

F4110
Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2011 - 2012

XI.
Inverzní linie čpavku: Sláva a pád

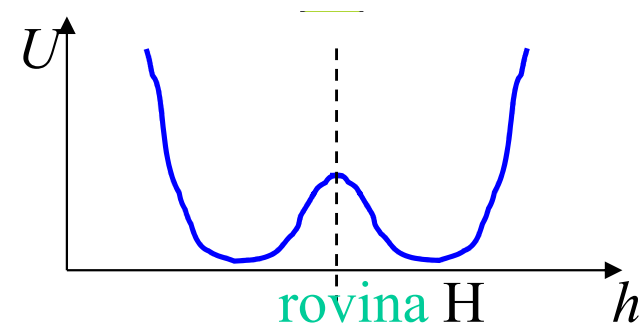
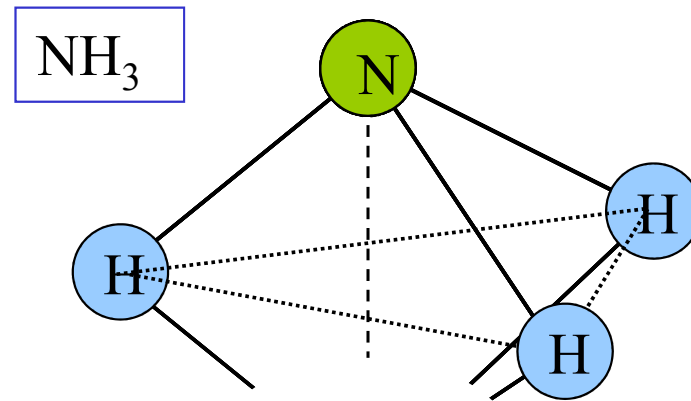
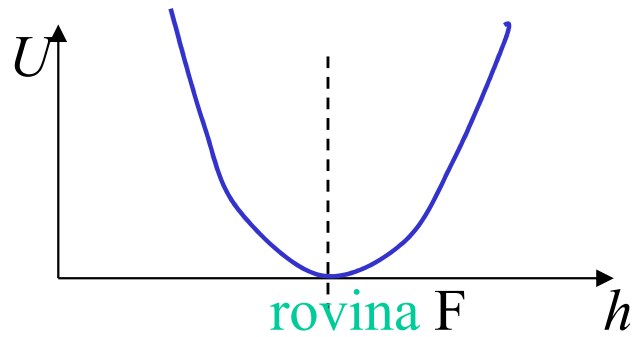
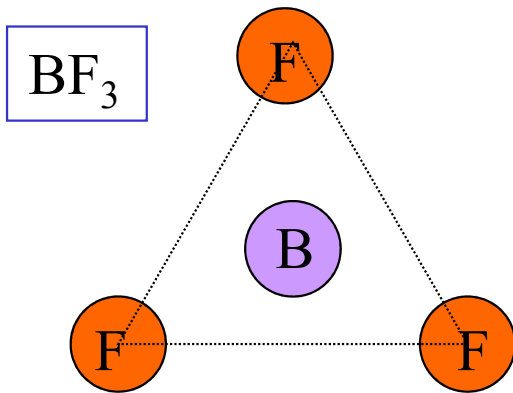
KOTLÁŘSKÁ 7. KVĚTNA 2012

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

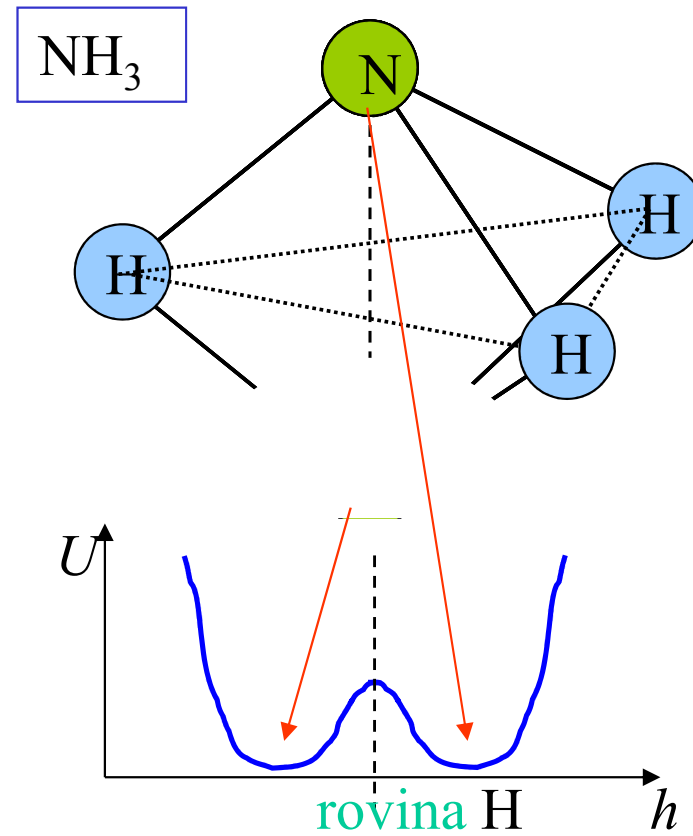
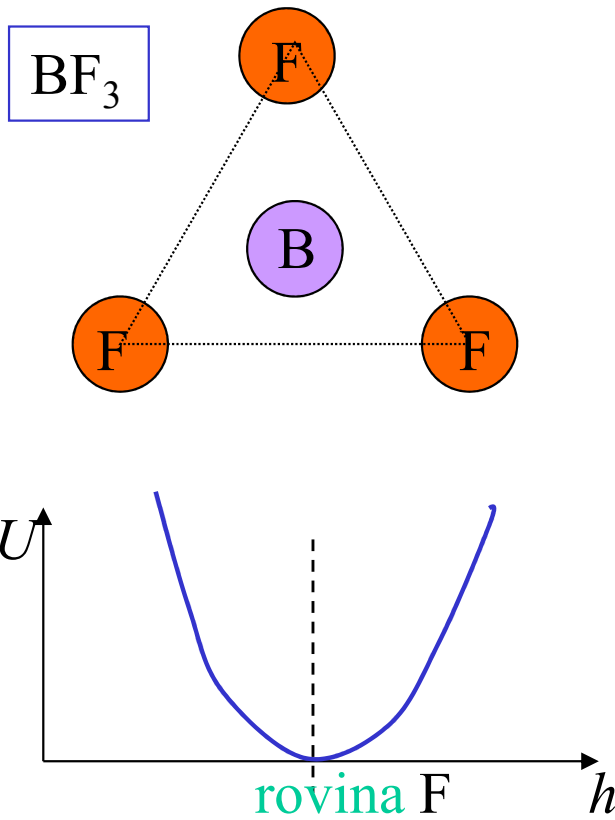
Pyramidální molekula:
případ spontánního narušení symetrie

Rovnovážná struktura molekul AB_3



U adiabatická potenciální energie

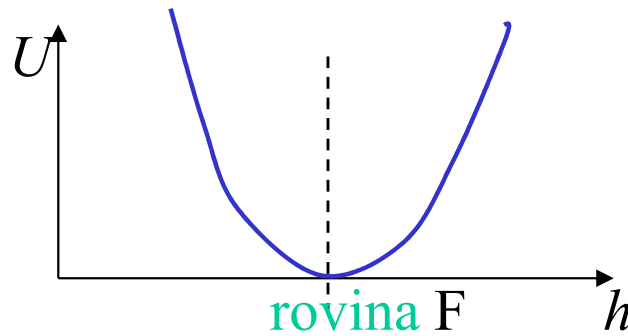
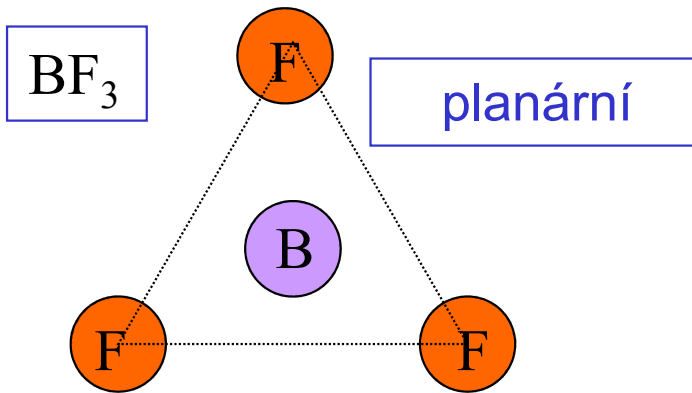
Rovnovážná struktura molekul AB_3



U adiabatická potenciální energie

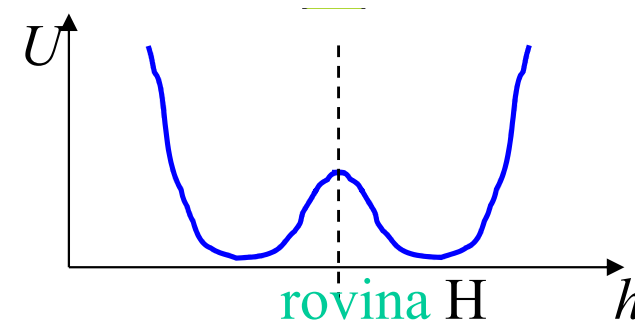
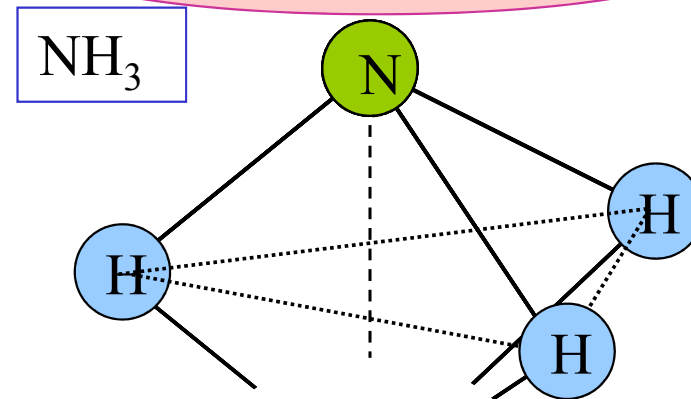
PLANÁRNÍ STRUKTURA

STABILNÍ



stabilní rovnováha
nedegenerovaný
základní stav

NESTABILNÍ

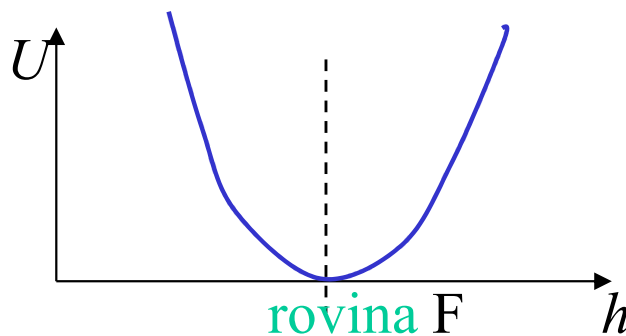
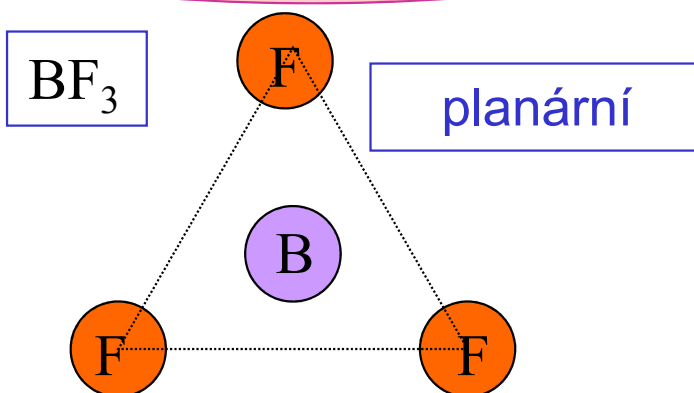


metastabilní rovnováha
degenerovaný
základní stav

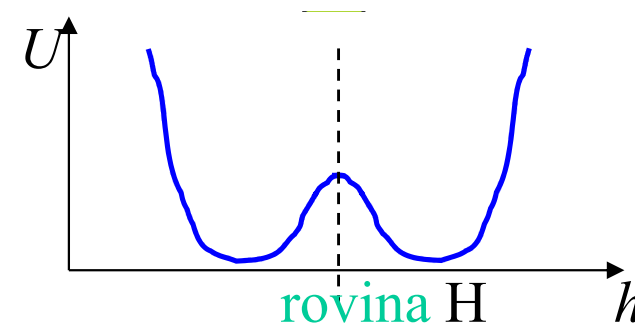
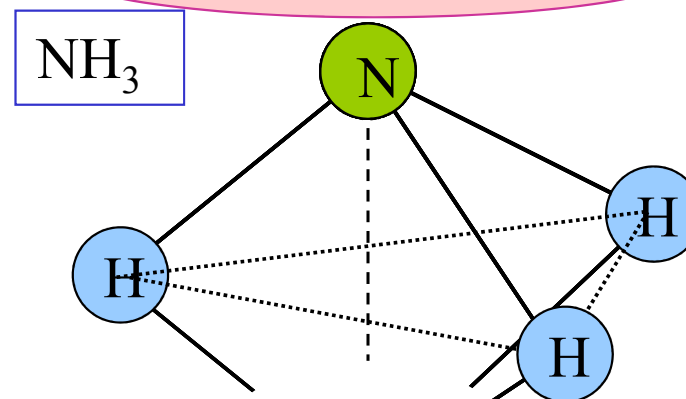
U adiabatická potenciální energie

PLANÁRNÍ STRUKTURA

STABILNÍ



NESTABILNÍ



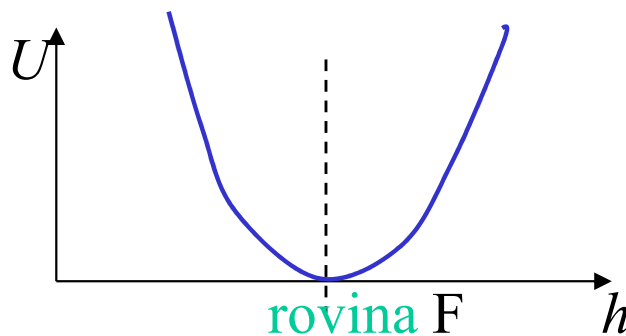
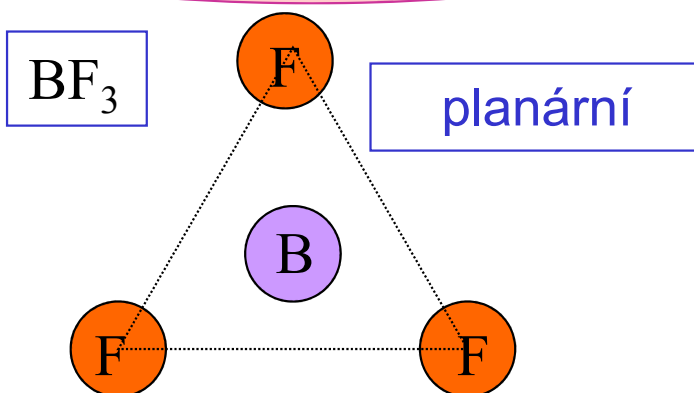
PŘÍKLAD SPONTÁNNÍHO NARUŠENÍ SYMETRIE

Dvě rovnocenné polohy atomu dusíku oddělené barierou
atomová žabka

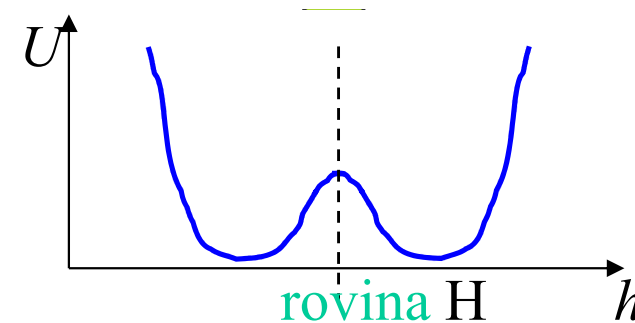
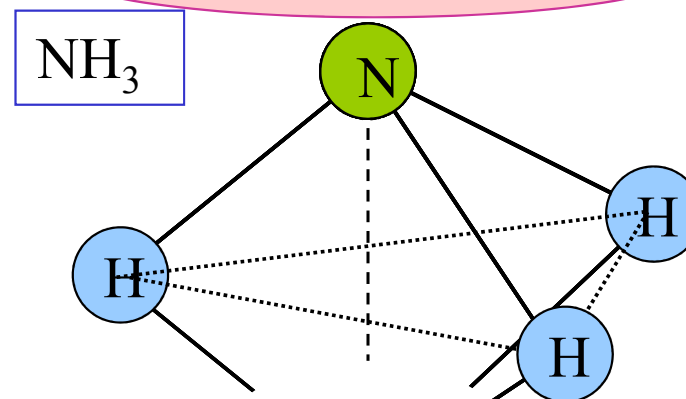
- # Každý z rovnovážných (základních) stavů má symetrii nižší než $U(h)$
- # Soubor všech (... zde obou) rovnovážných stavů má úplnou symetrii

PLANÁRNÍ STRUKTURA

STABILNÍ



NESTABILNÍ



PŘÍKLAD SPONTÁNNÍHO NARUŠENÍ SYMETRIE

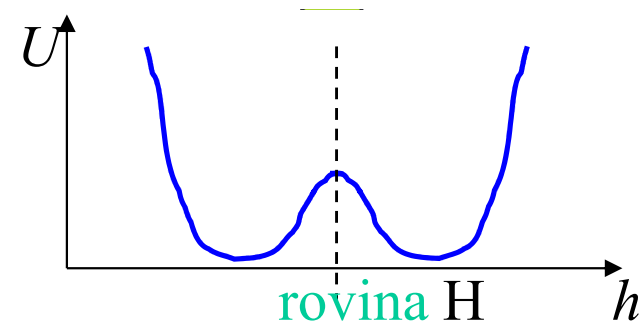
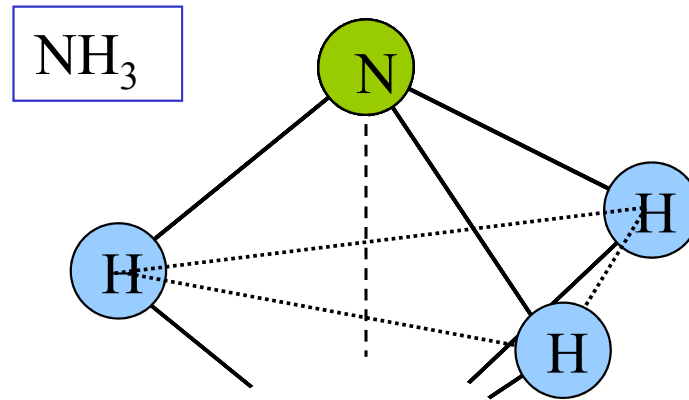
Dvě rovnocenné polohy atomu dusíku oddělené bariérou
atomová žabka

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.**

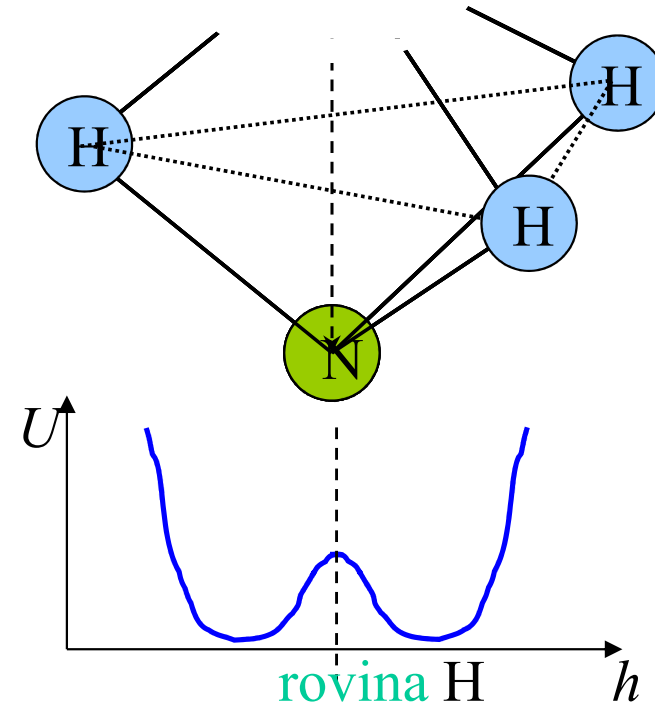


cká potenciální energie

Rovnovážná struktura molekul AB_3

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

NH_3



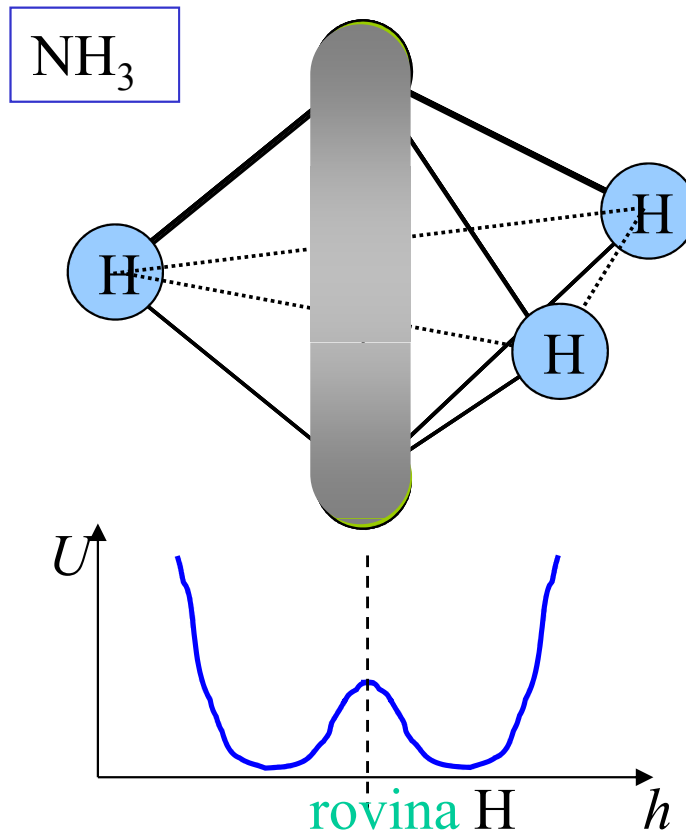
cká potenciální energie

Rovnovážná struktura molekul AB_3

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

U amoniaku navíc:

