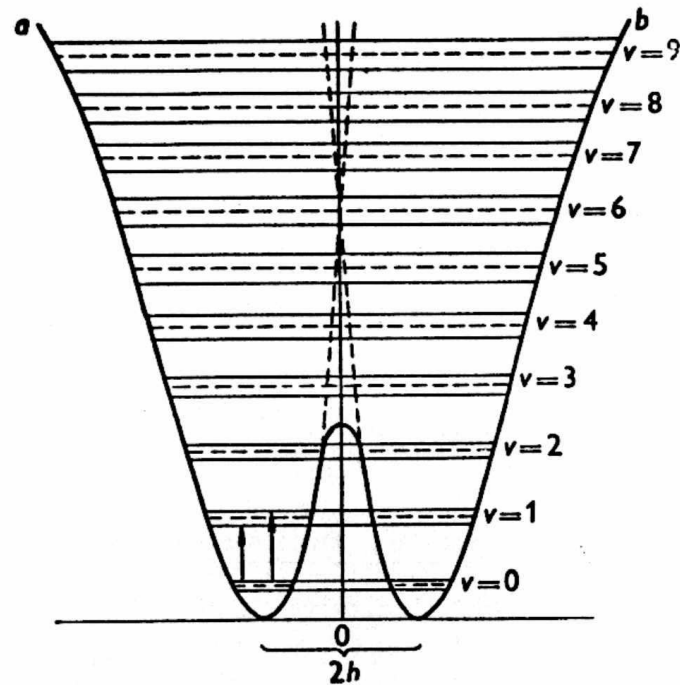
- anharmonicitu pro vysoké energie
- asymetrie jámy pro nízké energie
- snížení bariery proti prostému průsečíku
- dva režimy: nad bariérou a pod bariérou (naše)
- degenerované hladiny se rozštěpí
- málo pro základní stav, více pro excitované stavy
- jeden stav je vždy sudý, jeden lichý
- pro optické přechody jsou výběrová pravidla
 - změna kvantového čísla jedné jámy o ± 1
 - v dubletech přechod sudý \leftrightarrow lichý

PŘECHODY V AMONIÁKU



IR přechody, dublet pochází od rozštěpení horní hladiny zhruba 36 inverzních centimetrů kolem 950 cm^{-1}

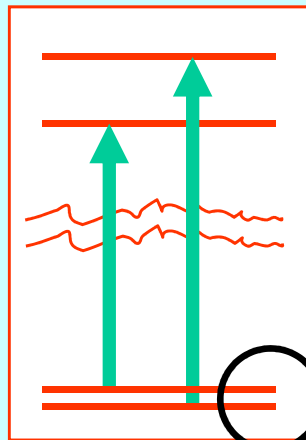
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



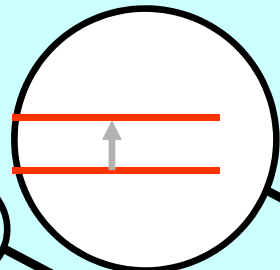
HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

- anharmonicitu pro vysoké energie
- asymetrie jámy pro nízké energie
- snížení bariery proti prostému průsečíku
- dva režimy: nad bariérou a pod bariérou (naše)
- degenerované hladiny se rozštěpí
- málo pro základní stav, více pro excitované stavy
- jeden stav je vždy sudý, jeden lichý
- pro optické přechody jsou výběrová pravidla
 - změna kvantového čísla jedné jámy o ± 1
 - v dubletech přechod sudý \leftrightarrow lichý

PŘECHODY V AMONIÁKU

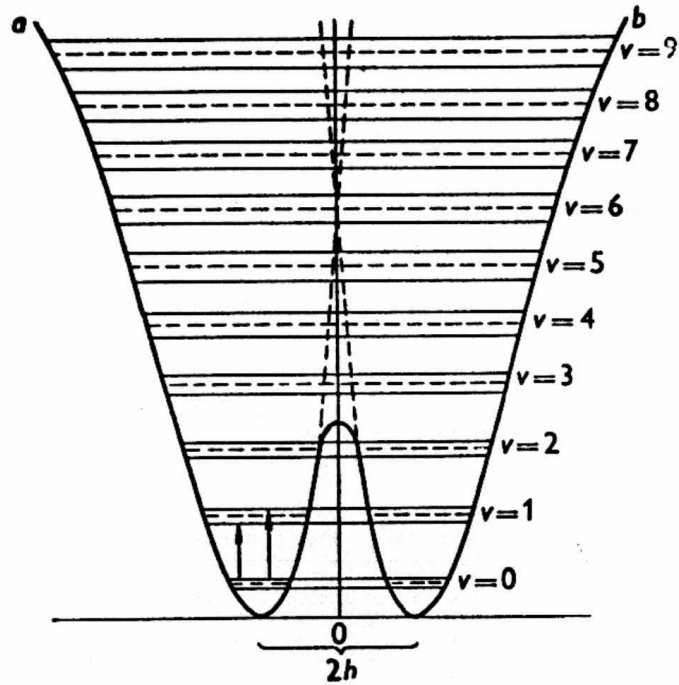


IR přechody, dublet pochází od rozštěpení horní hladiny zhruba 36 inverzních centimetrů kolem 950 cm^{-1}



mikrovlnný přechod 23800 MHz, tj. 0.79 cm^{-1}
Ten je odpovědný za inverzní čáru atd.

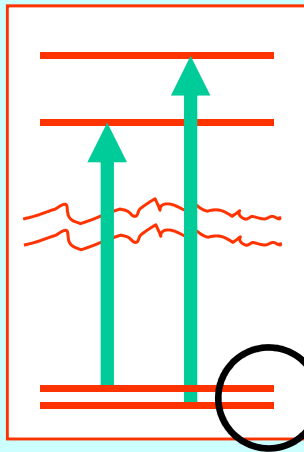
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

- anharmonicitu pro vysoké energie
- asymetrie jámy pro nízké energie
- snížení bariery proti prostému průřezu
- dva režimy: nad bariérou a pod bariérou (naše)
- degenerované hladiny se rozštěpí
- málo pro základní stav, více pro excitované stavy
- jeden stav je vždy sudý, jeden lichý
- pro optické přechody jsou výběrová pravidla
 - změna kvantového čísla jedné jámy o ± 1
 - v dubletech přechod sudý \leftrightarrow lichý

PŘECHODY V AMONIAKU



DVOUHLADINOVÝ PODSYSTEM

mikrovlnný přechod 23800 MHz, tj. 0.79 cm^{-1}
Ten je odpovědný za inverzní čáru atd.

