

**F4110**  
**Kvantová fyzika atomárních soustav**  
**letní semestr 2010 - 2011**

**XI.**  
**Inversní linie čpavku: Sláva a pád**

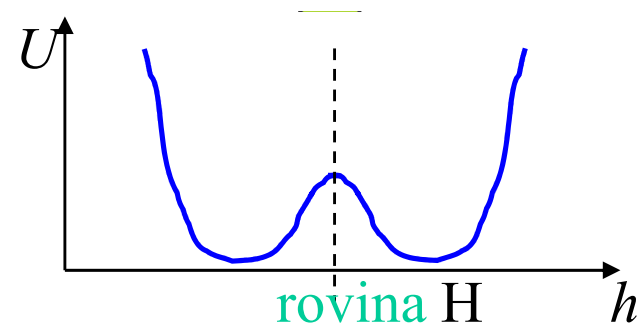
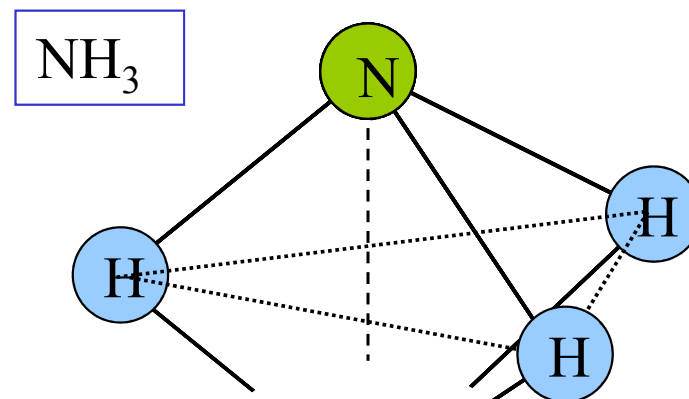
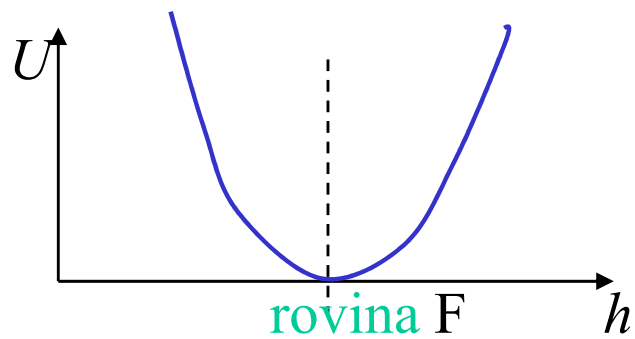
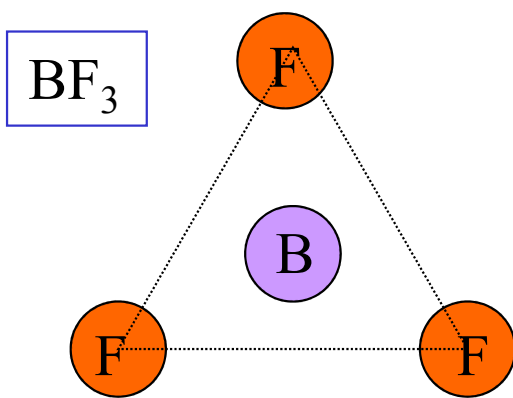
**KOTLÁŘSKÁ 4. KVĚTNA 2011**

# 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

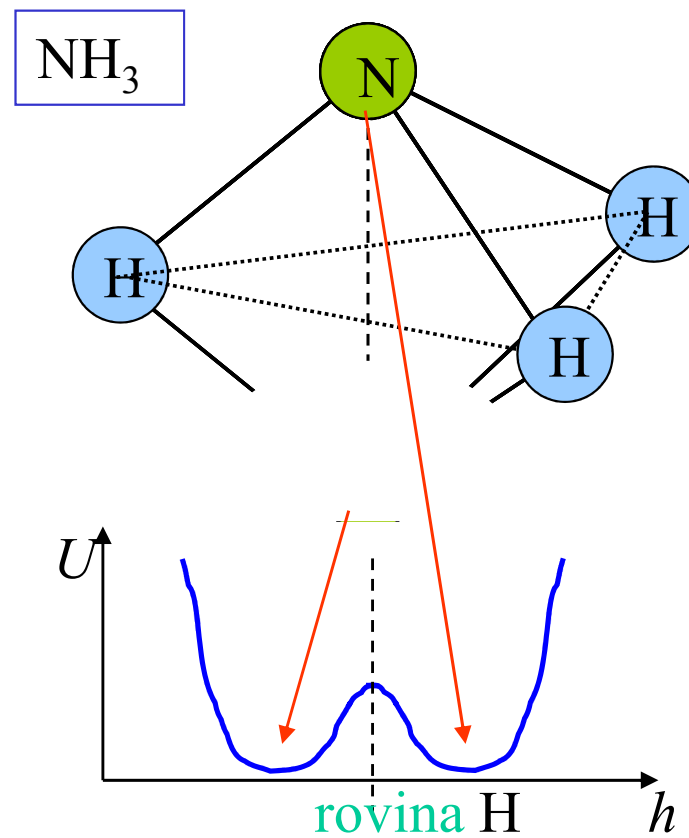
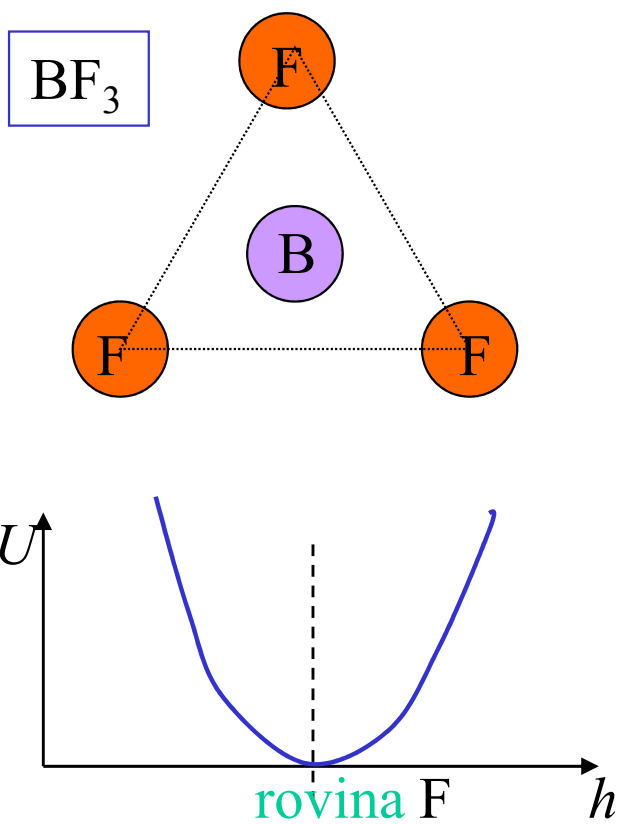
Pyramidální molekula:  
případ spontánního narušení symetrie

# Rovnovážná struktura molekul $AB_3$



$U$  adiabatická potenciální energie

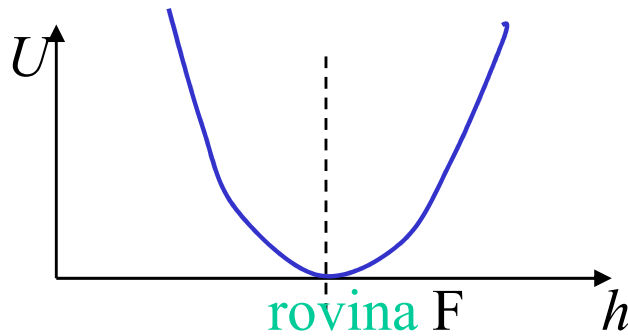
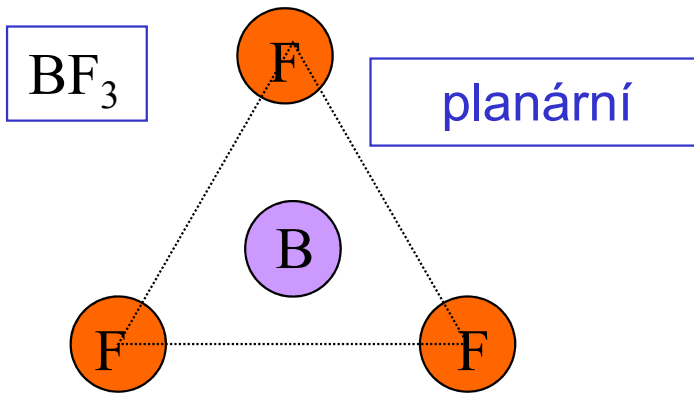
# Rovnovážná struktura molekul $AB_3$



$U$  adiabatická potenciální energie

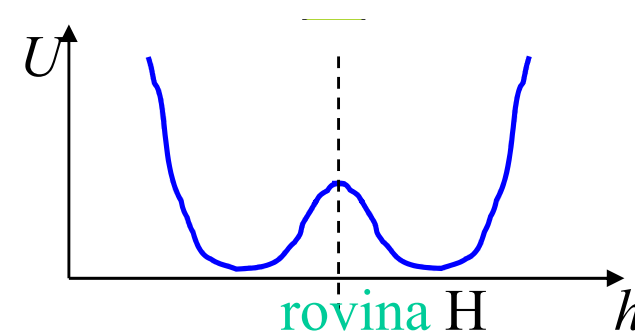
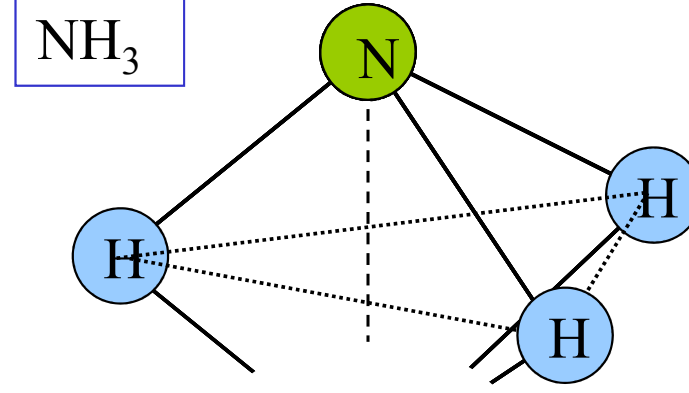
# PLANÁRNÍ STRUKTURA

STABILNÍ



**stabilní rovnováha**  
**nedegenerovaný**  
**základní stav**

NESTABILNÍ

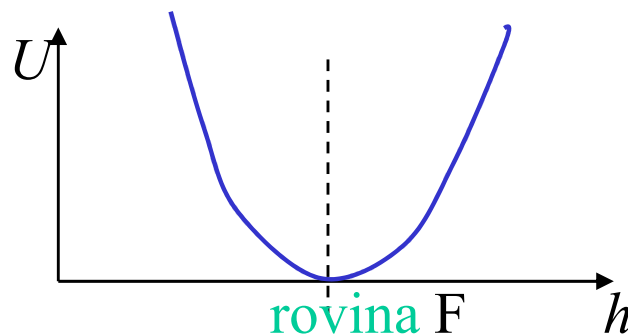
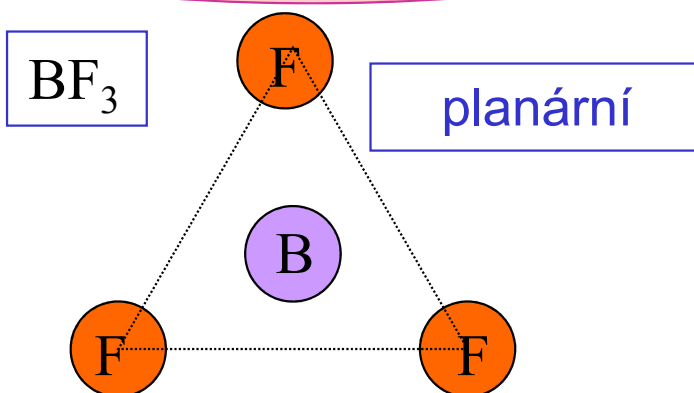


**metastabilní rovnováha**  
**degenerovaný**  
**základní stav**

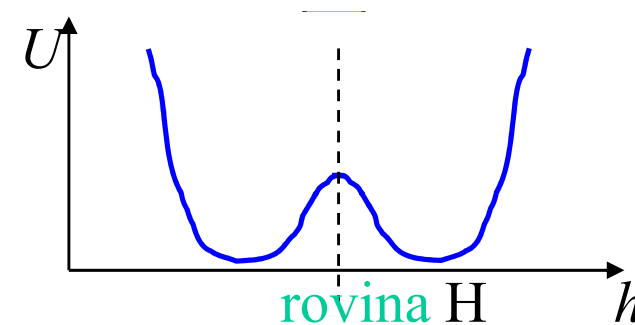
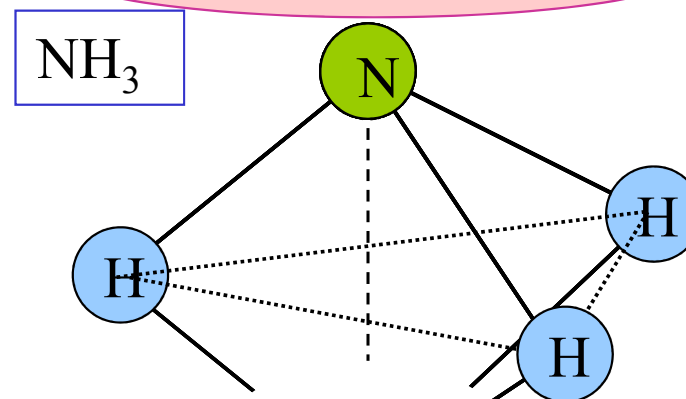
$U$  adiabatická potenciální energie

# PLANÁRNÍ STRUKTURA

STABILNÍ



NESTABILNÍ



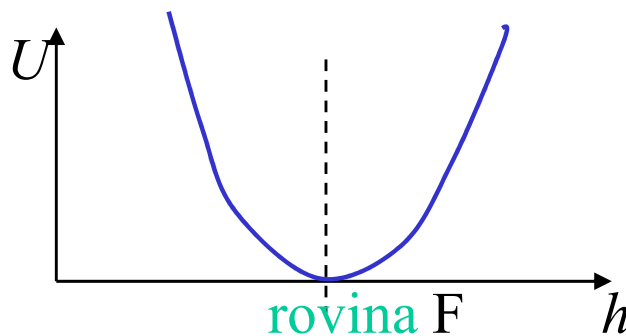
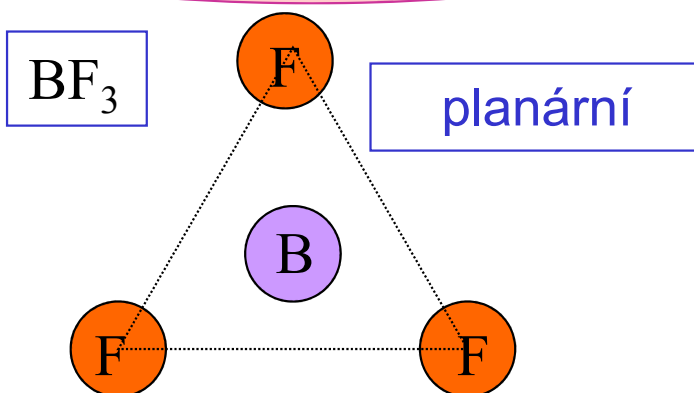
## PŘÍKLAD SPONTÁNNÍHO NARUŠENÍ SYMETRIE

Dvě rovnocenné polohy atomu dusíku oddělené barierou  
*atomová žabka*

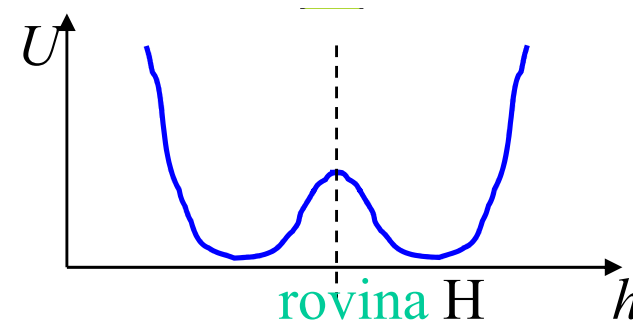
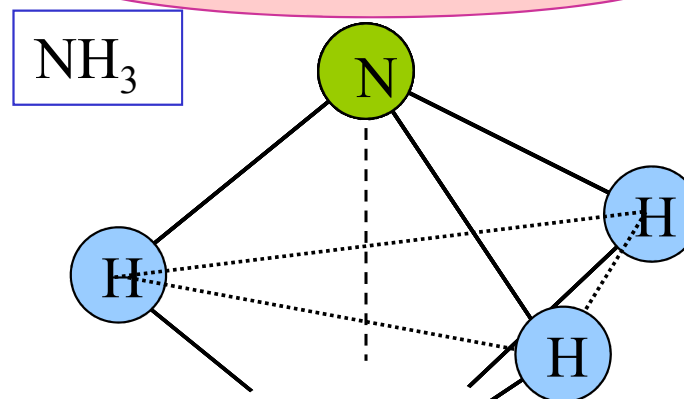
- # Každý z rovnovážných (základních) stavů má symetrii nižší než  $U(h)$
- # Soubor všech (... zde obou) rovnovážných stavů má úplnou symetrii

# PLANÁRNÍ STRUKTURA

STABILNÍ



NESTABILNÍ



## PŘÍKLAD SPONTÁNNÍHO NARUŠENÍ SYMETRIE

Dvě rovnocenné polohy atomu dusíku oddělené barierou  
*atomová žabka*

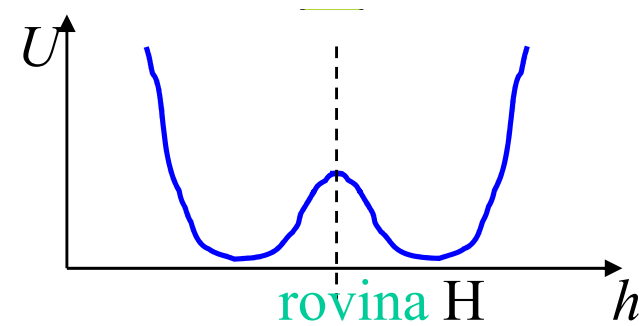
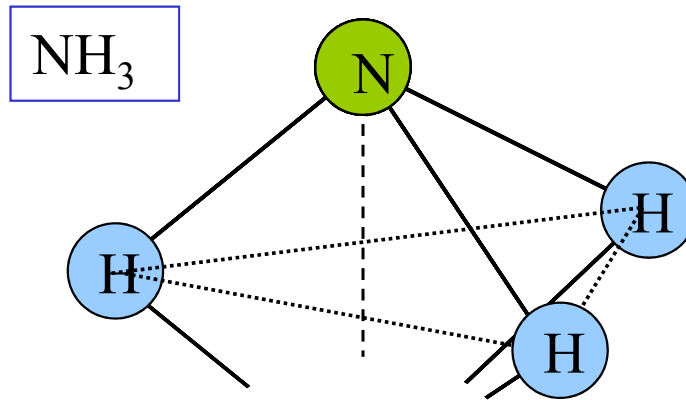
Oba stavy se dají navzájem převést také **pohybem**, např. otočením kolem vodorovné osy. Nejsou tedy dva druhy amoniaku.

