

F4110
Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2008 - 2009

XI.
Inverzní linie čpavku: Sláva a pád

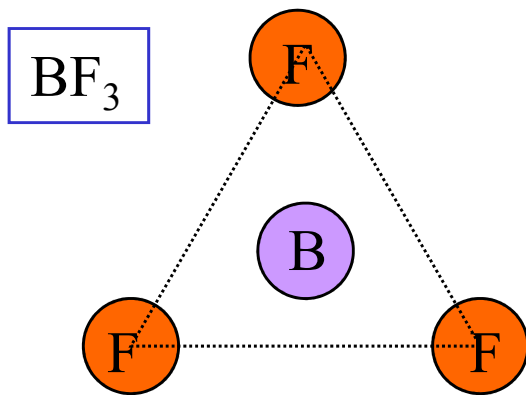
KOTLÁŘSKÁ 29.DUBNA 2008

Úvodem

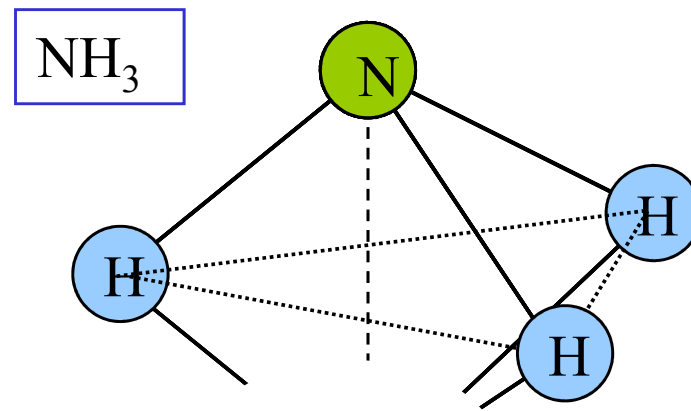
- inverzní linie čpavku jako případ spontánního narušení symetrie
- kvantově chemický výklad tvaru molekuly čpavku
- symetrie čtyřatomových molekul
- normální kmity čpavku a dublety
- vysvětlení dubletu tunelováním napříč bariérou
- explicitní výpočet pro modely dvou typů
- čpavkové hodiny
- dvouhladinový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

Pyramidální molekula:
případ spontánního narušení symetrie

Rovnovážná struktura molekul AB_3

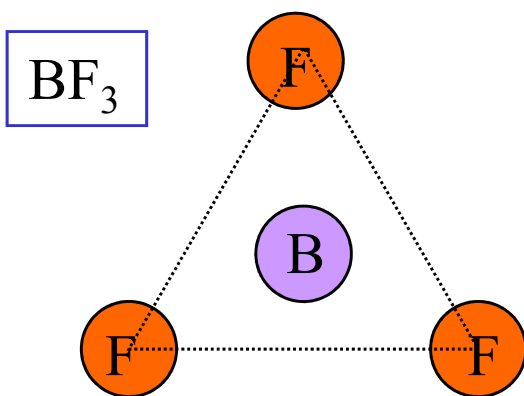


PLANÁRNÍ

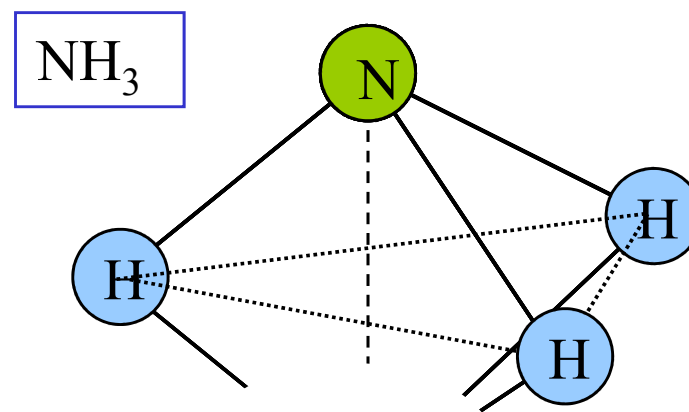


PYRAMIDÁLNÍ

Rovnovážná struktura molekul AB_3



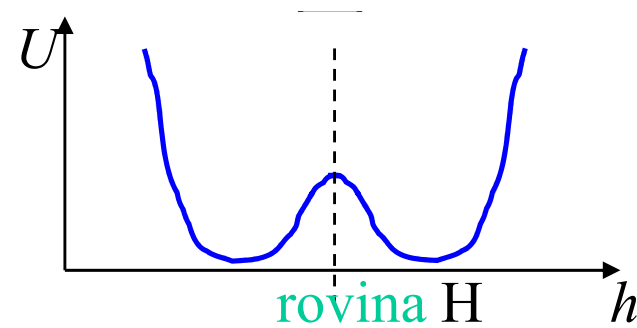
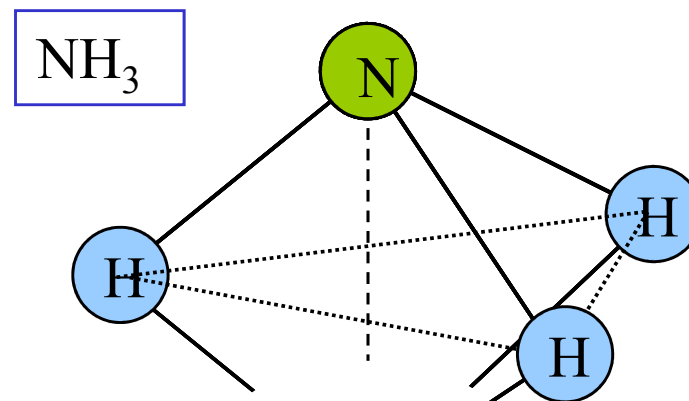
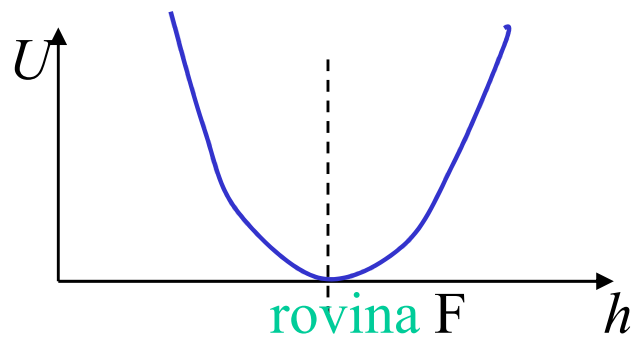
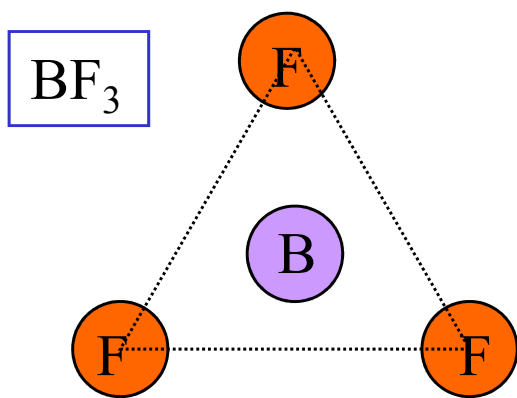
PLANÁRNÍ



PYRAMIDÁLNÍ

OCCAMOVA BŘITVA

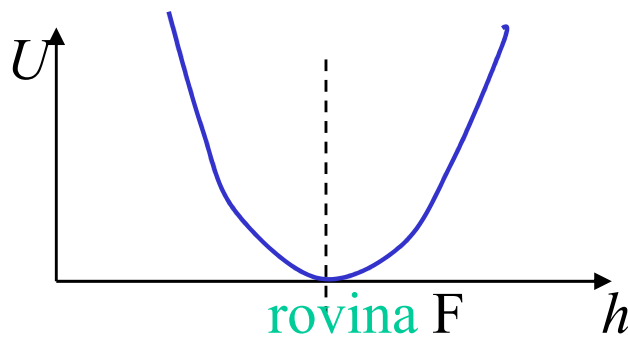
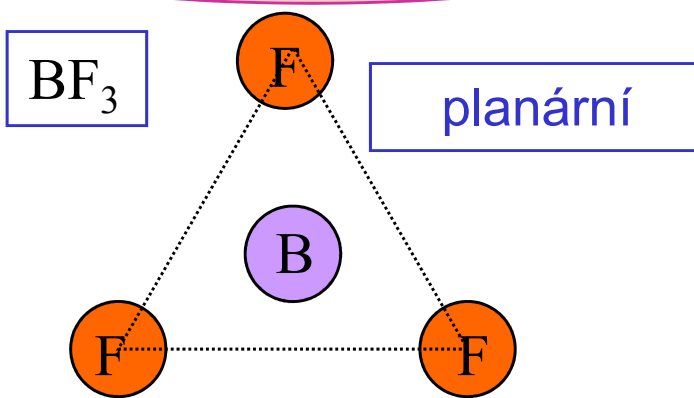
Rovnovážná struktura molekul AB_3



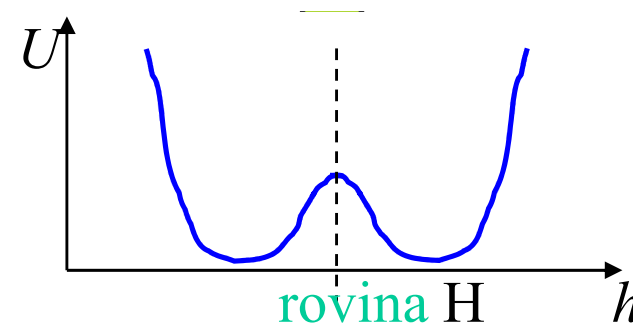
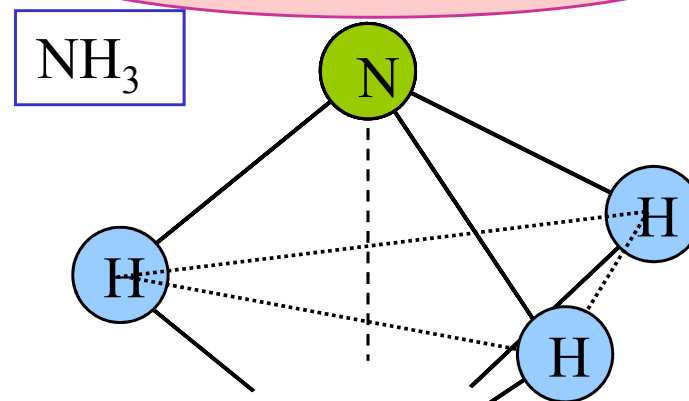
U adiabatická potenciální energie

PLANÁRNÍ STRUKTURA

STABILNÍ



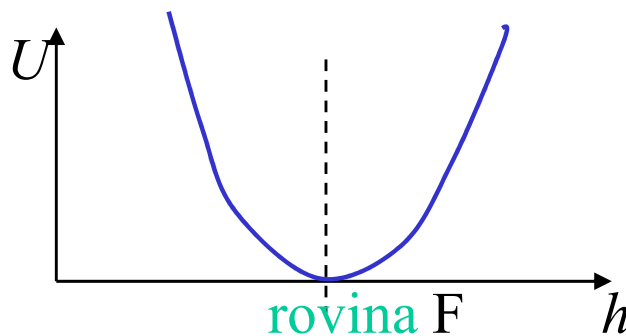
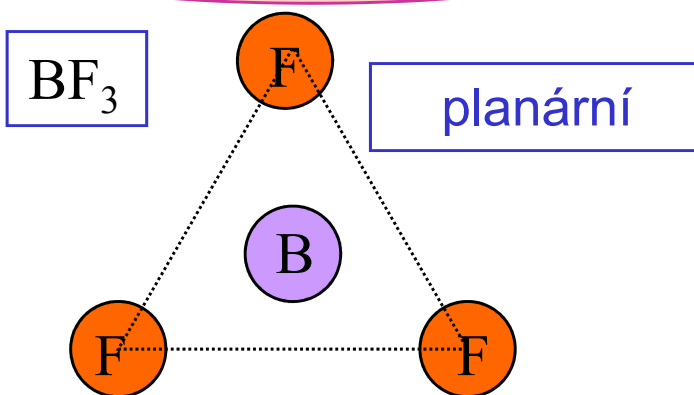
NESTABILNÍ



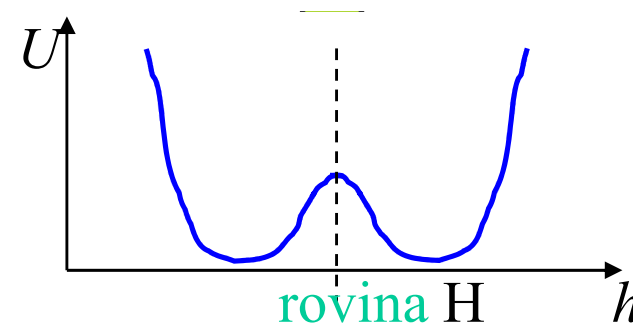
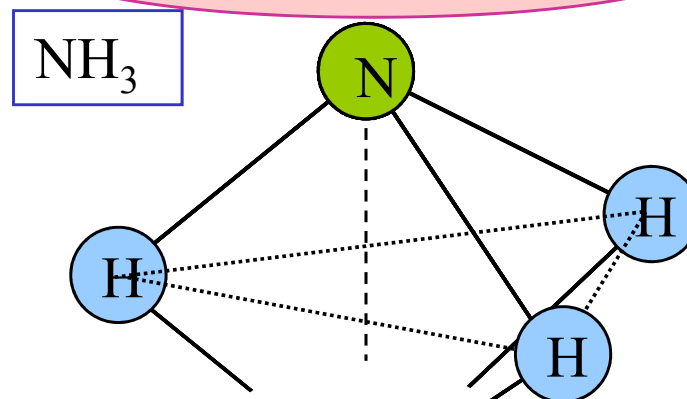
U adiabatická potenciální energie

PLANÁRNÍ STRUKTURA

STABILNÍ



NESTABILNÍ



PŘÍKLAD SPONTÁNNÍHO NARUŠENÍ SYMETRIE

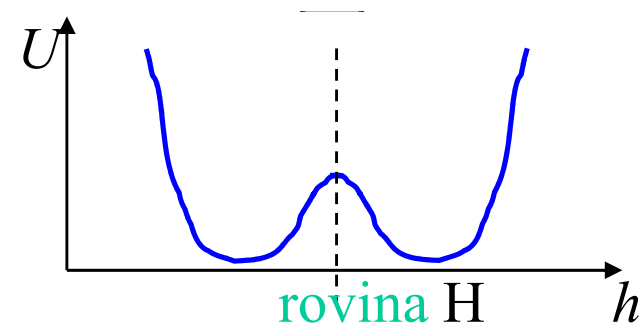
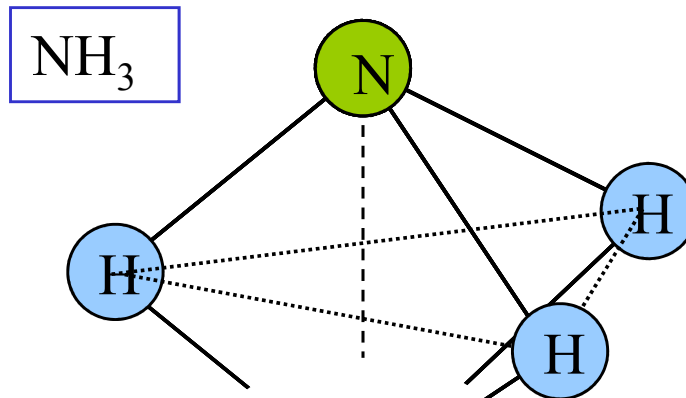
Dvě rovnocenné polohy atomu dusíku oddělené bariérou
atomová žabka

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

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

Rovnovážná struktura molekul AB_3

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

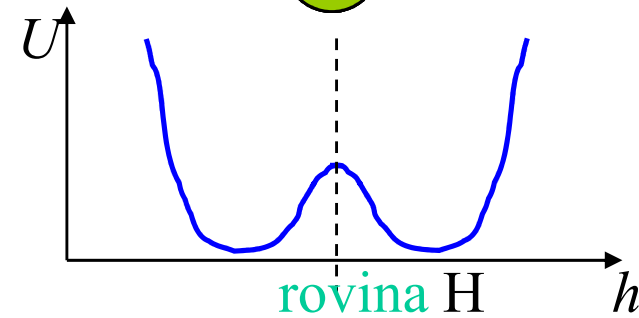
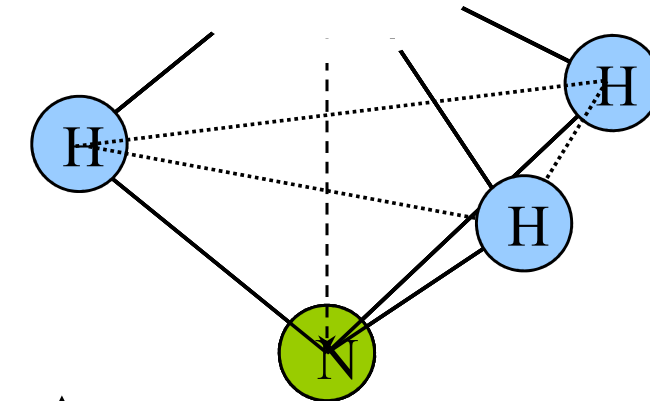


cká potenciální energie

Rovnovážná struktura molekul AB_3

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

NH_3



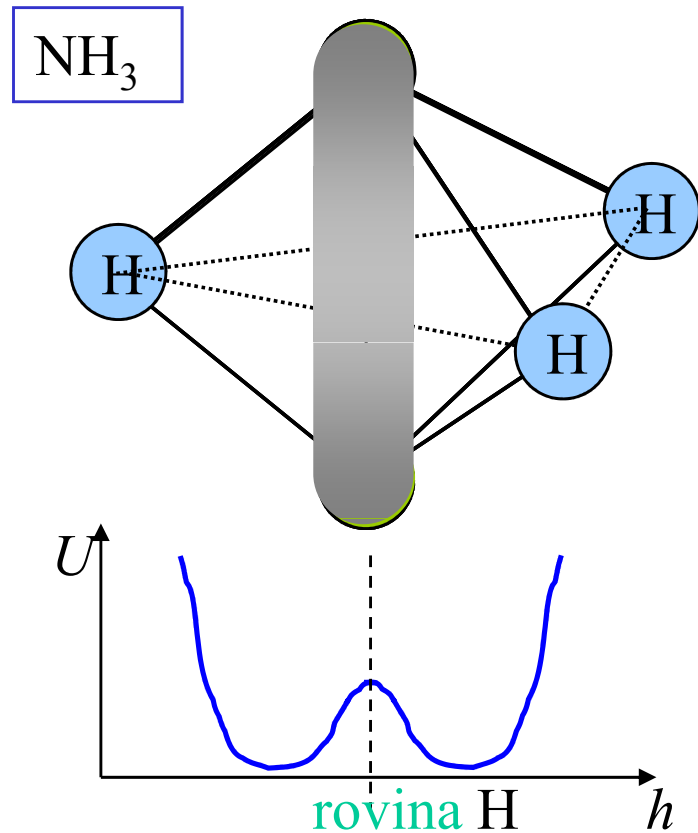
cká potenciální energie

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

bor

3 valenční el.
konfig. s²p¹

Elektronové konfigurace centrálního atomu

				(4s, 3d)		(5s, 4d)		(6s, 4f, 5d)		(7s, 5f, 6d)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
		(2s)	(3s)	(4p)	(5p)	(6p)	(7p)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
1	H	2	He	11	Na	19	K	20	Ca	37	Rb	55	Cs	87	Fr	s																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
2	He	5	B	6	C	12	Mg	21	Sc	24	Cr	25	Mn	42	Mo	56	Ba	88	Ra	s ²																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		7	N	8	O	13	Al	14	Si	15	P	16	S	33	As	34	Se	51	Sb	52	Te	83	Bi	84	Po	103	Lr	s ² d																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
		17	Cl	18	Ar	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	49	In	50	Sn	51	Sb	81	Tl	82	Pb	104	Ku	s ² d ¹⁴																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
						36	Kr	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb*	42	Mo	43	Tc*	44	Ru*	45	Rh*	46	Pd*	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe	55	Cs	56	Ba	57	La	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	71	Lu	72	Hf	73	Ta	74	W*)	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt**)	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	87	Fr	88	Ra	89	Ac	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	103	Lr	104	Ku	105	Uut	106	Uuq	107	Uub	108	Uuq	109	Uub	110	Uut	111	Uuq	112	Uub	113	Uut	114	Uuq	115	Uub	116	Uut	117	Uuq	118	Uub	119	Uut	120	Uuq	121	Uub	122	Uut	123	Uuq	124	Uub	125	Uut	126	Uuq	127	Uub	128	Uut	129	Uuq	130	Uub	131	Uut	132	Uuq	133	Uub	134	Uut	135	Uuq	136	Uub	137	Uut	138	Uuq	139	Uub	140	Uut	141	Uuq	142	Uub	143	Uut	144	Uuq	145	Uub	146	Uut	147	Uuq	148	Uub	149	Uut	150	Uuq	151	Uub	152	Uut	153	Uuq	154	Uub	155	Uut	156	Uuq	157	Uub	158	Uut	159	Uuq	160	Uub	161	Uut	162	Uuq	163	Uub	164	Uut	165	Uuq	166	Uub	167	Uut	168	Uuq	169	Uub	170	Uut	171	Uuq	172	Uub	173	Uut	174	Uuq	175	Uub	176	Uut	177	Uuq	178	Uub	179	Uut	180	Uuq	181	Uub	182	Uut	183	Uuq	184	Uub	185	Uut	186	Uuq	187	Uub	188	Uut	189	Uuq	190	Uub	191	Uut	192	Uuq	193	Uub	194	Uut	195	Uuq	196	Uub	197	Uut	198	Uuq	199	Uub	200	Uut	201	Uuq	202	Uub	203	Uut	204	Uuq	205	Uub	206	Uut	207	Uuq	208	Uub	209	Uut	210	Uuq	211	Uub	212	Uut	213	Uuq	214	Uub	215	Uut	216	Uuq	217	Uub	218	Uut	219	Uuq	220	Uub	221	Uut	222	Uuq	223	Uub	224	Uut	225	Uuq	226	Uub	227	Uut	228	Uuq	229	Uub	230	Uut	231	Uuq	232	Uub	233	Uut	234	Uuq	235	Uub	236	Uut	237	Uuq	238	Uub	239	Uut	240	Uuq	241	Uub	242	Uut	243	Uuq	244	Uub	245	Uut	246	Uuq	247	Uub	248	Uut	249	Uuq	250	Uub	251	Uut	252	Uuq	253	Uub	254	Uut	255	Uuq	256	Uub	257	Uut	258	Uuq	259	Uub	260	Uut	261	Uuq	262	Uub	263	Uut	264	Uuq	265	Uub	266	Uut	267	Uuq	268	Uub	269	Uut	270	Uuq	271	Uub	272	Uut	273	Uuq	274	Uub	275	Uut	276	Uuq	277	Uub	278	Uut	279	Uuq	280	Uub	281	Uut	282	Uuq	283	Uub	284	Uut	285	Uuq	286	Uub	287	Uut	288	Uuq	289	Uub	290	Uut	291	Uuq	292	Uub	293	Uut	294	Uuq	295	Uub	296	Uut	297	Uuq	298	Uub	299	Uut	300	Uuq	301	Uub	302	Uut	303	Uuq	304	Uub	305	Uut	306	Uuq	307	Uub	308	Uut	309	Uuq	310	Uub	311	Uut	312	Uuq	313	Uub	314	Uut	315	Uuq	316	Uub	317	Uut	318	Uuq	319	Uub	320	Uut	321	Uuq	322	Uub	323	Uut	324	Uuq	325	Uub	326	Uut	327	Uuq	328	Uub	329	Uut	330	Uuq	331	Uub	332	Uut	333	Uuq	334	Uub	335	Uut	336	Uuq	337	Uub	338	Uut	339	Uuq	340	Uub	341	Uut	342	Uuq	343	Uub	344	Uut	345	Uuq	346	Uub	347	Uut	348	Uuq	349	Uub	350	Uut	351	Uuq	352	Uub	353	Uut	354	Uuq	355	Uub	356	Uut	357	Uuq	358	Uub	359	Uut	360	Uuq	361	Uub	362	Uut	363	Uuq	364	Uub	365	Uut	366	Uuq	367	Uub	368	Uut	369	Uuq	370	Uub	371	Uut	372	Uuq	373	Uub	374	Uut	375	Uuq	376	Uub	377	Uut	378	Uuq	379	Uub	380	Uut	381	Uuq	382	Uub	383	Uut	384	Uuq	385	Uub	386	Uut	387	Uuq	388	Uub	389	Uut	390	Uuq	391	Uub	392	Uut	393	Uuq	394	Uub	395	Uut	396	Uuq	397	Uub	398	Uut	399	Uuq	400	Uub	401	Uut	402	Uuq	403	Uub	404	Uut	405	Uuq	406	Uub	407	Uut	408	Uuq	409	Uub	410	Uut	411	Uuq	412	Uub	413	Uut	414	Uuq	415	Uub	416	Uut	417	Uuq	418	Uub	419	Uut	420	Uuq	421	Uub	422	Uut	423	Uuq	424	Uub	425	Uut	426	Uuq	427	Uub	428	Uut	429	Uuq	430	Uub	431	Uut	432	Uuq	433	Uub	434	Uut	435	Uuq	436	Uub	437	Uut	438	Uuq	439	Uub	440	Uut	441	Uuq	442	Uub	443	Uut	444	Uuq	445	Uub	446	Uut	447	Uuq	448	Uub	449	Uut	450	Uuq	451	Uub	452	Uut	453	Uuq	454	Uub	455	Uut	456	Uuq	457	Uub	458	Uut	459	Uuq	460	Uub	461	Uut	462	Uuq	463	Uub	464	Uut	465	Uuq	466	Uub	467	Uut	468	Uuq	469	Uub	470	Uut	471	Uuq	472	Uub	473	Uut	474	Uuq	475	Uub	476	Uut	477	Uuq	478	Uub	479	Uut	480	Uuq	481	Uub	482	Uut	483	Uuq	484	Uub	485	Uut	486	Uuq	487	Uub	488	Uut	489	Uuq	490	Uub	491	Uut	492	Uuq	493	Uub	494	Uut	495	Uuq	496	Uub	497	Uut	498	Uuq	499	Uub	500	Uut	501	Uuq	502	Uub	503	Uut	504	Uuq	505	Uub	506	Uut	507	Uuq	508	Uub	509	Uut	510	Uuq	511	Uub	512	Uut	513	Uuq	514	Uub	515	Uut	516	Uuq	517	Uub	518	Uut	519	Uuq	520	Uub	521	Uut	522	Uuq	523	Uub	524	Uut	525	Uuq	526	Uub	527	Uut	528	Uuq	529	Uub	530	Uut	531	Uuq	532	Uub	533	Uut	534	Uuq	535	Uub	536	Uut	537	Uuq	538	Uub	539	Uut	540	Uuq	541	Uub	542	Uut	543	Uuq	544	Uub	545	Uut	546	Uuq	547	Uub	548	Uut	549	Uuq	550	Uub	551	Uut	552	Uuq	553	Uub	554	Uut	555	Uuq	556	Uub	557	Uut	558	Uuq	559	Uub	560	Uut	561	Uuq	562	Uub	563	Uut	564	Uuq	565	Uub	566	Uut	567	Uuq	568	Uub	569	Uut	570	Uuq	571	Uub	572	Uut	573	Uuq	574	Uub	575	Uut	576	Uuq	577	Uub	578	Uut	579	Uuq	580	Uub	581	Uut	582	Uuq	583	Uub	584	Uut	585	Uuq	586	Uub	587	Uut	588	Uuq	589	Uub	590	Uut	591	Uuq	592	Uub	593	Uut	594	Uuq	595	Uub	596	Uut	597	Uuq	598	Uub	599	Uut	600	Uuq	601	Uub	602	Uut	603	Uuq	604	Uub	605	Uut	606	Uuq	607	Uub	608	Uut	609	Uuq	610	Uub	611	Uut	612	Uuq	613	Uub	614	Uut	615	Uuq	616	Uub	617	Uut	618	Uuq	619	Uub	620	Uut	621	Uuq	622	Uub	623	Uut	624	Uuq	625	Uub	626	Uut	627	Uuq	628	Uub	629	Uut	630	Uuq	631	Uub	632	Uut	633	Uuq	634	Uub	635	Uut	636	Uuq	637	Uub	638	Uut	639	Uuq	640	Uub	641	Uut	642	Uuq	643	Uub	644	Uut	645	Uuq	646	Uub	647	Uut	648	Uuq	649	Uub	650	Uut	651	Uuq	652	Uub	653	Uut	654	Uuq	655	Uub	656	Uut	657	Uuq	658	Uub	659	Uut	660	Uuq	661	Uub	662	Uut	663	Uuq	664	Uub	665	Uut	666	Uuq	667	Uub	668	Uut	669	Uuq	670	Uub	671	Uut	672	Uuq	673	Uub	674	Uut	675	Uuq	676	Uub	677	Uut	678	Uuq	679	Uub	680	Uut	681	Uuq	682	Uub	683	Uut	684	Uuq	685	Uub	686	Uut	687	Uuq	688	Uub	689	Uut	690	Uuq	691	Uub	692	Uut	693	Uuq	694	Uub	695	Uut	696	Uuq	