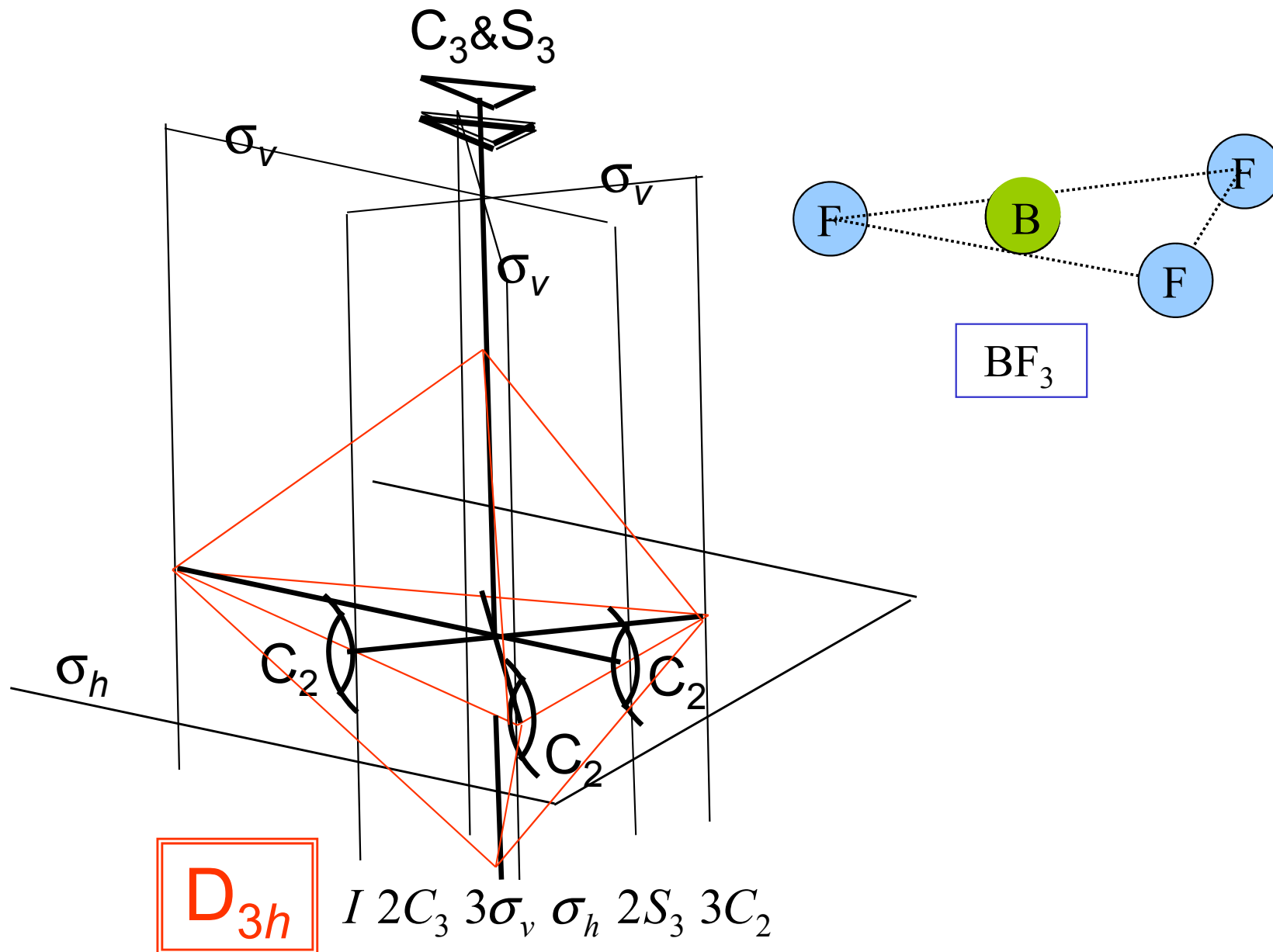
**Bariera je kvantová a
dovoluje
tunelování
mezi oběma stavy. Ty
jsou nestacionární**



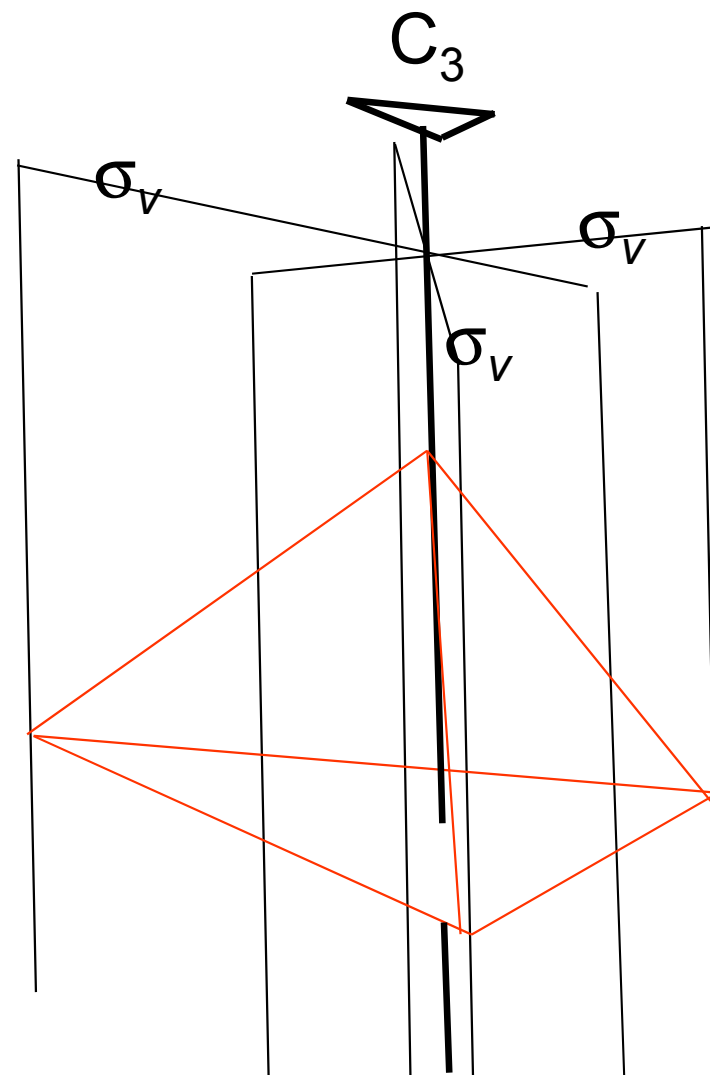
cká potenciální energie

Od planární k pyramidální molekule:
snížení bodové symetrie

BF_3 : grupa symetrie bipyramidy, řád 12

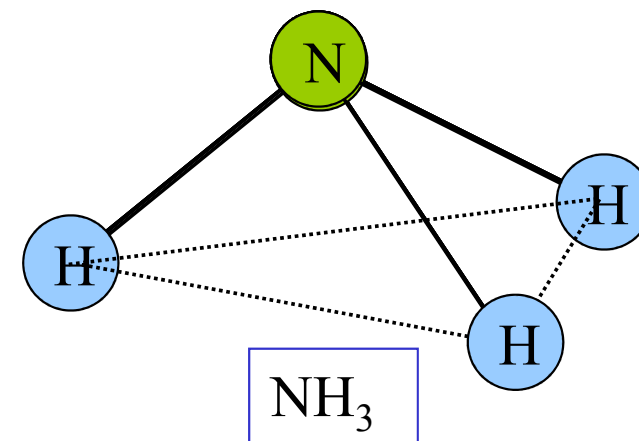


NH_3 : grupa symetrie piramidy



C_{3v}

$I 2C_3 3\sigma_v$



INTERMEZZO

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	2 He	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co
28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	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 Uu	106 Uu	107 Uu	108 Uu
109 Uu	110 Uu	111 Uu	112 Uu	113 Uu	114 Uu	115 Uu	116 Uu	117 Uu
118 Uu	119 Uu	120 Uu	121 Uu	122 Uu	123 Uu	124 Uu	125 Uu	126 Uu
127 Uu	128 Uu	129 Uu	130 Uu	131 Uu	132 Uu	133 Uu	134 Uu	135 Uu
136 Uu	137 Uu	138 Uu	139 Uu	140 Uu	141 Uu	142 Uu	143 Uu	144 Uu
145 Uu	146 Uu	147 Uu	148 Uu	149 Uu	150 Uu	151 Uu	152 Uu	153 Uu
154 Uu	155 Uu	156 Uu	157 Uu	158 Uu	159 Uu	160 Uu	161 Uu	162 Uu
163 Uu	164 Uu	165 Uu	166 Uu	167 Uu	168 Uu	169 Uu	170 Uu	171 Uu
172 Uu	173 Uu	174 Uu	175 Uu	176 Uu	177 Uu	178 Uu	179 Uu	180 Uu
181 Uu	182 Uu	183 Uu	184 Uu	185 Uu	186 Uu	187 Uu	188 Uu	189 Uu
190 Uu	191 Uu	192 Uu	193 Uu	194 Uu	195 Uu	196 Uu	197 Uu	198 Uu
199 Uu	200 Uu	201 Uu	202 Uu	203 Uu	204 Uu	205 Uu	206 Uu	207 Uu
208 Uu	209 Uu	210 Uu	211 Uu	212 Uu	213 Uu	214 Uu	215 Uu	216 Uu
217 Uu	218 Uu	219 Uu	220 Uu	221 Uu	222 Uu	223 Uu	224 Uu	225 Uu
226 Uu	227 Uu	228 Uu	229 Uu	230 Uu	231 Uu	232 Uu	233 Uu	234 Uu
235 Uu	236 Uu	237 Uu	238 Uu	239 Uu	240 Uu	241 Uu	242 Uu	243 Uu
244 Uu	245 Uu	246 Uu	247 Uu	248 Uu	249 Uu	250 Uu	251 Uu	252 Uu
253 Uu	254 Uu	255 Uu	256 Uu	257 Uu	258 Uu	259 Uu	260 Uu	261 Uu
262 Uu	263 Uu	264 Uu	265 Uu	266 Uu	267 Uu	268 Uu	269 Uu	270 Uu
271 Uu	272 Uu	273 Uu	274 Uu	275 Uu	276 Uu	277 Uu	278 Uu	279 Uu
280 Uu	281 Uu	282 Uu	283 Uu	284 Uu	285 Uu	286 Uu	287 Uu	288 Uu
289 Uu	290 Uu	291 Uu	292 Uu	293 Uu	294 Uu	295 Uu	296 Uu	297 Uu
298 Uu	299 Uu	300 Uu	301 Uu	302 Uu	303 Uu	304 Uu	305 Uu	306 Uu
307 Uu	308 Uu	309 Uu	310 Uu	311 Uu	312 Uu	313 Uu	314 Uu	315 Uu
316 Uu	317 Uu	318 Uu	319 Uu	320 Uu	321 Uu	322 Uu	323 Uu	324 Uu
325 Uu	326 Uu	327 Uu	328 Uu	329 Uu	330 Uu	331 Uu	332 Uu	333 Uu
334 Uu	335 Uu	336 Uu	337 Uu	338 Uu	339 Uu	340 Uu	341 Uu	342 Uu
343 Uu	344 Uu	345 Uu	346 Uu	347 Uu	348 Uu	349 Uu	350 Uu	351 Uu
352 Uu	353 Uu	354 Uu	355 Uu	356 Uu	357 Uu	358 Uu	359 Uu	360 Uu
361 Uu	362 Uu	363 Uu	364 Uu	365 Uu	366 Uu	367 Uu	368 Uu	369 Uu
370 Uu	371 Uu	372 Uu	373 Uu	374 Uu	375 Uu	376 Uu	377 Uu	378 Uu
379 Uu	380 Uu	381 Uu	382 Uu	383 Uu	384 Uu	385 Uu	386 Uu	387 Uu
388 Uu	389 Uu	390 Uu	391 Uu	392 Uu	393 Uu	394 Uu	395 Uu	396 Uu
397 Uu	398 Uu	399 Uu	400 Uu	401 Uu	402 Uu	403 Uu	404 Uu	405 Uu
406 Uu	407 Uu	408 Uu	409 Uu	410 Uu	411 Uu	412 Uu	413 Uu	414 Uu
415 Uu	416 Uu	417 Uu	418 Uu	419 Uu	420 Uu	421 Uu	422 Uu	423 Uu
424 Uu	425 Uu	426 Uu	427 Uu	428 Uu	429 Uu	430 Uu	431 Uu	432 Uu
433 Uu	434 Uu	435 Uu	436 Uu	437 Uu	438 Uu	439 Uu	440 Uu	441 Uu
442 Uu	443 Uu	444 Uu	445 Uu	446 Uu	447 Uu	448 Uu	449 Uu	450 Uu
451 Uu	452 Uu	453 Uu	454 Uu	455 Uu	456 Uu	457 Uu	458 Uu	459 Uu
460 Uu	461 Uu	462 Uu	463 Uu	464 Uu	465 Uu	466 Uu	467 Uu	468 Uu
469 Uu	470 Uu	471 Uu	472 Uu	473 Uu	474 Uu	475 Uu	476 Uu	477 Uu
478 Uu	479 Uu	480 Uu	481 Uu	482 Uu	483 Uu	484 Uu	485 Uu	486 Uu
487 Uu	488 Uu	489 Uu	490 Uu	491 Uu	492 Uu	493 Uu	494 Uu	495 Uu
496 Uu	497 Uu	498 Uu	499 Uu	500 Uu	501 Uu	502 Uu	503 Uu	504 Uu
505 Uu	506 Uu	507 Uu	508 Uu	509 Uu	510 Uu	511 Uu	512 Uu	513 Uu
514 Uu	515 Uu	516 Uu	517 Uu	518 Uu	519 Uu	520 Uu	521 Uu	522 Uu
523 Uu	524 Uu	525 Uu	526 Uu	527 Uu	528 Uu	529 Uu	530 Uu	531 Uu
532 Uu	533 Uu	534 Uu	535 Uu	536 Uu	537 Uu	538 Uu	539 Uu	540 Uu
541 Uu	542 Uu	543 Uu	544 Uu	545 Uu	546 Uu	547 Uu	548 Uu	549 Uu
550 Uu	551 Uu	552 Uu	553 Uu	554 Uu	555 Uu	556 Uu	557 Uu	558 Uu
559 Uu	560 Uu	561 Uu	562 Uu	563 Uu	564 Uu	565 Uu	566 Uu	567 Uu
568 Uu	569 Uu	570 Uu	571 Uu	572 Uu	573 Uu	574 Uu	575 Uu	576 Uu
577 Uu	578 Uu	579 Uu	580 Uu	581 Uu	582 Uu	583 Uu	584 Uu	585 Uu
586 Uu	587 Uu	588 Uu	589 Uu	590 Uu	591 Uu	592 Uu	593 Uu	594 Uu
595 Uu	596 Uu	597 Uu	598 Uu	599 Uu	600 Uu	601 Uu	602 Uu	603 Uu
604 Uu	605 Uu	606 Uu	607 Uu	608 Uu	609 Uu	610 Uu	611 Uu	612 Uu
613 Uu	614 Uu	615 Uu	616 Uu	617 Uu	618 Uu	619 Uu	620 Uu	621 Uu
622 Uu	623 Uu	624 Uu	625 Uu	626 Uu	627 Uu	628 Uu	629 Uu	630 Uu
631 Uu	632 Uu	633 Uu	634 Uu	635 Uu	636 Uu	637 Uu	638 Uu	639 Uu
640 Uu	641 Uu	642 Uu	643 Uu	644 Uu	645 Uu	646 Uu	647 Uu	648 Uu
649 Uu	650 Uu	651 Uu	652 Uu	653 Uu	654 Uu	655 Uu	656 Uu	657 Uu
658 Uu	659 Uu	660 Uu	661 Uu	662 Uu	663 Uu	664 Uu	665 Uu	666 Uu
667 Uu	668 Uu	669 Uu	670 Uu	671 Uu	672 Uu	673 Uu	674 Uu	675 Uu
676 Uu	677 Uu	678 Uu	679 Uu	680 Uu	681 Uu	682 Uu	683 Uu	684 Uu
685 Uu	686 Uu	687 Uu	688 Uu	689 Uu	690 Uu	691 Uu	692 Uu	693 Uu
694 Uu	695 Uu	696 Uu	697 Uu	698 Uu	699 Uu	700 Uu	701 Uu	702 Uu
703 Uu	704 Uu	705 Uu	706 Uu	707 Uu	708 Uu	709 Uu	710 Uu	711 Uu
712 Uu	713 Uu	714 Uu	715 Uu	716 Uu	717 Uu	718 Uu	719 Uu	720 Uu
721 Uu	722 Uu	723 Uu	724 Uu	725 Uu	726 Uu	727 Uu	728 Uu	729 Uu
730 Uu	731 Uu	732 Uu	733 Uu	734 Uu	735 Uu	736 Uu	737 Uu	738 Uu
739 Uu	740 Uu	741 Uu	742 Uu	743 Uu	744 Uu	745 Uu	746 Uu	747 Uu
748 Uu	749 Uu	750 Uu	751 Uu	752 Uu	753 Uu	754 Uu	755 Uu	756 Uu
757 Uu	758 Uu	759 Uu	760 Uu	761 Uu	762 Uu	763 Uu	764 Uu	765 Uu
766 Uu	767 Uu	768 Uu	769 Uu	770 Uu	771 Uu	772 Uu	773 Uu	774 Uu
775 Uu	776 Uu	777 Uu	778 Uu	779 Uu	780 Uu	781 Uu	782 Uu	783 Uu
784 Uu	785 Uu	786 Uu	787 Uu	788 Uu	789 Uu	790 Uu	791 Uu	792 Uu
793 Uu	794 Uu	795 Uu	796 Uu	797 Uu	798 Uu	799 Uu	800 Uu	801 Uu
802 Uu	803 Uu	804 Uu	805 Uu	806 Uu	807 Uu	808 Uu	809 Uu	810 Uu
811 Uu	812 Uu	813 Uu	814 Uu	815 Uu	816 Uu	817 Uu	818 Uu	819 Uu
820 Uu	821 Uu	822 Uu	823 Uu	824 Uu	825 Uu	826 Uu	827 Uu	828 Uu
829 Uu	830 Uu	831 Uu	832 Uu	833 Uu	834 Uu	835 Uu	836 Uu	837 Uu
838 Uu	839 Uu	840 Uu	841 Uu	842 Uu	843 Uu	844 Uu	845 Uu	846 Uu
847 Uu	848 Uu	849 Uu	850 Uu	851 Uu	852 Uu	853 Uu	854 Uu	855 Uu
856 Uu	857 Uu	858 Uu	859 Uu	860 Uu	861 Uu	862 Uu	863 Uu	864 Uu
865 Uu	866 Uu	867 Uu	868 Uu	869 Uu	870 Uu	871 Uu	872 Uu	873 Uu
874 Uu	875 Uu	876 Uu	877 Uu	878 Uu	879 Uu	880 Uu	881 Uu	882 Uu
883 Uu	884 Uu	885 Uu	886 Uu	887 Uu	888 Uu	889 Uu	890 Uu	891 Uu
892 Uu	893 Uu	894 Uu	895 Uu	896 Uu	897 Uu	898 Uu	899 Uu	900 Uu
901 Uu	902 Uu	903 Uu	904 Uu	905 Uu	906 Uu	907 Uu	908 Uu	909 Uu
910 Uu	911 Uu	912 Uu	913 Uu	914 Uu	915 Uu	916 Uu	917 Uu	918 Uu
919 Uu	920 Uu	921 Uu	922 Uu	923 Uu	924 Uu	925 Uu	926 Uu	927 Uu
928 Uu	929 Uu	930 Uu	931 Uu	932 Uu	933 Uu	934 Uu	935 Uu	936 Uu
937 Uu	938 Uu	939 Uu	940 Uu	941 Uu	942 Uu	943 Uu	944 Uu	945 Uu
946 Uu	947 Uu	948 Uu	949 Uu	950 Uu	951 Uu	952 Uu	953 Uu	954 Uu
955 Uu	956 Uu	957 Uu	958 Uu	959 Uu	960 Uu	961 Uu	962 Uu	963 Uu
964 Uu	965 Uu	966 Uu	967 Uu	968 Uu	969 Uu	970 Uu	971 Uu	972 Uu
973 Uu	974 Uu	975 Uu	976 Uu	977 Uu	978 Uu	979 Uu	980 Uu	981 Uu
982 Uu	983 Uu	984 Uu	985 Uu	986 Uu	987 Uu	988 Uu	989 Uu	990 Uu
991 Uu	992 Uu	993 Uu	994 Uu	995 Uu	996 Uu	997 Uu	998 Uu	999 Uu
1000 Uu	1001 Uu	1002 Uu	1003 Uu	1004 Uu	1005 Uu	1006 Uu	1007 Uu	1008 Uu
1009 Uu	1010 Uu	1011 Uu	1012 Uu	1013 Uu	1014 Uu	1015 Uu	1016 Uu	1017 Uu
1018 Uu	1019 Uu	1020 Uu	1021 Uu	1022 Uu	1023 Uu	1024 Uu	1025 Uu	1026 Uu
1027 Uu	1028 Uu	1029 Uu	1030 Uu	1031 Uu	1032 Uu	1033 Uu	1034 Uu	1035 Uu
1036 Uu	1037 Uu	1038 Uu	1039 Uu	1040 Uu	1041 Uu	1042 Uu	1043 Uu	

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			36 Kr 83,7					
	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			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					
		79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po	85 —			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) 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		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		36 Kr 83,7							
	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	
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		
6	86 Rn 222		87 —		88 Ra 226,05		89 Ac		90 Th 232,12		91 Pa 231		92 U 238,07								86Rn 222		

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		
					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

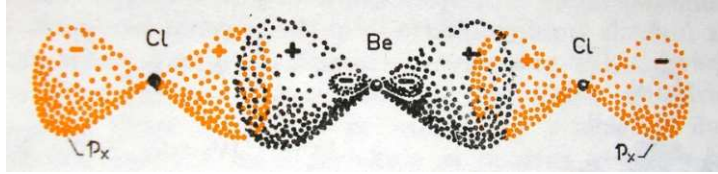
Periodisches System der Elemente.

