

F4110
Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2013 - 2014

X.
Inverzní linie čpavku: Sláva a pád

KOTLÁŘSKÁ 30. DUBNA 2014

Úvodem

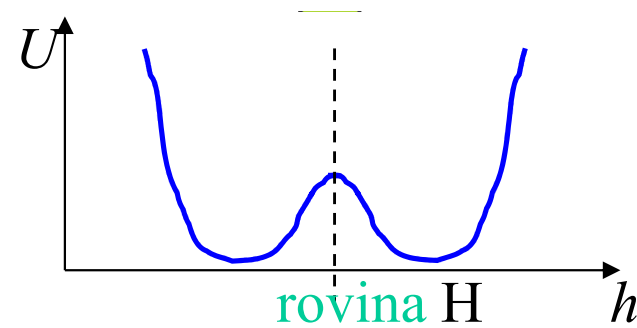
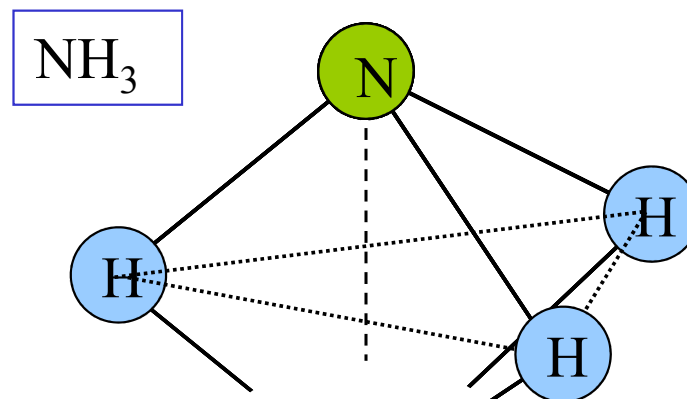
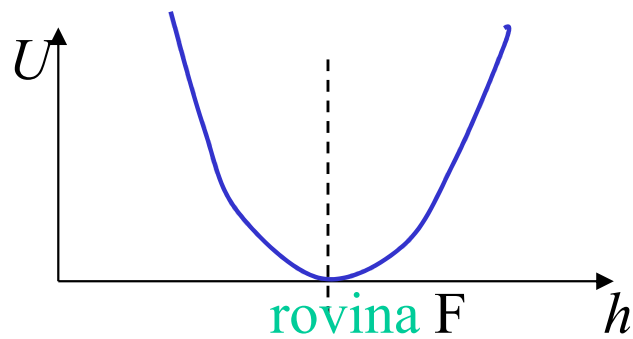
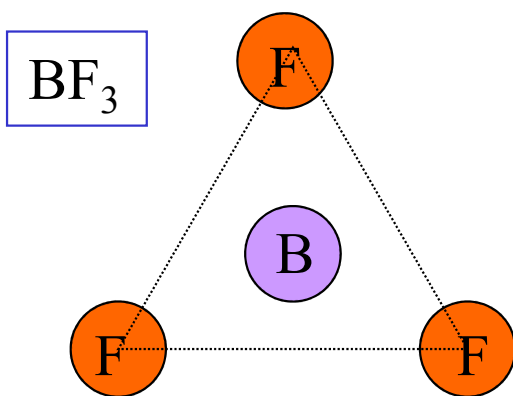
- inverzní linie čpavku jako případ spontánního narušení symetrie
- kvantově chemický výklad tvaru molekuly čpavku
- symetrie čtyřatomových molekul
- normální kmity čpavku a dublety
- vysvětlení dubletu tunelováním napříč bariérou
- explicitní výpočet pro modely dvou typů
- čpavkové hodiny
- dvouhladinový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

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**

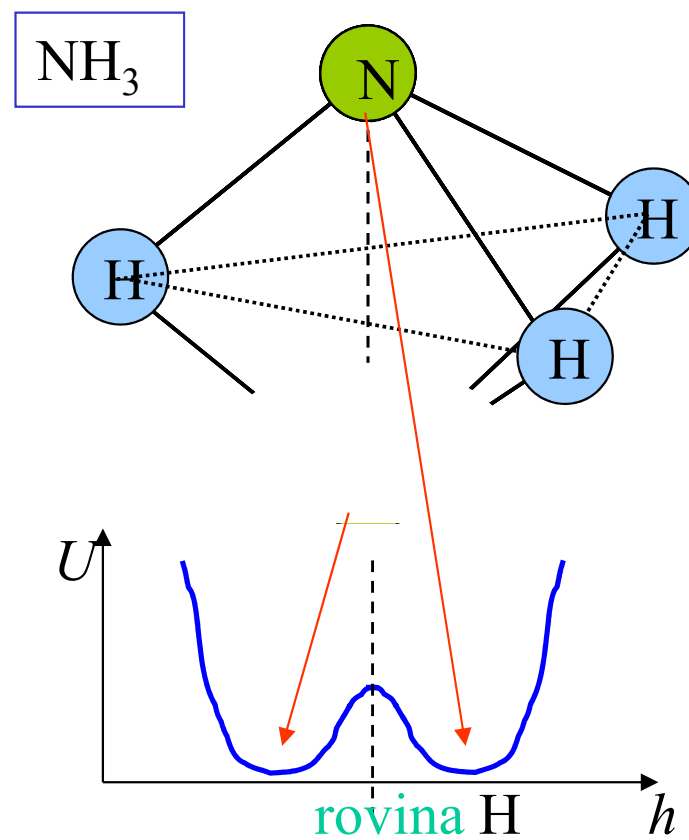
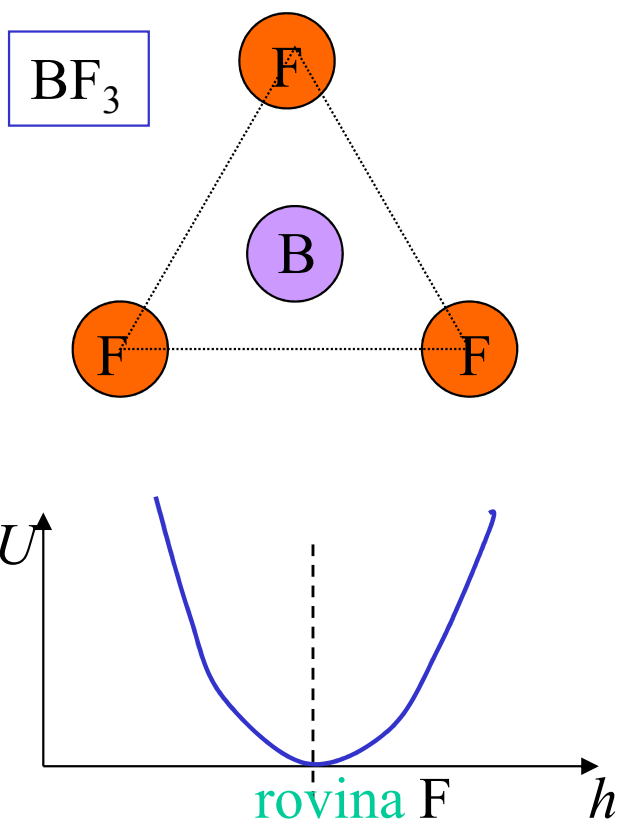
Pyramidální molekula:
případ spontánního narušení symetrie

Rovnovážná struktura molekul AB_3



U adiabatická potenciální energie

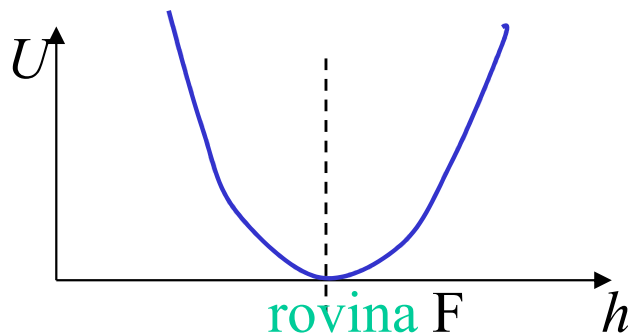
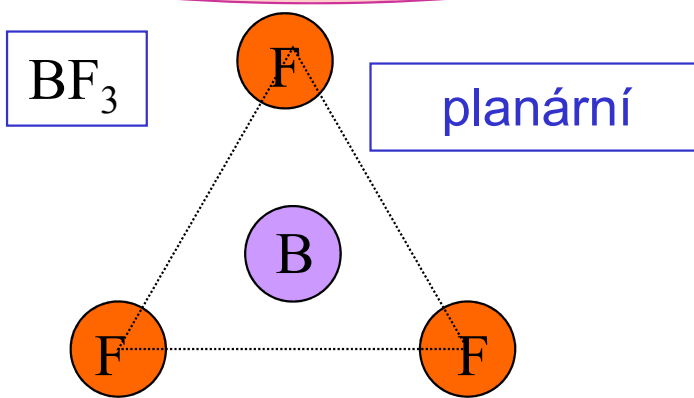
Rovnovážná struktura molekul AB_3



U adiabatická potenciální energie

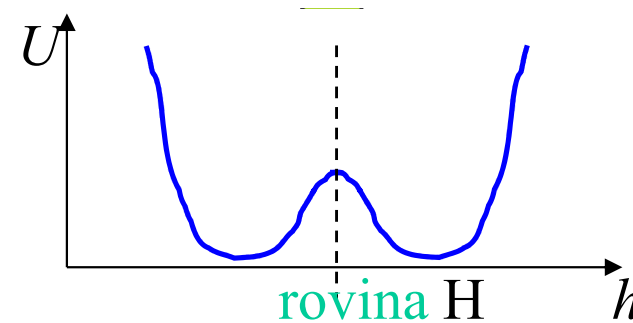
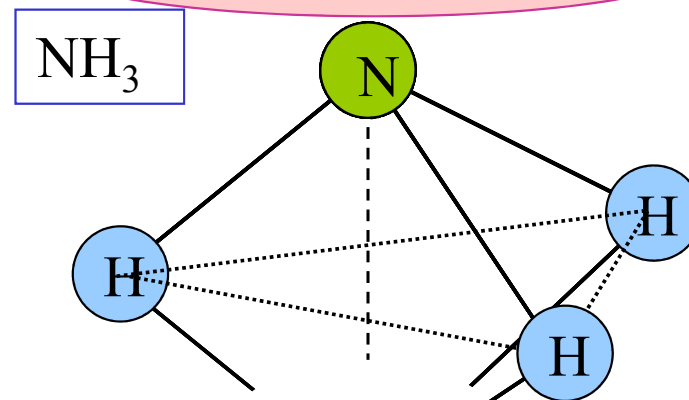
PLANÁRNÍ STRUKTURA

STABILNÍ



stabilní rovnováha
nedegenerovaný
základní stav

NESTABILNÍ

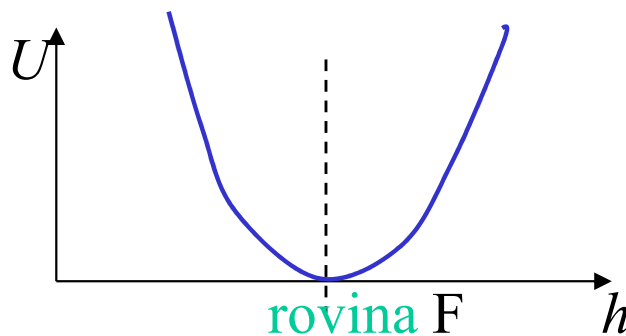
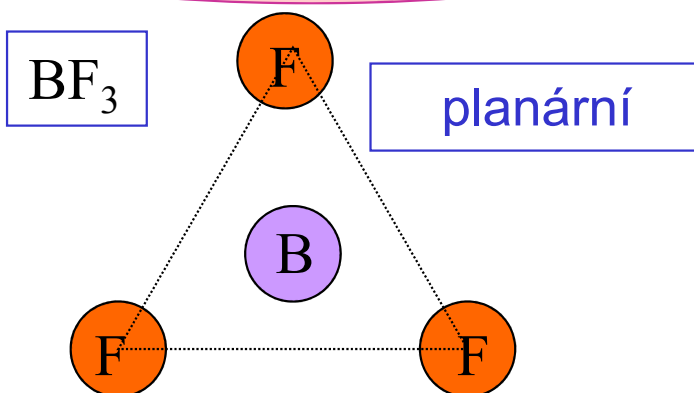


metastabilní rovnováha
degenerovaný
základní stav

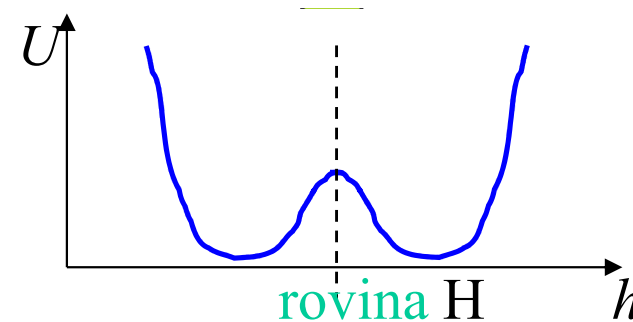
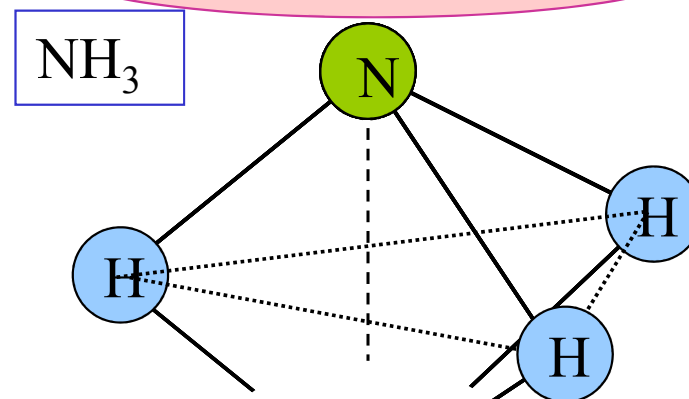
U adiabatická potenciální energie

PLANÁRNÍ STRUKTURA

STABILNÍ



NESTABILNÍ



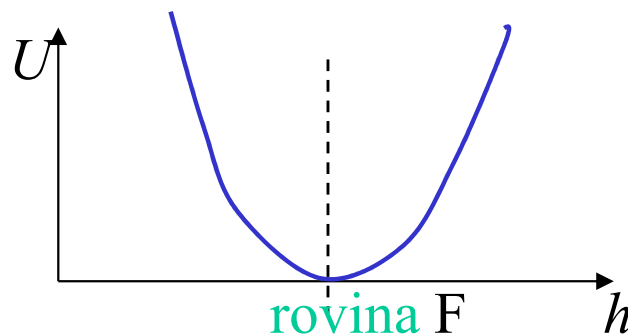
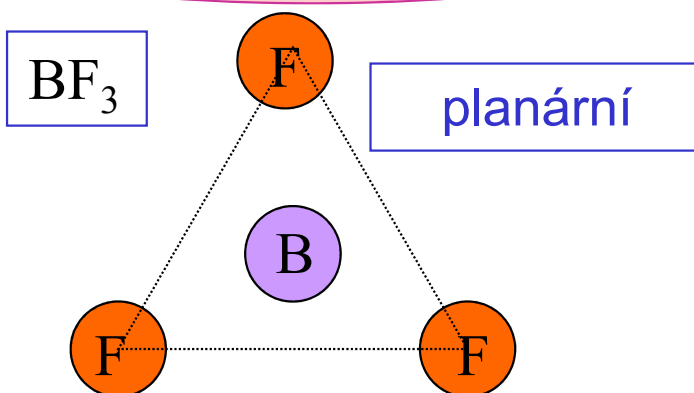
PŘÍKLAD SPONTÁNNÍHO NARUŠENÍ SYMETRIE

Dvě rovnocenné polohy atomu dusíku oddělené barierou
atomová žabka

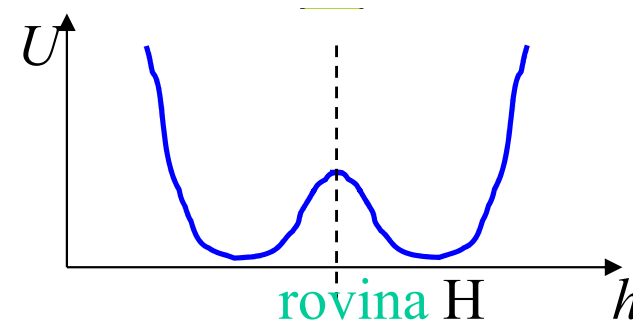
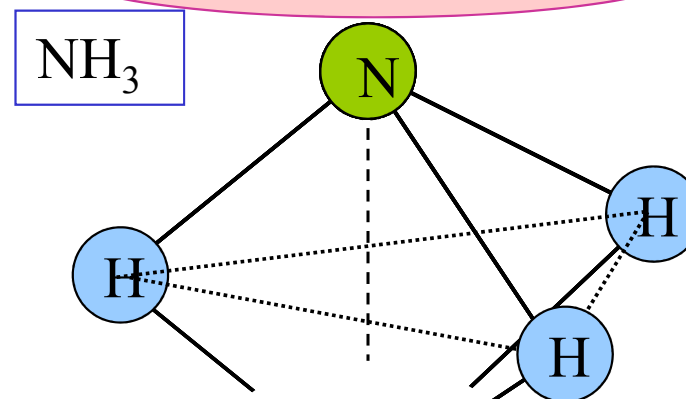
- # Každý z rovnovážných (základních) stavů má symetrii nižší než $U(h)$
- # Soubor všech (... zde obou) rovnovážných stavů má úplnou symetrii

PLANÁRNÍ STRUKTURA

STABILNÍ



NESTABILNÍ



PŘÍKLAD SPONTÁNNÍHO NARUŠENÍ SYMETRIE

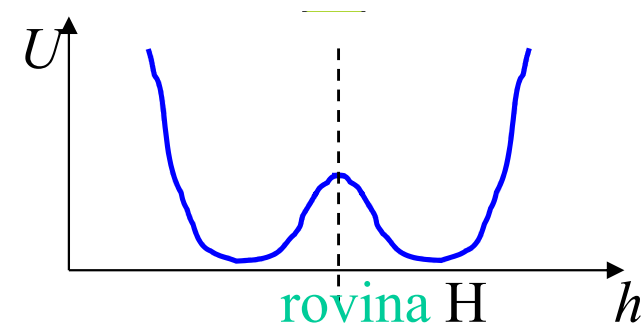
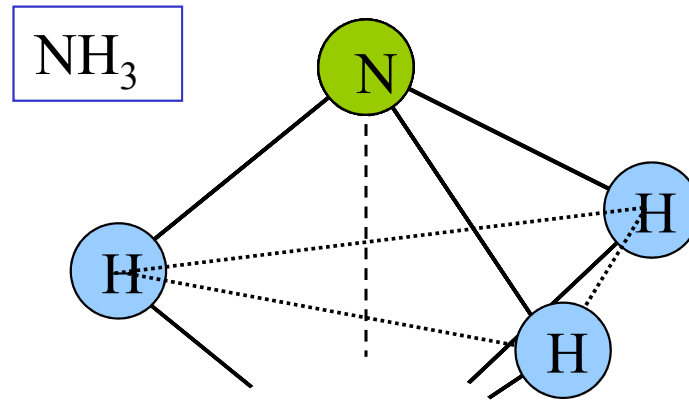
Dvě rovnocenné polohy atomu dusíku oddělené bariérou
atomová žabka

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

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

Rovnovážná struktura molekul AB_3

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

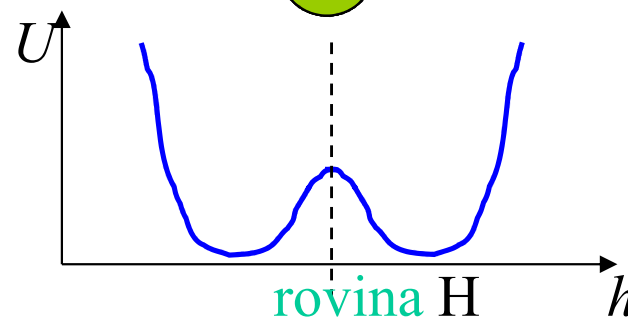
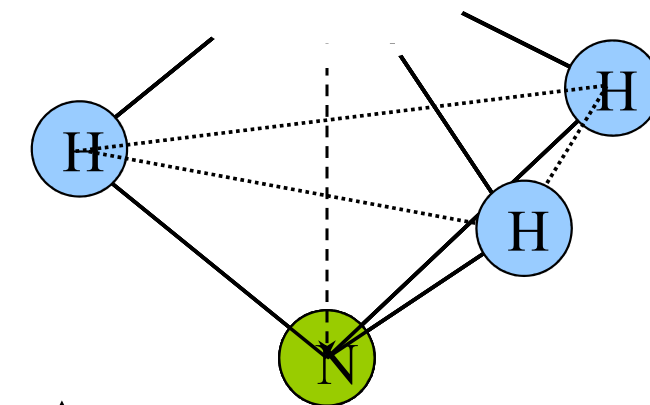


cká potenciální energie

Rovnovážná struktura molekul AB_3

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

NH_3



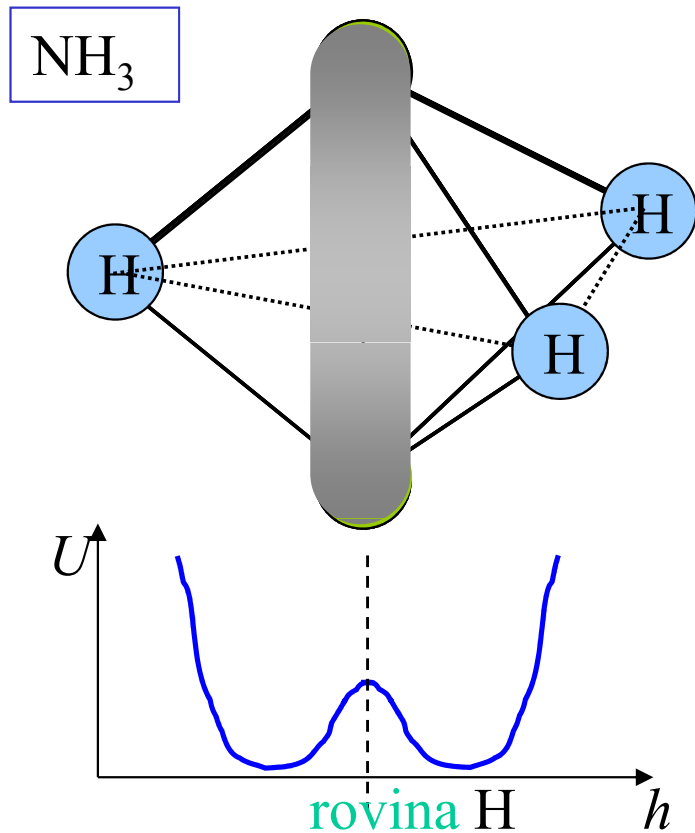
cká potenciální energie

Rovnovážná struktura molekul AB_3

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

U amoniaku navíc:

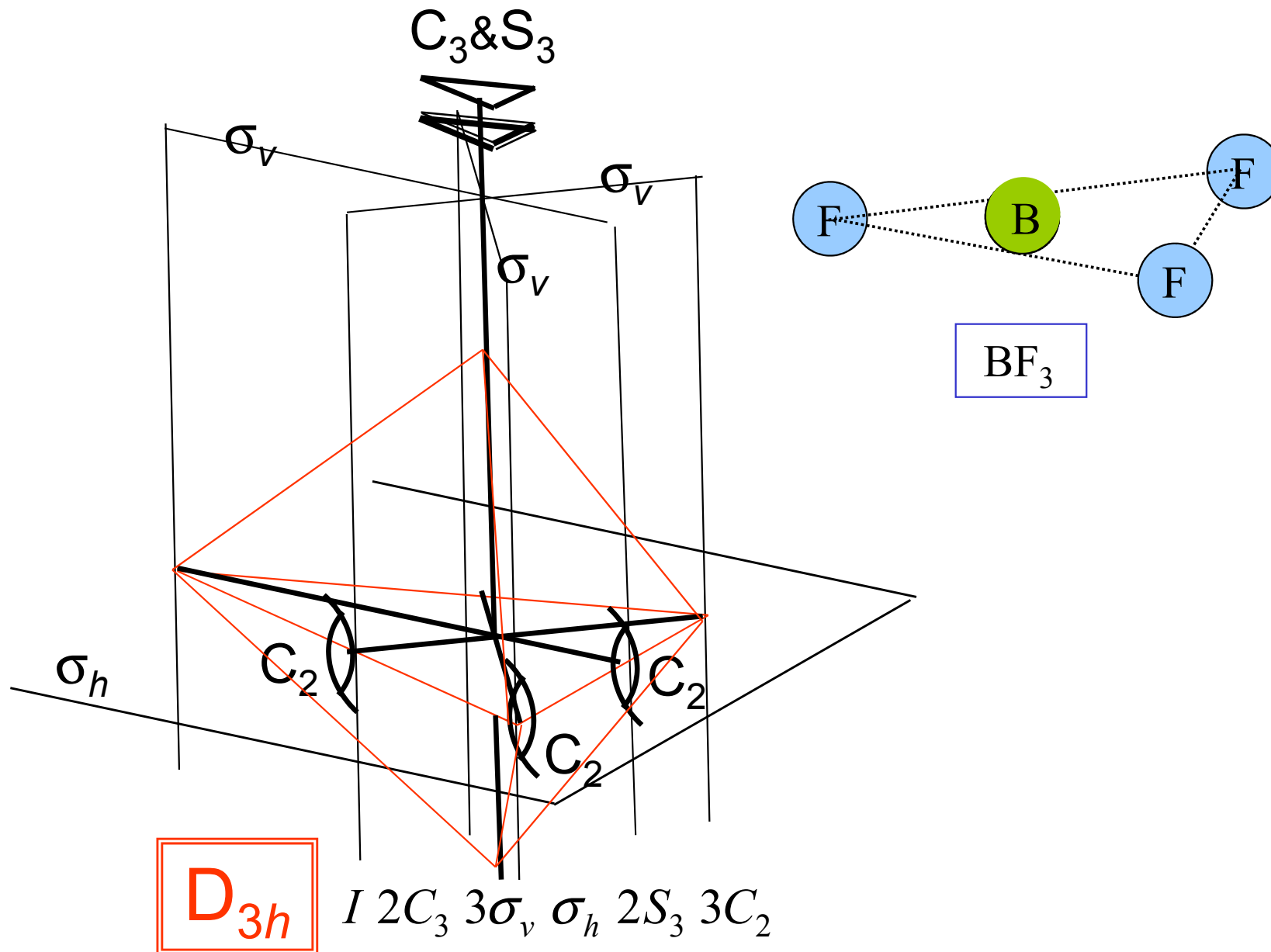
**Bariera je kvantová a
dovoluje
tunelování
mezi oběma stavy. Ty
jsou nestacionární**