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



# Rovnovážná struktura molekul $AB_3$

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

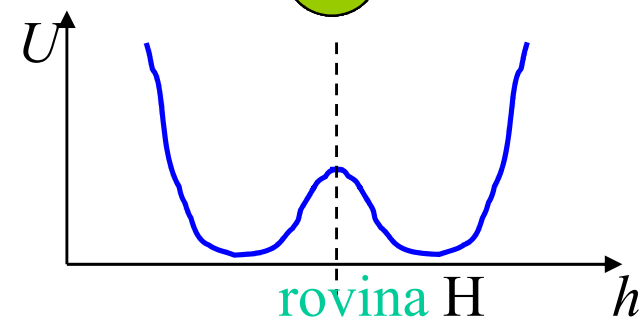
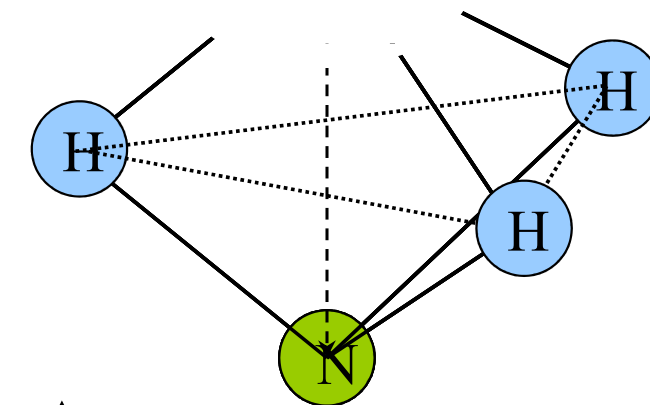


cká potenciální energie

# Rovnovážná struktura molekul $AB_3$

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

$NH_3$



cká potenciální energie

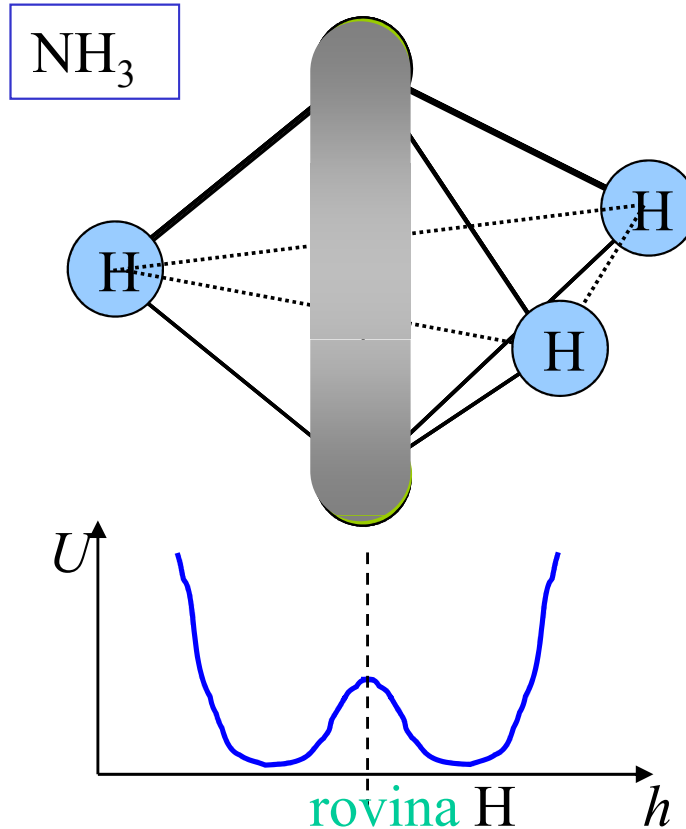
# Rovnovážná struktura molekul $AB_3$

Amoniak -- příklad  
**pyramidální molekuly.**

dvě minima  
potenciální energie  
mezi nimi **bariera.**

U amoniaku navíc:

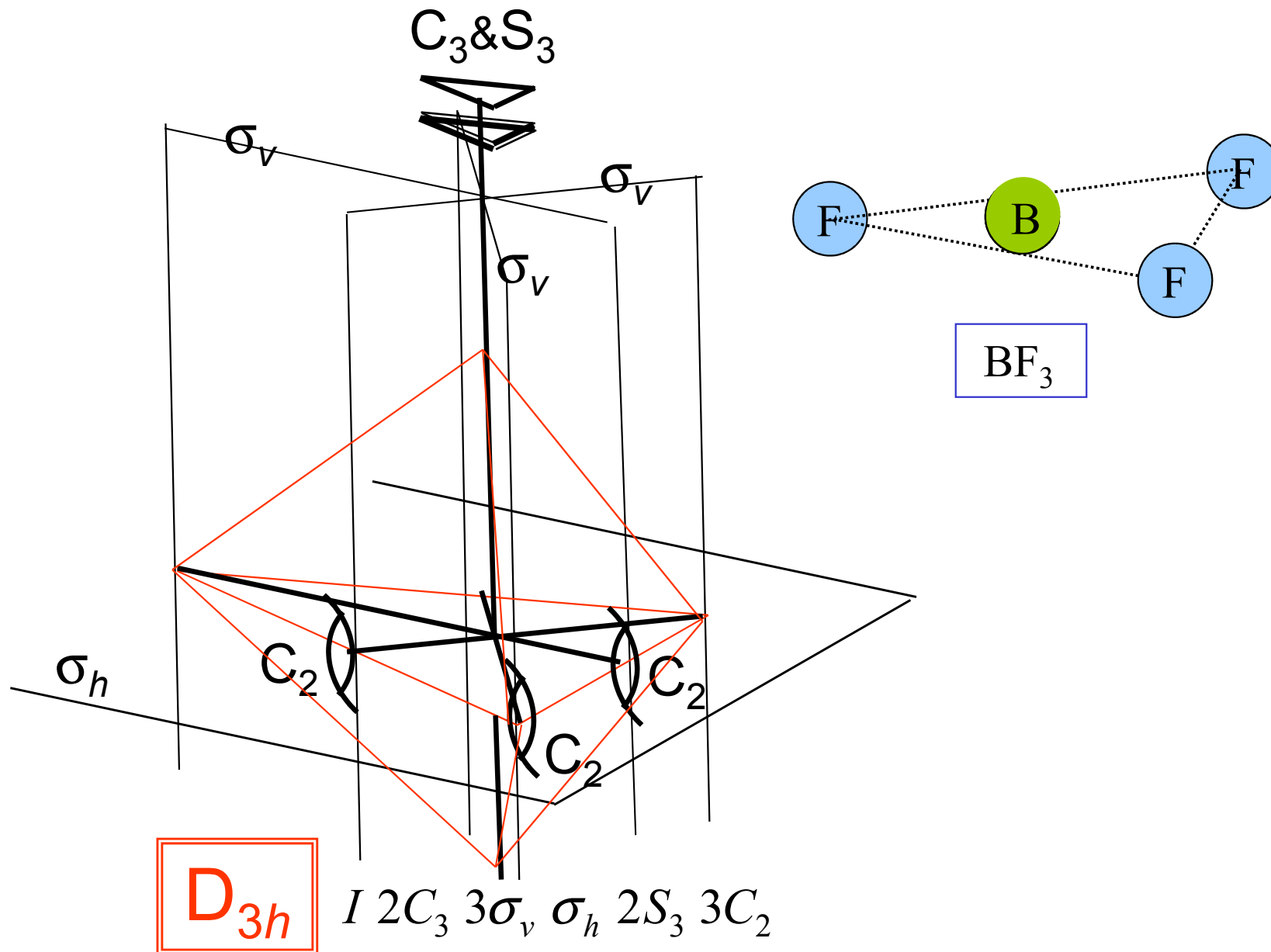
**Bariera je kvantová a  
dovoluje  
tunelování  
mezi oběma stavy. Ty  
jsou nestacionární**



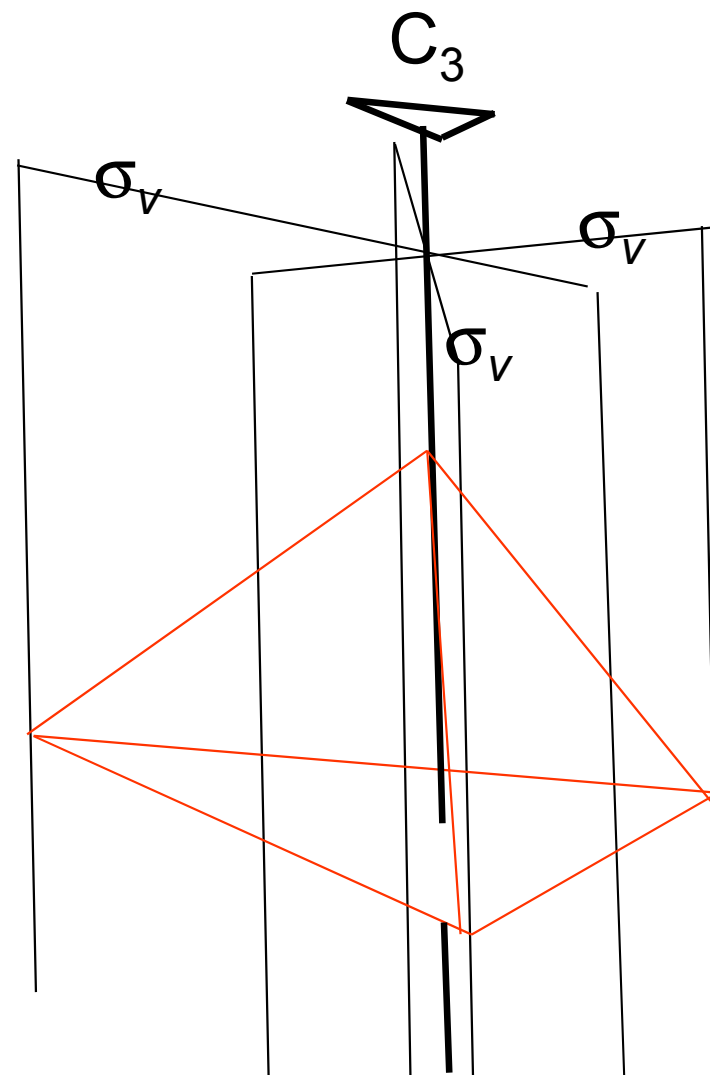
cká potenciální energie

Od planární k pyramidální molekule:  
snížení bodové symetrie

$\text{BF}_3$ : grupa symetrie bipyramidy, řád 12

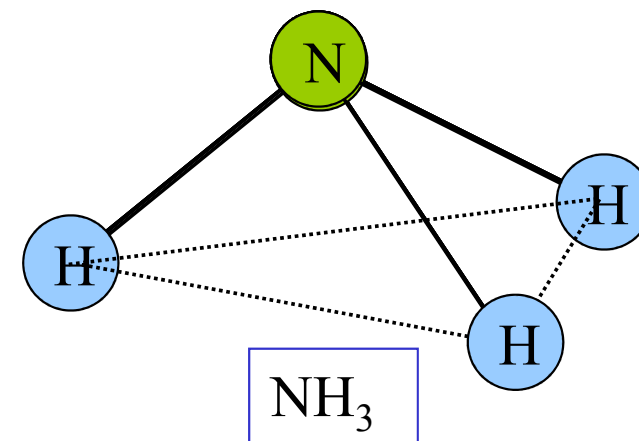


$\text{NH}_3$  : grupa symetrie piramidy



$C_{3v}$

$I 2C_3 3\sigma_v$



# INTERMEZZO

Fyzikální příčiny  
spontánního narušení symetrie

# Východiskem je periodický systém

				(4s, 3d)	(5s, 4d)	(6s, 4f, 5d)	(7s, 5f, 6d)							
		(2s)	(3s)	(4p)	(5p)	(6p)	(7p)							
(1s)	1 H	3 Li	11 Na	19 K	37 Rb	55 Cs	87 Fr	s						
2 He	2 He	4 Be	12 Mg	20 Ca	38 Sr	56 Ba	88 Ra	s <sup>2</sup>						
		5 B	13 Al	21 Sc	39 Y	57 La	89 Ac	s <sup>2</sup> d						
		6 C	14 Si	22 Ti	40 Zr	71 Lu	103 Lr	s <sup>2</sup> d f <sup>k</sup> /s <sup>2</sup> f <sup>k+1</sup>						
		7 N	15 P	23 V	41 Nb*)	72 Hf	104 Ku	s <sup>2</sup> d (f <sup>14</sup> )						
		8 O	16 S	24 Cr	42 Mo	73 Ta	....	s <sup>2</sup> d <sup>2</sup>						
		9 F	17 Cl	25 Mn	43 Tc*)	74 W*)	....	s <sup>2</sup> d <sup>3</sup> , *) s d <sup>4</sup>						
		10 Ne	18 Ar	26 Fe	44 Ru*)	75 Re	....	s d <sup>5</sup> , *) s <sup>2</sup> d <sup>4</sup>						
				27 Co	45 Rh*)	76 Os	....	s <sup>2</sup> d <sup>5</sup> , *) s d <sup>6</sup>						
				28 Ni	46 Pd*)	77 Ir	....	s <sup>2</sup> d <sup>6</sup> , *) s d <sup>7</sup>						
				29 Cu	47 Ag	78 Pt**)	....	s <sup>2</sup> d <sup>7</sup> , *) s d <sup>8</sup>						
				30 Zn	48 Cd	79 Au	....	s <sup>2</sup> d <sup>8</sup> , *) d <sup>10</sup> , **) s d <sup>9</sup>						
				31 Ga	49 In	80 Hg	....	s d <sup>10</sup>						
				32 Ge	50 Sn	81 Tl	....	s <sup>2</sup> (d <sup>10</sup> )						
				33 As	51 Sb	82 Pb	....	s <sup>2</sup> p						
				34 Se	52 Te	83 Bi	....	s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>						
				35 Br	53 I	84 Po	....	s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>						
				36 Kr	54 Xe	85 At	....	s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>						
						86 Rn	....	s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>						
								s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>						
1)	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	} 6s <sup>2</sup> 4f <sup>k+1</sup> , *) 6s <sup>2</sup> 5d 4f <sup>k</sup>
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd*)	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	
2)	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	} 7s <sup>2</sup> 6d 5f <sup>k</sup> , *) 7s <sup>2</sup> 5f <sup>k+1</sup>
	Th*)	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	
k =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	



# Elektronové konfigurace centrálního atomu

				(4s, 3d)	(5s, 4d)	(6s, 4f, 5d)	(7s, 5f, 6d)							
		(2s)	(3s)	(4p)	(5p)	(6p)	(7p)							
1 H	2 He	5 B	11 Na	19 K	37 Rb	55 Cs	87 Fr	s						
		6 C	12 Mg	20 Ca	38 Sr	56 Ba	88 Ra	s <sup>2</sup>						
		7 N	13 Al	21 Sc	39 Y	57 La	89 Ac	s <sup>2</sup> d						
		8 O	14 Si	22 Ti	40 Zr	71 Lu	103 Lr	s <sup>2</sup> d f <sup>k</sup> /s <sup>2</sup> f <sup>k+1</sup>						
		9 F	15 P	23 V	41 Nb*	72 Hf	104 Ku	s <sup>2</sup> d (f <sup>14</sup> )						
		10 Ne	18 Ar	24 Cr	42 Mo	73 Ta	....	s <sup>2</sup> d <sup>2</sup>						
				25 Mn	43 Tc*	74 W*)	....	s <sup>2</sup> d <sup>3</sup> , *) s d <sup>4</sup>						
				26 Fe	44 Ru*)	75 Re	....	s d <sup>5</sup> , *) s <sup>2</sup> d <sup>4</sup>						
				27 Co	45 Rh*)	76 Os	....	s <sup>2</sup> d <sup>5</sup> , *) s d <sup>6</sup>						
				28 Ni	46 Pd*)	77 Ir	....	s <sup>2</sup> d <sup>6</sup> , *) s d <sup>7</sup>						
				29 Cu	47 Ag	78 Pt**)	....	s <sup>2</sup> d <sup>7</sup> , *) s d <sup>8</sup>						
				30 Zn	48 Cd	79 Au	....	s <sup>2</sup> d <sup>8</sup> , *) s d <sup>9</sup>						
				31 Ga	49 In	80 Hg	....	s d <sup>10</sup>						
				32 Ge	50 Sn	81 Tl	....	s <sup>2</sup> (d <sup>10</sup> )						
				33 As	51 Sb	82 Pb	....	s <sup>2</sup> p						
				34 Se	52 Te	83 Bi	....	s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>						
				35 Br	53 I	84 Po	....	s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>						
				36 Kr	54 Xe	85 At	....	s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>						
						86 Rn	....	s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>						
								s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>						
1)	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	} 6s <sup>2</sup> 4f <sup>k+1</sup> , *) 6s <sup>2</sup> 5d 4f <sup>k</sup>
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd*)	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	
2)	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	} 7s <sup>2</sup> 6d 5f <sup>k</sup> , *) 7s <sup>2</sup> 5f <sup>k+1</sup>
	Th*)	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	
k =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	

bor

3 valenční el.  
konfig. s<sup>2</sup>p<sup>1</sup>

# Elektronové konfigurace centrálního atomu

		(4s, 3d)		(5s, 4d)	(6s, 4f, 5d)	(7s, 5f, 6d)	
		(4p)	(5p)	(6p)	(7p)		
		19 K	37 Rb	55 Cs	87 Fr	s	
		20 Ca	38 Sr	56 Ba	88 Ra	s <sup>2</sup>	
		21 Sc	39 Y	57 La	89 Ac	s <sup>2</sup> d	
		22 Ti	40 Zr	71 Lu	103 Lr	s <sup>2</sup> d f <sup>k</sup> /s <sup>2</sup> f <sup>k+1</sup>	
		23 V	41 Nb*	72 Hf	104 Ku	s <sup>2</sup> d (f <sup>14</sup> )	
	(2s)	24 Cr	42 Mo	73 Ta	....	s <sup>2</sup> d <sup>2</sup>	
	(2p)	25 Mn	43 Tc*	74 W*)	....	s <sup>2</sup> d <sup>3</sup> , *) s d <sup>4</sup>	
(1)	(3s)	26 Fe	44 Ru*)	75 Re	....	s d <sup>5</sup> , *) s <sup>2</sup> d <sup>4</sup>	
	(3p)	27 Co	45 Rh*)	76 Os	....	s <sup>2</sup> d <sup>5</sup> , *) s d <sup>6</sup>	
		28 Ni	46 Pd*)	77 Ir	....	s <sup>2</sup> d <sup>6</sup> , *) s d <sup>7</sup>	
		29 Cu	47 Ag	78 Pt**)	....	s <sup>2</sup> d <sup>7</sup> , *) s d <sup>8</sup>	
2 He		30 Zn	48 Cd	79 Au	....	s <sup>2</sup> d <sup>8</sup> , *)	
		31 Ga	49 In	80 Hg	....	s d <sup>10</sup>	
		32 Ge	50 Sn	81 Tl	....	s <sup>2</sup> (d <sup>10</sup> )	
		33 As	51 Sb	82 Pb	....	s <sup>2</sup> p	
		34 Se	52 Te	83 Bi	....	s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	
		35 Br	53 I	84 Po	....	s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	
		36 Kr	54 Xe	85 At	....	s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	
				86 Rn	....	s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>	
					....	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	

1)	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	} 6s <sup>2</sup> 4f <sup>k+1</sup> , *) 6s <sup>2</sup> 5d 4f <sup>k</sup>
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd*)	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	
2)	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	} 7s <sup>2</sup> 6d 5f <sup>k</sup> , *) 7s <sup>2</sup> 5f <sup>k+1</sup>
	Th*)	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	
k =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	

bor

dusík

3 valenční el.  
konfig. s<sup>2</sup>p<sup>1</sup>

5 valenčních el.  
konfig. s<sup>2</sup>p<sup>3</sup>

# Starobylá úprava periodické tabulky

Periodisches System der Elemente.

Gruppe	0	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	0
Höchste Wasserstoffverbindung		MH		MH <sub>2</sub>		MH <sub>3</sub>		MH <sub>4</sub>		MH <sub>3</sub>		MH <sub>2</sub>		MH		—	—
Höchste Sauerstoffverbindung		M <sub>2</sub> O		MO		M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		MO <sub>2</sub>		M <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		MO <sub>3</sub>		M <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		wechselnd	—
Vor-Periode		1 H 1,0080										1 H 1,0081		2 He 4,003			
kleine Perioden	1	2 He 4,003	3 Li 6,940	4 Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,0000	9 F 19,00			10 Ne 20,183					18 Ar 39,944
	2	10 Ne 20,183	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,06	17 Cl 35,457			18 Ar 39,944					36 Kr 83,7
große Perioden	3	18 Ar 39,944	19 K 39,096	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 <sup>1)</sup>	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) 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 <sub>2</sub>		MH <sub>3</sub>		MH <sub>4</sub>		MH <sub>3</sub>		MH <sub>2</sub>		MH		—	—	
		M <sub>2</sub> O		MO		M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		MO <sub>2</sub>		M <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		MO <sub>3</sub>		M <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		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 <sup>1)</sup>	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							54 X 131,3
		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) 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 <sub>2</sub>		MH <sub>3</sub>		MH <sub>4</sub>		MH <sub>3</sub>		MH <sub>2</sub>		MH			
		M <sub>2</sub> O		MO		M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		MO <sub>2</sub>		M <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		MO <sub>3</sub>		M <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		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 <sup>1)</sup>	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) 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	

# Souvislost s elektronovou strukturou

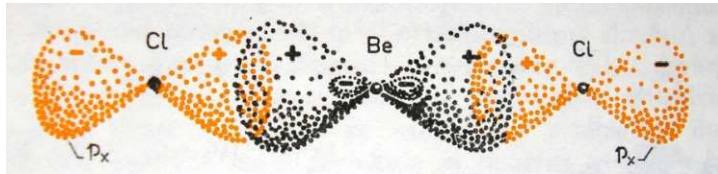
Periodisches System der Elemente.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII
a	b	a	b	a	b	a	b
e Wasserbindung	MH	MH <sub>2</sub>	MH <sub>3</sub>	MH <sub>4</sub>	MH <sub>3</sub>	MH <sub>2</sub>	MH
e Sauerbindung	M <sub>2</sub> O	MO	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MO <sub>3</sub>	M <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	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

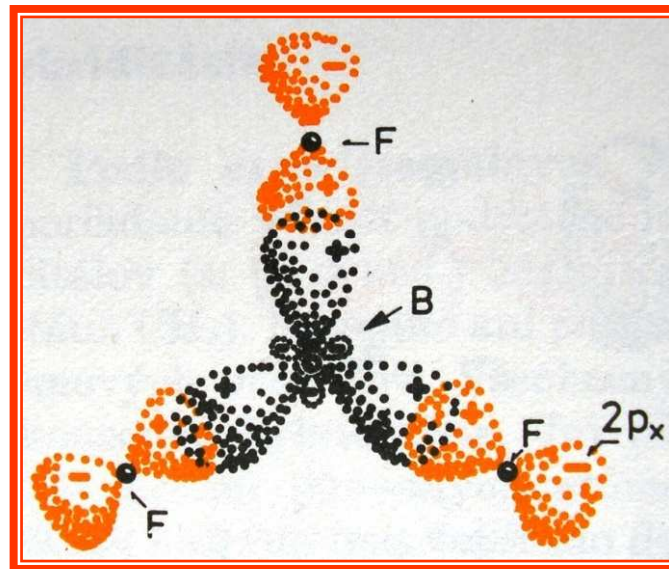
konfigurace	s <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>
hybridizace	s	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>	s, p <sup>3</sup>
volné el. páry					1	2	3