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					18 Ar 39,944
	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					36 Kr 83,7
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	
Höchste Wasserstoffverbindung		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
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	
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								18 Ar 39,944	
	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										36 Kr 83,7
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							54 X 131,3
	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							86 Rn 222
	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							
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	

Souvislost s elektronovou strukturou

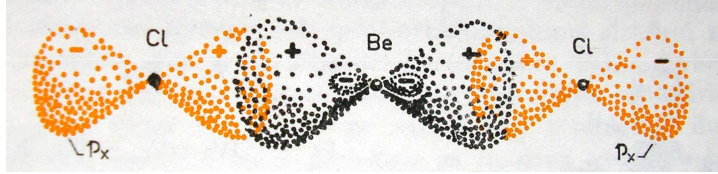
Periodisches System der Elemente.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII
a	b	a	b	a	b	a	b
e Wasserbindung	MH	MH ₂	MH ₃	MH ₄	MH ₃	MH ₂	MH
e Sauerbindung	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

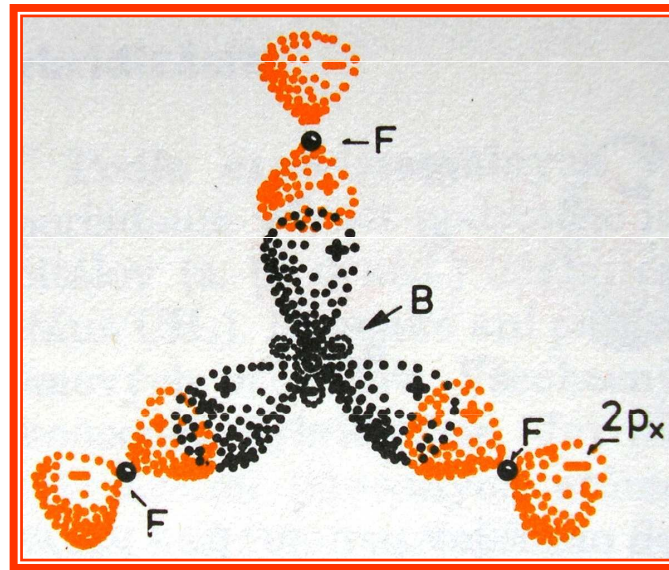
konfigurace	s ¹	s ²	s ² p ¹	s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵
hybridizace	s	sp	sp ²	sp ³	sp ³	sp ³	s, p ³
volné el. páry					1	2	3

Levá polovina periody

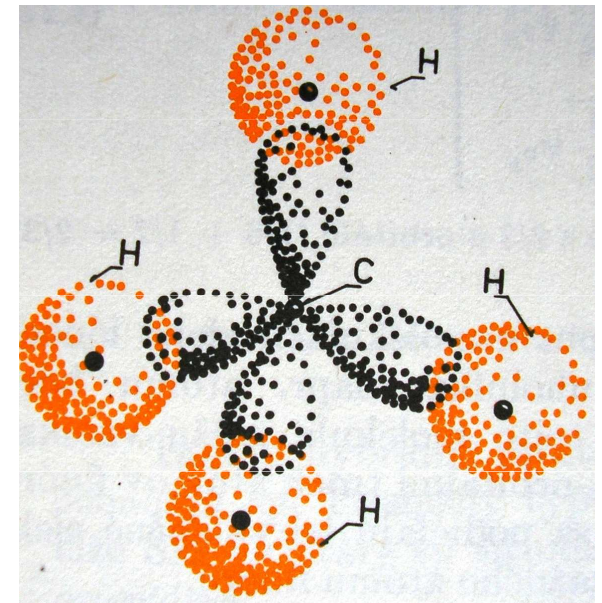
sp



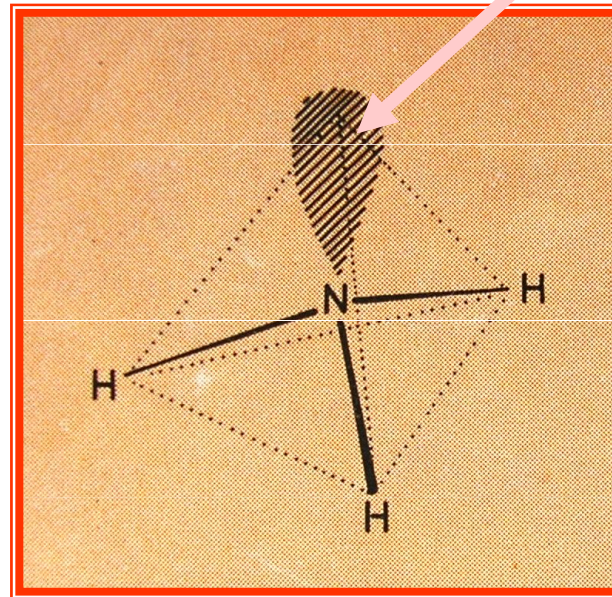
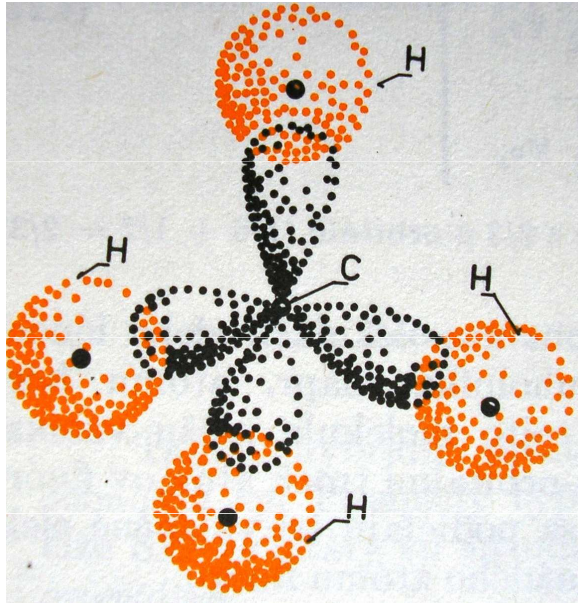
sp^2



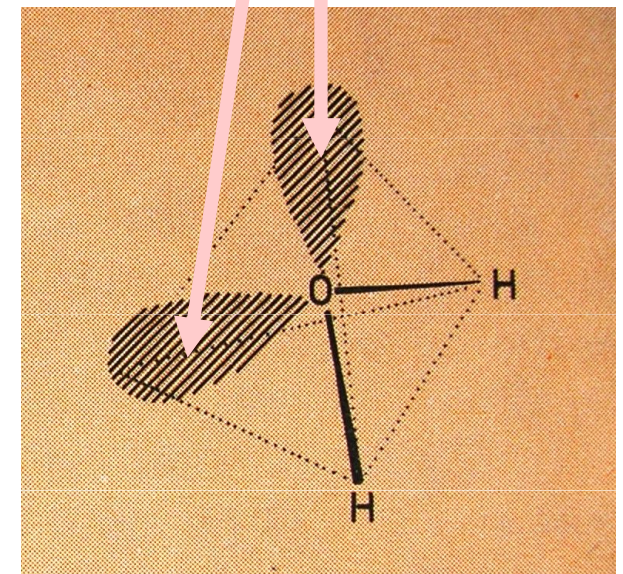
sp^3



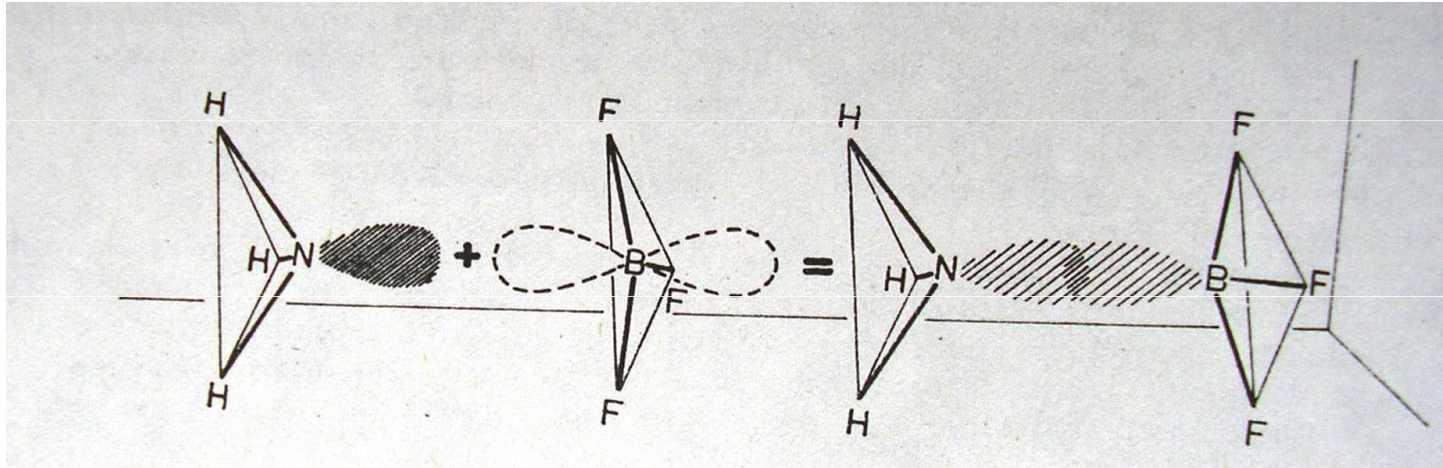
Pravá polovina periody



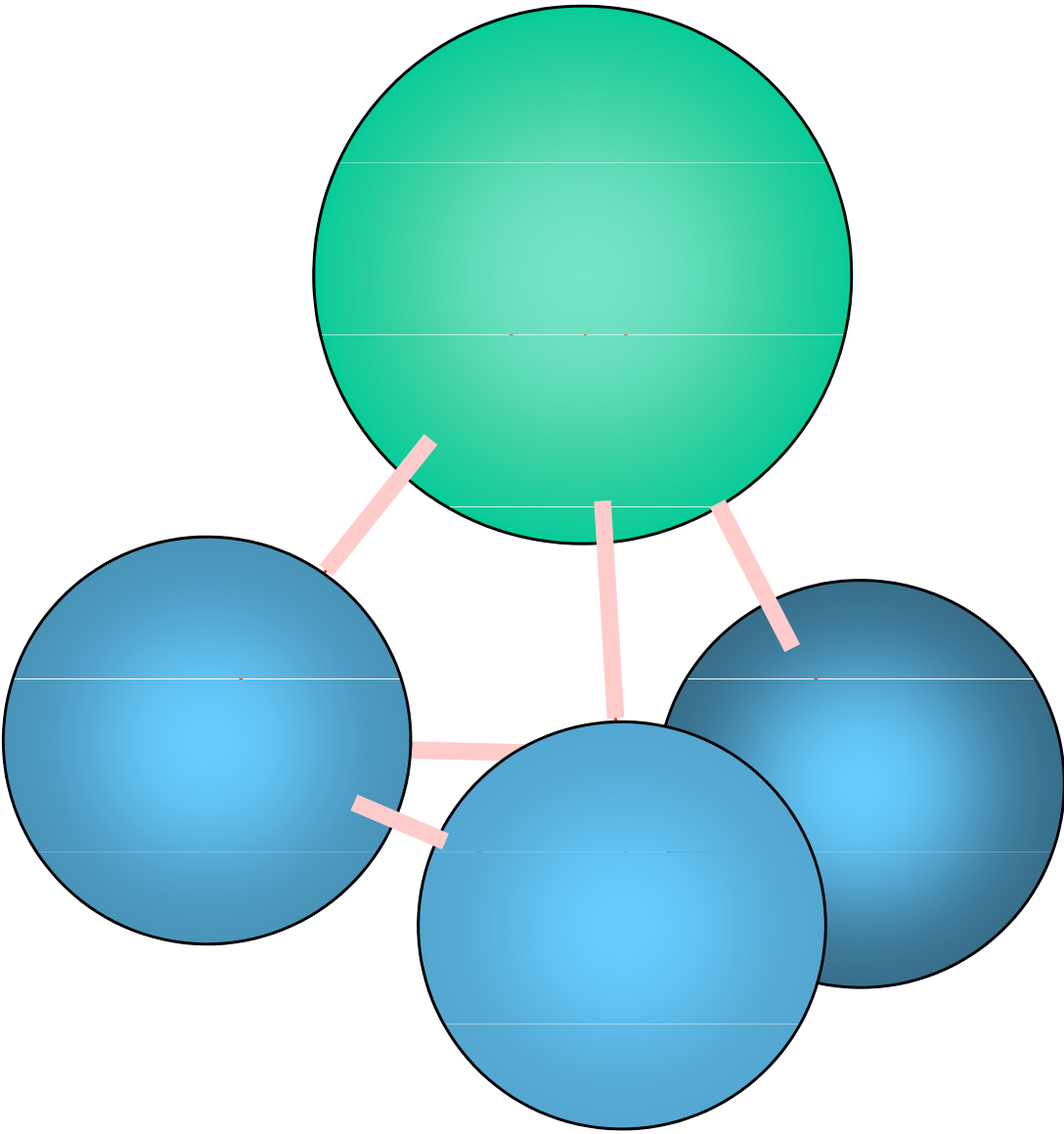
volný pár

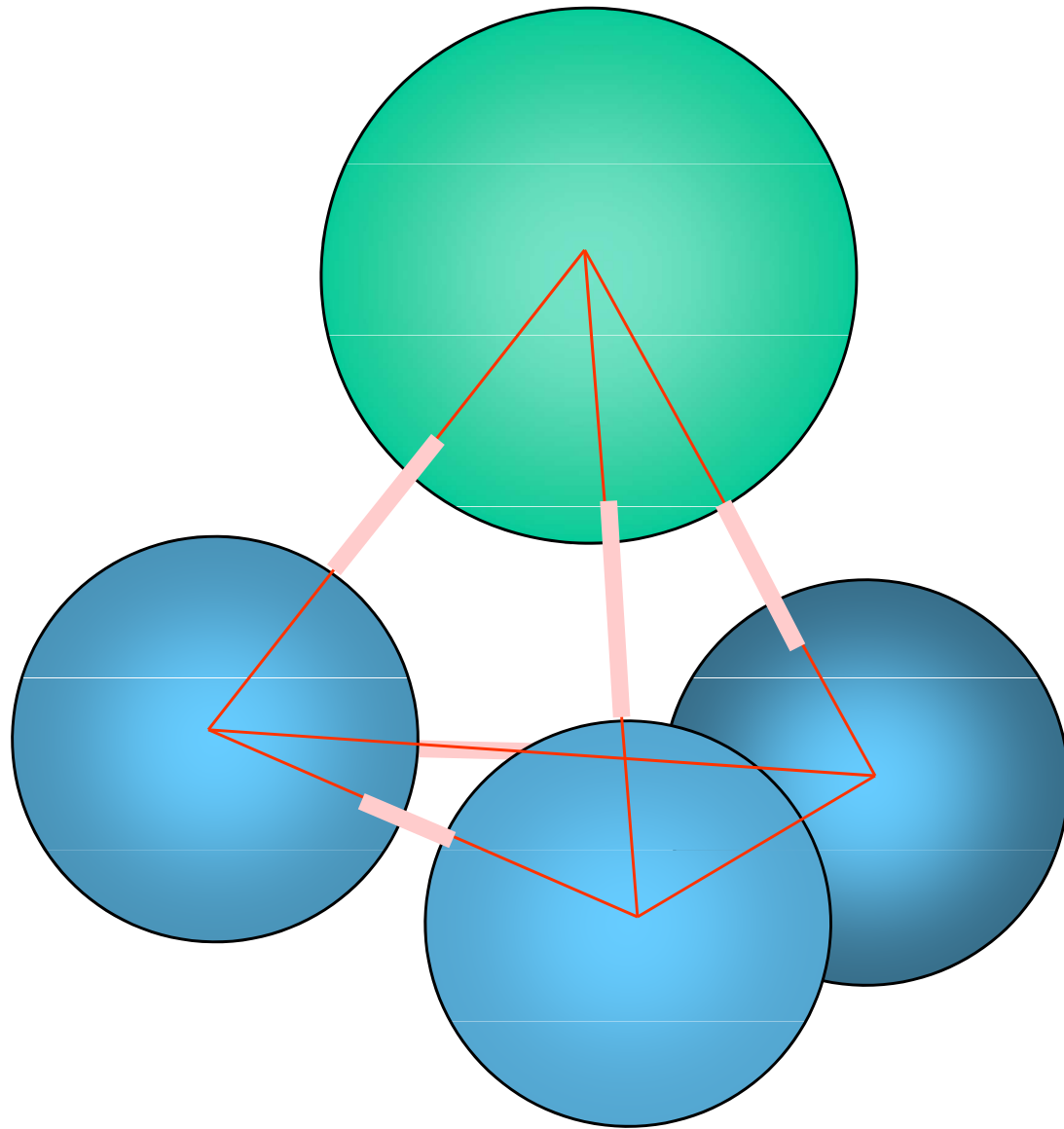


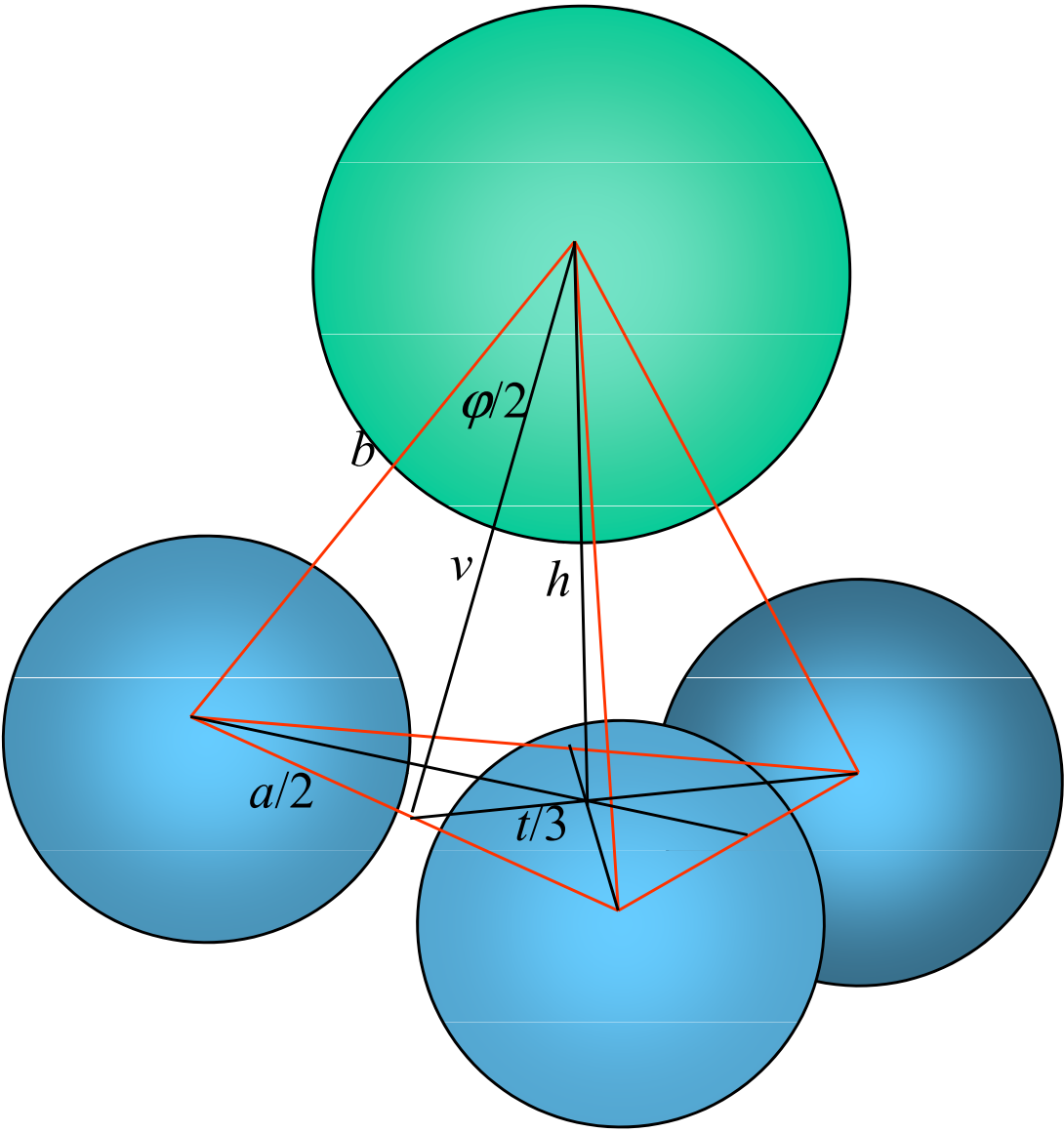
Komplex $\text{NH}_3 \text{BF}_3$



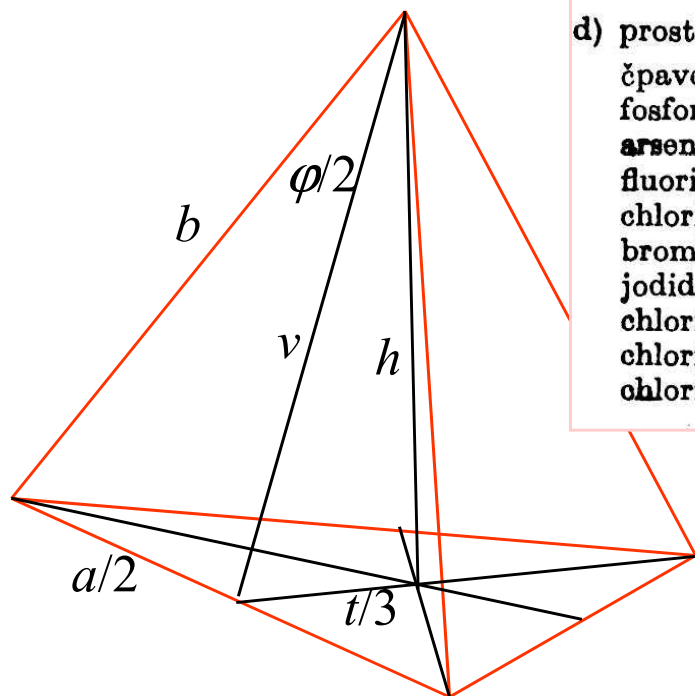
Pyramidální molekula:
geometrická struktura





