Σχολή Θετικών Επιστημών

Διατμηματικό/διεπιστημονικό σεμινάριο*

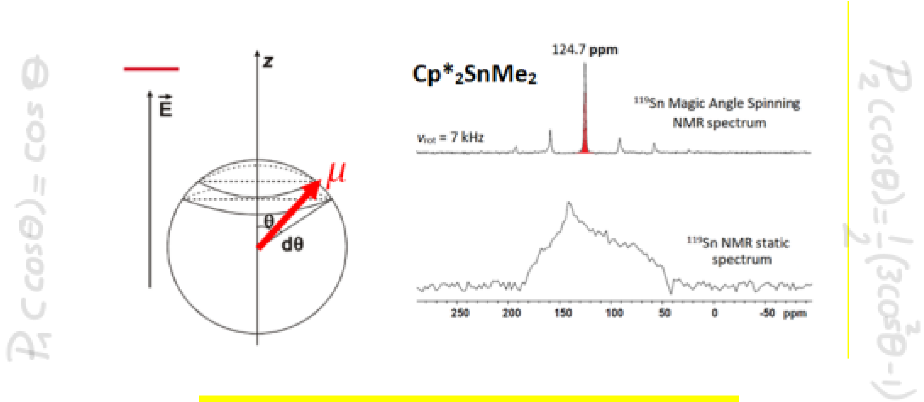
"Τα πολυώνυμα Legendre και η χρήση τους στη Φυσική και τη Χημεία"

Εισηγητές:

Αν. Καθ. Ιωάννης Πουρναράς (Μαθηματικό)

Καθ. Γεώργιος Φλούδας (Φυσικό)

Καθ. Αχιλλέας Γαρούφης (Χημικό)



Τρίτη 29 Μαρτίου, ώρα 15:00-16:00

Αίθουσα: Αμφ. 4 (τμ. Φυσικής)

*Το σεμινάριο απευθύνεται σε 3/4 ετείς φοιτητές/τριες και μεταπτυχιακούς φοιτητές/τριες των τμημάτων Μαθηματικών, Φυσικής, Χημείας. (Δεν θα δοθεί πιστοποιητικό παρακολούθησης).

0. Prerequisites

Theorem 1 *All solutions of the second order equation*

$$y''(x) + \lambda y(x) = 0, \;\; x \in \mathbb{R} \quad (\lambda \in \mathbb{R}),$$

are given by

$$y(x) = \begin{cases} c_1 \cos\sqrt{\lambda}x + c_2 \sin\sqrt{\lambda}x, \;\; x \in \mathbb{R} & \lambda > 0 \\ c_1 + c_2 x, \;\; x \in \mathbb{R} & \lambda = 0 \\ c_1 e^{\sqrt{-\lambda}x} + c_2 e^{-\sqrt{-\lambda}x}, \;\; x \in \mathbb{R} & \lambda < 0, \end{cases}$$

where c_1, c_2 *are real constants*

For the second-order linear ordinary differential equation

$$a_2(x)\, y''(x) + a_1(x)\, y'(x) + a_0(x)\, y(x) = 0,\; x \in I, \tag{E$_2$}$$

with a_1, a_1, a_0 continuous on some interval $I \subseteq \mathbb{R}$ we have the following result:

Theorem 2 *If y_1, y_2 are two solutions of (E$_2$) that are linearly independent (one is not a multiple of the other), then any solution y of (E$_2$) is given by*

$$y(x) = c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x), \;\; x \in I,$$

where c_1, c_2 are properly chosen constants.

Theorem 3 *Let $x_0 \in I := (a, b)$ be such that $a_2(x_0) \neq 0$ If the functions*

$$A_0(x) := \frac{a_1(x)}{a_2(x)}, \quad A_0(x) := \frac{a_0(x)}{a_2(x)}$$

are analytical at x_0 with power series solutions that converge in $(x_0 - r, x_0 + r) \subseteq I$, then (E$_2$) has power series solutions $y(x) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i (x - x_0)^i$, $|x - x_0| < r$. Two power series solutions of (E$_2$) that are linearly independent can be found by letting $c_0 = 0$ $c_1 = 1$, and $c_0 = 1$, $c_1 = 0$.