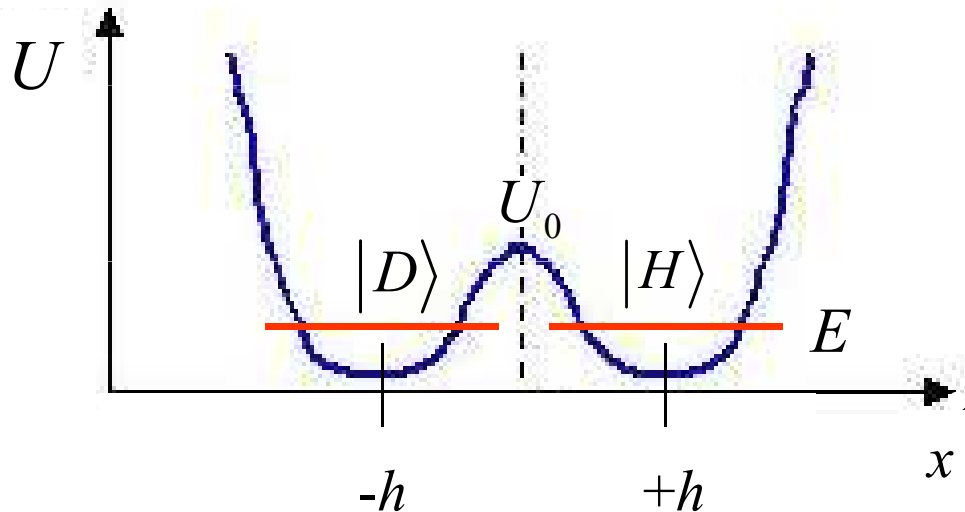
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

KVALITATIVNÍ ÚVAHA

V klasické fyzice jsou při energiích

$$E < U_0$$

obě jámy odděleny. Kvantově však může např. stav $|D\rangle$ pronikat do horní jámy. Není tedy stacionární



MOŽNÉ PŘÍSTUPY

- ab initio výpočet zahrnující jádra i a to dnes NE měnící elektronové rozdělení
- modelové výpočty: \otimes symetrie A_1 , \otimes jednorozměrná úloha \otimes zhruba odp. jednomu N a třem H v protinobyt Jeden příklad jsme viděli, další někdy jindy známe frekvence vibrací \otimes rozstěpení dubletu fitujeme bariery

- abstraktní přístup: dynamiku systému zkoumáme jako dynamiku dvou navzájem propojených stavů.

NYNÍ PROVEDEME

Dynamika dvouhladinového systému

Schrödingerova rovnice

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle, \quad |\Psi\rangle_{t=0} = |\Psi_0\rangle$$

Dvoustavový systém

$$|\Psi\rangle = c_D(t)|D\rangle + c_H(t)|H\rangle,$$

$$|\Psi_0\rangle = c_D(0)|D\rangle + c_H(0)|H\rangle,$$

$$1 = |c_D|^2 + |c_H|^2$$

Systém vázaných rovnic pro koeficienty ekvivalentní se SR

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_D(t) = H_{DD}c_D(t) + H_{DH}c_H(t)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_H(t) = H_{HD}c_D(t) + H_{HH}c_H(t)$$

$$H_{DD} = H_{HH} = E_0$$

$$H_{DH} = H_{HD} = -K, \quad K > 0$$

Dynamika dvouhladinového systému

Stacionární stavy

$$c_{\alpha B} = C_{\alpha B} \cdot e^{-iE_{\alpha}t/\hbar}, \quad \alpha = S, A, \quad B = D, H$$

$$|S\rangle = 2^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-iE_S t/\hbar} (|D\rangle + |H\rangle), \quad E_S = E_0 - K$$

$$|A\rangle = 2^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-iE_A t/\hbar} (|D\rangle - |H\rangle), \quad E_A = E_0 + K$$

ve shodě s modelovým výpočtem

Dynamika dvouhladinového systému

Časově závislé řešení řešení začínající zdola

$$c_D(0) = 1, \quad c_H(0) = 0$$

$$c_S(0) = 2^{-\frac{1}{2}}, \quad c_A(0) = 2^{-\frac{1}{2}}$$

$$|\Psi\rangle = \exp(-i E_0 t / \hbar) \{ |D\rangle \cos(Kt / \hbar) - |H\rangle \sin(Kt / \hbar) \}$$

$$|c_D|^2 = \frac{1}{2} (1 + \cos(2Kt / \hbar))$$

$$|c_H|^2 = \frac{1}{2} (1 - \cos(2Kt / \hbar))$$

$$\frac{2K}{\hbar} = \frac{2\pi}{T} \quad \boxed{T = \frac{h}{2K}}$$

Dynamika dvouhladinového systému

Časově závislé řešení řešení začínající zdola

$$c_D(0) = 1, \quad c_H(0) = 0$$

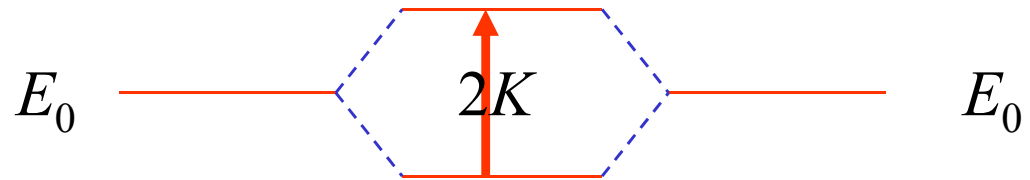
$$c_S(0) = 2^{-\frac{1}{2}}, \quad c_A(0) = 2^{-\frac{1}{2}}$$

$$|\Psi\rangle = \exp(-i E_0 t / \hbar) \{ |D\rangle \cos(Kt / \hbar) - |H\rangle \sin(Kt / \hbar) \}$$

$$|c_D|^2 = \frac{1}{2} (1 + \cos(2Kt / \hbar))$$

$$|c_H|^2 = \frac{1}{2} (1 - \cos(2Kt / \hbar))$$

$$\frac{2K}{\hbar} = \frac{2\pi}{T} \quad \boxed{T = \frac{h}{2K}}$$



frekvence oscilací odpovídá rozštěpení hladin

Čpavkové hodiny:
první „atomové hodiny“

Oficiální zdůvodnění pro stavbu čpavkových hodin v NBS

The Bureau atomic clock program sought to provide a spectroscopic standard capable of being used as a new atomic standard of time and frequency to replace the mean solar day and so change the arbitrary units of time to atomic ones. With such a clock, new precise values might be found for the velocity of light; new measurements of the rotation of the earth would provide a new tool for geophysicists; and new measurements of the mean sidereal year might test whether Newtonian and atomic time are the same, yielding important results for relativity theory and cosmology.