# Levá polovina periody

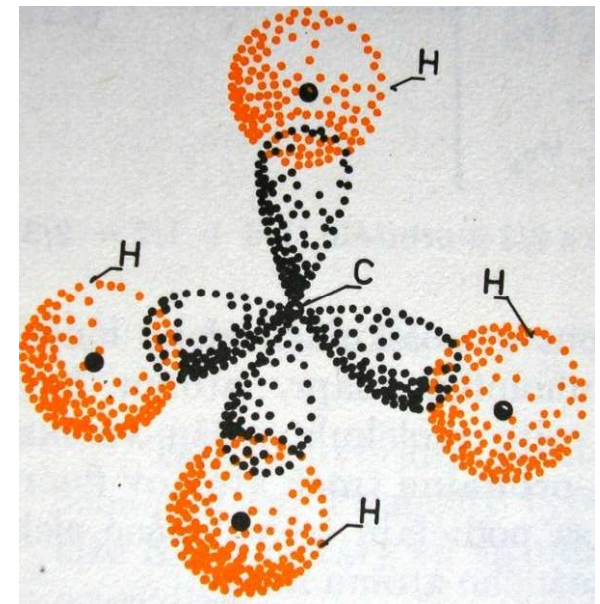
$sp$



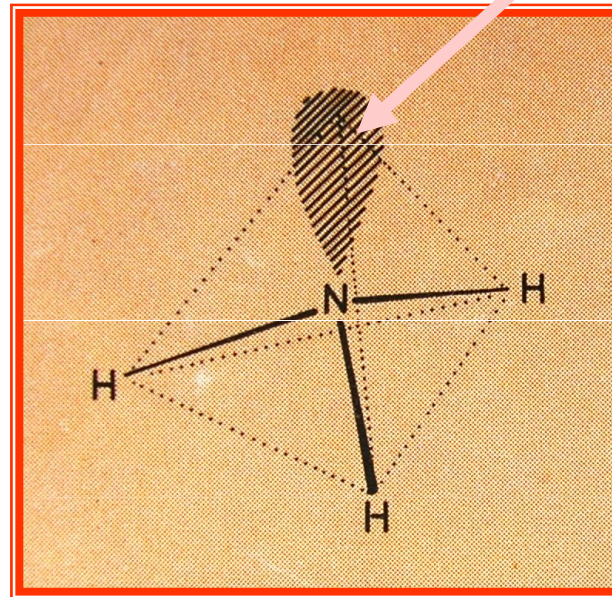
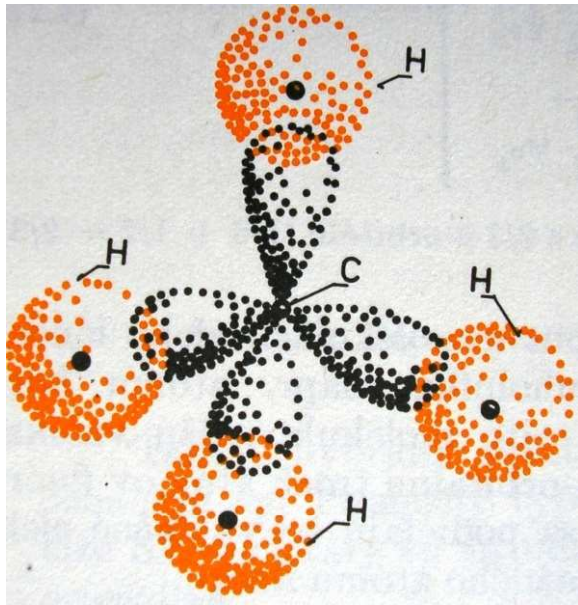
$sp^2$



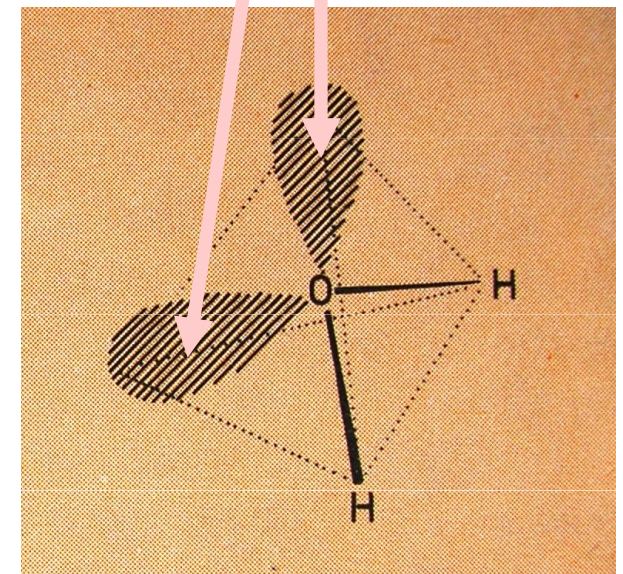
$sp^3$



# Pravá polovina periody

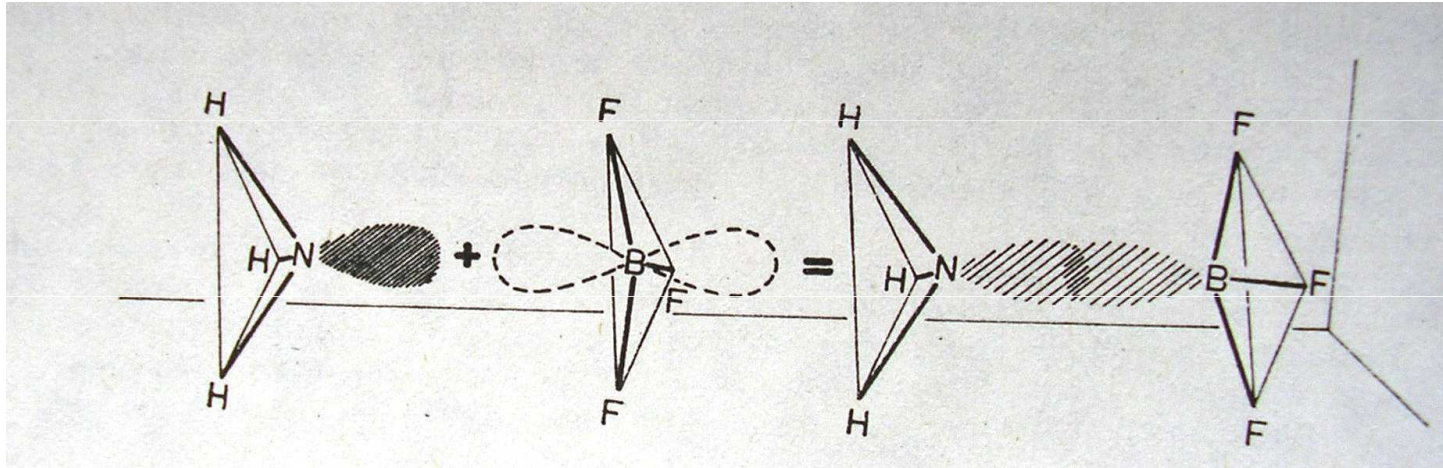


volný pár

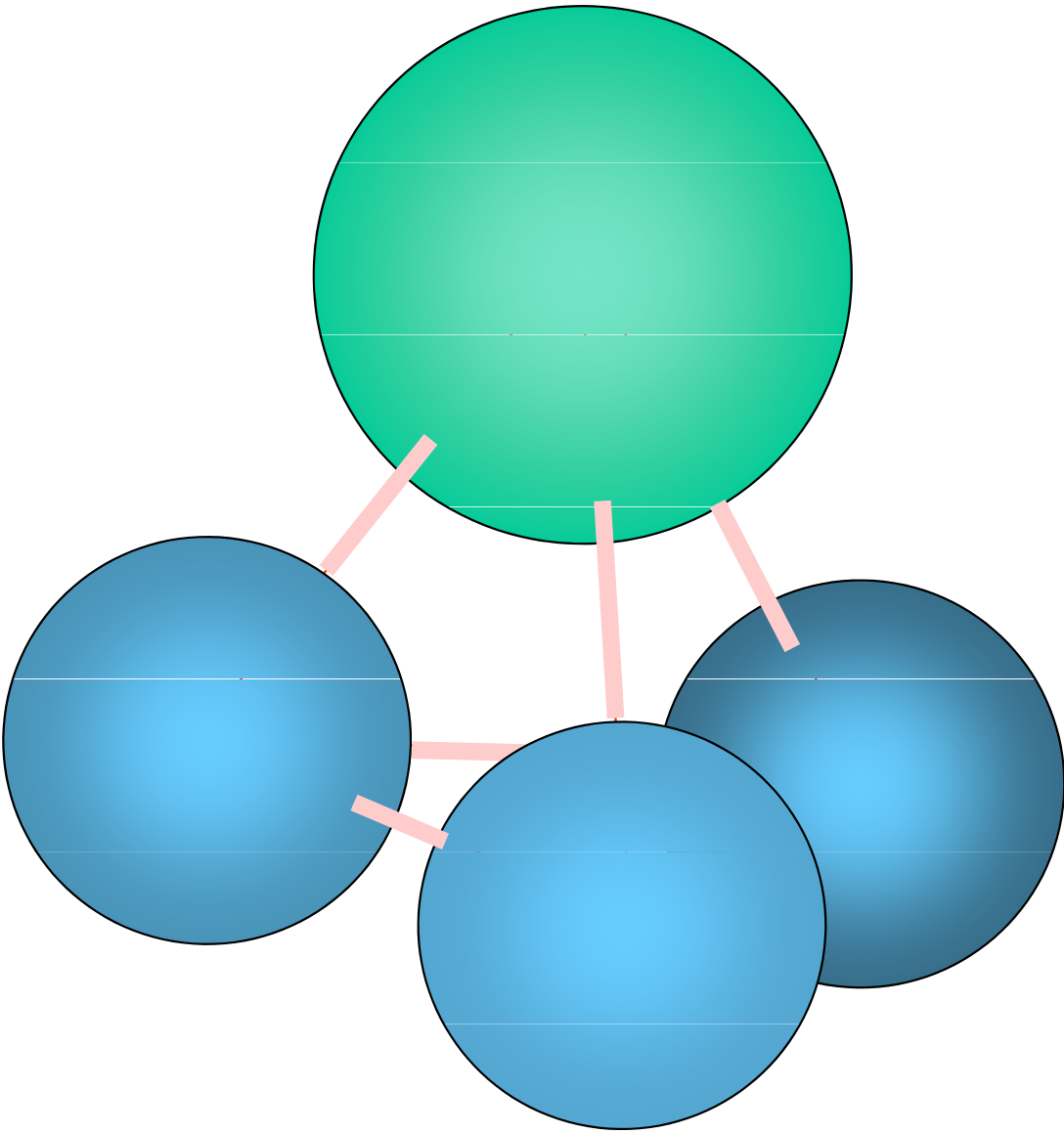


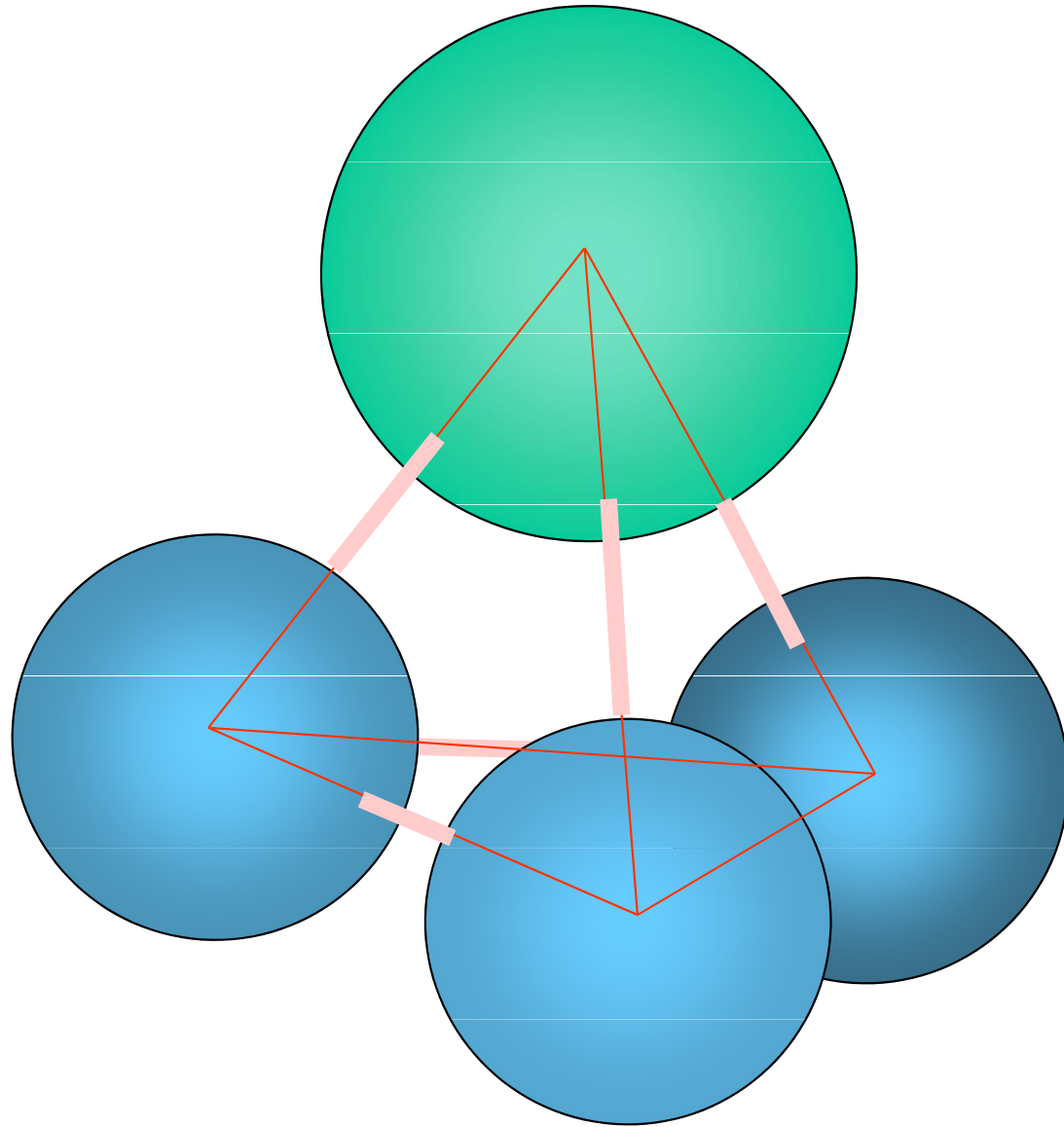


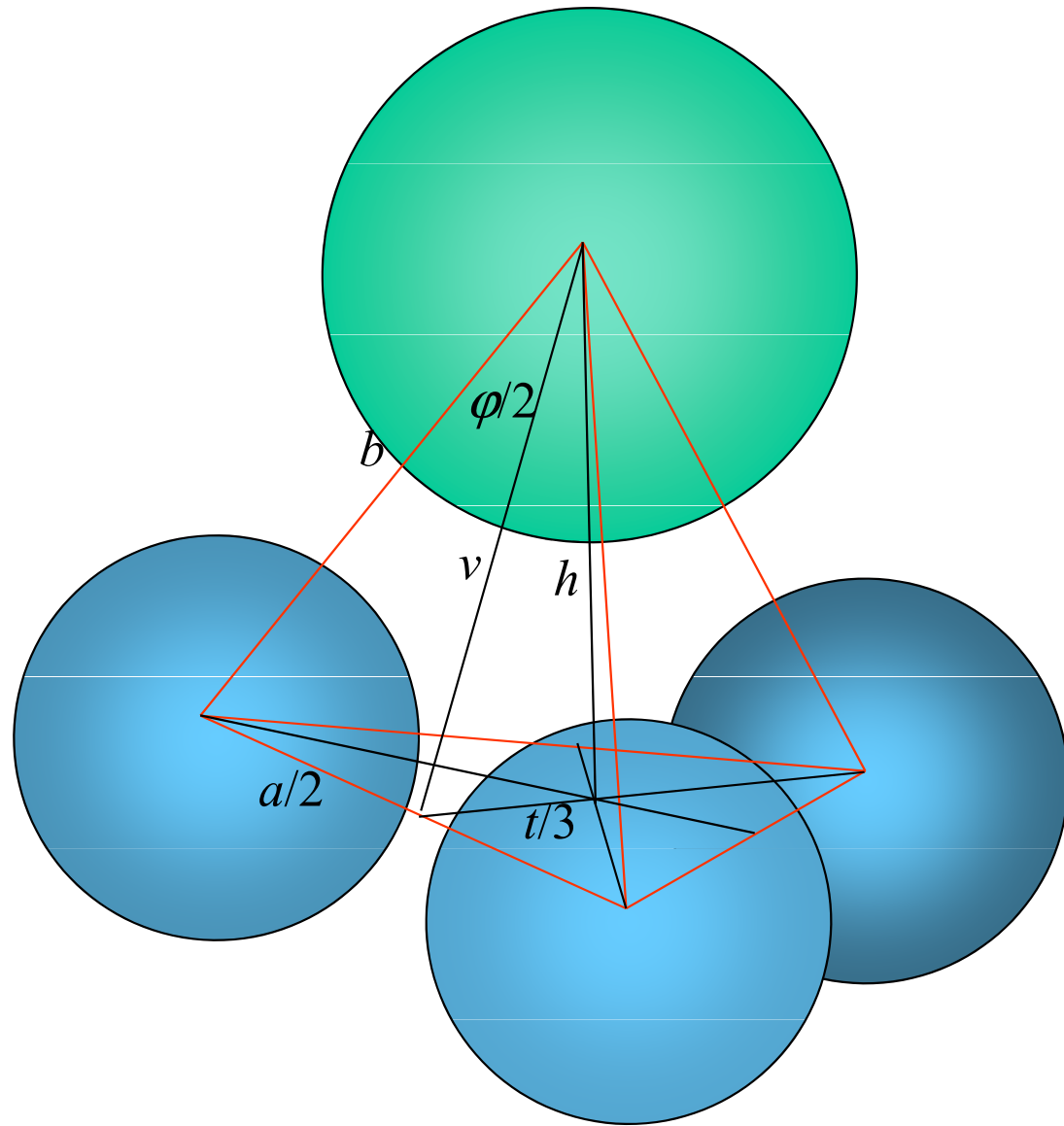
# Komplex $\text{NH}_3 \text{BF}_3$



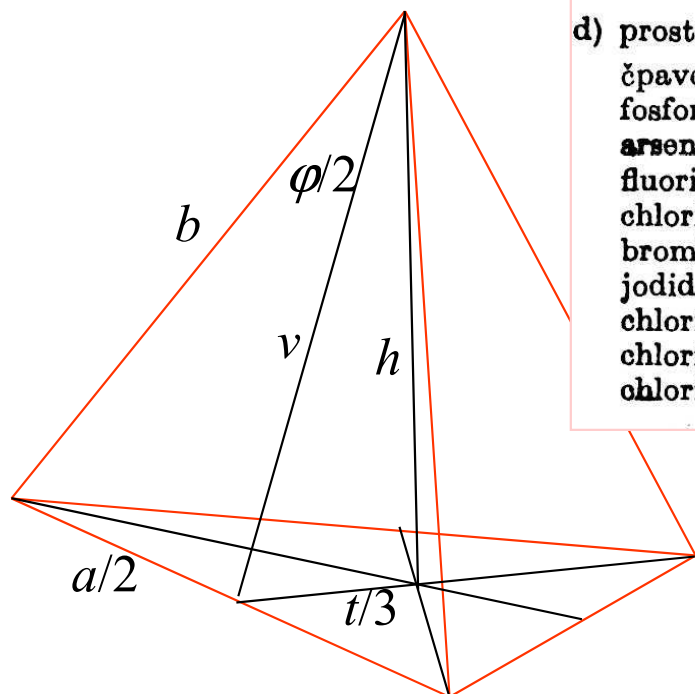
# Pyramidální molekula: geometrická struktura





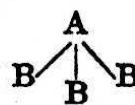


# Výška pyramidy



## d) prostorové jehlanovité

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



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°

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

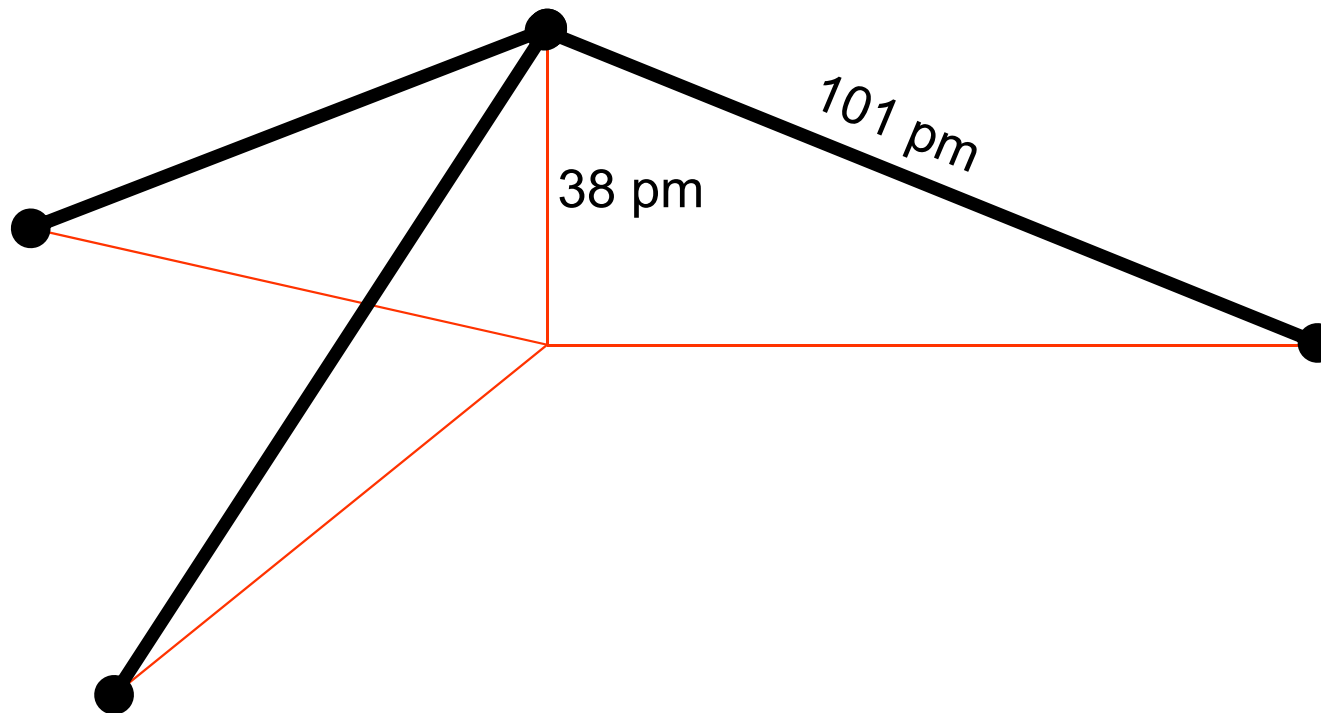
$$\frac{a}{2} = b \cdot \sin \frac{\varphi}{2} \quad v = b \cdot \cos \frac{\varphi}{2}$$