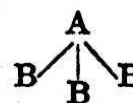


Výška pyramidy



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°

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

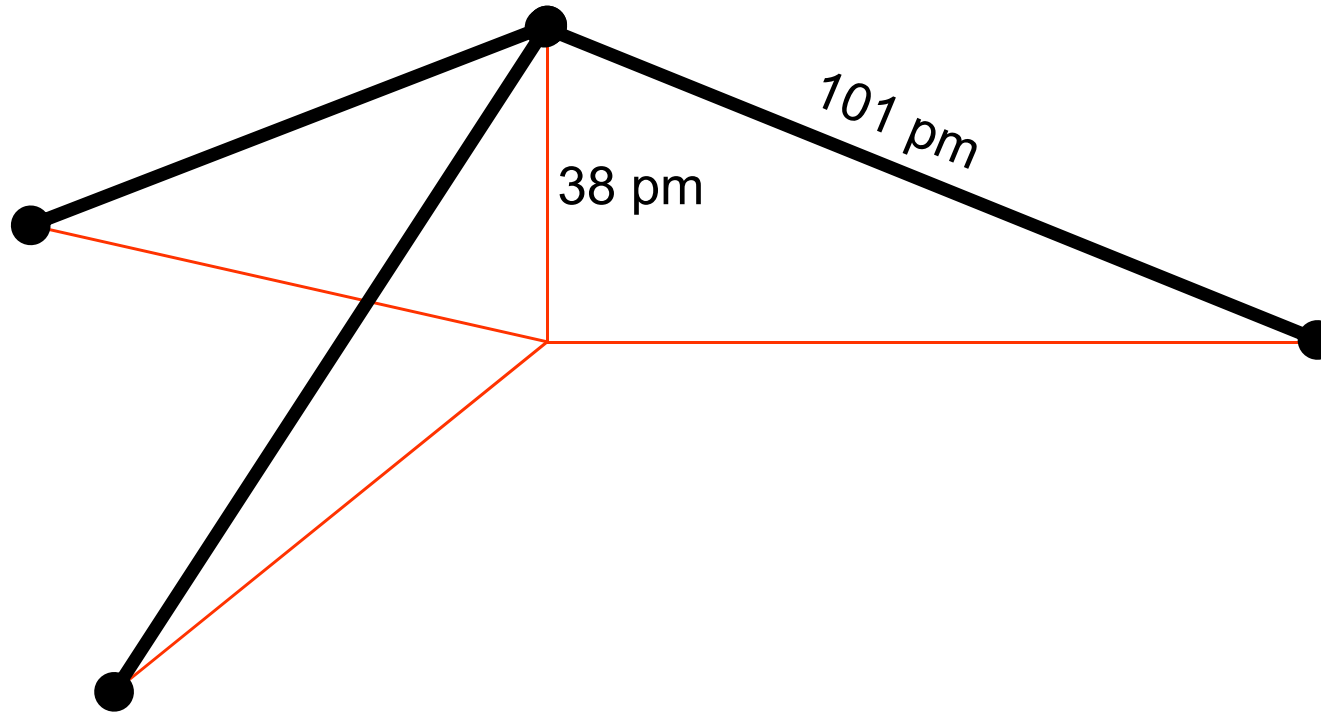
$$\frac{a}{2} = b \cdot \sin \frac{\varphi}{2} \quad v = b \cdot \cos \frac{\varphi}{2}$$

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

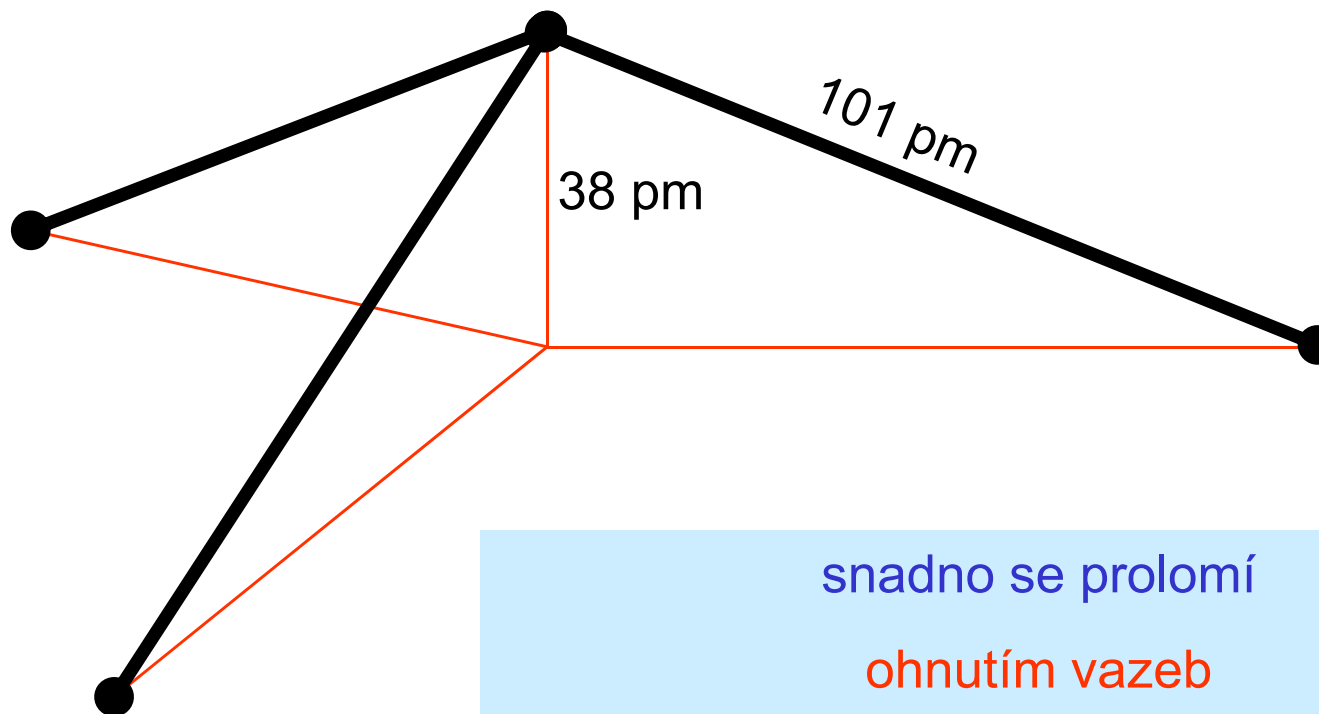
$$h = b \cdot \sqrt{\cos^2 \frac{\varphi}{2} - \frac{1}{3} \sin^2 \frac{\varphi}{2}}$$

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

Skutečný tvar molekuly NH₃

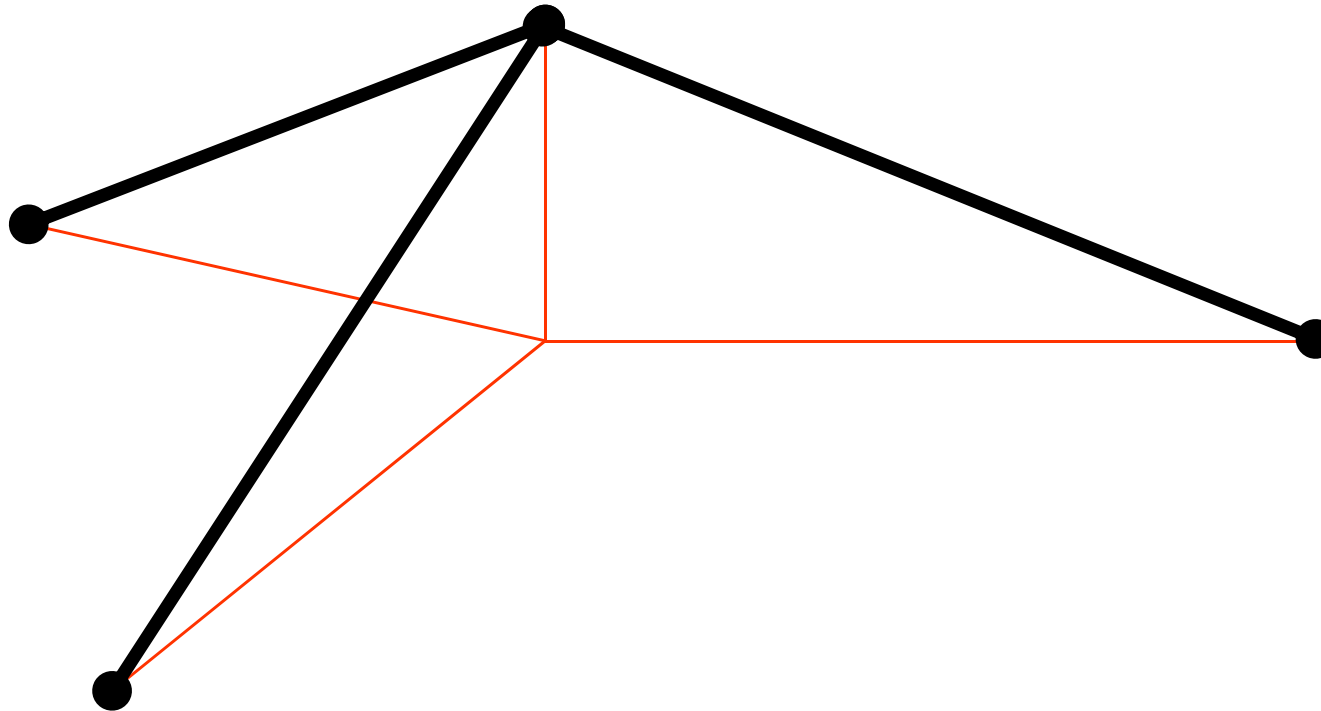


Skutečný tvar molekuly NH_3

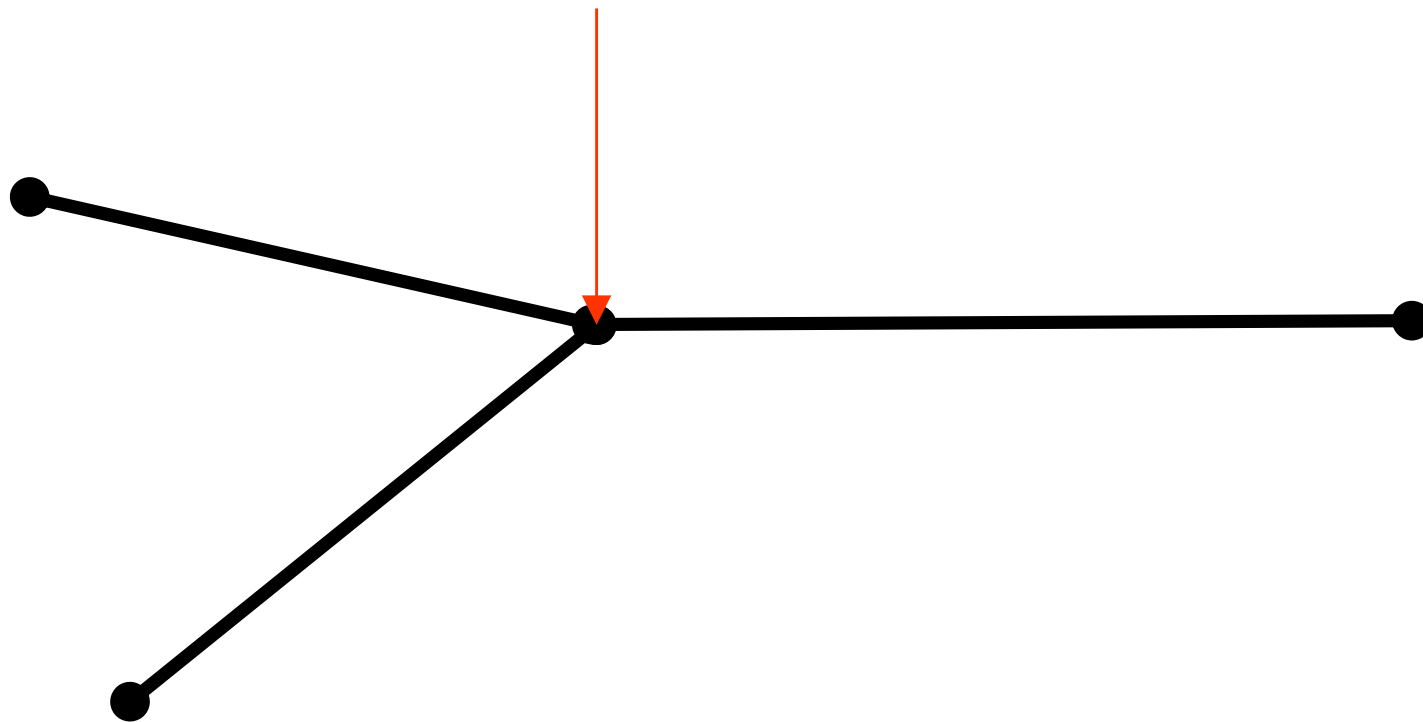


snadno se prolomí
ohnutím vazeb
(„ deštníkový mód “)

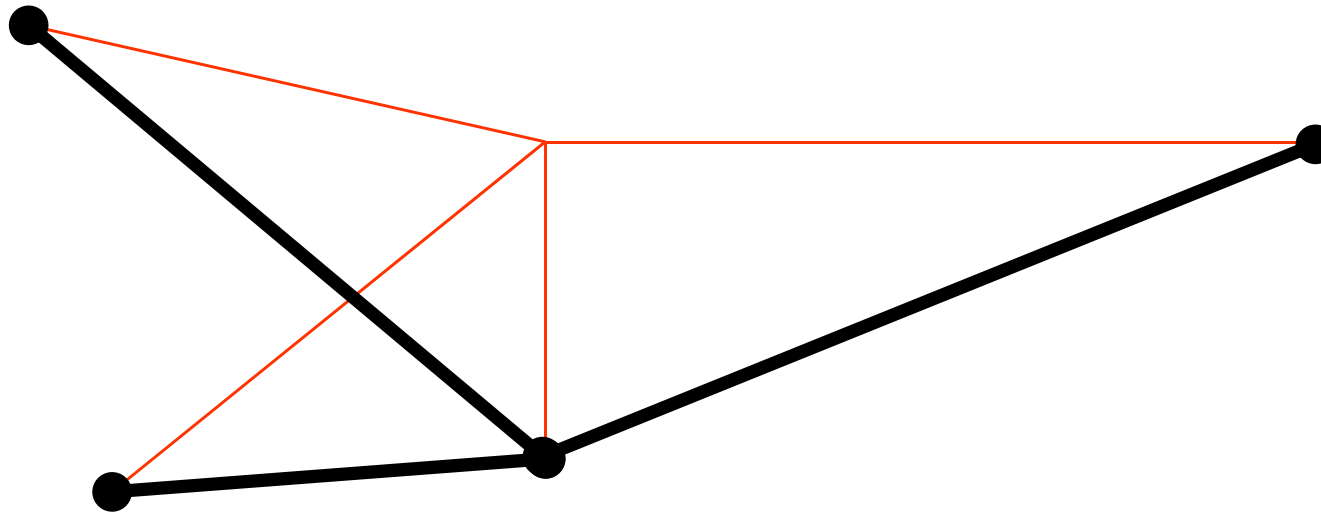
Skutečný tvar molekuly NH₃



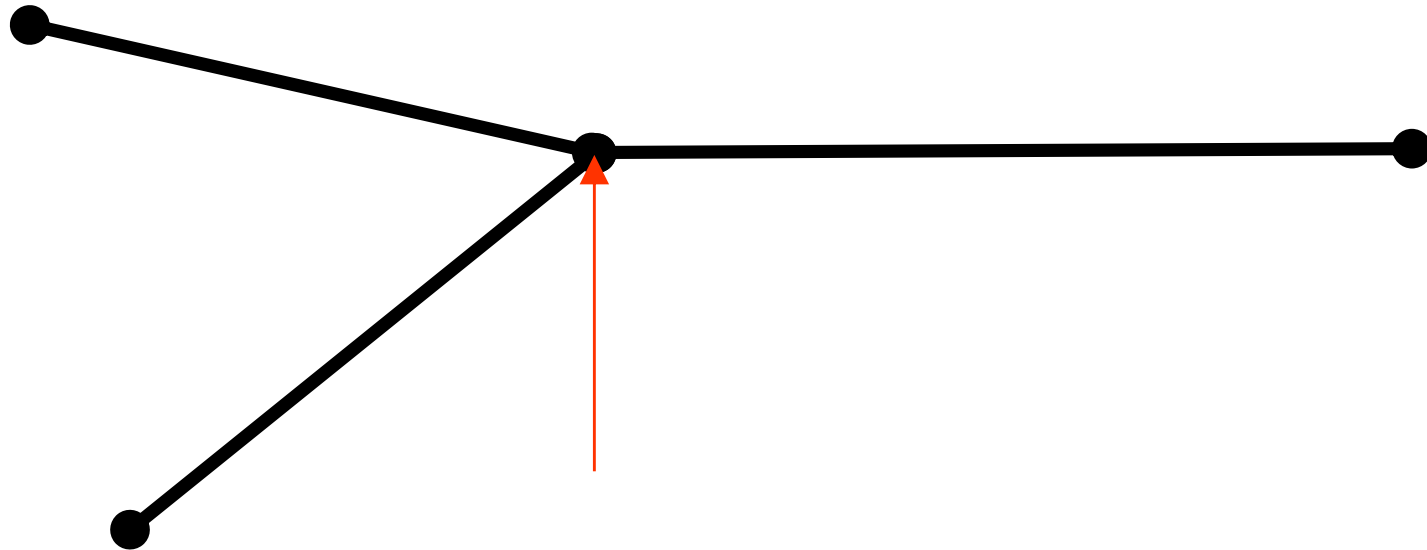
Skutečný tvar molekuly NH₃



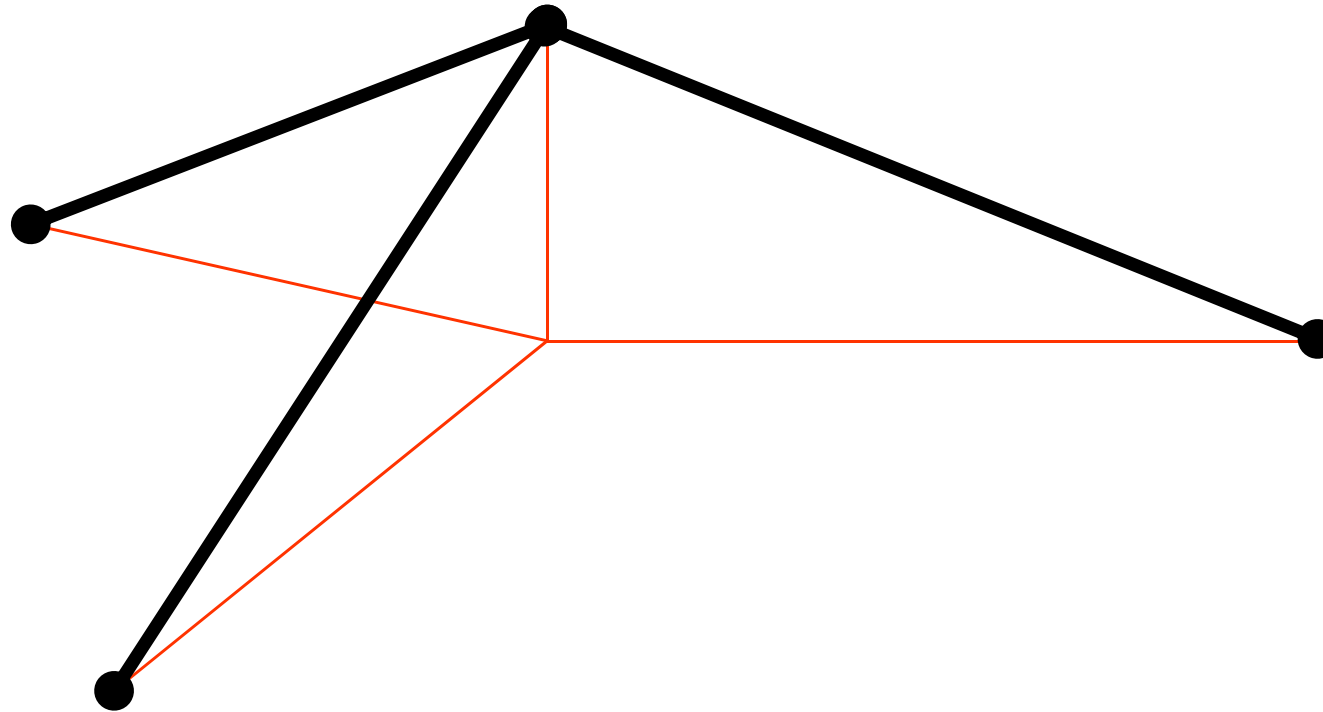
Skutečný tvar molekuly NH₃



Skutečný tvar molekuly NH₃



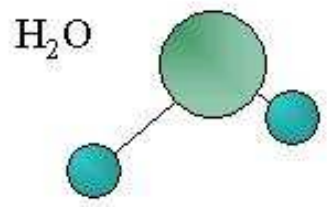
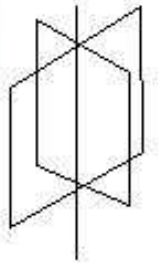
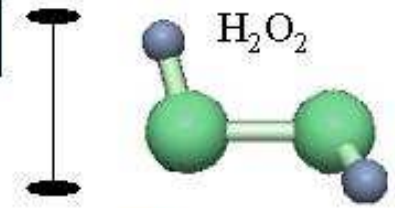
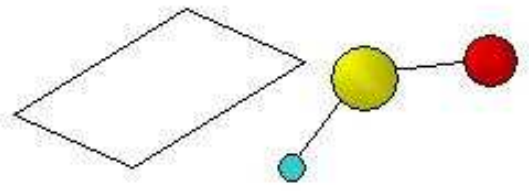
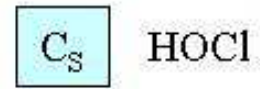
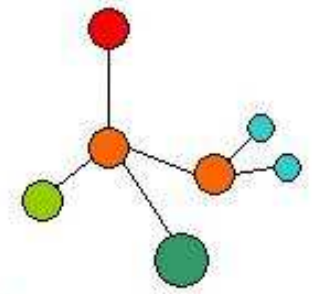
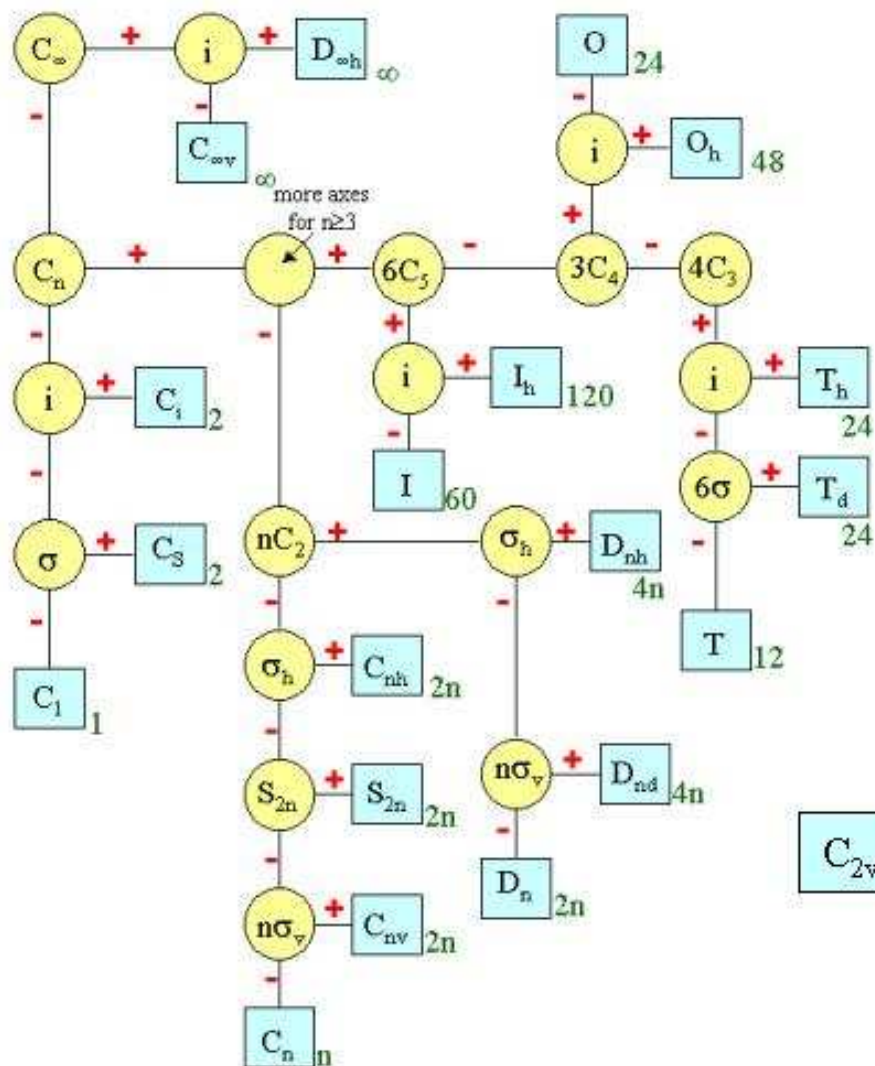
Skutečný tvar molekuly NH₃



Pyramidální molekula:
bodová symetrie

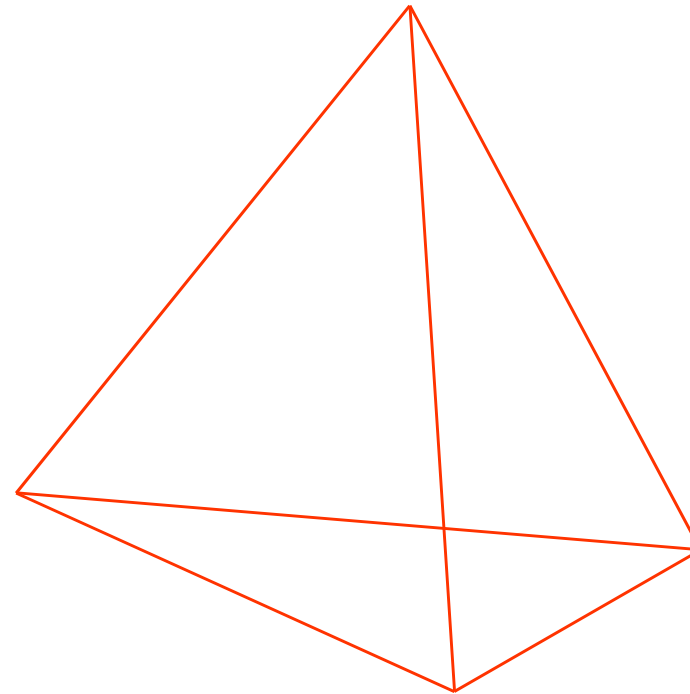
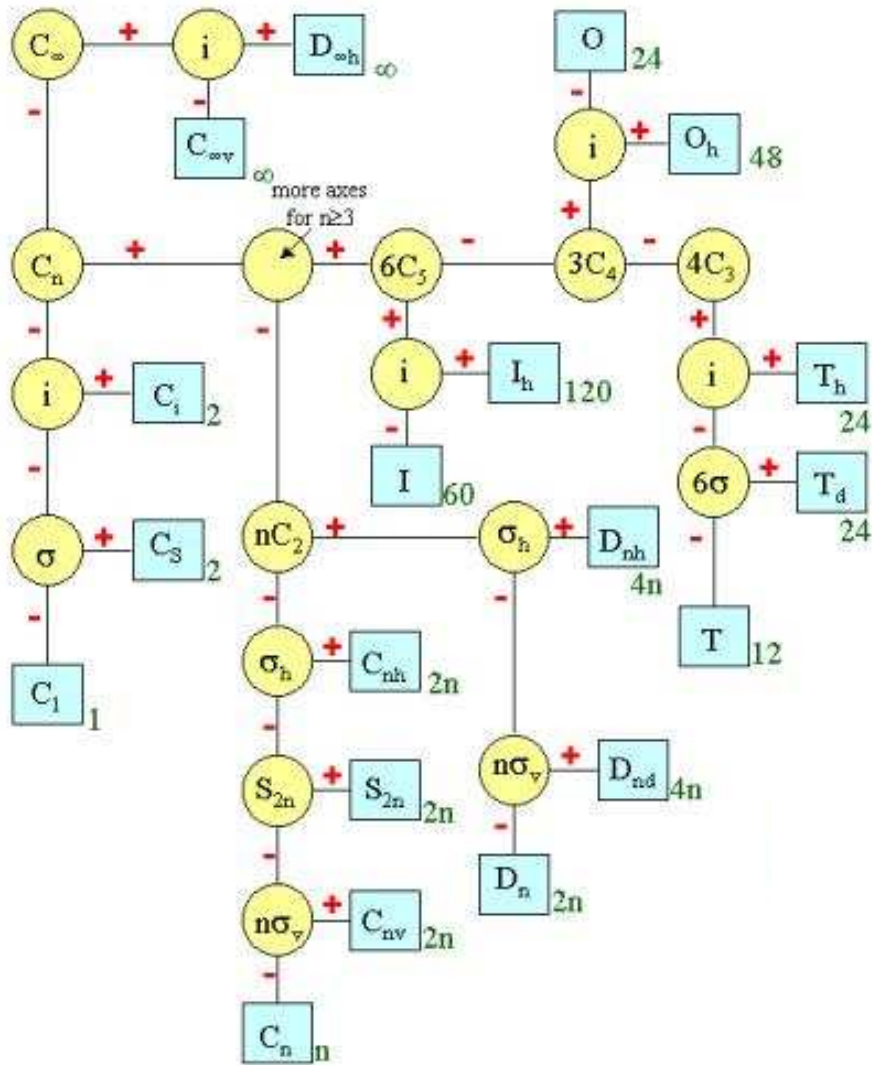
Bodové grupy symetrie molekul