Čpavkové hodiny

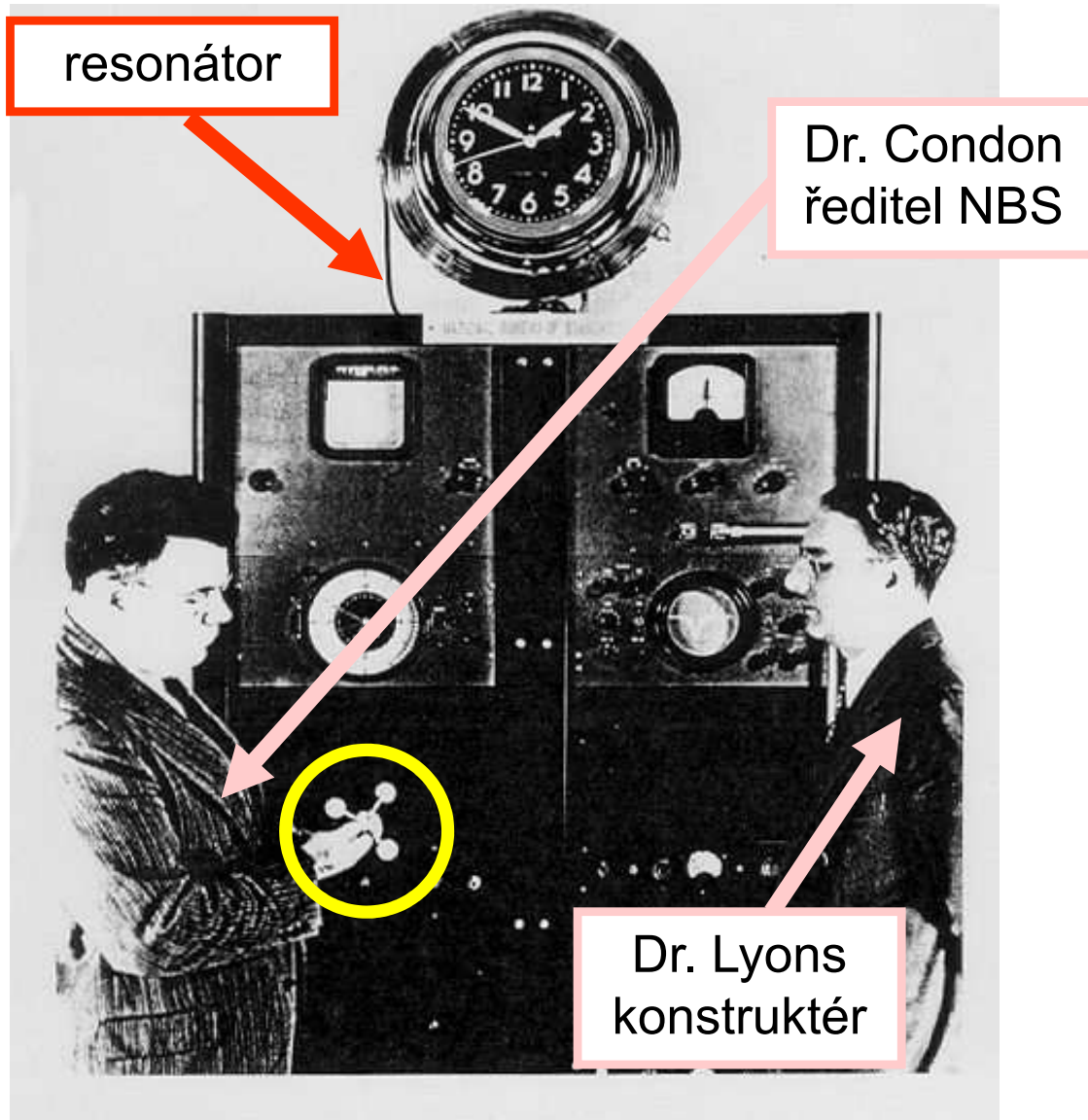


Figure 1: The World's first atomic clock, the ammonia absorption cell atomic clock at the National Bureau of Standards (now the National Institute of Standards and Technology) first operated in August 1948. Dr. Harold Lyons, inventor, is at the right; Dr. Edward U. Condon, Director of NBS, is at the left. The ammonia absorption cell is the coil of waveguide surrounding the clock face.