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

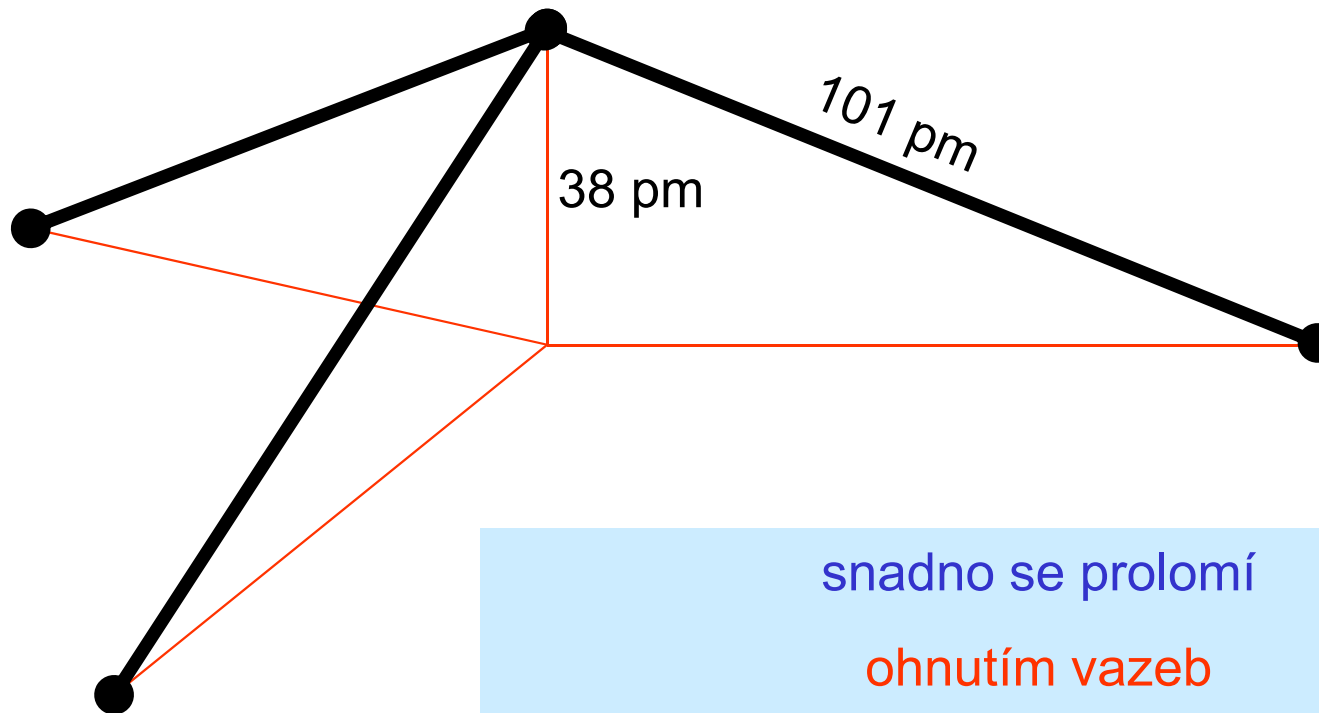
$$h = b \cdot \sqrt{\cos^2 \frac{\varphi}{2} - \frac{1}{3} \sin^2 \frac{\varphi}{2}}$$

molekula	h/Å
NH <sub>3</sub>	0.38
PH <sub>3</sub>	0.77
AsH <sub>3</sub>	0.85

*Skutečný tvar molekuly NH<sub>3</sub>*



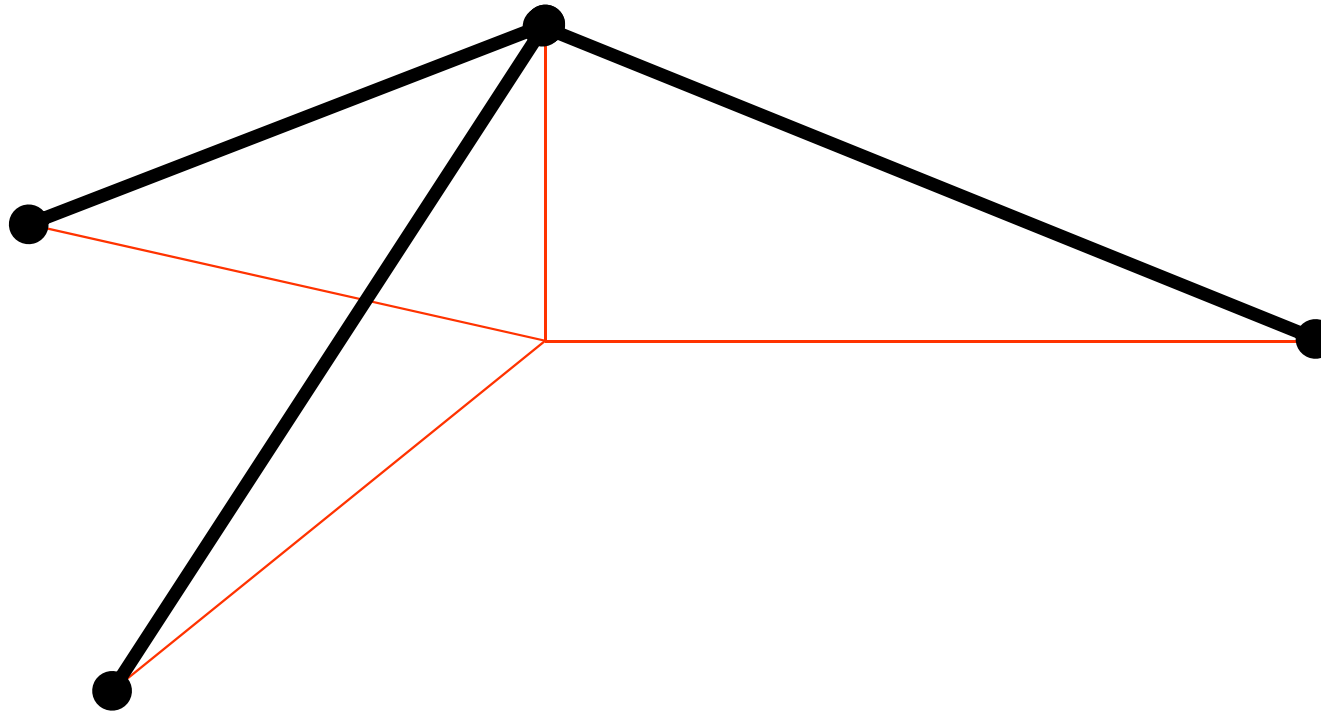
# Skutečný tvar molekuly $\text{NH}_3$



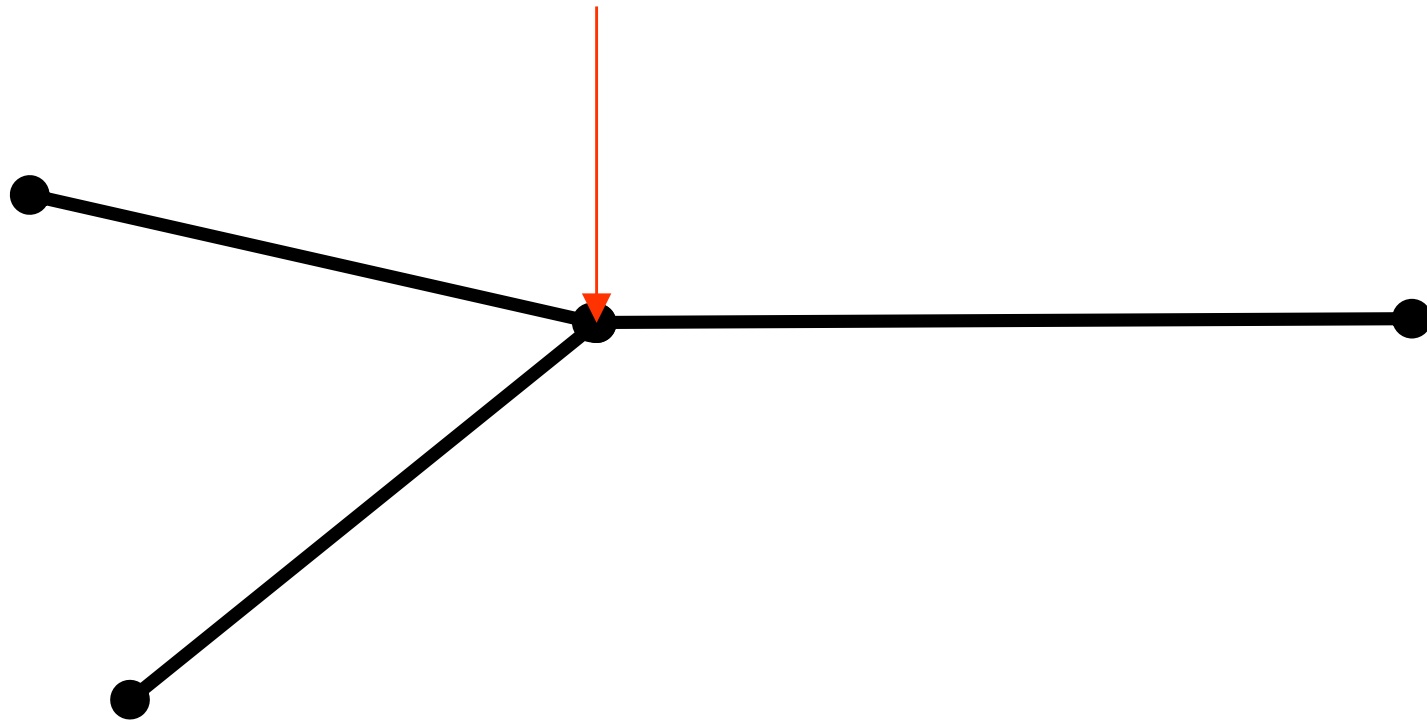
snadno se prolomí  
ohnutím vazeb  
( „ deštníkový mód “ )



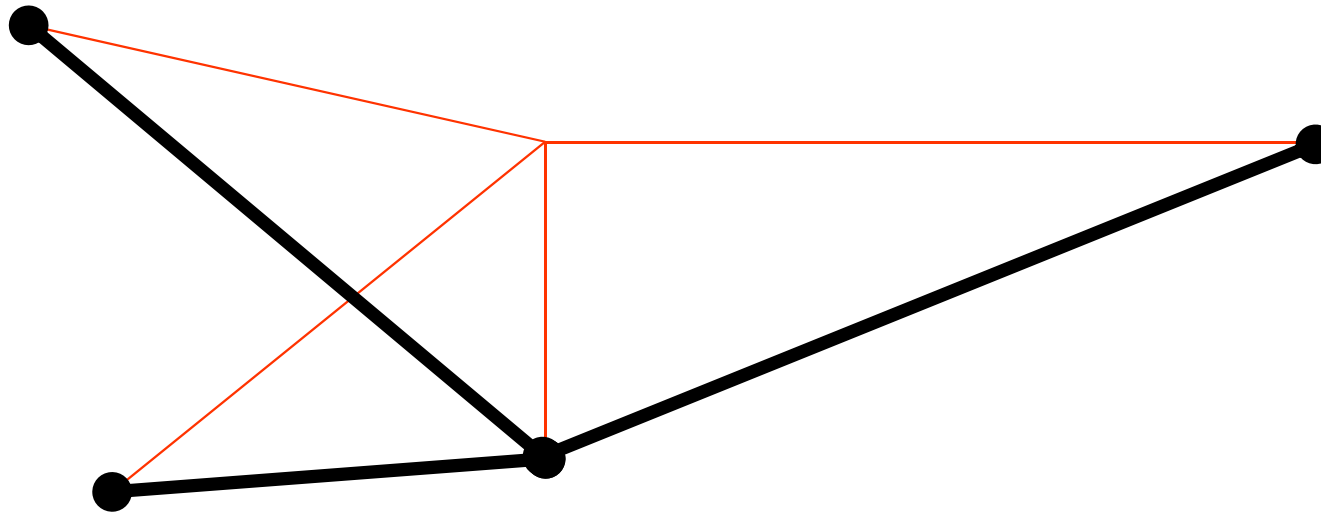
*Skutečný tvar molekuly NH<sub>3</sub>*



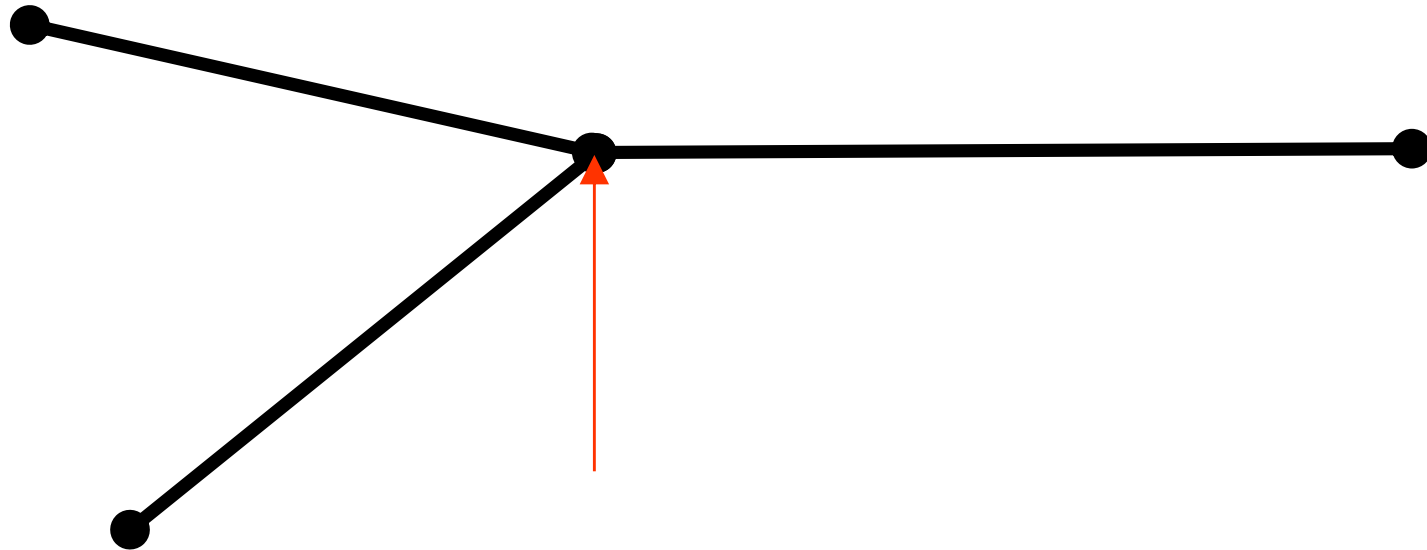
*Skutečný tvar molekuly NH<sub>3</sub>*



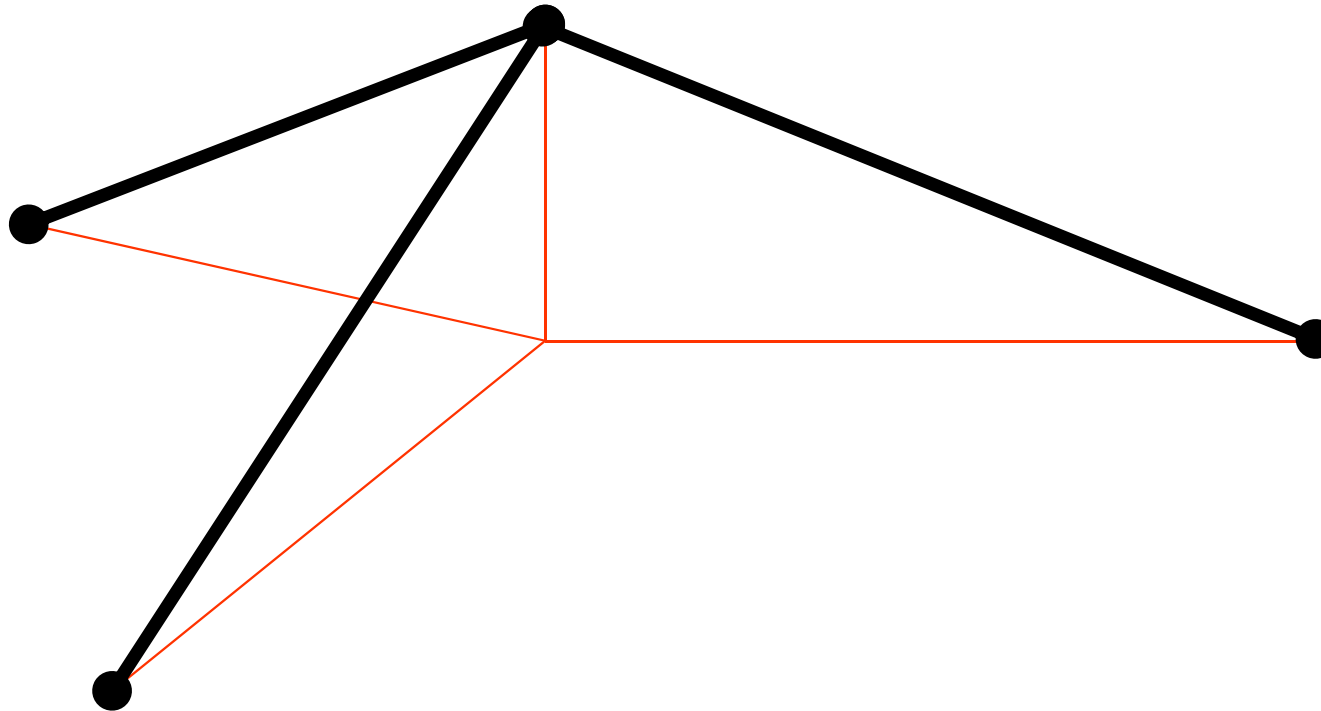
*Skutečný tvar molekuly NH<sub>3</sub>*



*Skutečný tvar molekuly NH<sub>3</sub>*



*Skutečný tvar molekuly NH<sub>3</sub>*



Pyramidální molekula:  
normální kmity

## *Vibrace pyramidálních molekul v harmonickém přiblížení*

4 atomy ... 12 stupňů volnosti

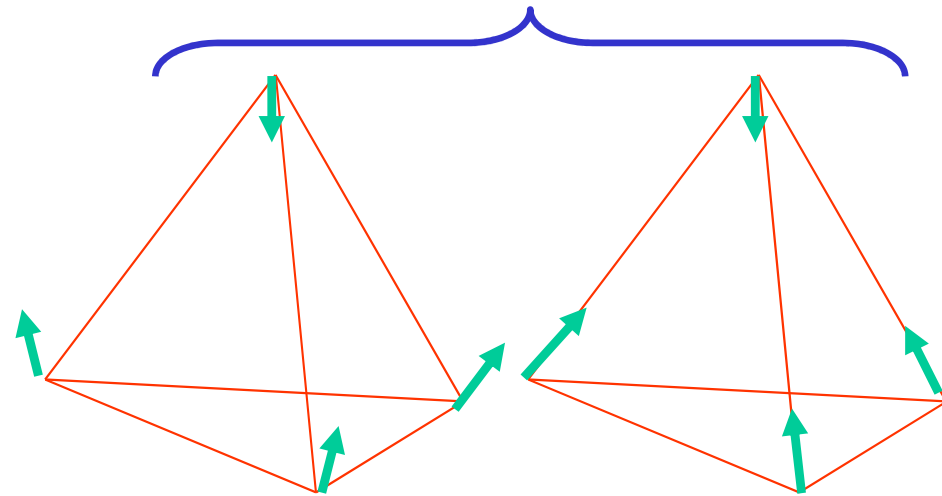
3 translace, 3 tuhé rotace ...