Definition. We say that the sequence of functions $\{f_n(x)\}_{n\in\mathbb{N}}$ is orthogonal on the interval $[a,b]$ with respect to the function $w \in C\left([a,b], \mathbb{R}^+\right)$, if

$$\int_a^b w(s)\, f_n(s)\, f_m(s)\, ds = 0, \quad m \neq n,\ n, m \in \mathbb{N}$$

Proposition 4 *Let $\{f_n(x)\}_{n\in\mathbb{N}}$ be orthogonal w.r. to $w = 1$ on $[-1,1]$, $g : [-1,1] \to \mathbb{R}$ have continuous derivative for all but a finite number of points in $[-1,1]$, and set $A_n = \frac{2n+1}{2}\int_{-1}^{1} f_n(s)\, g(s)\, ds, \quad n \in \mathbb{N}$. Then*

$$\sum_{k=0}^{\infty} A_k f_k(x) = \begin{cases} g(-1+0), & x = -1 \\ \frac{1}{2}\left[g(x-0) + g(x+0)\right], & x \in (-1,1) \\ g(1-0), & x = 1. \end{cases}$$

Note: For g continuous at $x \in [-1,1]$, it holds $g(x) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k f_k(x)$.

1. The Laplace equation in three variables

Let $\Phi(x, y, z) : \Omega \to \mathbb{R}^3$, $\Phi \in C^2\left(\Omega, \mathbb{R}^3\right)$, Ω : simple domain in $\mathbb{R}^3$.

The Laplace equation (in rectangular coordinates x, y, z) is

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi(x, y, z)}{\partial z^2} = 0$$

or, by using the notation $\Phi_{xx}(x, y, z) = \frac{\partial^2 \Phi(x,y,z)}{\partial x^2}$, and so on, we may write it as

$$\Phi_{xx}(x, y, z) + \Phi_{yy}(x, y, z) + \Phi_{zz}(x, y, z) = 0. \tag{L}$$

2. Solution by separation of variables

Seeking for a solution Φ of (L) that separates variables, i.e., a solution of the form

$$\Phi(x, y, z) = X(x)\, Y(y)\, Z(z),$$

we have

$$\Phi_{xx}(x, y, z) = \frac{\partial^2 \Phi(x, y, z)}{\partial x^2} = Y(y)\, Z(z) \frac{d^2}{dx^2} X(x) = Y(y)\, Z(z)\, X''(x),$$

and, similarly,

$$\begin{aligned} \Phi_{yy}(x, y, z) &= X(y)\, Z(z)\, Y"(y), \\ \Phi_{zz}(x, y, z) &= X(x)\, Y(y)\, Z''(z). \end{aligned}$$

Thus equation (L) may be written as

$$Y(y)\, Z(z)\, X''(x) + X(x)\, Z(z)\, Y"(y) + X(x)\, Y(y)\, Z''(z) = 0,$$

or, upon dividing by $\Phi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z) \neq 0$,

$$\frac{1}{X(x)}X''(x) + \frac{1}{Y(y)}Y"(y) + \frac{1}{Z(z)}Z''(z) = 0.$$

Since x, y, z are independent variables, we may infer that each summand is a constant, i.e., the (one variable) functions $X(x), Y(y), Z(z)$ satisfy

$$\begin{aligned}
\frac{1}{X(x)}X''(x) &= -\alpha^2 \Longrightarrow X''(x) + \alpha^2 X(x) = 0, \\
\frac{1}{Y(y)}Y''(y) &= -\beta^2 \Longrightarrow Y''(y) + \beta^2 Y(y) = 0, \\
\frac{1}{Z(z)}Z''(z) &= \gamma^2 \Longrightarrow Z''(z) - \gamma^2 Z(z) = 0,
\end{aligned}$$

where α, β, γ are constants with $\alpha^2 + \beta^2 = \gamma^2$. The solutions of these equations are explicitely given by Theorem 1.

3. Laplace equation in spherical coordinates

In spherical coordinates, (i.e., $x = r \sin\theta \cos\phi$, e.t.c.), Laplace's equation for $\Phi := \Phi(r, \theta, \phi)$ may be written as

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\Phi) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial\Phi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} = 0. \qquad (L_s)$$

Looking, again, for a solution Φ that separates the new variables, i.e., Φ is of the type

$$\Phi(r, \theta, \phi) = \frac{U(r)}{r} P(\theta) Q(\phi), \quad (r \neq 0),$$

we find

$$r^2 \sin^2\theta \left[\frac{1}{U(r)}\frac{d^2U(r)}{dr^2} + \frac{1}{P(\theta)\, r^2 \sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{dP(\theta)}{d\theta}\right)\right] + \frac{1}{Q(\phi)}\frac{d^2Q(\phi)}{d\phi^2} = 0,$$

from which it follows that

$$r^2 \sin^2\theta \left[\frac{1}{U(r)}\frac{d^2U(r)}{dr^2} + \frac{1}{P(\theta)\, r^2 \sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{dP(\theta)}{d\theta}\right)\right] = m^2$$

and

$$\frac{1}{Q(\phi)}\frac{d^2Q(\phi)}{d\phi^2} = -m^2. \tag{Q}$$

with m being a constant.