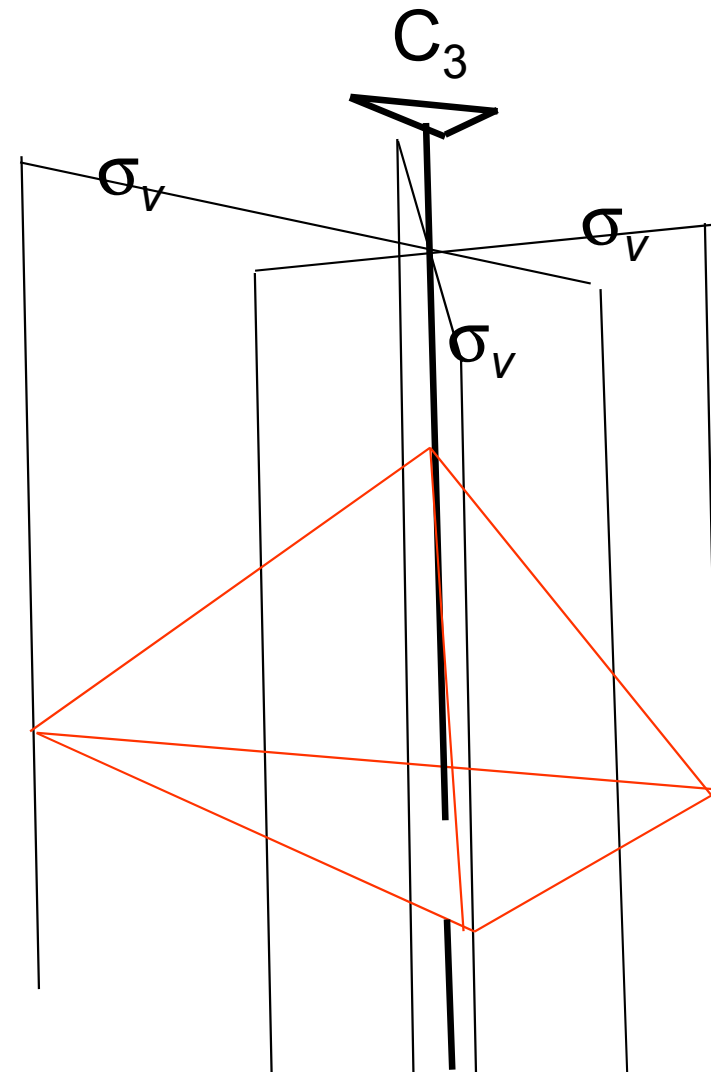
cká potenciální energie

Od planární k pyramidální molekule:
snížení bodové symetrie

BF_3 : grupa symetrie bipyramidy, řád 12

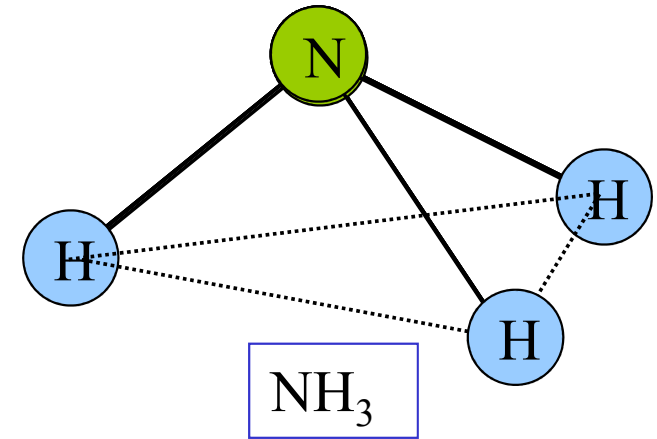


NH_3 : grupa symetrie piramidy



C_{3v}

$I 2C_3 3\sigma_v$



INTERMEZZO

Fyzikální příčiny
spontánního narušení symetrie

Východiskem je periodický systém

									(6s, 4f, 5d)	(7s, 5f, 6d)									
									(6p)	(7p)									
				(4s, 3d)	(5s, 4d)	55 Cs	—	87 Fr	s										
			(4p)	(5p)	56 Ba	—	88 Ra	s ²											
			19 K	—	37 Rb	57 La	—	89 Ac	s ² d										
			20 Ca	—	38 Sr	1)	—	2)	s ² d f ^k /s ² f ^{k+1}										
			21 Sc	—	39 Y	—	71 Lu	—	103 Lr	s ² d (f ¹⁴)									
		(2s)	(3s)	22 Ti	—	40 Zr	—	72 Hf	—	104 Ku	s ² d ²								
		(2p)	(3p)	23 V	—	41 Nb*)	—	73 Ta	s ² d ³ , *) s d ⁴								
		3 Li	—	11 Na	—	42 Mo	—	74 W*)	s d ⁵ , *) s ² d ⁴								
(1s)		4 Be	—	12 Mg	—	43 Tc*)	—	75 Re	s ² d ⁵ , *) s d ⁶								
1 H		5 B	—	13 Al	—	44 Ru*)	—	76 Os	s ² d ⁶ , *) s d ⁷								
2 He		6 C	—	14 Si	—	45 Rh*)	—	77 Ir	s ² d ⁷ , *) s d ⁸								
		7 N	—	15 P	—	46 Pd*)	—	78 Pt**)	s ² d ⁸ , *) d ¹⁰ , **) s d ⁹								
		8 O	—	16 S	—	47 Ag	—	79 Au	s d ¹⁰								
		9 F	—	17 Cl	—	48 Cd	—	80 Hg	s ² (d ¹⁰)								
		10 Ne	—	18 Ar	—	49 In	—	81 Tl	s ² p								
				31 Ga	—	49 In	—	81 Tl	s ² p ²								
				32 Ge	—	50 Sn	—	82 Pb	s ² p ³								
				33 As	—	51 Sb	—	83 Bi	s ² p ⁴								
				34 Se	—	52 Te	—	84 Po	s ² p ⁵								
				35 Br	—	53 I	—	85 At	s ² p ⁶								
				36 Kr	—	54 Xe	—	86 Rn									
						58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd*)	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	} 6s ² 4f ^{k+1} , *) 6s ² 5d 4f ^k
						90 Th*)	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	
						k = 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	} 7s ² 6d 5f ^k , *) 7s ² 5f ^{k+1}

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

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
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	19 K
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb*	42 Mo	43 Tc*	44 Ru*	45 Rh*
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th*)	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am
71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W*)	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt**)	79 Au
103 Lr	104 Ku	105 Rf	106 Db	107 Sg	108 Bh	109 Hs	110 Mt	111 Ds
101 Bk	102 Cf	103 Lr	104 Ku	105 Rf	106 Db	107 Sg	108 Bh	109 Hs
109 Lr	110 Mt	111 Ds	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts
117 Ts	118 Og	119 Uue	120 Uuq	121 Uub	122 Uuq	123 Uub	124 Uuq	125 Uub
121 Uub	122 Uuq	123 Uub	124 Uuq	125 Uub	126 Uuq	127 Uub	128 Uuq	129 Uub
129 Uub	130 Uuq	131 Uub	132 Uuq	133 Uub	134 Uuq	135 Uub	136 Uuq	137 Uub
137 Uub	138 Uuq	139 Uub	140 Uuq	141 Uub	142 Uuq	143 Uub	144 Uuq	145 Uub
145 Uub	146 Uuq	147 Uub	148 Uuq	149 Uub	150 Uuq	151 Uub	152 Uuq	153 Uub
153 Uub	154 Uuq	155 Uub	156 Uuq	157 Uub	158 Uuq	159 Uub	160 Uuq	161 Uub
161 Uub	162 Uuq	163 Uub	164 Uuq	165 Uub	166 Uuq	167 Uub	168 Uuq	169 Uub
169 Uub	170 Uuq	171 Uub	172 Uuq	173 Uub	174 Uuq	175 Uub	176 Uuq	177 Uub
177 Uub	178 Uuq	179 Uub	180 Uuq	181 Uub	182 Uuq	183 Uub	184 Uuq	185 Uub
185 Uub	186 Uuq	187 Uub	188 Uuq	189 Uub	190 Uuq	191 Uub	192 Uuq	193 Uub
193 Uub	194 Uuq	195 Uub	196 Uuq	197 Uub	198 Uuq	199 Uub	200 Uuq	201 Uub
201 Uub	202 Uuq	203 Uub	204 Uuq	205 Uub	206 Uuq	207 Uub	208 Uuq	209 Uub
209 Uub	210 Uuq	211 Uub	212 Uuq	213 Uub	214 Uuq	215 Uub	216 Uuq	217 Uub
217 Uub	218 Uuq	219 Uub	220 Uuq	221 Uub	222 Uuq	223 Uub	224 Uuq	225 Uub
225 Uub	226 Uuq	227 Uub	228 Uuq	229 Uub	230 Uuq	231 Uub	232 Uuq	233 Uub
233 Uub	234 Uuq	235 Uub	236 Uuq	237 Uub	238 Uuq	239 Uub	240 Uuq	241 Uub
241 Uub	242 Uuq	243 Uub	244 Uuq	245 Uub	246 Uuq	247 Uub	248 Uuq	249 Uub
249 Uub	250 Uuq	251 Uub	252 Uuq	253 Uub	254 Uuq	255 Uub	256 Uuq	257 Uub
257 Uub	258 Uuq	259 Uub	260 Uuq	261 Uub	262 Uuq	263 Uub	264 Uuq	265 Uub
265 Uub	266 Uuq	267 Uub	268 Uuq	269 Uub	270 Uuq	271 Uub	272 Uuq	273 Uub
273 Uub	274 Uuq	275 Uub	276 Uuq	277 Uub	278 Uuq	279 Uub	280 Uuq	281 Uub
281 Uub	282 Uuq	283 Uub	284 Uuq	285 Uub	286 Uuq	287 Uub	288 Uuq	289 Uub
289 Uub	290 Uuq	291 Uub	292 Uuq	293 Uub	294 Uuq	295 Uub	296 Uuq	297 Uub
297 Uub	298 Uuq	299 Uub	300 Uuq	301 Uub	302 Uuq	303 Uub	304 Uuq	305 Uub
305 Uub	306 Uuq	307 Uub	308 Uuq	309 Uub	310 Uuq	311 Uub	312 Uuq	313 Uub
313 Uub	314 Uuq	315 Uub	316 Uuq	317 Uub	318 Uuq	319 Uub	320 Uuq	321 Uub
321 Uub	322 Uuq	323 Uub	324 Uuq	325 Uub	326 Uuq	327 Uub	328 Uuq	329 Uub
329 Uub	330 Uuq	331 Uub	332 Uuq	333 Uub	334 Uuq	335 Uub	336 Uuq	337 Uub
337 Uub	338 Uuq	339 Uub	340 Uuq	341 Uub	342 Uuq	343 Uub	344 Uuq	345 Uub
345 Uub	346 Uuq	347 Uub	348 Uuq	349 Uub	350 Uuq	351 Uub	352 Uuq	353 Uub
353 Uub	354 Uuq	355 Uub	356 Uuq	357 Uub	358 Uuq	359 Uub	360 Uuq	361 Uub
361 Uub	362 Uuq	363 Uub	364 Uuq	365 Uub	366 Uuq	367 Uub	368 Uuq	369 Uub
369 Uub	370 Uuq	371 Uub	372 Uuq	373 Uub	374 Uuq	375 Uub	376 Uuq	377 Uub
377 Uub	378 Uuq	379 Uub	380 Uuq	381 Uub	382 Uuq	383 Uub	384 Uuq	385 Uub
385 Uub	386 Uuq	387 Uub	388 Uuq	389 Uub	390 Uuq	391 Uub	392 Uuq	393 Uub
393 Uub	394 Uuq	395 Uub	396 Uuq	397 Uub	398 Uuq	399 Uub	400 Uuq	401 Uub
401 Uub	402 Uuq	403 Uub	404 Uuq	405 Uub	406 Uuq	407 Uub	408 Uuq	409 Uub
409 Uub	410 Uuq	411 Uub	412 Uuq	413 Uub	414 Uuq	415 Uub	416 Uuq	417 Uub
417 Uub	418 Uuq	419 Uub	420 Uuq	421 Uub	422 Uuq	423 Uub	424 Uuq	425 Uub
425 Uub	426 Uuq	427 Uub	428 Uuq	429 Uub	430 Uuq	431 Uub	432 Uuq	433 Uub
433 Uub	434 Uuq	435 Uub	436 Uuq	437 Uub	438 Uuq	439 Uub	440 Uuq	441 Uub
441 Uub	442 Uuq	443 Uub	444 Uuq	445 Uub	446 Uuq	447 Uub	448 Uuq	449 Uub
449 Uub	450 Uuq	451 Uub	452 Uuq	453 Uub	454 Uuq	455 Uub	456 Uuq	457 Uub
457 Uub	458 Uuq	459 Uub	460 Uuq	461 Uub	462 Uuq	463 Uub	464 Uuq	465 Uub
465 Uub	466 Uuq	467 Uub	468 Uuq	469 Uub	470 Uuq	471 Uub	472 Uuq	473 Uub
473 Uub	474 Uuq	475 Uub	476 Uuq	477 Uub	478 Uuq	479 Uub	480 Uuq	481 Uub
481 Uub	482 Uuq	483 Uub	484 Uuq	485 Uub	486 Uuq	487 Uub	488 Uuq	489 Uub
489 Uub	490 Uuq	491 Uub	492 Uuq	493 Uub	494 Uuq	495 Uub	496 Uuq	497 Uub
497 Uub	498 Uuq	499 Uub	500 Uuq	501 Uub	502 Uuq	503 Uub	504 Uuq	505 Uub
505 Uub	506 Uuq	507 Uub	508 Uuq	509 Uub	510 Uuq	511 Uub	512 Uuq	513 Uub
513 Uub	514 Uuq	515 Uub	516 Uuq	517 Uub	518 Uuq	519 Uub	520 Uuq	521 Uub
521 Uub	522 Uuq	523 Uub	524 Uuq	525 Uub	526 Uuq	527 Uub	528 Uuq	529 Uub
529 Uub	530 Uuq	531 Uub	532 Uuq	533 Uub	534 Uuq	535 Uub	536 Uuq	537 Uub
537 Uub	538 Uuq	539 Uub	540 Uuq	541 Uub	542 Uuq	543 Uub	544 Uuq	545 Uub
545 Uub	546 Uuq	547 Uub	548 Uuq	549 Uub	550 Uuq	551 Uub	552 Uuq	553 Uub
553 Uub	554 Uuq	555 Uub	556 Uuq	557 Uub	558 Uuq	559 Uub	560 Uuq	561 Uub
561 Uub	562 Uuq	563 Uub	564 Uuq	565 Uub	566 Uuq	567 Uub	568 Uuq	569 Uub
569 Uub	570 Uuq	571 Uub	572 Uuq	573 Uub	574 Uuq	575 Uub	576 Uuq	577 Uub
577 Uub	578 Uuq	579 Uub	580 Uuq	581 Uub	582 Uuq	583 Uub	584 Uuq	585 Uub
585 Uub	586 Uuq	587 Uub	588 Uuq	589 Uub	590 Uuq	591 Uub	592 Uuq	593 Uub
593 Uub	594 Uuq	595 Uub	596 Uuq	597 Uub	598 Uuq	599 Uub	600 Uuq	601 Uub
601 Uub	602 Uuq	603 Uub	604 Uuq	605 Uub	606 Uuq	607 Uub	608 Uuq	609 Uub
609 Uub	610 Uuq	611 Uub	612 Uuq	613 Uub	614 Uuq	615 Uub	616 Uuq	617 Uub
617 Uub	618 Uuq	619 Uub	620 Uuq	621 Uub	622 Uuq	623 Uub	624 Uuq	625 Uub
625 Uub	626 Uuq	627 Uub	628 Uuq	629 Uub	630 Uuq	631 Uub	632 Uuq	633 Uub
633 Uub	634 Uuq	635 Uub	636 Uuq	637 Uub	638 Uuq	639 Uub	640 Uuq	641 Uub
641 Uub	642 Uuq	643 Uub	644 Uuq	645 Uub	646 Uuq	647 Uub	648 Uuq	649 Uub
649 Uub	650 Uuq	651 Uub	652 Uuq	653 Uub	654 Uuq	655 Uub	656 Uuq	657 Uub
657 Uub	658 Uuq	659 Uub	660 Uuq	661 Uub	662 Uuq	663 Uub	664 Uuq	665 Uub
665 Uub	666 Uuq	667 Uub	668 Uuq	669 Uub	670 Uuq	671 Uub	672 Uuq	673 Uub
673 Uub	674 Uuq	675 Uub	676 Uuq	677 Uub	678 Uuq	679 Uub	680 Uuq	681 Uub
681 Uub	682 Uuq	683 Uub	684 Uuq	685 Uub	686 Uuq	687 Uub	688 Uuq	689 Uub
689 Uub	690 Uuq	691 Uub	692 Uuq	693 Uub	694 Uuq	695 Uub	696 Uuq	697 Uub
697 Uub	698 Uuq	699 Uub	700 Uuq	701 Uub	702 Uuq	703 Uub	704 Uuq	705 Uub
705 Uub	706 Uuq	707 Uub	708 Uuq	709 Uub	710 Uuq	711 Uub	712 Uuq	713 Uub
713 Uub	714 Uuq	715 Uub	716 Uuq	717 Uub	718 Uuq	719 Uub	720 Uuq	721 Uub
721 Uub	722 Uuq	723 Uub	724 Uuq	725 Uub	726 Uuq	727 Uub	728 Uuq	729 Uub
729 Uub	730 Uuq	731 Uub	732 Uuq	733 Uub	734 Uuq	735 Uub	736 Uuq	737 Uub
737 Uub	738 Uuq	739 Uub	740 Uuq	741 Uub	742 Uuq	743 Uub	744 Uuq	745 Uub
745 Uub	746 Uuq	747 Uub	748 Uuq	749 Uub	750 Uuq	751 Uub	752 Uuq	753 Uub
753 Uub	754 Uuq	755 Uub	756 Uuq	757 Uub	758 Uuq	759 Uub	760 Uuq	761 Uub
761 Uub	762 Uuq	763 Uub	764 Uuq	765 Uub	766 Uuq	767 Uub	768 Uuq	769 Uub
769 Uub	770 Uuq	771 Uub	772 Uuq	773 Uub	774 Uuq	775 Uub	776 Uuq	777 Uub
777 Uub	778 Uuq	779 Uub	780 Uuq	781 Uub	782 Uuq	783 Uub	784 Uuq	785 Uub
785 Uub	786 Uuq	787 Uub	788 Uuq	789 Uub	790 Uuq	791 Uub	792 Uuq	793 Uub
793 Uub	794 Uuq	795 Uub	796 Uuq	797 Uub	798 Uuq	799 Uub	800 Uuq	801 Uub
801 Uub	802 Uuq	803 Uub	804 Uuq	805 Uub	806 Uuq	807 Uub	808 Uuq	809 Uub
809 Uub	810 Uuq	811 Uub	812 Uuq	813 Uub	814 Uuq	815 Uub	816 Uuq	817 Uub
817 Uub	818 Uuq	819 Uub	820 Uuq	821 Uub	822 Uuq	823 Uub	824 Uuq	825 Uub
825 Uub	826 Uuq	827 Uub	828 Uuq	829 Uub	830 Uuq	831 Uub	832 Uuq	833 Uub
833 Uub	834 Uuq	835 Uub	836 Uuq	837 Uub	838 Uuq	839 Uub	840 Uuq	841 Uub
841 Uub	842 Uuq	843 Uub	844 Uuq	845 Uub	846 Uuq	847 Uub	848 Uuq	849 Uub
849 Uub	850 Uuq	851 Uub	852 Uuq	853 Uub	854 Uuq	855 Uub	856 Uuq	857 Uub
857 Uub	858 Uuq	859 Uub	860 Uuq	861 Uub	862 Uuq	863 Uub	864 Uuq	865 Uub
865 Uub	866 Uuq	867 Uub	868 Uuq	869 Uub	870 Uuq	871 Uub	872 Uuq	873 Uub
873 Uub	874 Uuq	875 Uub	876 Uuq	877 Uub	878 Uuq	879 Uub	880 Uuq	881 Uub
881 Uub	882 Uuq	883 Uub	884 Uuq	885 Uub	886 Uuq	887 Uub	888 Uuq	889 Uub
889 Uub	890 Uuq	891 Uub	892 Uuq	893 Uub	894 Uuq	895 Uub	896 Uuq	897 Uub
897 Uub	898 Uuq	899 Uub	900 Uuq	901 Uub	902 Uuq	903 Uub	904 Uuq	905 Uub
905 Uub	906 Uuq	907 Uub	908 Uuq	909 Uub	910 Uuq	911 Uub	912 Uuq	913 Uub
913 Uub	914 Uuq	915 Uub	916 Uuq	917 Uub	918 Uuq	919 Uub	920 Uuq	921 Uub
921 Uub	922 Uuq	923 Uub	924 Uuq	925 Uub	926 Uuq	927 Uub	928 Uuq	929 Uub

Starobylá úprava periodické tabulky

Periodisches System der Elemente.

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

1) ΣLa = Lanthaniden:
57 bis 71

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

Starobylá úprava periodické tabulky

Periodisches System der Elemente.

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

1) 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	
		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	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										
große Perioden	3	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	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	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

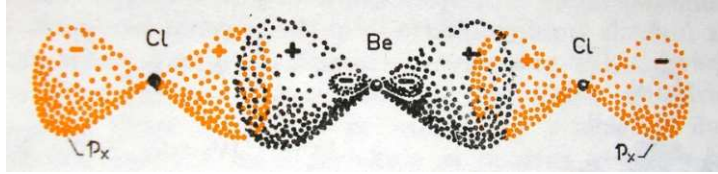
Periodisches System der Elemente.