Trochu divná historie

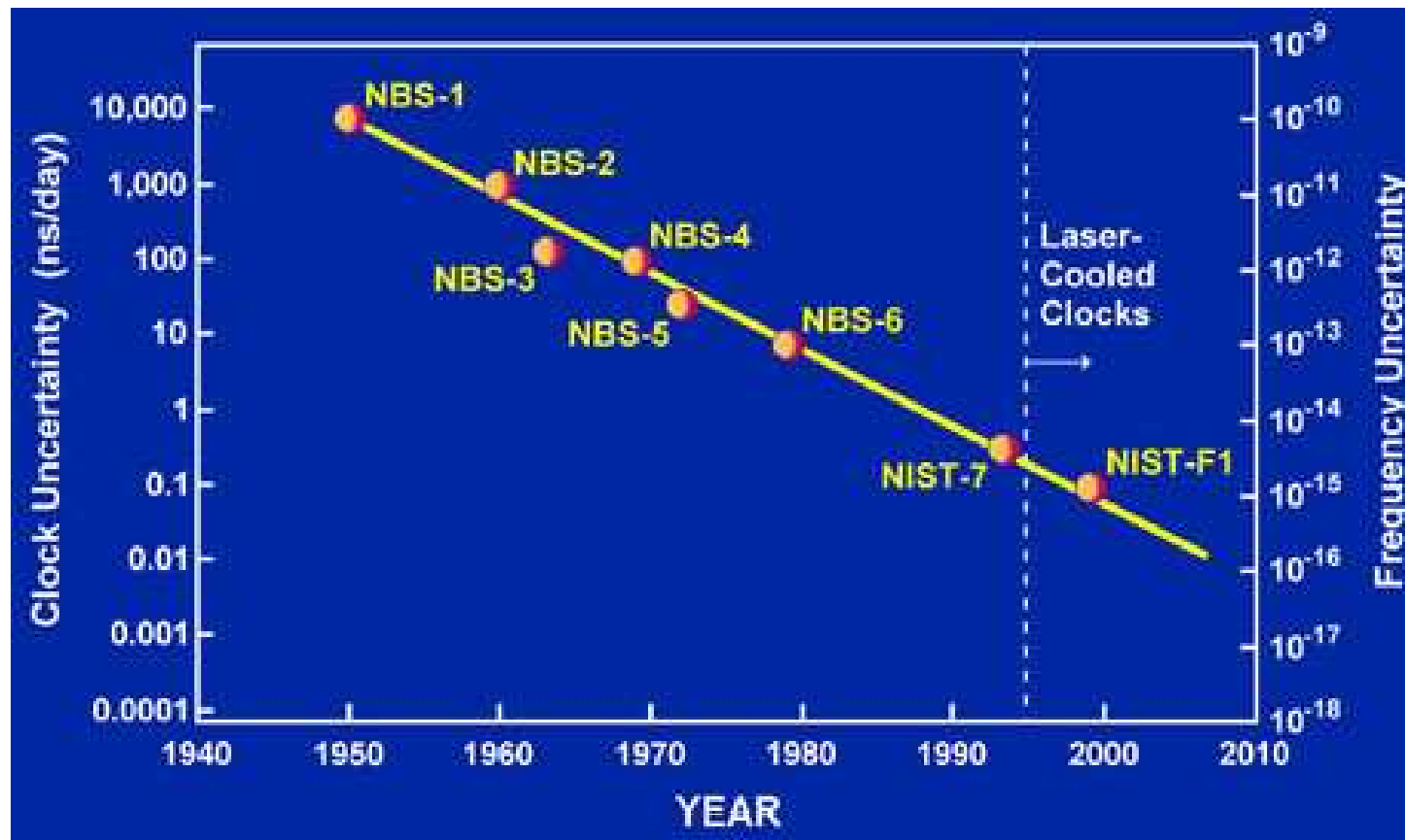
Stabilisace parami amoniaku byla známa pro klystrony už za války a možná i dřív.

Po válce se rozpoutala soutěž o "atomový" časový standard.

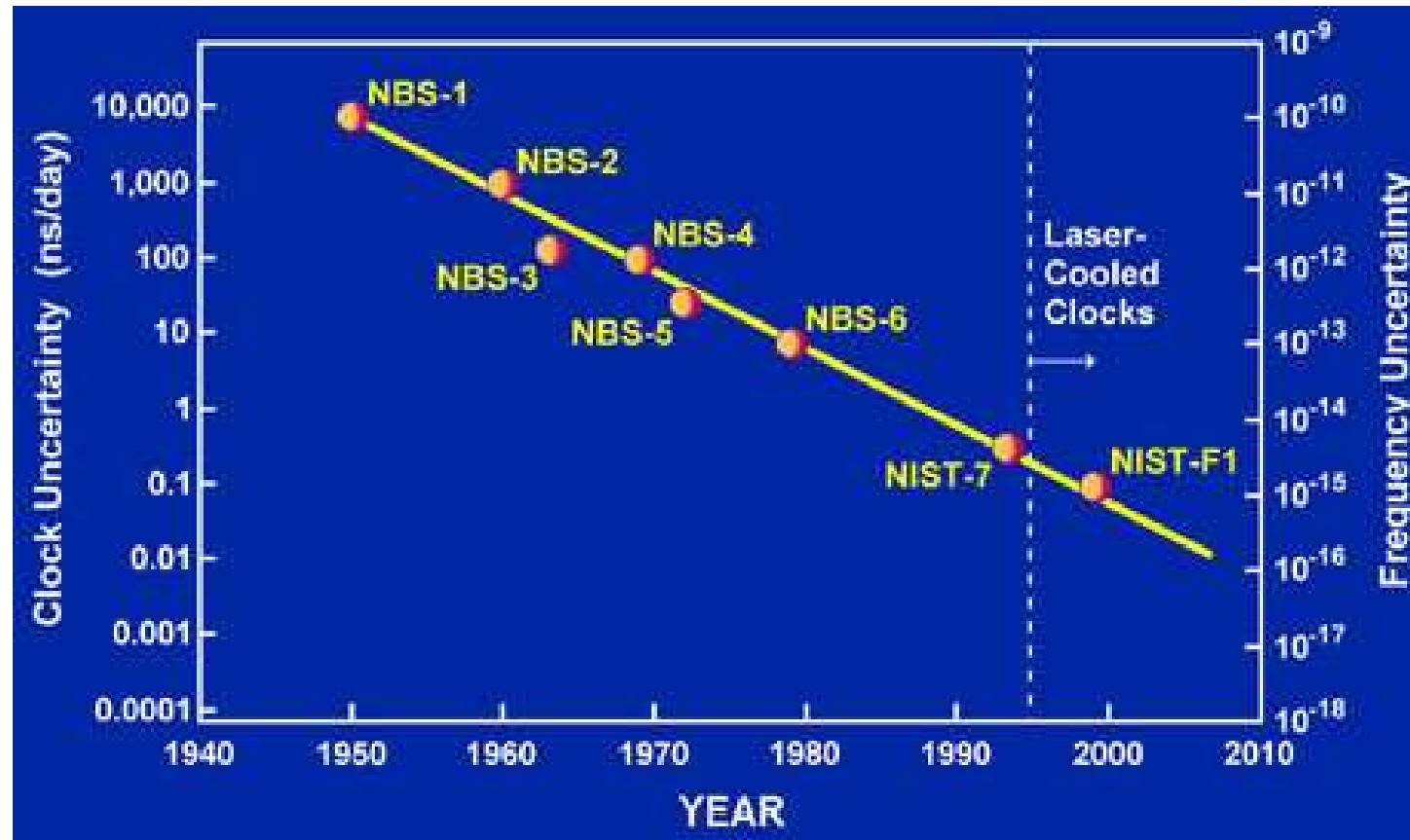
NBS (nyní NIST) se rozhodl pro rychlou akci a použít amoniaku k řízení křemenných hodin, ač se vědělo, že perspektivní jsou spíš elektronové přechody v parách alkalických kovů.