Symmetry of molecules in three dimensions



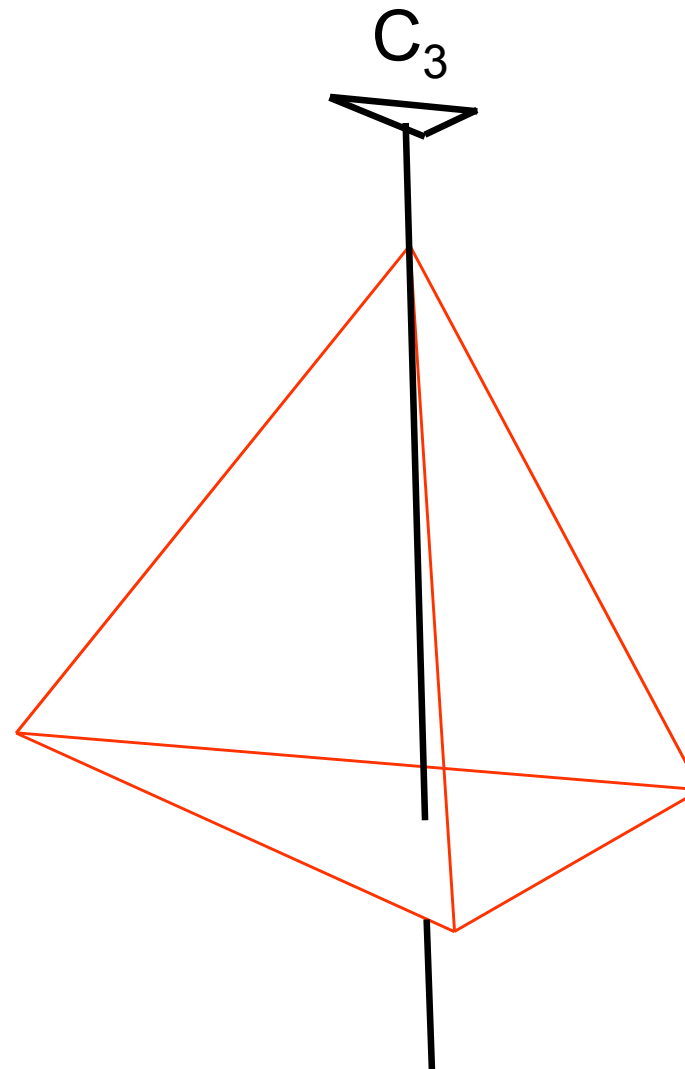
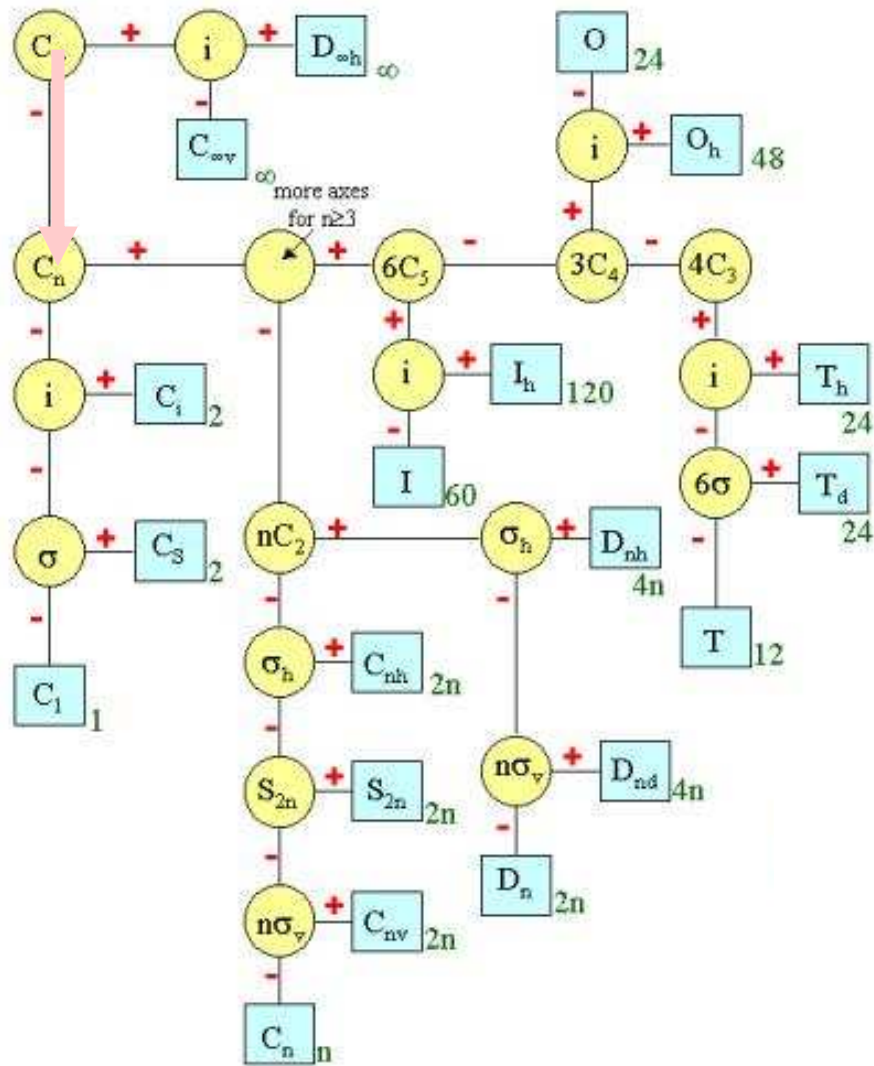
Grupa symetrie amoniaku I: hlavní osa molekuly

Symmetry of molecules in three dimensions



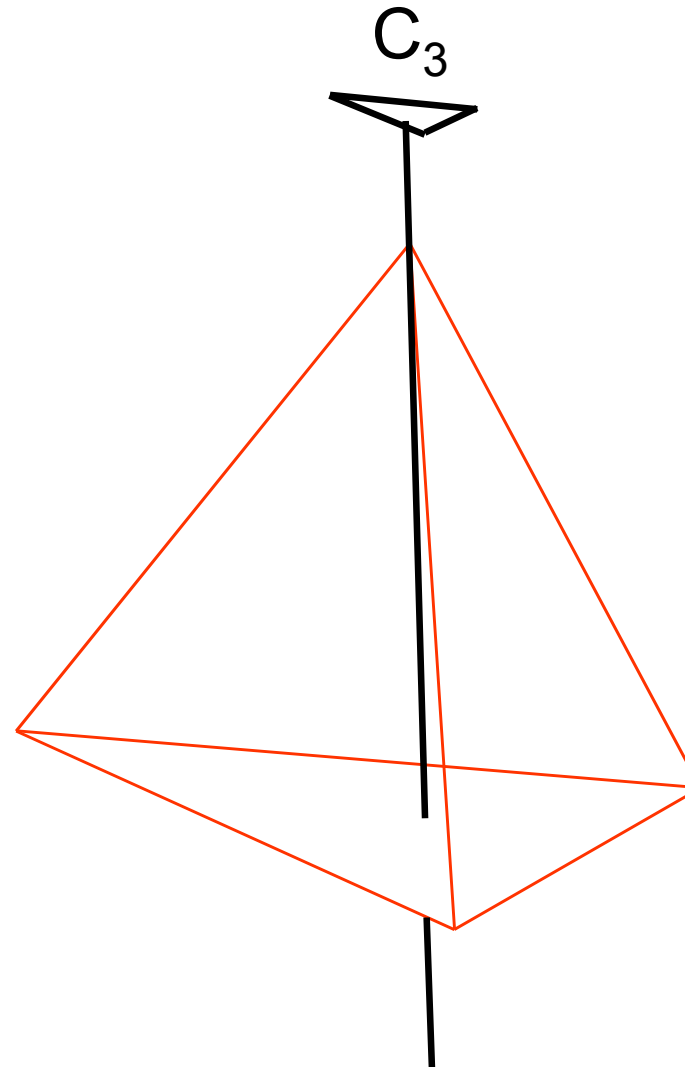
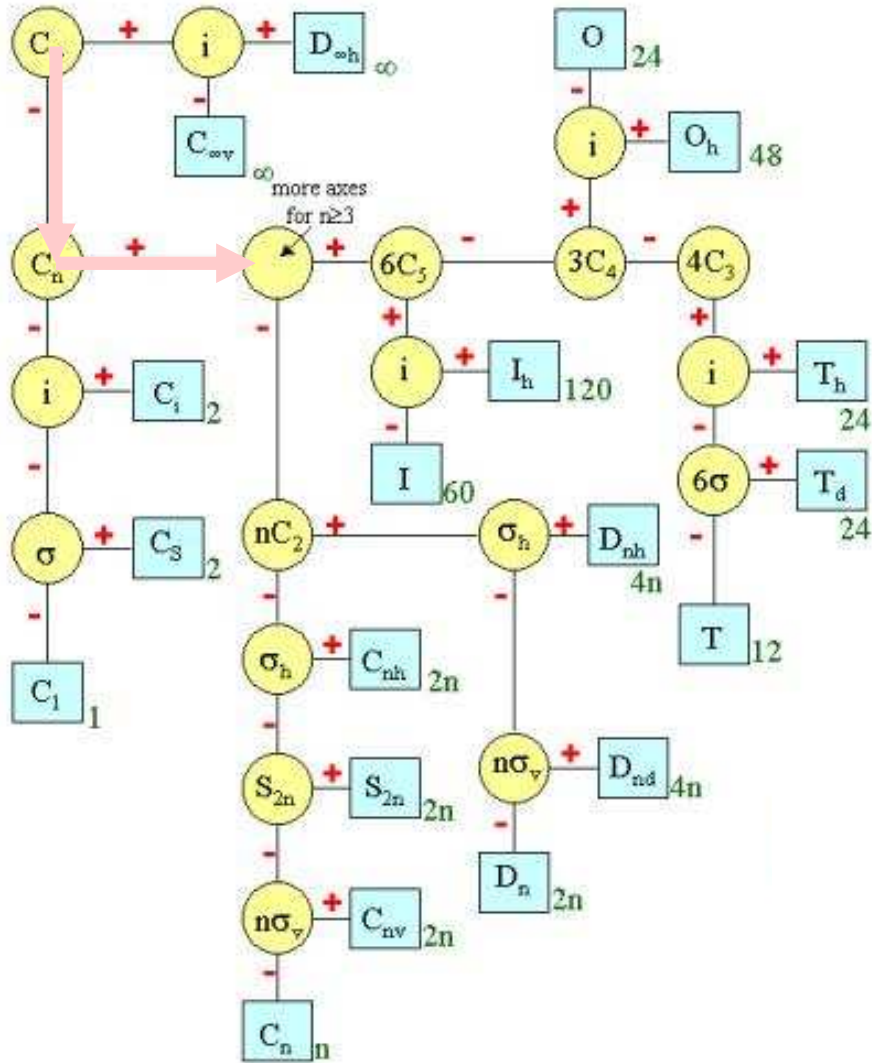
Grupa symetrie amoniaku I: hlavní osa molekuly

Symmetry of molecules in three dimensions



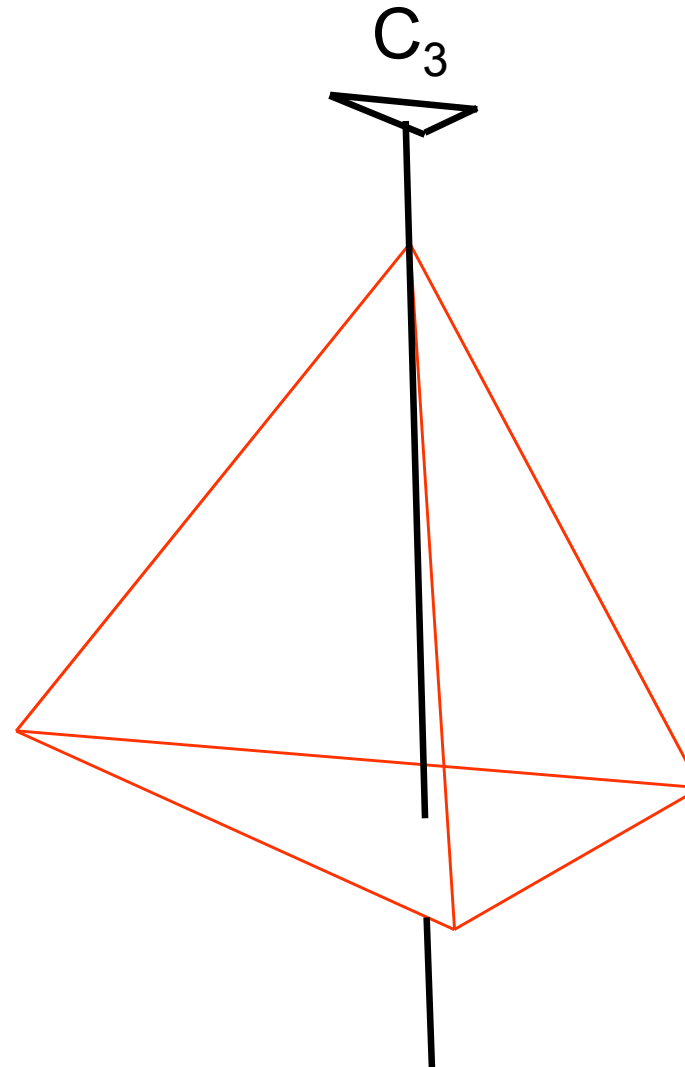
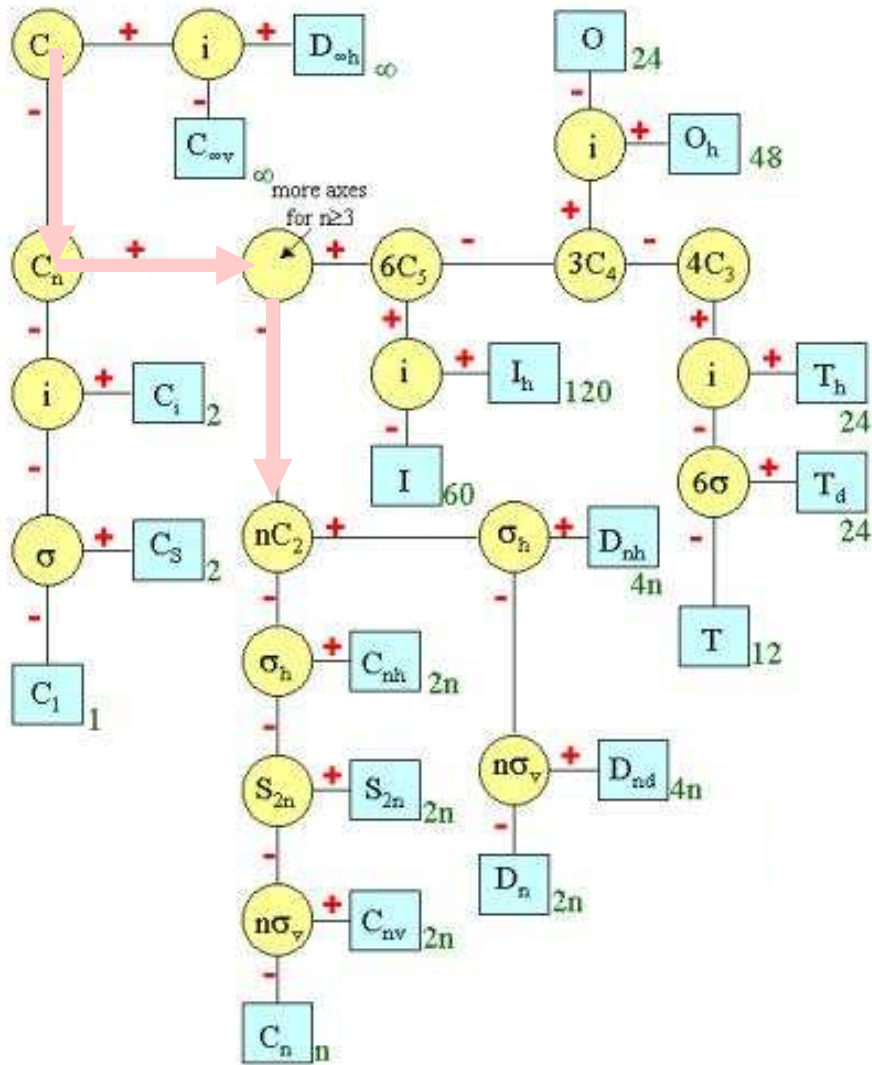
Grupa symetrie amoniaku II: další vícečetné osy

Symmetry of molecules in three dimensions



Grupa symetrie amoniaku III: kolmé dvojčetné osy

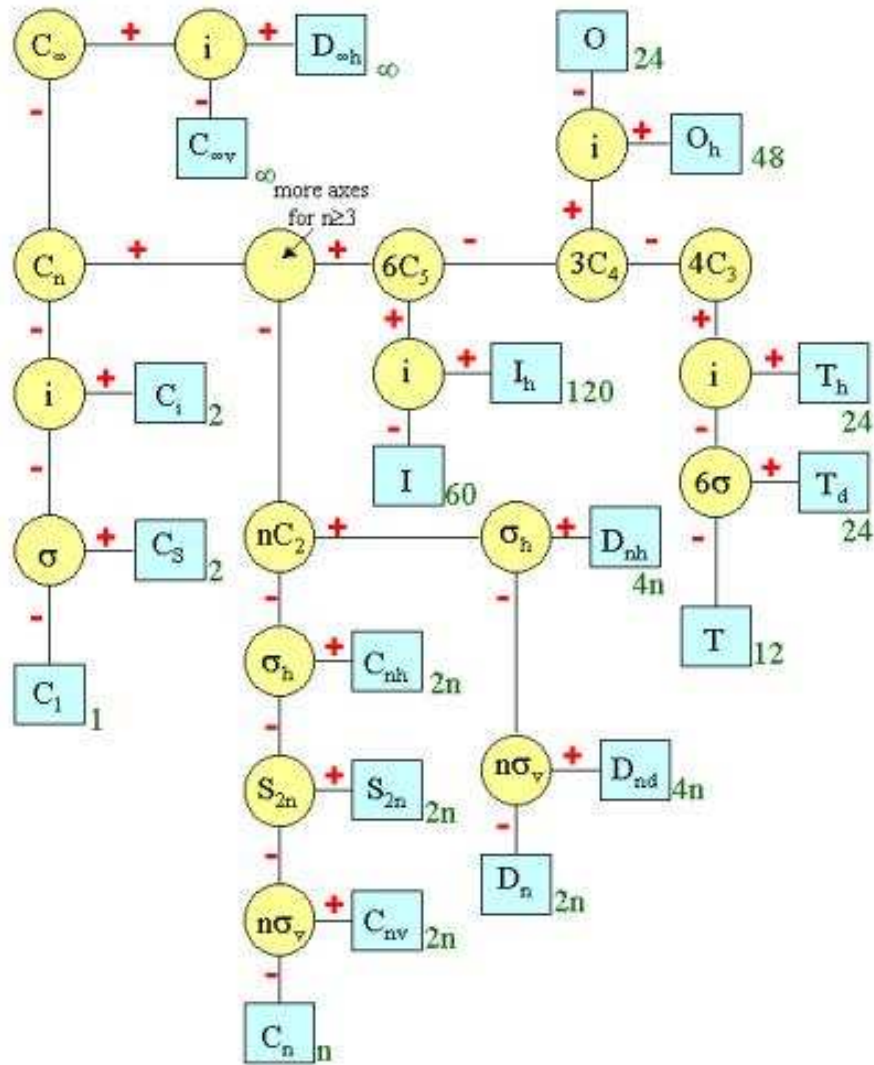
Symmetry of molecules in three dimensions



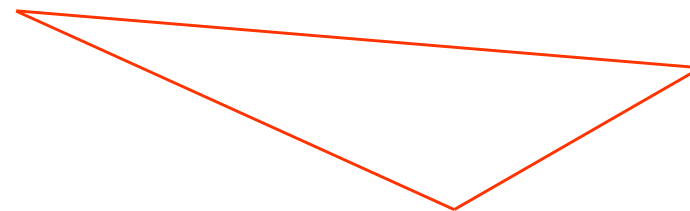
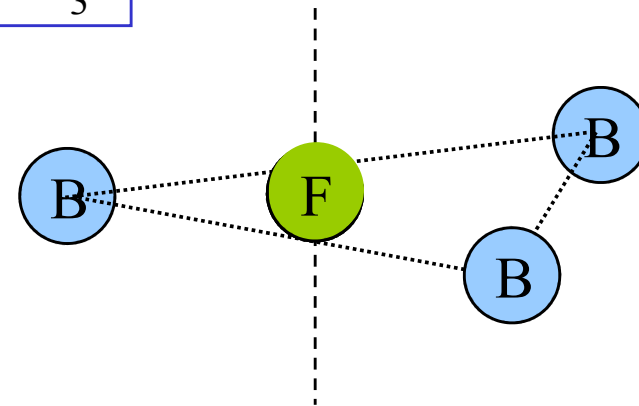
Planární nebo bipyramidální molekula:
bodová symetrie

Grupa symetrie BF_3 I: hlavní osa

Symmetry of molecules in three dimensions

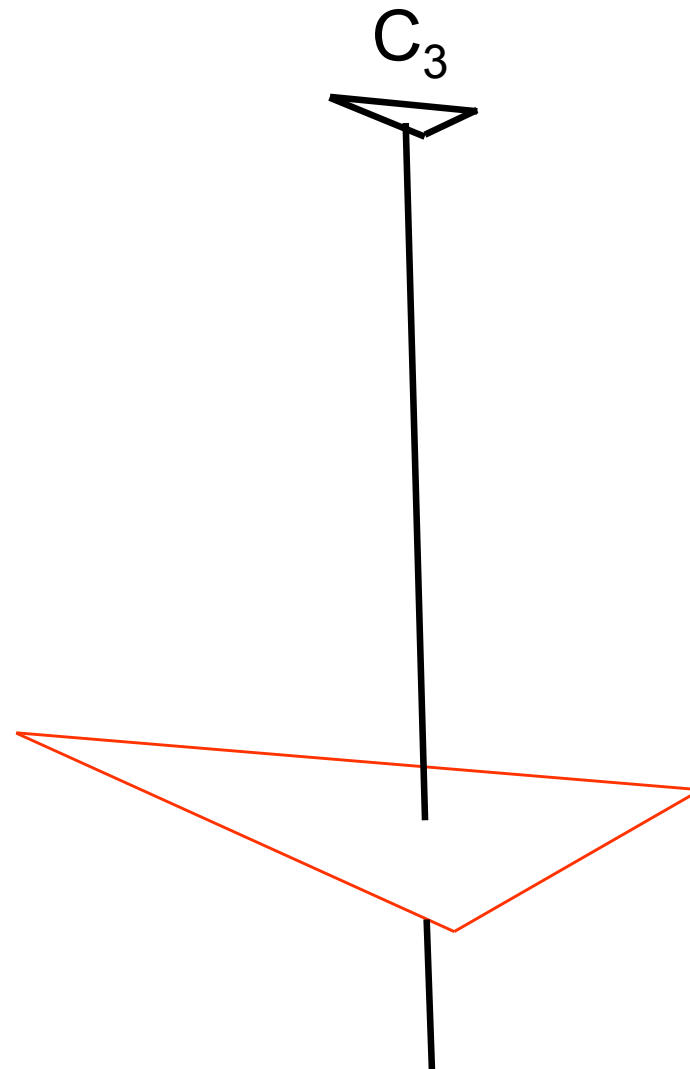
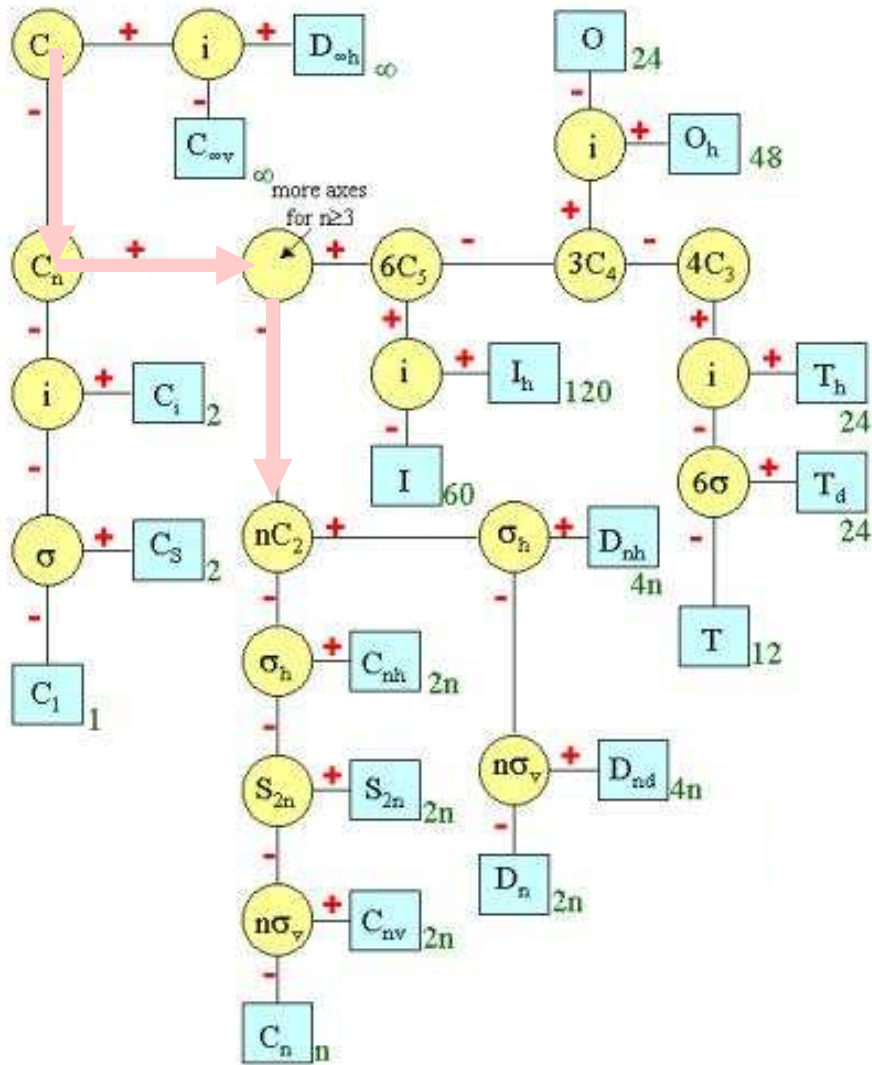