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

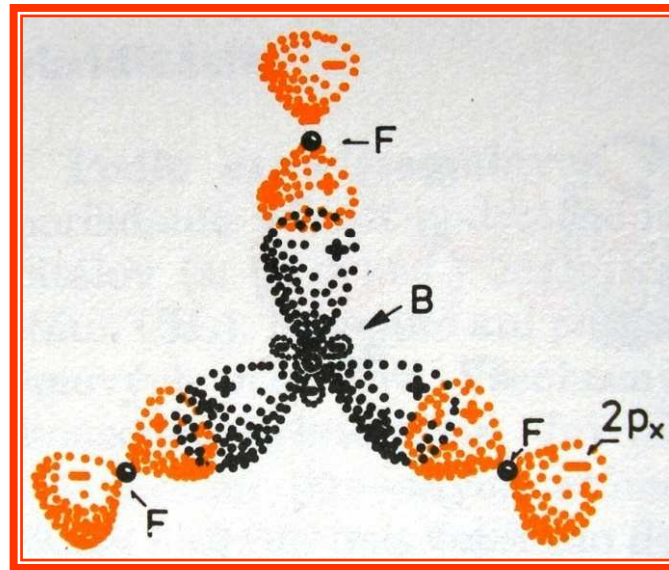
konfigurace	s ¹	s ²	s ² p ¹	s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵
hybridizace	s	sp	sp ²	sp ³	sp ³	sp ³	s, p ³
volné el. páry					1	2	3

Levá polovina periody

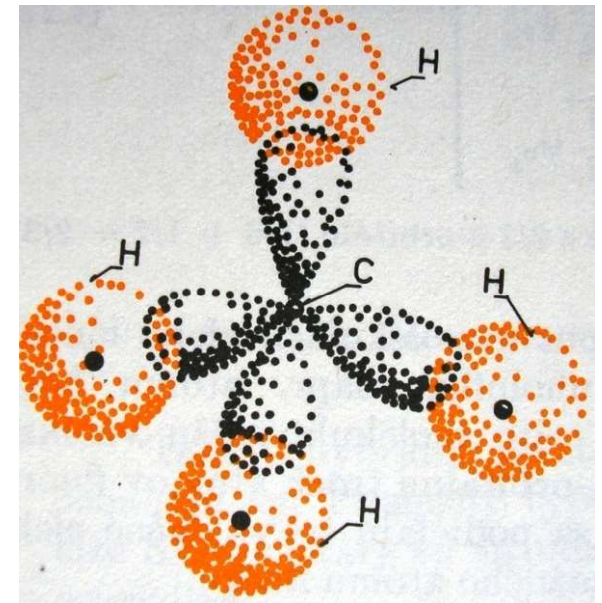
sp



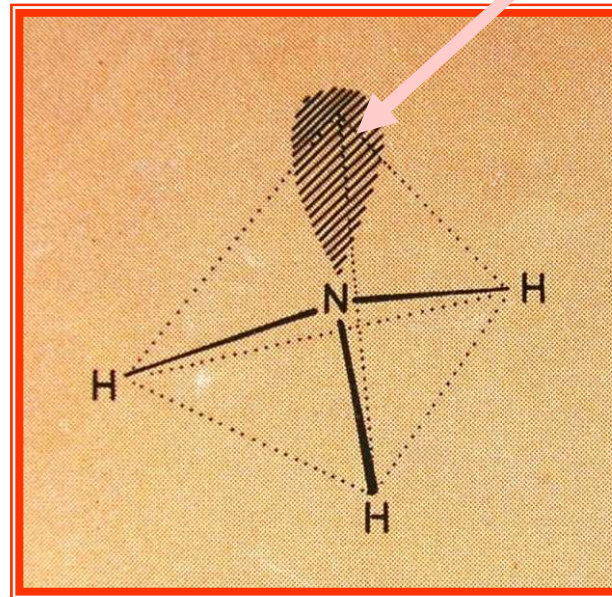
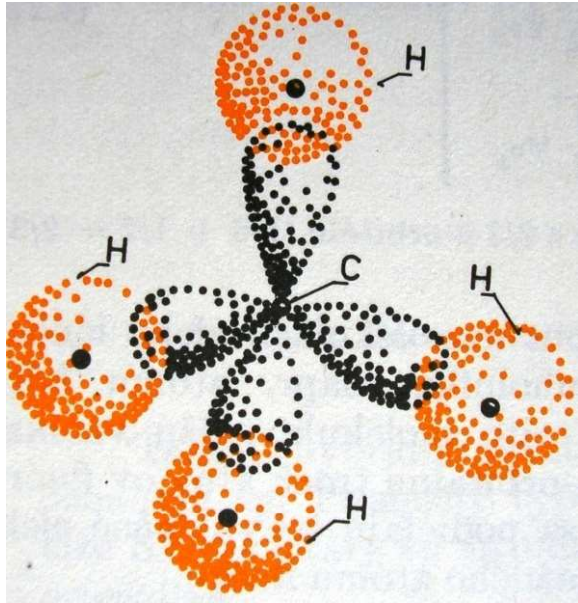
sp^2



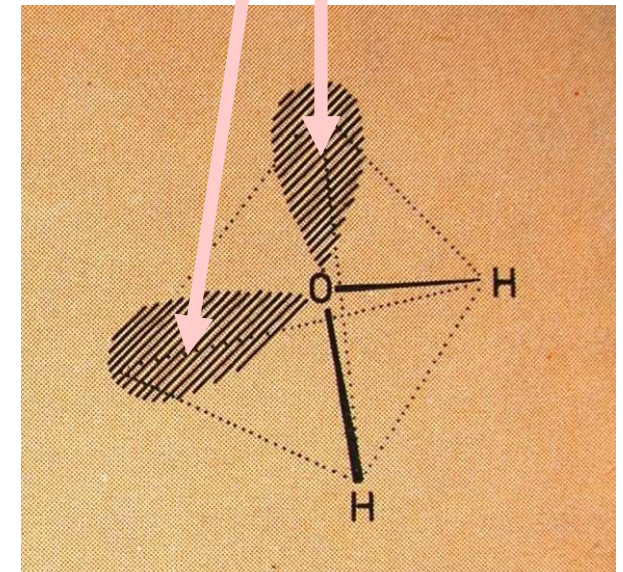
sp^3



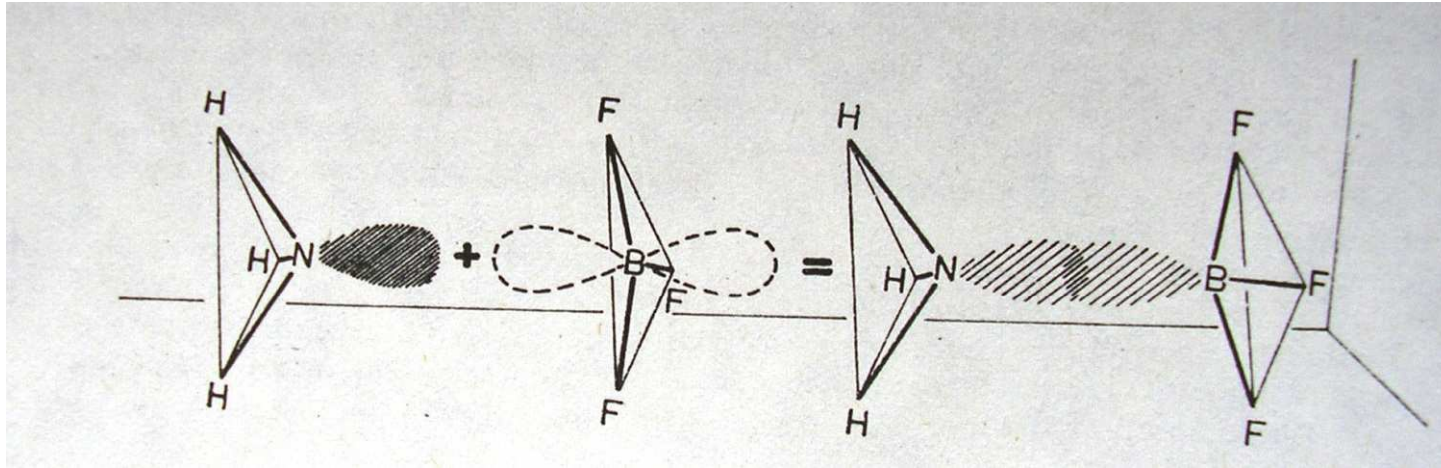
Pravá polovina periody



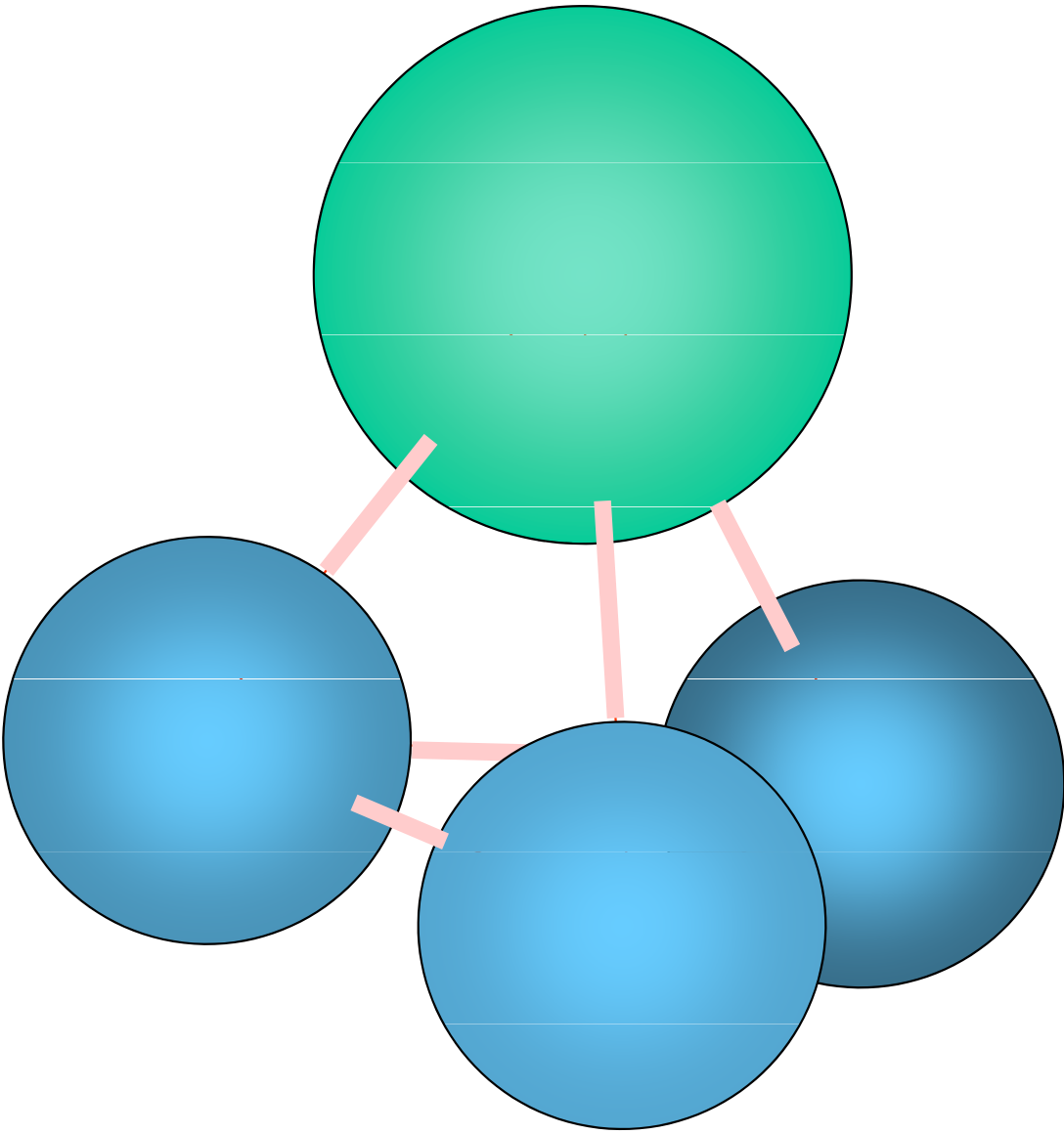
volný pár

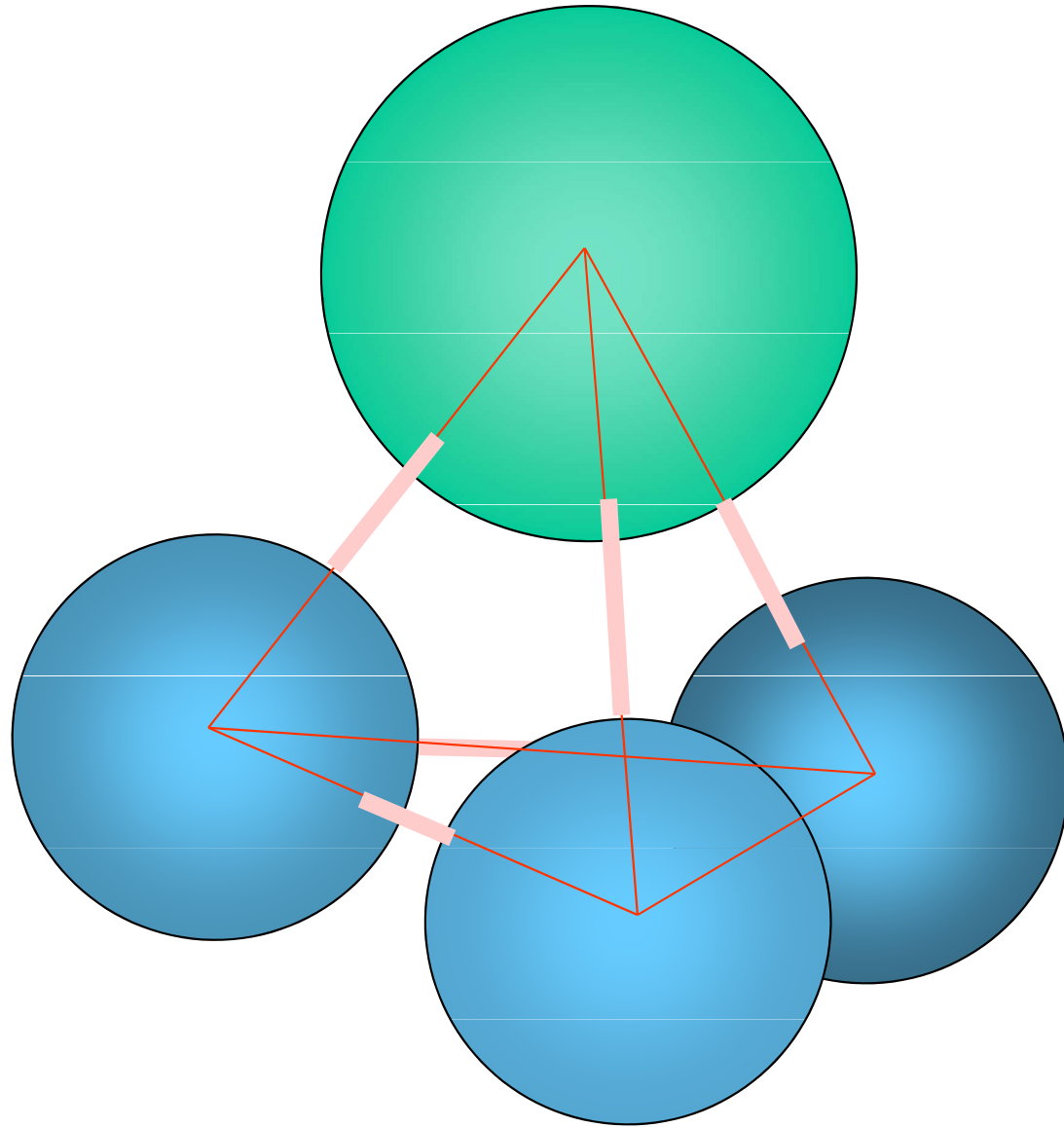


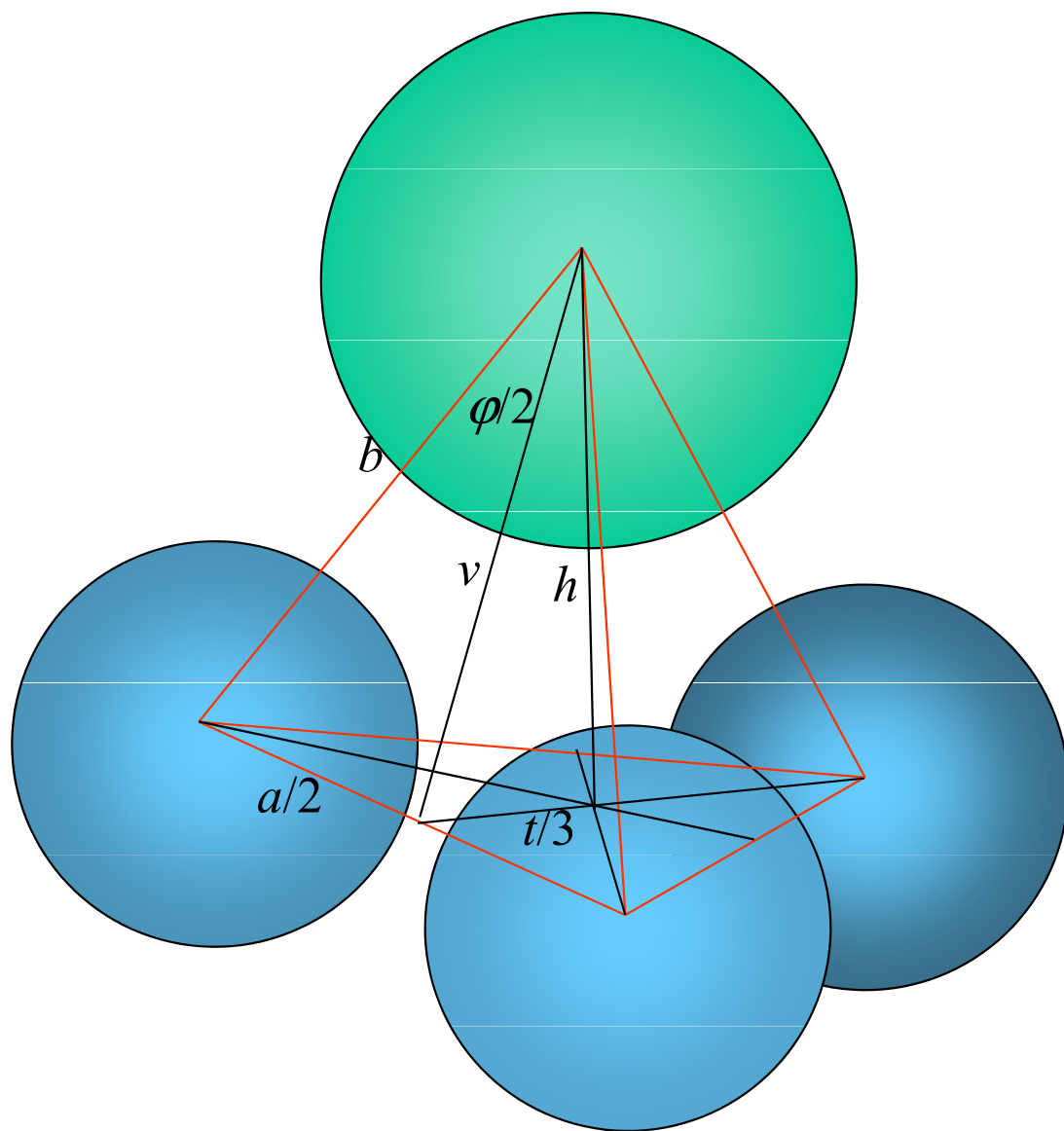
Komplex $\text{NH}_3 \text{BF}_3$



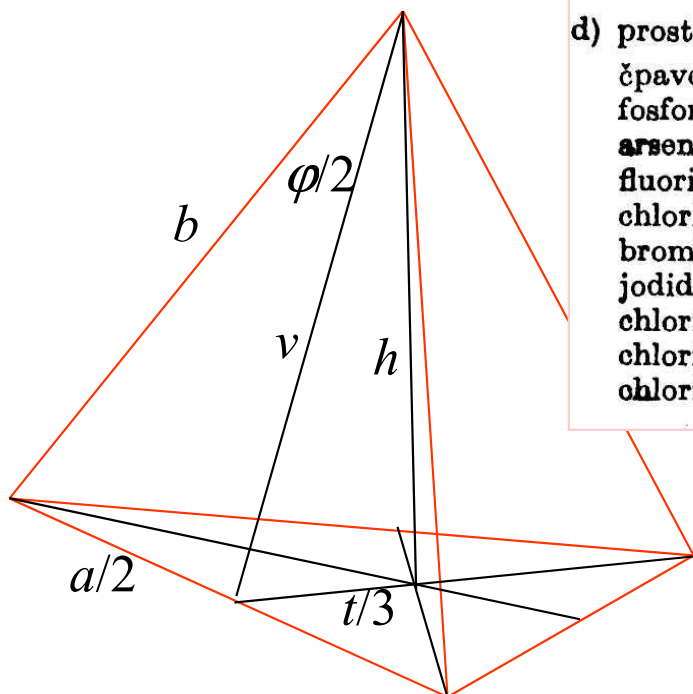
Pyramidální molekula: geometrická struktura





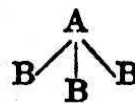


Výška pyramidy



d) prostorové jehlanovité

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



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

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

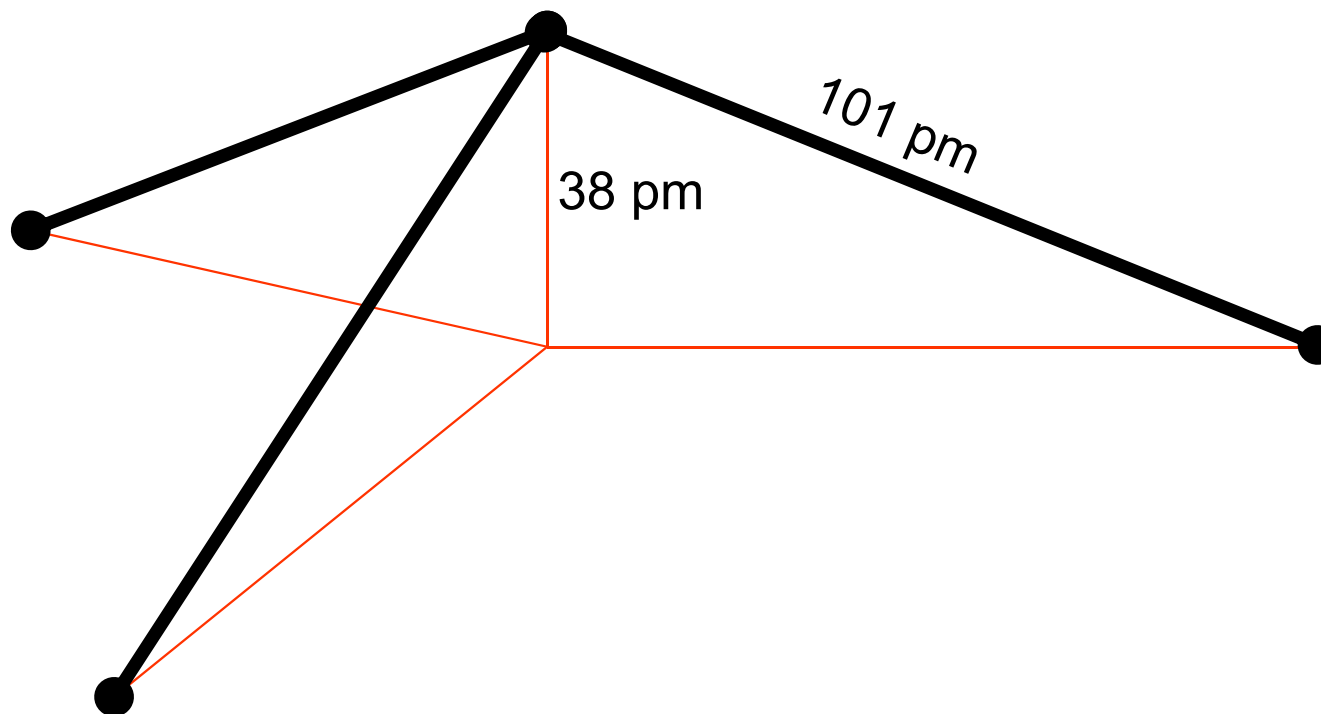
$$\frac{a}{2} = b \cdot \sin \frac{\varphi}{2} \quad v = b \cdot \cos \frac{\varphi}{2}$$

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

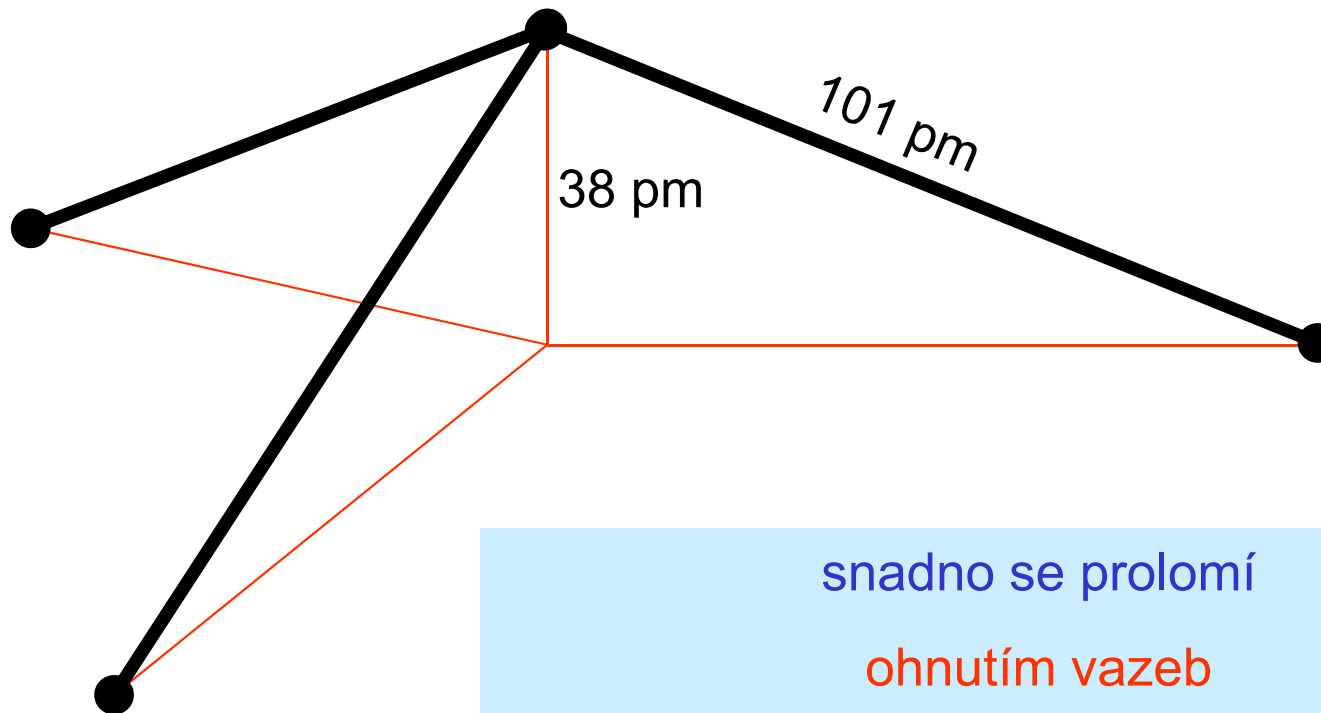
$$h = b \cdot \sqrt{\cos^2 \frac{\varphi}{2} - \frac{1}{3} \sin^2 \frac{\varphi}{2}}$$