Sám přechod měl šířku čáry jen 1kHz, to bylo slibné. Problém ale nastal s Dopplerovým rozšířením a také s tlakovou závislostí šířky čáry. Nikdy nebyla přesnost lepší než 10^{-8} a proto nebyla předstižena časomíra odvozená od tropického roku, ačkoli denní cyklus Slunce byl zhruba srovnatelný.

Další vývoj (v NBS – NIST)



Další vývoj (v NBS – NIST)



Srovnatelné, nebo lepší výsledky

PTB Braunschweig, Německo

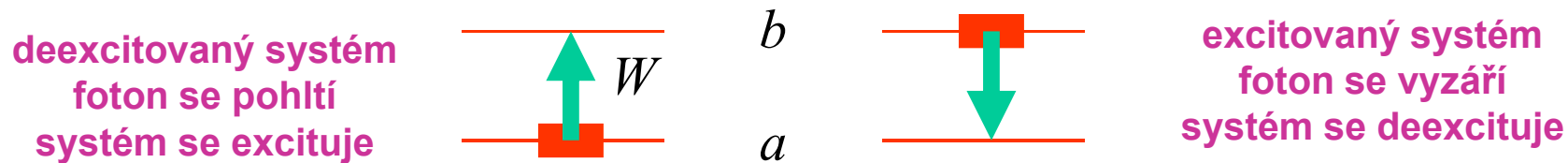
Laboratoire Primaire du Temps et des Frequences (LPTF)

Objev maseru

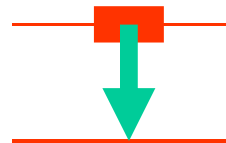
První maser

PREHISTORIE

- Začalo to *Einsteinem*. Ten zavedl (1916) představu stimulované emise:



- Vedle toho tu byla spontánní emise:



excitovaný atomární systém není stabilní,
ani když by byl plně izolovaný od světa.
Spontánně se vyzáří foton a systém se
deexcituje.

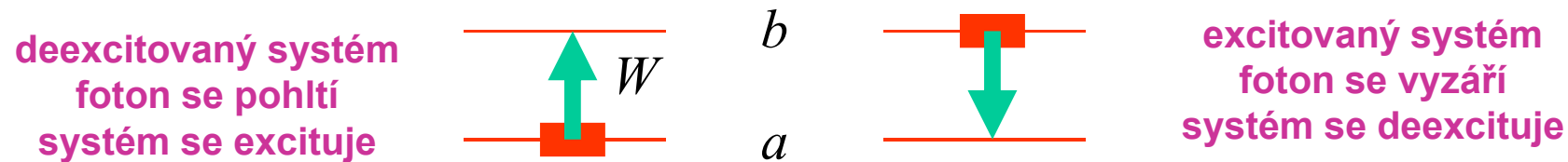
Tomu odpovídá "přirozená šířka linie".

Fysikální příčina: vše pronikající
elektromagnetické vakuum
a jeho kvantové fluktuace

První maser

PREHISTORIE

- Začalo to *Einsteinem*. Ten zavedl (1916) představu stimulované emise:



- Bilanční rovnice:

spontánní
emise

absorpce

stimulovaná
emise

$$\frac{dI}{dt} = A_{ab} \cdot N_b - B_{ba} \cdot N_a \cdot I + B_{ab} \cdot N_b \cdot I \quad B_{ba} = B_{ab}$$

A, B ... Einsteinovy koeficienty

$N_{a,b}$... hustota molekul ve stavu a, b

I ... hustota elektromagn. energie

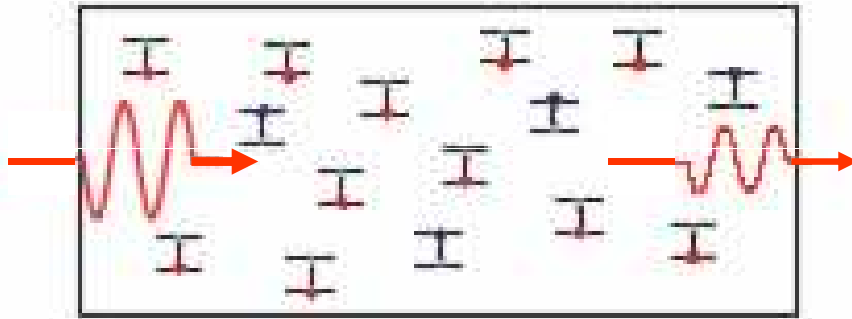
První maser

PREHISTORIE

- Brzo vznikla myšlenka, že v plynu, kde převáží excitované molekuly, může dojít k zesílení světla stimulovanou emisí:

$$\frac{dI}{dt} = A \cdot N_b + B \cdot (N_b - N_a) \cdot I - \left(\frac{dI}{dt} \right)_{\text{ztráty}}$$

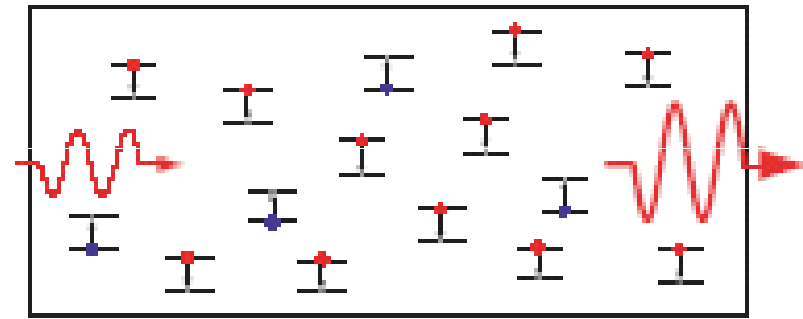
ROVNOVÁŽNÝ STAV: ZESLABENÍ



$$N_b = N_a \cdot e^{-\beta W}, \quad N_b - N_a < 0$$

obyčejný Boltzmannův faktor
absorpční ztráty převládají

NEROVNOVÁŽNÝ STAV: ZESÍLENÍ



$$N_b - N_a > 0, \quad N_b = N_a \cdot e^{-?W}$$

inversní populace hladin
„záporná teplota“
převládá stimulovaná emise

První maser

Jak toho ale dosáhnout?