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

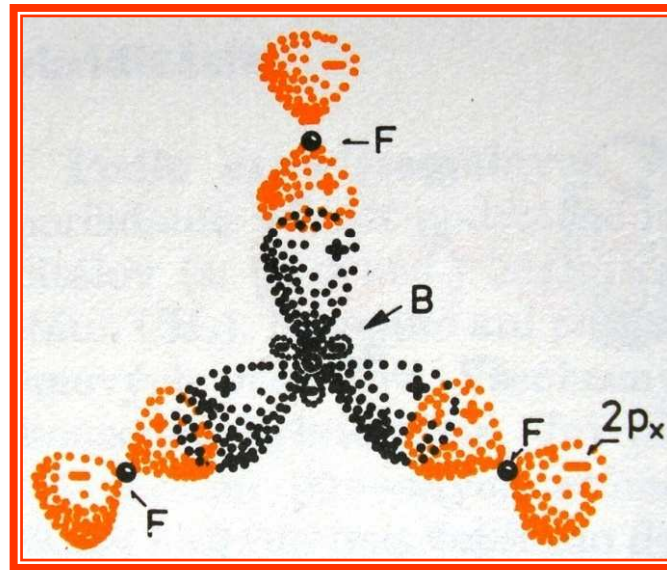
konfigurace	s ¹	s ²	s ² p ¹	s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵
hybridizace	s	sp	sp ²	sp ³	sp ³	sp ³	s, p ³
volné el. páry					1	2	3

Levá polovina periody

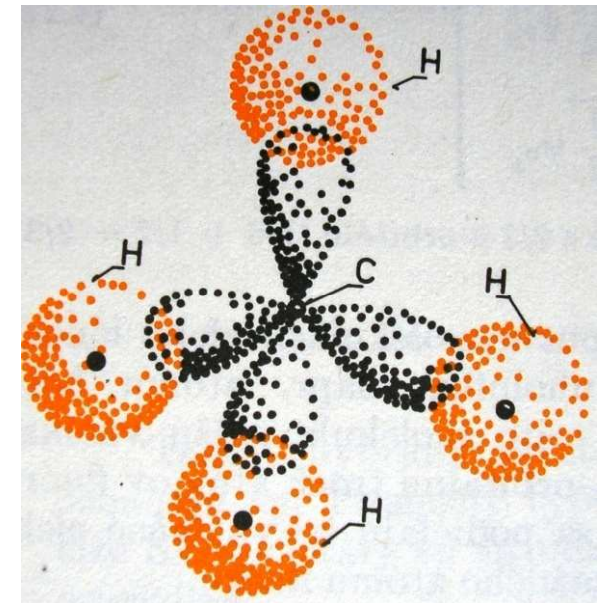
sp



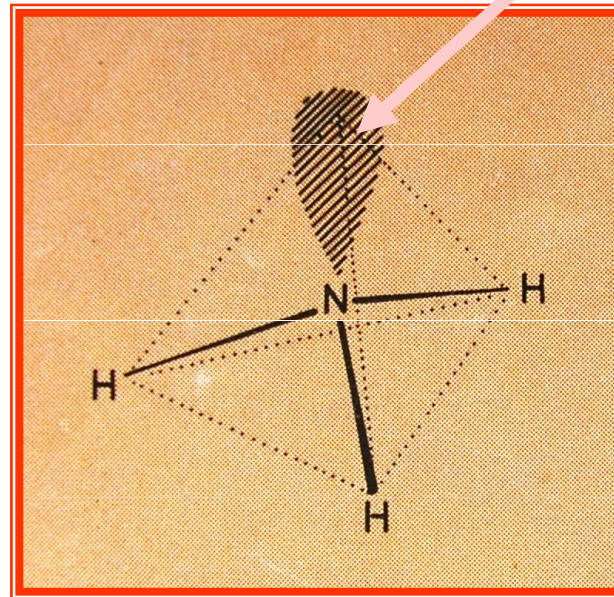
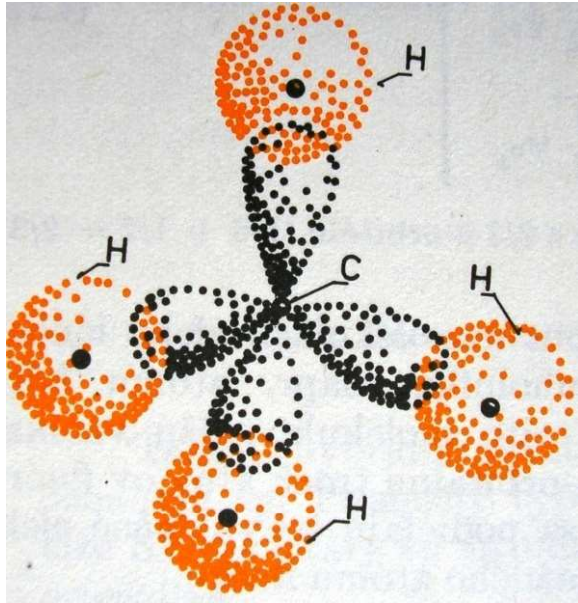
sp^2



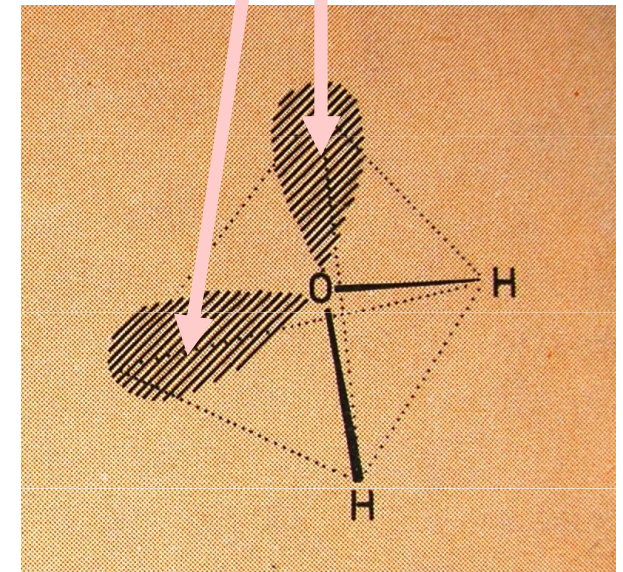
sp^3



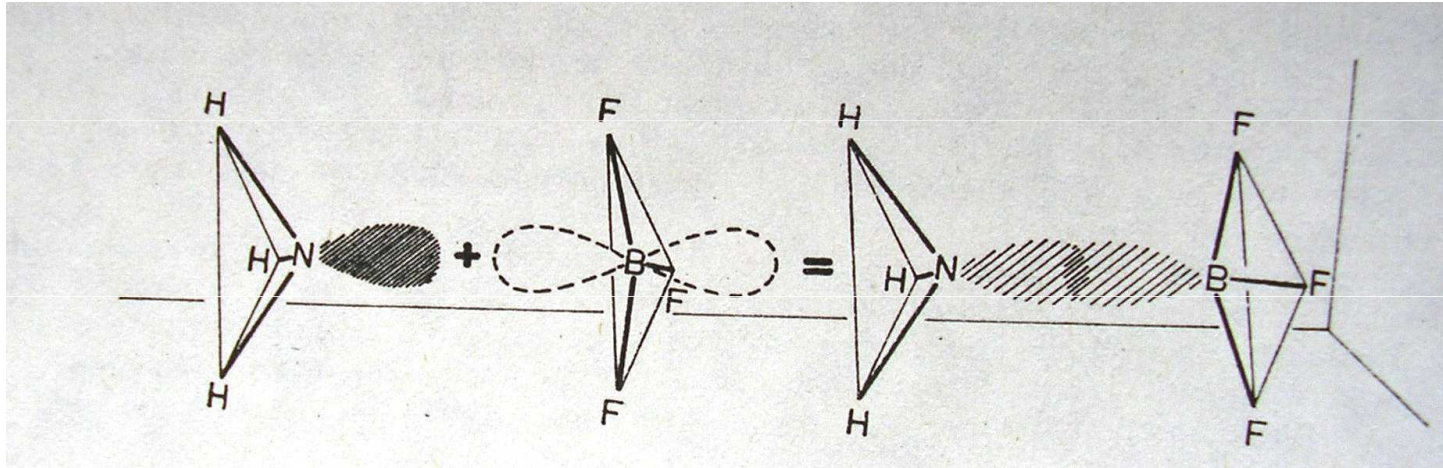
Pravá polovina periody



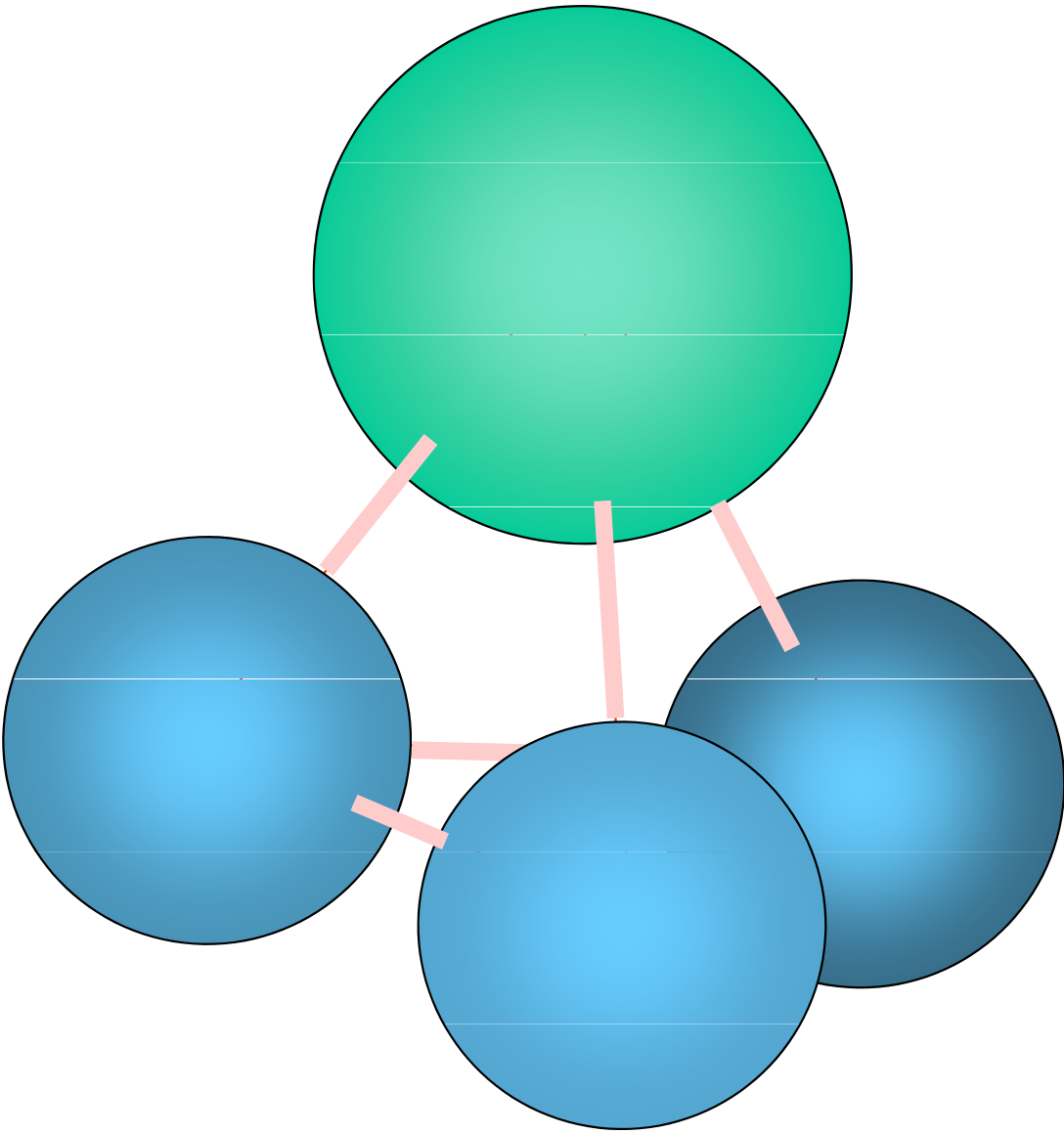
volný pár

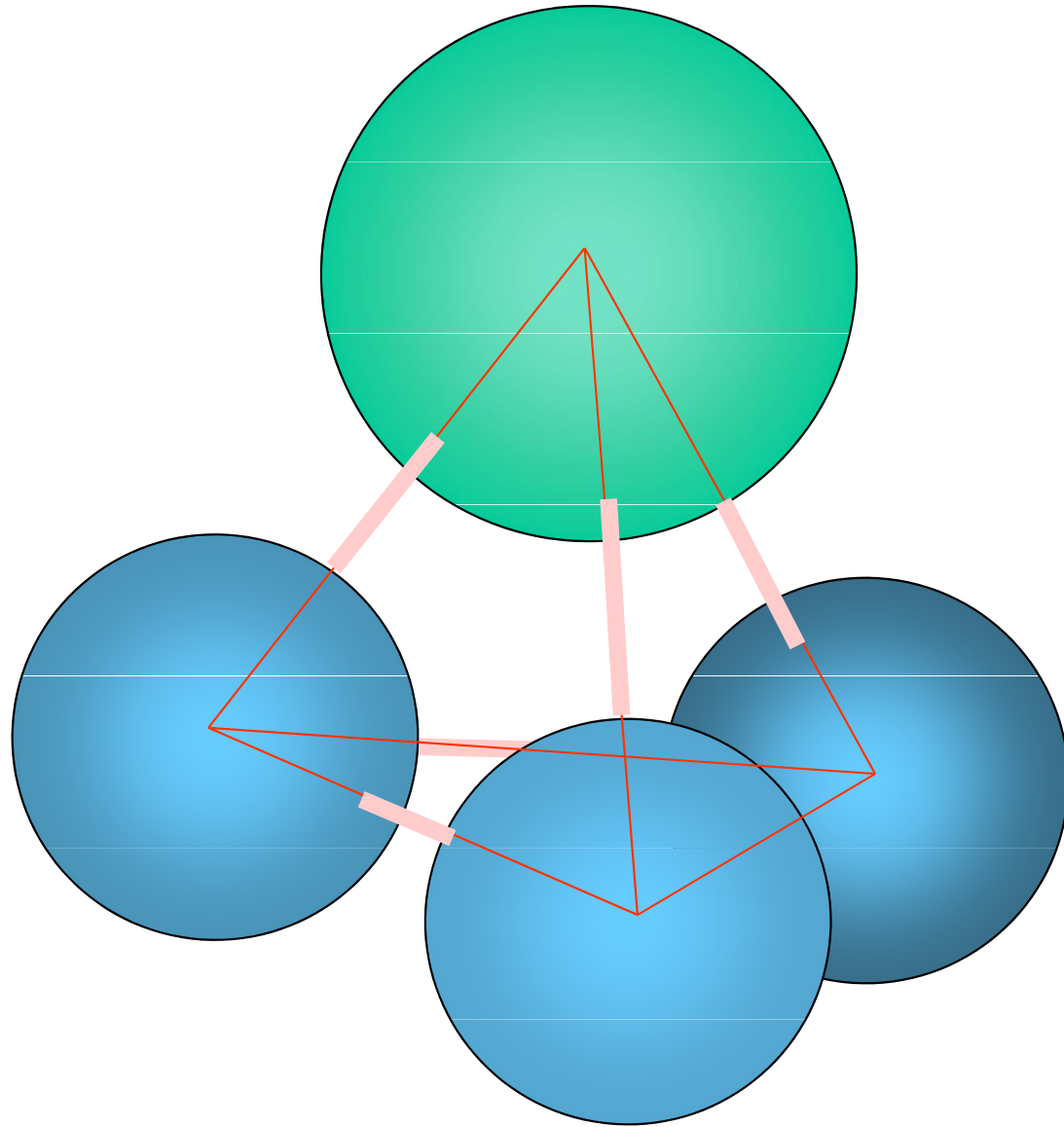


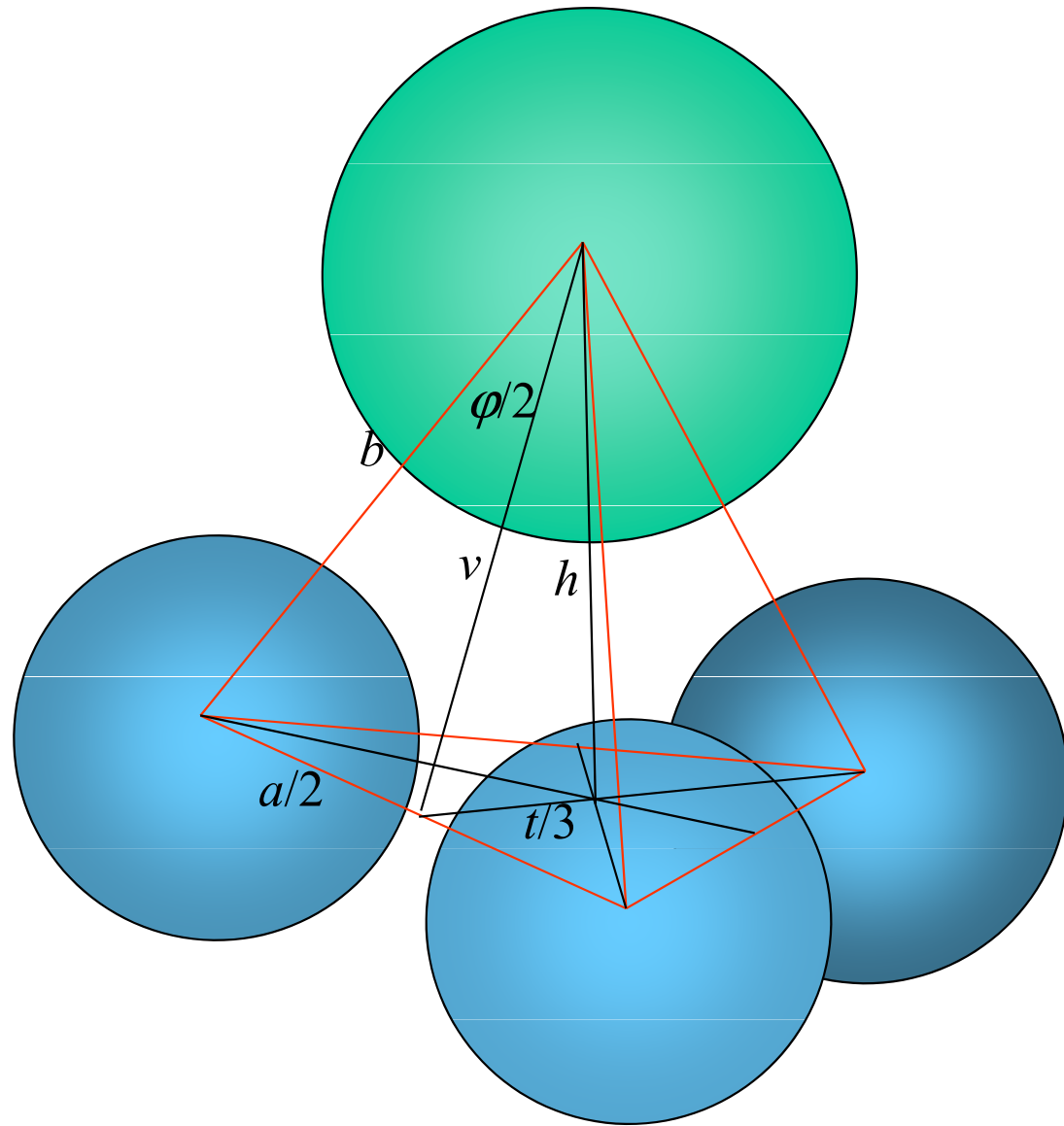
Komplex $\text{NH}_3 \text{BF}_3$



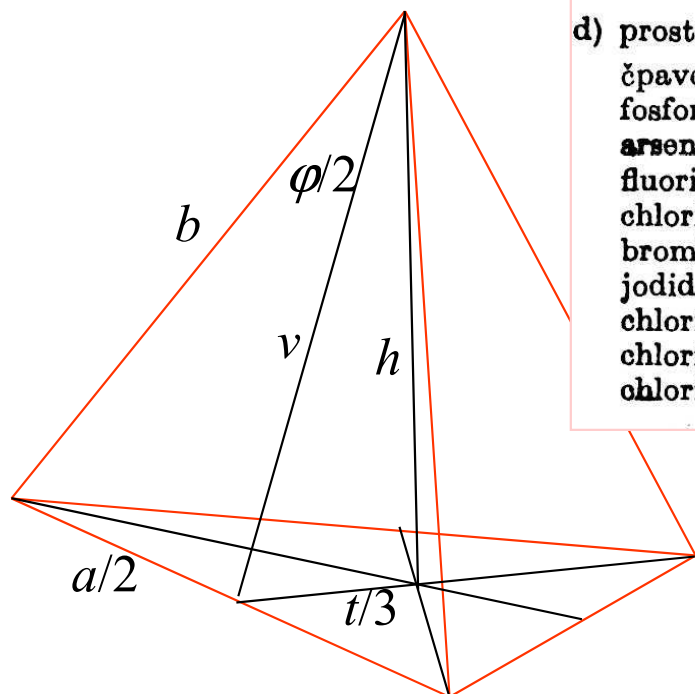
Pyramidální molekula: geometrická struktura