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

Skutečný tvar molekuly NH₃

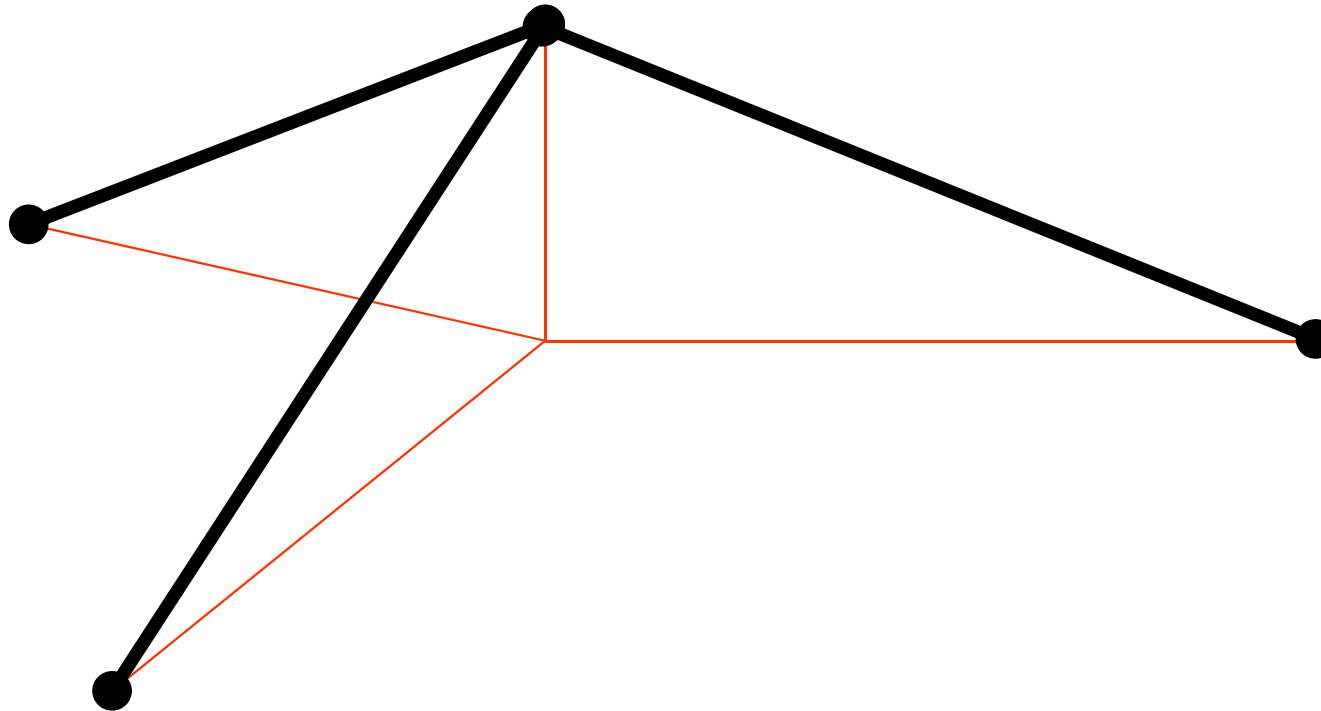


Skutečný tvar molekuly NH_3

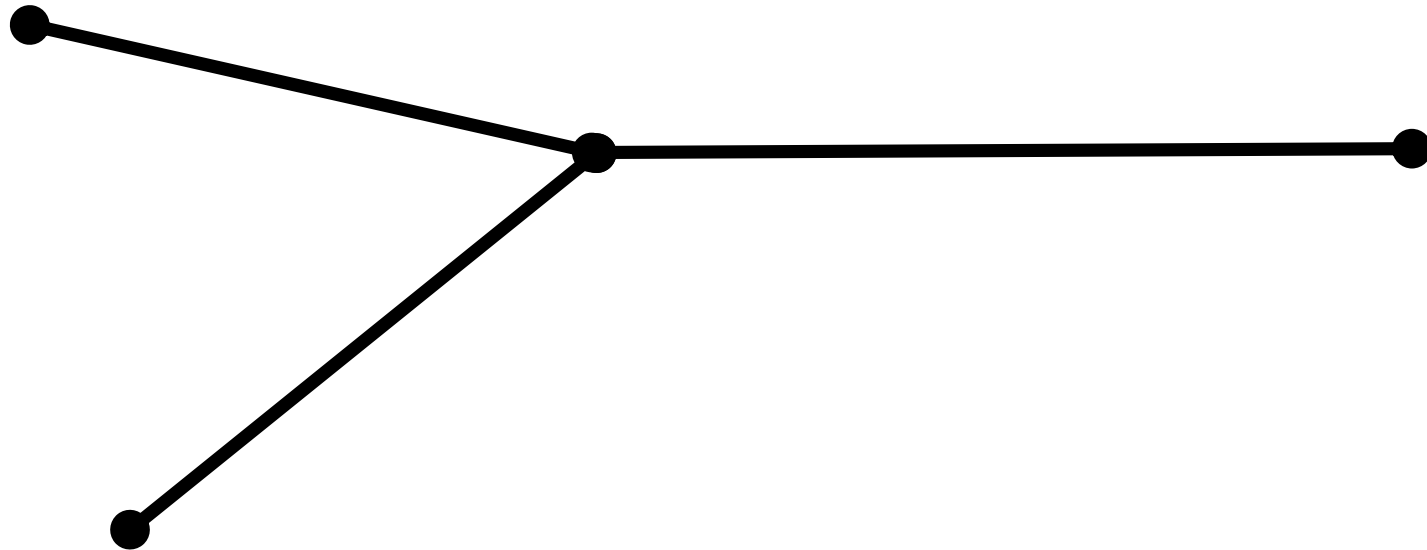


snadno se prolomí
ohnutím vazeb
(„ deštníkový mód “)

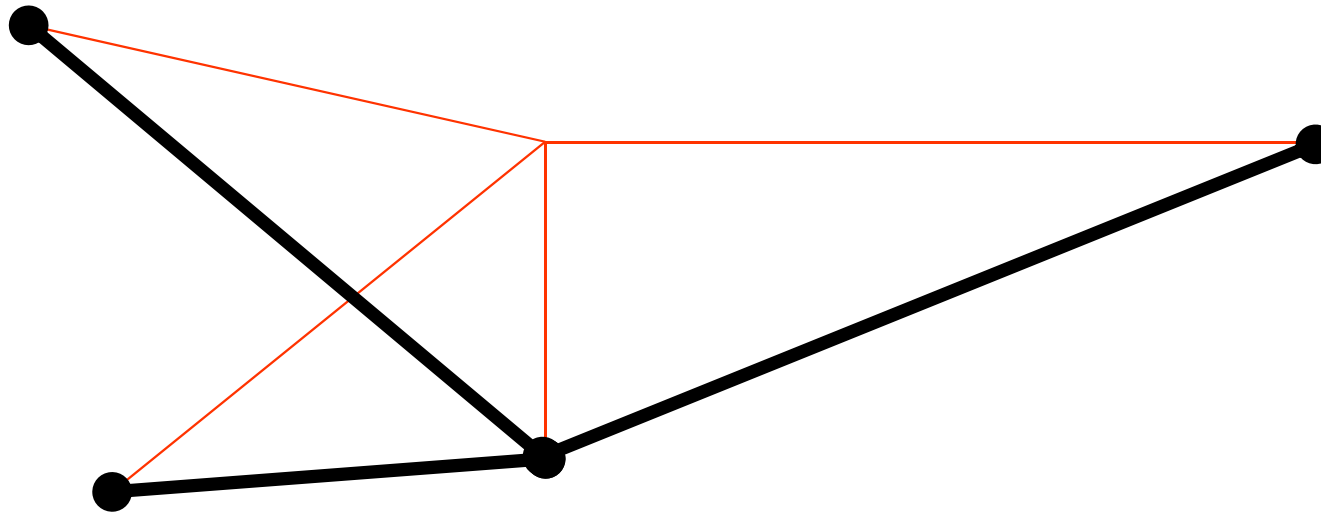
Skutečný tvar molekuly NH₃



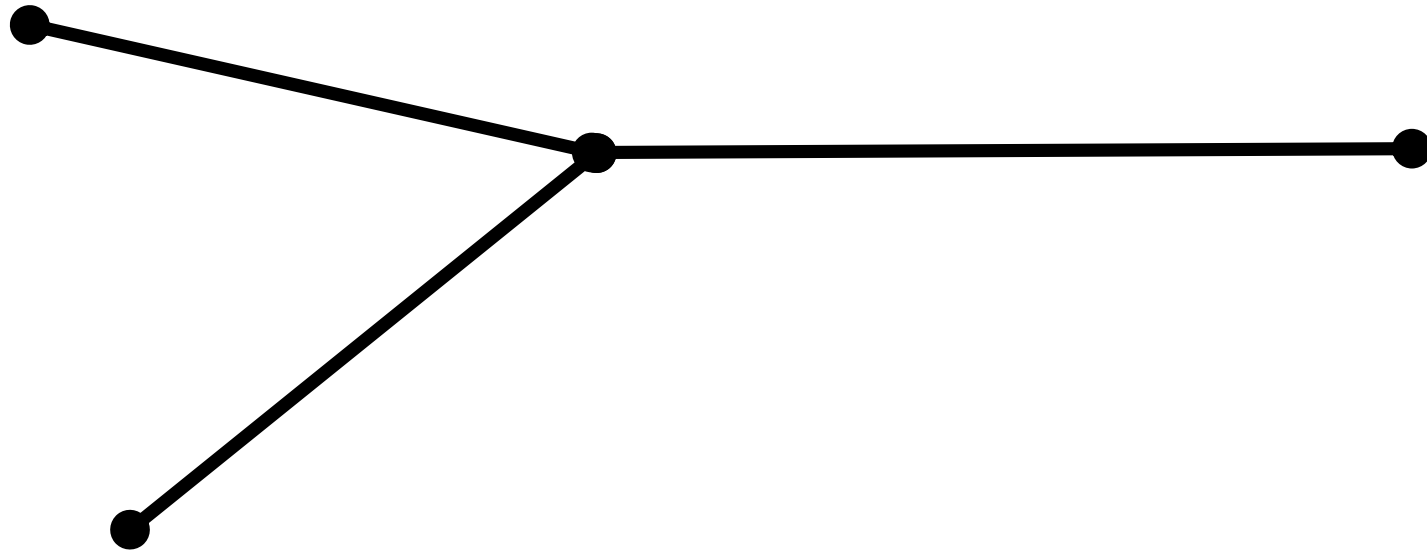
Skutečný tvar molekuly NH₃



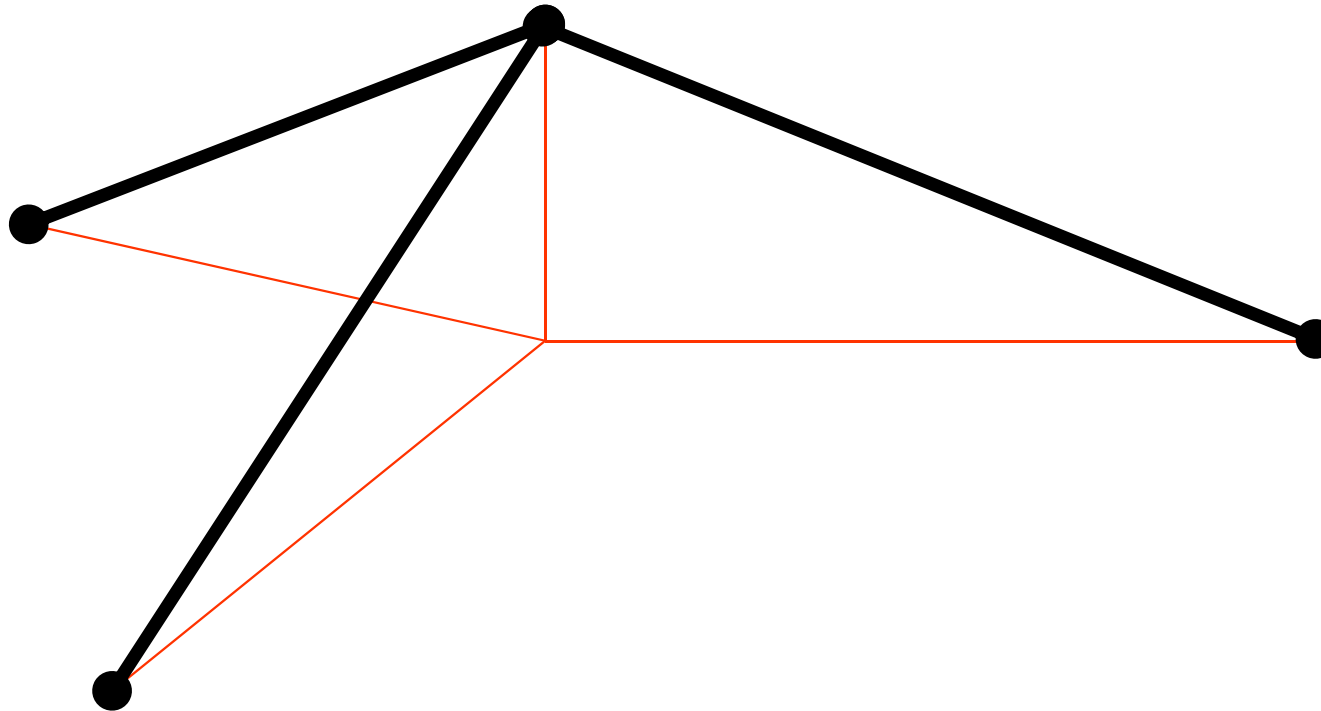
Skutečný tvar molekuly NH₃



Skutečný tvar molekuly NH₃



Skutečný tvar molekuly NH₃



Pyramidální molekula:
normální kmity

Vibrace pyramidálních molekul v harmonickém přiblížení

4 atomy ... 12 stupňů volnosti

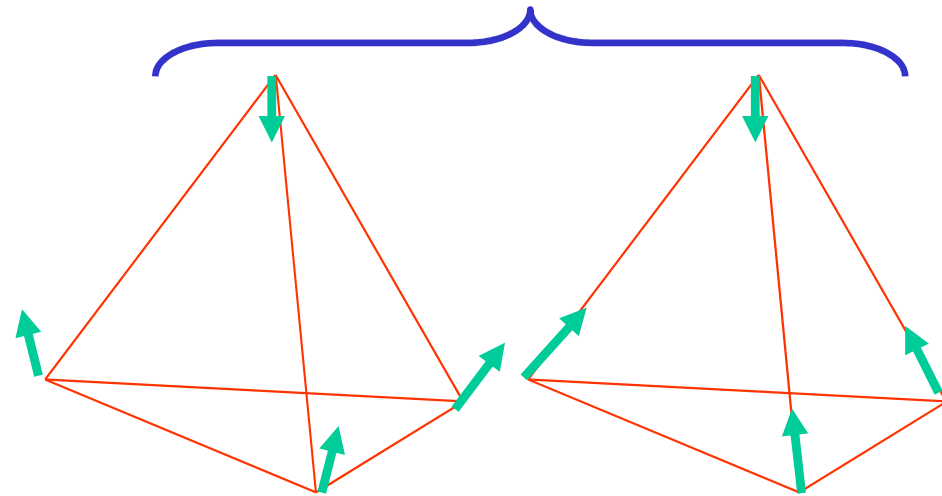
3 translace, 3 tuhé rotace ...

6 normálních kmitů

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

Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová



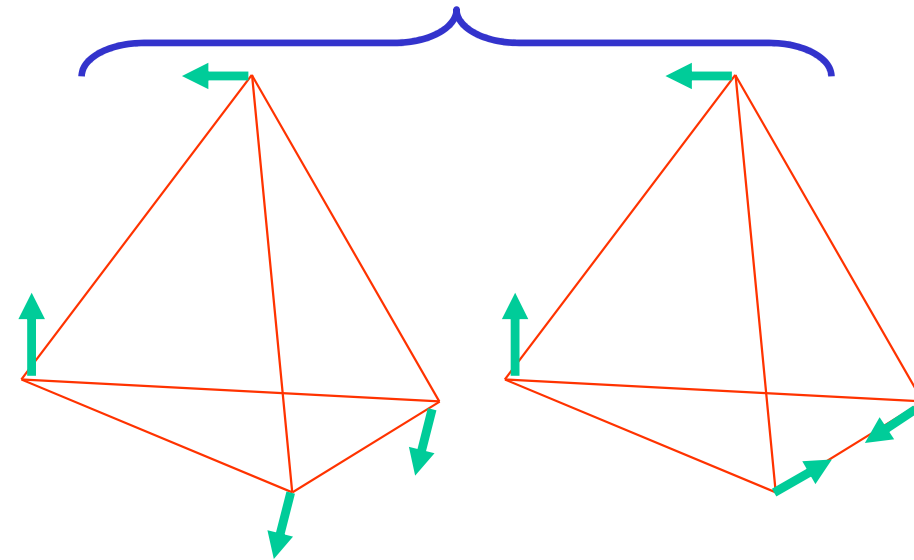
kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching

symetrie E , 2x degenerovaná



kmit ν_2

nemá C_3 , degenerace

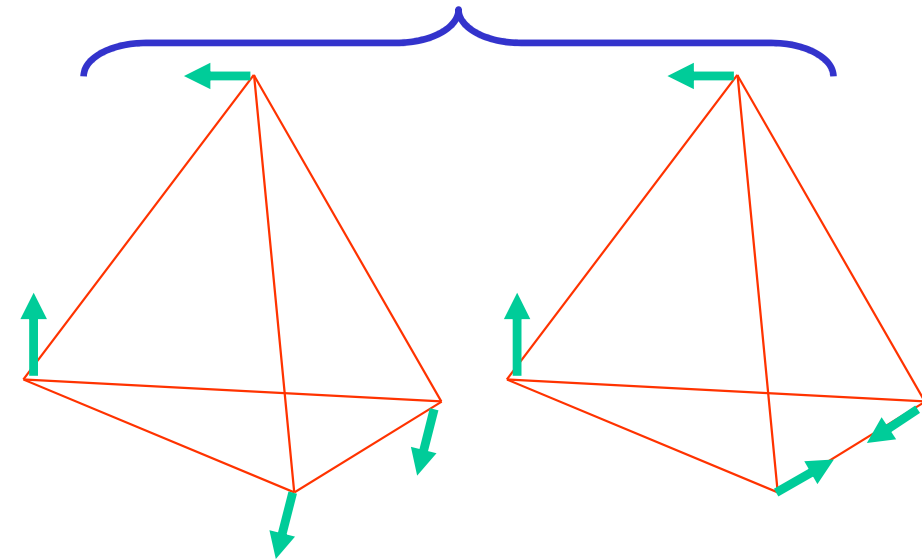
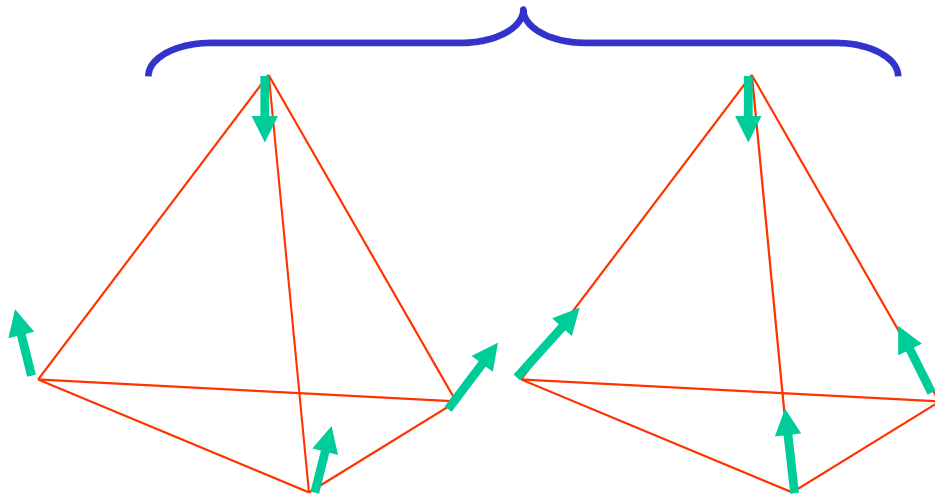
kmit ν_4

obdobné

Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová

symetrie E , 2x degenerovaná



kmit ν_1

kmit ν_3

kmit ν_2

kmit ν_4

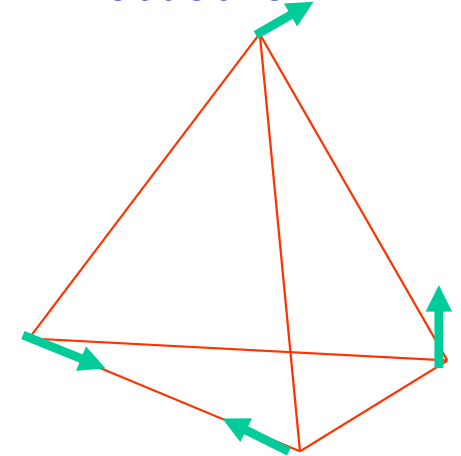
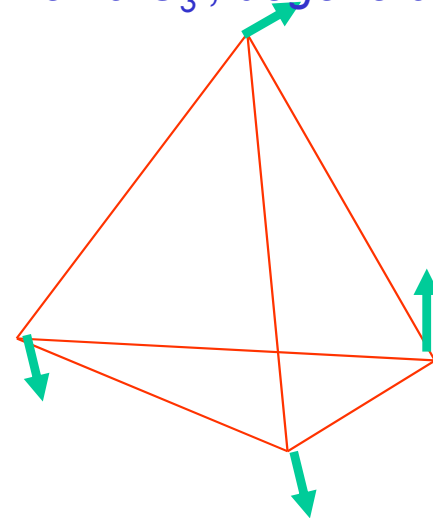
bond bending