BF_3



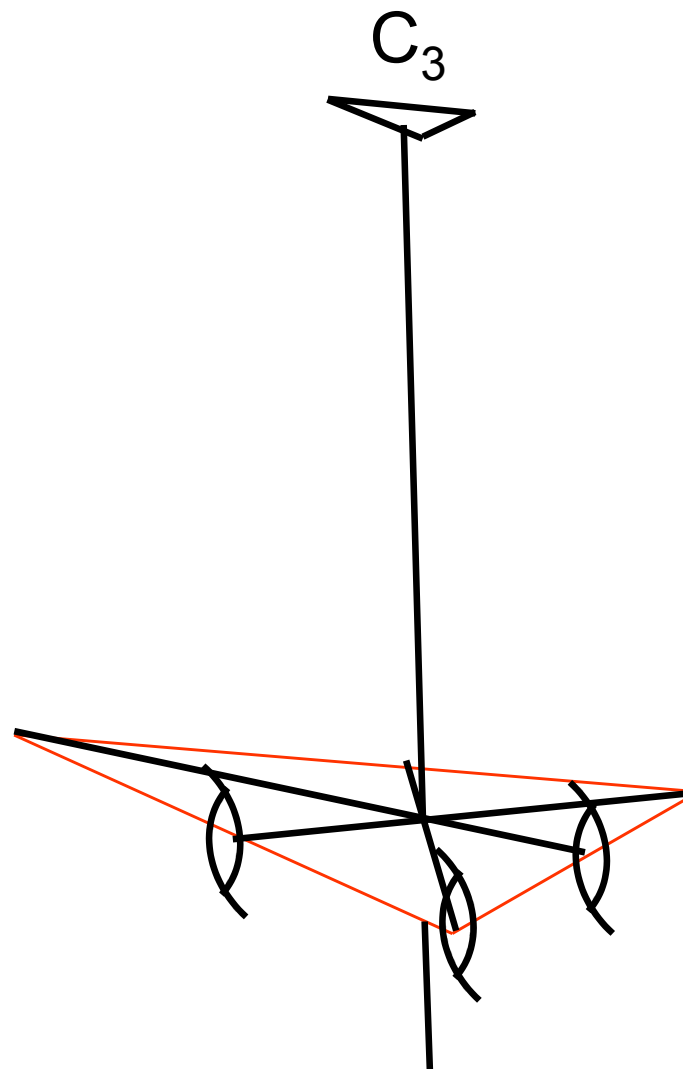
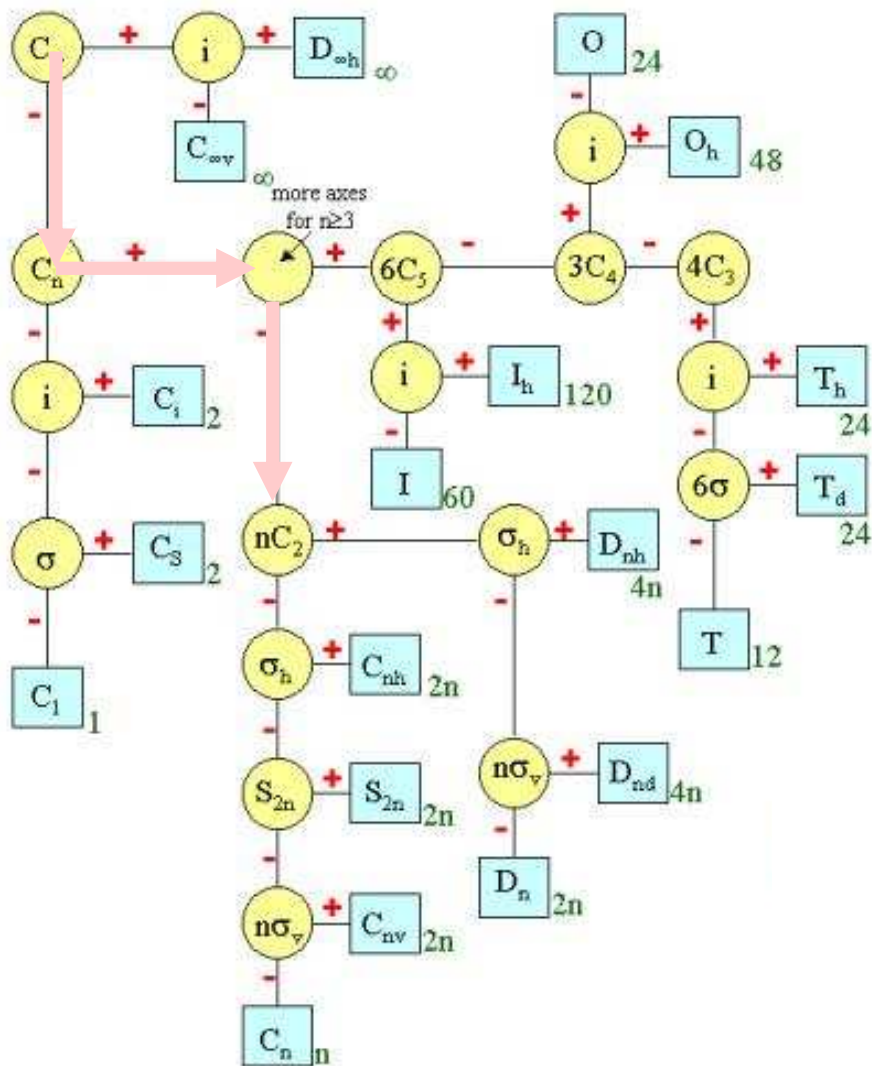
Grupa symetrie BF_3 II: kolmé dvojčetné osy

Symmetry of molecules in three dimensions



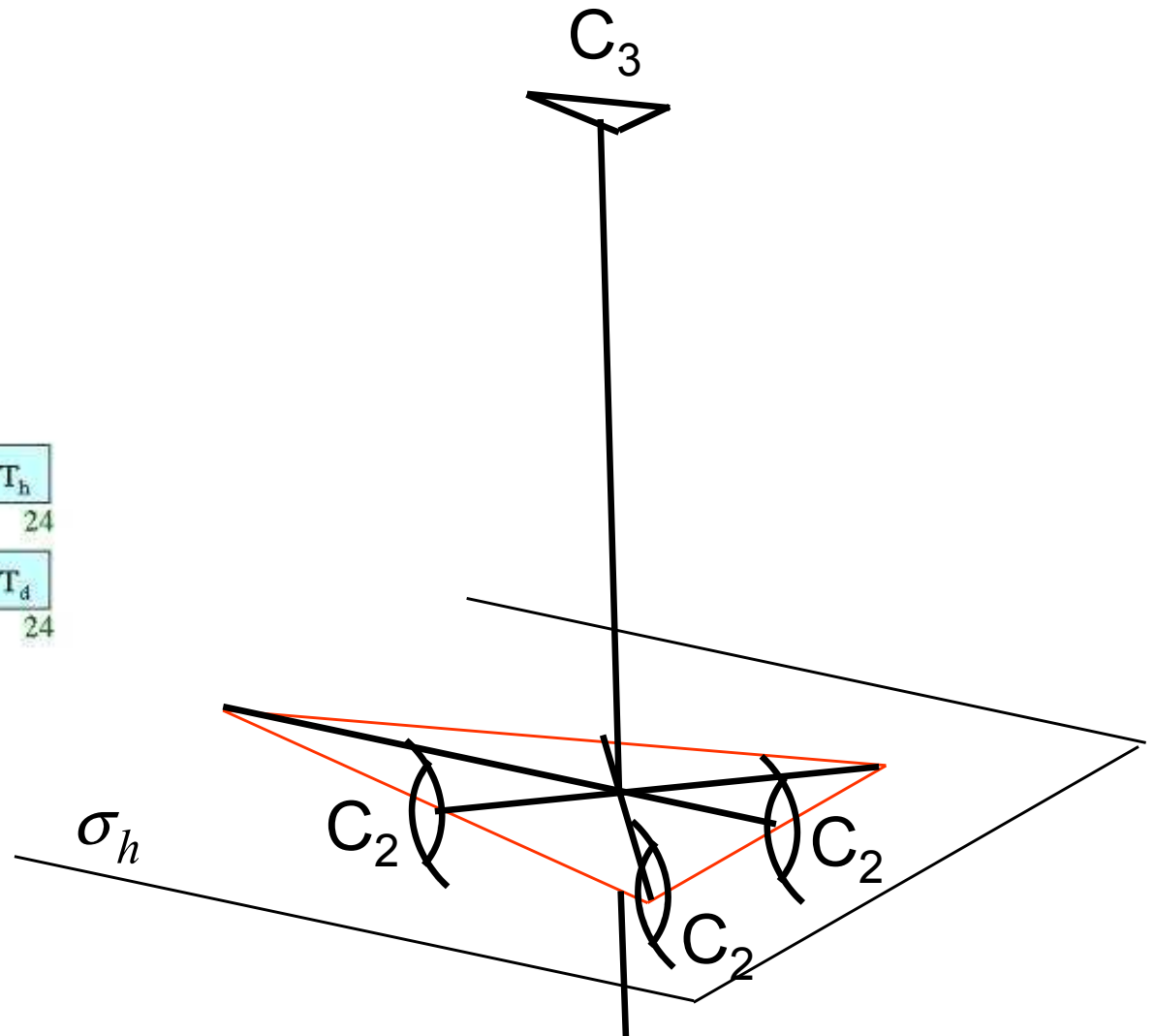
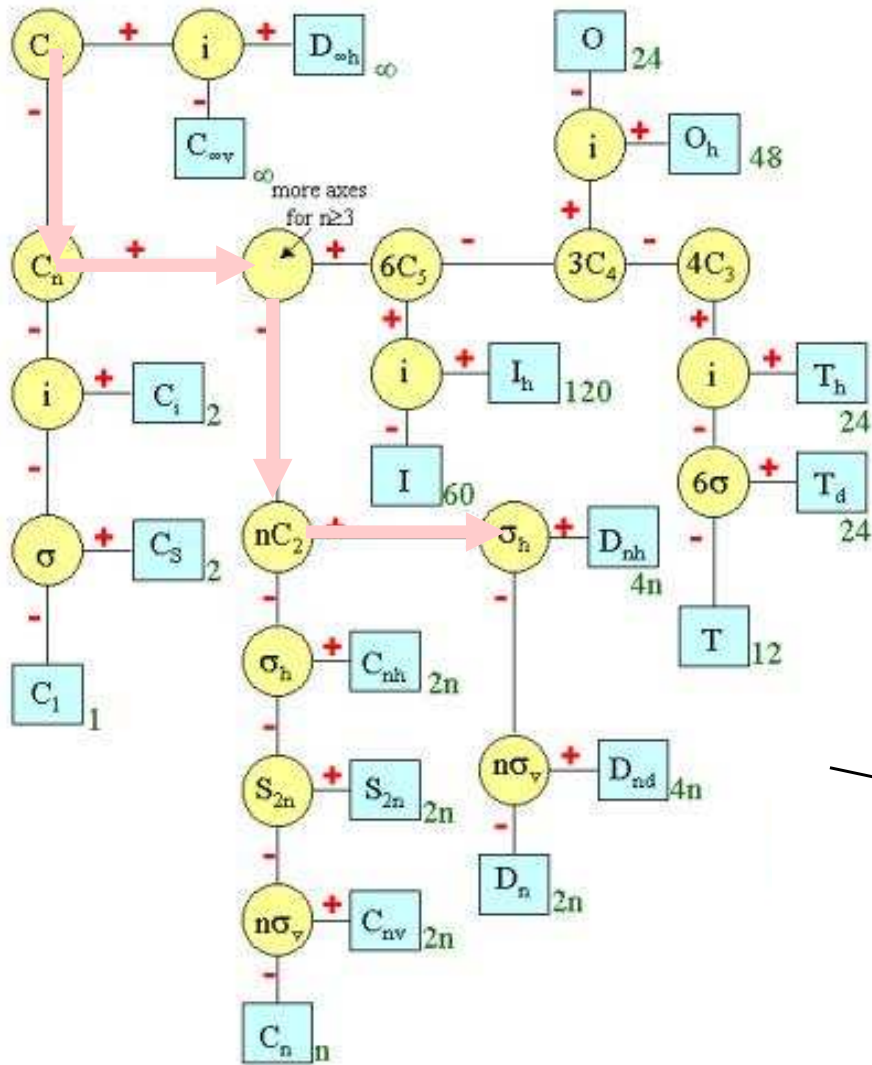
Grupa symetrie BF_3 III: kolmé dvojčetné osy

Symmetry of molecules in three dimensions



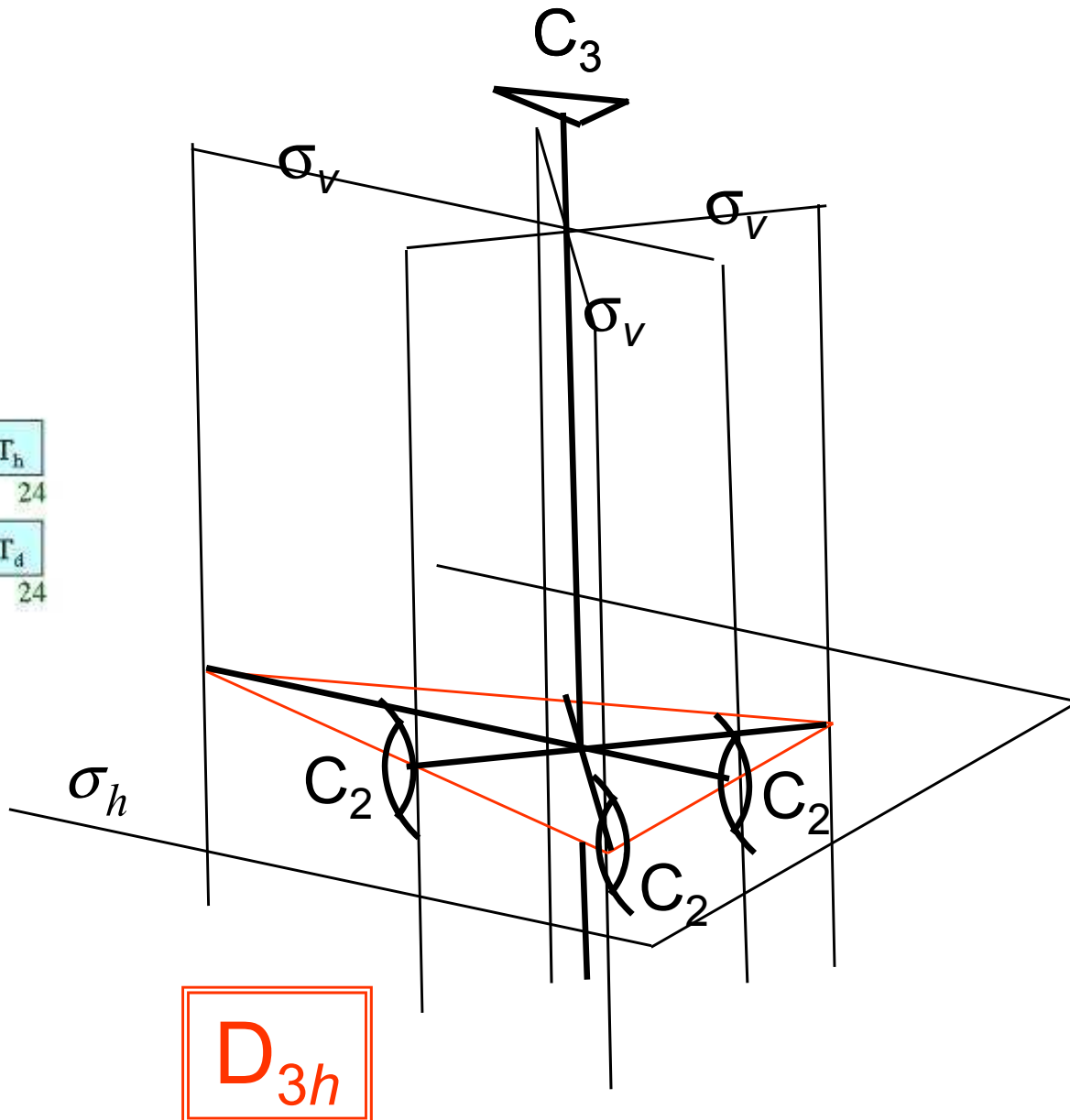
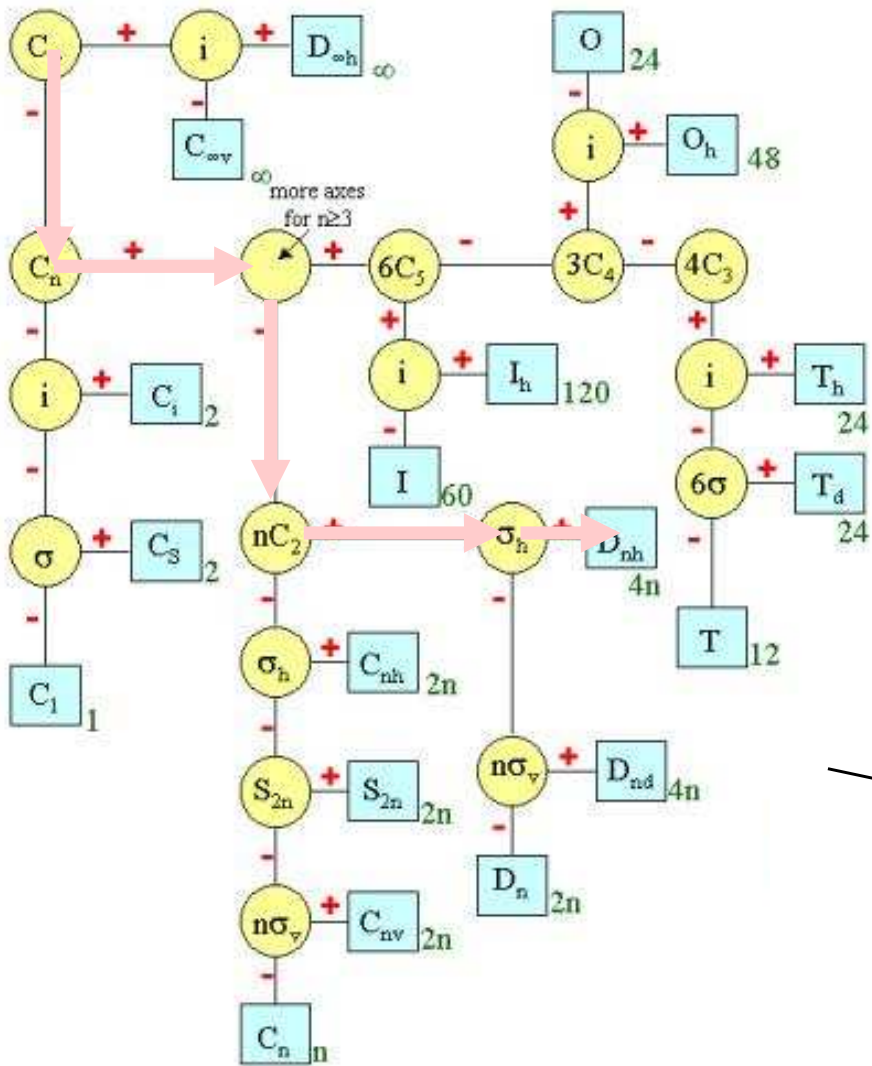
Grupa symetrie BF_3 IV: horizontální zrcadlová rovina

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

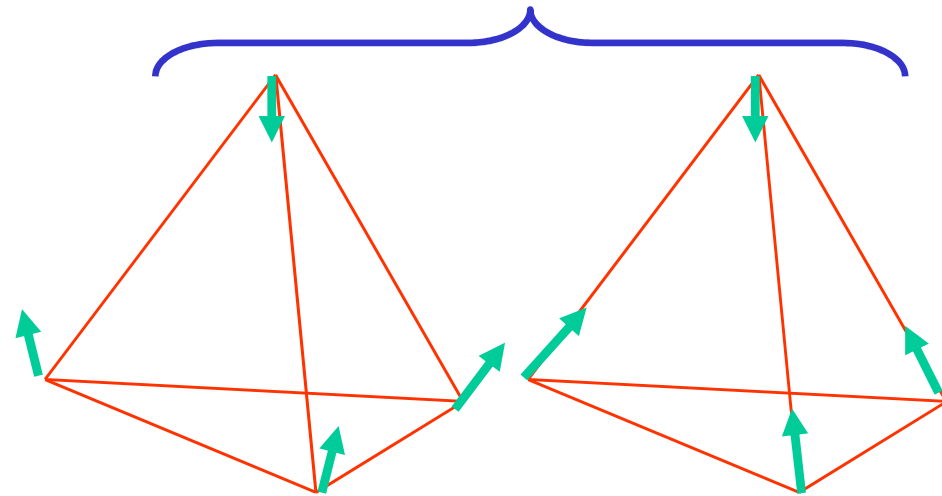
3 translace, 3 tuhé rotace ...