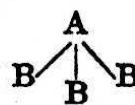


Výška pyramidy



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°

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

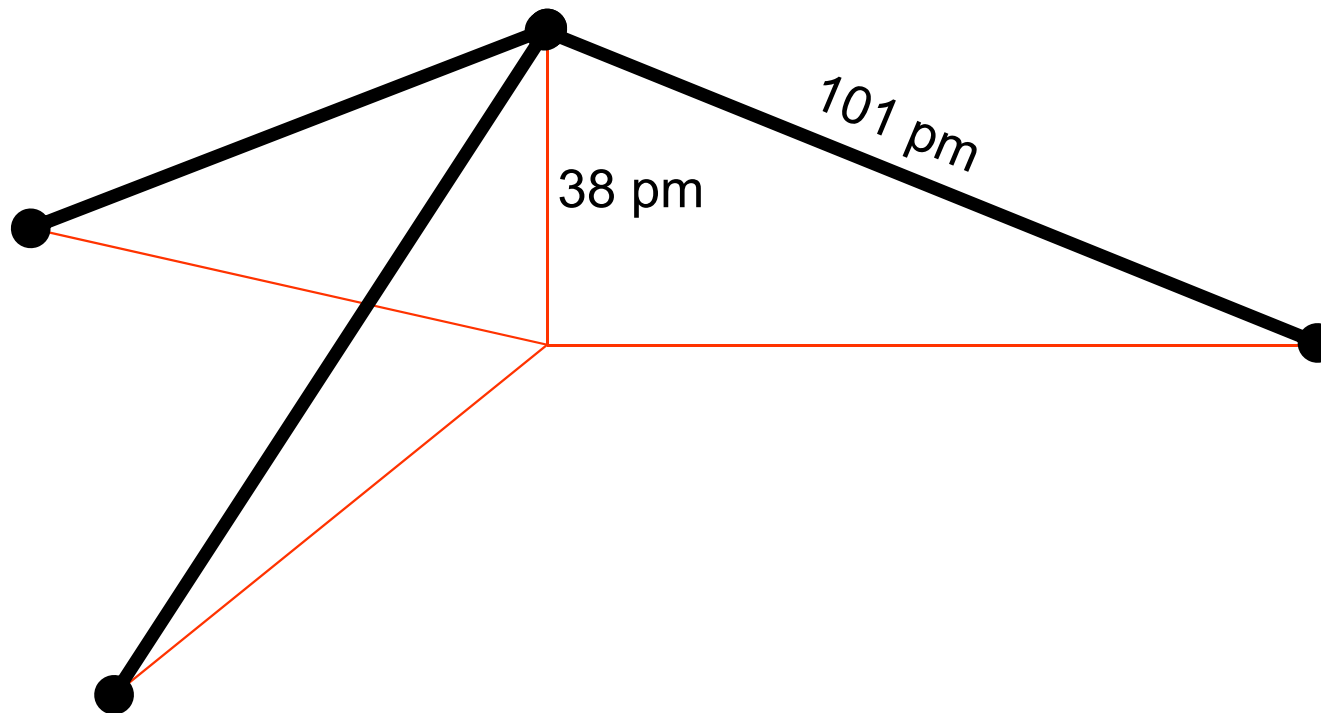
$$\frac{a}{2} = b \cdot \sin \frac{\varphi}{2} \quad v = b \cdot \cos \frac{\varphi}{2}$$

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

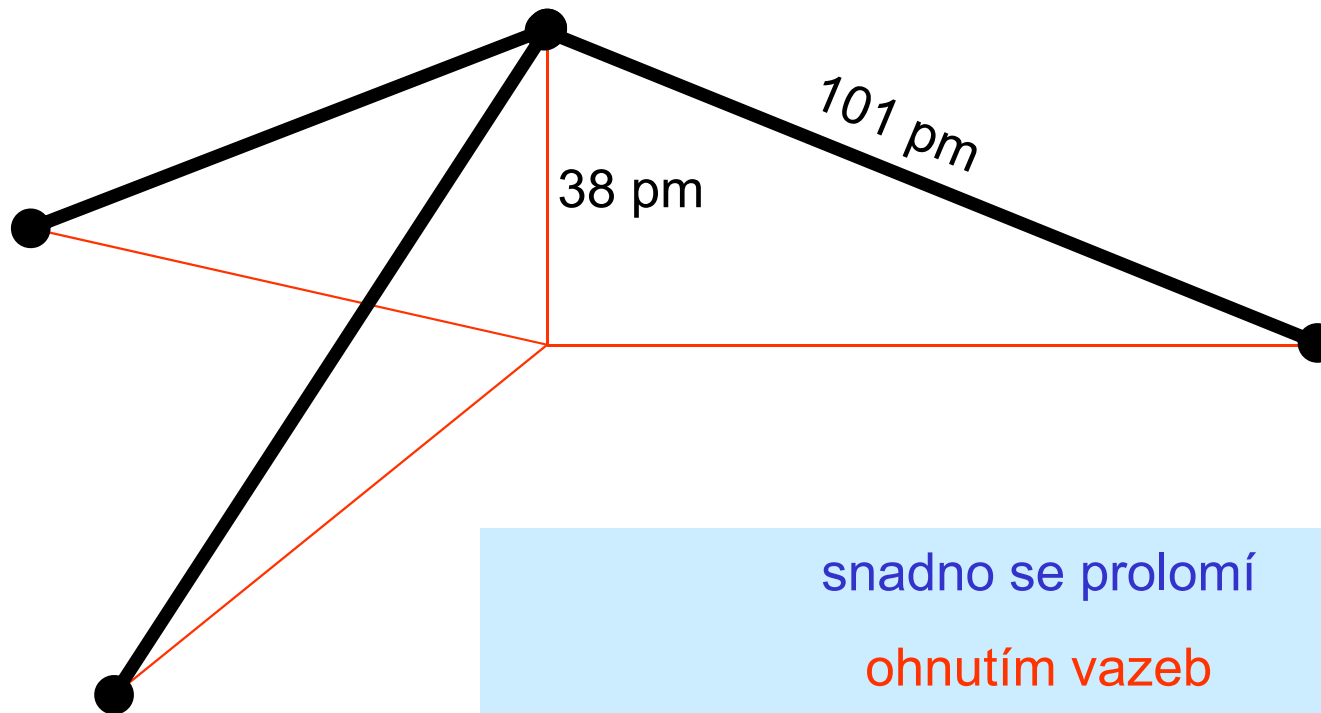
$$h = b \cdot \sqrt{\cos^2 \frac{\varphi}{2} - \frac{1}{3} \sin^2 \frac{\varphi}{2}}$$

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

Skutečný tvar molekuly NH₃

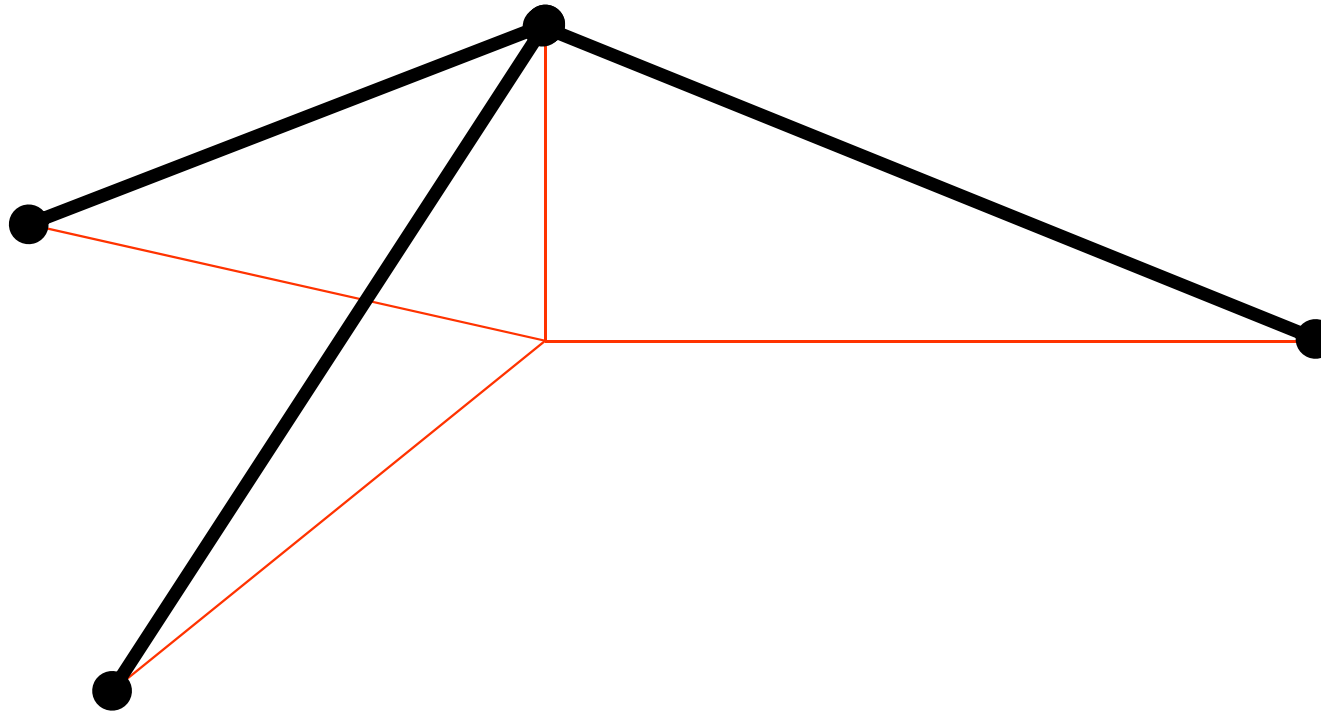


Skutečný tvar molekuly NH_3

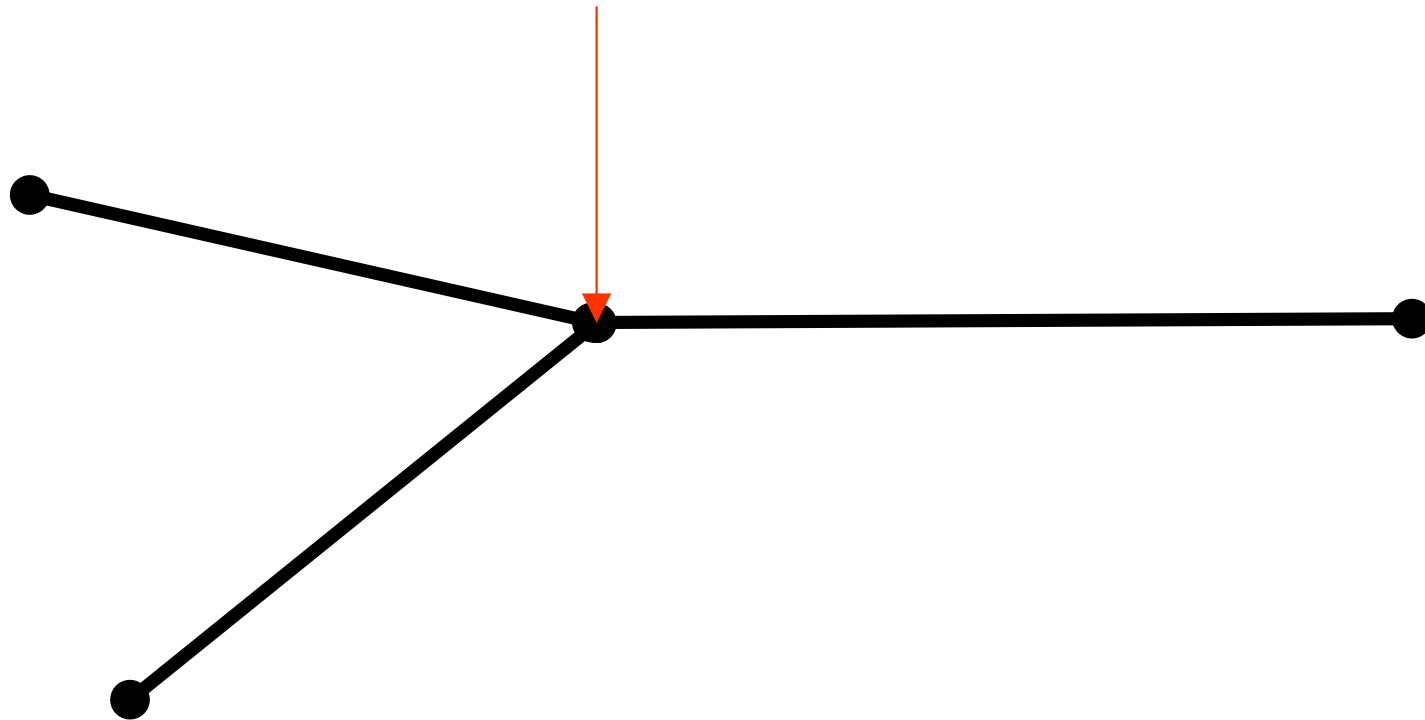


snadno se prolomí
ohnutím vazeb
(„ deštníkový mód “)

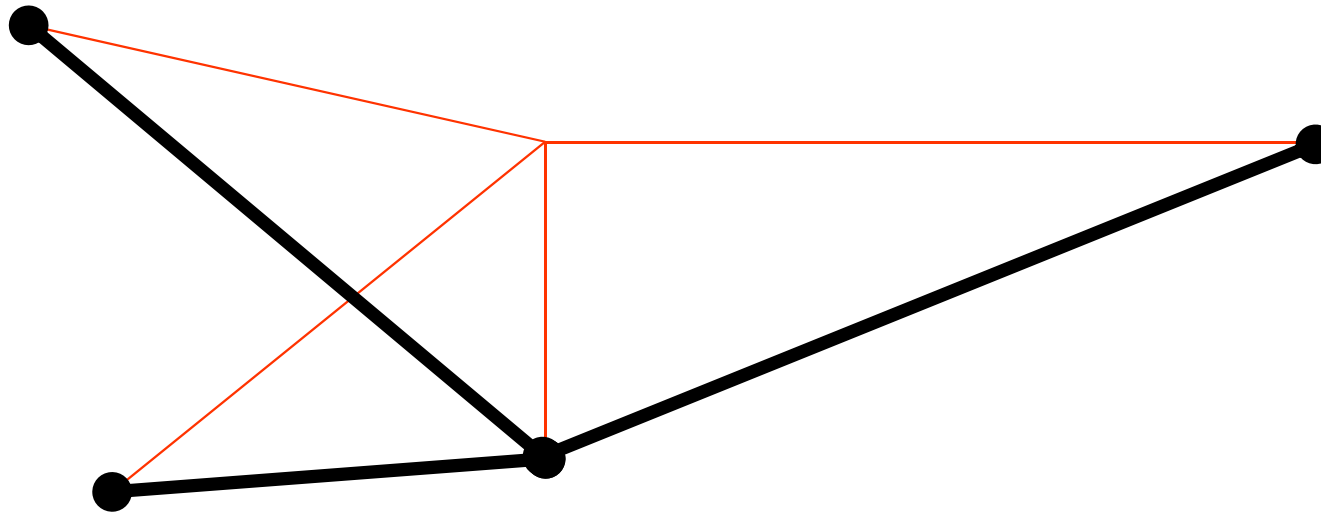
Skutečný tvar molekuly NH₃



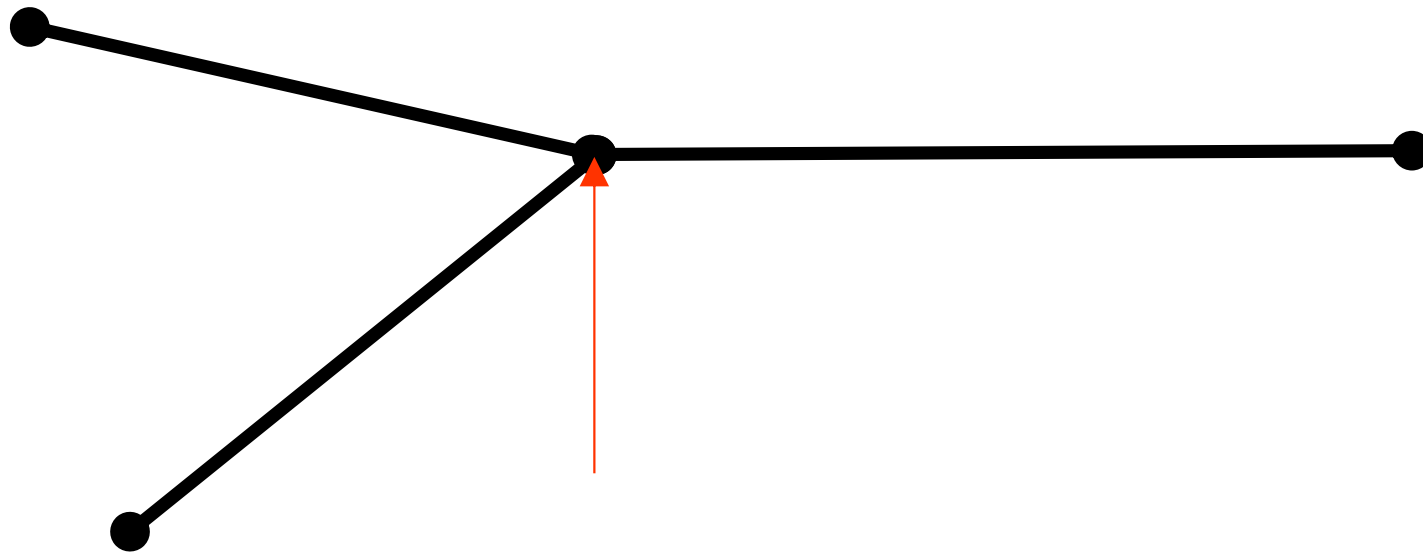
Skutečný tvar molekuly NH₃



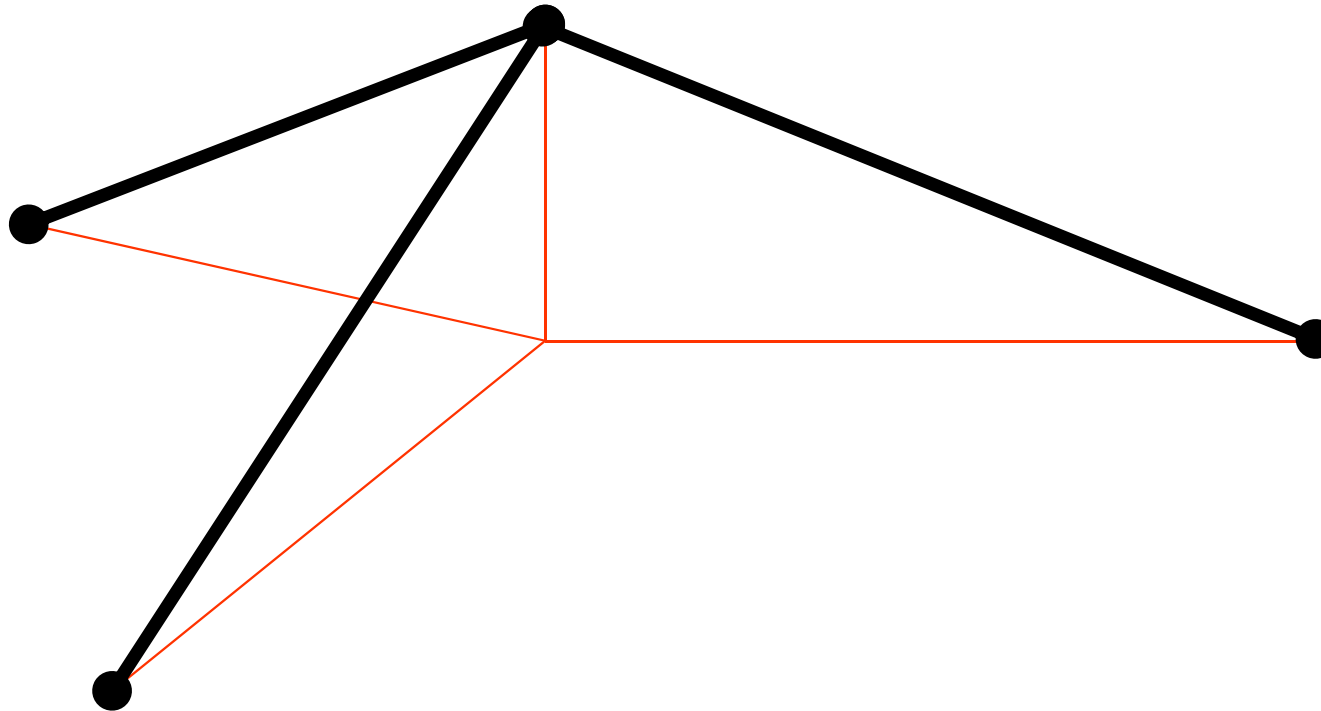
Skutečný tvar molekuly NH₃



Skutečný tvar molekuly NH₃



Skutečný tvar molekuly NH₃



Pyramidální molekula:
normální kmity

Vibrace pyramidálních molekul v harmonickém přiblížení

4 atomy ... 12 stupňů volnosti

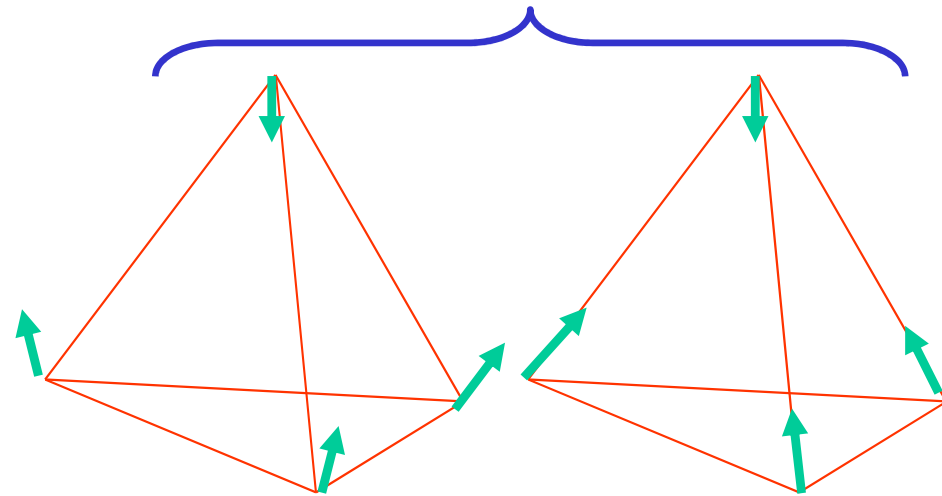
3 translace, 3 tuhé rotace ...