bond stretching

nemá C_3 , degenerace

obdobné

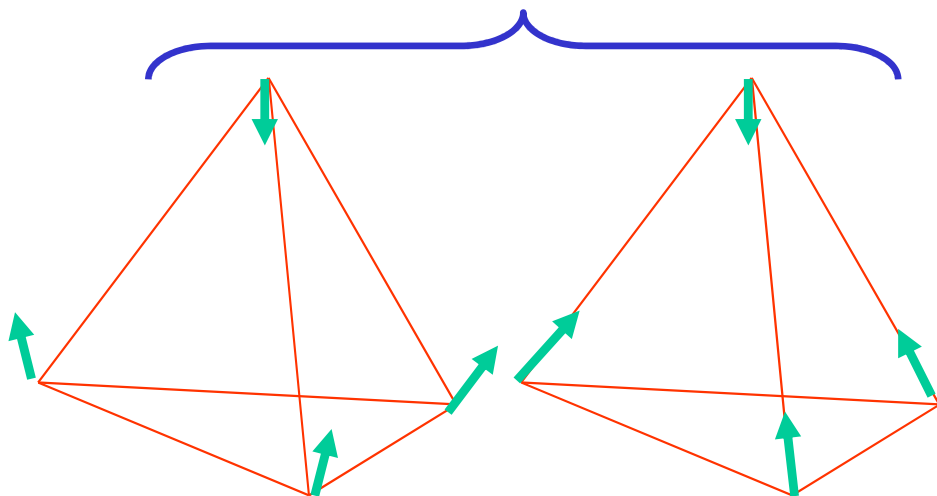
otočení o 120°



Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová

symetrie E , 2x degenerovaná

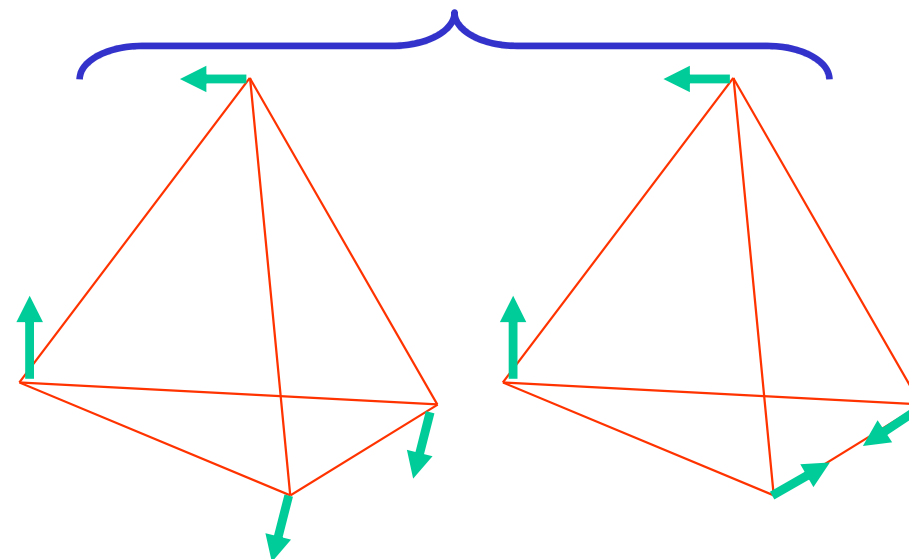


kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching



kmit ν_2

nemá C_3 , degenerace

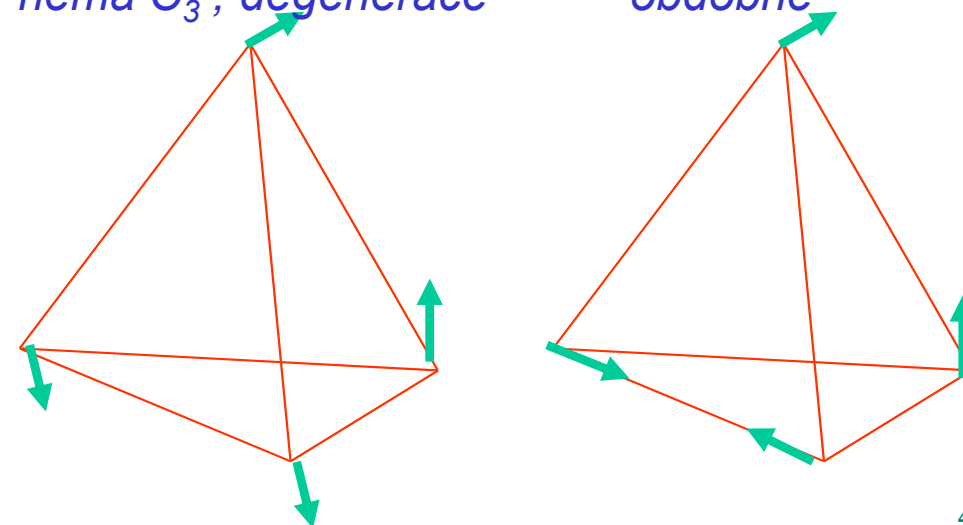
kmit ν_4

obdobné

otočení o 120°

otočení o 240°

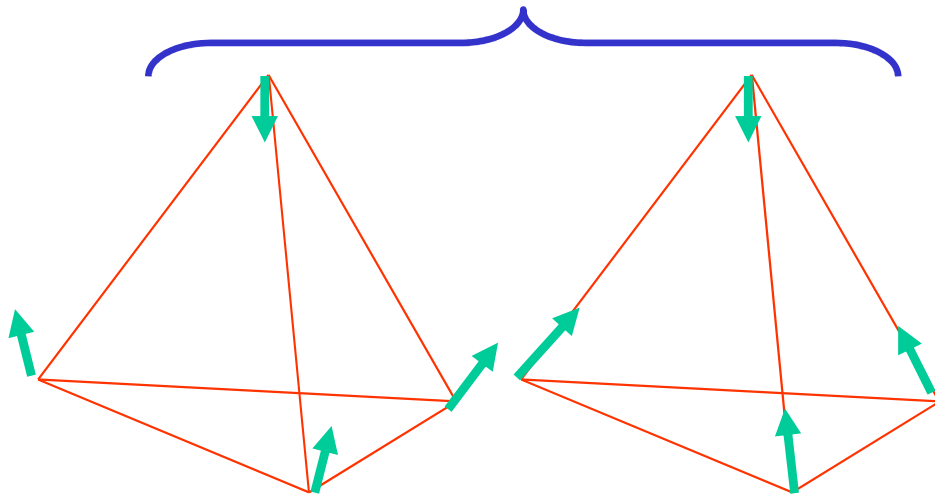
Ize složit z prvních dvou



Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie A_1 , osová

symetrie E , 2x degenerovaná

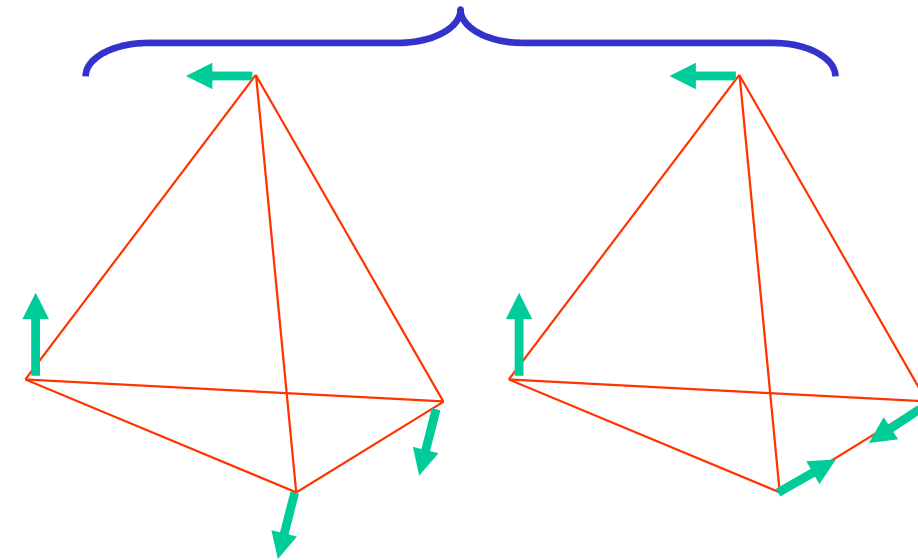


kmit ν_1

bond bending

kmit ν_3

bond stretching



kmit ν_2

kmit ν_4

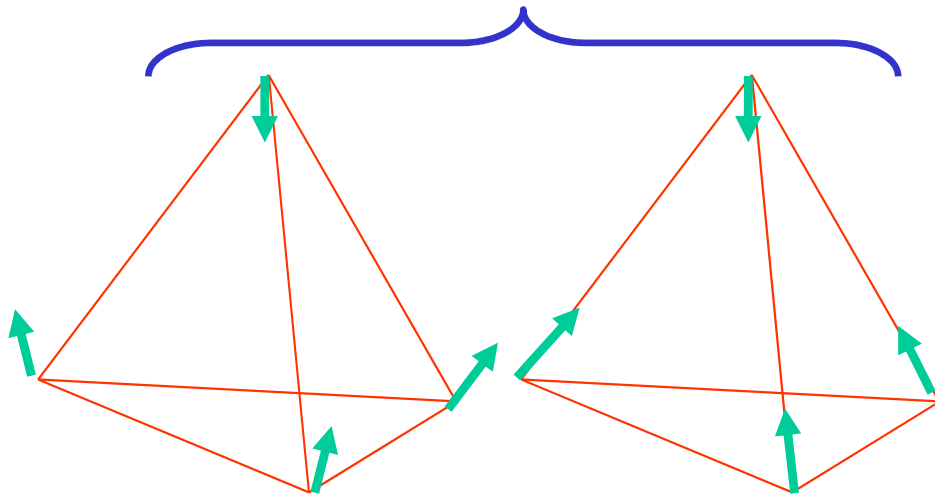
Experimentálně určené kmity

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

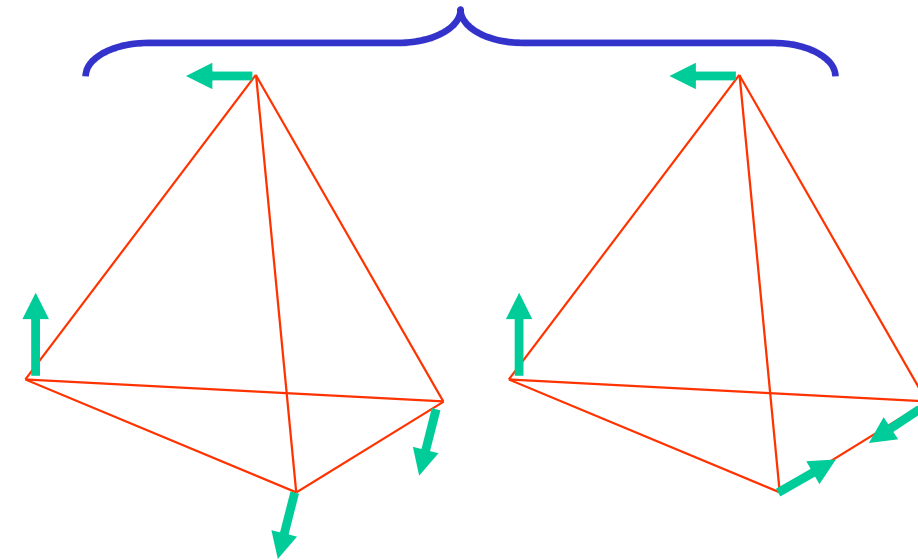


kmit ν_1

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

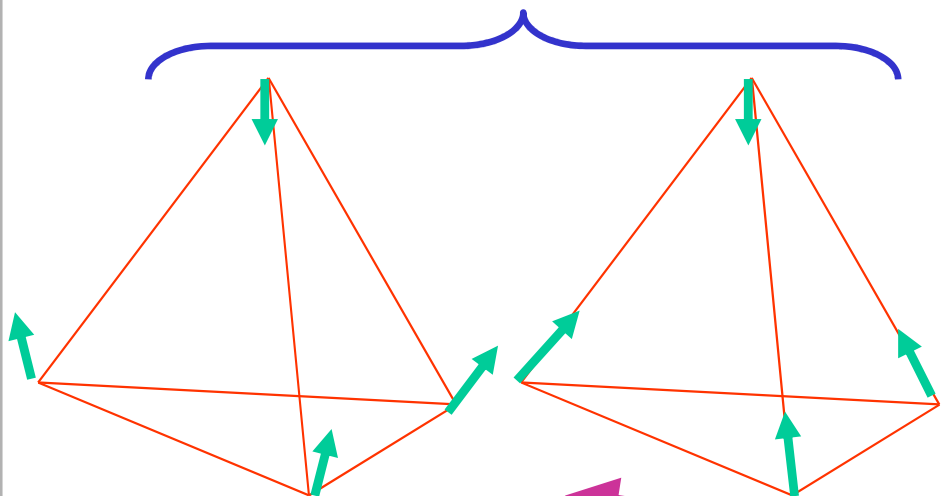
931.58 968.08

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

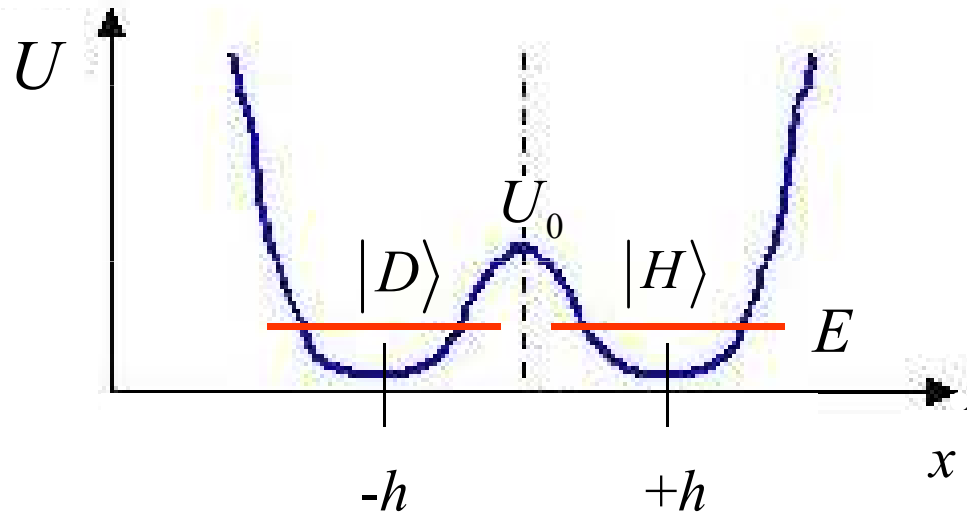
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

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



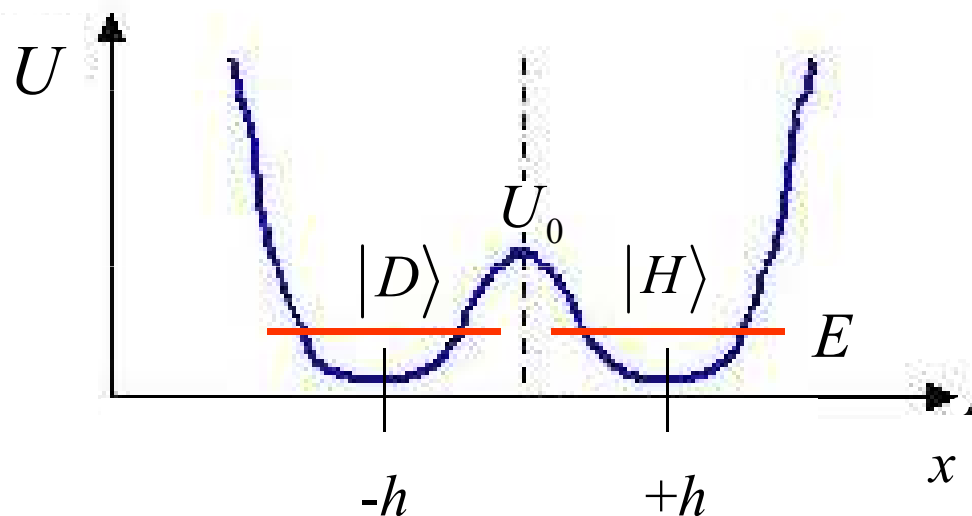
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

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



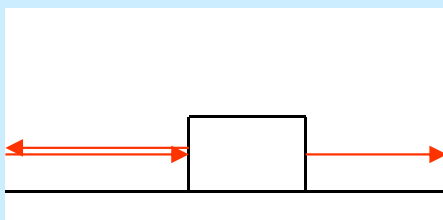
TUNELOVÝ JEV

neklasický průchod částice bariérou

Kdysi šokoval, dnes patří k méně podivným kvantovým jevům; má vlnovou analogii.

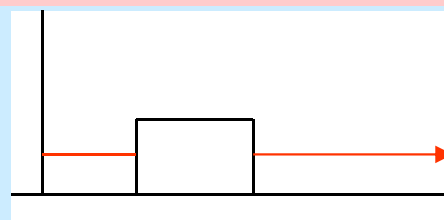
průchod a odraz

$$R + T = 1$$



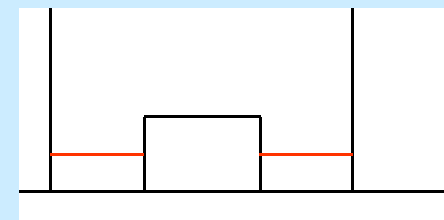
metastabilní stav

$$\psi(t) = \psi_0 \cdot e^{-i(E_0 - i\Gamma)t}$$



rezonanční rozštěpení

$$E = E_0 \pm K$$



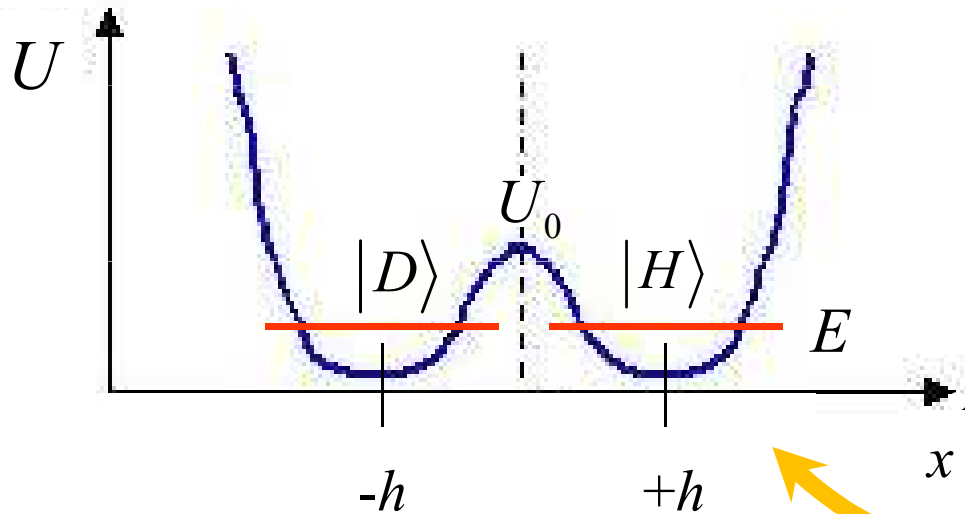
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

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



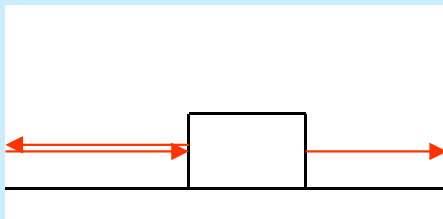
TUNELOVÝ JEV

neklasický průchod částice bariérou

Kdysi šokoval, dnes patří k méně podivným kvantovým jevům; má vlnovou analogii.

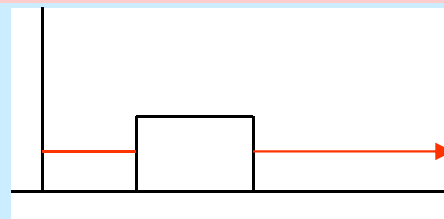
průchod a odraz

$$R + T = 1$$



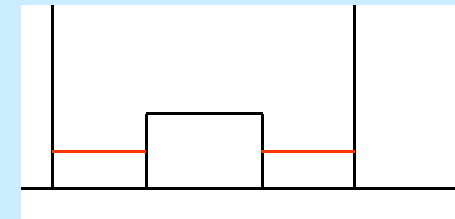
metastabilní stav

$$\psi(t) = \psi_0 \cdot e^{-i(E_0 - i\Gamma)t}$$



rezonanční rozštěpení

$$E = E_0 \pm K$$



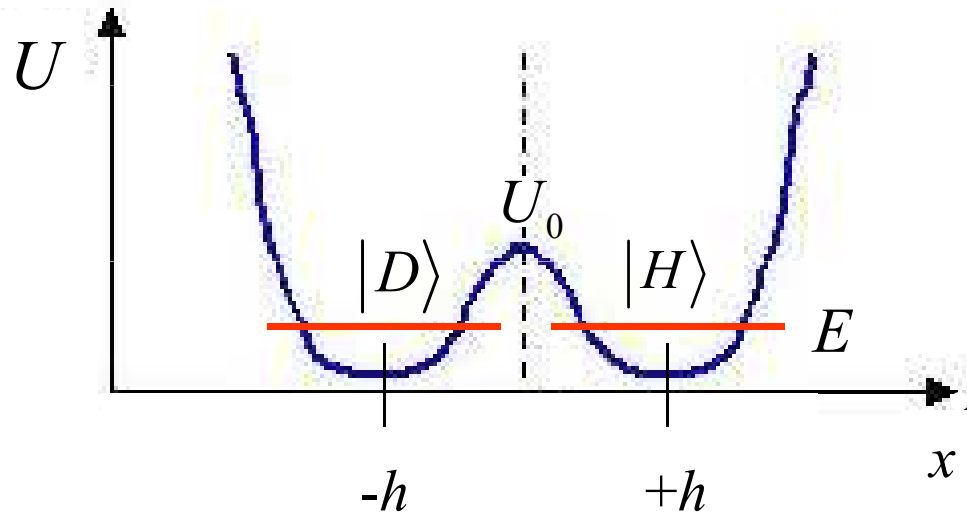
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

KVALITATIVNÍ ÚVAHA

V klasické fyzice jsou při energiích

$$E < U_0$$

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



MOŽNÉ PŘÍSTUPY

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

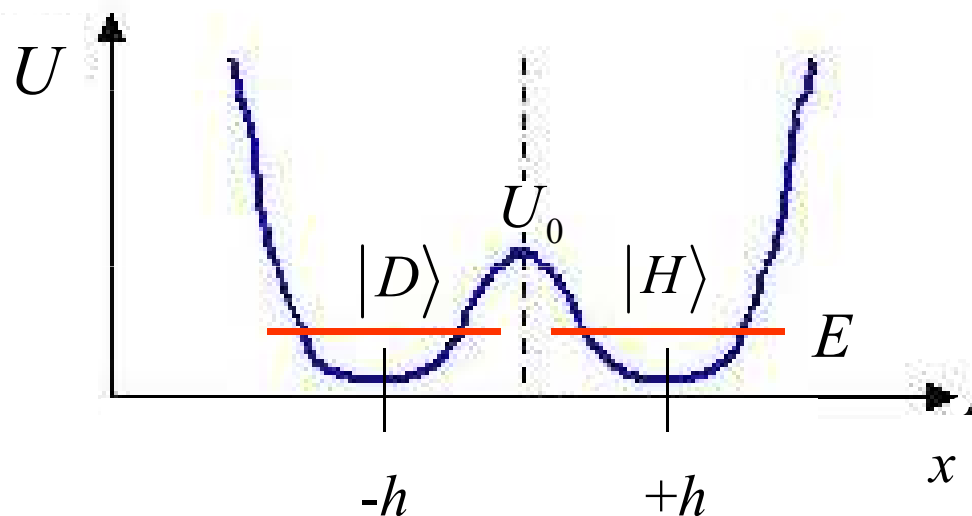
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

KVALITATIVNÍ ÚVAHA

V klasické fyzice jsou při energiích

$$E < U_0$$

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



MOŽNÉ PŘÍSTUPY

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

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

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

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

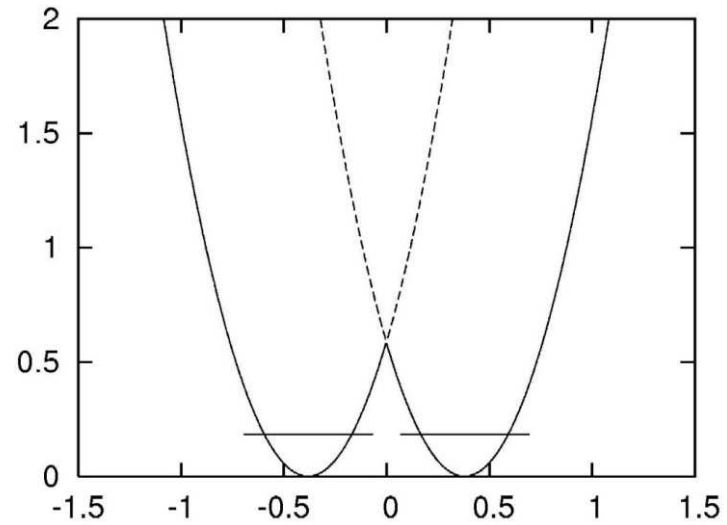
všechno je tu známo, bariera je zcela určena. Její výška se rovná

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

bezrozměrná podoba

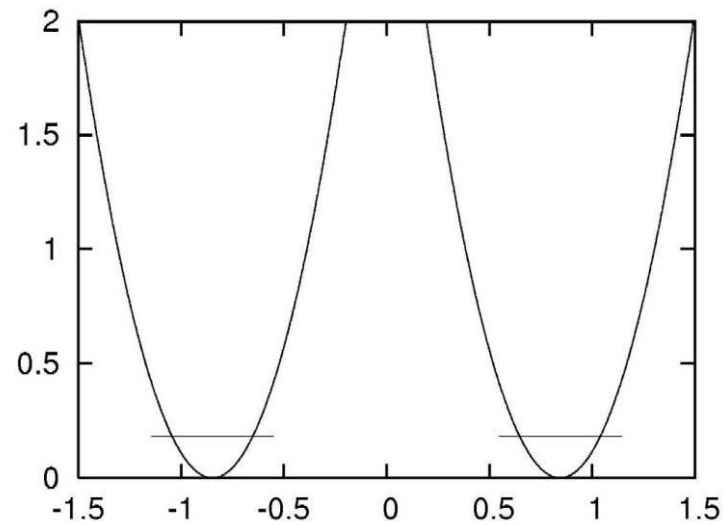
$$\frac{V_0}{\hbar\omega_0} = \frac{1}{4} \cdot \frac{2m\omega_0}{\hbar} \cdot h^2 \equiv \frac{1}{4} \cdot \eta^2$$

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, ...

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

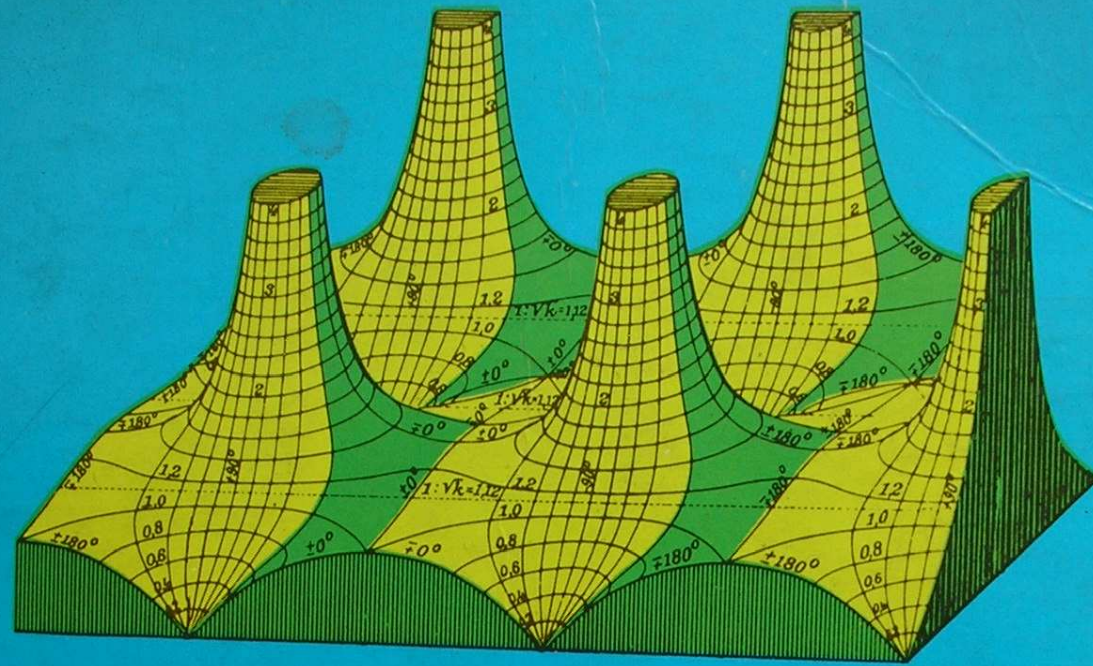
$$D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(\xi) \propto e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{-\alpha-\frac{1}{2}} \{1 + O(\xi^{-2})\}$$

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

<http://mathworld.wolfram.com/ParabolicCylinderFunction.html>

<http://www.maplesoft.com/support/help/Maple/view.aspx?path=Cylinder>

<http://apps.nrbook.com/bateman/Vol2.pdf>



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 .