6 normálních kmitů

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

Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová



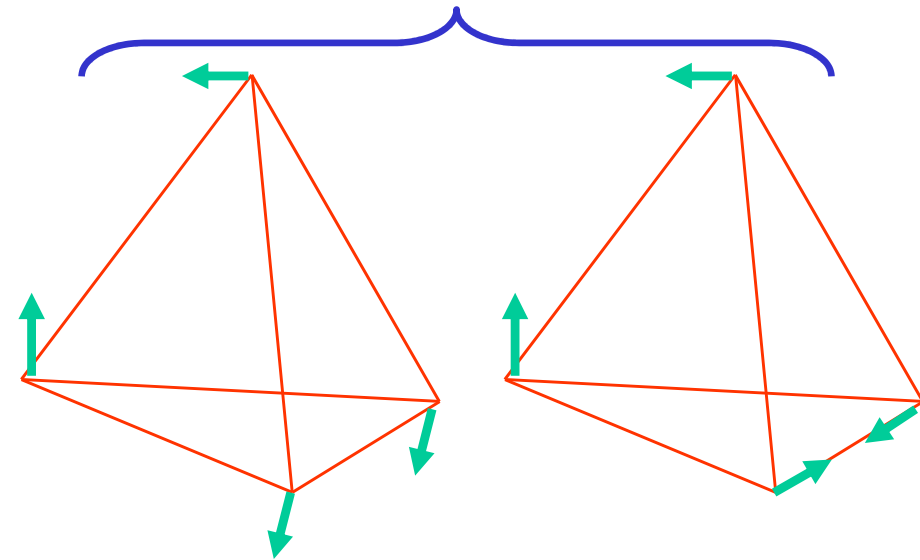
kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching

symetrie E , 2x degenerovaná



kmit ν_2

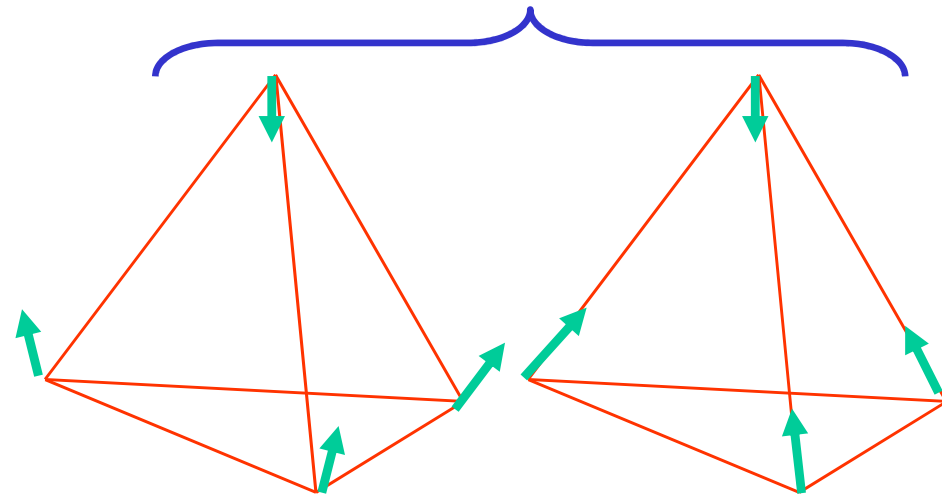
nemá C_{2v} , degenerace

kmit ν_4

obdobné

Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová



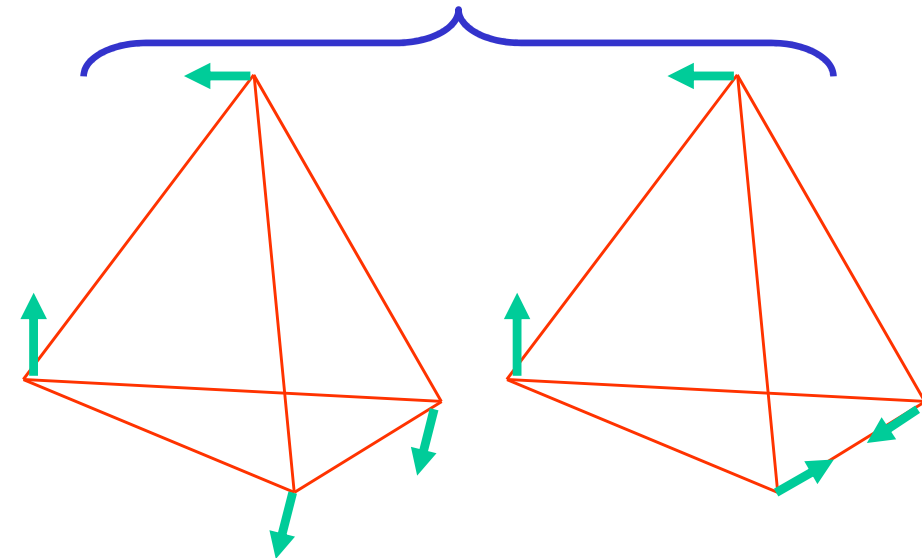
kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching

symetrie E , 2x degenerovaná



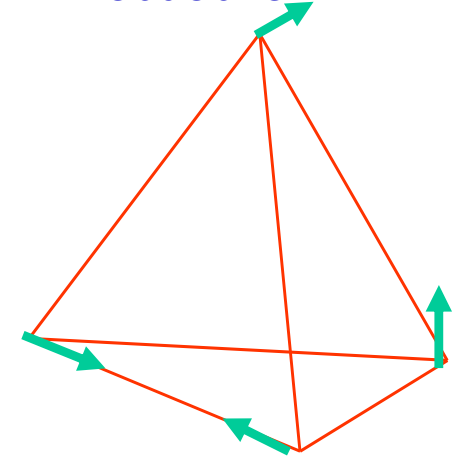
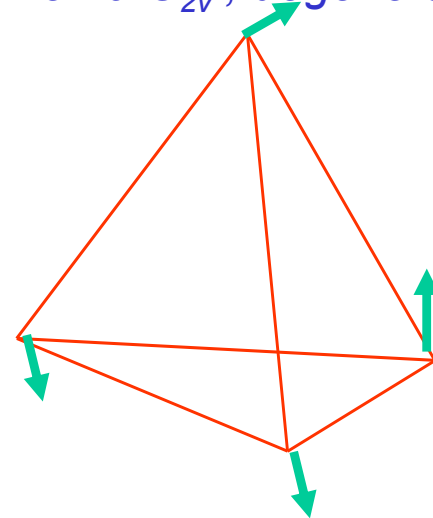
kmit ν_2

nemá C_{2v} , degenerace

kmit ν_4

obdobné

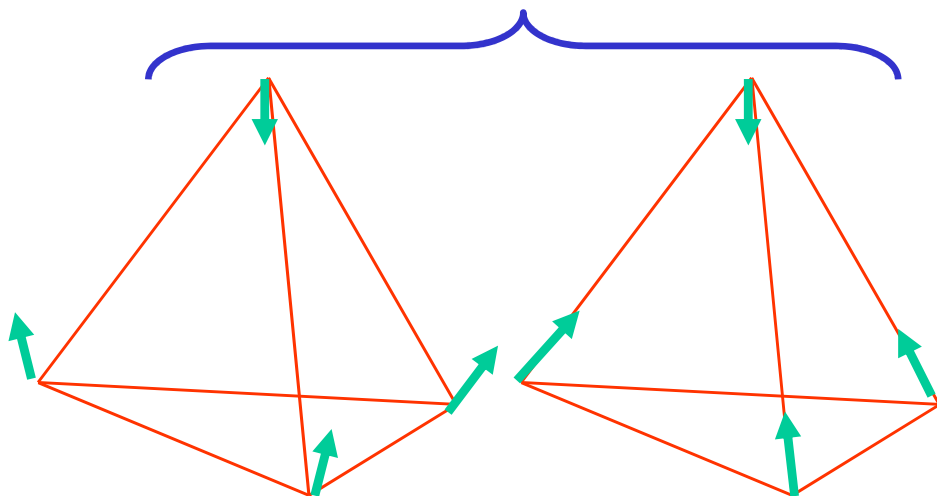
otočení o 120°



Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová

symetrie E , 2x degenerovaná

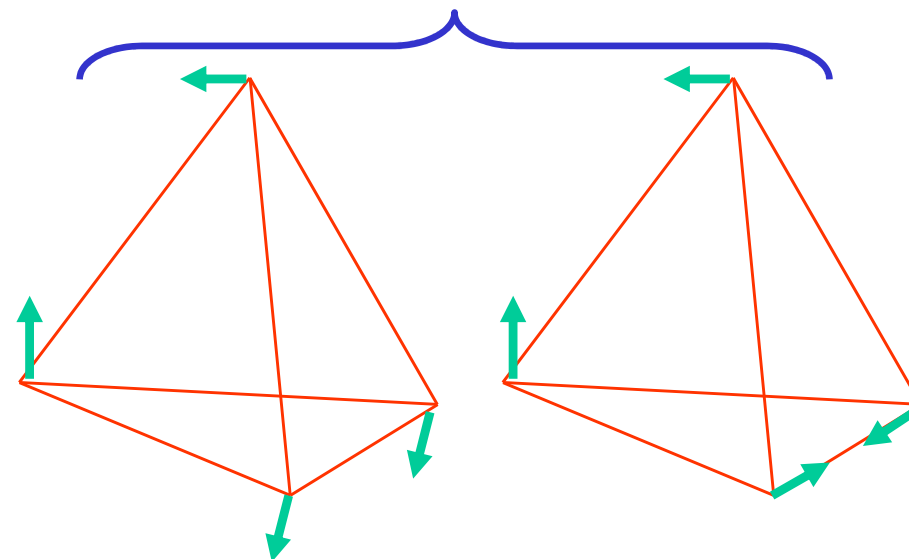


kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching



kmit ν_2

nemá C_{2v} , degenerace

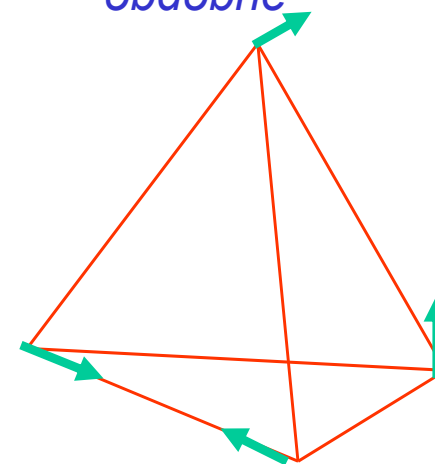
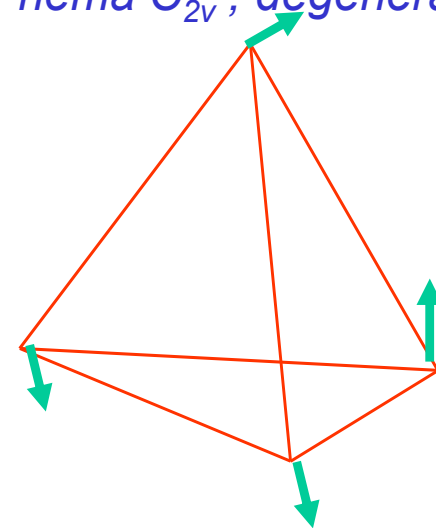
kmit ν_4

obdobné

otočení o 120°

otočení o 240°

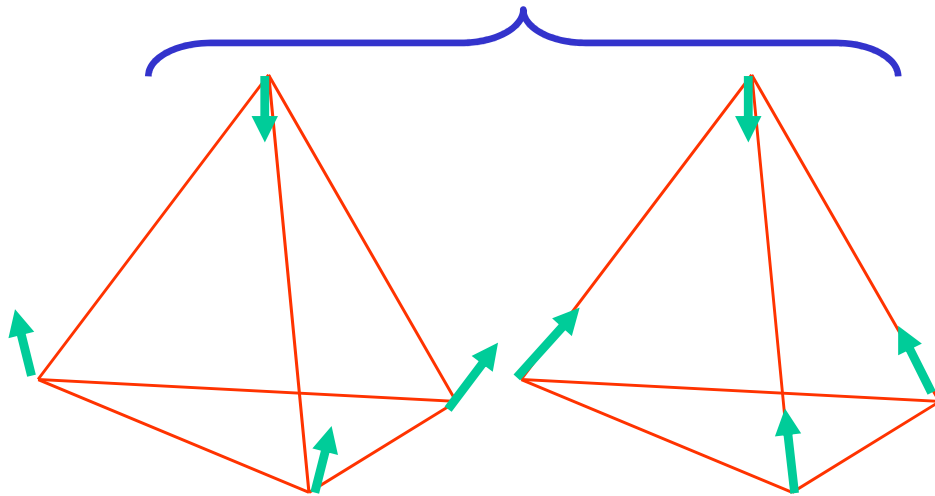
Ize složit z prvních dvou



Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová

symetrie E , 2x degenerovaná

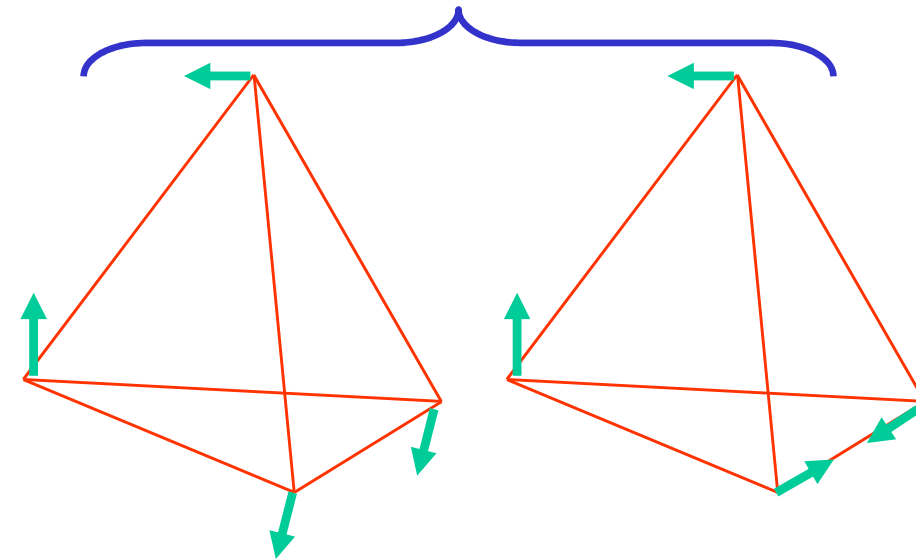


kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching



kmit ν_2

kmit ν_4

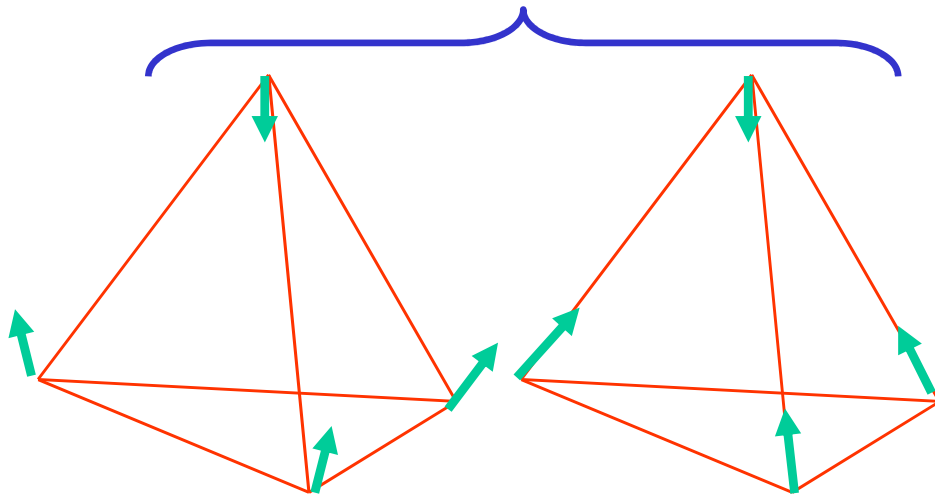
Experimentálně určené kmity

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

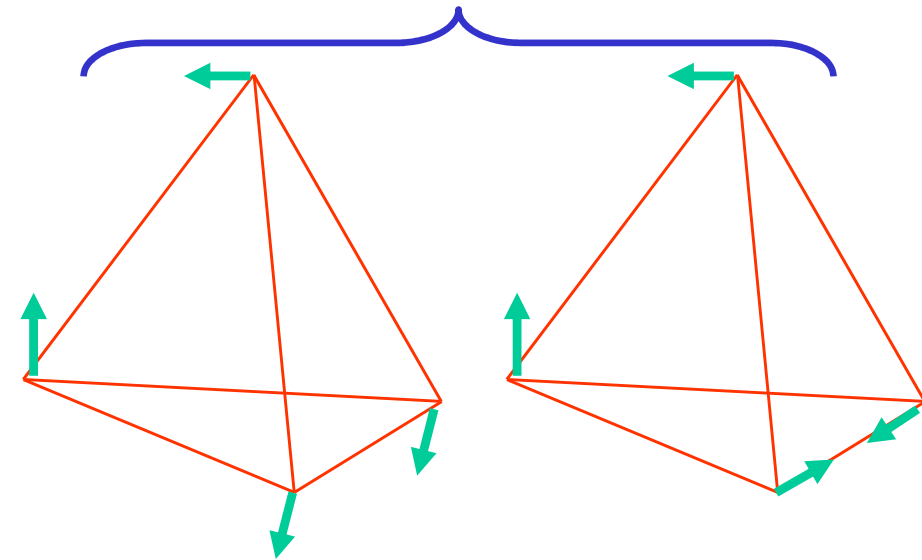


kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching



kmit ν_2

kmit ν_4

Experimentálně určené 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

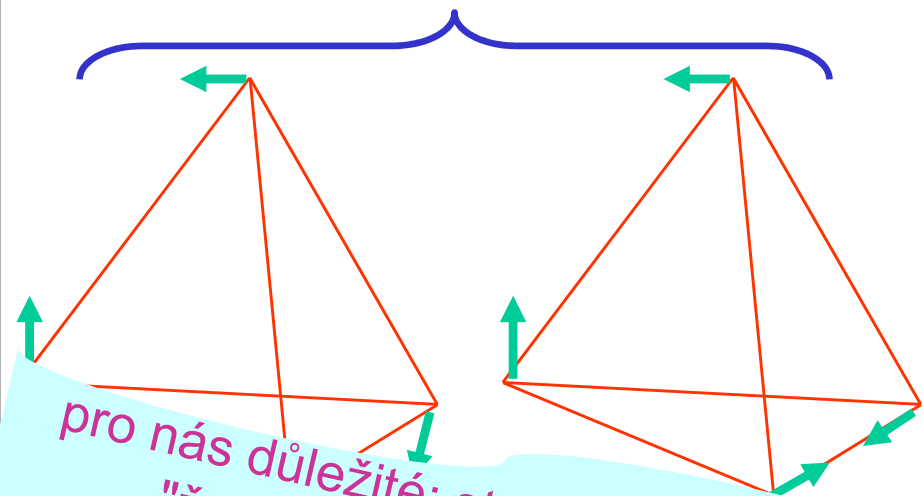
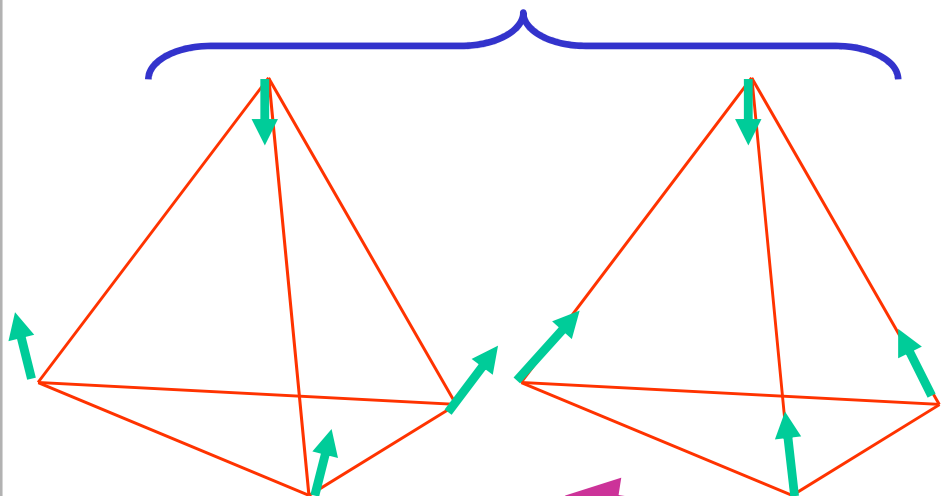
931.58 968.08

3335.9 3337.5

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

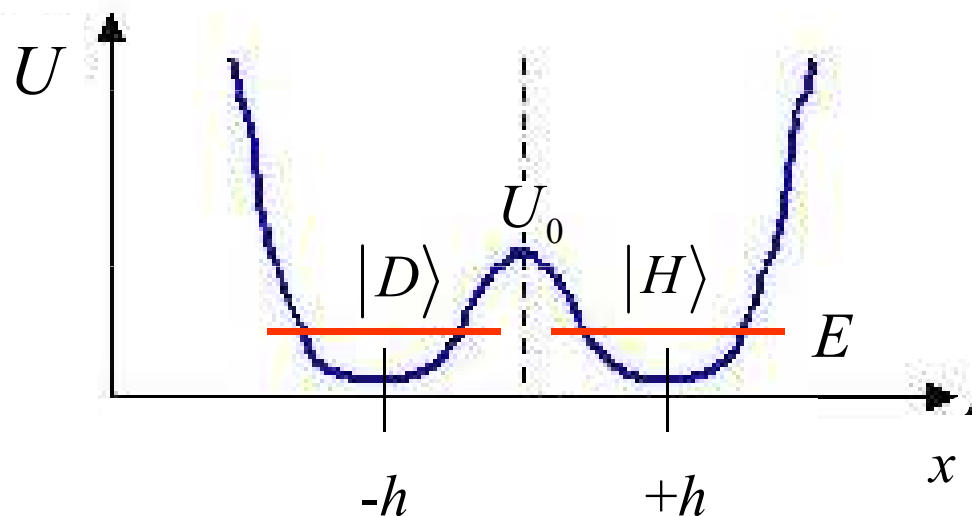
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

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.

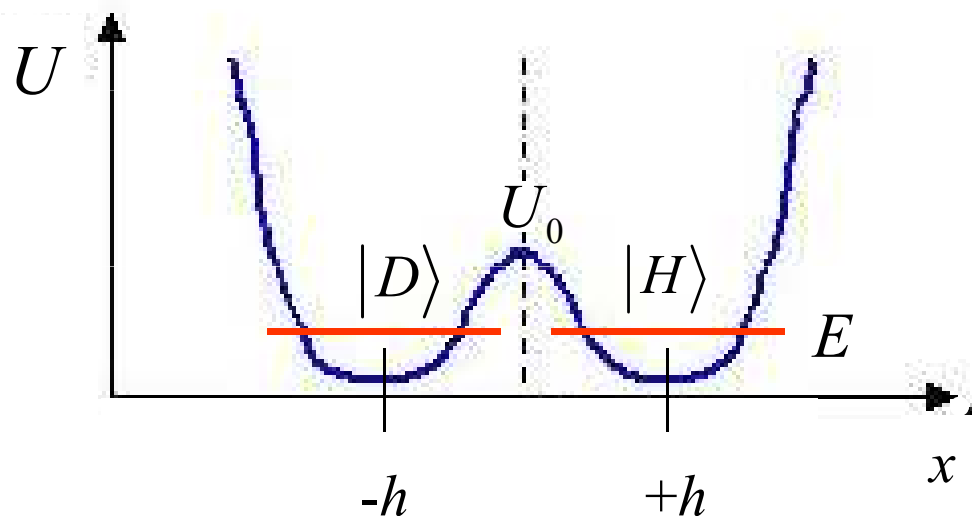
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

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

- 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

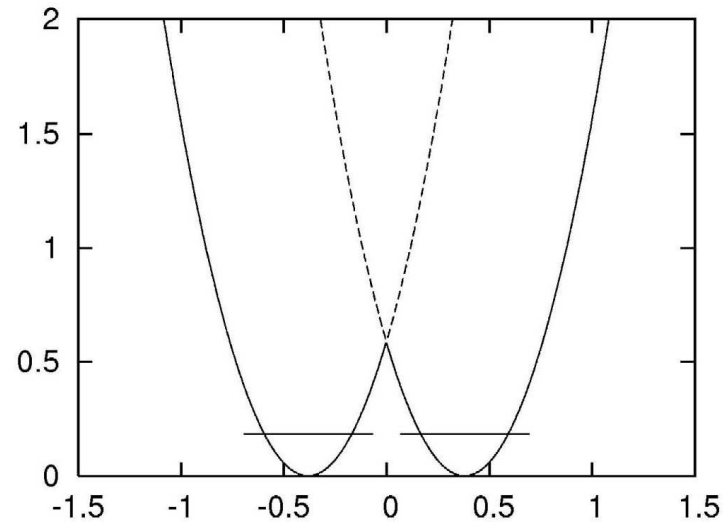
$$U(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 \cdot (|x| - h)^2$$

deštníkový kmit V_1

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

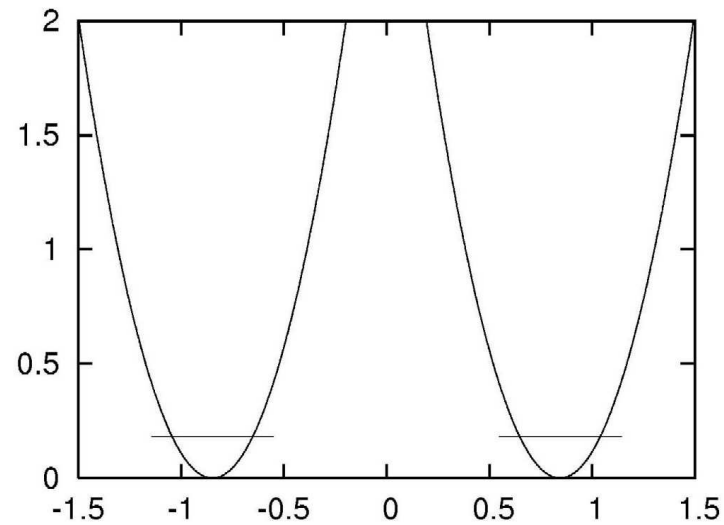
$$V_0 = V(0) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 \cdot h^2$$

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

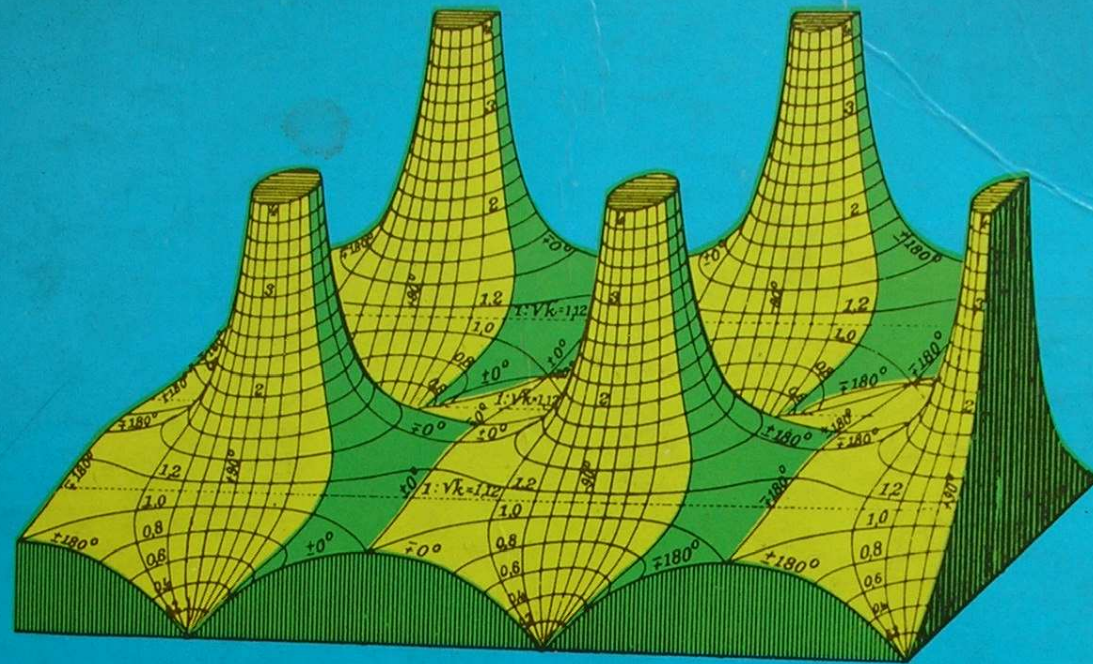
Pro obecnou hodnotu energie je SR pro lineární oscilátor řešena tzv. *funkcemi parabolického cylindru*

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

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 .