6 normálních kmitů

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

Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová



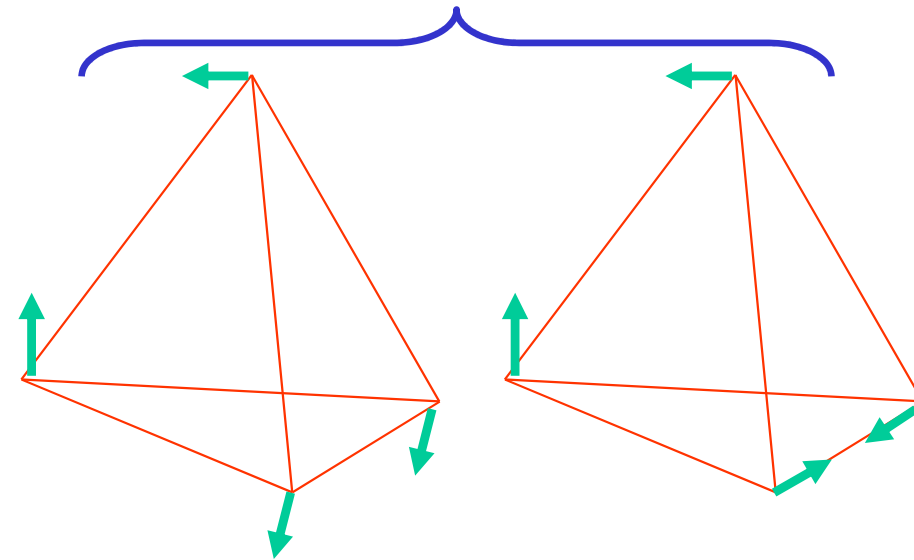
kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching

symetrie E , 2x degenerovaná



kmit ν_2

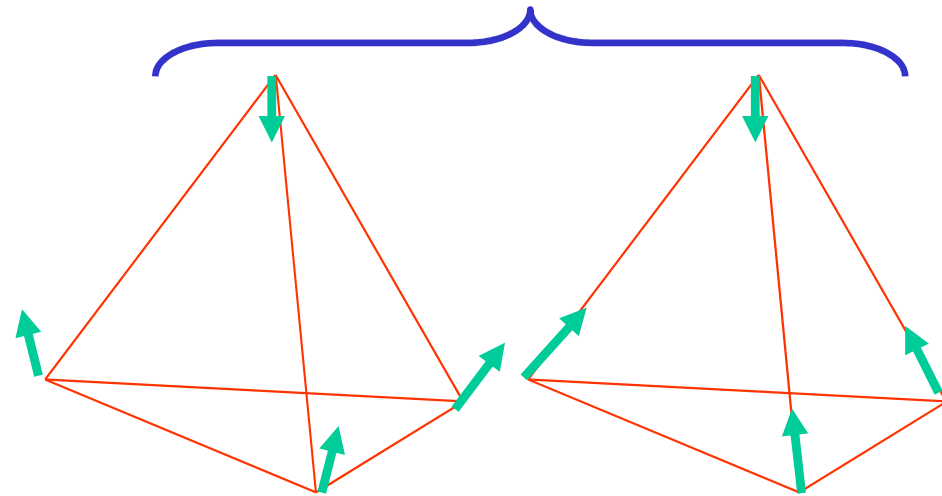
nemá C_3 , degenerace

kmit ν_4

obdobné

Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová



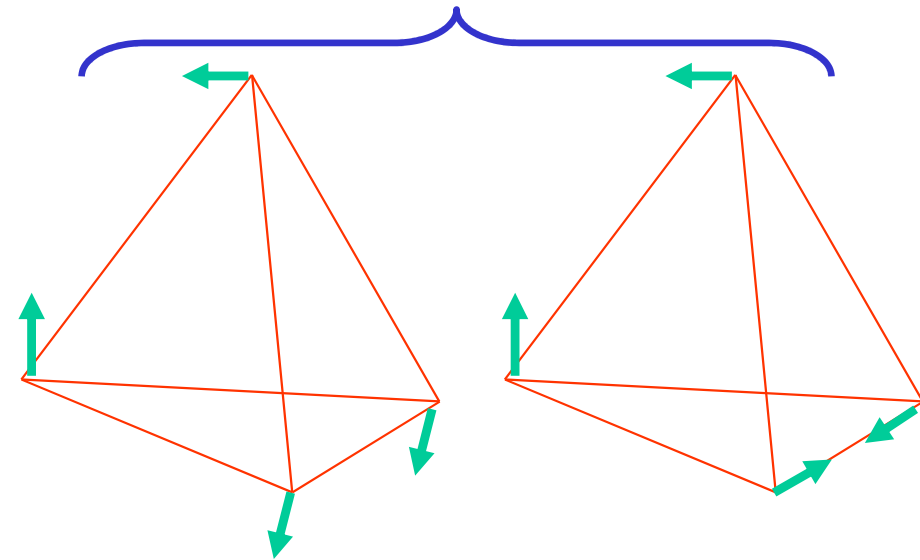
kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching

symetrie E , 2x degenerovaná



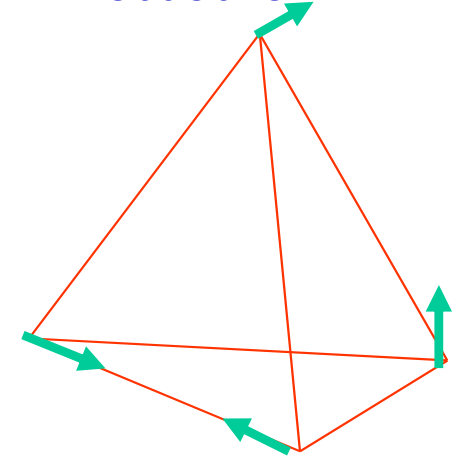
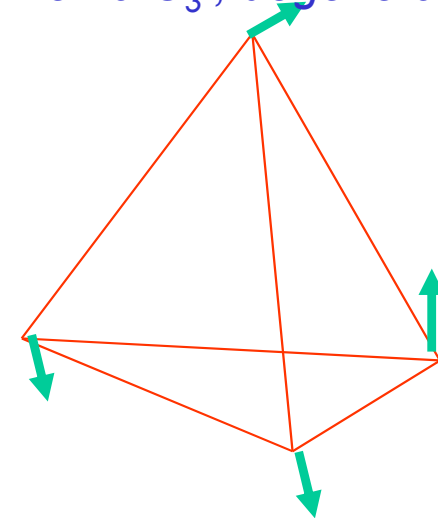
kmit ν_2

nemá C_3 , degenerace

kmit ν_4

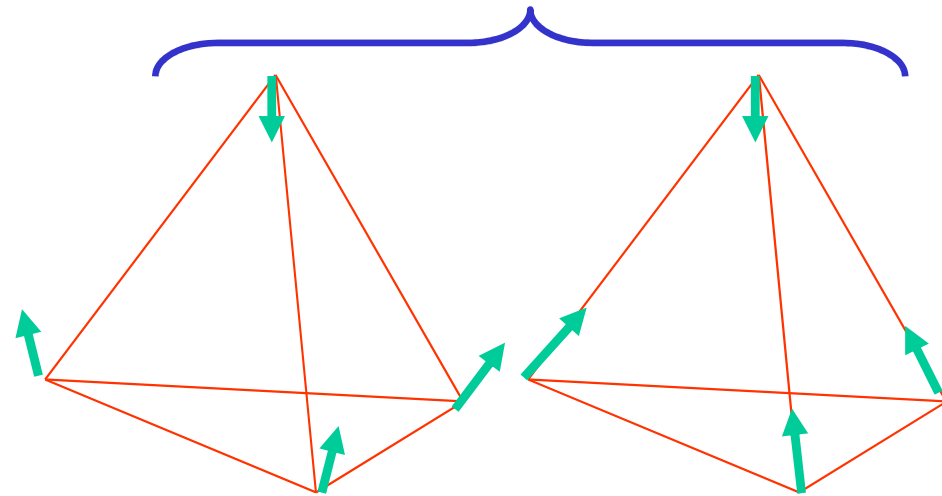
obdobné

otočení o 120°



Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová



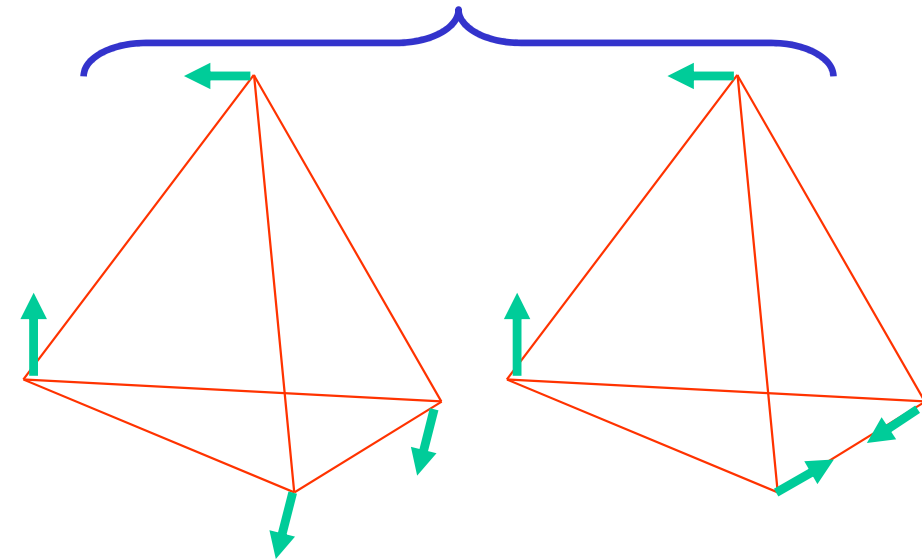
kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching

symetrie E , 2x degenerovaná



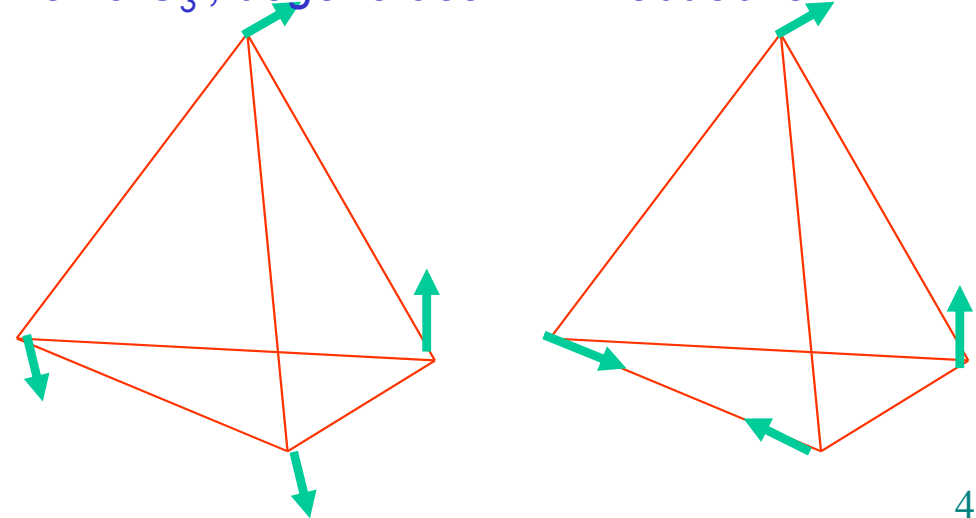
kmit ν_2

nemá C_3 , degenerace

kmit ν_4

obdobné

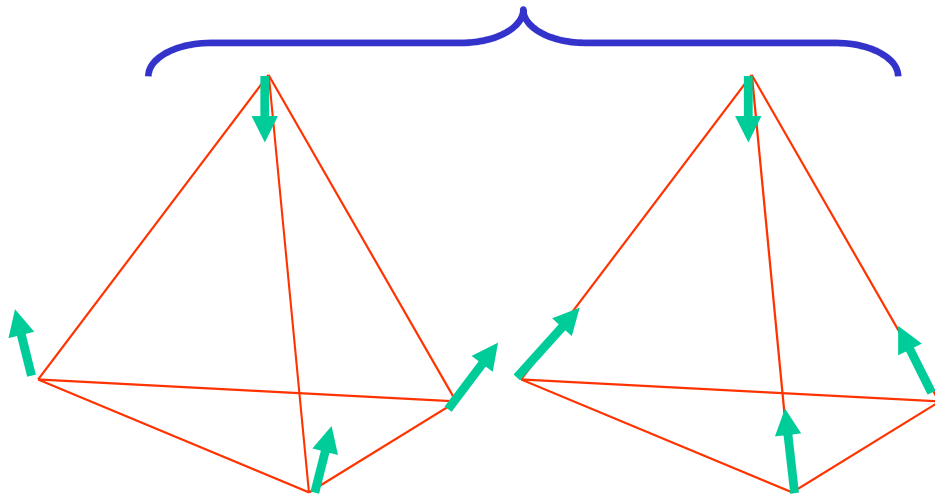
otočení o 120°
 otočení o 240°
 lze složit z prvních dvou



Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová

symetrie E , 2x degenerovaná

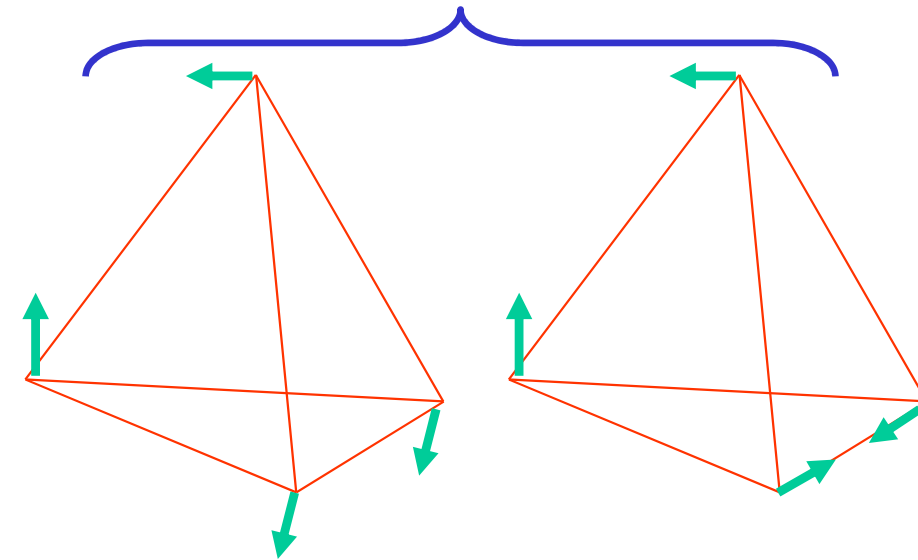


kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching



kmit ν_2

kmit ν_4

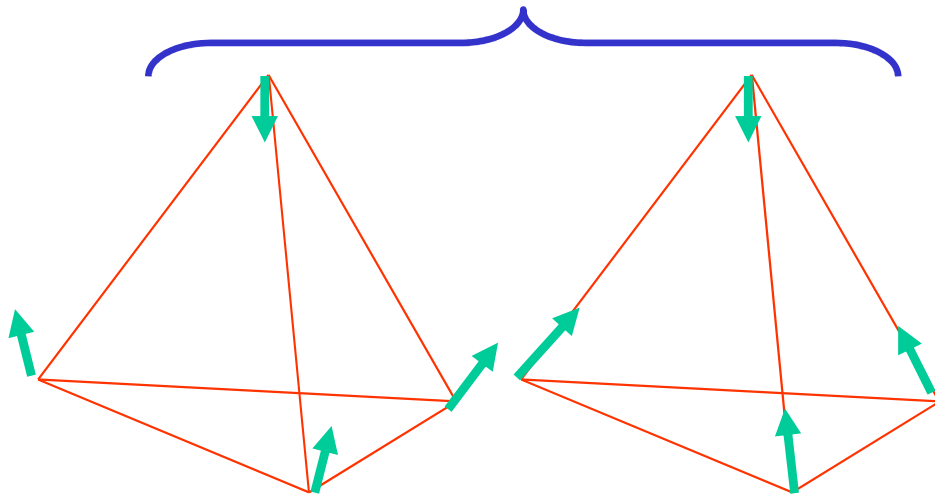
Experimentálně určené kmity

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

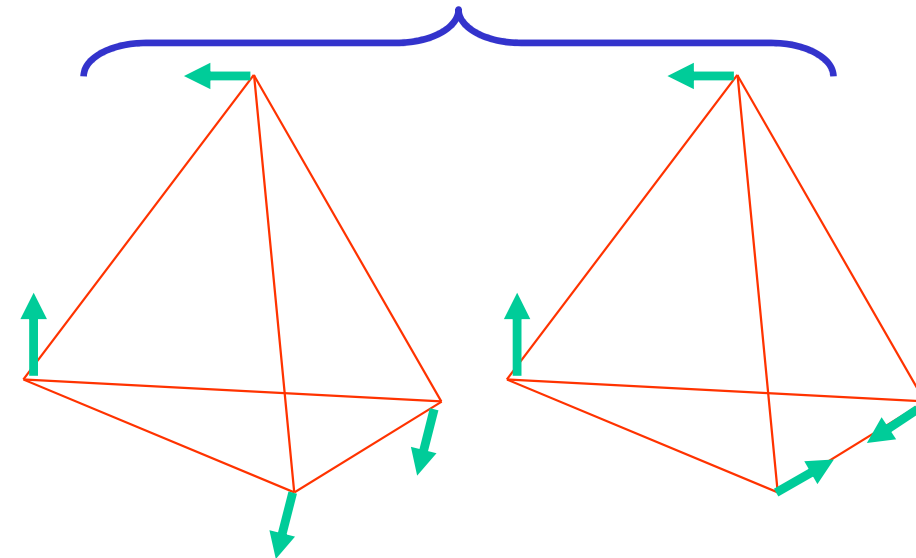


kmit ν_1

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

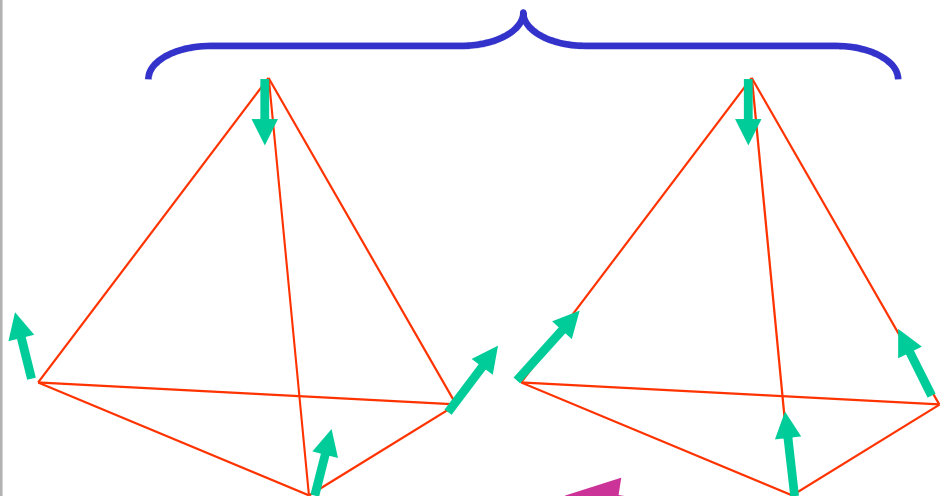
931.58 968.08

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

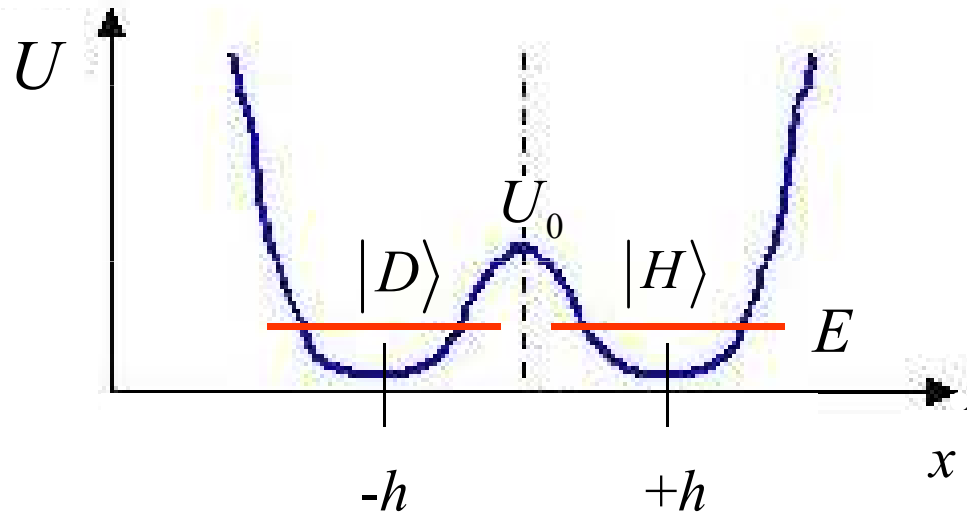
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

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.