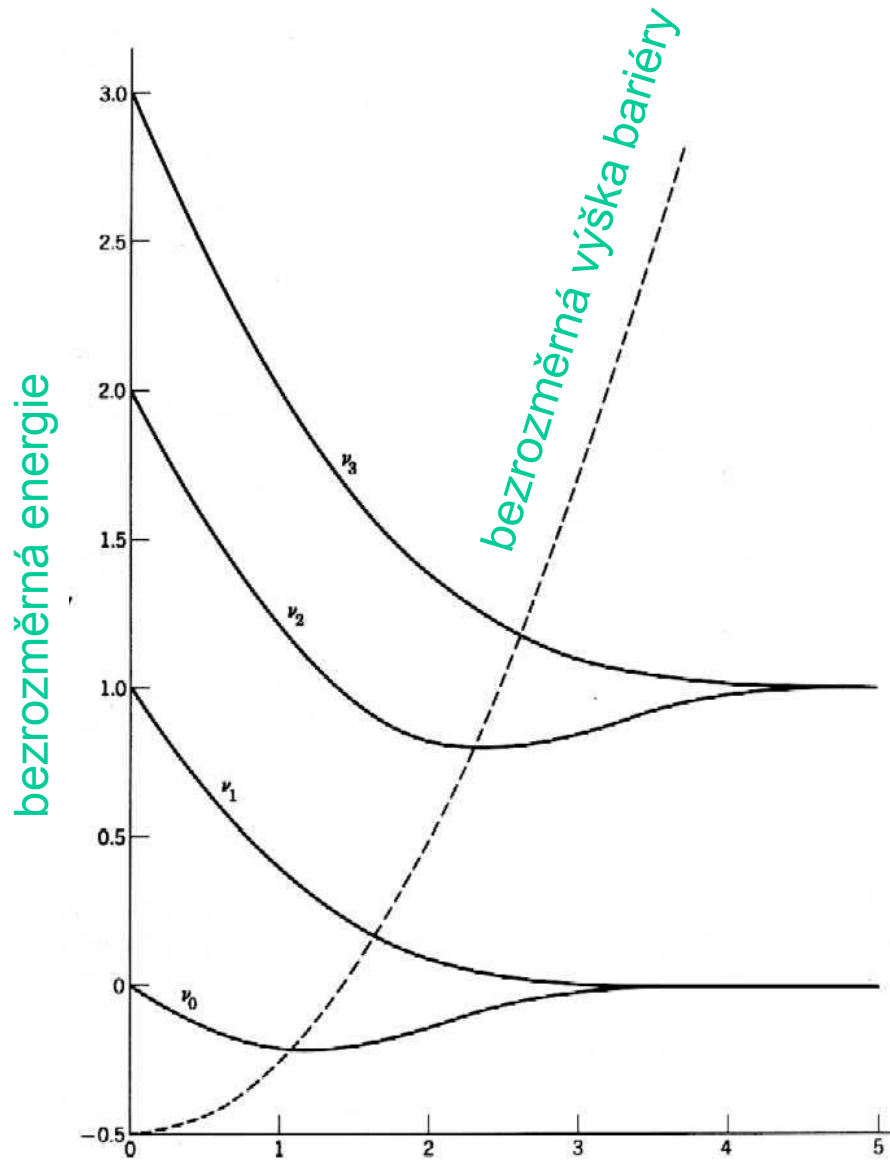
- Sešití při $x = 0$

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

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

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

Hladiiny energie v závislosti na h

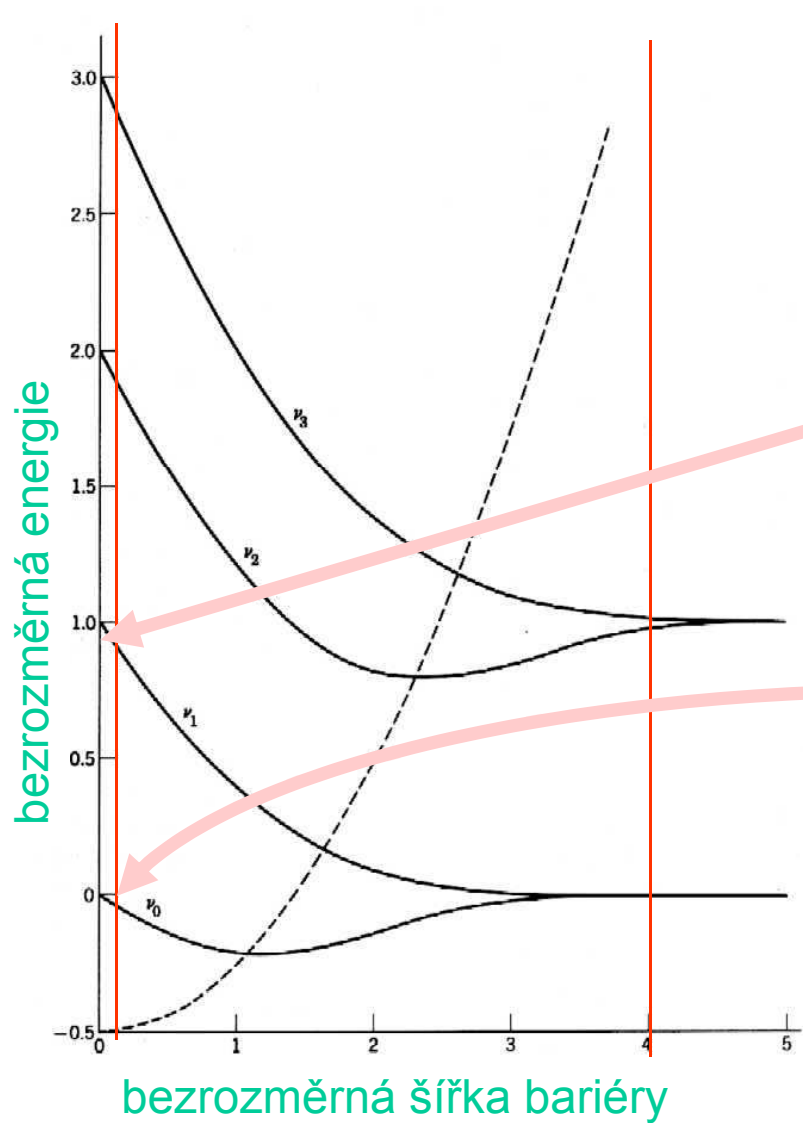


sjednocený
oscilátor

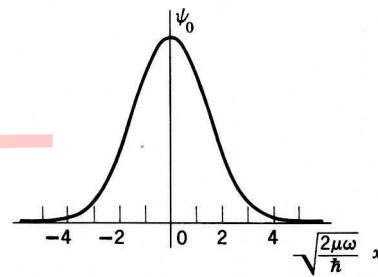
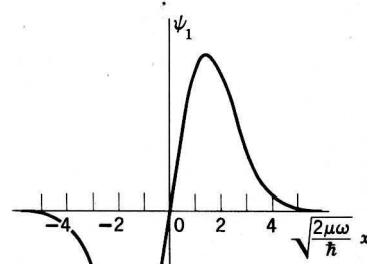
bezrozměrná šířka bariéry

dva separované
oscilátory

Vlnové funkce v závislosti na h

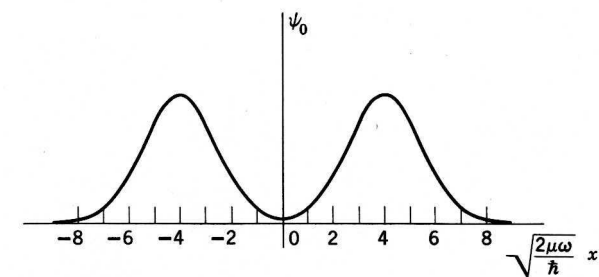
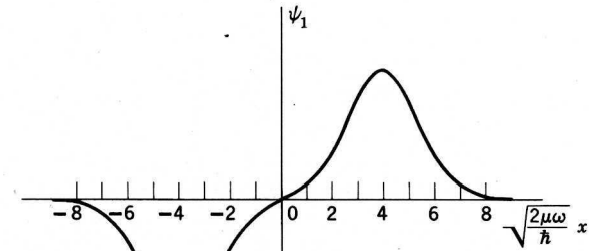


$\eta = 0$



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

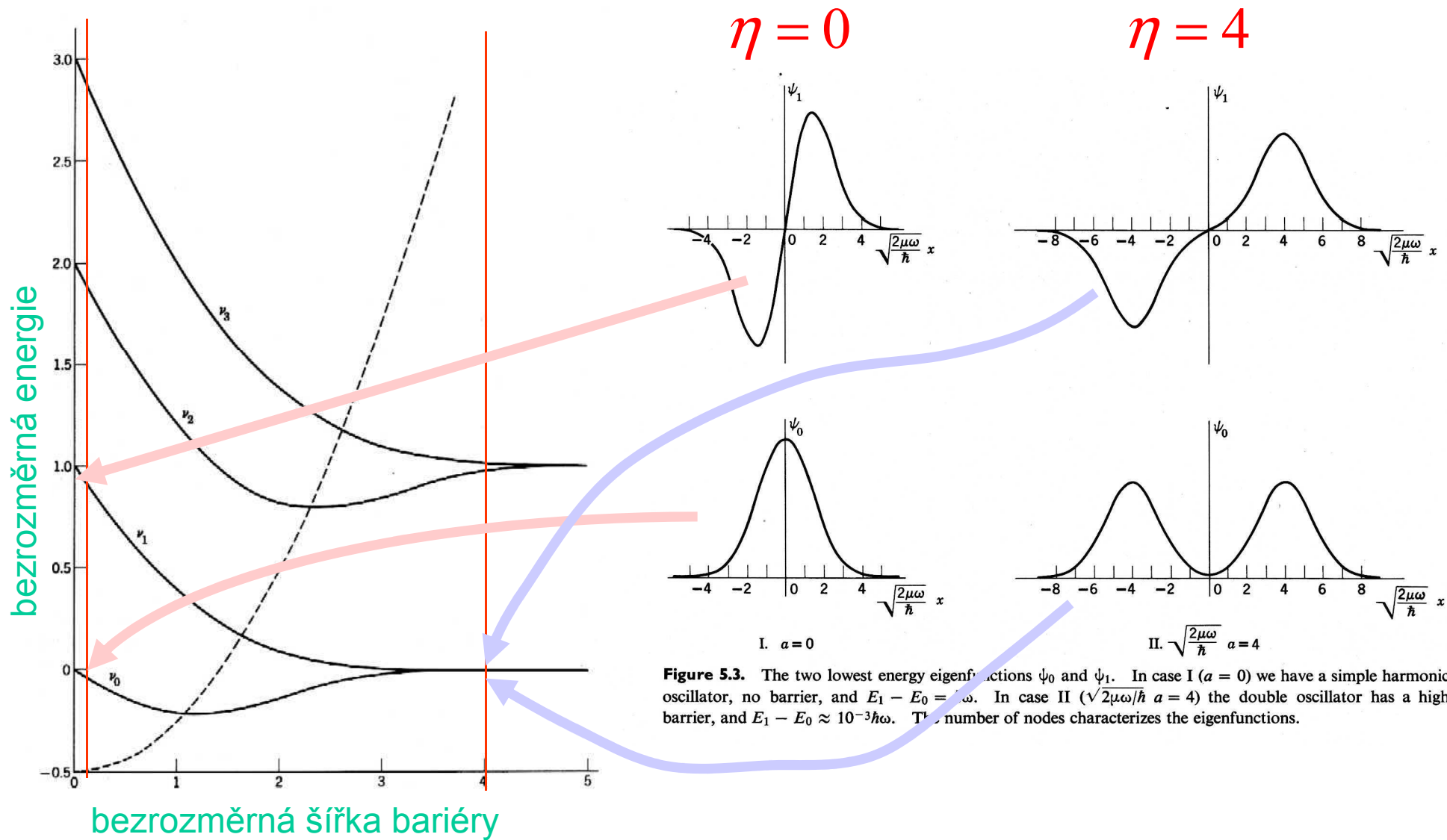
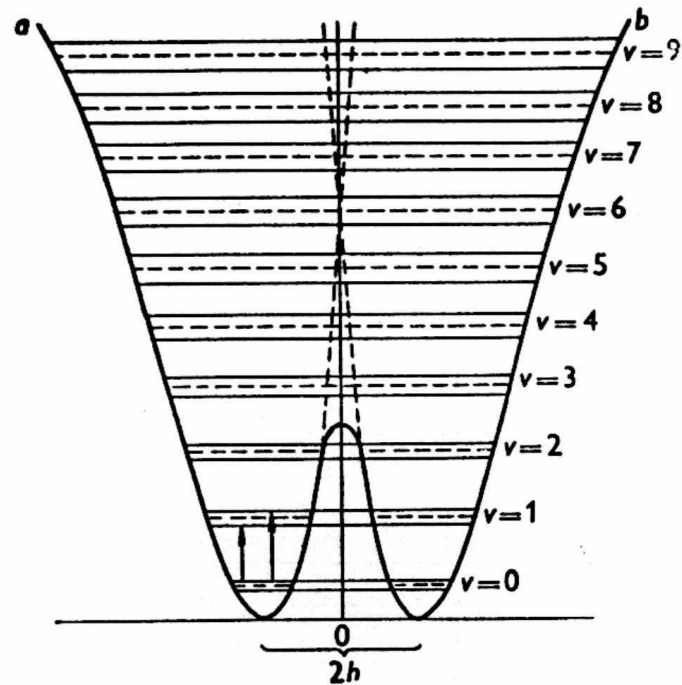


Figure 5.3. The two lowest energy eigenfunctions ψ_0 and ψ_1 . In case I ($a = 0$) we have a simple harmonic oscillator, no barrier, and $E_1 - E_0 = \hbar\omega$. In case II ($\sqrt{2\mu\omega/\hbar} a = 4$) the double oscillator has a high barrier, and $E_1 - E_0 \approx 10^{-3}\hbar\omega$. The number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

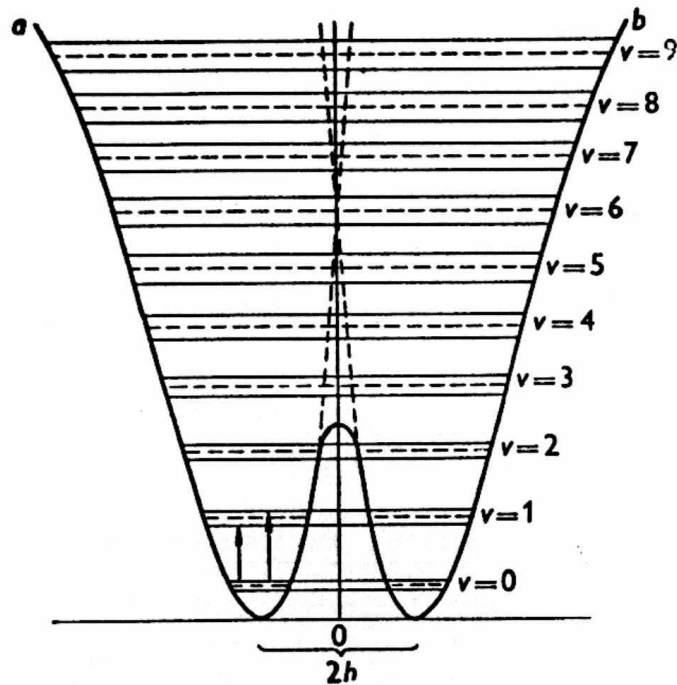
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

- anharmonicitu pro vysoké energie
- 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

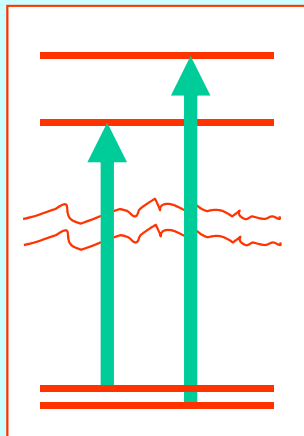
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

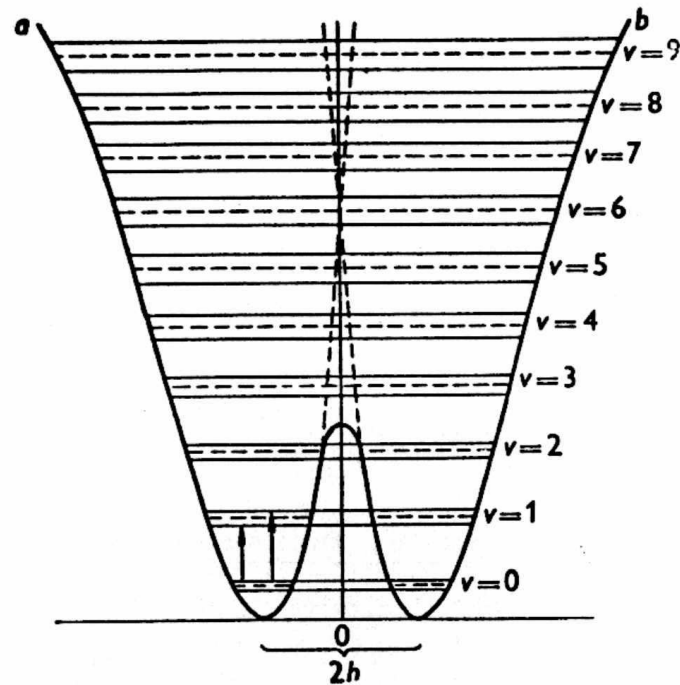
- anharmonicitu pro vysoké energie
- asymetrie jámy pro nízké energie
- snížení bariery proti prostému průsečíku
- dva režimy: nad bariérou a pod bariérou (naše)
- degenerované hladiny se rozštěpí
- málo pro základní stav, více pro excitované stavy
- jeden stav je vždy sudý, jeden lichý
- pro optické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

PŘECHODY V AMONIAKU



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

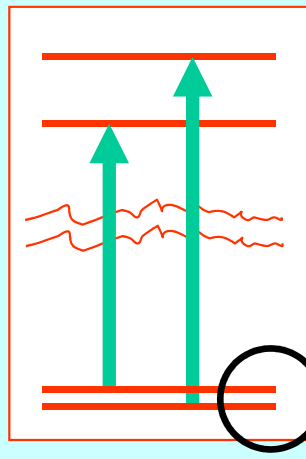
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



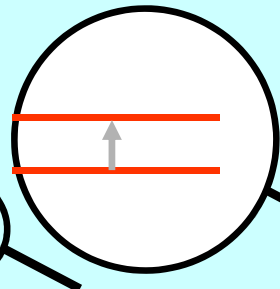
HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

- 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 AMONIÁKU



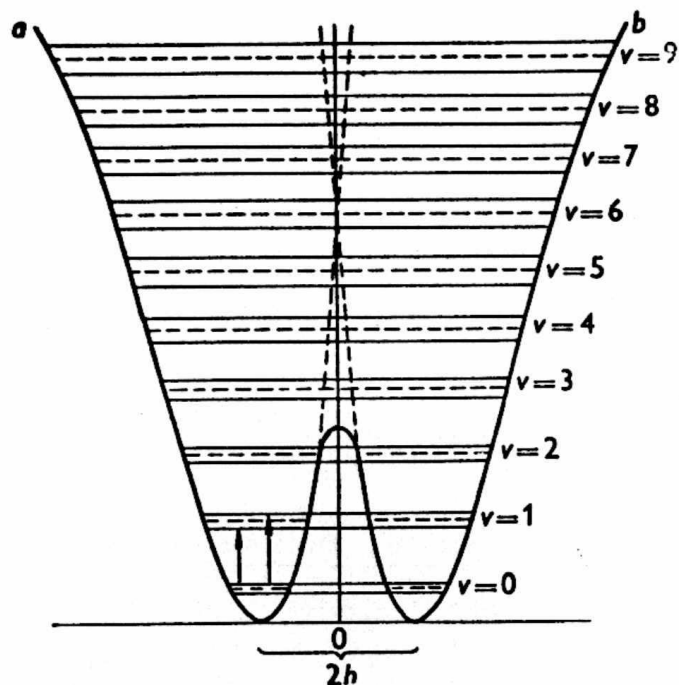
IR přechody, dublet pochází od rozštěpení horní hladiny zhruba 36 inverzních centimetrů kolem 950 cm^{-1}



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

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

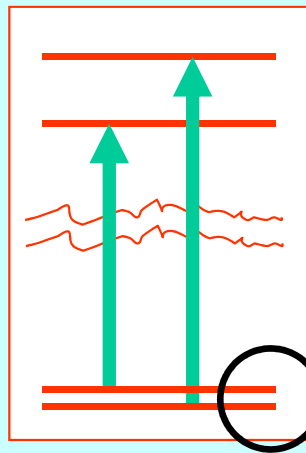
Interpretace výsledků a jejich zobecnění



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.

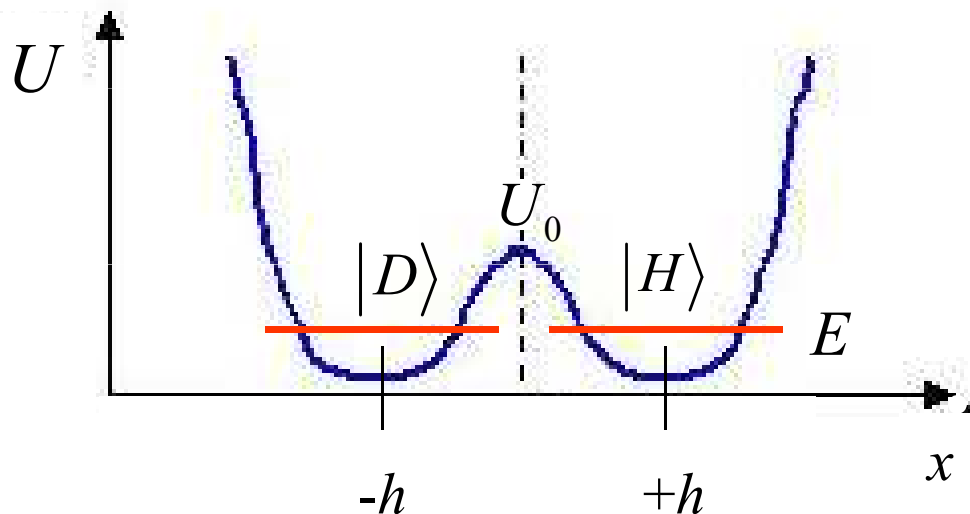
Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

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 \otimes zhruba odp. jednomu N a třem H v protinobyt. Jeden příklad jsme viděli, další někdy jindy $U(x) = U_0 - U_1 \cos(\pi x/h)$ – rozštěpení 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 (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

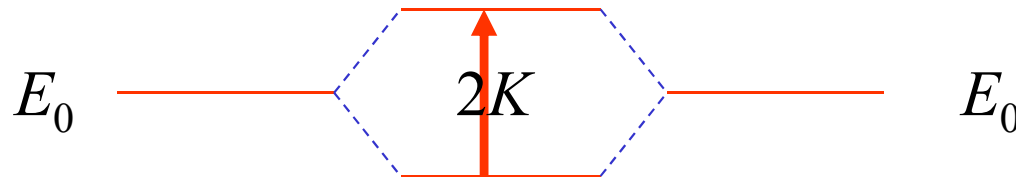
Stacionární stavy

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

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

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

ve shodě s modelovým výpočtem podle Merbachera



Dynamika dvouhladinového systému

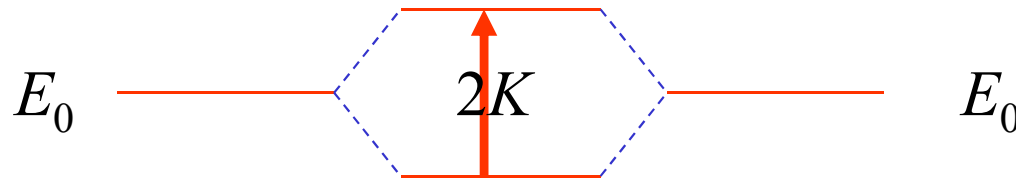
Stacionární stavy

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

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

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

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

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

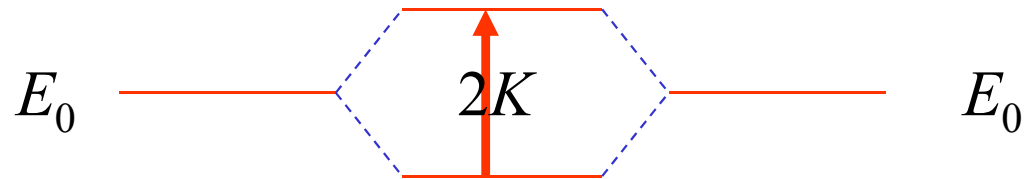
$$c_S(0) = 2^{-\frac{1}{2}}, \quad c_A(0) = 2^{-\frac{1}{2}}$$

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

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

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

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



frekvence oscilací odpovídá rozštěpení hladin

Dynamika dvouhladinového systému

Časově závislé řešení řešení začínající zdola

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

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

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

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

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

$$\frac{2K}{\hbar} = \frac{2\pi}{T} \quad \boxed{T = \frac{h}{2K}} \quad E_0 \text{ --- } \text{---} E_0$$
The diagram shows two energy levels, both labeled E_0, connected by a dashed blue line. A vertical red double-headed arrow between the two levels is labeled 2K, representing the energy splitting.

frekvence oscilací odpovídá rozštěpení hladin

DVA MOŽNÉ POPISY, DYNAMICKÝ A STACIONÁRNÍ, TÉŽE SKUTEČNOSTI

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

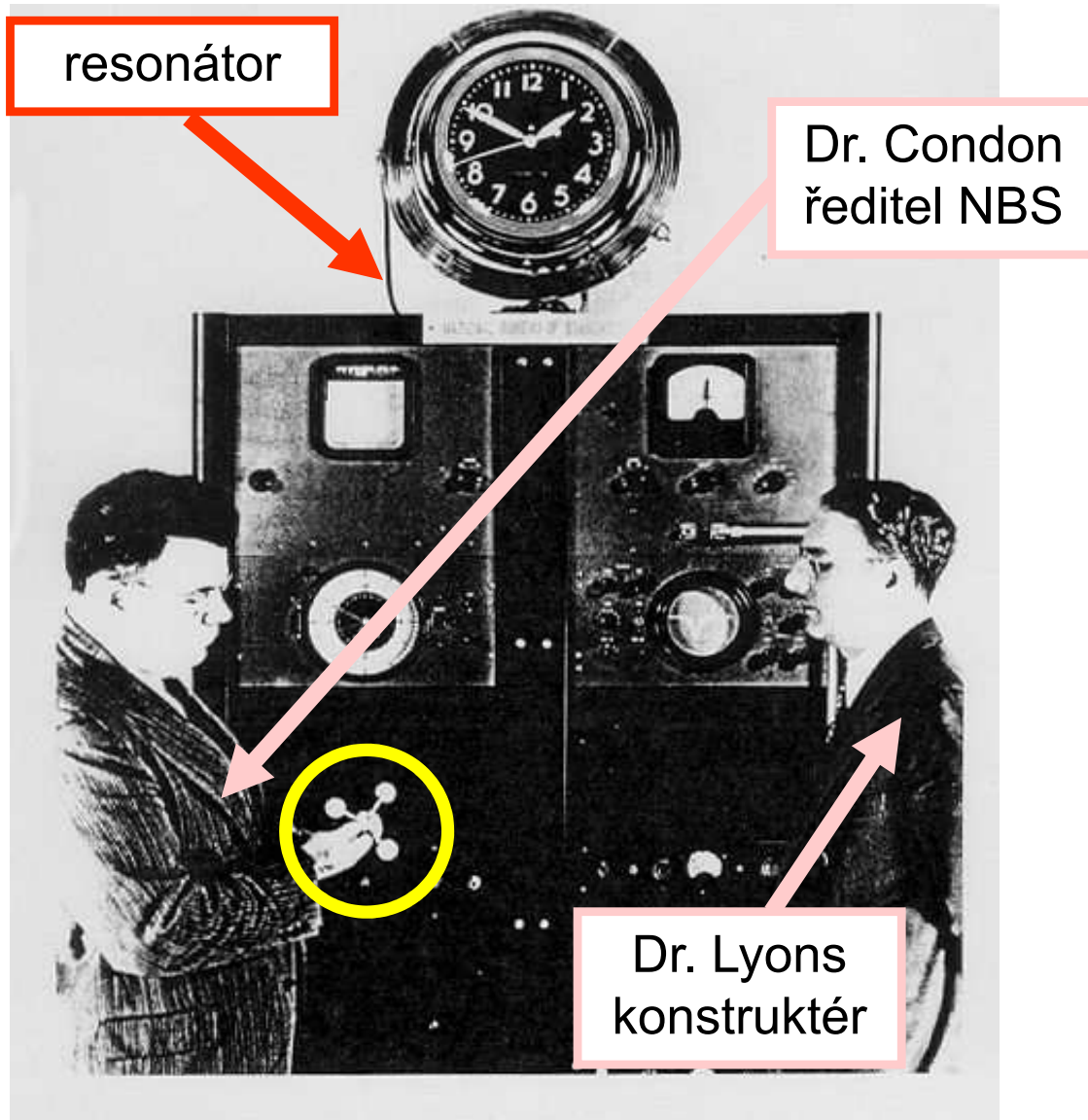


Figure 1: The World's first atomic clock, the ammonia absorption cell atomic clock at the National Bureau of Standards (now the National Institute of Standards and Technology) first operated in August 1948. Dr. Harold Lyons, inventor, is at the right; Dr. Edward U. Condon, Director of NBS, is at the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