6 normálních kmitů

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

# Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie  $A_1$ , osová



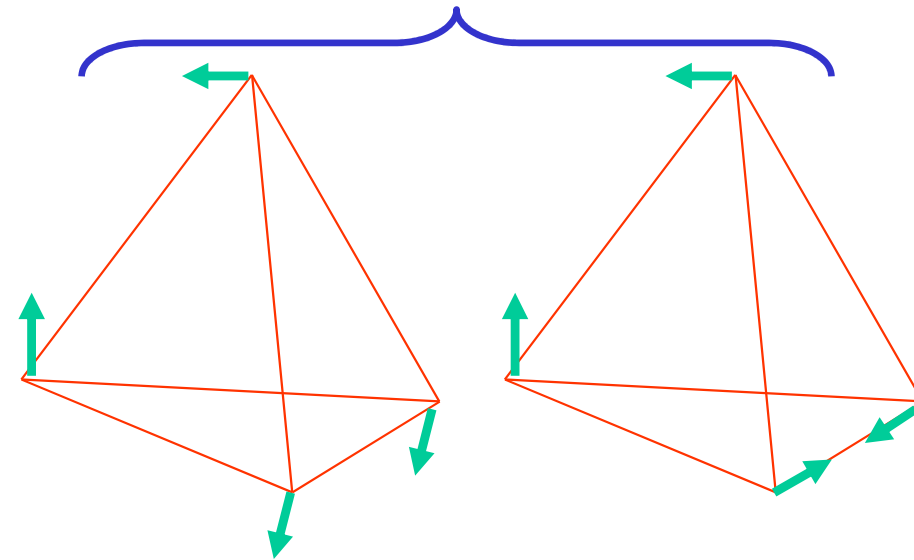
kmit  $\nu_1$

*bond bending*

kmit  $\nu_3$

*bond stretching*

symetrie  $E$ , 2x degenerovaná



kmit  $\nu_2$

*nemá  $C_3$ , degenerace*

kmit  $\nu_4$

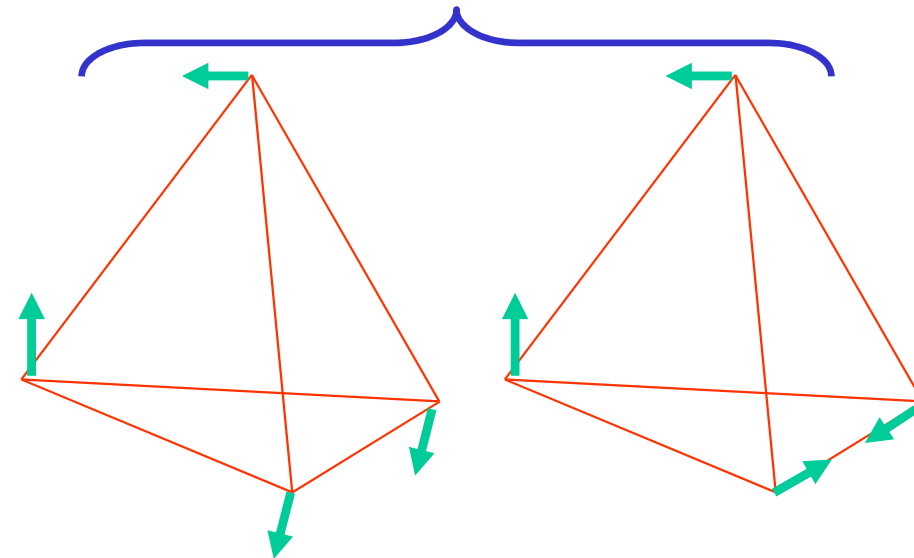
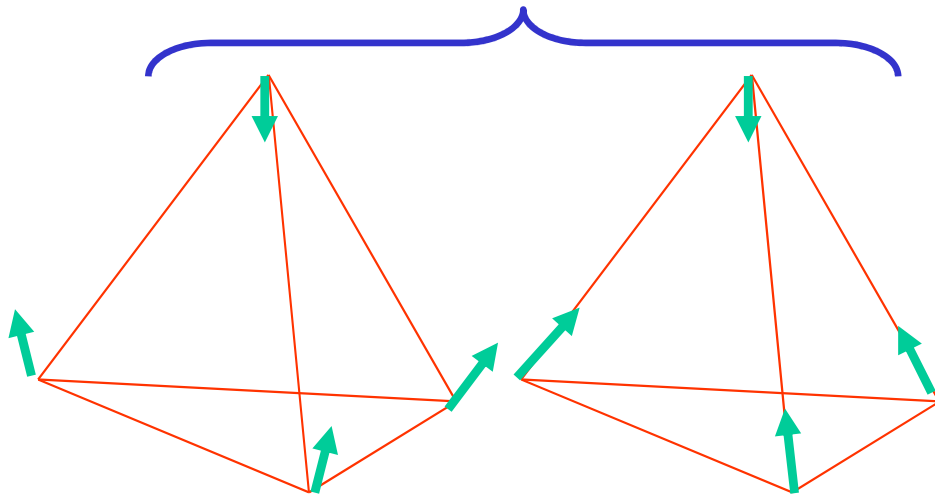
*obdobné*



# Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie  $A_1$ , osová

symetrie  $E$ , 2x degenerovaná



kmit  $\nu_1$

kmit  $\nu_3$

kmit  $\nu_2$

kmit  $\nu_4$

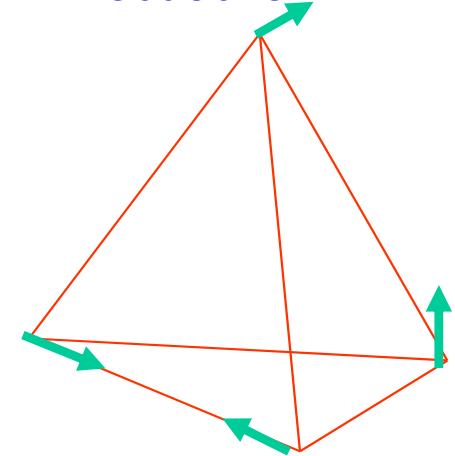
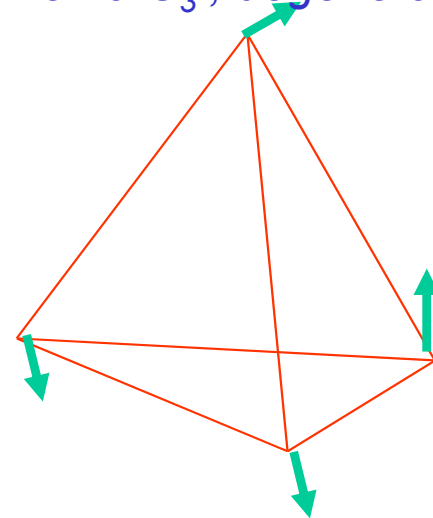
*bond bending*

*bond stretching*

*nemá  $C_3$ , degenerace*

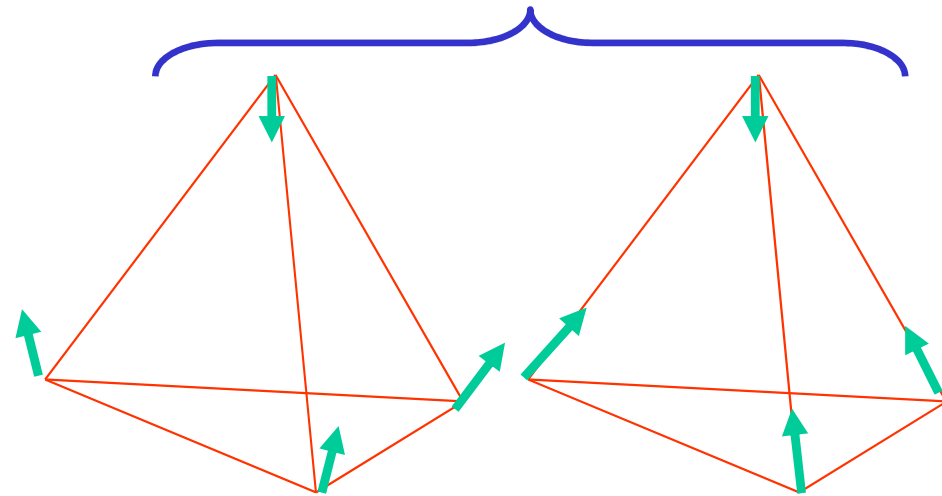
*obdobné*

otočení o  $120^\circ$



# Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie  $A_1$ , osová



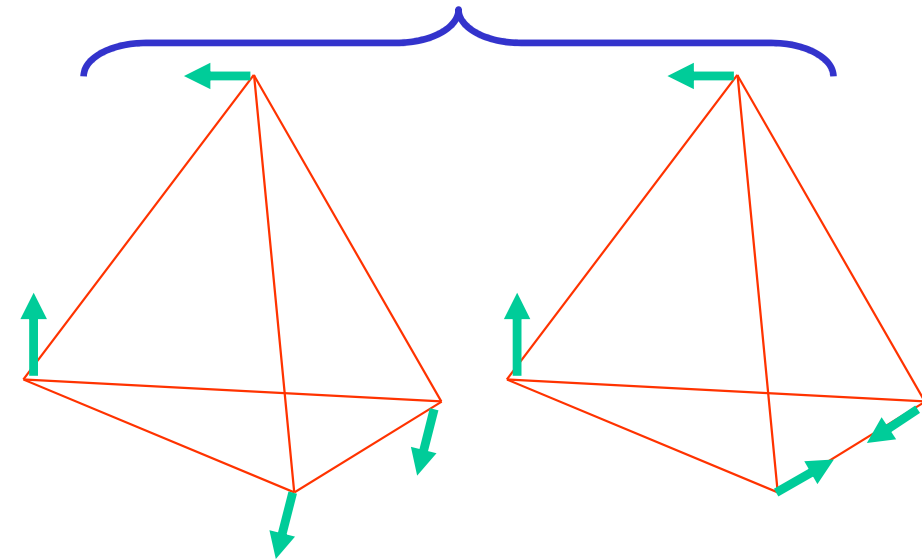
kmit  $\nu_1$

*bond bending*

kmit  $\nu_3$

*bond stretching*

symetrie  $E$ , 2x degenerovaná



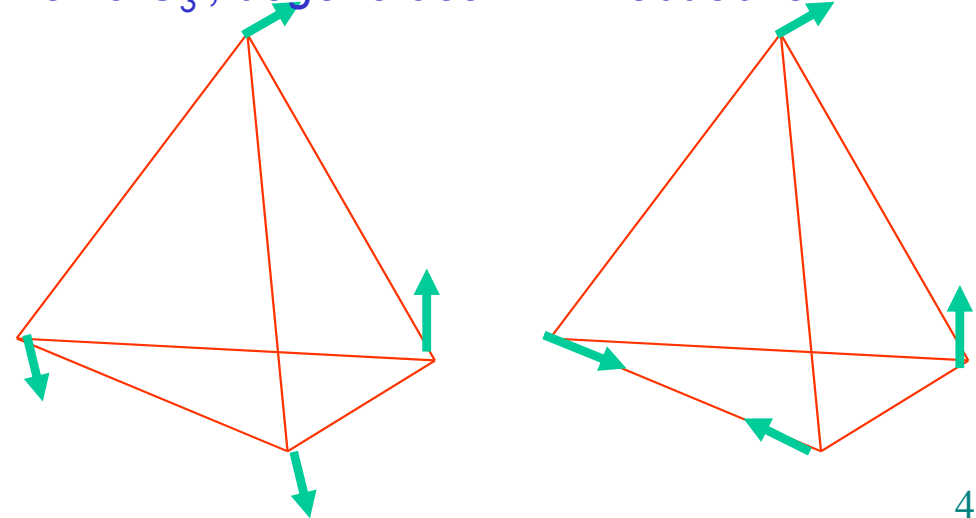
kmit  $\nu_2$

*nemá  $C_3$ , degenerace*

kmit  $\nu_4$

*obdobné*

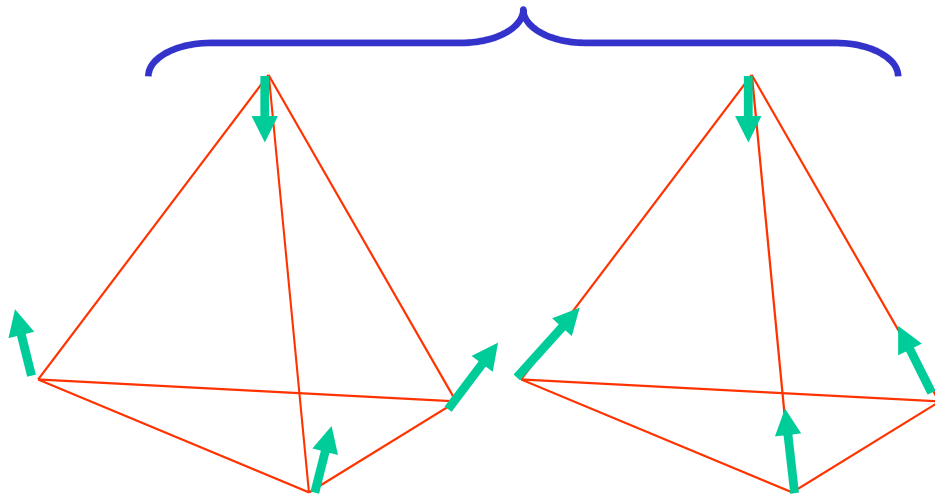
otočení o  $120^\circ$   
 otočení o  $240^\circ$   
 lze složit z prvních dvou



# Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie  $A_1$ , osová

symetrie  $E$ , 2x degenerovaná

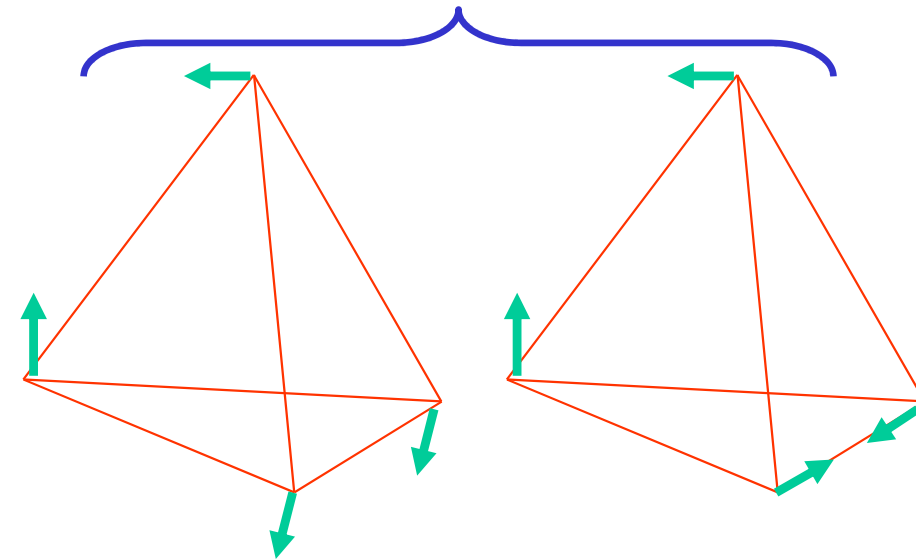


kmit  $\nu_1$

*bond bending*

kmit  $\nu_3$

*bond stretching*



kmit  $\nu_2$

kmit  $\nu_4$

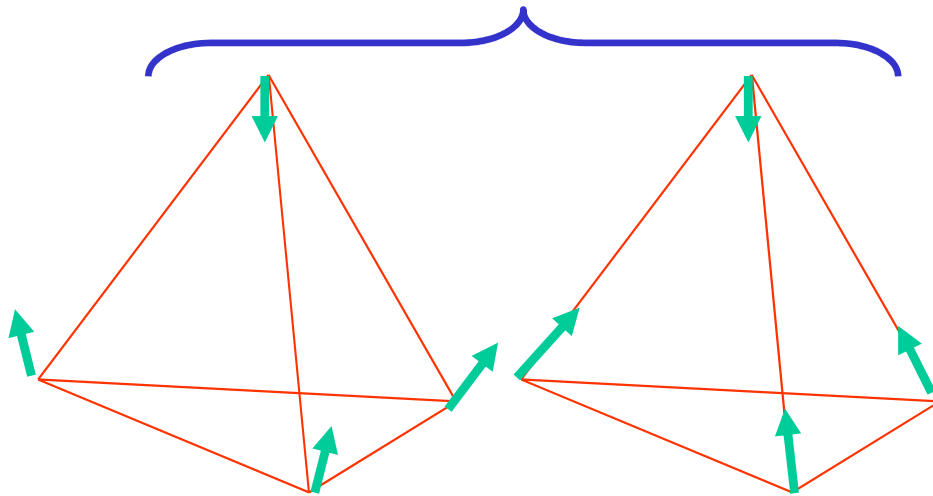
Experimentálně určené kmity

kmit	vlnčet/cm <sup>-1</sup>	vlnová délka/μm
$\nu_1$	950	10.5
$\nu_2$	1627.5	6.1
$\nu_3$	3336.0	3.0
$\nu_4$	3414.0	2.9

# Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie  $A_1$ , osová

symetrie  $E$ , 2x degenerovaná

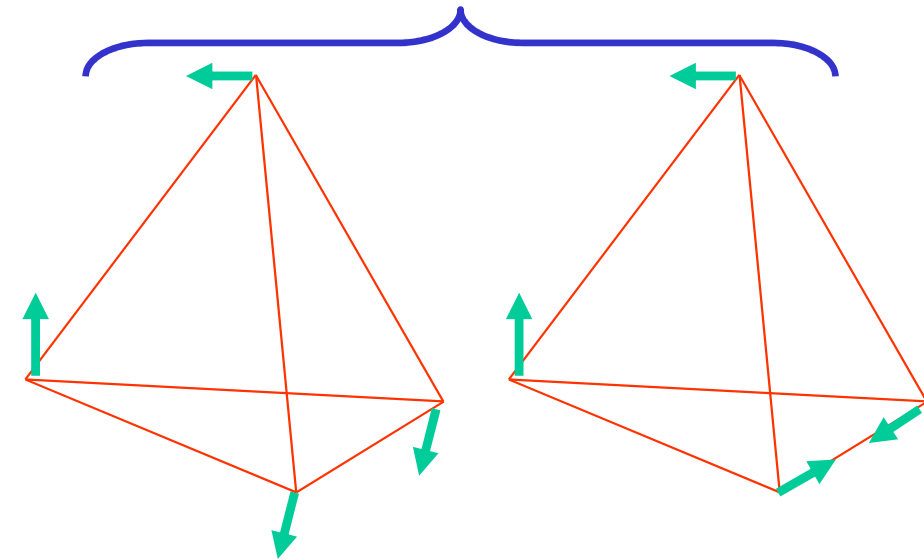


kmit  $\nu_1$

*bond bending*

kmit  $\nu_3$

*bond stretching*



kmit  $\nu_2$

kmit  $\nu_4$

Experimentálně určené kmity

kmit	vlnčet/cm <sup>-1</sup>	vlnová délka/μm
$\nu_1$	950	10.5
$\nu_2$	1627.5	6.1
$\nu_3$	3336.0	3.0
$\nu_4$	3414.0	2.9

**TAJEMNÝ DUBLET**

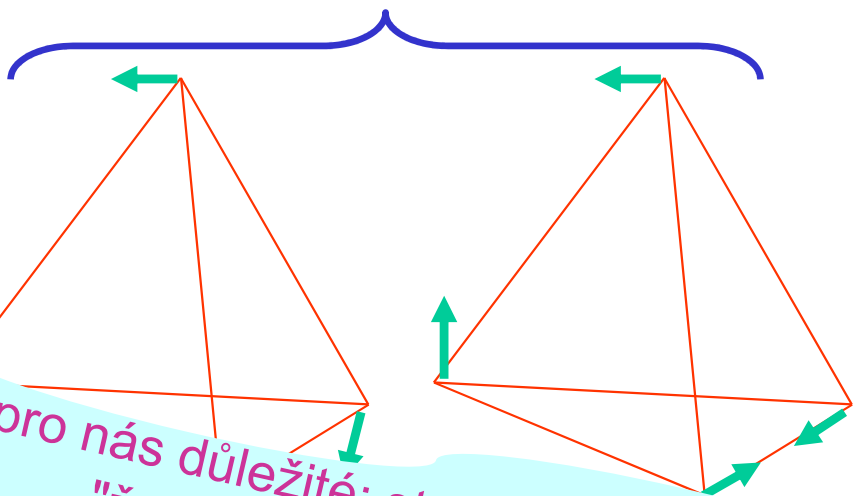
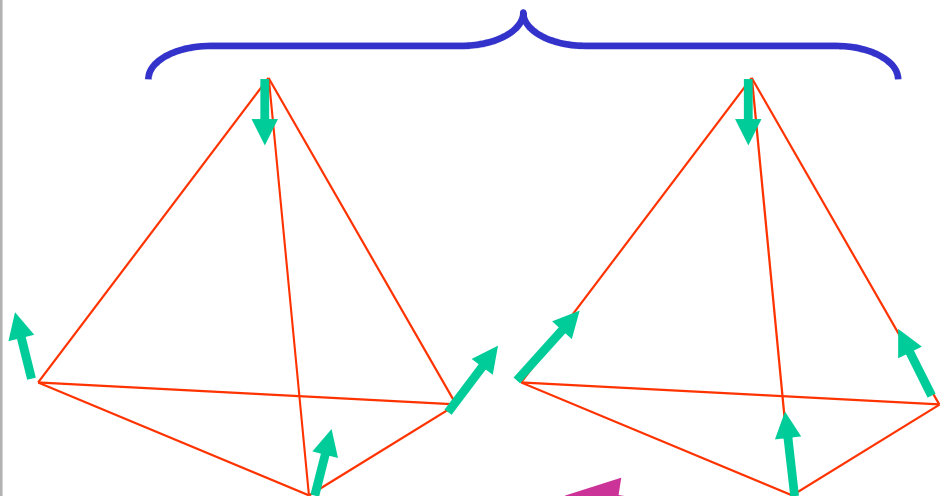
**931.58 968.08**

**3335.9 3337.5**

# Normální kmity pyramidálních molekul typu amoniaku

symetrie  $A_1$ , osová

symetrie  $E$ , 2x degenerovaná



kmit  $\nu_1$   
bond bending

kmit  $\nu_3$   
bond stretching

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

Experimentálně určené kmity

kmit	vlnčet/cm <sup>-1</sup>	vlnová délka/ $\mu\text{m}$
$\nu_1$	950	10.5
$\nu_2$	1627.5	6.1
$\nu_3$	3336.0	3.0
$\nu_4$	3414.0	2.9

**TAJEMNÝ DUBLET**

**931.58 968.08**

**3335.9 3337.5**

# Pyramidální molekula: tunelování

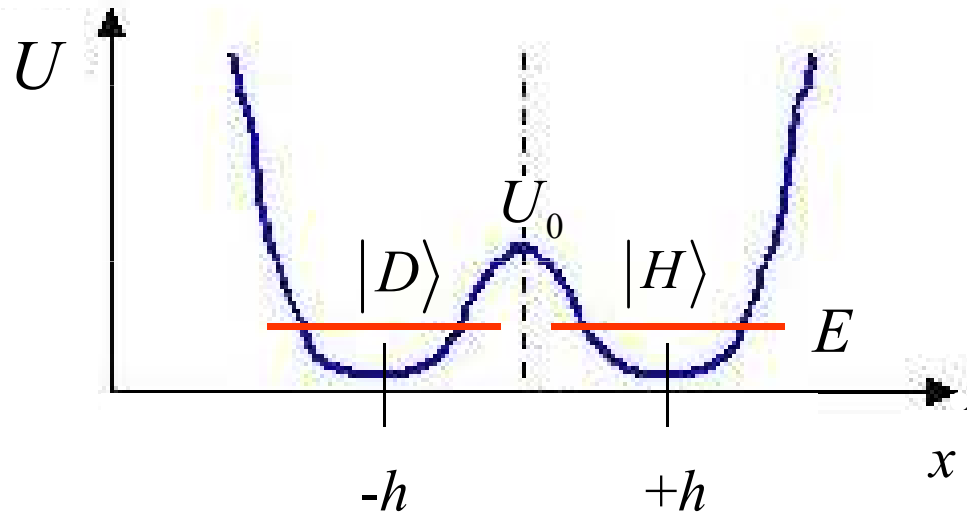
# Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