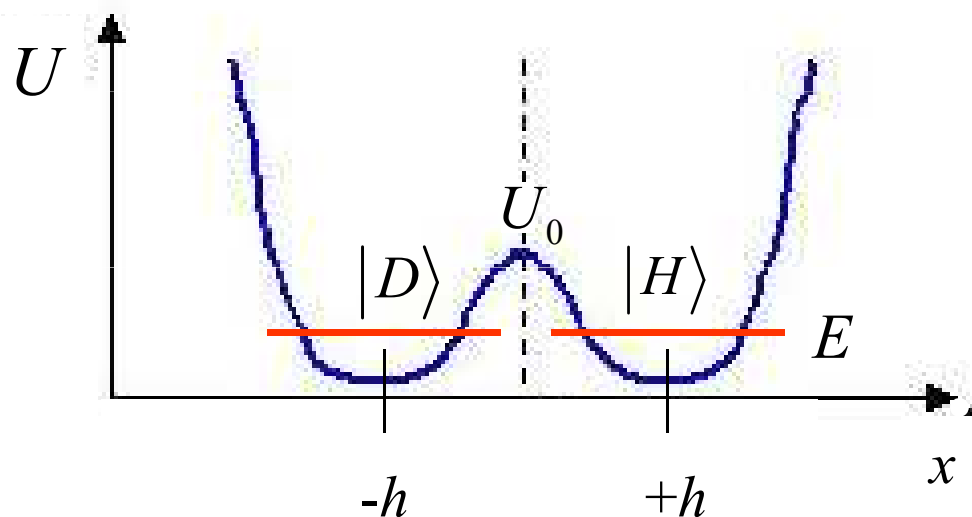
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

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

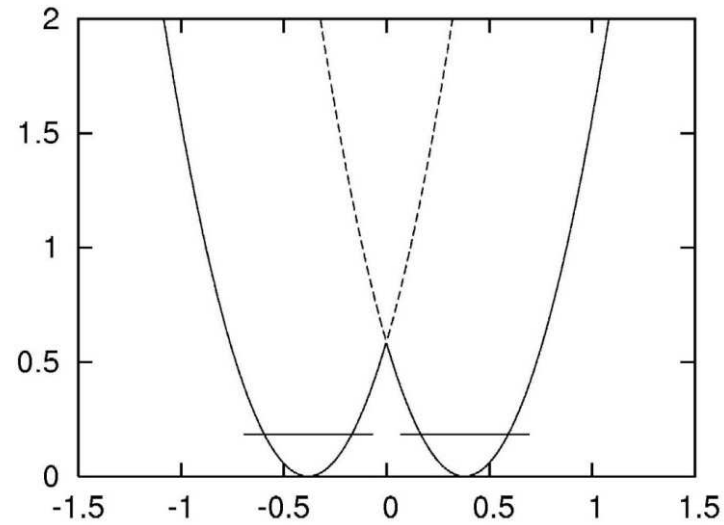
$$U(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 \cdot (|x| - h)^2$$

deštníkový kmit V_1

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

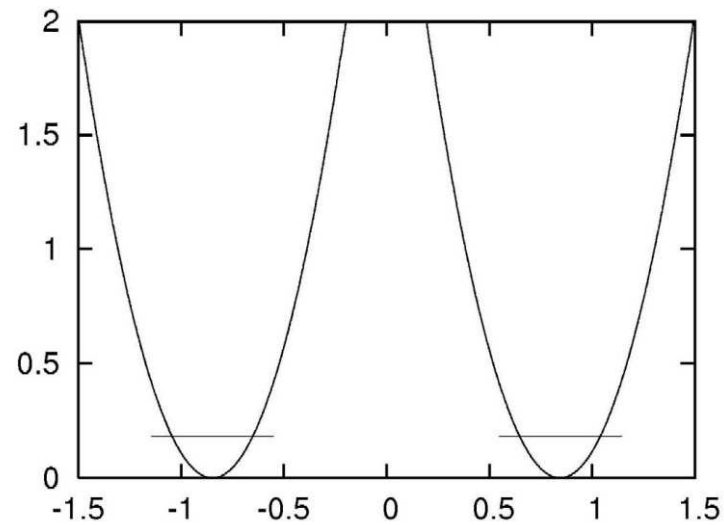
$$V_0 = V(0) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 \cdot h^2$$

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

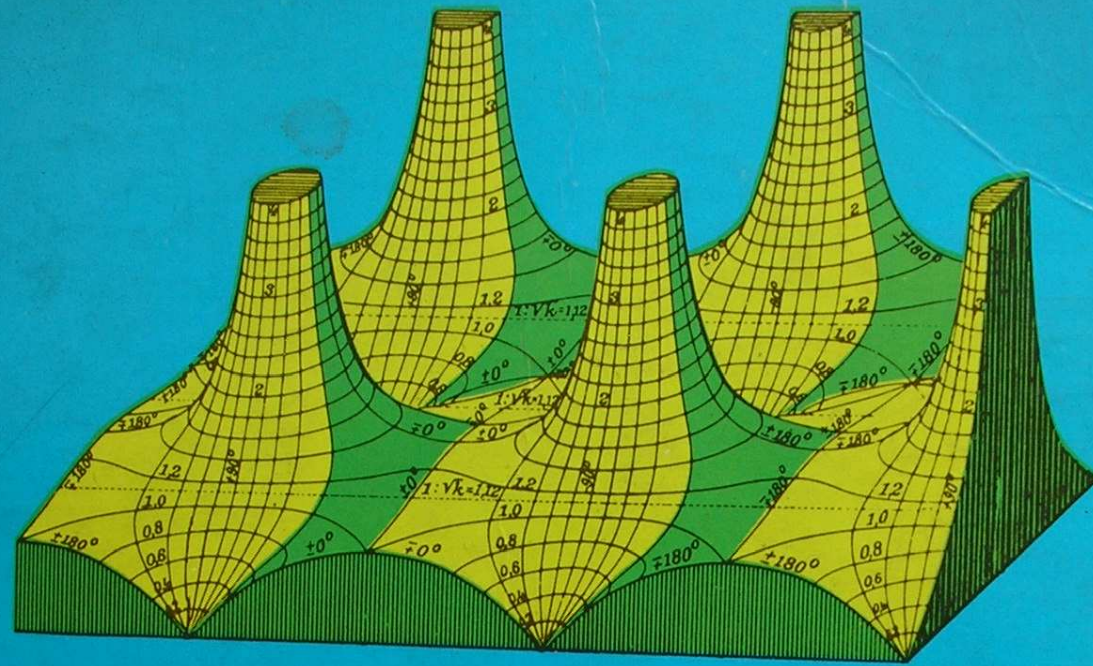
Pro obecnou hodnotu energie je SR pro lineární oscilátor řešena tzv. *funkcemi parabolického cylindru*

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

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 .

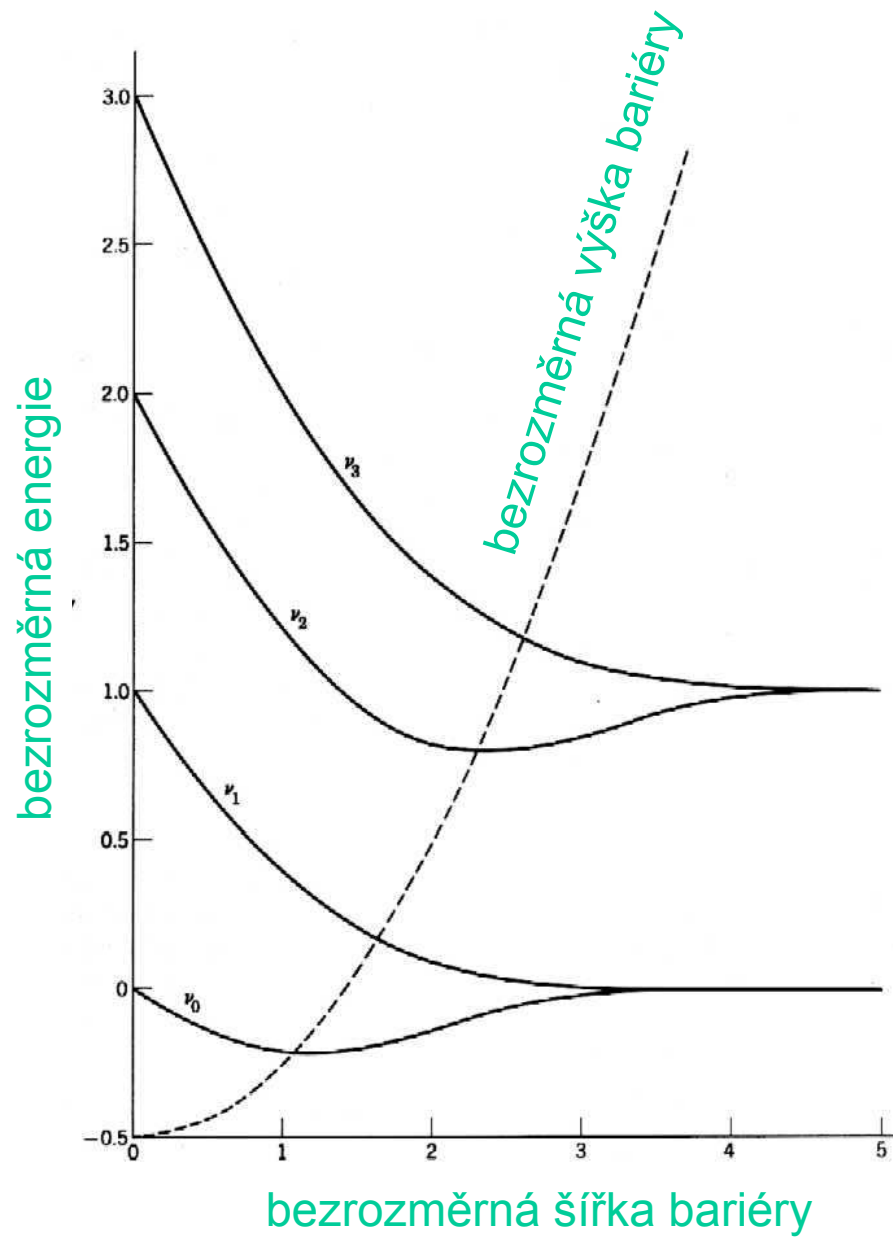
- Sešití při $x = 0$

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

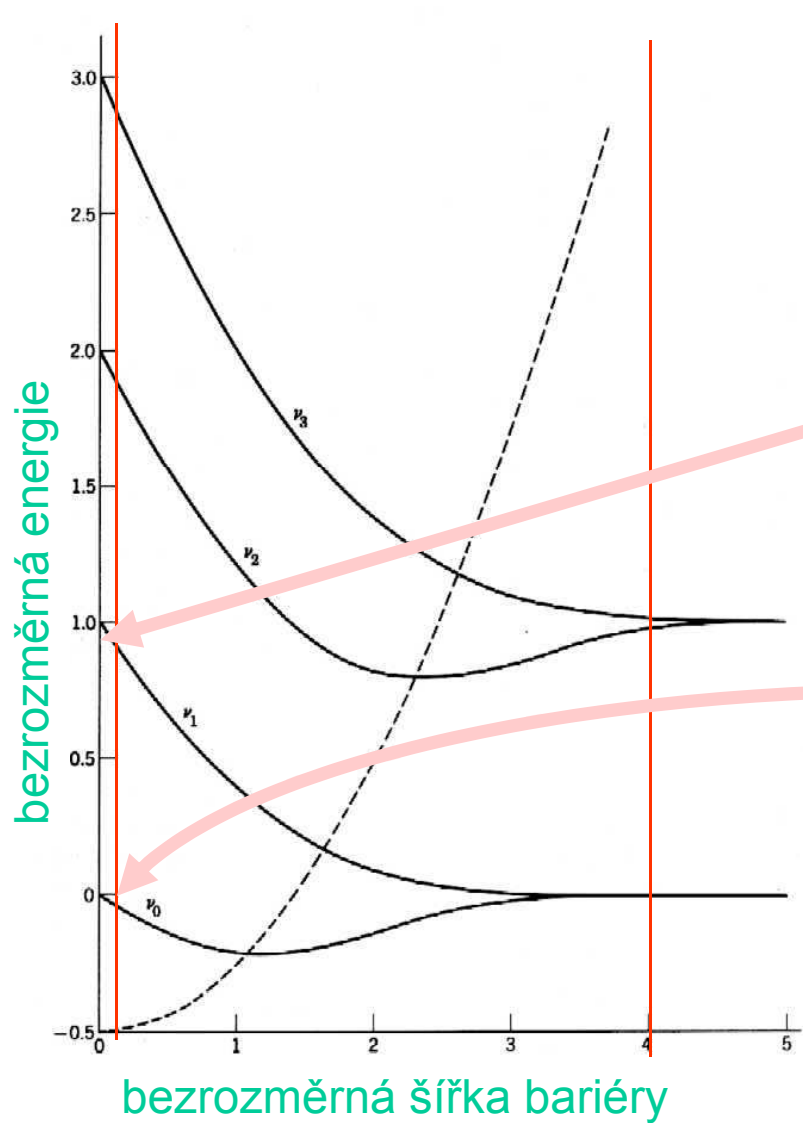
$$\psi_-(\xi < 0) = D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(-\xi + \eta), \quad \psi_+(\xi > 0) = \pm D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(+\xi - \eta),$$

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

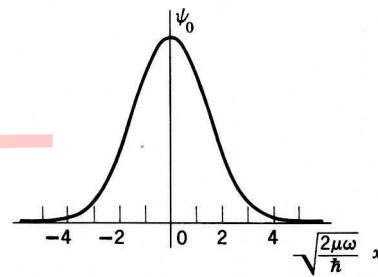
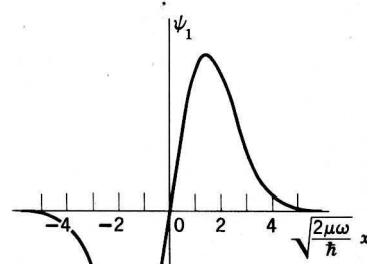
Hladičky energie v závislosti na h



Vlnové funkce v závislosti na h

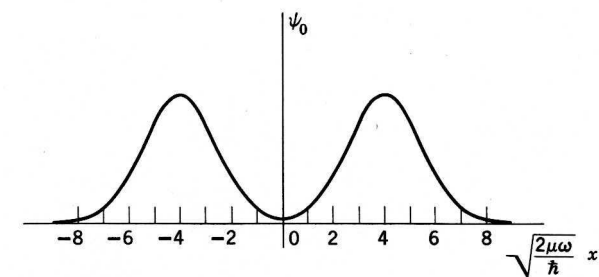
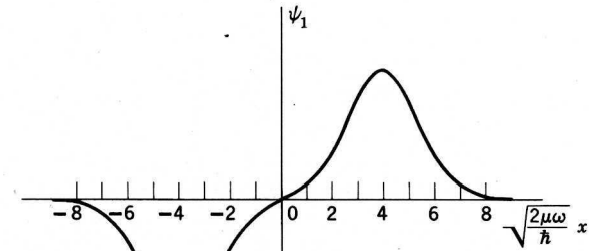


$\eta = 0$



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

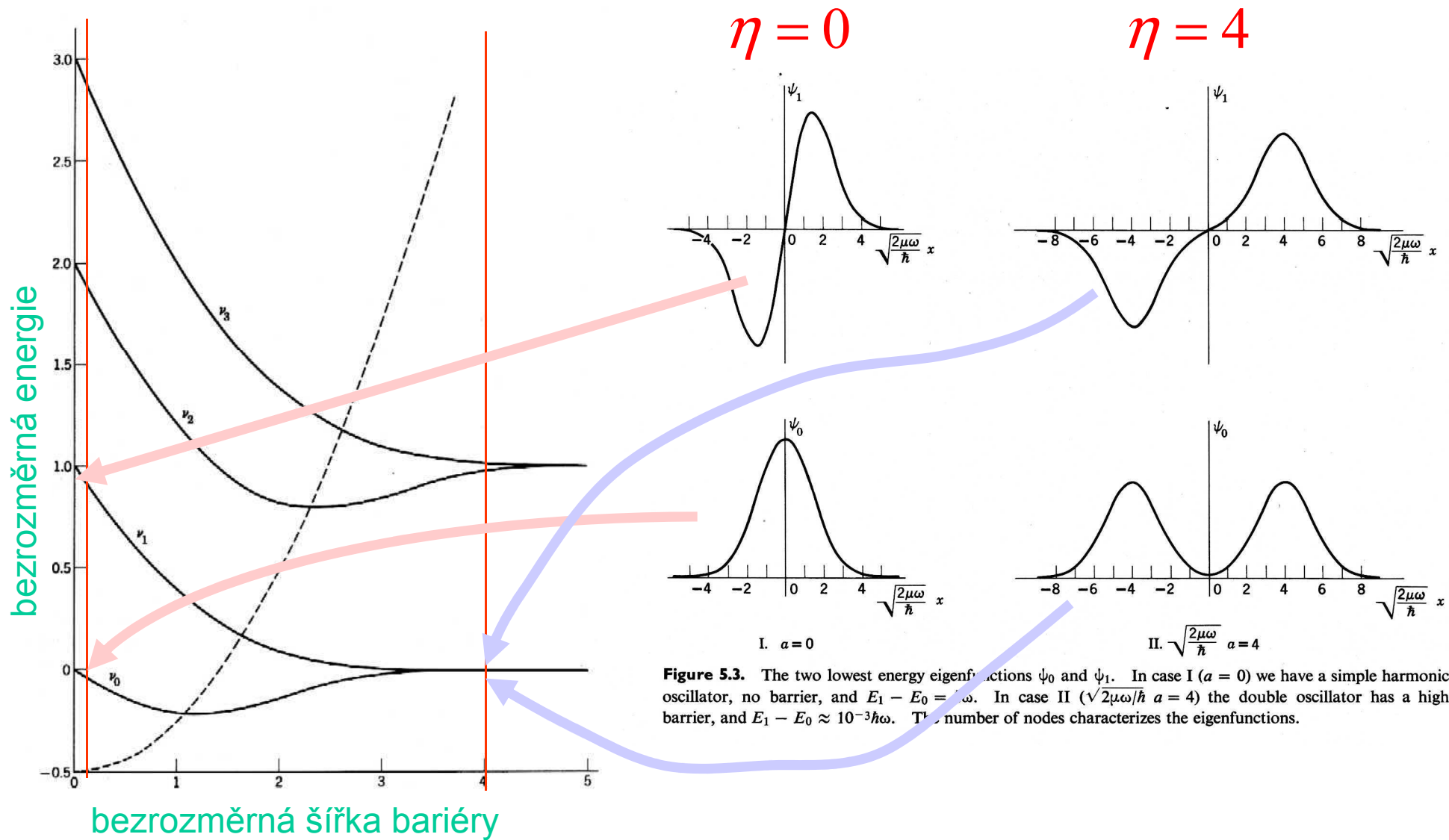
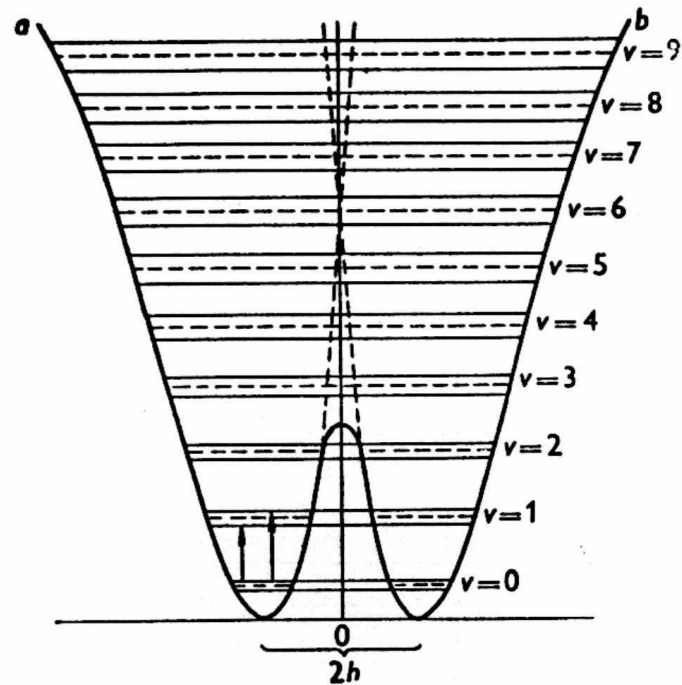


Figure 5.3. The two lowest energy eigenfunctions ψ_0 and ψ_1 . In case I ($a = 0$) we have a simple harmonic oscillator, no barrier, and $E_1 - E_0 = \hbar\omega$. In case II ($\sqrt{2\mu\omega/\hbar} a = 4$) the double oscillator has a high barrier, and $E_1 - E_0 \approx 10^{-3}\hbar\omega$. The number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

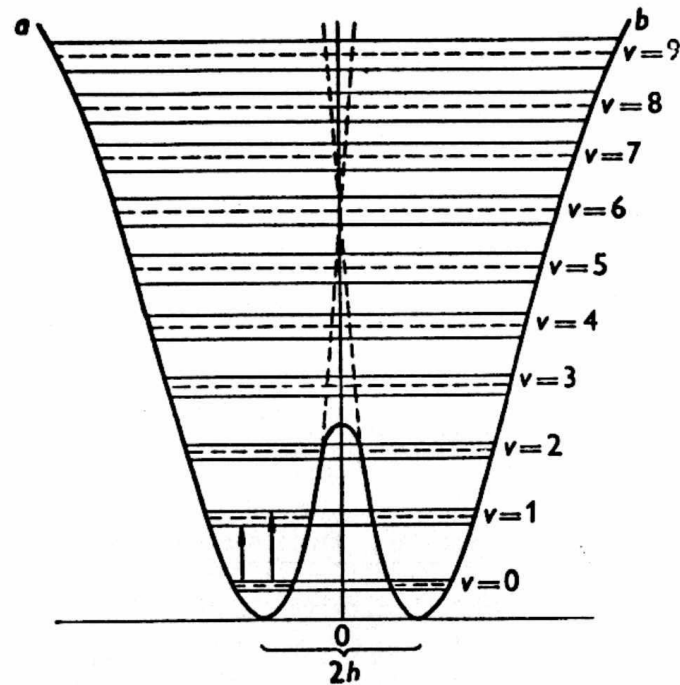
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



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

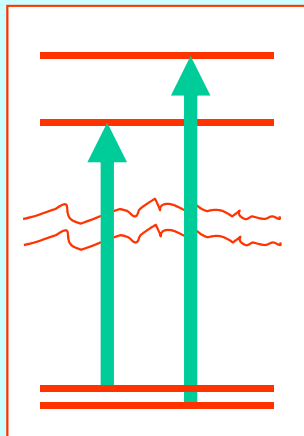
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

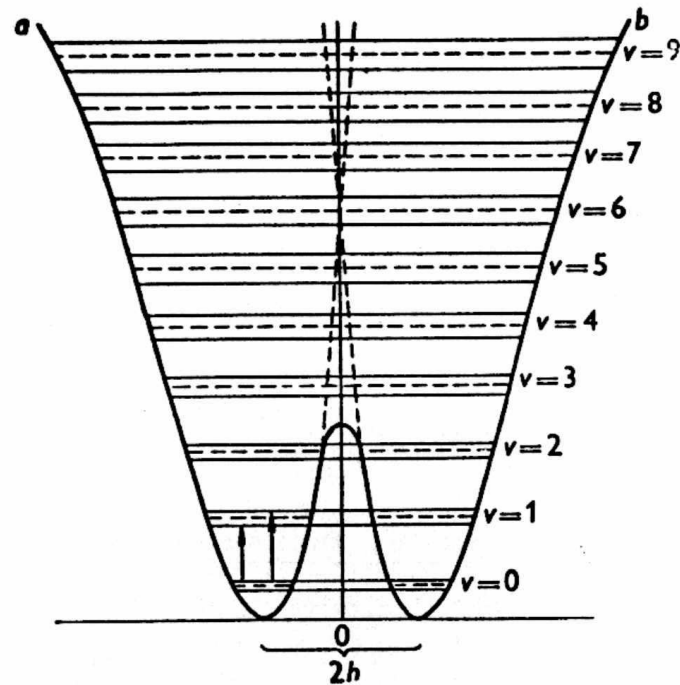
- anharmonicitu pro vysoké energie
- asymetrie jámy pro nízké energie
- snížení bariery proti prostému průsečíku
- dva režimy: nad bariérou a pod bariérou (naše)
- degenerované hladiny se rozštěpí
- málo pro základní stav, více pro excitované stavy
- jeden stav je vždy sudý, jeden lichý
- pro optické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

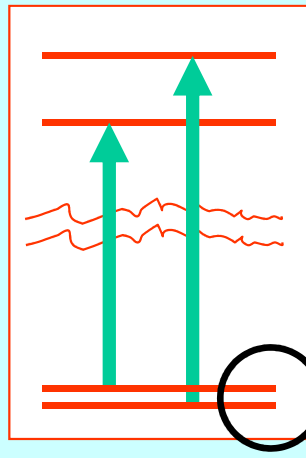
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

- anharmonicitu pro vysoké energie
- asymetrie jámy pro nízké energie
- snížení bariery proti prostému 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

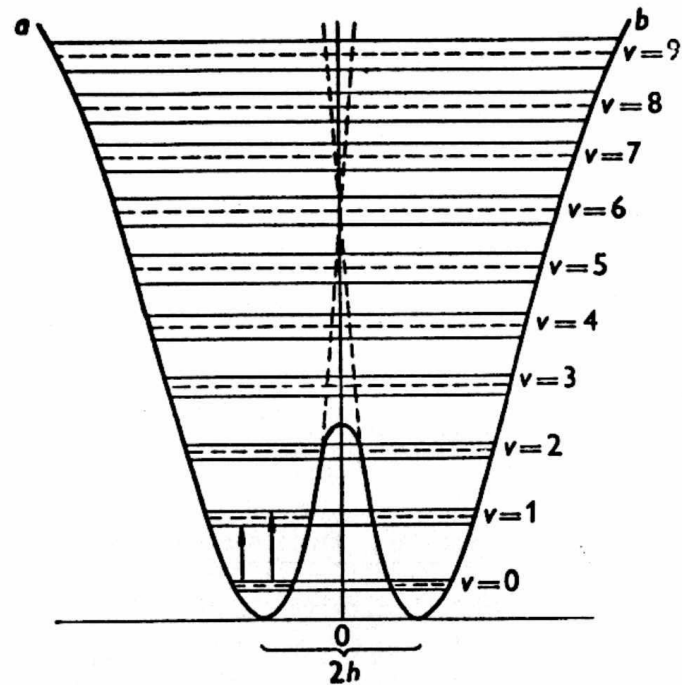


IR přechody, dublet pochází od rozštěpení horní hladiny zhruba 36 inverzních centimetrů kolem 950 cm^{-1}

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

$$\lambda = 12,7 \text{ mm}$$

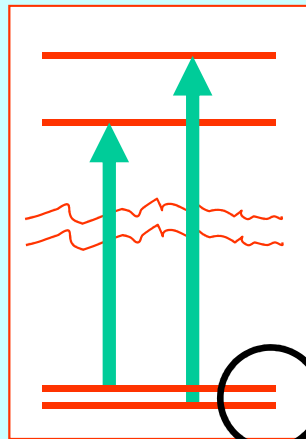
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



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.