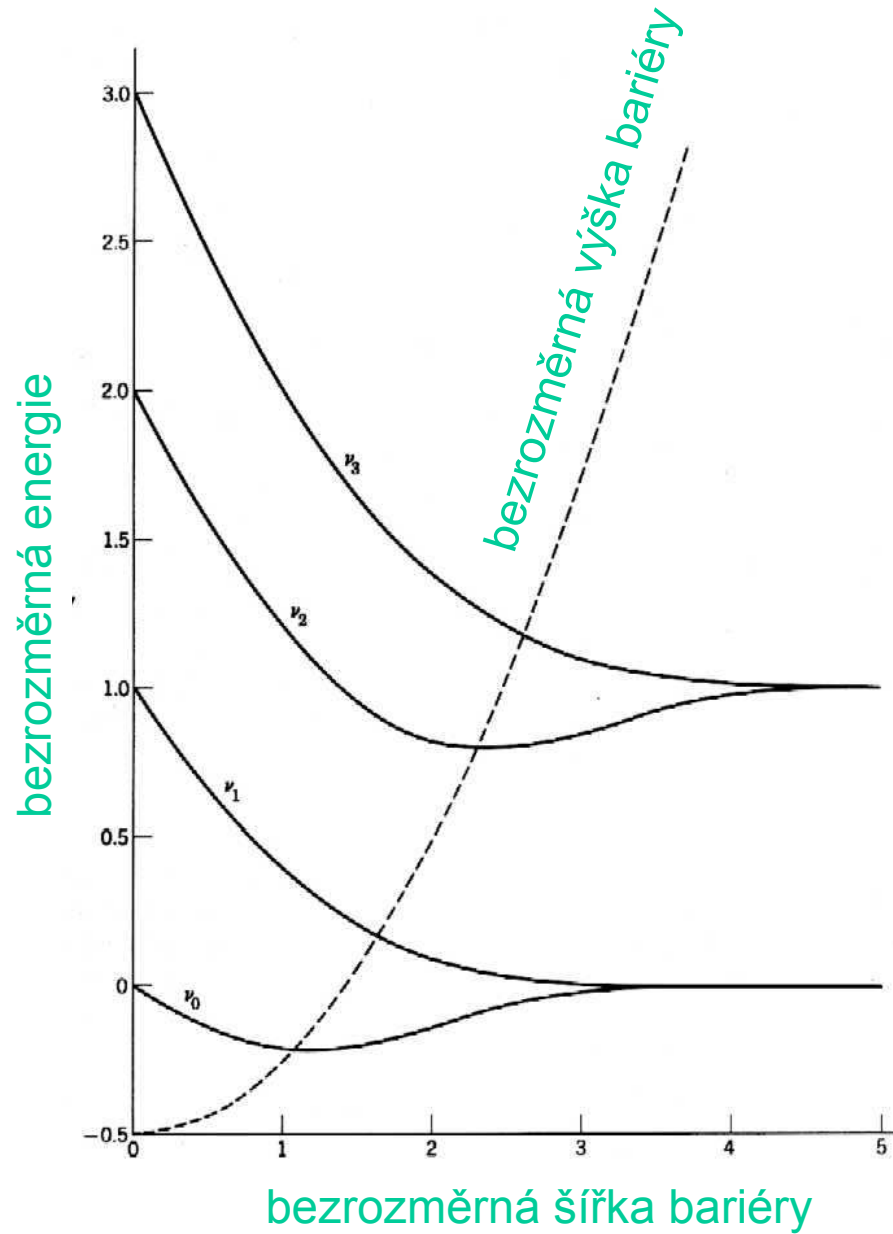
- Sešití při $x = 0$

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

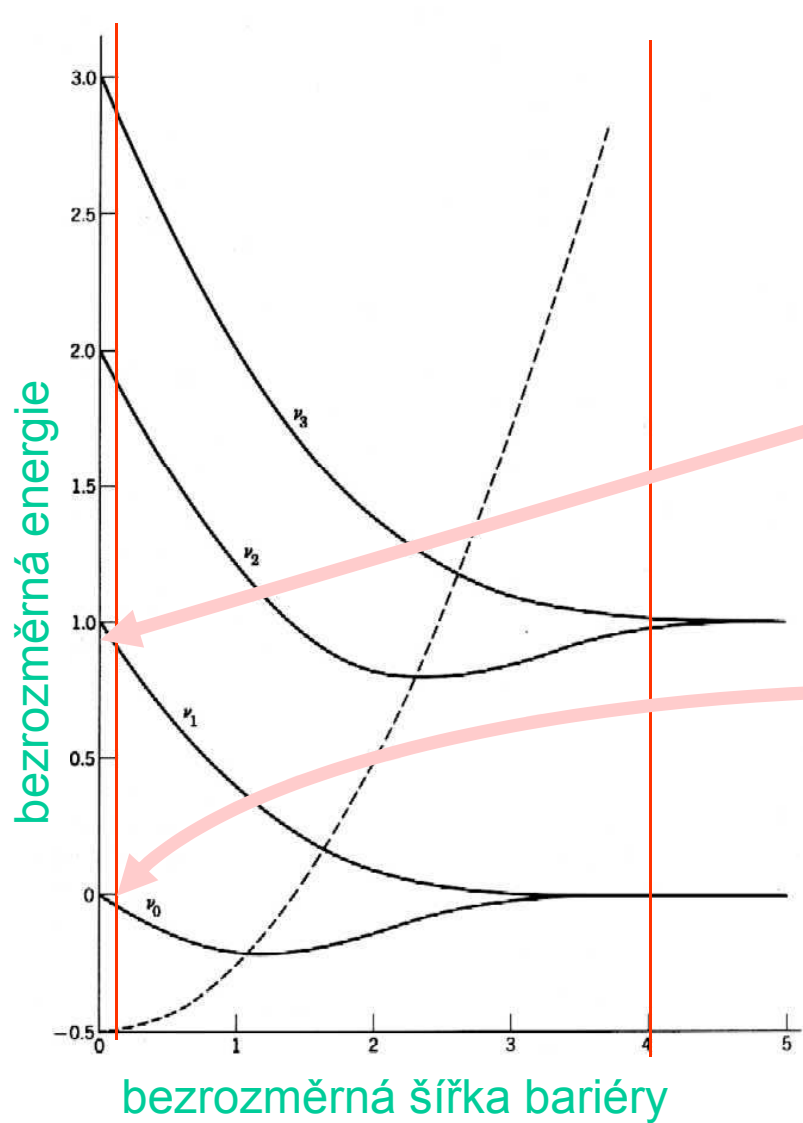
$$\psi_-(\xi < 0) = D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(-\xi + \eta), \quad \psi_+(\xi > 0) = \pm D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(+\xi - \eta),$$

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

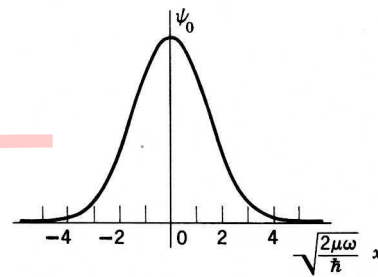
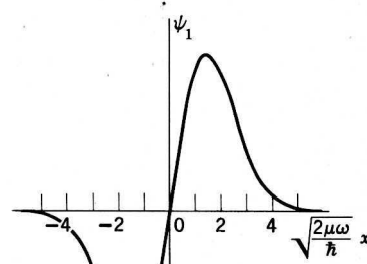
Hladiiny energie v závislosti na h



Vlnové funkce v závislosti na h

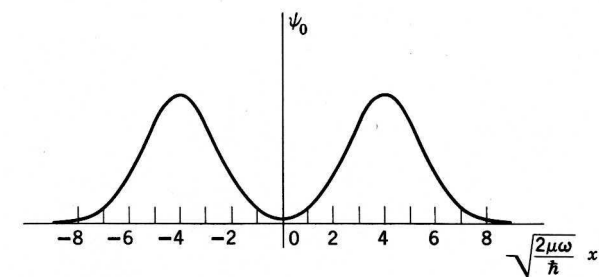
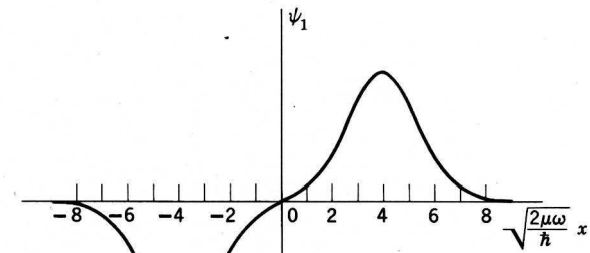


$\eta = 0$



I. $a = 0$

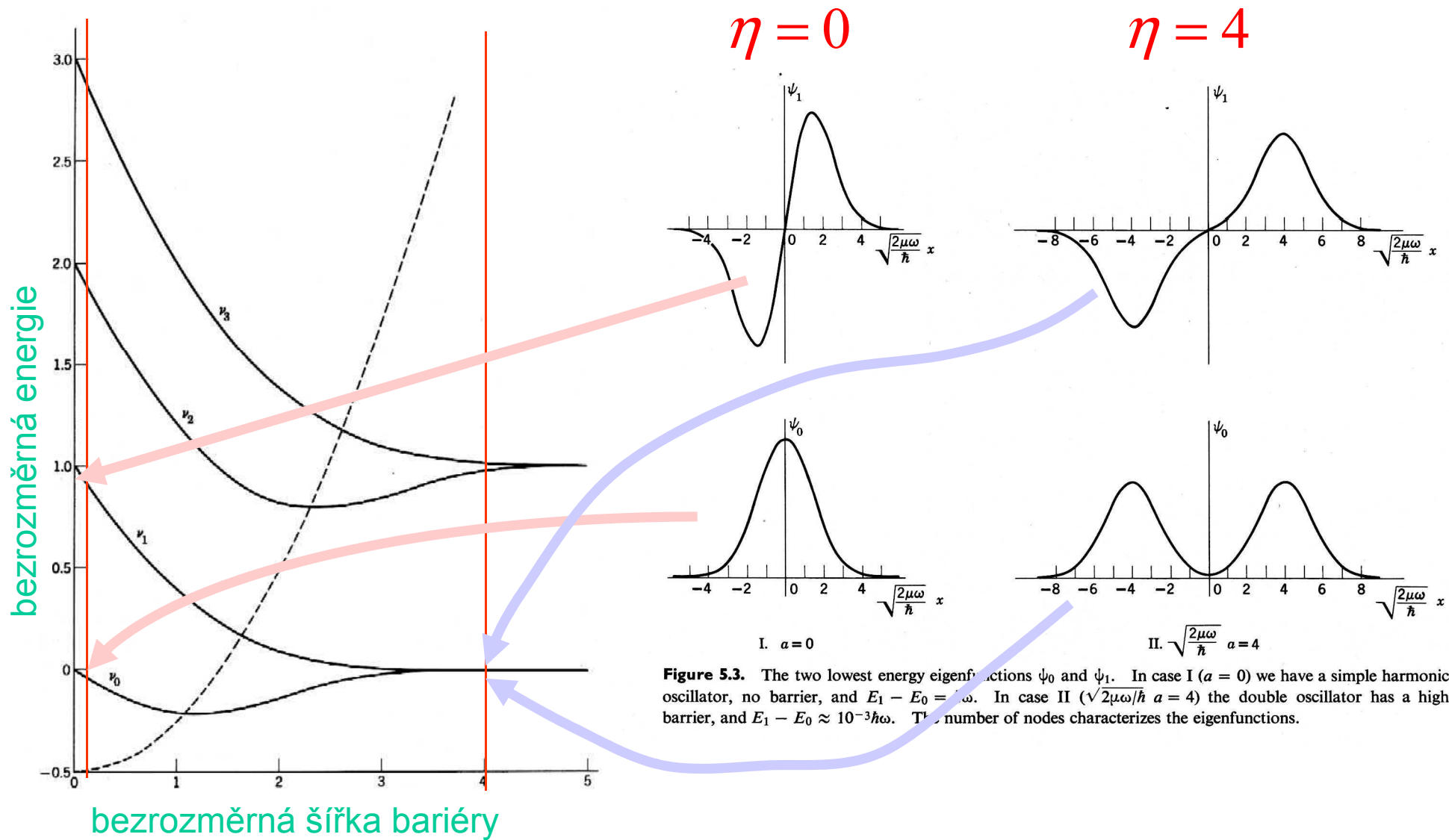
$\eta = 4$



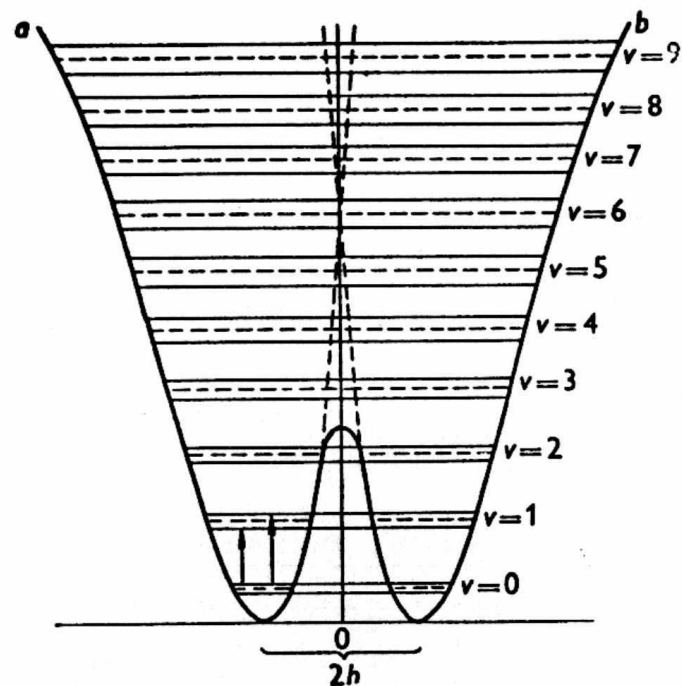
II. $\sqrt{\frac{2\mu\omega}{\hbar}} a = 4$

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



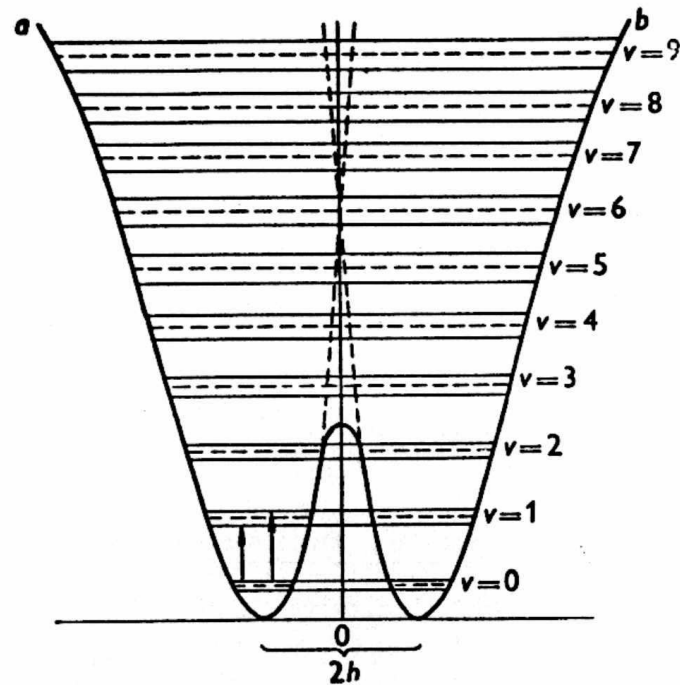
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

- anharmonicitu pro vysoké energie
- 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

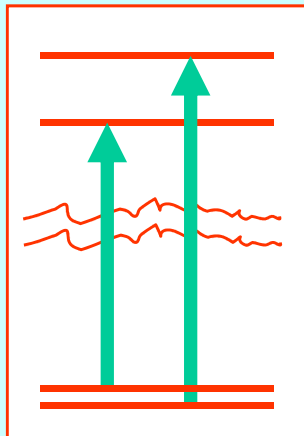
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

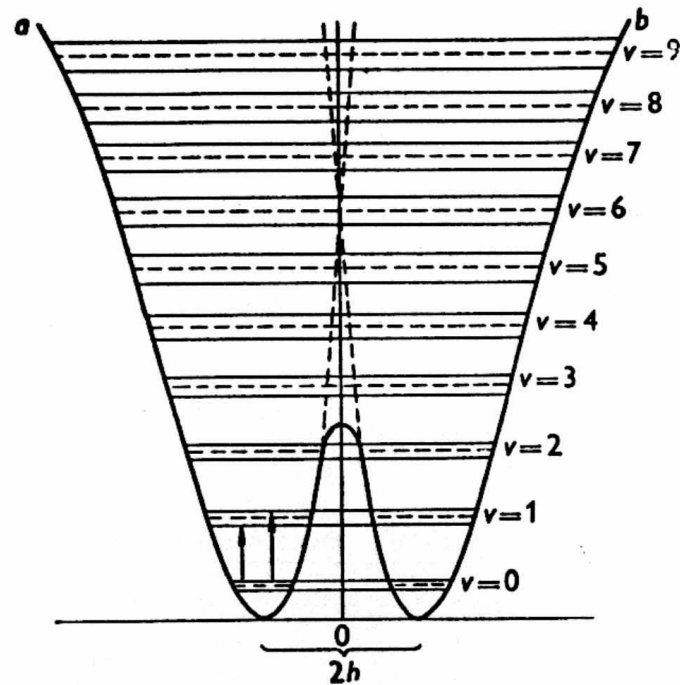
- anharmonicitu pro vysoké energie
- asymetrie jámy pro nízké energie
- snížení bariery proti prostému průsečíku
- dva režimy: nad bariérou a pod bariérou (naše)
- degenerované hladiny se rozštěpí
- málo pro základní stav, více pro excitované stavy
- jeden stav je vždy sudý, jeden lichý
- pro optické 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}

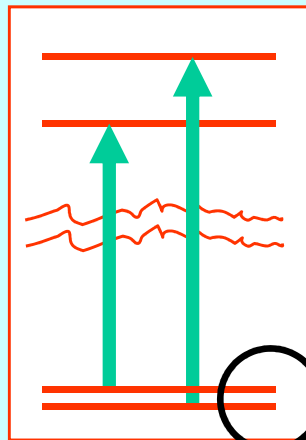
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



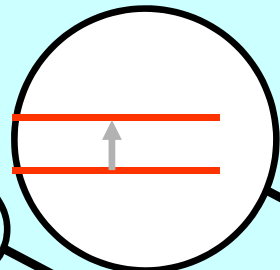
HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

- 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 AMONIAKU

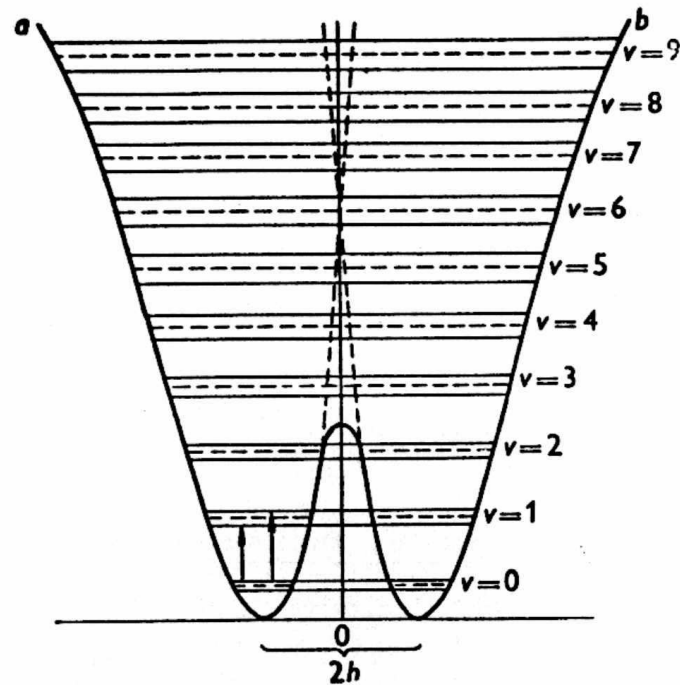


IR přechody, dublet pochází od rozštěpení horní hladiny zhruba 36 inverzních centimetrů kolem 950 cm^{-1}



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

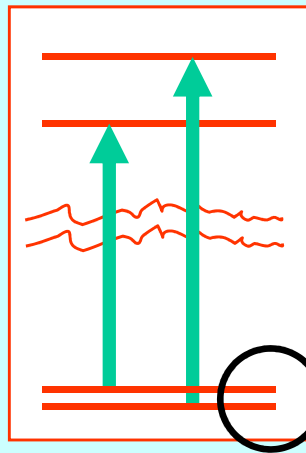
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



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.

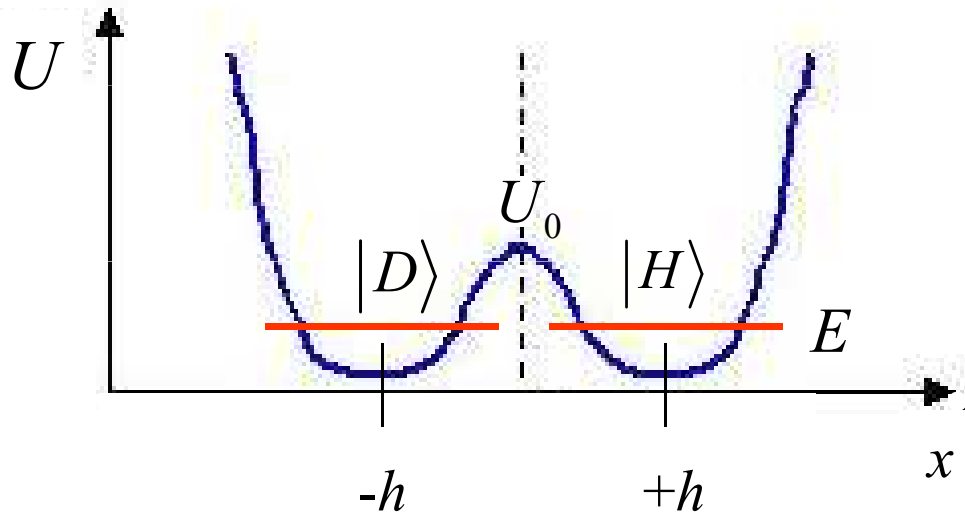
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

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 bariéru

- 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

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

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

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

System 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

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

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

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

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

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

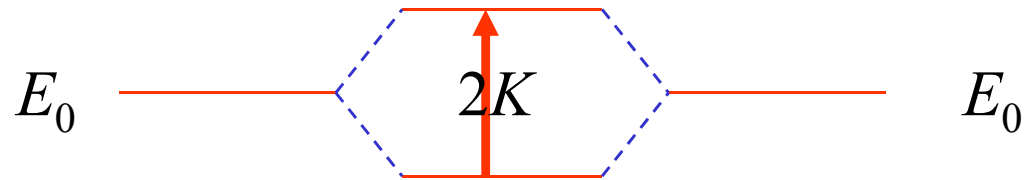
$$c_S(0) = 2^{-\frac{1}{2}}, \quad c_A(0) = 2^{-\frac{1}{2}}$$

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

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

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

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



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

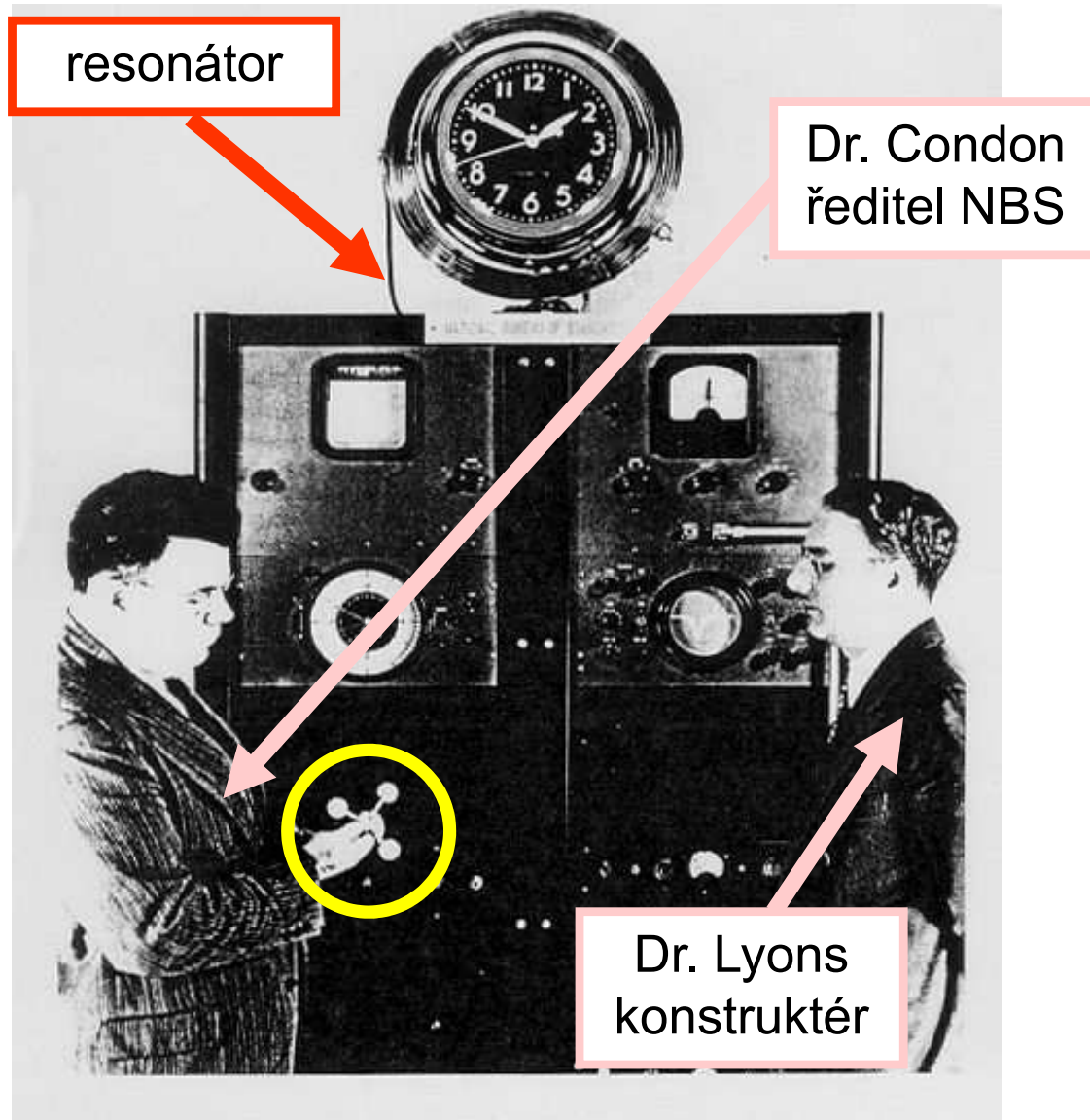


Figure 1: The World's first atomic clock, the ammonia absorption cell atomic clock at the National Bureau of Standards (now the National Institute of Standards and Technology) first operated in August 1948. Dr. Harold Lyons, inventor, is at the right; Dr. Edward U. Condon, Director of NBS, is at the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

Trochu divná historie

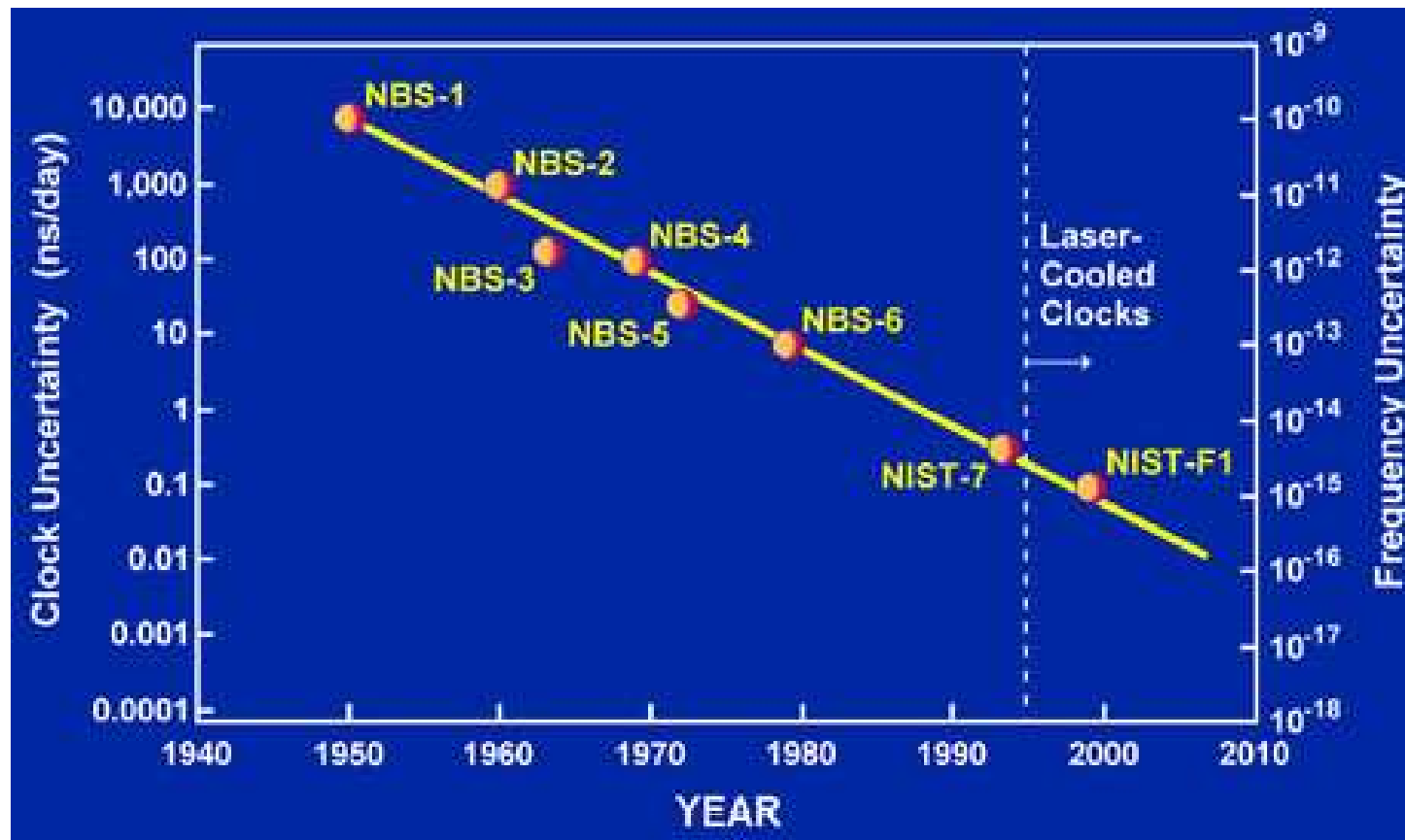
Stabilisace parami amoniaku byla známa pro klystrony už za války a možná i dřív.