## 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.

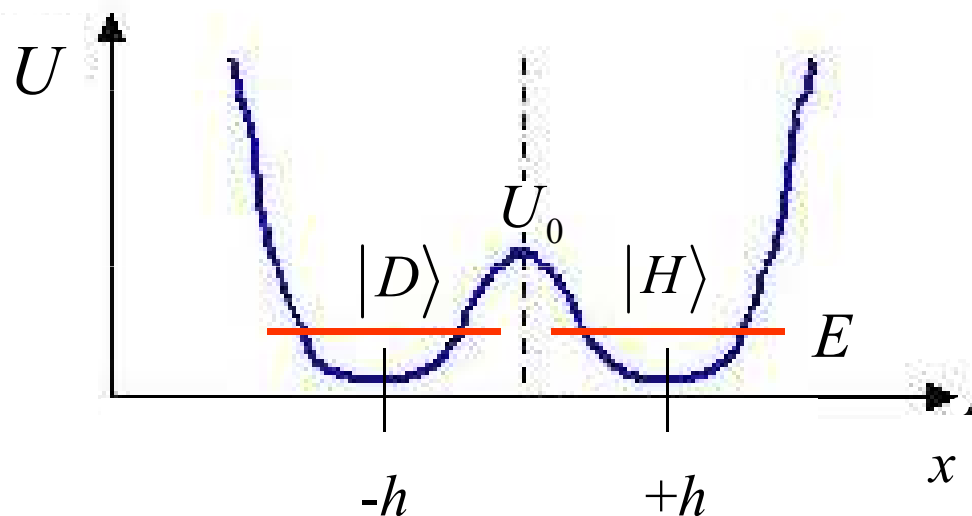
# Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

## 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

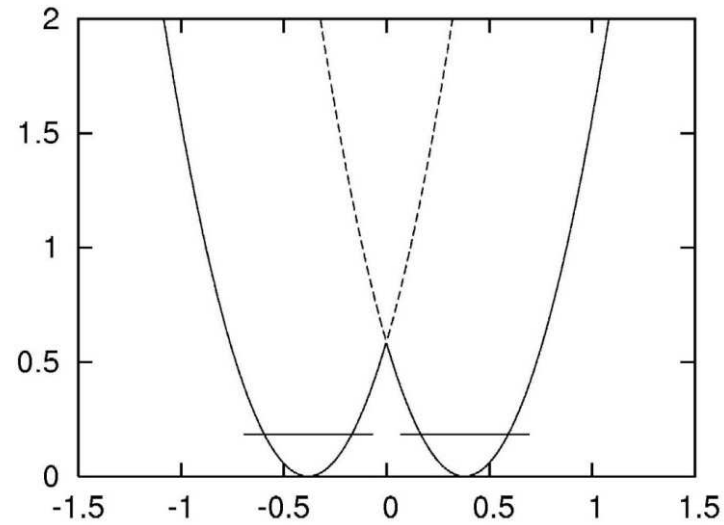
$$U(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 \cdot (|x| - h)^2$$

deštníkový kmit  $V_1$

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

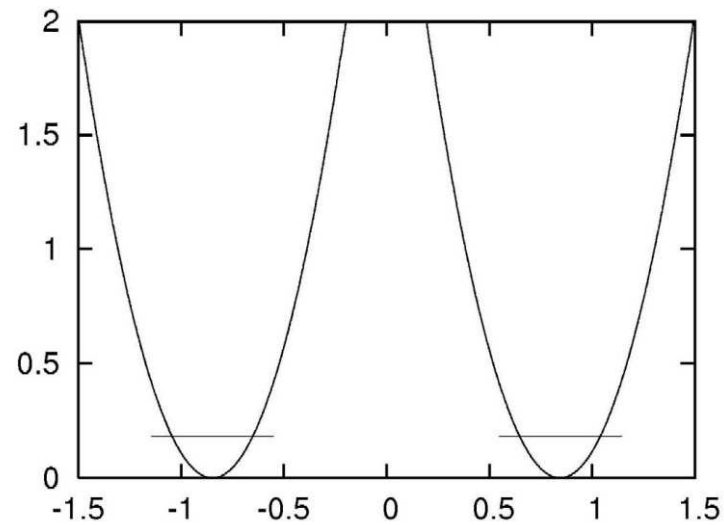
$$V_0 = V(0) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 \cdot h^2$$

# 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

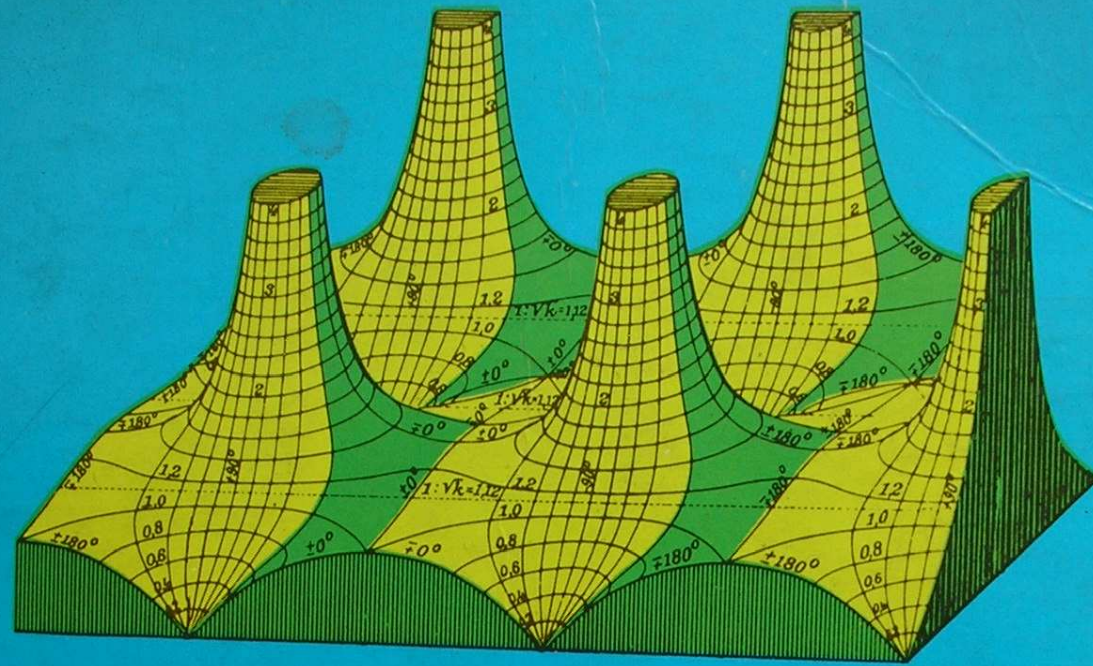
Pro obecnou hodnotu energie je SR pro lineární oscilátor řešena tzv. *funkcemi parabolického cylindru*

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

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 .

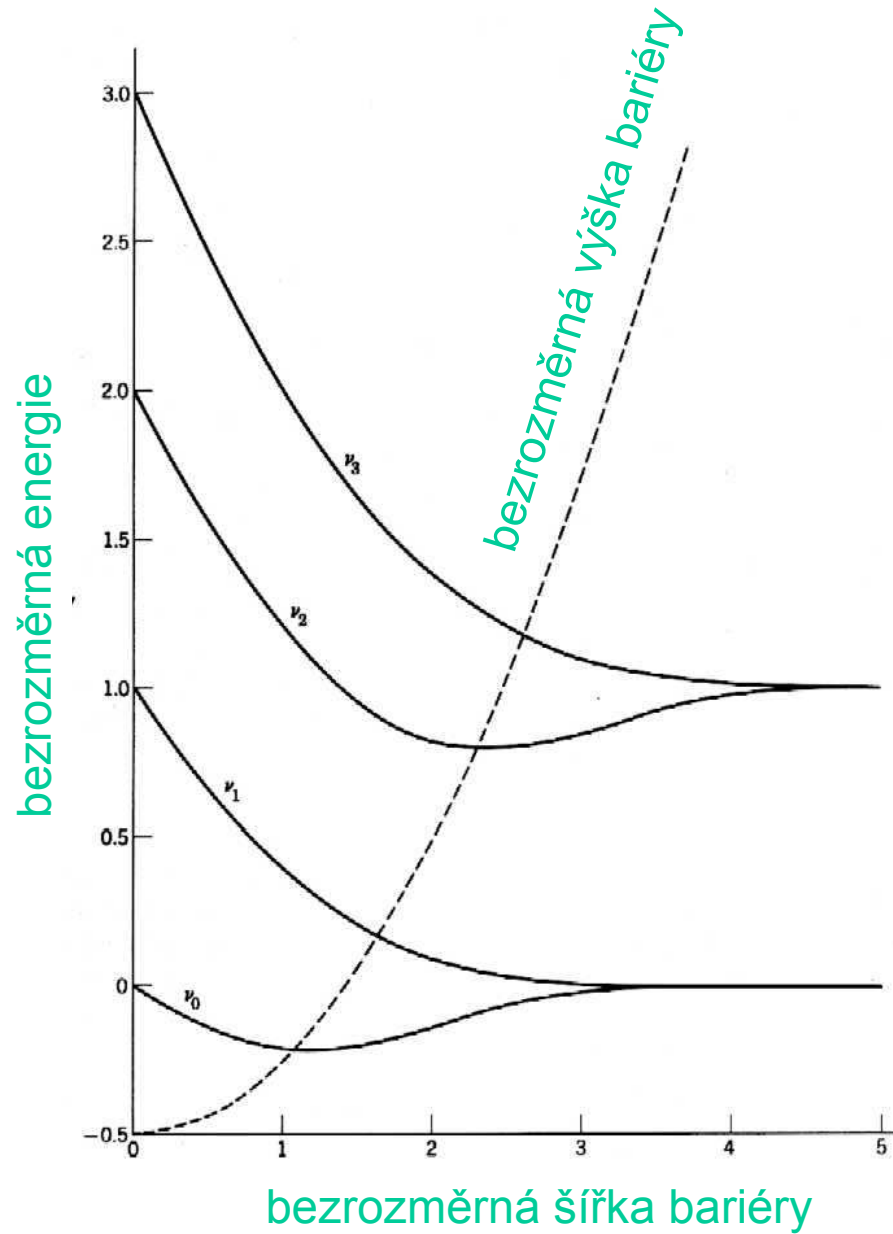
- Sešití při  $x = 0$

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

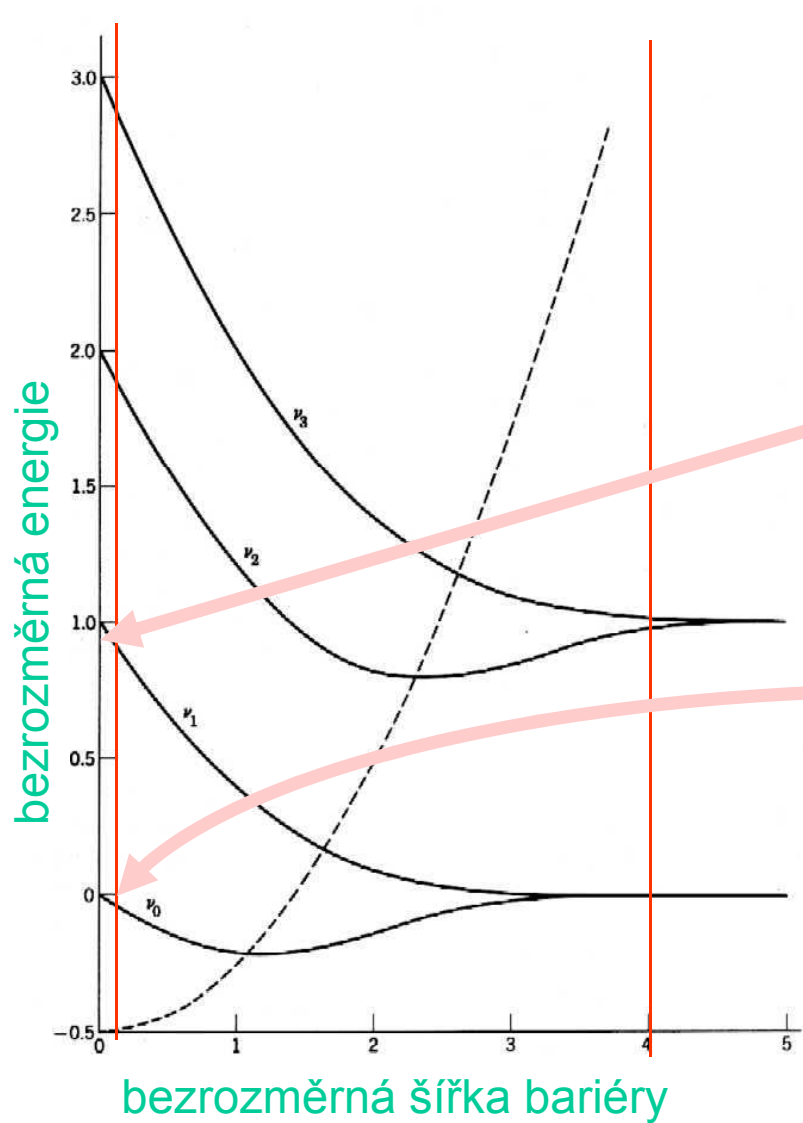
$$\psi_-(\xi < 0) = D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(-\xi + \eta), \quad \psi_+(\xi > 0) = \pm D_{-\alpha-\frac{1}{2}}(+\xi - \eta),$$

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

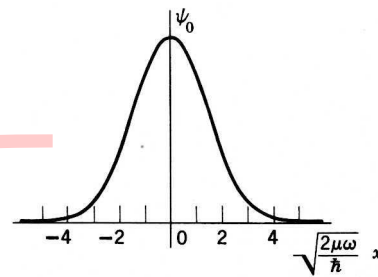
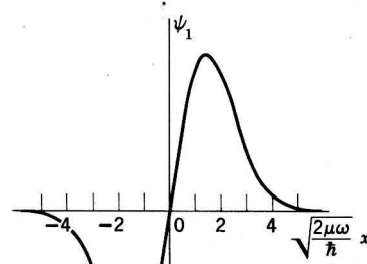
# Hladičiny energie v závislosti na $h$



# Vlnové funkce v závislosti na $h$

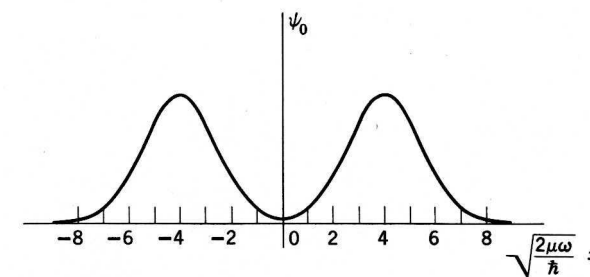
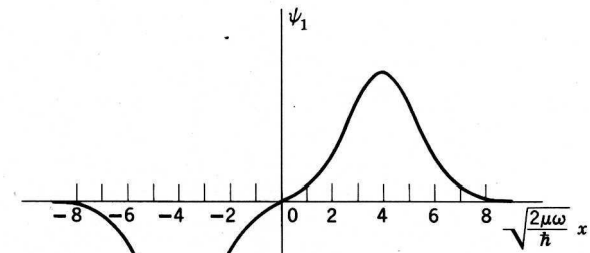


$\eta = 0$



I.  $a = 0$

$\eta = 4$

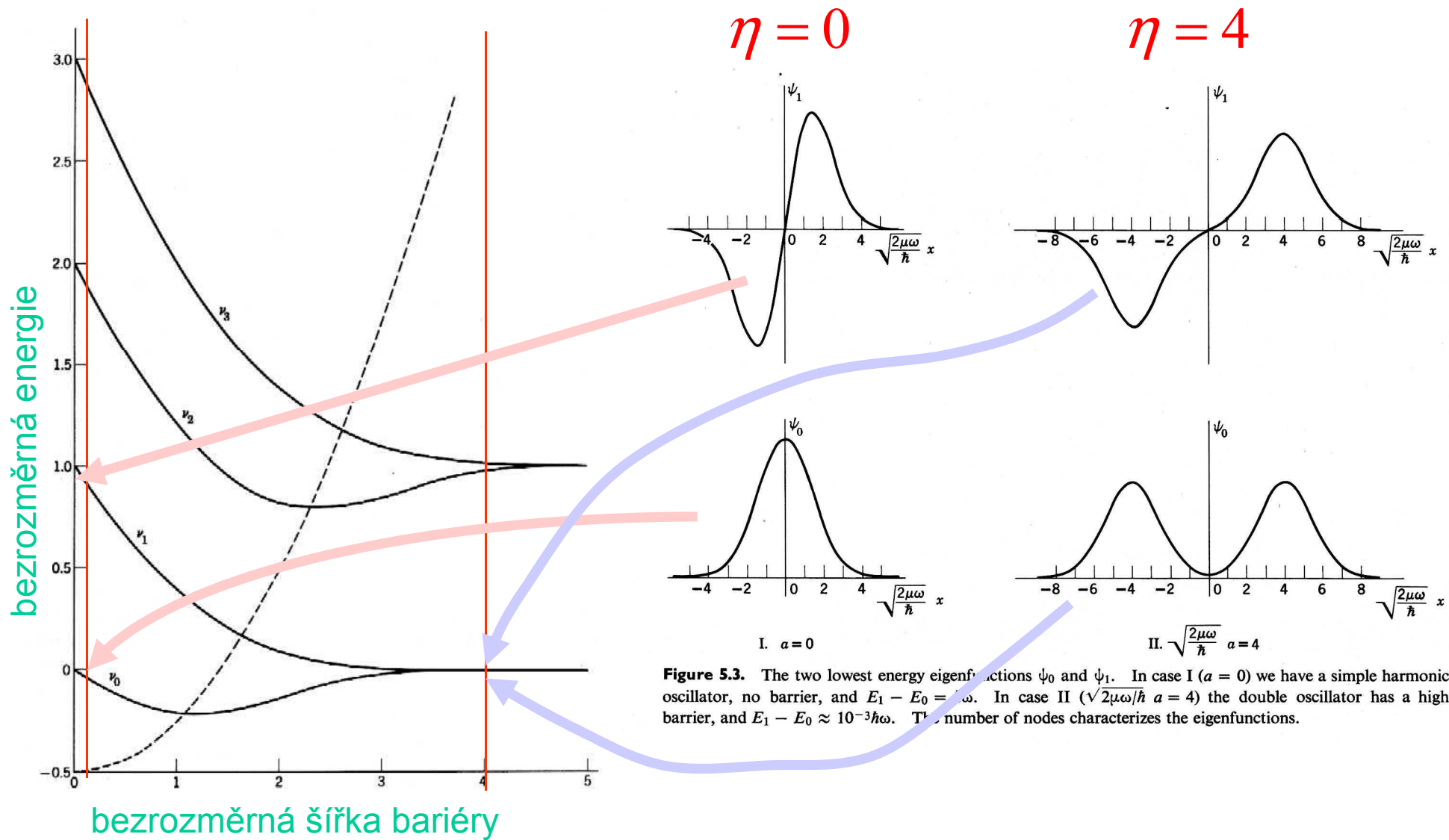


II.  $\sqrt{\frac{2\mu\omega}{\hbar}} a = 4$

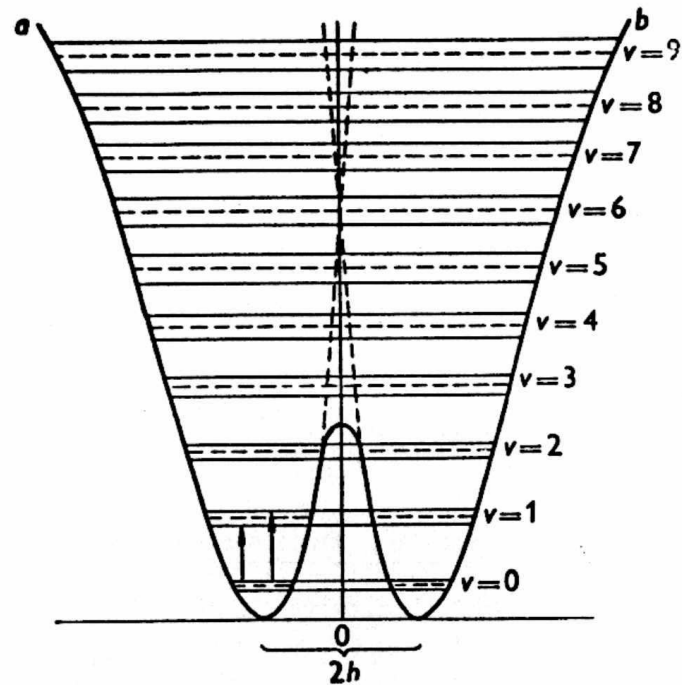
**Figure 5.3.** The two lowest energy eigenfunctions  $\psi_0$  and  $\psi_1$ . In case I ( $a = 0$ ) we have a simple harmonic oscillator, no barrier, and  $E_1 - E_0 = \hbar\omega$ . In case II ( $\sqrt{2\mu\omega/\hbar} a = 4$ ) the double oscillator has a high barrier, and  $E_1 - E_0 \approx 10^{-3}\hbar\omega$ . The number of nodes characterizes the eigenfunctions.