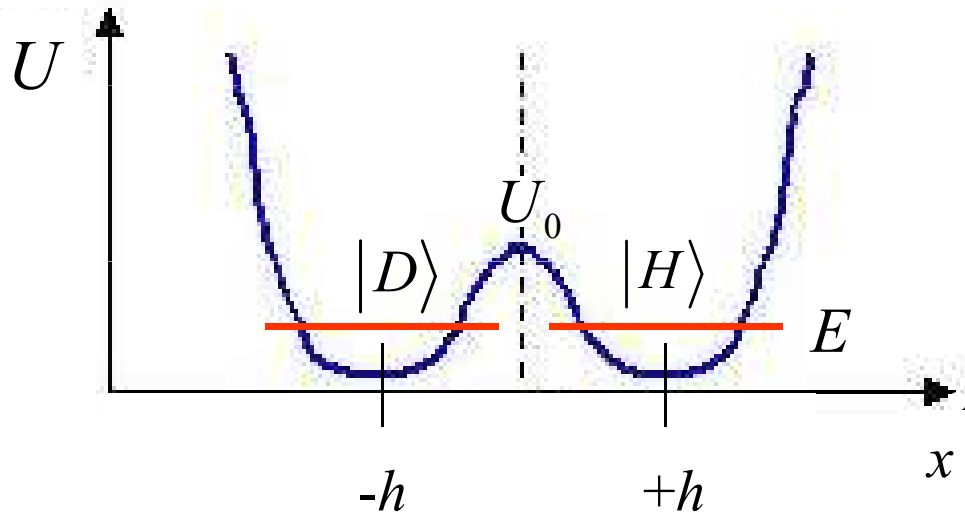
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

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 **Jeden příklad jsme viděli, další někdy jindy**
zhruba odp. jednomu N a třem H v protinobyt $U(x)$ –
známe frekvence vibrací a rozštěpení dubletu fitujeme
barieru

- 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 (zvolený model)

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

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

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

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

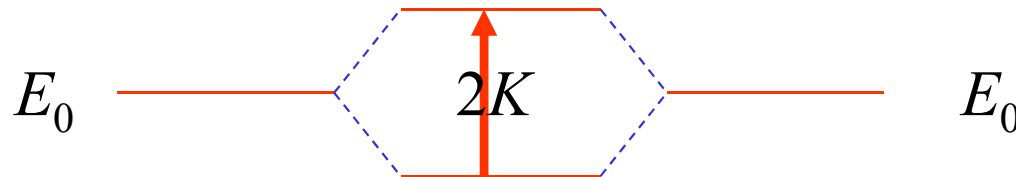
Stacionární stavy

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

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

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

ve shodě s modelovým výpočtem podle Merbachera



Dynamika dvouhladinového systému

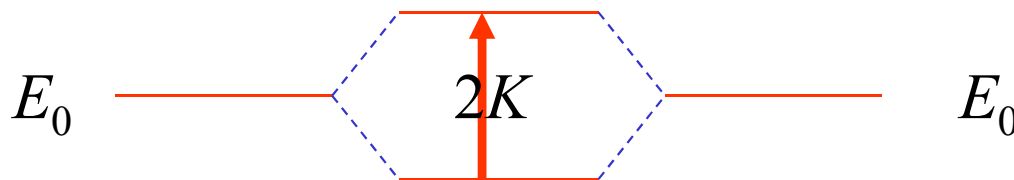
Stacionární stavy

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

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

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

ve shodě s modelovým výpočtem podle Merbachera



**PŘIPOMÍNÁ ROZŠTEPENÍ MOLEKULÁRNÍCH ORBITŮ
NA VAZEBNÝ A ANTIVAZEBNÝ**

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

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

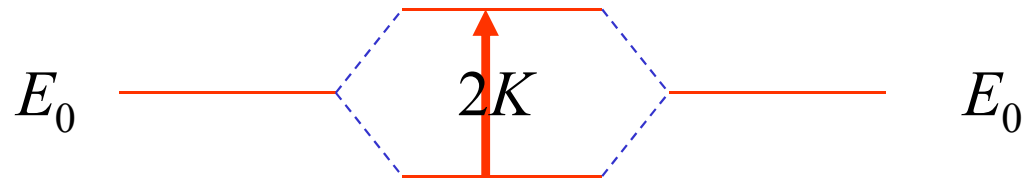
$$c_S(0) = 2^{-\frac{1}{2}}, \quad c_A(0) = 2^{-\frac{1}{2}}$$

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

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

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

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



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.

Program atomových hodin NBS usiloval o získání spektroskopického standardu který by mohl být využit jako nový atomový standard času a frekvence, nahrazující střední sluneční den a tak zaměňující libovolné jednotky času atomovými. S takovými hodinami by mohly být stanoveny nové přesné hodnoty rychlosti světla; nová měření rotace Země by nabídly nový nástroj pro geofysiku; nová měření středního siderického roku by mohla ověřit rovnost newtonovského a atomového času s významnými důsledky pro teorii relativity a kosmologii.

Čpavkové hodiny

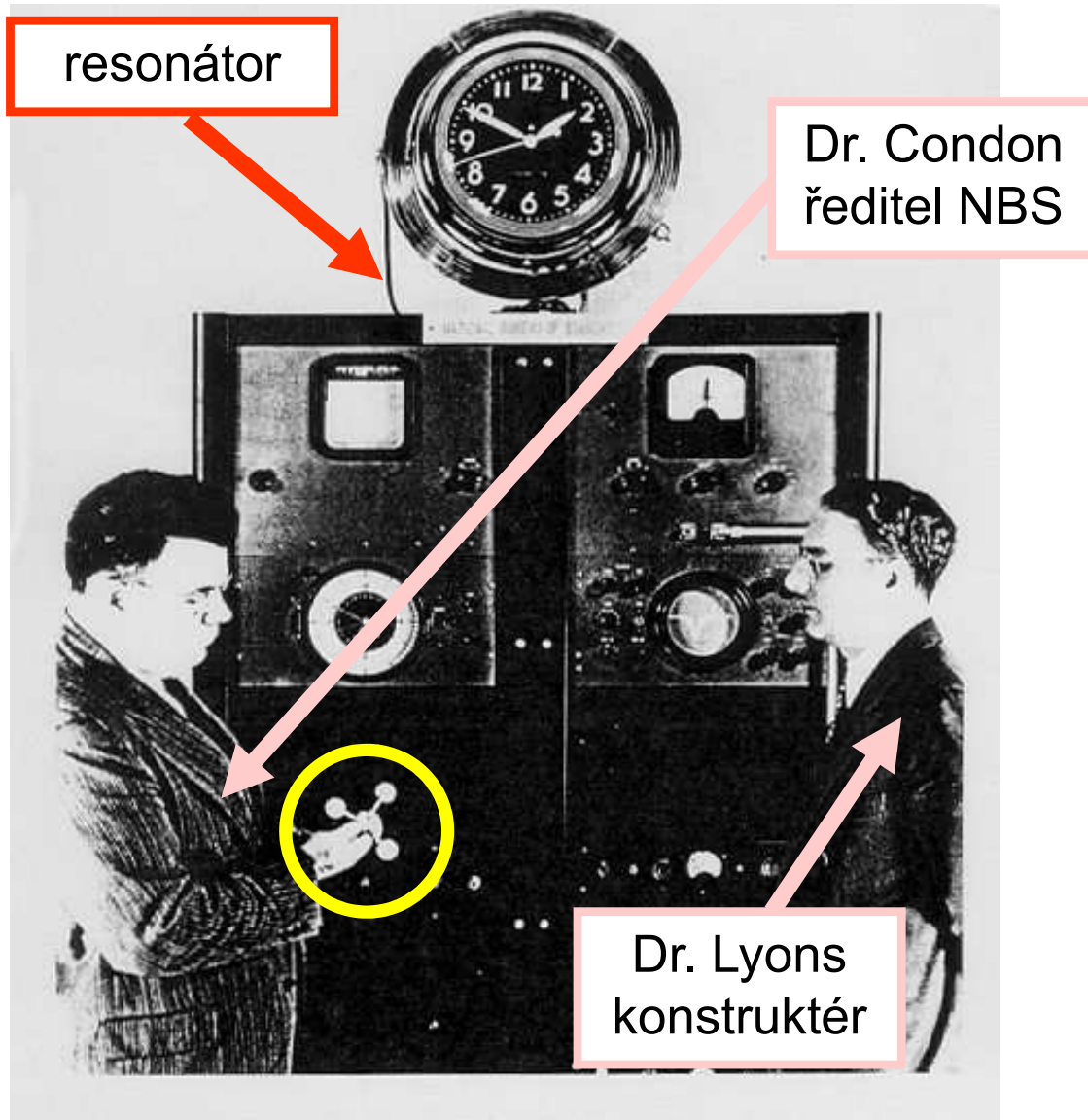


Figure 1: The World's first atomic clock, the ammonia absorption cell atomic clock at the National Bureau of Standards (now the National Institute of Standards and Technology) first operated in August 1948. Dr. Harold Lyons, inventor, is at the right; Dr. Edward U. Condon, Director of NBS, is at the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

Trochu divná historie

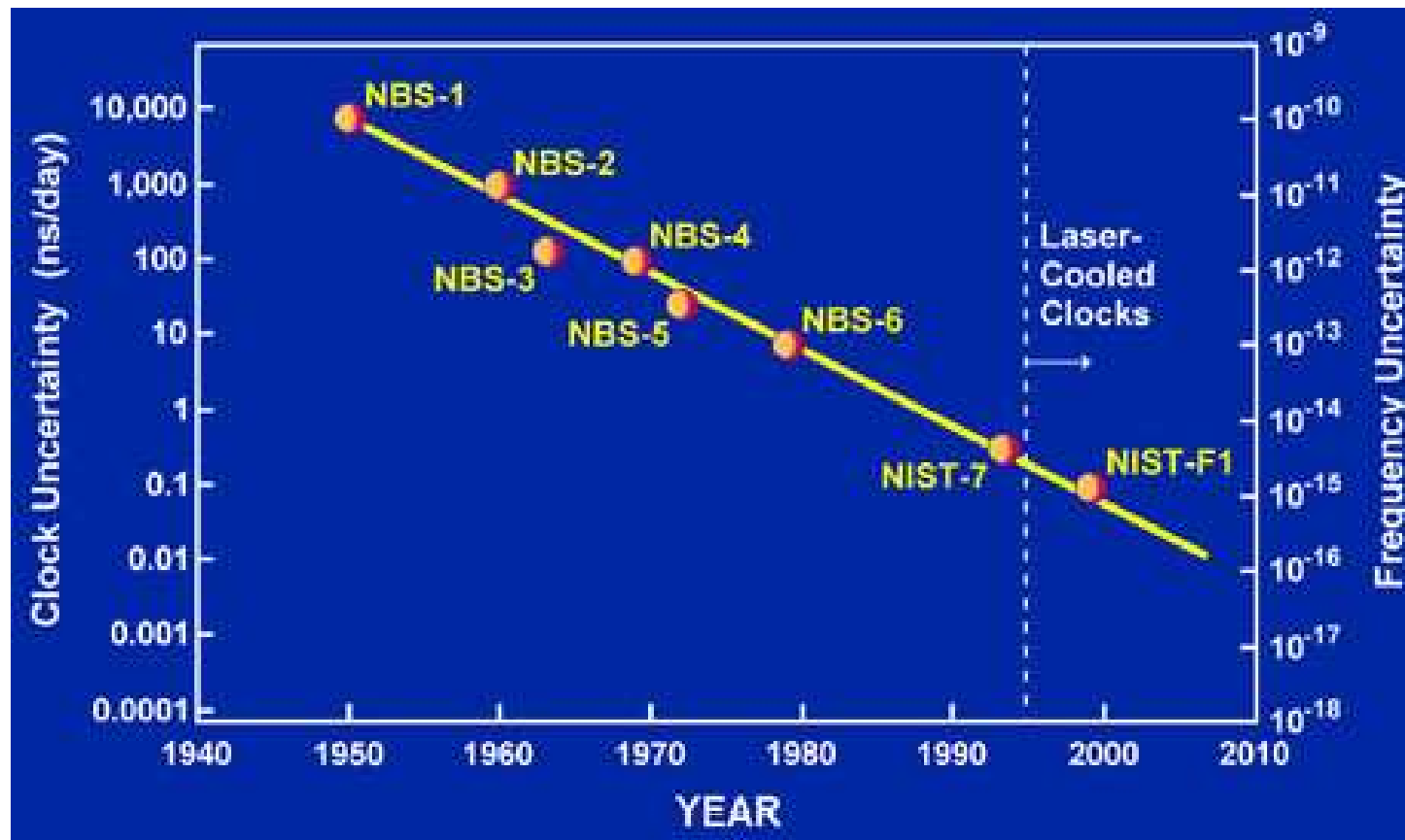
Stabilisace parami amoniaku byla známa pro klystrony už za války a možná i dřív.

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

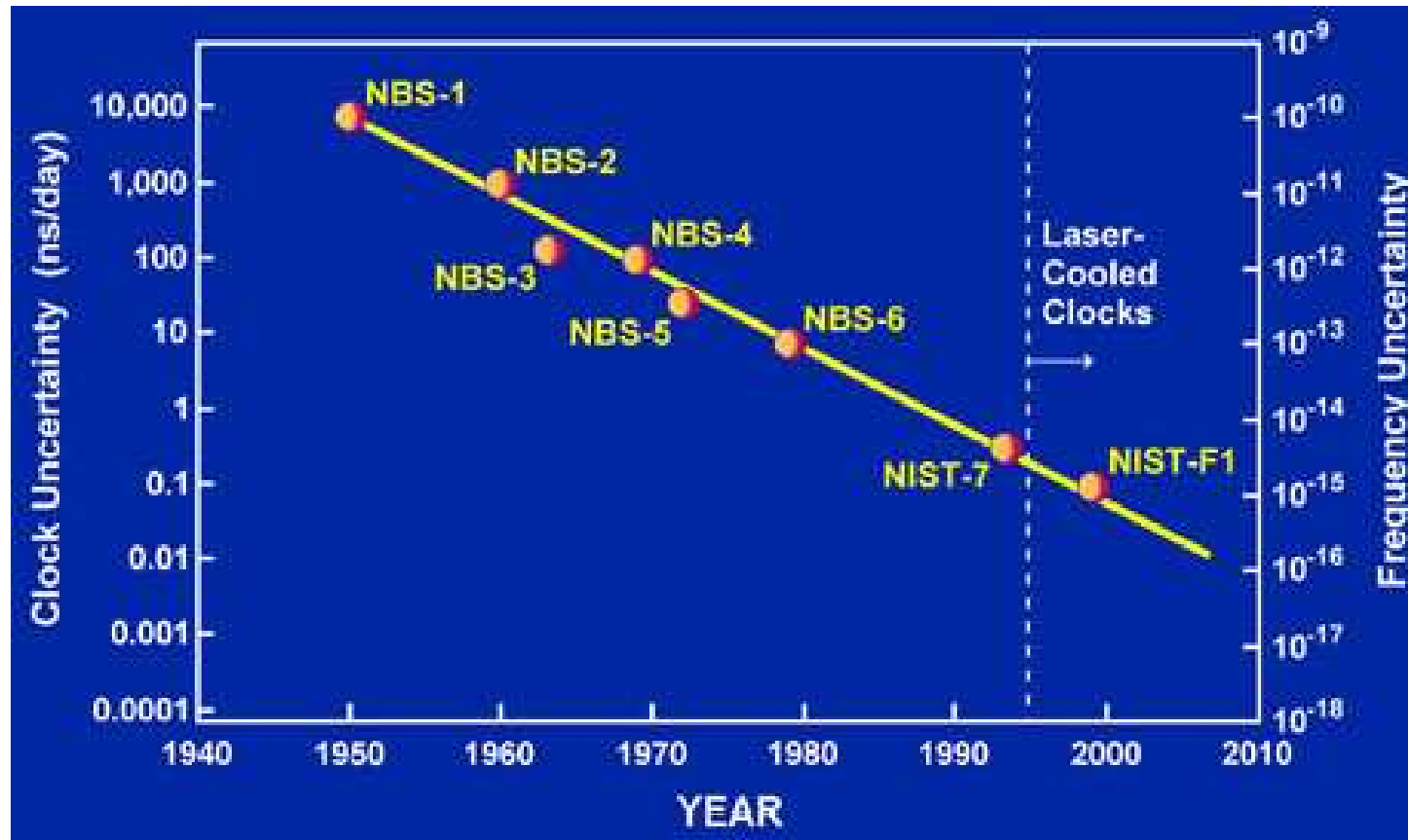
NBS (nyní NIST) se rozhodl pro rychlou akci a použít amoniaku k řízení křemenných hodin, ač se vědělo, že perspektivní jsou spíš elektronové přechody v parách alkalických kovů.

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)

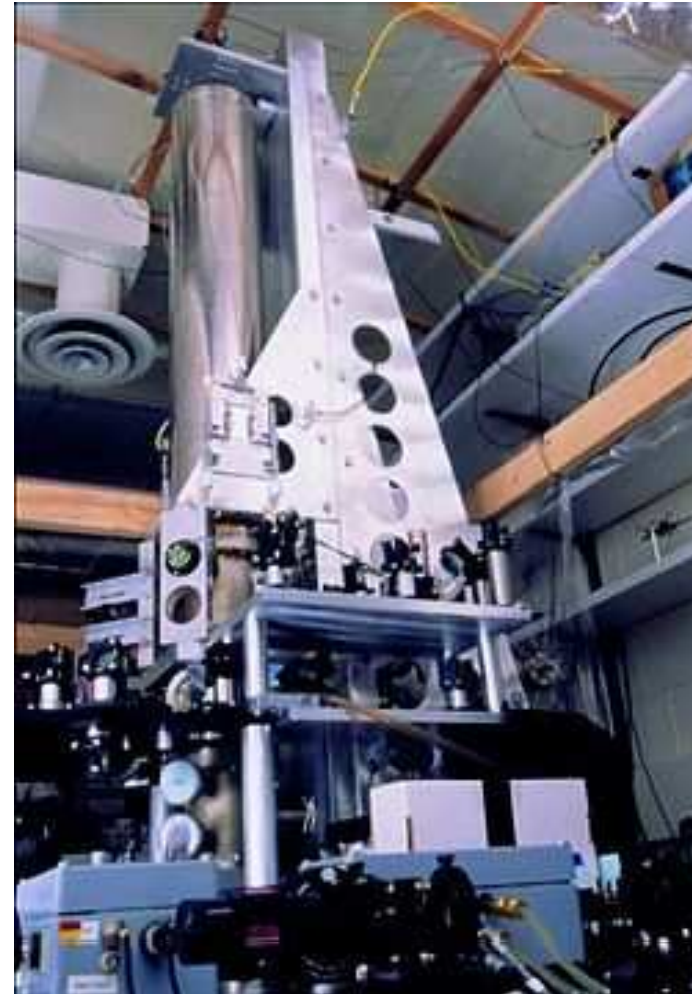
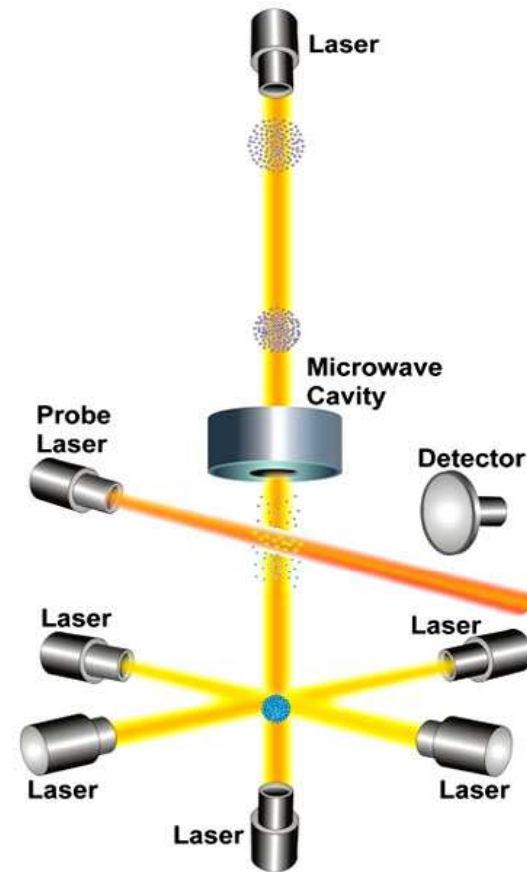


Srovnatelné, nebo lepší výsledky

PTB Braunschweig, Německo

Laboratoire Primaire du Temps et des Frequences (LPTF)

NIST – F1 (Boulder, Colorado)



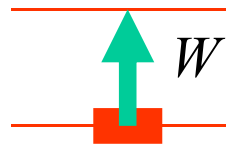
Zcela jiný princip – elektronový přechod v ultrastudených atomech cesia

Objev maseru

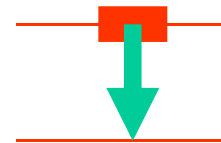
PREHISTORIE: POJEM STIMULOVANÉ EMISE

- Začalo to *Einsteinem*. Ten zavedl (1916) představu **stimulované emise**. Na systém dopadá elektromagnetické záření. To s určitou pravděpodobností ovlivní **každý atom**:

deexcitovaný systém
foton se pohltí
systém se excituje



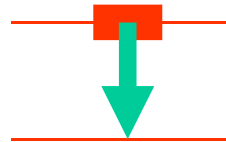
b



a

excitovaný systém
foton se vyzáří
systém se deexcituje

- Vedle toho tu byla **spontánní emise**:

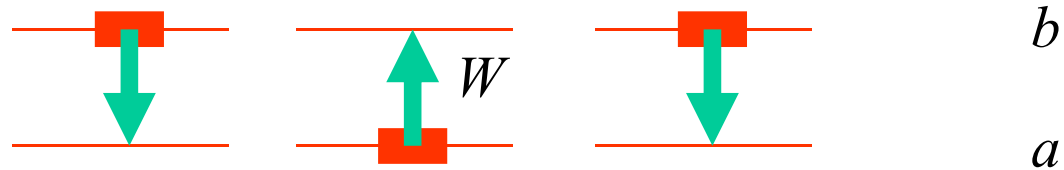


excitovaný atomární systém není stabilní,
ani když by byl plně izolovaný od světa.
Spontánně se vyzáří foton a systém se
deexcituje.
Tomu odpovídá "přirozená šířka linie".