První, spíše demonstrační realizace vznikla v laboratoři C.H. Townese (*Columbia U.*).

Myšlenka v r. 1951, realizace v r. 1954.

- Také zde vycházeli z válečných poznatků (CHT byl radarový specialista)
- Záření uzavřít do kvalitního resonátoru, jen slabý přebytek výkonu vyvádět
- Hlavní problém: stálá obnova inverzní populace
 - ... průtokovým uspořádáním
- Kde inverzní populaci získat
 - ... separátorem

Čpavkový maser

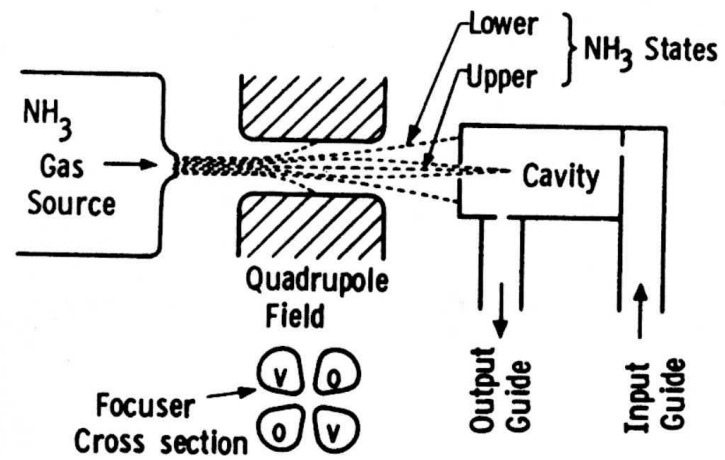


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

Čpavkový maser

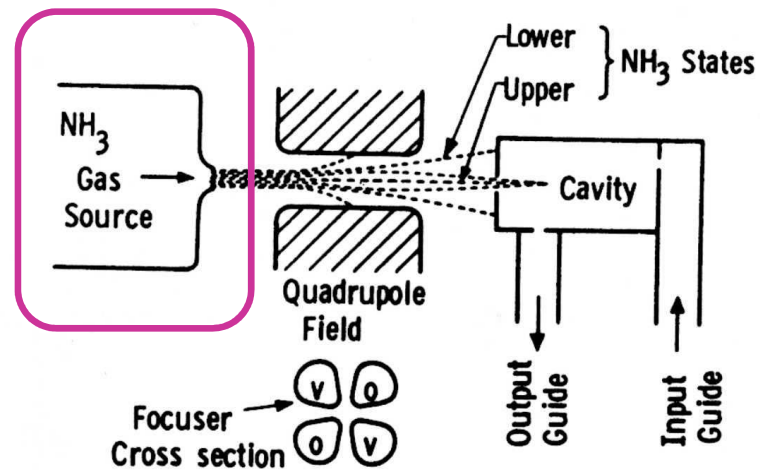


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

ZDROJ

dával směs
excitovaných a
deexcitovaných
molekul, zhruba se
stejnou vahou

Čpavkový maser

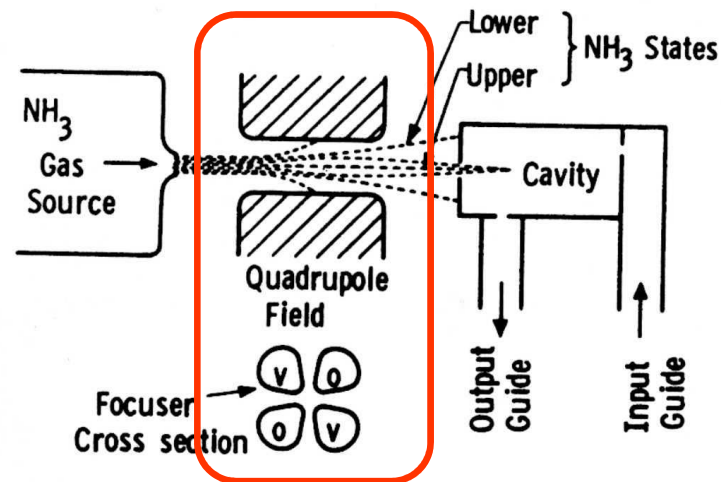


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupole field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

ZDROJ

dával směs excitovaných a deexcitovaných molekul, zhruba se stejnou vahou

SEPARÁTOR

byl klíčovou částí. Molekuly v symetrickém a antisymetrickém stavu měly různé elektrické dipólové momenty. V nehomogenním poli kvadrupólových elektrod byly excitované antisym. stavy vtahovány k ose svazku, sym. stavy byly odstraněny

Čpavkový maser

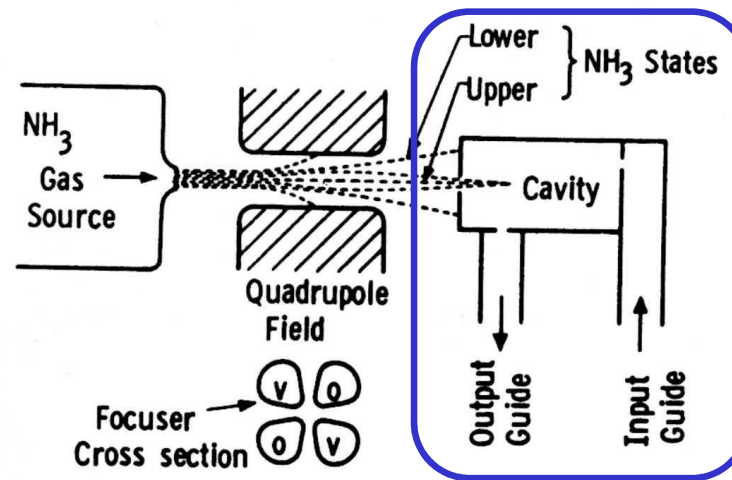


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupole field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

ZDROJ

dával směs excitovaných a deexcitovaných molekul, zhruba se stejnou vahou

SEPARÁTOR

byl klíčovou částí. Molekuly v symetrickém a antisymetrickém stavu měly různé elektrické dipólové momenty. V nehomogenním poli kvadrupólových elektrod byly excitované antisym. stavy vtahovány k ose svazku, sym. stavy byly odstraněny