# Vlnové funkce v závislosti na $h$



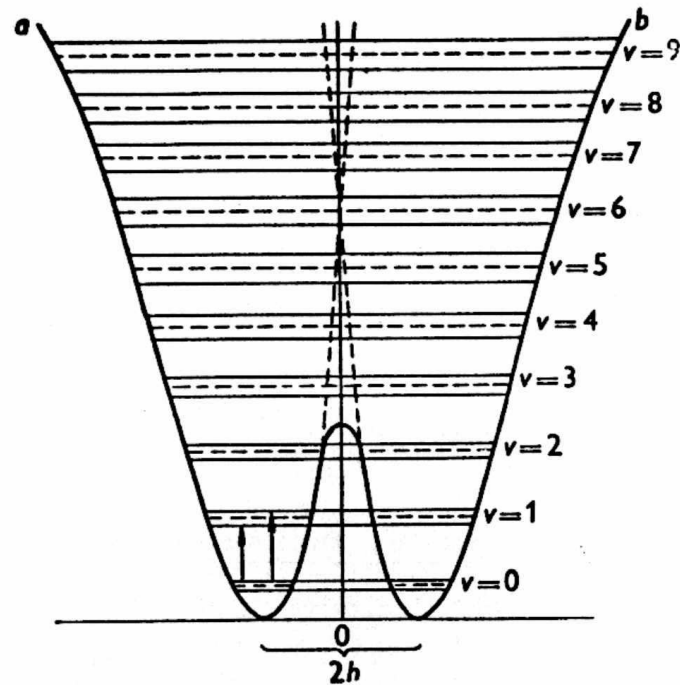
# Interpretace výsledků a jejich zobecnění



## HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

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

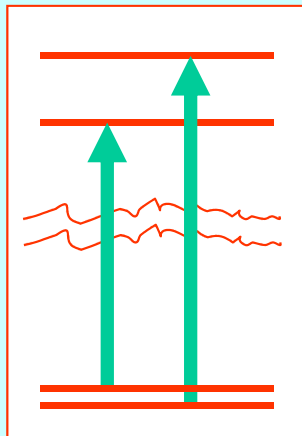
# Interpretace výsledků a jejich zobecnění



## HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

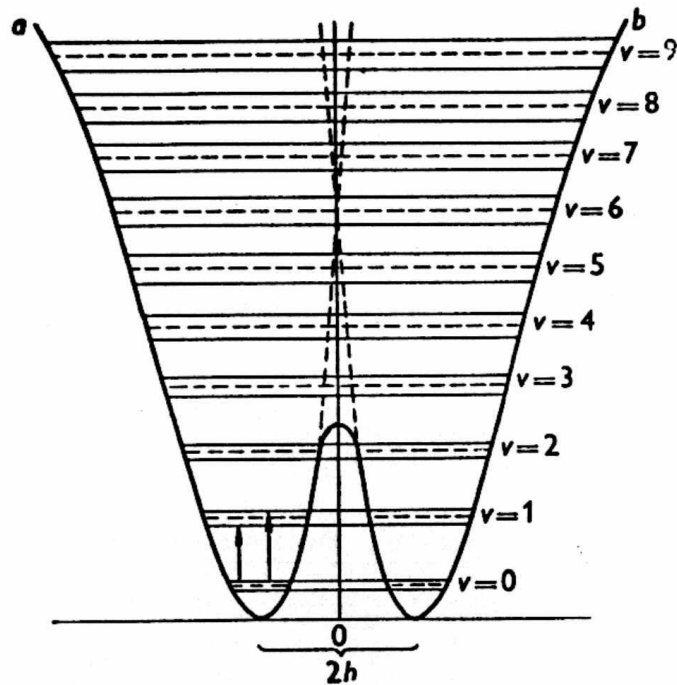
- anharmonicitu pro vysoké energie
- asymetrie jámy pro nízké energie
- snížení bariery proti prostému průsečíku
- dva režimy: nad bariérou a pod bariérou (naše)
- degenerované hladiny se rozštěpí
- málo pro základní stav, více pro excitované stavy
- jeden stav je vždy sudý, jeden lichý
- pro optické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

## PŘECHODY V AMONIÁKU



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

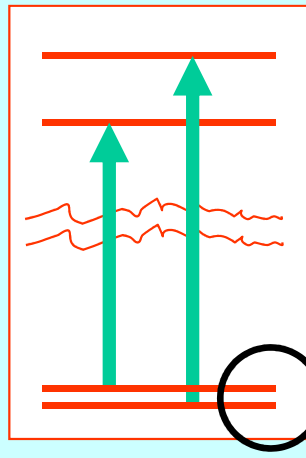
# Interpretace výsledků a jejich zobecnění



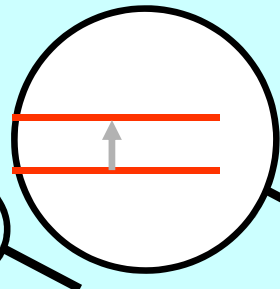
## HLADINY PRO REALISTIČTĚJŠÍ POTENCIÁL

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

## PŘECHODY V AMONIAKU



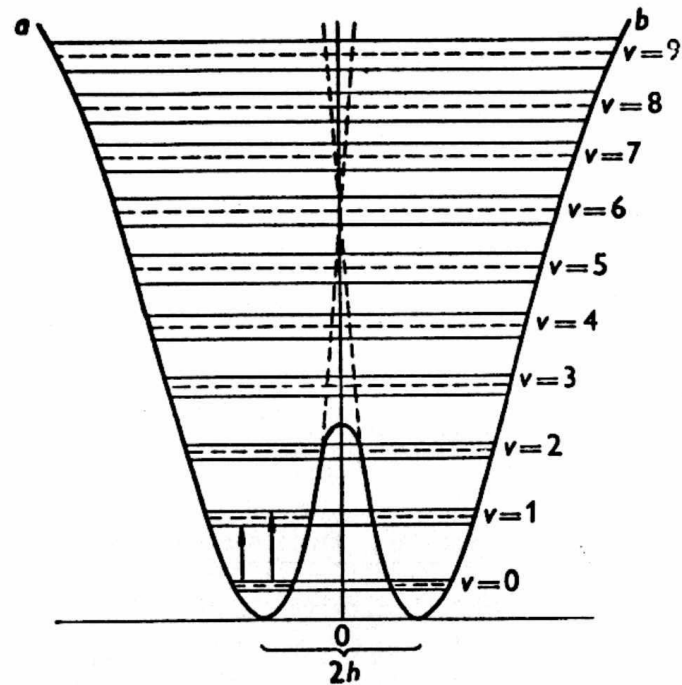
IR přechody, dublet pochází od rozštěpení horní hladiny zhruba 36 inverzních centimetrů kolem  $950 \text{ cm}^{-1}$



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

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

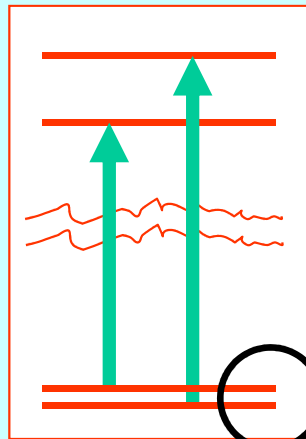
# Interpretace výsledků a jejich zobecnění



## 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  $\pm 1$
  - v dubletech přechod sudý  $\leftrightarrow$  lichý

## PŘECHODY V AMONIAKU



### DVOUHLADINOVÝ PODSYSTEM

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

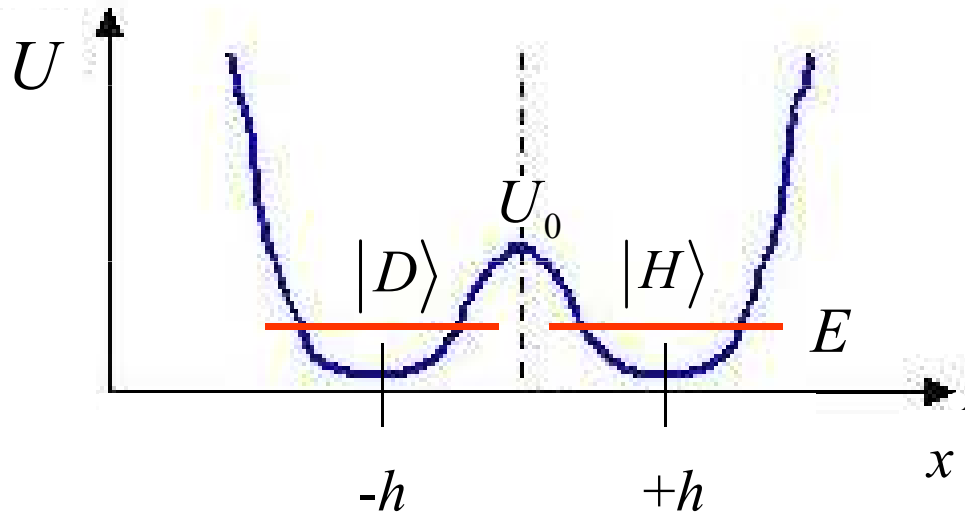
# Role tunelování v IR spektroskopii amoniaku

## 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 rozstěpení 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

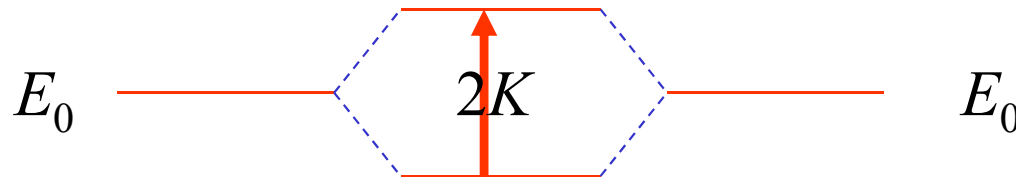
## Stacionární stavy

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

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

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

ve shodě s modelovým výpočtem podle Merbachera





# Dynamika dvouhladinového systému

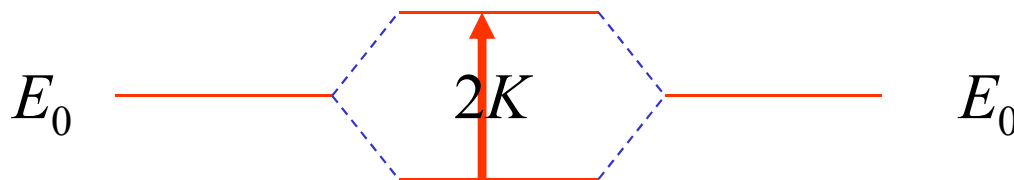
## Stacionární stavy

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

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

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

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

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

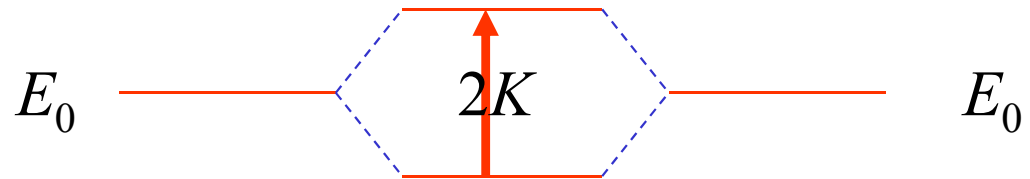
$$c_S(0) = 2^{-\frac{1}{2}}, \quad c_A(0) = 2^{-\frac{1}{2}}$$

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

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

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

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



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

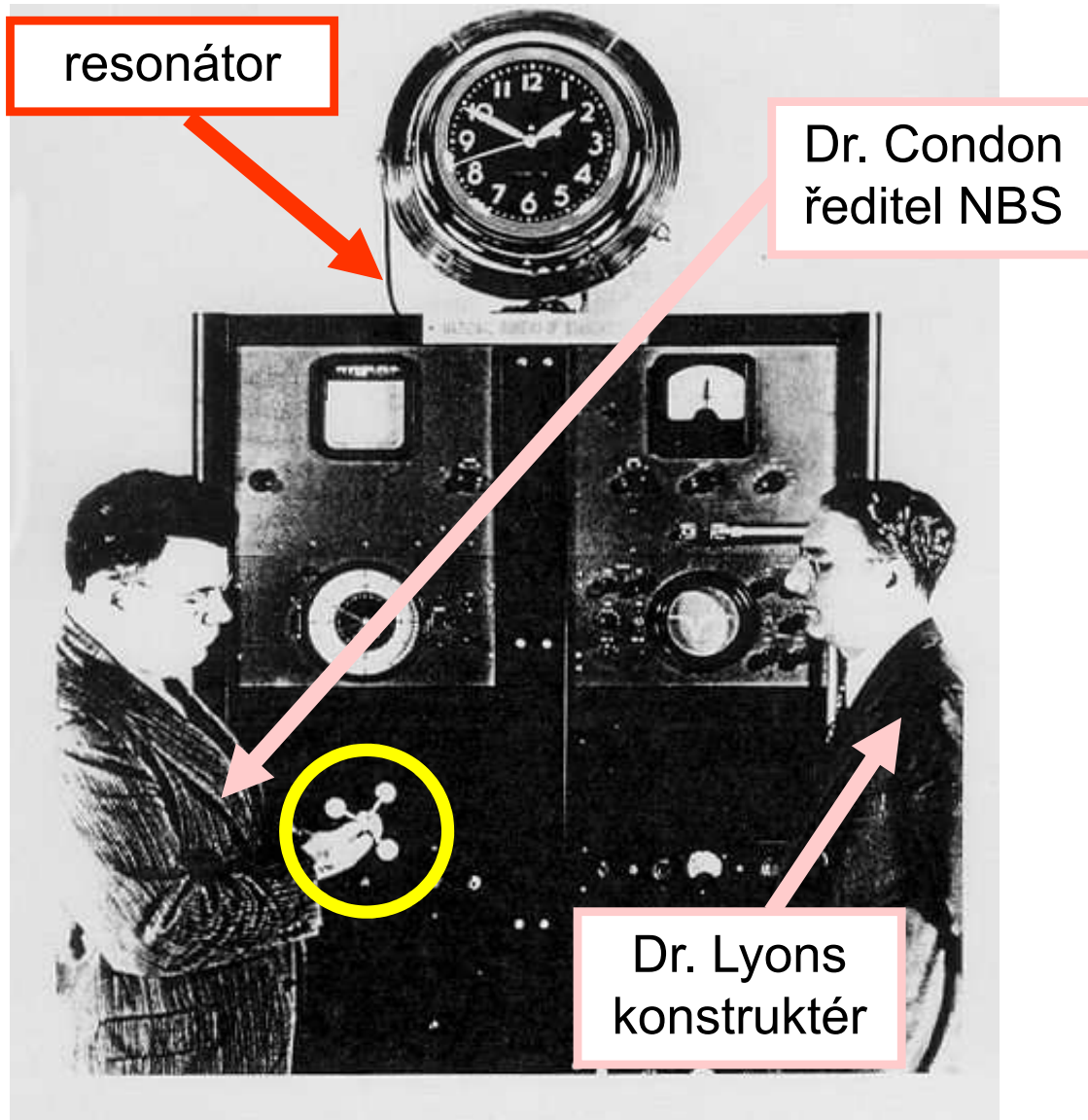


Figure 1: The World's first atomic clock, the ammonia absorption cell atomic clock at the National Bureau of Standards (now the National Institute of Standards and Technology) first operated in August 1948. Dr. Harold Lyons, inventor, is at the right; Dr. Edward U. Condon, Director of NBS, is at the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

## Trochu divná historie

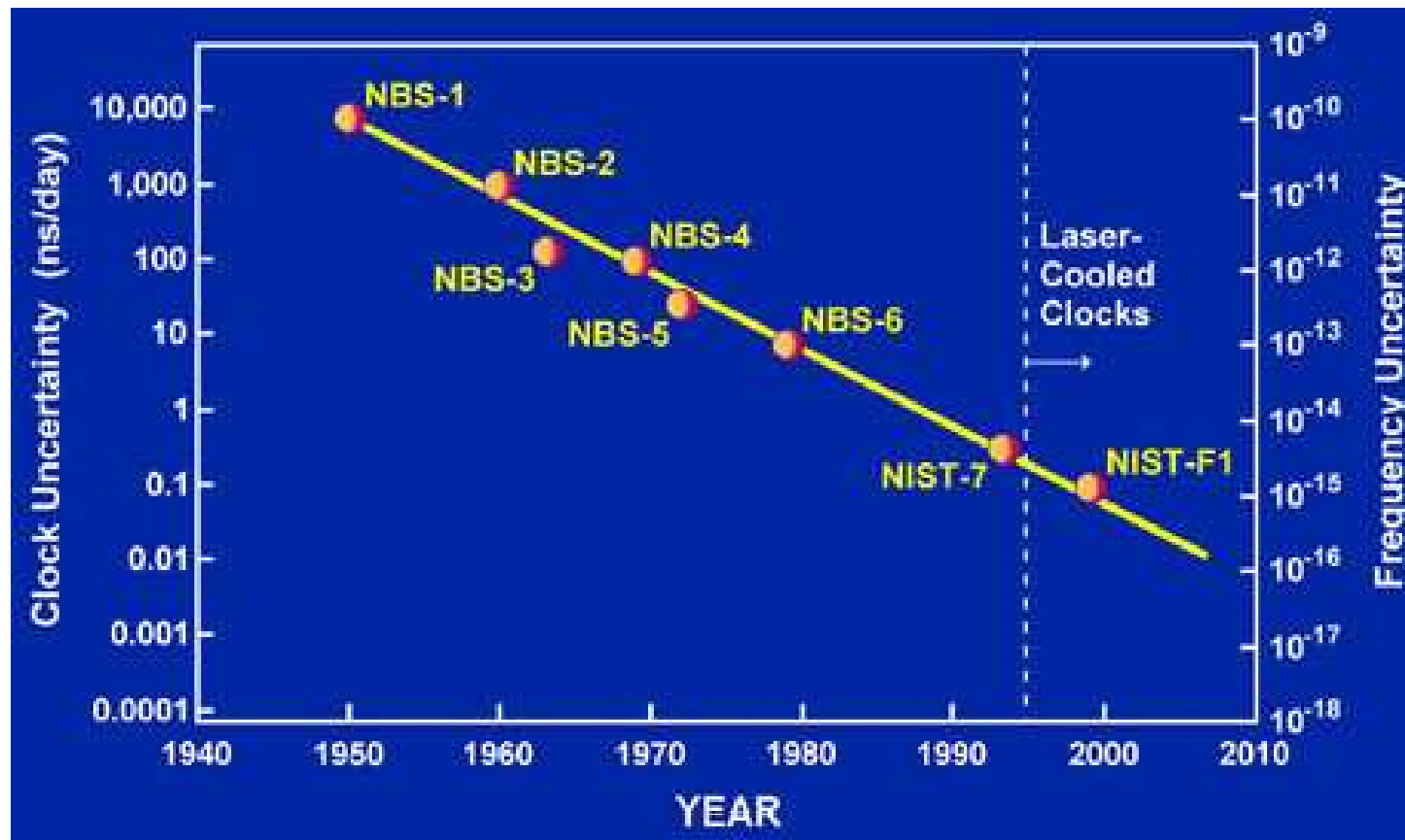
Stabilisace parami amoniaku byla známa pro klystrony už za války a možná i dřív.

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.

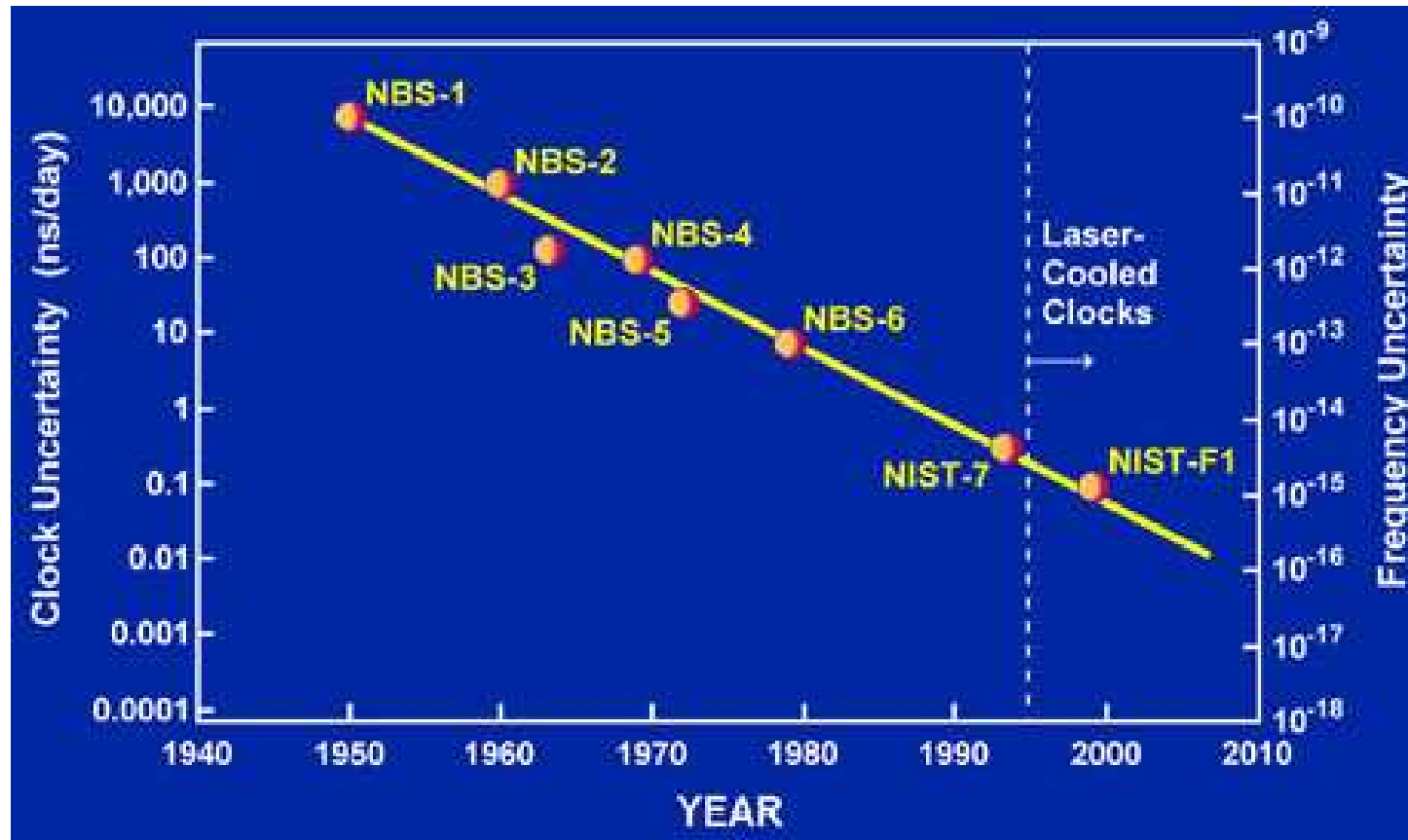
Sám přechod měl šířku čáry jen 1kHz, to bylo slibné. Problém ale nastal s Dopplerovým rozšířením a také s tlakovou závislostí šířky čáry. Nikdy nebyla přesnost lepší než  $10^{-8}$  a proto nebyla předstižena časomíra odvozená od tropického roku, ačkoli denní cyklus Slunce byl zhruba srovnatelný.