In a similar way we may find separate equations for $P(\theta)$ and $U(r)$, namely,

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dP(\theta)}{d\theta}\right)+\left[\ell(\ell+1)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]P(\theta)=0, \tag{P}$$

and

$$\frac{d^2U(r)}{dr^2}-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}U(r)=0, \tag{U}$$

where $\ell(\ell+1)$ is a real constant.

While solutions to equation (Q).may be found by the use of Theorem 1, equation (U) is written as

$$r^2U''(r)-\ell(\ell+1)U(r)=0$$

and this is an equation of Euler type with solutions given by

$$U(r)=Ar^{\ell+1}+Br^{-\ell}, \tag{1}$$

where A, B are arbitrarily chosen constants.

4. Legendre's equation

To deal with equation (P), one may use the change of variable $z = \cos\theta$, $[\theta \in (0, \pi), z \in (-1, 1)]$, and verify that (P) becomes

$$\begin{aligned} 0 &= -2z\frac{dP(z)}{dz} + \left(1 - z^2\right)\frac{d^2P(z)}{dz^2} + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1 - z^2}\right]P(z) \\ &= \frac{d}{dz}\left[\left(1 - z^2\right)\frac{dP(z)}{dz}\right] + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1 - z^2}\right]P(z), \end{aligned}$$

i.e., the *generalized Legendre's equation*

$$\left[\left(1 - z^2\right)P'(z)\right]' + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1 - z^2}\right]P(z) = 0,\ z \in (-1, 1). \tag{2}$$

For $m = 0, \ell \in \mathbb{N}$ we have the *ordinary Legendre's equation*

$$\left(1 - z^2\right)P''(z) - 2zP'(z) + \ell(\ell+1)P(z) = 0, \quad z \in (-1, 1). \tag{Lg}$$

5. Legendre's polynomials and properties

By the use of Theorem 3 for $x_0 = 0, r = 1$, one may see that the Legendre's equation (Lg) has a power-series solution P of the form $P(z) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i z^i$. By substitution and after some calculations, we may find that the sequence of coefficients $(c_n)_{n\geq 0}$ is given by the relation

$$c_{i+2} = -\frac{(\ell - i)(\ell + i + 1)}{(i+1)(i+2)} c_i, \quad i = 0, 1, 2, ..$$

with the starting coefficients c_0 and c_1 be arbitrarily chosen.

If ℓ is a nonnegative integer, one may easily see that when $i = \ell$ the above formula yields $c_{i+2} = 0$, therefore

$$c_{\ell+2k} = 0, \text{ for all } k = 1, 2, ...$$

Consequently, the correspoinding power series reduces to a polynomial, which is found to be

$$P_\ell(z) = \frac{1}{2^v} \sum_{k=0}^{[\ell/2]} (-1)^k \frac{(2\ell - k)!}{k!\,(\ell - k)!\,(\ell - 2k)!} z^{\ell - 2k}, \quad z \in \mathbb{R}.$$

We conclude that:

Proposition 5 *For $\ell = n \in \mathbb{N}$, the Legendre's equation*

$$\left(1 - z^2\right) P_n''(z) - 2x P_n'(z) + n(n+1) P_n(z) = 0 \tag{Lg-n}$$

has a polynomial solution of degree n which is explicitely given by

$$P_n(z) = \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{[n/2]} (-1)^k \frac{(2n - k)!}{k!\,(n - k)!\,(n - 2k)!} z^{n - 2k},\ z \in \mathbb{R}.$$

For the first five values of the nonnegative integer $\ell = 0, 1, 2, 3, 4$, we find