**Fysikální příčina: vše pronikající
elektromagnetické vakuum
a jeho kvantové fluktuače**

POJEM STIMULOVANÉ EMISE

- Celkově máme tři souběžné procesy



- 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

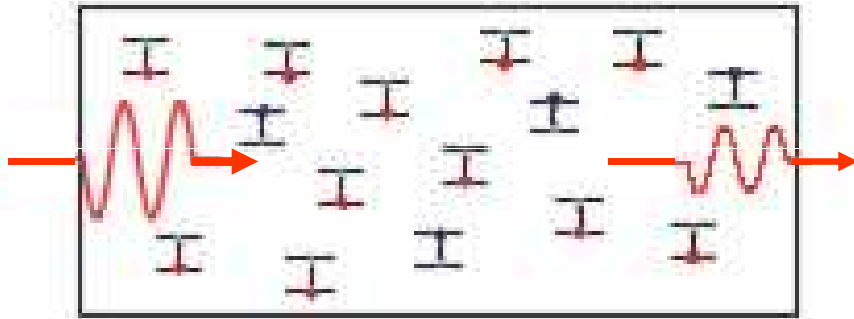
První maser

ZESÍLENÍ SVĚTLA VLIVEM STIMULOVANÉ EMISE

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

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

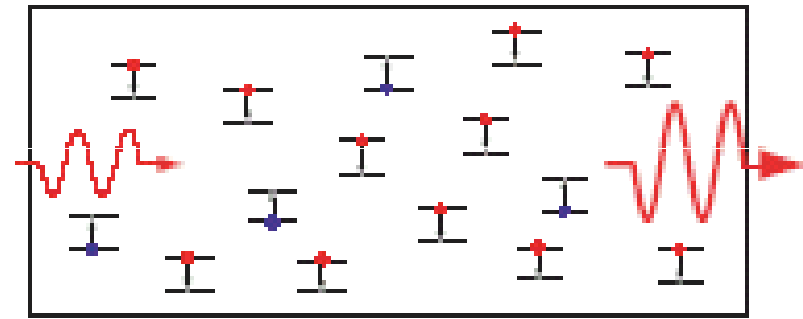
ROVNOVÁŽNÝ STAV: ZESLABENÍ



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

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

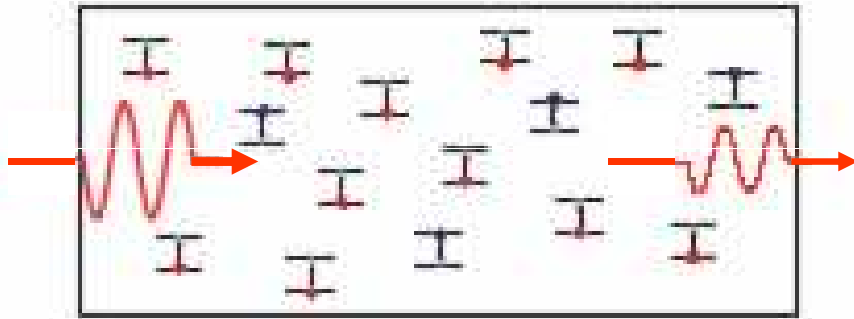
První maser

ZESÍLENÍ SVĚTLA VLIVEM STIMULOVANÉ EMISE

- 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

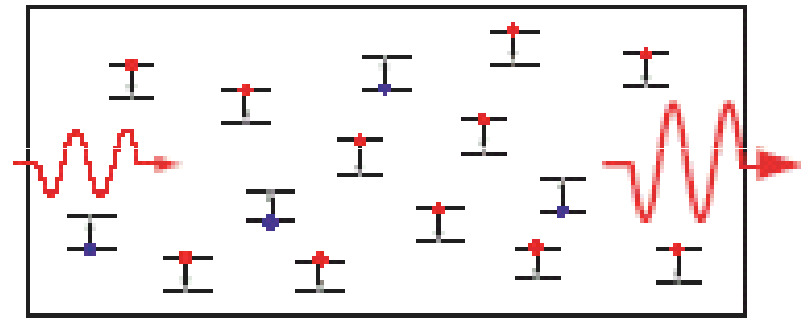


$$N_b = N_a \cdot e^{-\beta W}, \quad N_b - N_a < 0$$

obyčejný Boltzmannův faktor
absorpční ztráty převládají

"obyčejná" situace
sama se udržuje

NEROVNOVÁŽNÝ STAV: ZESÍLENÍ



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

inversní populace hladin
„záporná teplota“
převládá stimulovaná emise

inversní populaci
nutno obnovovat

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

Črpkový maser

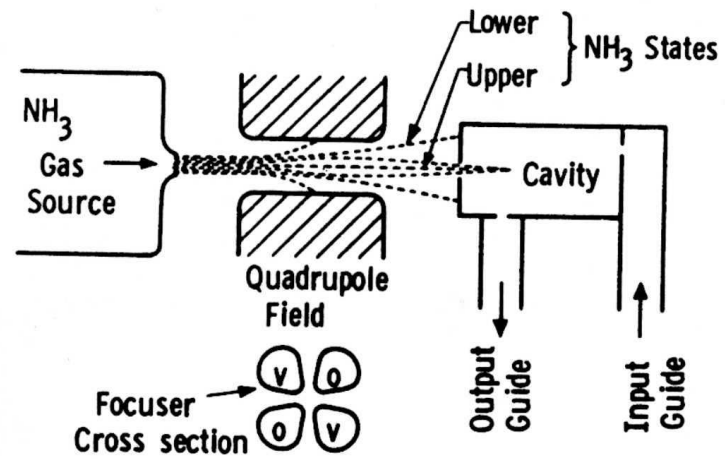


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

Čpavkový maser

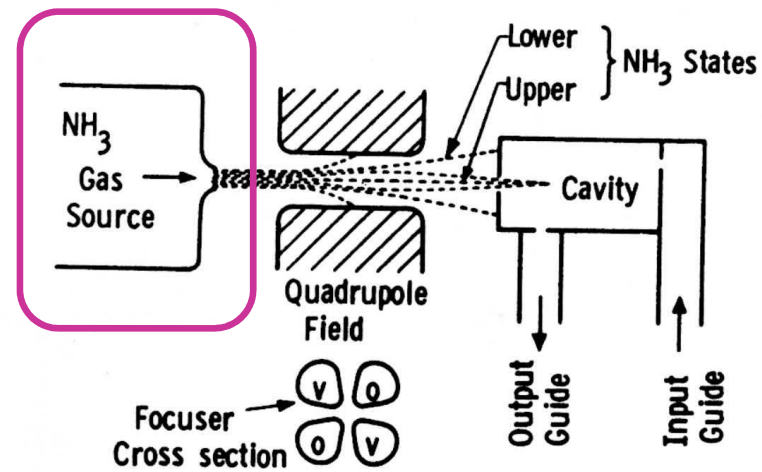


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

ZDROJ

dával směs
excitovaných a
deexcitovaných
molekul, zhruba se
stejnou vahou

Čpavkový maser

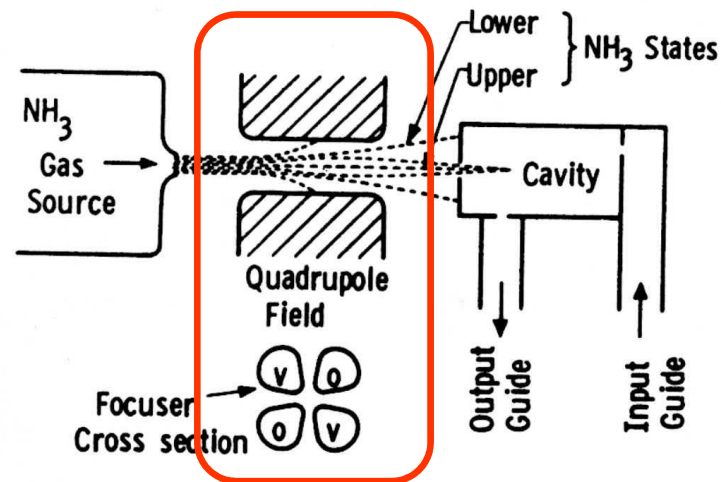


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupole field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

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

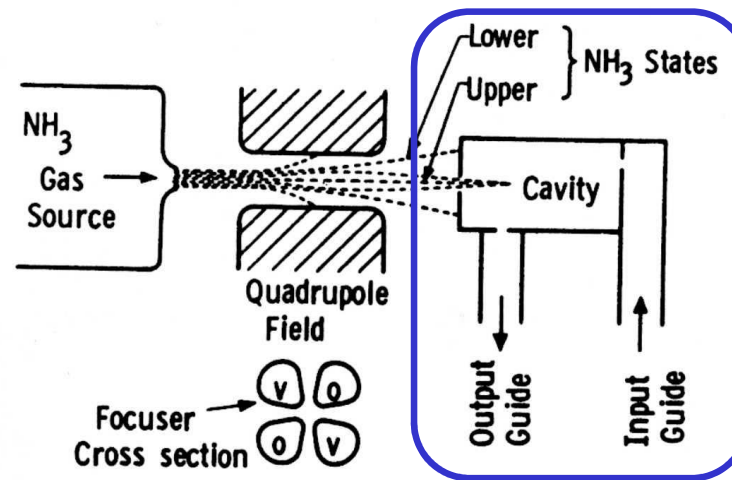


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

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

Čpavkový maser

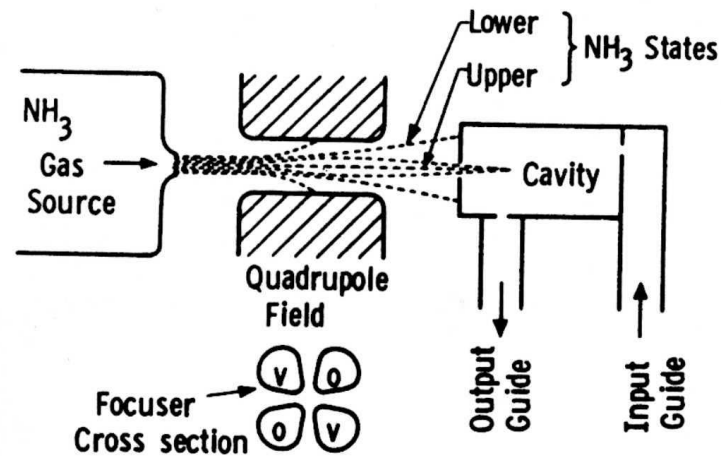


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

ZDROJ

dával směs excitovaných a deexcitovaných molekul, zhruba se stejnou vahou

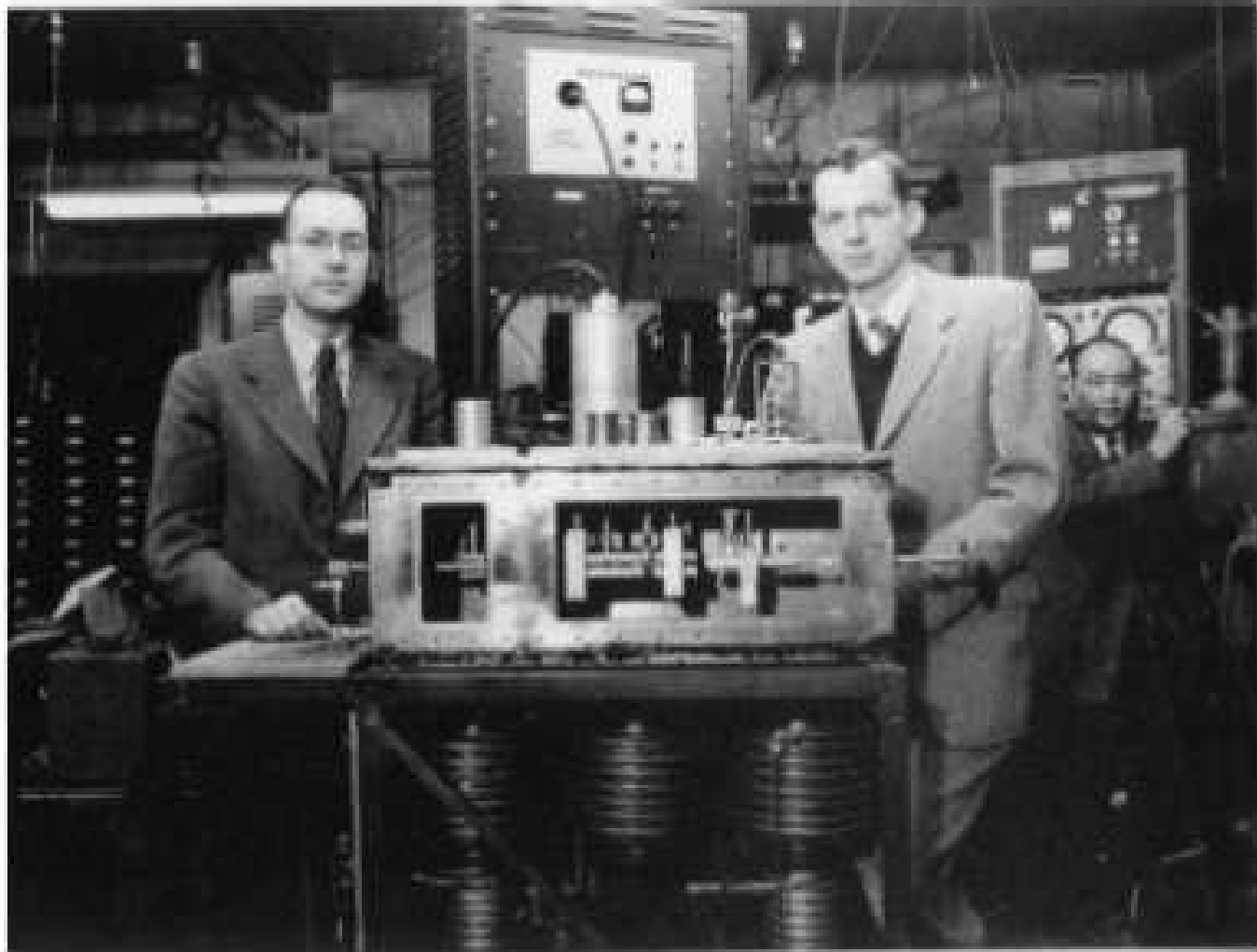
SEPARÁTOR

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

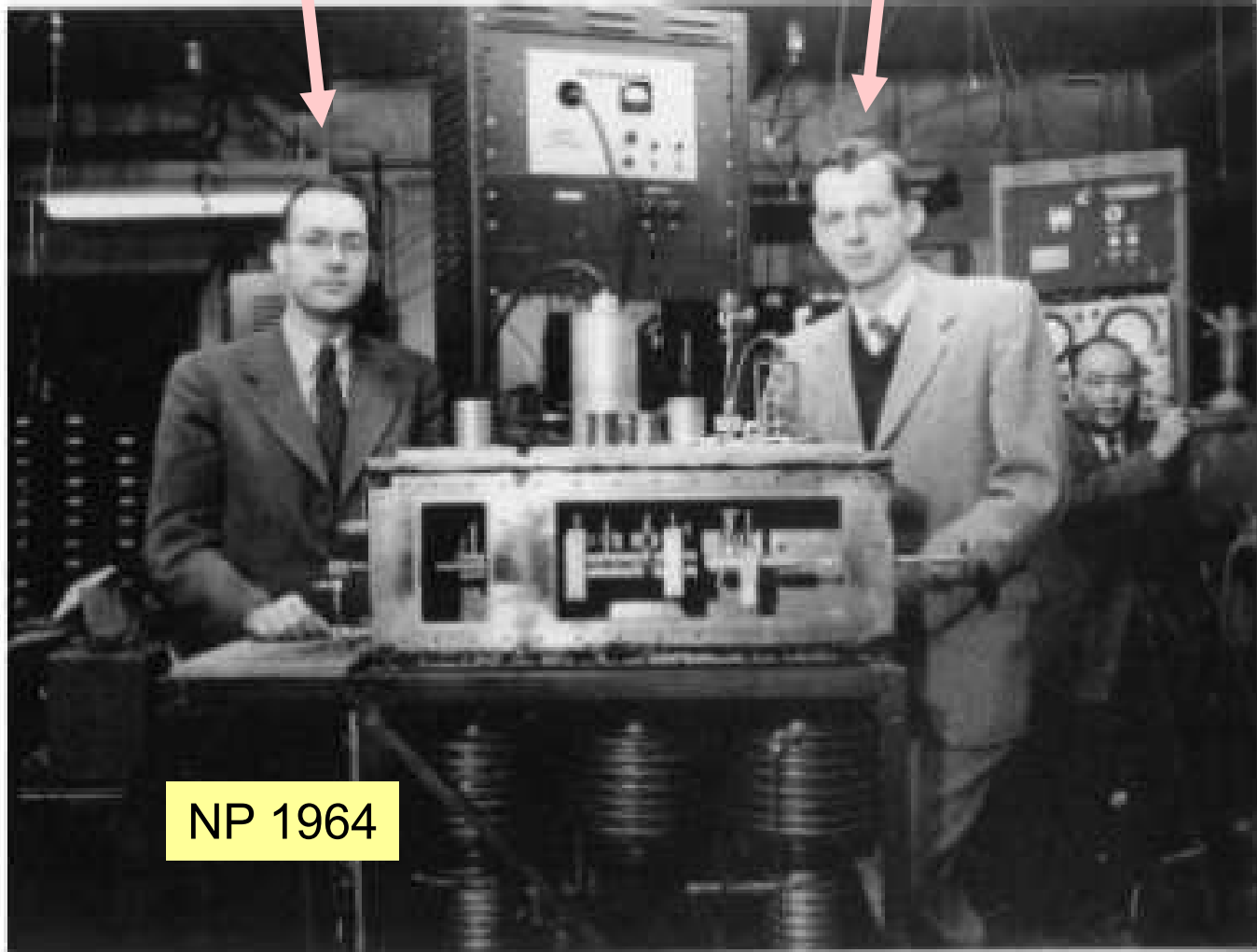
Townes a Gordon se svým maserem



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 – původní plán
- 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

Co pozorovali

- zesílení mikrovlnného signálu – původní plán
- 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

základní charakteristiky maserů a laserů

Další vývoj

I zde první, a to naprosto úspěšný 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

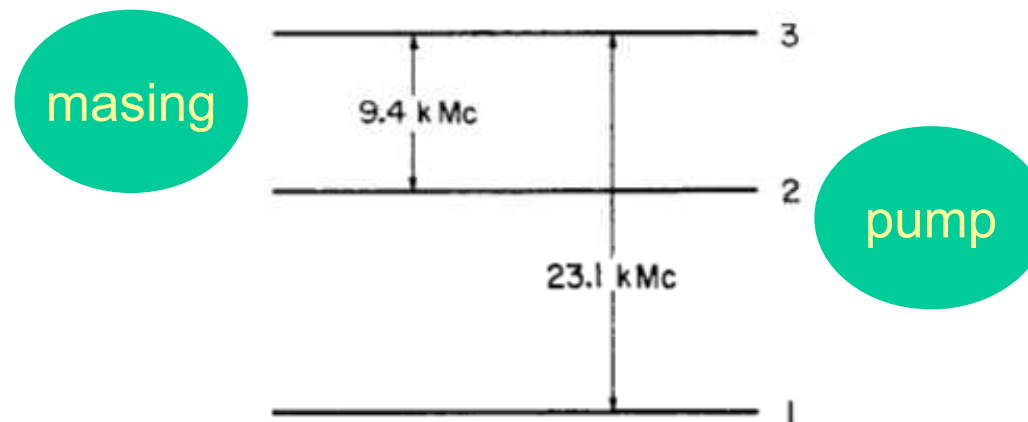


Fig. 2. Energy levels of Cr^{3+} in ruby with a particular crystalline orientation in a magnetic field of 3900 oersteds. For a three-level maser, 23.1 kMc ($23.1 \cdot 10^3 \text{Mc}$) is the frequency of the pumping field and 9.4 kMc is the frequency of amplification or oscillation.

a odtud pokračuje další vývoj, zejména směrem k laserům

The end