Trochu divná historie

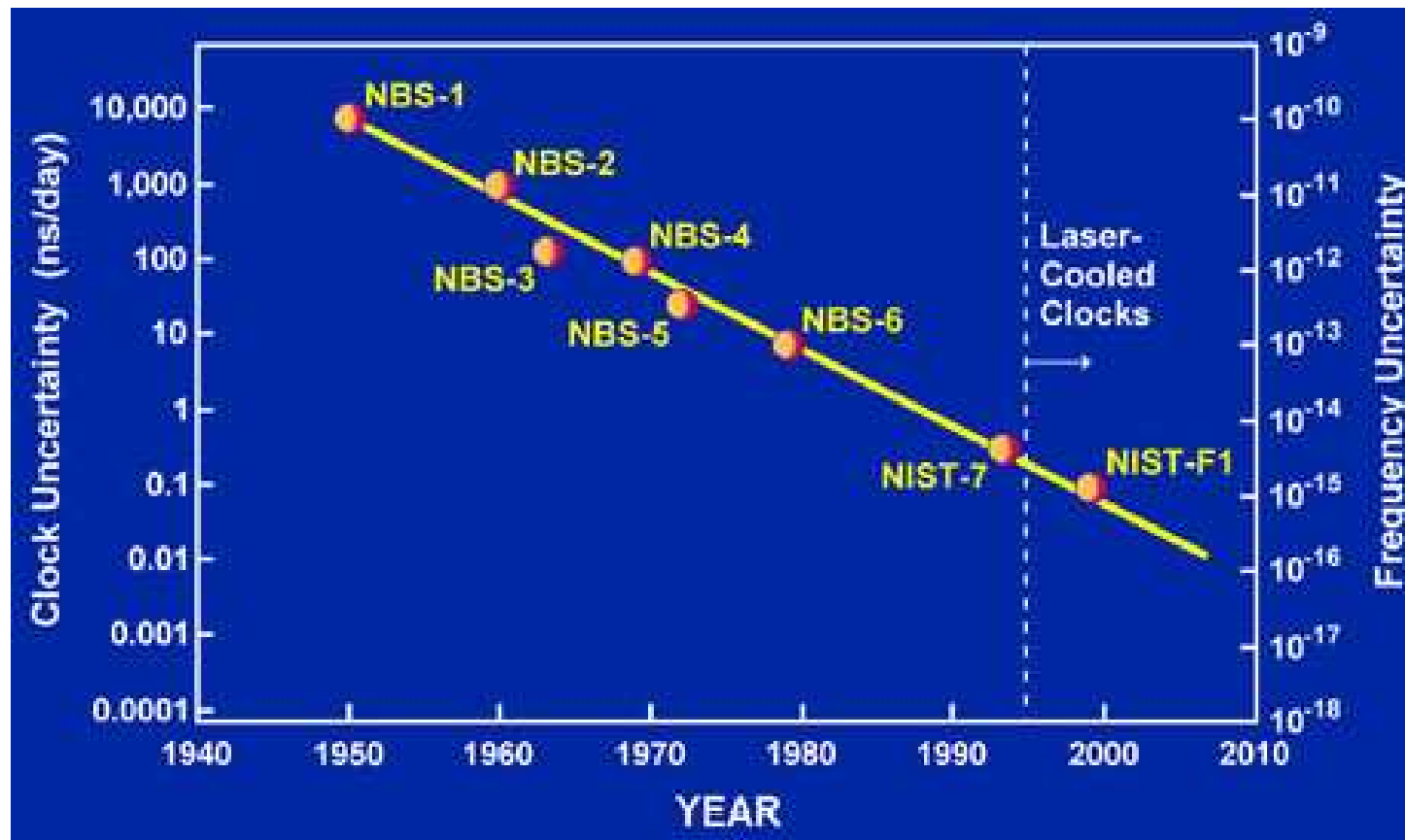
Stabilisace parami amoniaku byla známa pro klystrony už za války a možná i dřív.

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

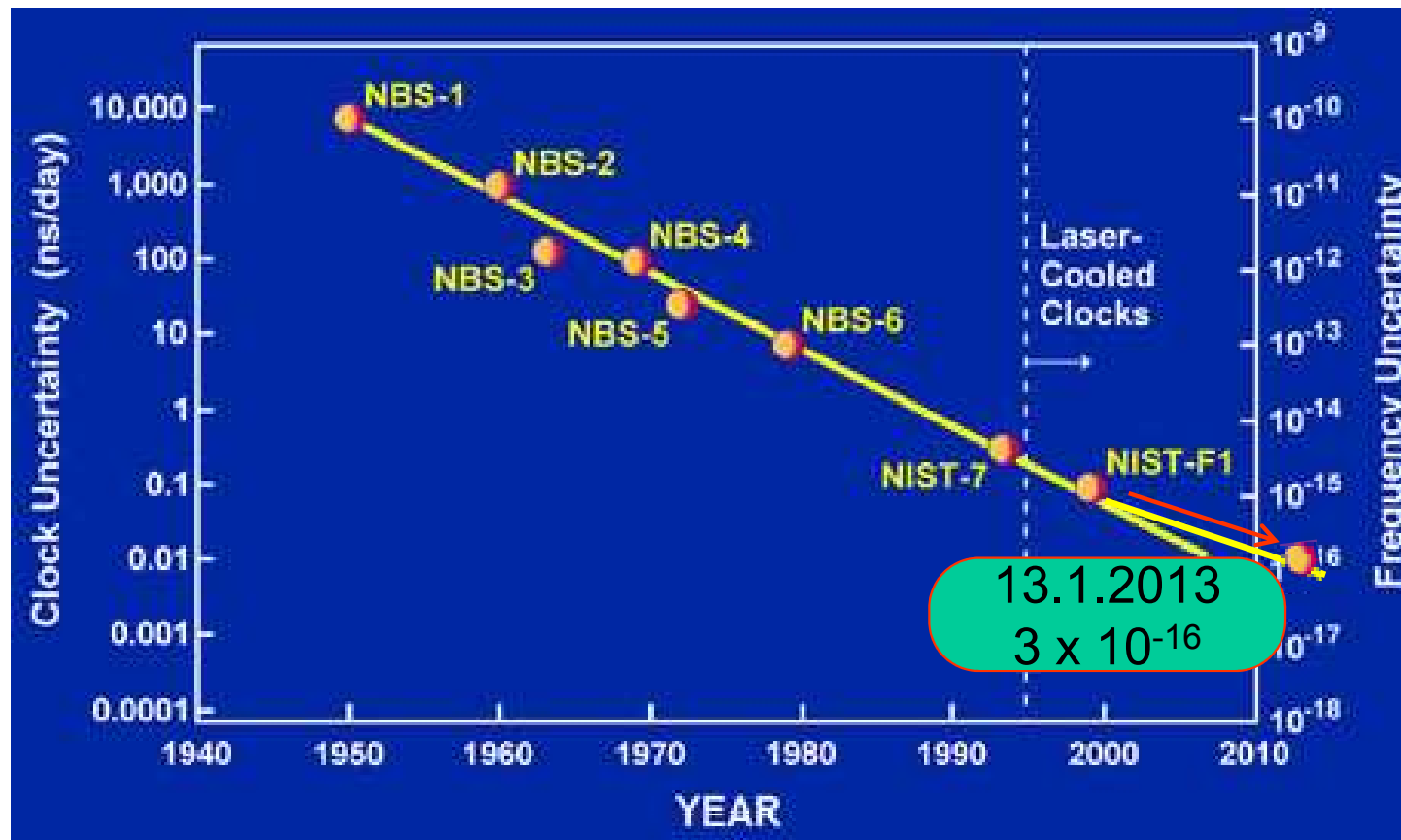
NBS (nyní NIST) se rozhodl pro rychlou akci a použít amoniaku k řízení křemenných hodin, ač se vědělo, že perspektivní jsou spíš elektronové přechody v parách alkalických kovů.

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.

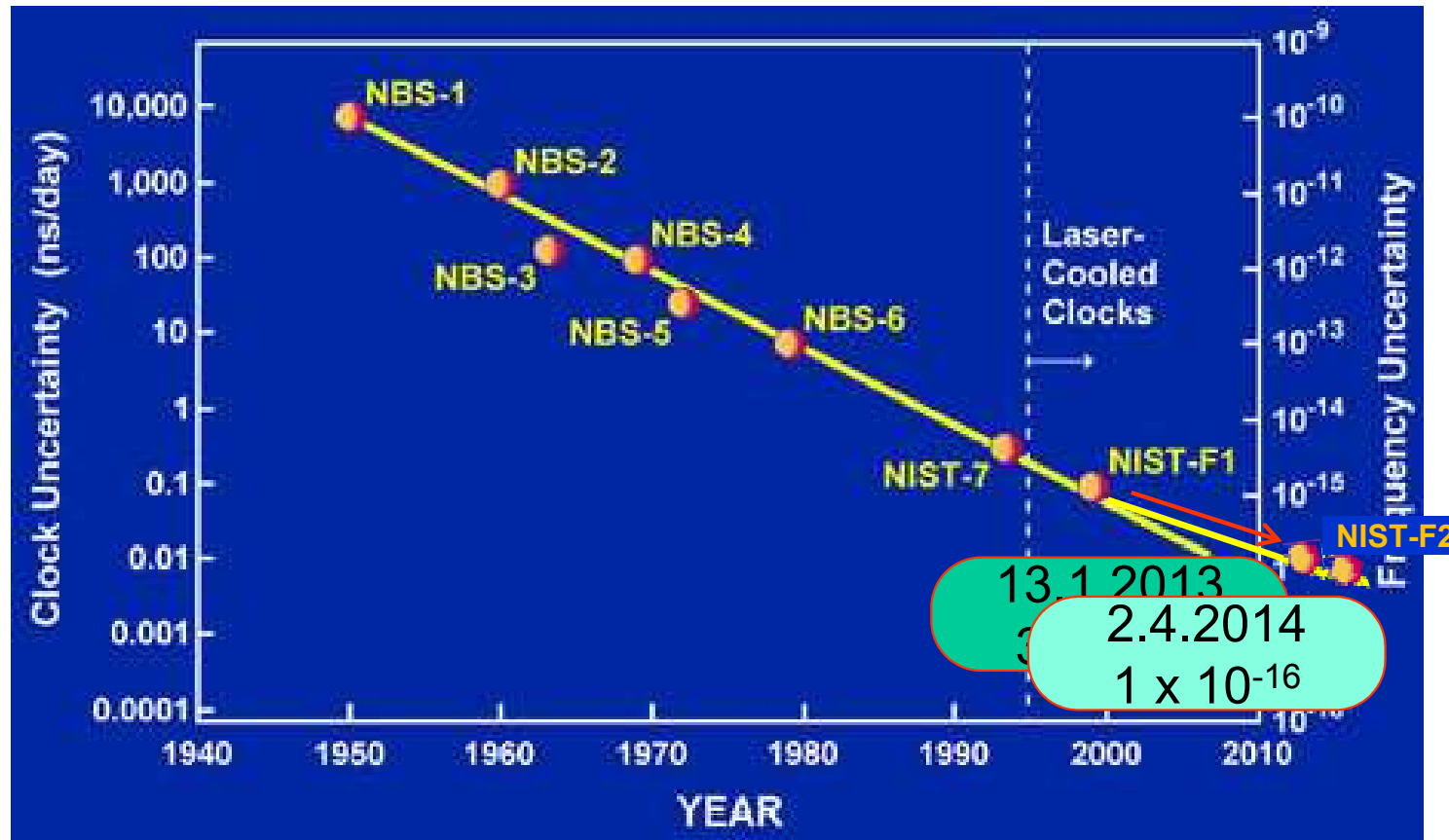
Další vývoj (v NBS – NIST)



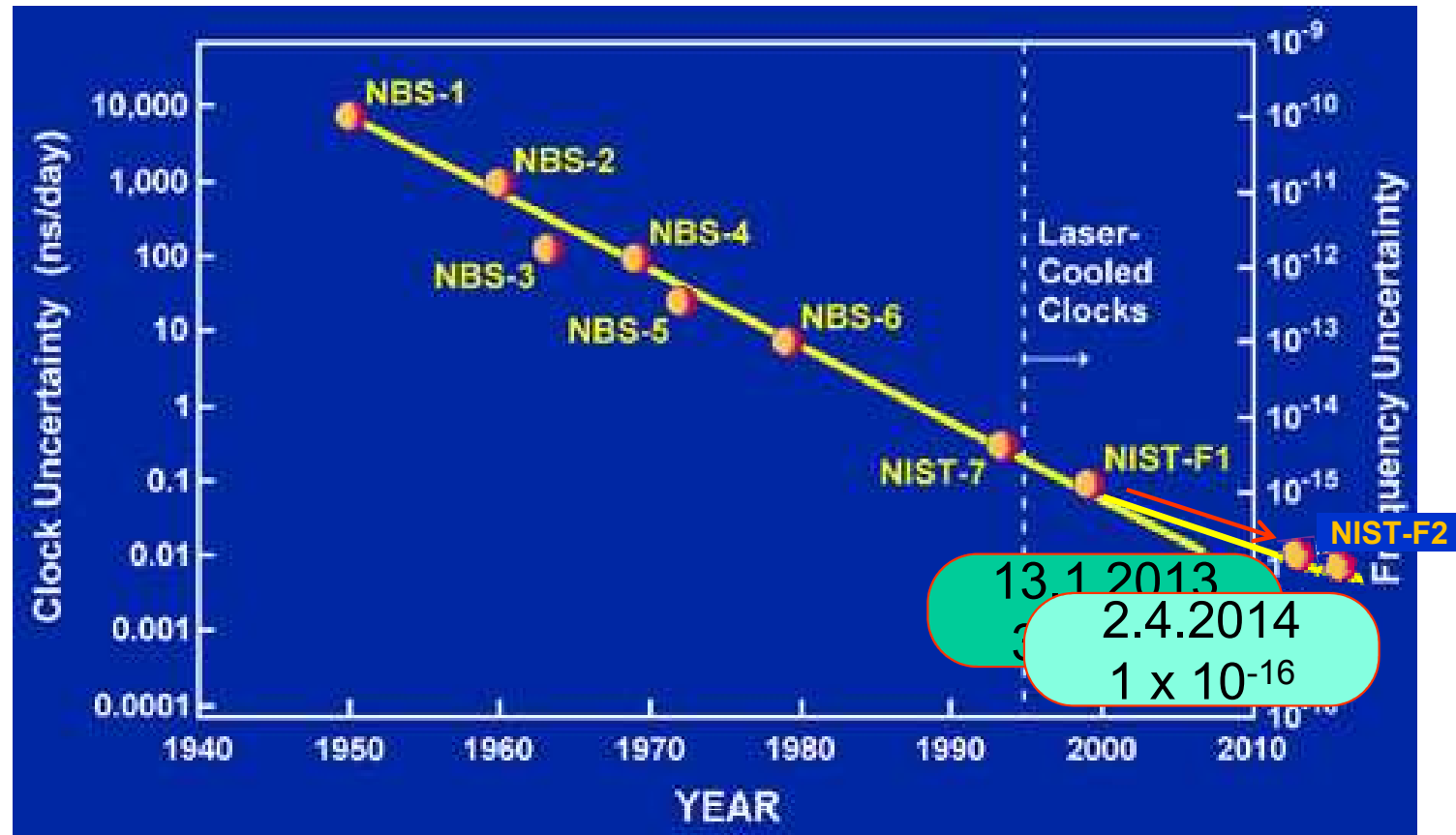
Další vývoj (v NBS – NIST)



Další vývoj (v NBS – NIST)



Další vývoj (v NBS – NIST)



Srovnatelné výsledky i když v tuto chvíli NIST nejlepší

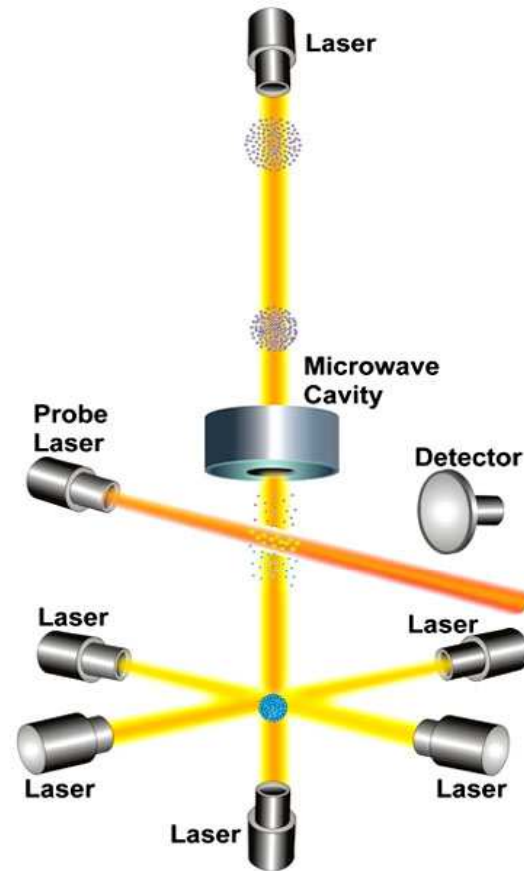
PTB Braunschweig, Německo

Laboratoire Primaire du Temps et des Frequences (LPTF)

KOORDINOVANÝ ČAS

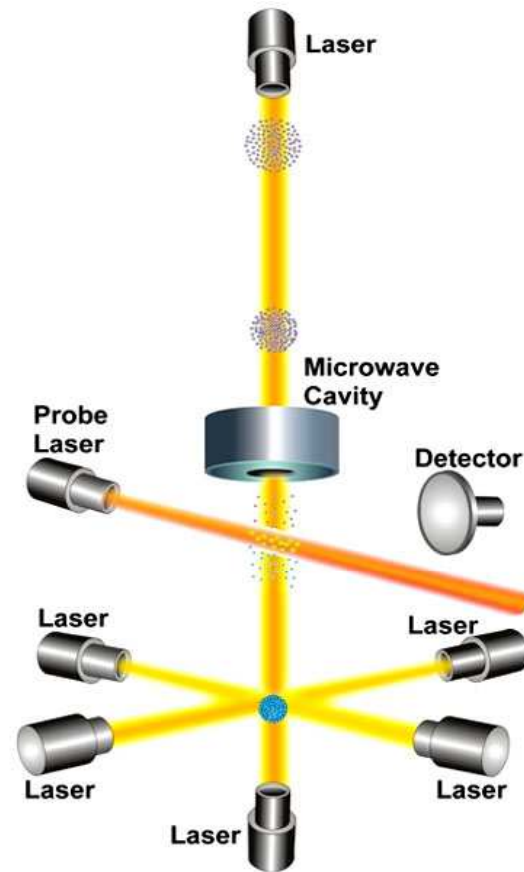
<http://www.bipm.org/jsp/en/TimeFtp.jsp?TypePub=publication#nohref>

NIST – F1 (Boulder, Colorado)



Zcela jiný princip – elektronový přechod v ultrastudených atomech cesia

NIST – F1 (Boulder, Colorado)



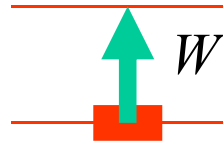
Zcela jiný princip – elektronový přechod v ultrastudených atomech cesia
trochu více v poslední přednášce – možná

Objev maseru

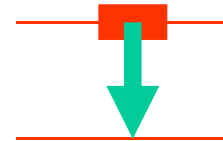
PREHISTORIE: POJEM STIMULOVANÉ EMISE

- 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

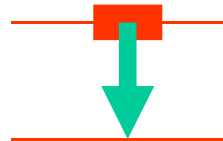


b
a



excitovaný systém
foton se vyzáří
systém se deexcituje

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

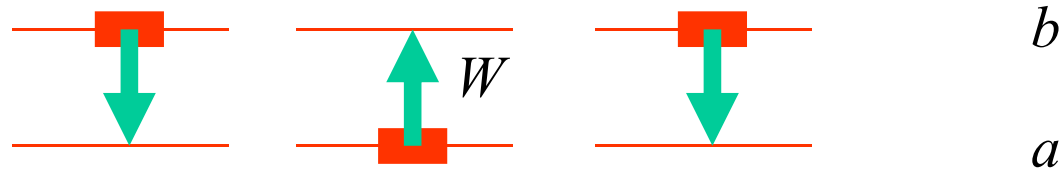


excitovaný atomární systém není stabilní,
ani když by byl plně izolovaný od světa.
Spontánně se vyzáří foton a systém se
deexcituje.
Tomu odpovídá "přirozená šířka linie".

**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

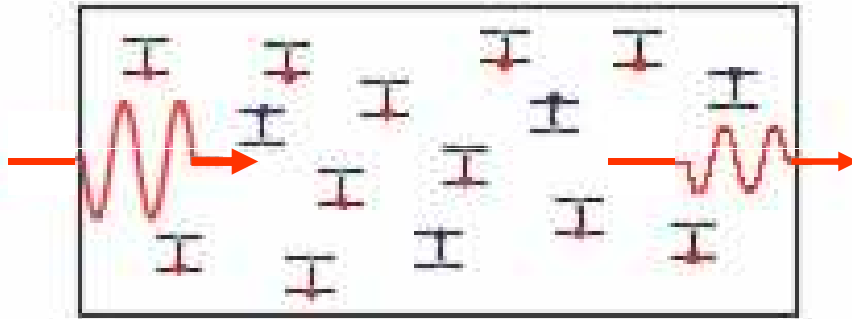
První maser

ZESÍLENÍ SVĚTLA VLIVEM STIMULOVANÉ EMISE

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

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

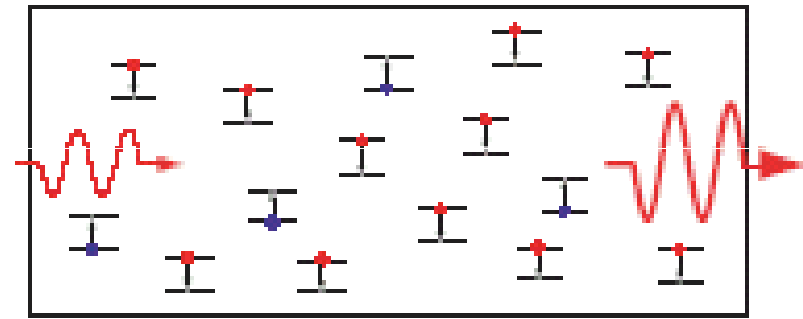
ROVNOVÁŽNÝ STAV: ZESLABENÍ



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

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

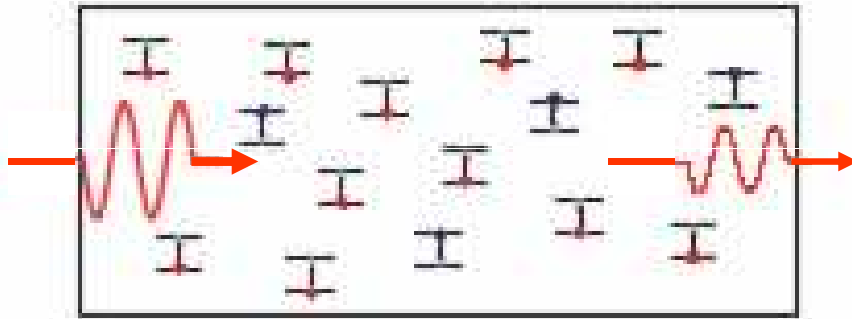
První maser

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

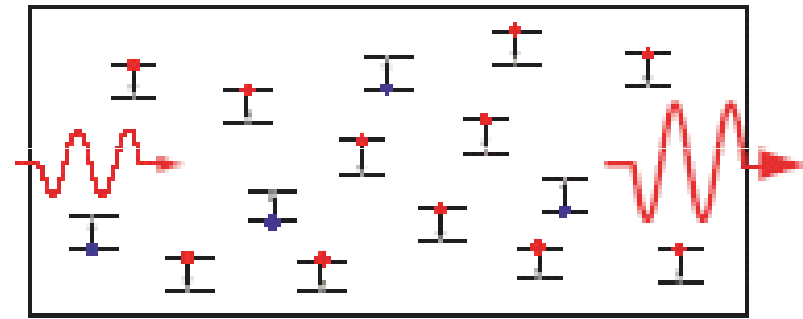


$$N_b = N_a \cdot e^{-\beta W}, \quad N_b - N_a < 0$$

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

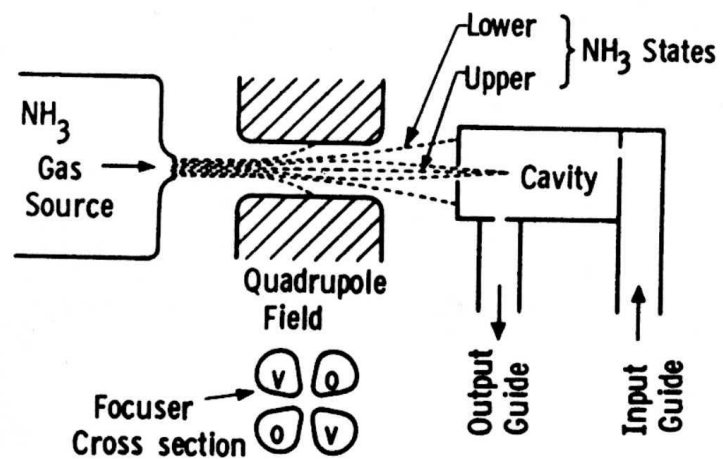


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

Črpkový maser

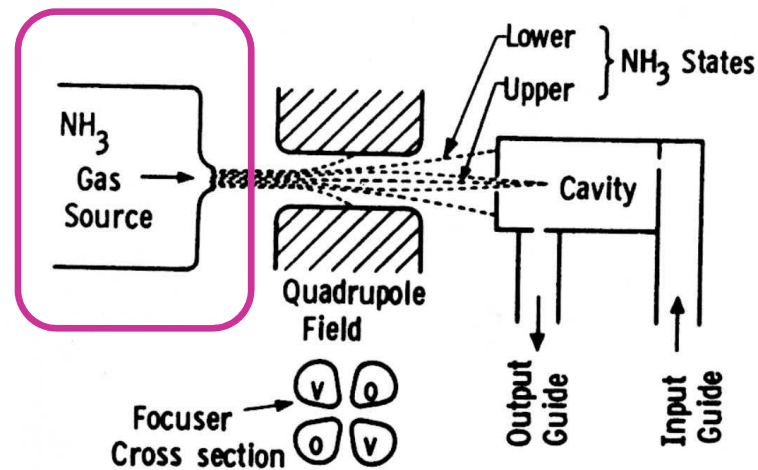


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

ZDROJ

dával směs
excitovaných a
deexcitovaných
molekul, zhruba se
stejnou vahou

$$E_S = E_0 - K$$

$$E_A = E_0 + K$$

Čpavkový maser

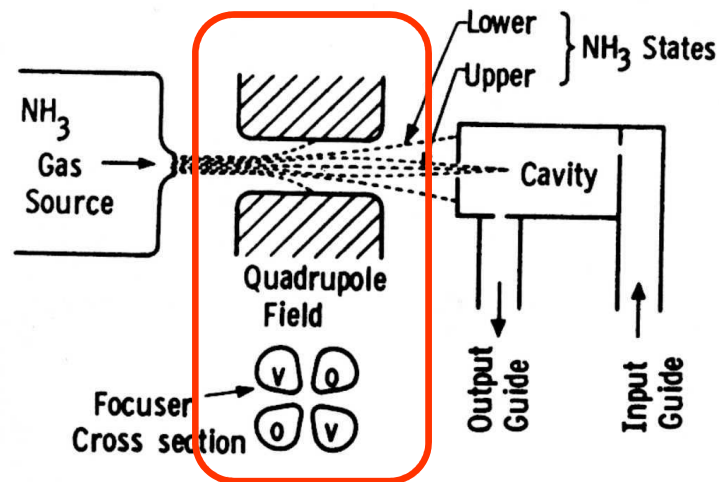


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupole field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