RESONÁTOR

byl protékán excitovaným plynem a napájen z klystronu budícím zářením. Skutečně došlo k stimulované emisi a zesílení signálu

Čpavkový maser

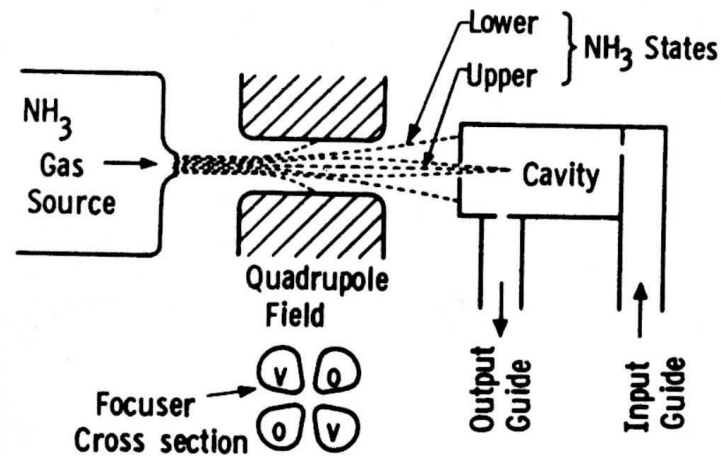


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

ZDROJ

dával směs excitovaných a deexcitovaných molekul, zhruba se stejnou vahou

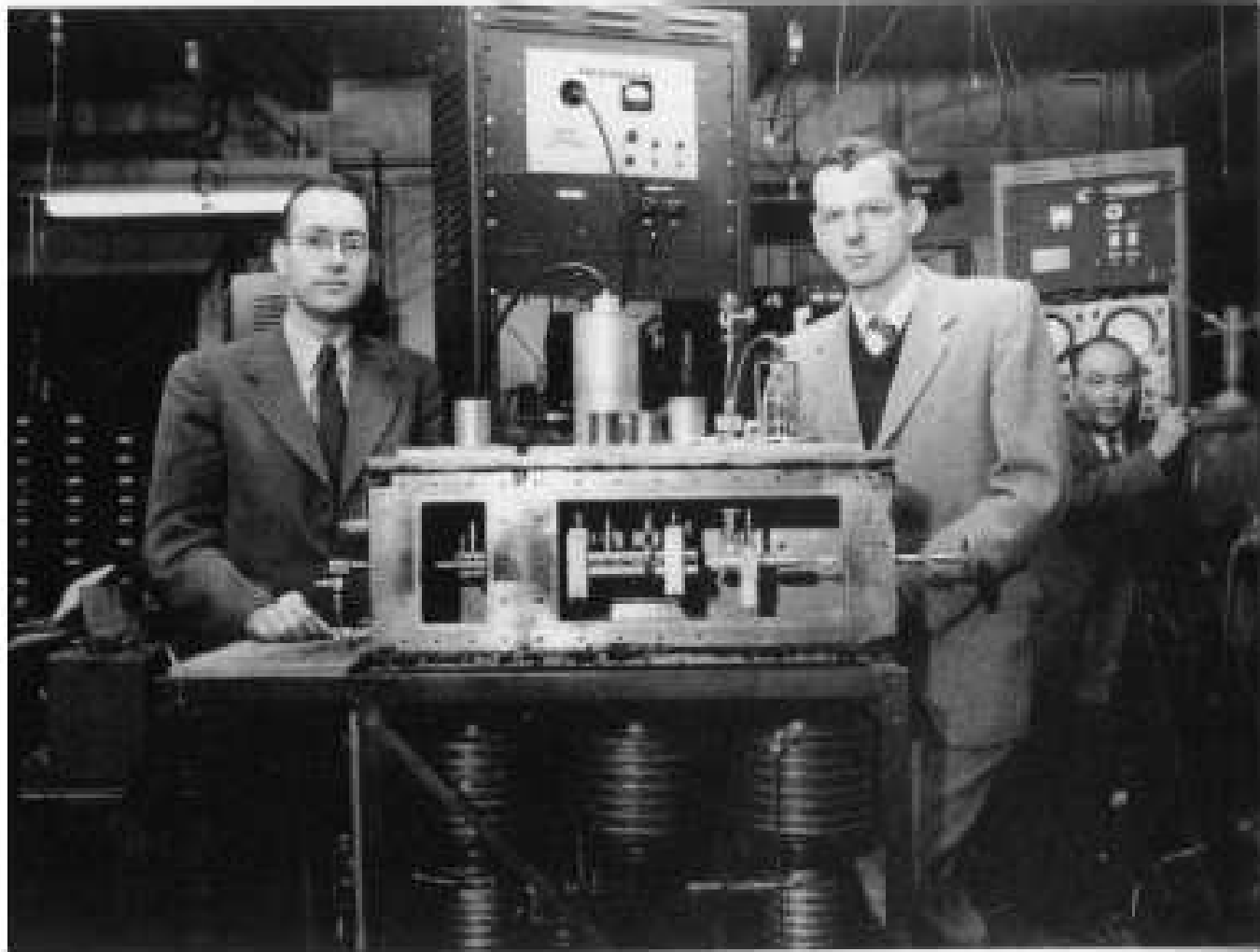
SEPARÁTOR

byl klíčovou částí. Molekuly v symetrickém a antisymetrickém stavu měly různé elektrické dipólové momenty. V nehomogenním poli kvadrupólových elektrod byly excitované antisym. stavy vtahovány k ose svazku, sym. stavy byly odstraněny

RESONÁTOR

byl protékán excitovaným plynem a napájen z klystronu budícím zářením. Skutečně došlo k stimulované emisi a zesílení signálu