## *Další vývoj (v NBS – NIST)*





## *Další vývoj (v NBS – NIST)*

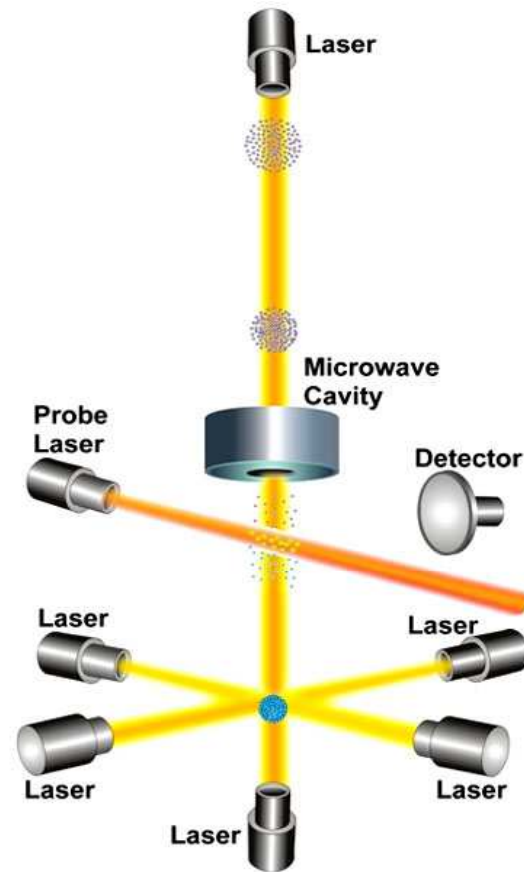


Srovnatelné, nebo lepší výsledky

PTB Braunschweig, Německo

Laboratoire Primaire du Temps et des Frequences (LPTF)

# *NIST – F1 (Boulder, Colorado)*



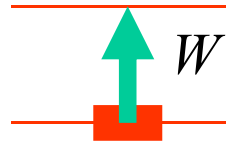
Zcela jiný princip – elektronový přechod v ultrastudených atomech cesia

Objev maseru

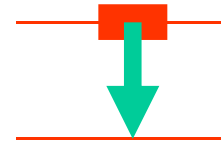
## PREHISTORIE: POJEM STIMULOVANÉ EMISE

- 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



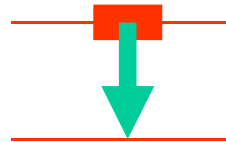
*b*



excitovaný systém  
foton se vyzáří  
systém se deexcituje

*a*

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

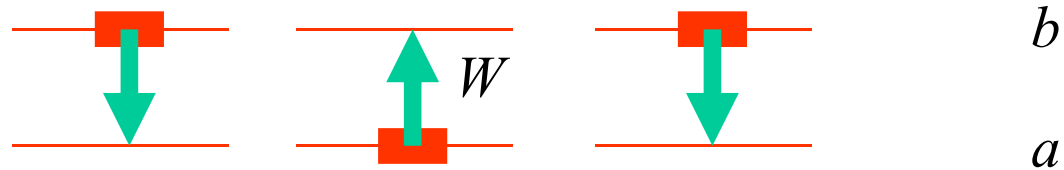


excitovaný atomární systém není stabilní,  
ani když by byl plně izolovaný od světa.  
Spontánně se vyzáří foton a systém se  
deexcituje.  
Tomu odpovídá "přirozená šířka linie".

**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

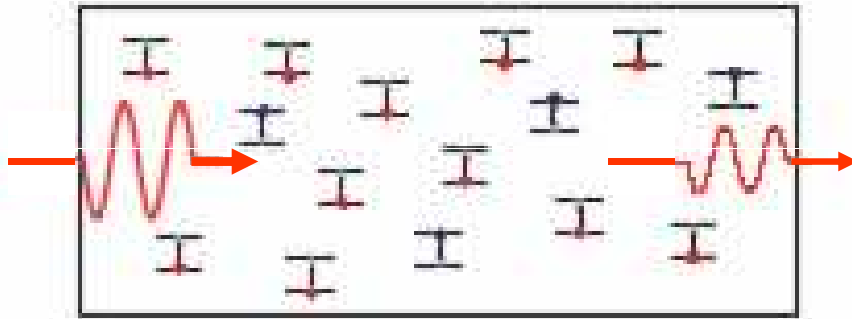
# První maser

## ZESÍLENÍ SVĚTLA VLIVEM STIMULOVANÉ EMISE

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

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

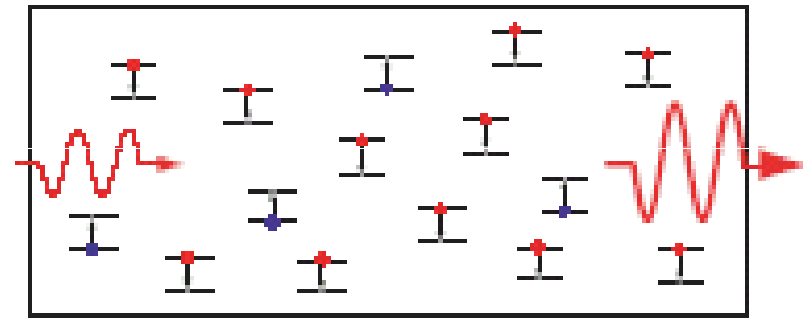
ROVNOVÁŽNÝ STAV: ZESLABENÍ



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

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

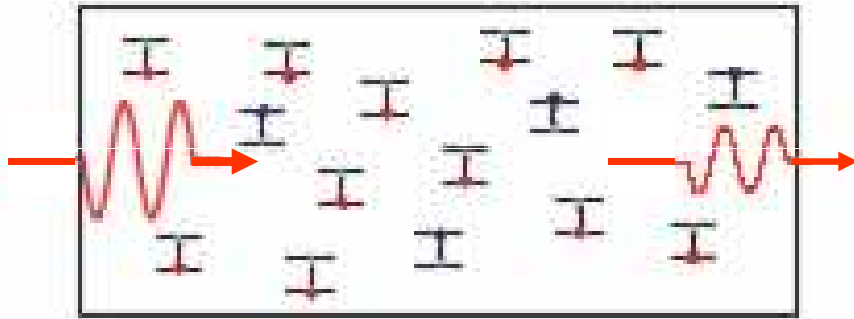
# První maser

## 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

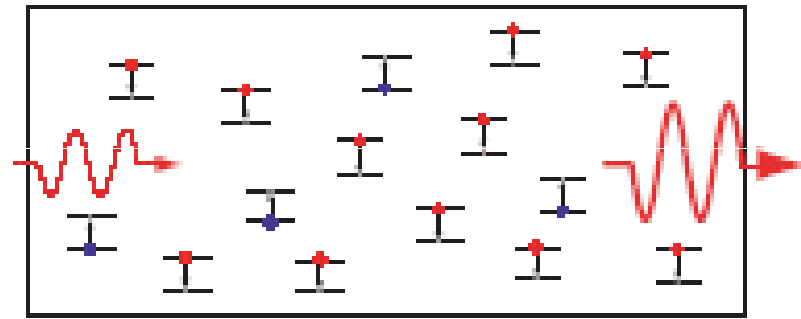


$$N_b = N_a \cdot e^{-\beta W}, \quad N_b - N_a < 0$$

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

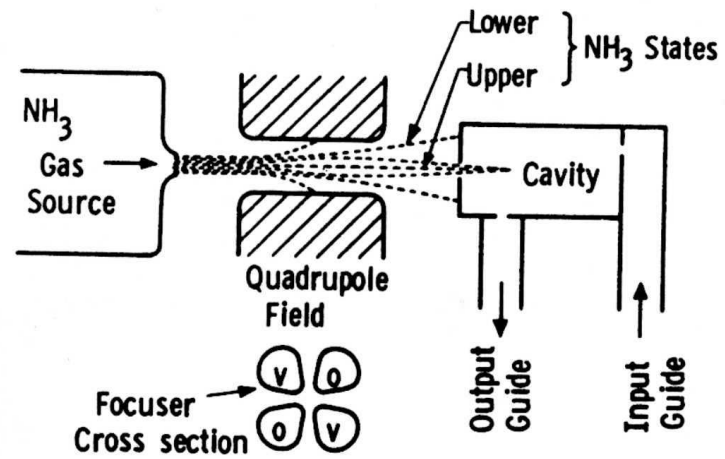


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

# Čpavkový maser

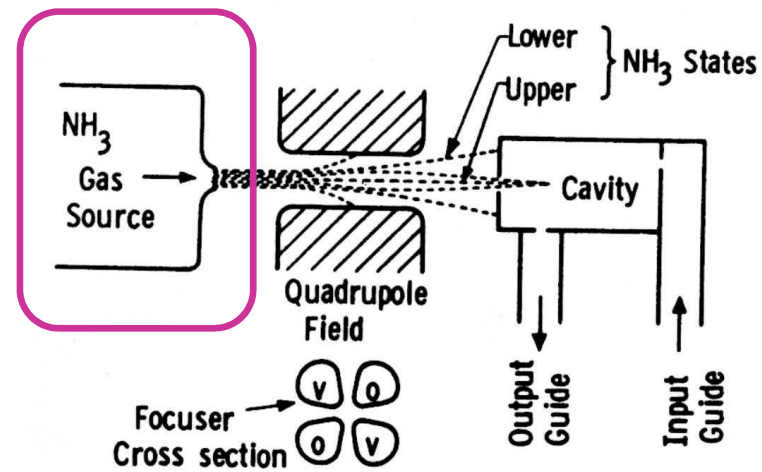


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

## ZDROJ

dával směs  
excitovaných a  
deexcitovaných  
molekul, zhruba se  
stejnou vahou

# Čpavkový maser

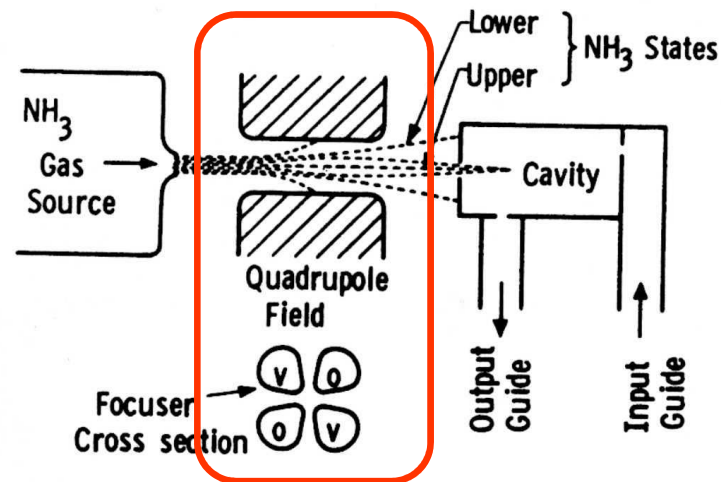


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupole field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

## 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

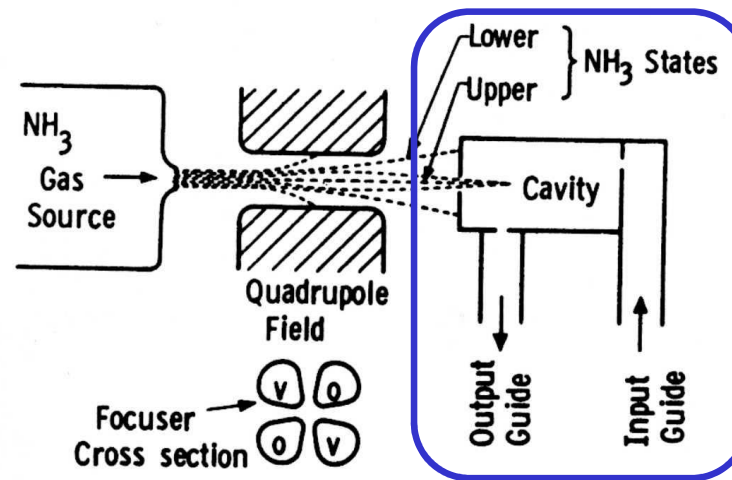


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* 95, 282 (1954)].

## 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

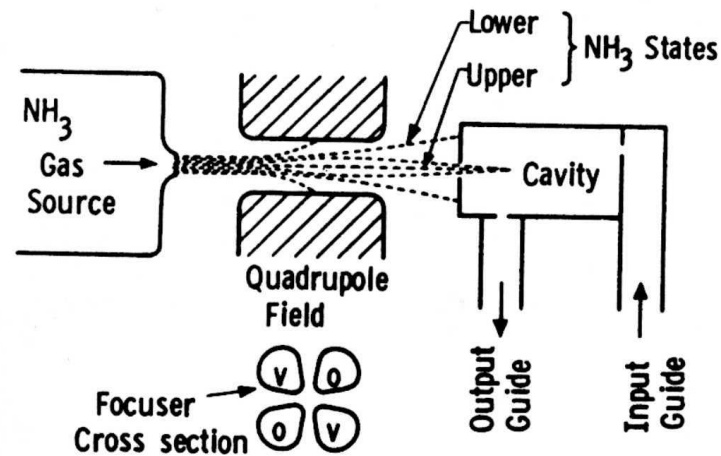


FIG. 6.7. Level separation of ammonia molecular beam in electric quadrupolar field [according to J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954)].

## ZDROJ

dával směs excitovaných a deexcitovaných molekul, zhruba se stejnou vahou

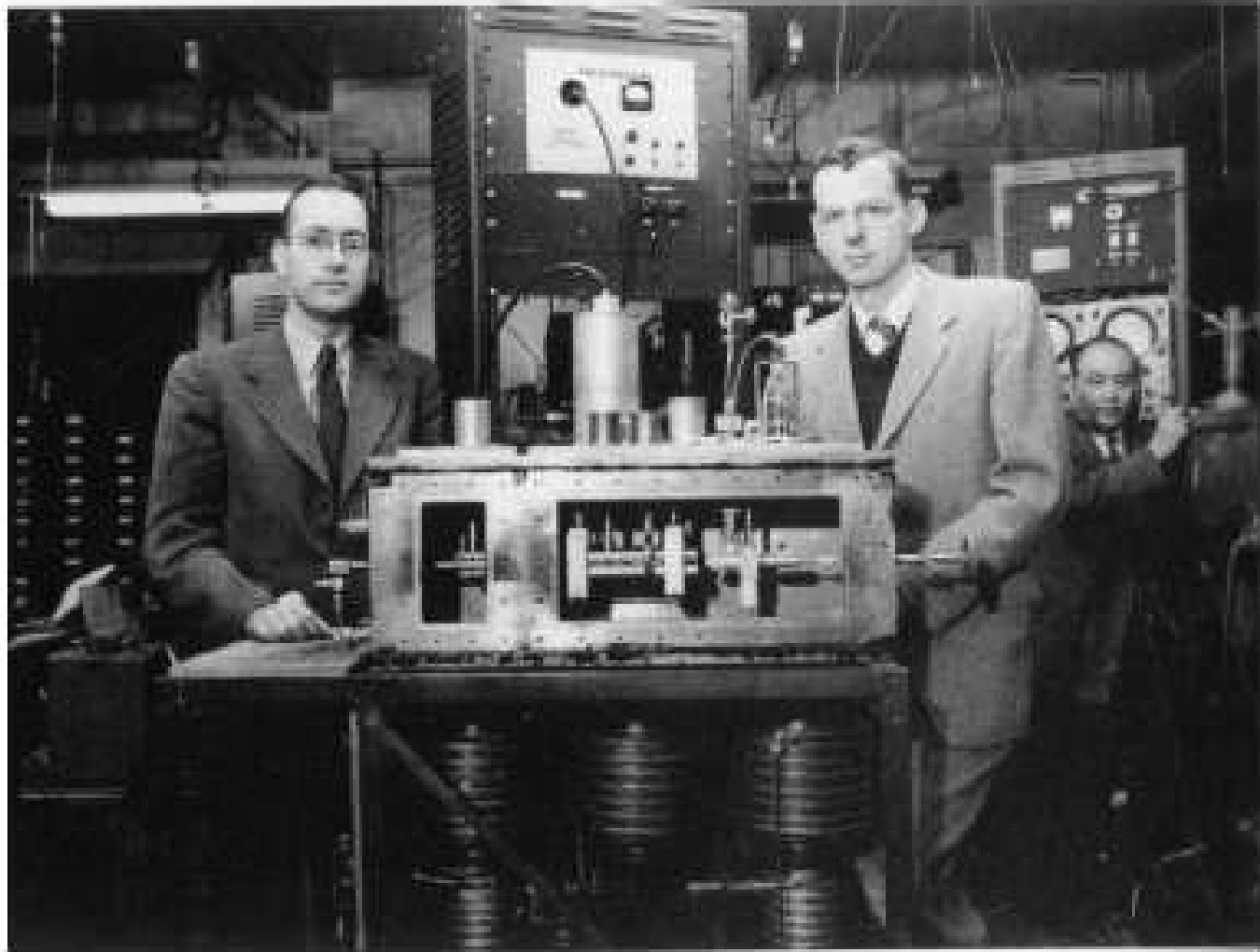
## SEPARÁTOR

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

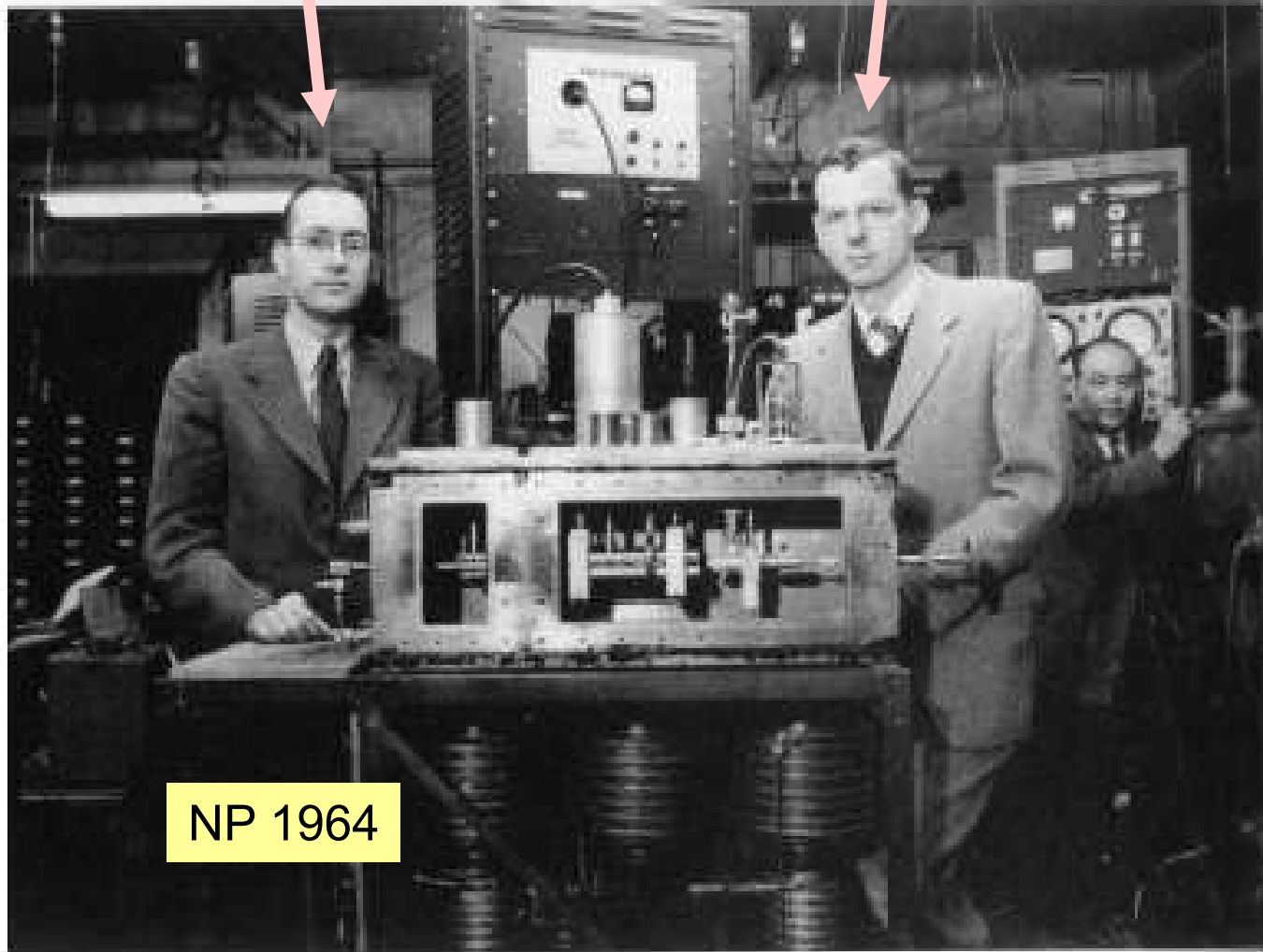
*Townes a Gordon se svým maserem*



*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

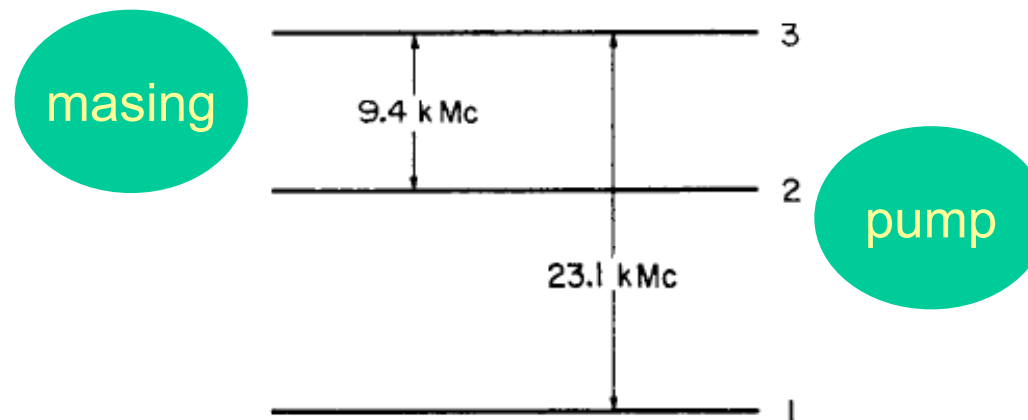


Fig. 2. Energy levels of Cr<sup>3+</sup> in ruby with a particular crystalline orientation in a magnetic field of 3900 oersteds. For a three-level maser, 23.1 kMc ( $23.1 \cdot 10^3$  Mc) is the frequency of the pumping field and 9.4 kMc is the frequency of amplification or oscillation.

a odtud pokračuje další vývoj, zejména směrem k laserům

*The end*