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

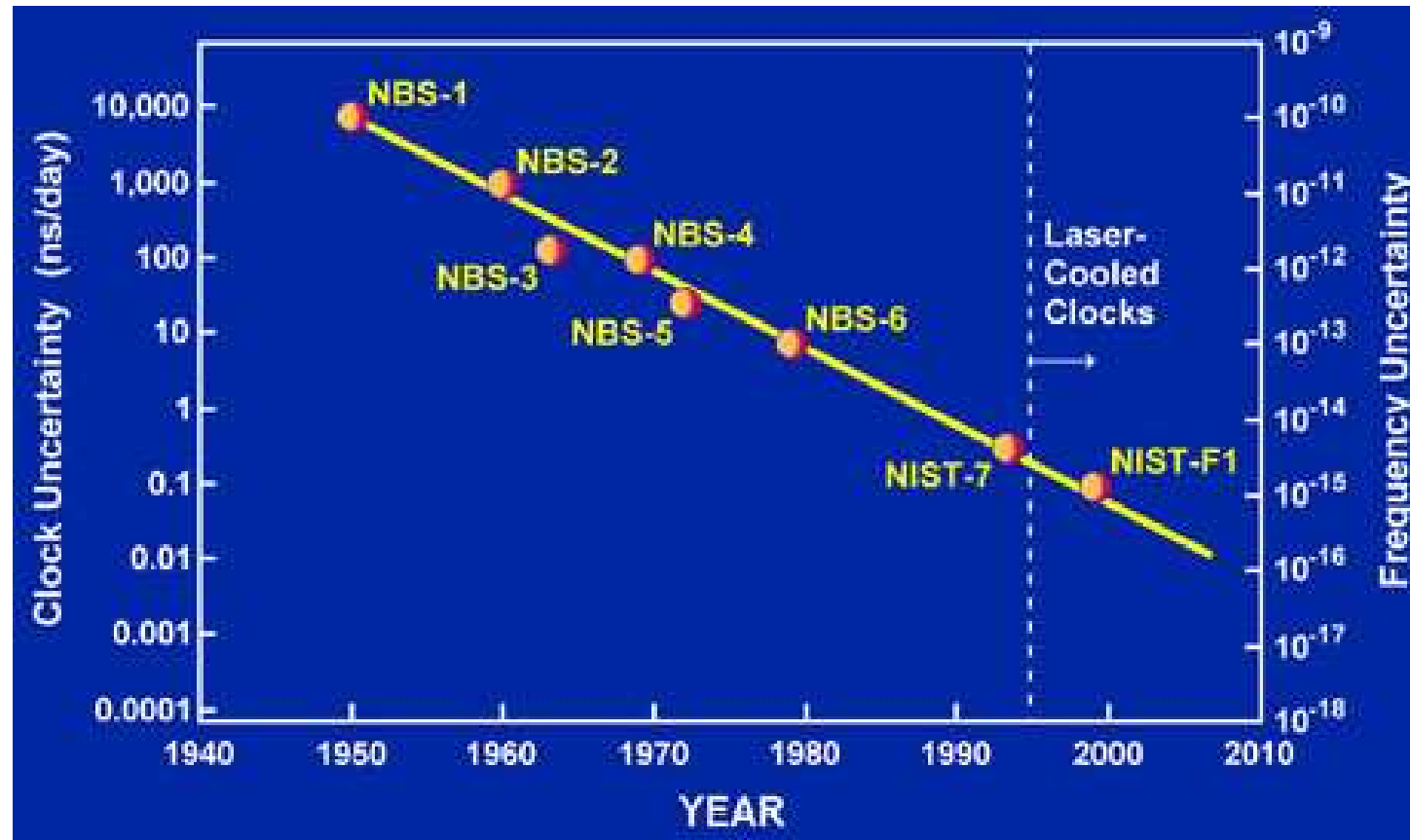
NBS (nyní NIST) se rozhodl pro rychlou akci a použít amoniaku k řízení křemenných hodin, ač se vědělo, že perspektivní jsou spíš elektronové přechody v parách alkalických kovů.

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

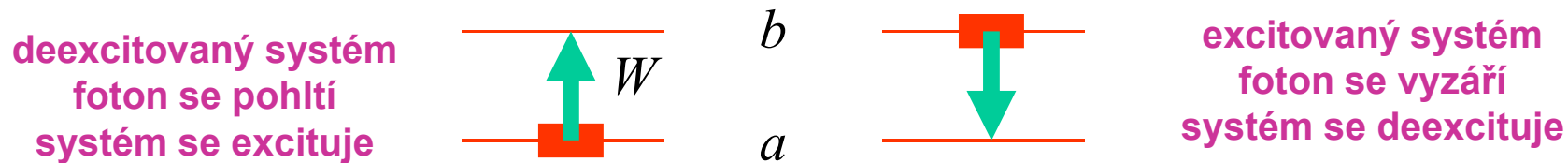
Laboratoire Primaire du Temps et des Frequences (LPTF)

Objev maseru

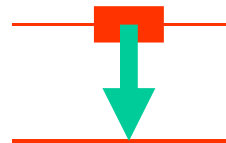
První maser

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.

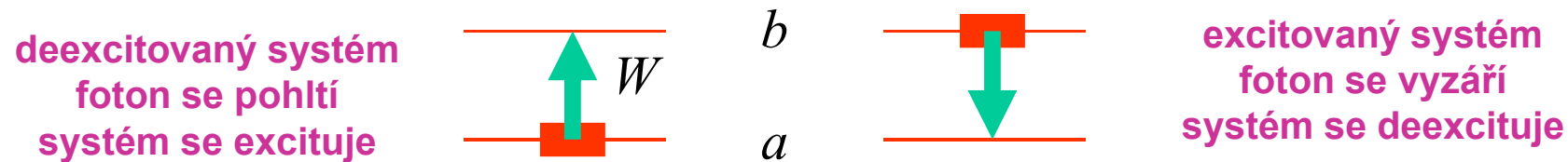
Tomu odpovídá "přirozená šířka linie".

Fyzikální příčina: vše pronikající
elektromagnetické vakuum
a jeho kvantové fluktuační

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

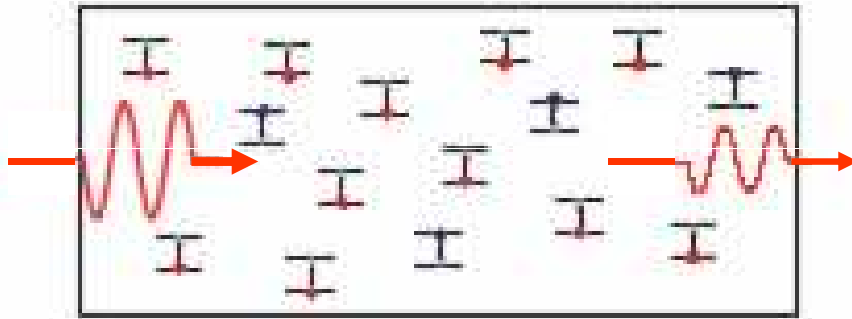
První maser

PREHISTORIE

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

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

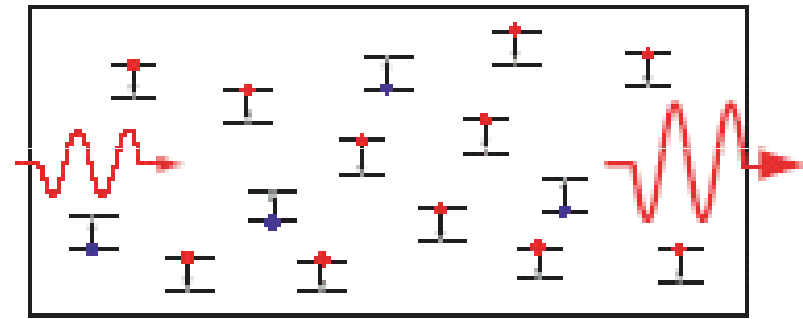
ROVNOVÁŽNÝ STAV: ZESLABENÍ



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

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

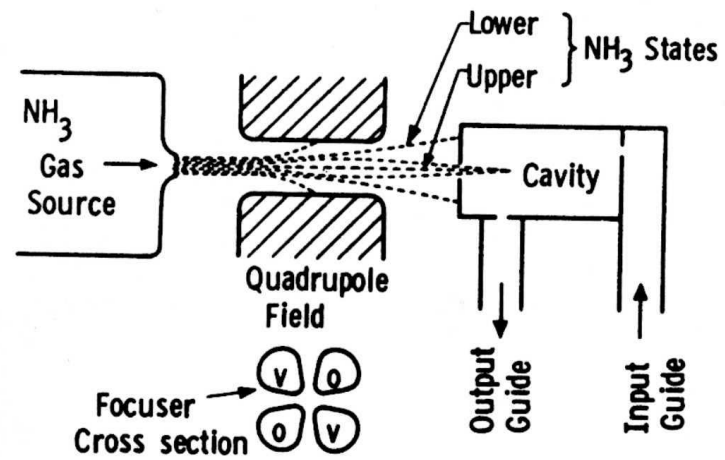


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

Čpavkový maser

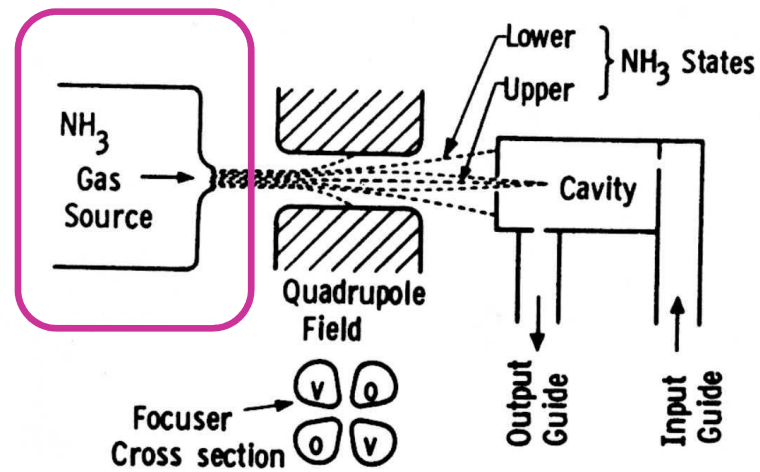


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

ZDROJ

dával směs
excitovaných a
deexcitovaných
molekul, zhruba se
stejnou vahou

Čpavkový maser

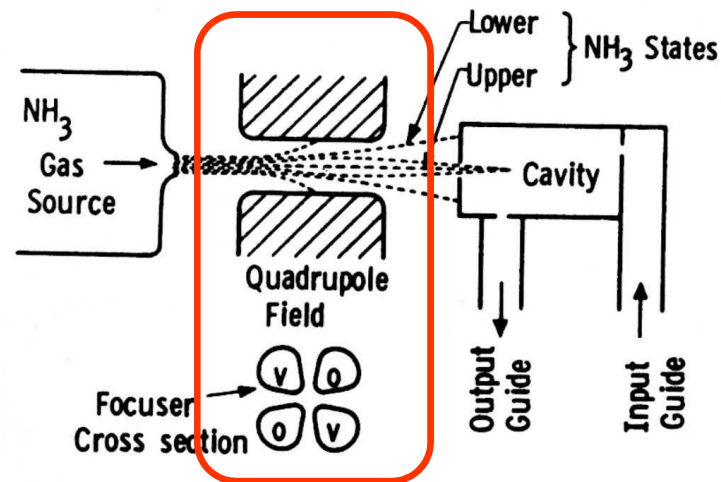


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupole field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

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

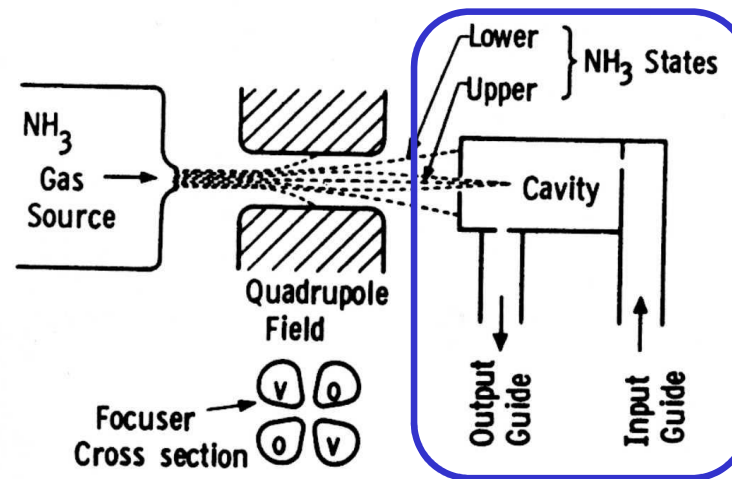


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupole field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

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

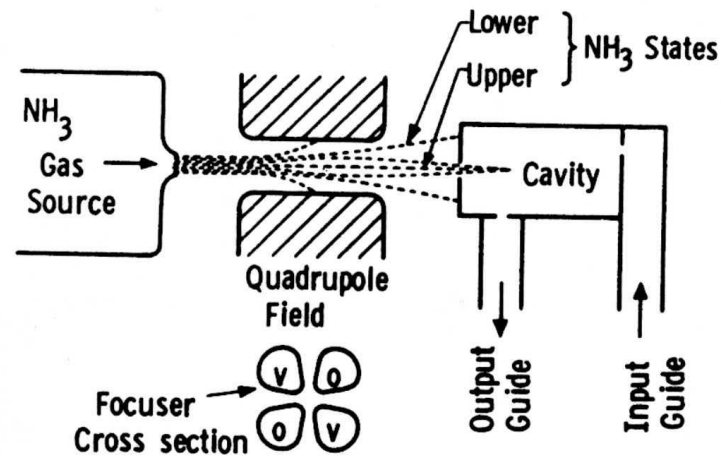


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

ZDROJ

dával směs excitovaných a deexcitovaných molekul, zhruba se stejnou vahou

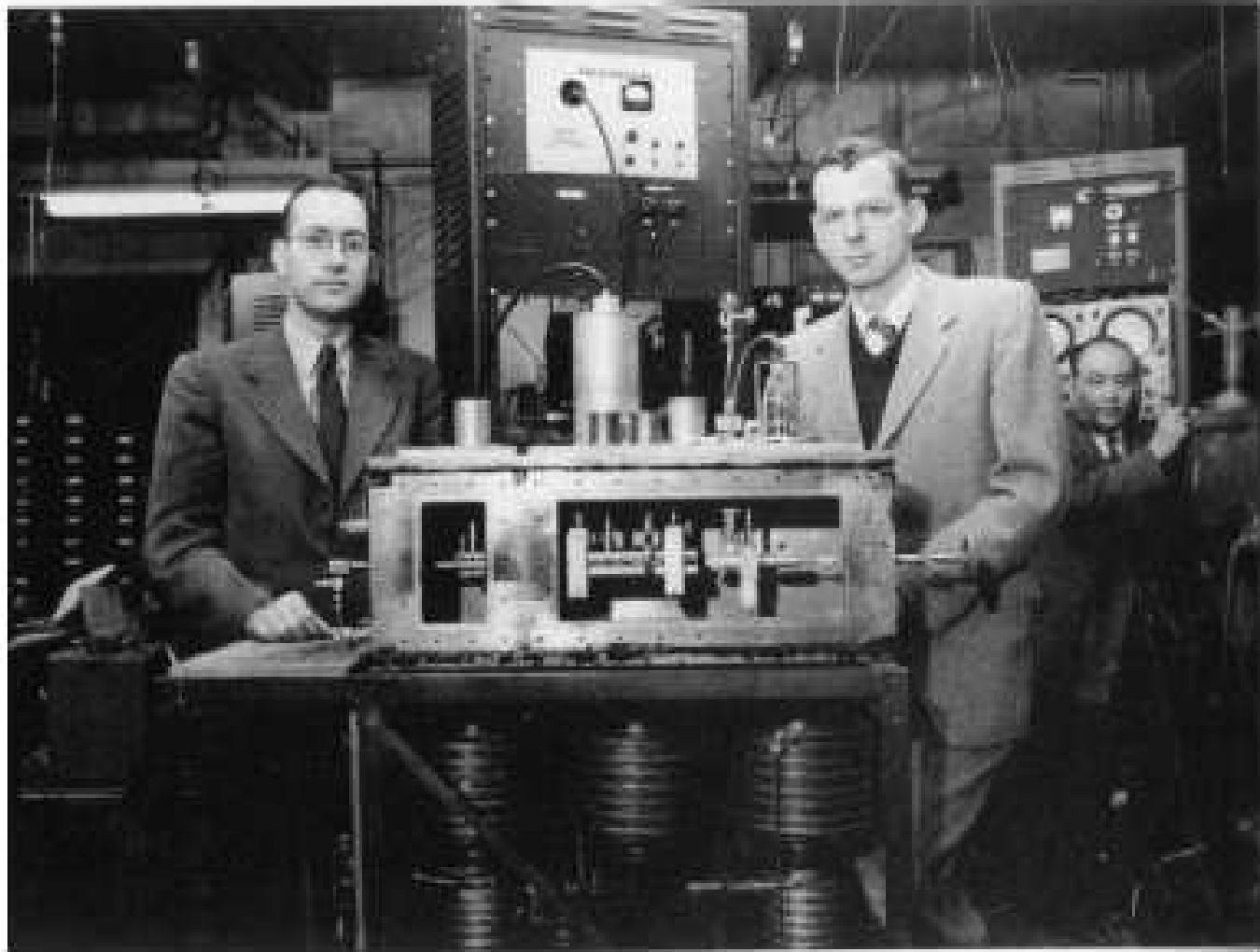
SEPARÁTOR

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

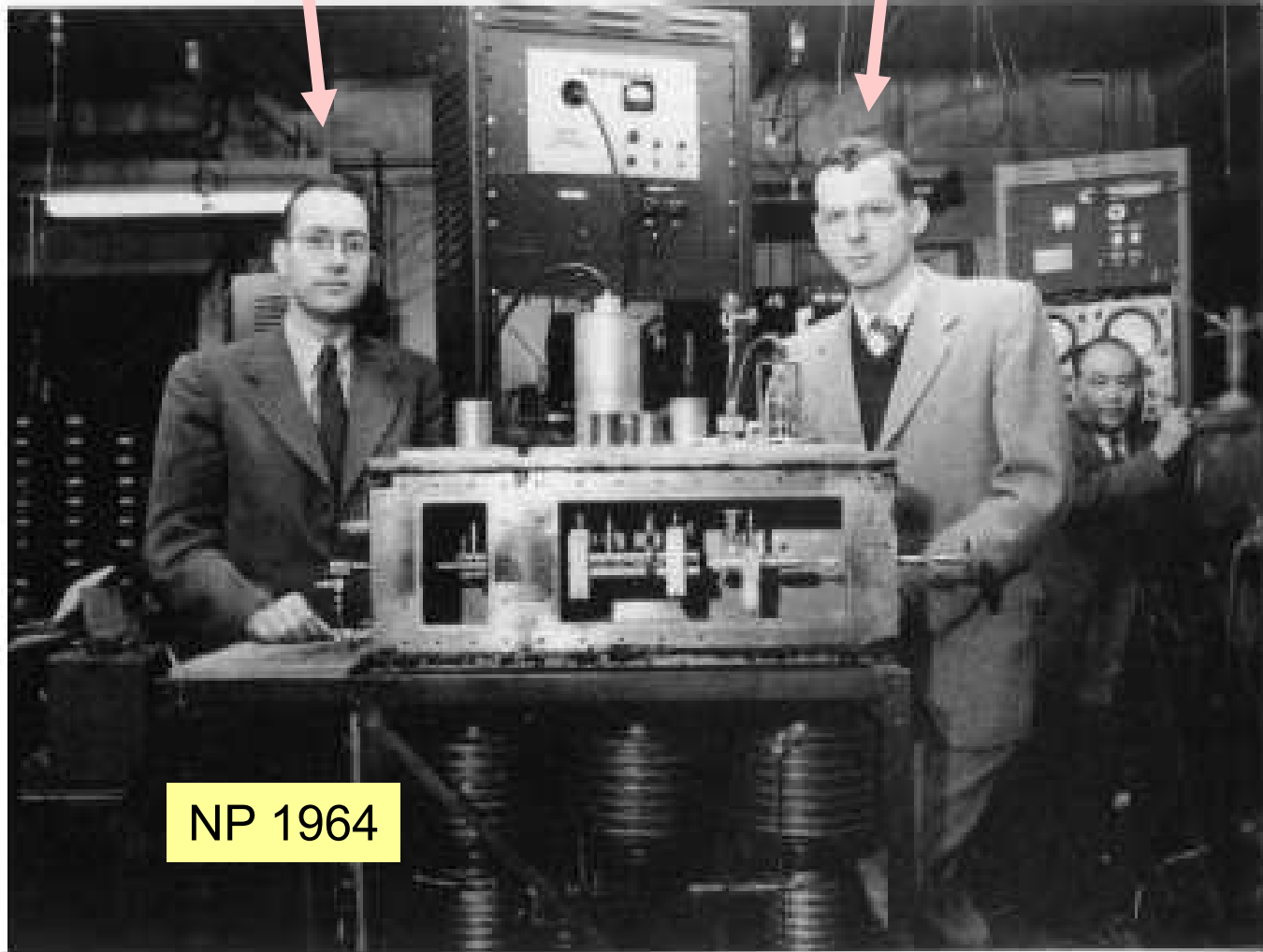
Townes a Gordon se svým maserem



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

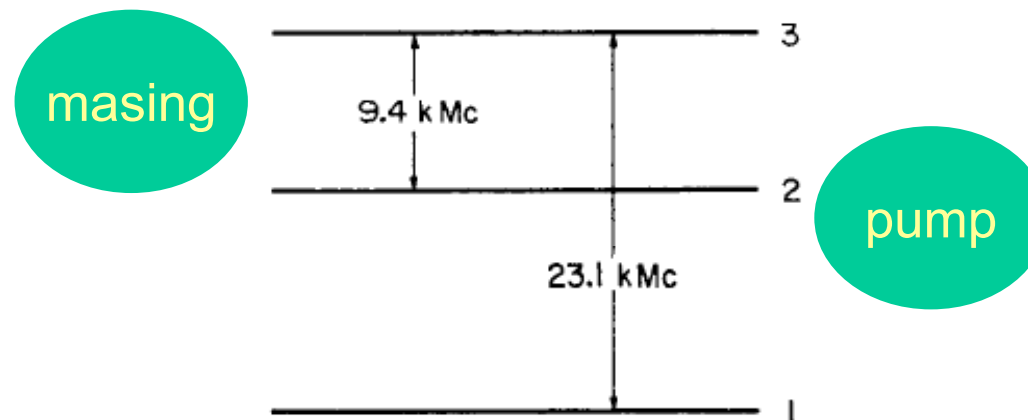


Fig. 2. Energy levels of Cr³⁺ in ruby with a particular crystalline orientation in a magnetic field of 3900 oersteds. For a three-level maser, 23.1 kMc ($23.1 \cdot 10^3$ Mc) is the frequency of the pumping field and 9.4 kMc is the frequency of amplification or oscillation.

a odtud pokračuje další vývoj, zejména směrem k laserům

The end