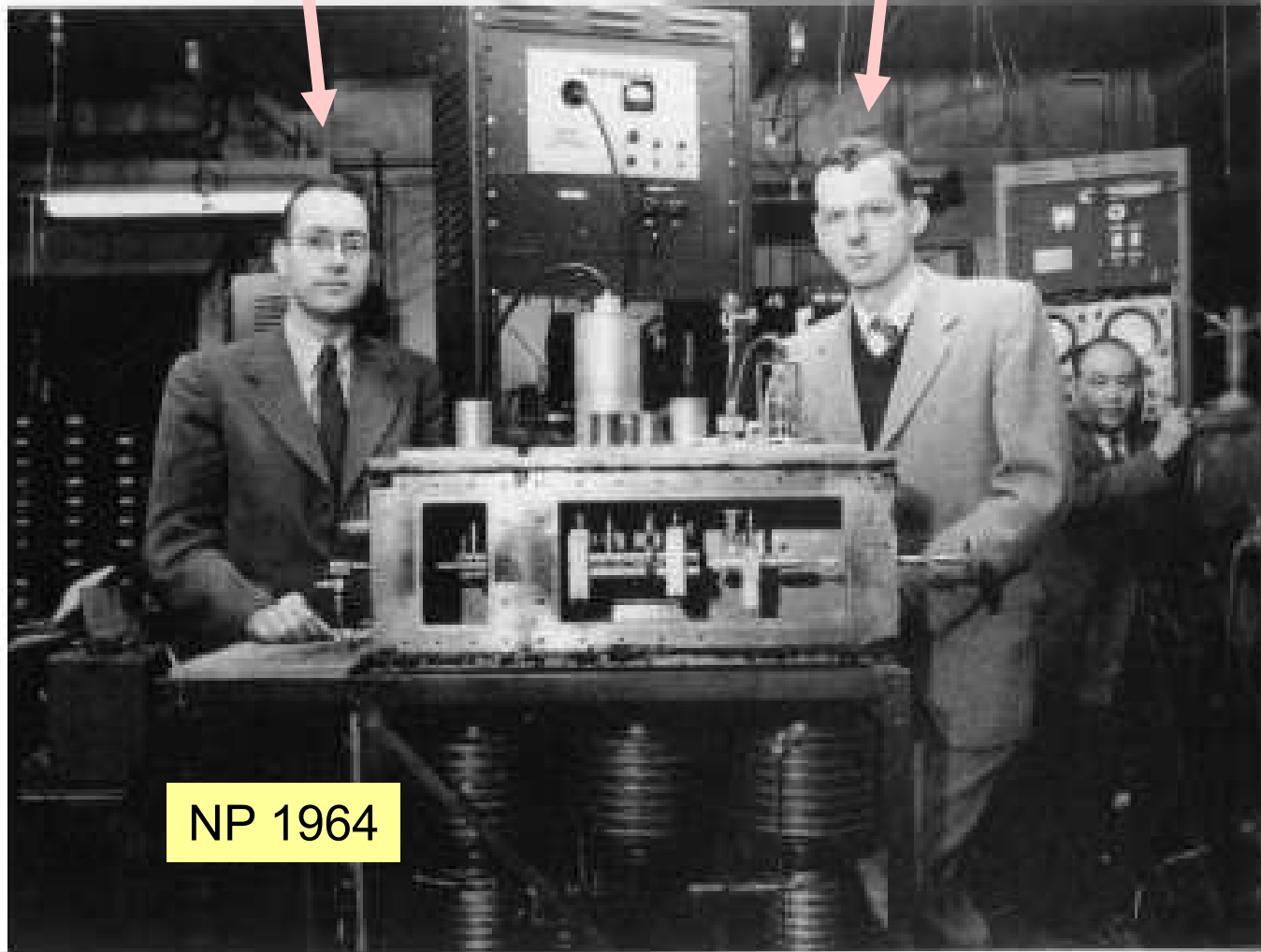
Townes a Gordon se svým maserem



Townes

maser

Gordon



NP 1964

Vznik slova “Maser”: až ve druhém sdělení

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 99, NUMBER 4

AUGUST 15, 1955

The Maser—New Type of Microwave Amplifier, Frequency Standard, and Spectrometer*†

J. P. GORDON,‡ H. J. ZEIGER,§ AND C. H. TOWNES
Columbia University, New York, New York

(Received May 4, 1955)

We call an apparatus utilizing this technique a “maser,” which is an acronym for “microwave amplification by stimulated emission of radiation.”

Co pozorovali

- zesílení mikrovlnného signálu
- při průtoku amoniaku nad kritickou hodnotu systém fungoval jako generátor záření (autoři říkají oscilátor), tj. zářil i bez pomocné stimulace vnějším polem
- vyzařovaná čára byla velmi ostrá ... šířka 2kHz při 23.8 GHz vlastně tedy koherentní záření
- s tím souvisel i mimořádně malý šum

Další vývoj

I zde první pokus, ale pokračování bylo jen krátké

Problém: jde o dvouhladinový systém, obnova inverzní populace obtížná

Již 1956 Nico Bloembergen (NP 1982) přichází s tříhladinovým systémem, kde kontinuální provoz je mnohem snazší

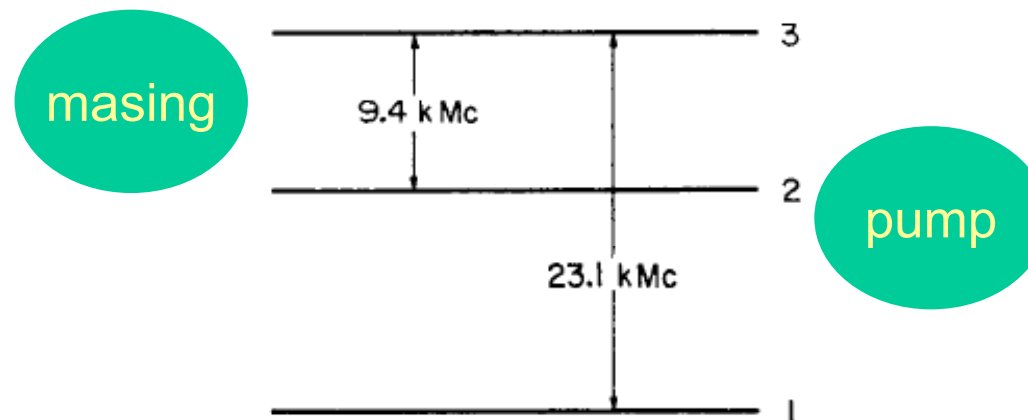


Fig. 2. Energy levels of Cr³⁺ in ruby with a particular crystalline orientation in a magnetic field of 3900 oersteds. For a three-level maser, 23.1 kMc ($23.1 \cdot 10^3$ Mc) is the frequency of the pumping field and 9.4 kMc is the frequency of amplification or oscillation.

a odtud pokračuje další vývoj, zejména směrem k laserům

The end