Equation	Polynomial solutions
$\left(1 - z^2\right) P_0''(z) - 2zP_0'(z) = 0$	$P_0(z) = 1$
$\left(1 - z^2\right) P_1''(z) - 2zP_1'(z) + 2P_1(z) = 0$	$P_1(z) = z$
$\left(1 - z^2\right) P_2''(z) - 2zP_2'(z) + 6P_2(z) = 0$	$P_2(z) = \frac{1}{2}\left(z^2 - 1\right)$
$\left(1 - z^2\right) P_3''(z) - 2zP_3'(z) + 12P_3(z) = 0$	$P_3(z) = \frac{1}{2}\left(5z^3 - 3z\right)$
$\left(1 - z^2\right) P_4''(z) - 2zP_4'(z) + 20P_4(z) = 0$	$P_4(z) = \frac{1}{8}\left(35z^4 - 30z^2 + 3\right)$

Since, for each nonnegative integer $\ell = n \in \mathbb{N}$, the (corresponding) Legendre's equationhas the polynomial solutionone may consider the sequence of polynomials $\{P_n(z)\}_{n\in\mathbb{N}}$. Note that these polynomial solutions are defined on the whole real line.

Theorem. The sequence of the polynomial solutions $\{P_n(z)\}_{n\in\mathbb{N}}$ of the corresponding Legendre's equations (Lg-n) is orthogonal on the interval $[-1, 1]$

with

$$\int_{-1}^{1} P_n(s)\, P_m(s)\, ds = \begin{cases} 0, & m \neq n. \\ \frac{2}{2n+1}, & m = n. \end{cases}$$

Proof. Multiplying equations (P_m), (P_n) by $P_n(x)$, $P_m(x)$, respectively,

$$\begin{aligned} P_n(x): &\quad \left[\left(1 - x^2\right) P_m'(x)\right]' + m(m+1)\, P_m(x) = 0, \\ P_m(x): &\quad \left[\left(1 - x^2\right) P_n'(x)\right]' + n(n+1)\, P_n(x) = 0, \end{aligned}$$

then subtracting, we have

$$\begin{aligned} &\left[\left(1 - x^2\right) P_m'(x)\right]' P_n(x) - \left[\left(1 - x^2\right) P_n'(x)\right]' P_m(x) \\ &\qquad + \left[m(m+1) - n(n+1)\right] P_m(x)\, P_n(x) = 0. \end{aligned}$$

Integrating on $[-1,1]$ we get

$$\begin{aligned}\int_{-1}^{1}\left[\left(1-x^2\right)P_m'(x)\right]'P_n(x)\,dx \\ -\int_{-1}^{1}\left[\left(1-x^2\right)P_n'(x)\right]'P_m(x)\,dx \\ +\left[m(m+1)-n(n+1)\right]\int_{-1}^{1}P_m(x)\,P_n(x)\,dx=0,\end{aligned}$$

while integration by parts, gives

$$\begin{aligned}\int_{-1}^{1}\left[\left(1-x^2\right)P_m'(x)\right]'P_n(x)\,dx &= \left[\left(1-x^2\right)P_m'(x)\,P_n(x)\right]_{x=-1}^{x=1} \\ &\quad -\int_{-1}^{1}\left[\left(1-x^2\right)P_m'(x)\right]P_n'(x)\,dx \\ &= -\int_{-1}^{1}\left[\left(1-x^2\right)P_m'(x)\right]P_n'(x)\,dx,\end{aligned}$$

and, in a similar way

$$\int_{-1}^{1}\left[\left(1-x^2\right)P_n'(x)\right]'P_m(x)\,dx=\int_{-1}^{1}\left[\left(1-x^2\right)P_m'(x)\right]P_n'(x)\,dx,$$

hence

$$\int_{-1}^{1}\left[\left(1-x^2\right)P_m'(x)\right]'P_n(x)\,dx=\int_{-1}^{1}\left[\left(1-x^2\right)P_n'(x)\right]'P_m(x)\,dx,$$

which,in turn, implies that

$$[m(m+1)-n(n+1)]\int_{-1}^{1}P_m(x)\,P_n(x)\,dx=0.$$

Since $m\neq n\Longrightarrow m(m+1)\neq n(n+1)$, we conlcude that

$$\int_{-1}^{1}P_m(x)\,P_n(x)\,dx=0.$$

Theorem. The sequence $\{P_n(x)\}_{n\in\mathbb{N}}$ of Legendre's polynomials has the following properties:

(i) $P_n(1) = 1, \;\; n \in \mathbb{N}$.