ZDROJ

dával směs excitovaných a deexcitovaných molekul, zhruba se stejnou vahou

$$E_S = E_0 - K$$

$$E_A = E_0 + K$$

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

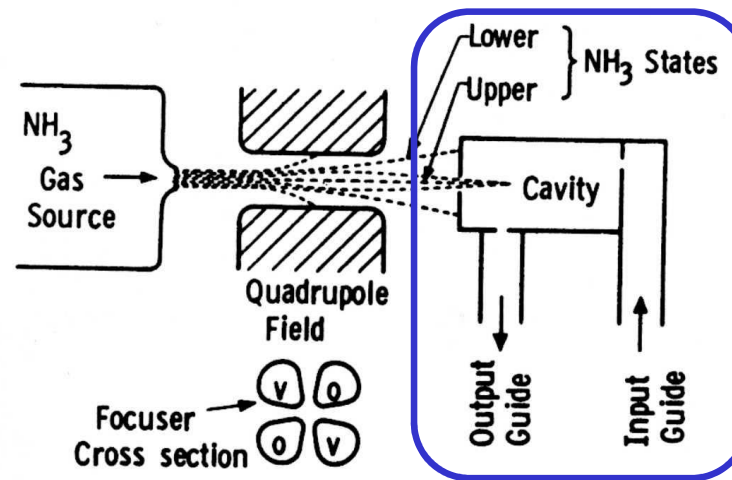


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

ZDROJ

dával směs excitovaných a deexcitovaných molekul, zhruba se stejnou vahou

$$E_S = E_0 - K$$

$$E_A = E_0 + K$$

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

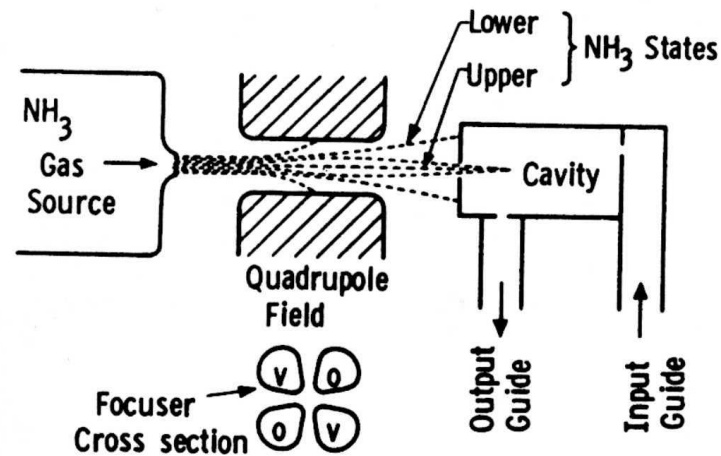


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

ZDROJ

dával směs excitovaných a deexcitovaných molekul, zhruba se stejnou vahou

$$E_S = E_0 - K$$

$$E_A = E_0 + K$$

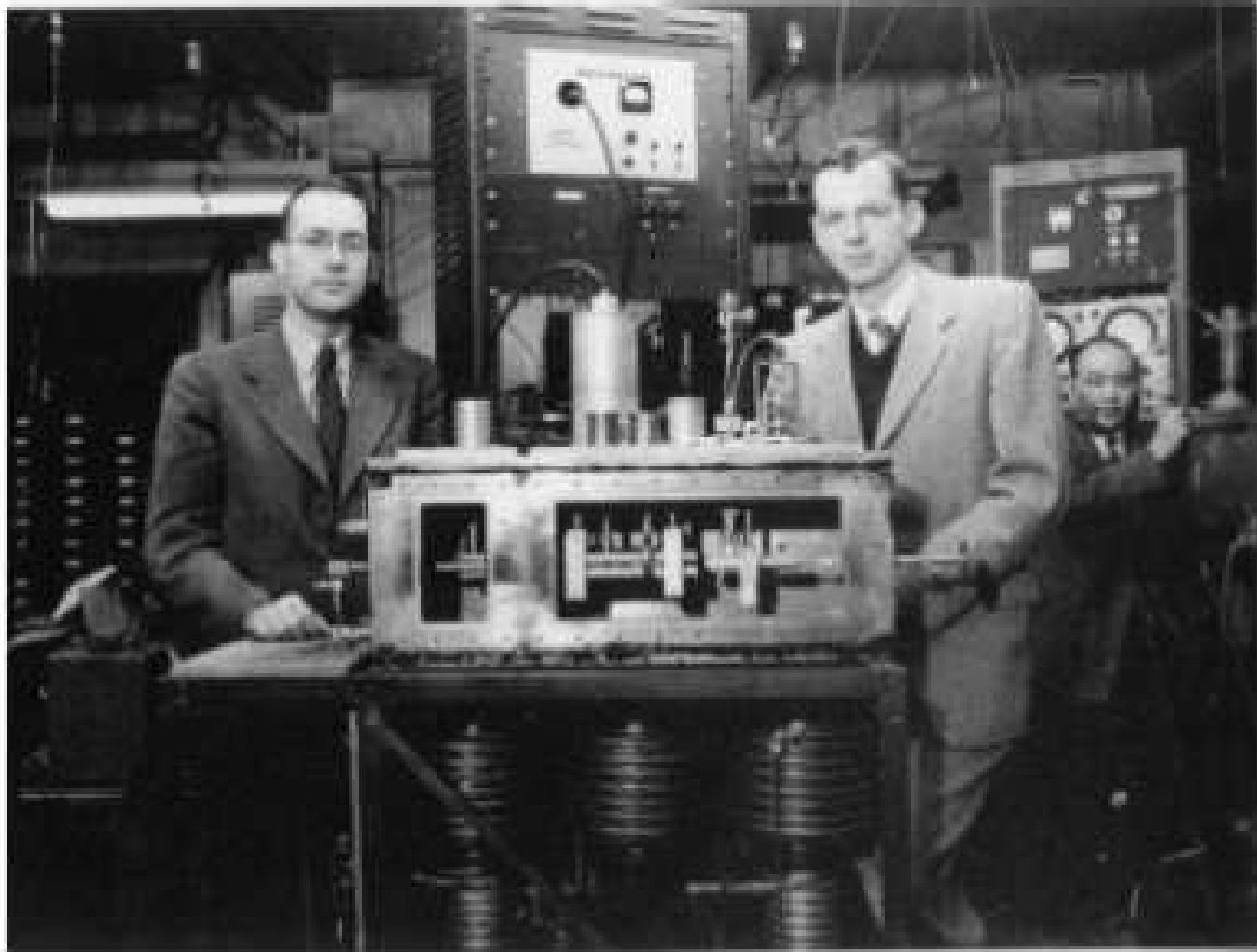
SEPARÁTOR

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

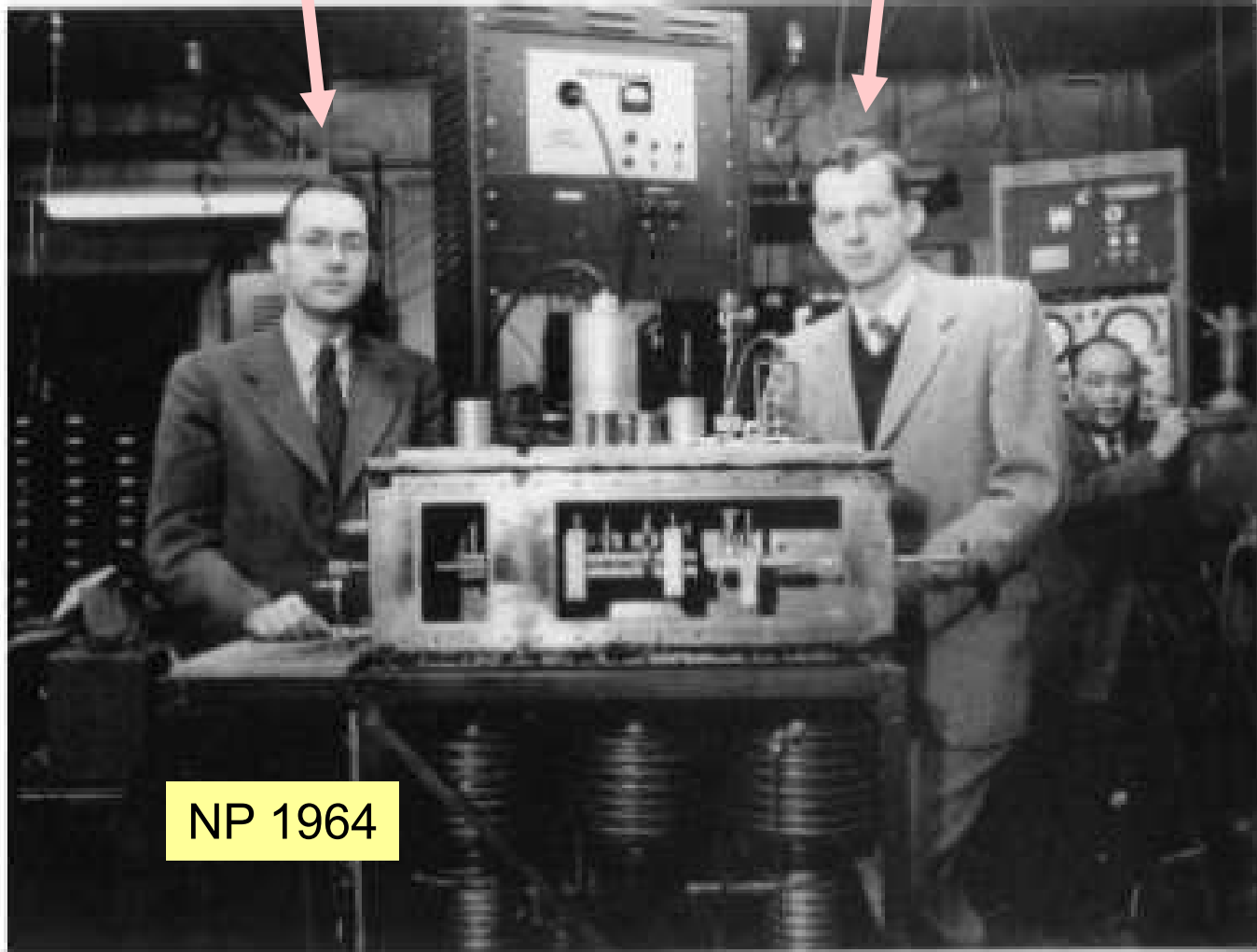
Townes a Gordon se svým maserem



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

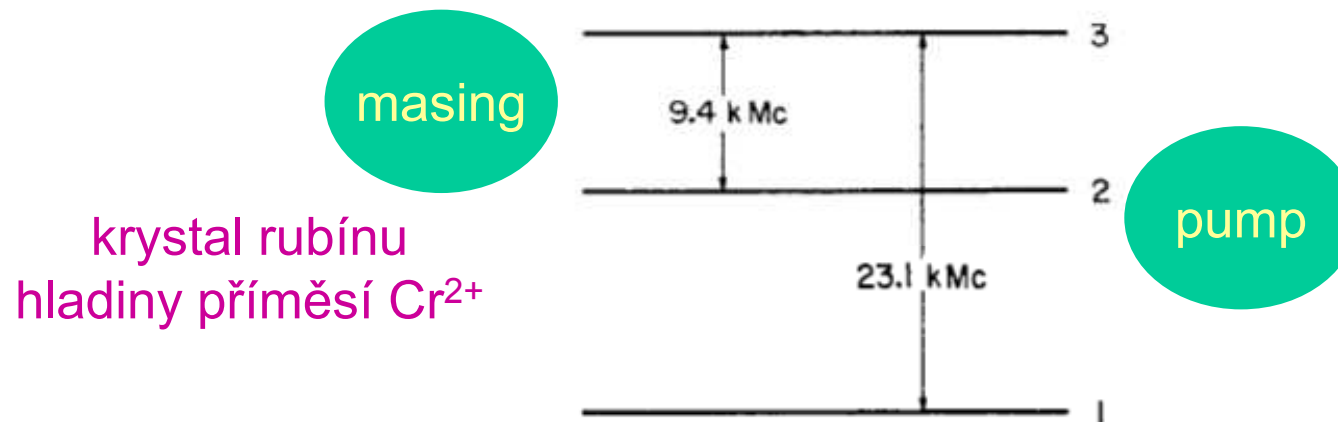
základní charakteristiky maserů a laserů

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

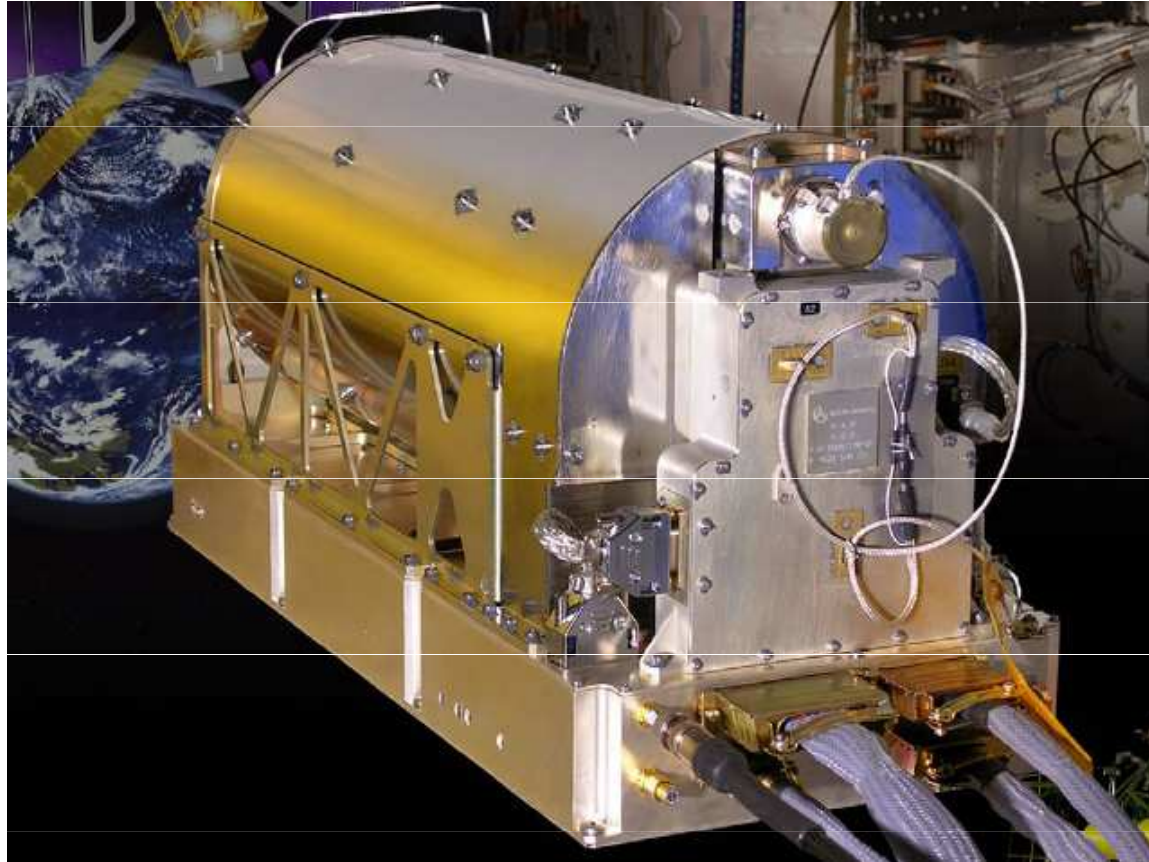


krystal rubínu
hladiny příměsí Cr^{2+}

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

Double twist: vodíkový maser



Vodíkový maser, který bude umístěn dvojmo na navigačním systému Galileo (evropský konkurent GPS) jako součást tandemu s rubidiovými hodinami.

Double twist: vodíkový maser

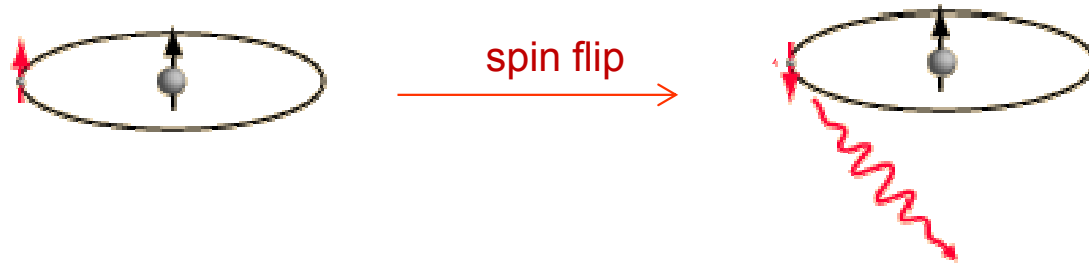
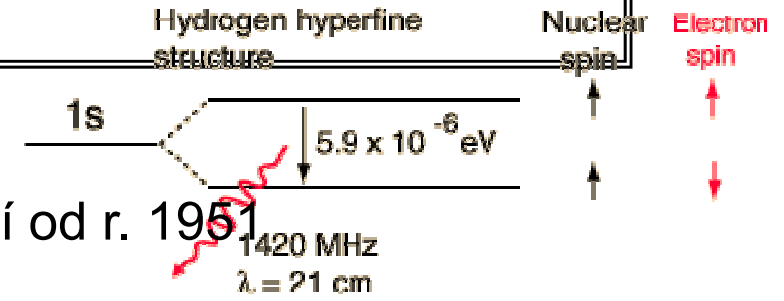
TECHNICAL SPECIFICATIONS

Output Frequency:	10.00285741 MHz (fH/142)
Output Level	+ 7 dBm (2 outputs)
Frequency Drift/Day:	$\leq 1 \times 10^{-14}$ after 1 week $< 1 \times 10^{-15}$ after 30 days
Allan deviation, (1s<t<104s):	$< 1 \times 10^{-12} \times \tau^{-1/2}$ $< 7 \times 10^{-13} \times \tau^{-1/2}$ typical
Temperature sensitivity:	$< 2 \times 10^{-14}$ / °C
Voltage sensitivity:	$\leq 3 \times 10^{-15}$ / V
Dimensions:	210 x 500 x 250 mm
Weight:	18 Kg
Main Bus Voltage:	50 V \pm 1 V
Power consumption:	≤ 70 W at -5°C baseplate ≤ 60 W at +10°C baseplate
Qualification Temp. Range:	- 15 to +20 °C
Lifetime (MEO Orbit):	>12 years

Vodíkový maser, který bude umístěn dvojmo na navigačním systému Galileo (evropský konkurent GPS) jako součást tandemu s rubidiovými hodinami.

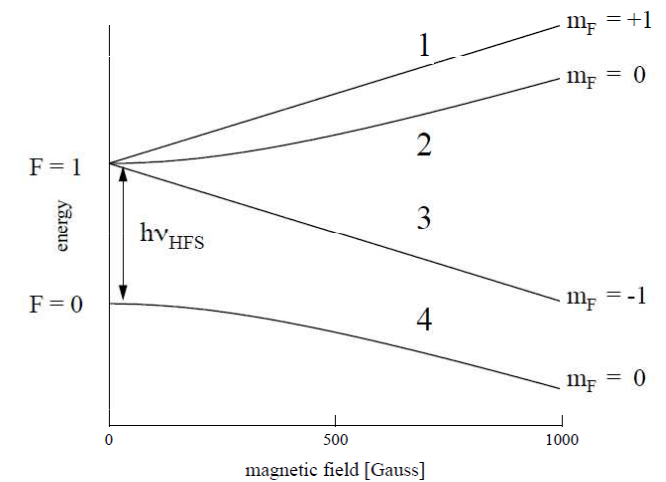
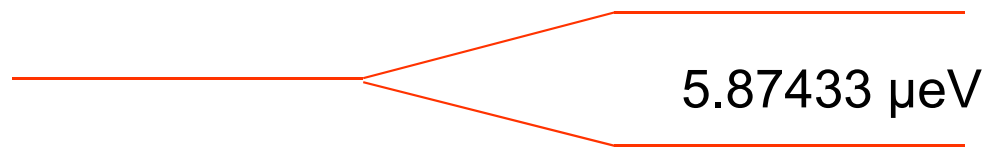
Vodíková čára 21 cm

Spektrální čára $\lambda = 21.10611405413$ cm
 proslulý objekt radioastronomických pozorování od r. 1951
 ... rozložení vodíku v Galaxii

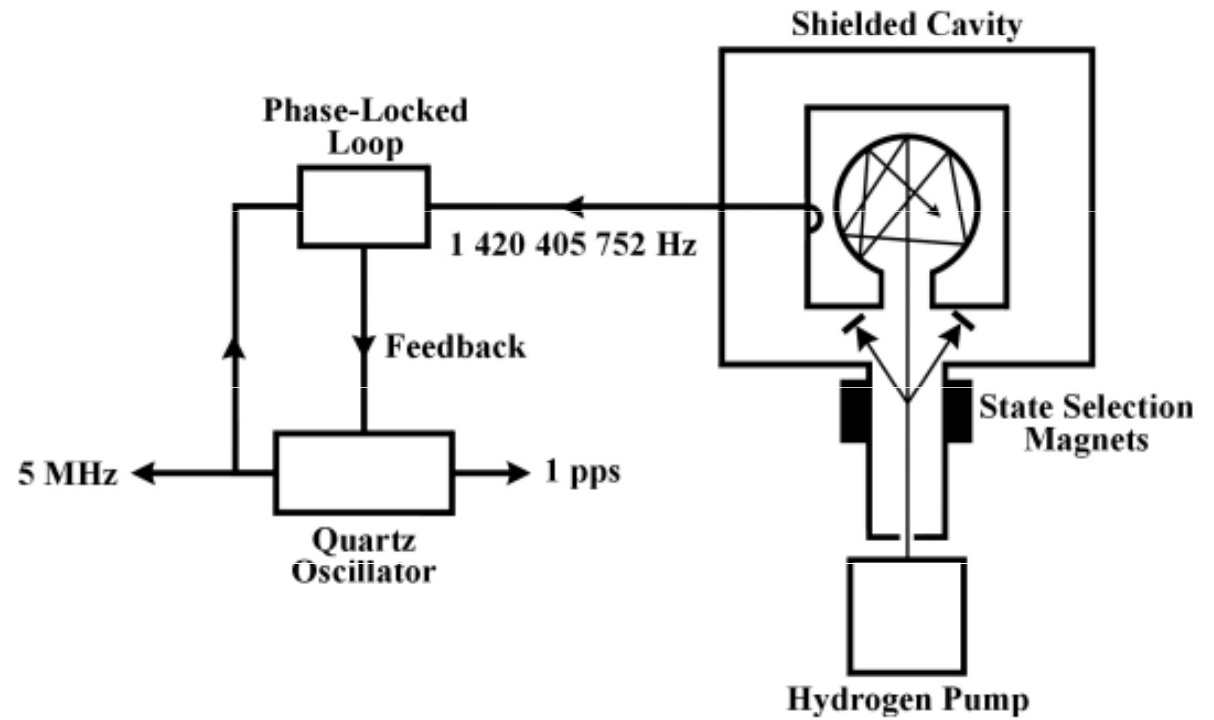


hypermagnetická
interakce

1s



Jak PHM funfuje



1 420 405 751,876 Hz

The end