(ii) (Rodrigues' formula)

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!}\frac{d^n}{dx^n}\left(x^2 - 1\right)^n$$

(iii) (Iteration)

$$P_{n+1}(x) = \frac{2n+1}{n+1} x P_n(x) - \frac{n}{n+1} P_{n-1}(x).$$

6. **Solution of the equation (Lg)**

Since a solution of the Legendre equation

$$\left(1 - z^2\right) P_n''(z) - 2xP_n'(z) + n(n+1) P_n(z) = 0 \qquad \text{(Lg-n)}$$

is

$$P_n(z) = \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{[n/2]} (-1)^k \frac{(2n-k)!}{k!\,(n-k)!\,(n-2k)!} z^{n-2k},$$

and $z = \cos\theta$, we have that

$$P_n(\cos\theta) = \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{[n/2]} (-1)^k \frac{(2n-k)!}{k!\,(n-k)!\,(n-2k)!} (\cos\theta)^{n-2k},$$

is a solution of the (P) equation (for $m = 0$)

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{dP(\theta)}{d\theta}\right) + n(n+1) P(\theta) = 0. \qquad \text{(P)}$$

7. A conclusion

Seeking for a solution Φ of the Laplace equation in spherical coordinates

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\Phi)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Phi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}=0. \qquad (L-s)$$

which separates variables, i.e., of the type

$$\Phi(r,\theta,\phi)=\frac{U(r)}{r}P(\theta)Q(\phi), \quad (r\neq 0),$$

we see that, in the case of a problem with azimuthial symmetry ($m=0$), taking

$$Q(\phi)=1$$

and solving the equations (U) and (P) we have, respectively,

$$U(r)=A_n r^{n+1}+B_n r^{-n},$$

and

$$P_n(\cos\theta) = \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{[n/2]} (-1)^k \frac{(2n-k)!}{k!\,(n-k)!\,(n-2k)!} (\cos\theta)^{n-2k}, \; n \in \mathbb{N},$$

thus,

$$\Phi_n(r,\theta,\phi) = \left(A_n r^n + B_n r^{-n-1}\right) P_n(\cos\theta).$$

In view of the fact that $n \in \mathbb{N}$ is an arbitrary constant, we have that a general solution may be written as

$$\Phi(r,\theta,\phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(A_n r^n + B_n r^{-n-1}\right) P_n(\cos\theta),$$

where the constants A_n, B_n may be determinde by boundary conditions.

Note that when $r = 1$, $B_n = 0$ we have

$$V(\theta) := \Phi(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n P_n(\cos\theta),$$

and we may see that the right-hand-side is a Legendre series, so, in view of Proposition 4 we have

$$A_n = \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^{1} P_n(x) V(x) \, dx = \frac{2n+1}{2} \int_{-0}^{\pi} P_n(\cos\theta) V(\theta) \sin\theta d\theta.$$

References

· **J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, 3rd Ed. Willey, 1999**

· **Ch. G. Philos, An Introduction to Differential Equations, Ioannina, 2005**

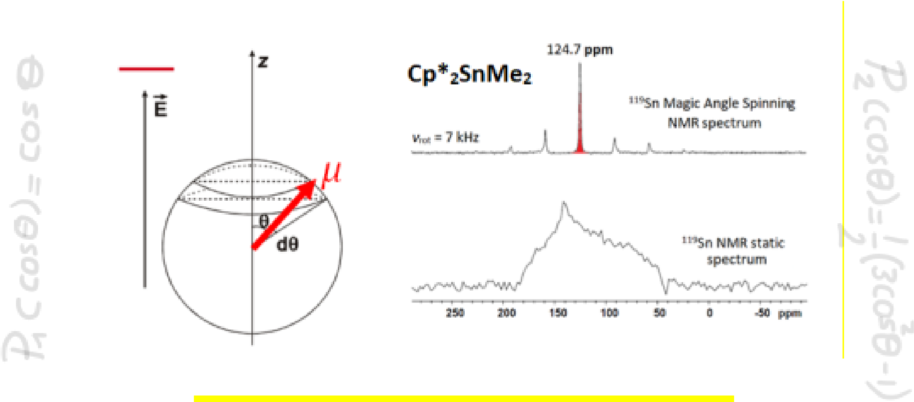
Σχολή Θετικών Επιστημών

Διατμηματικό/διεπιστημονικό σεμινάριο*

"Τα πολυώνυμα Legendre και η χρήση τους στη Φυσική και τη Χημεία"

Εισηγητές:

Αν. Καθ. Ιωάννης Πουρναράς (Μαθηματικό)
Καθ. Γεώργιος Φλούδας (Φυσικό)
Καθ. Αχιλλέας Γαρούφης (Χημικό)

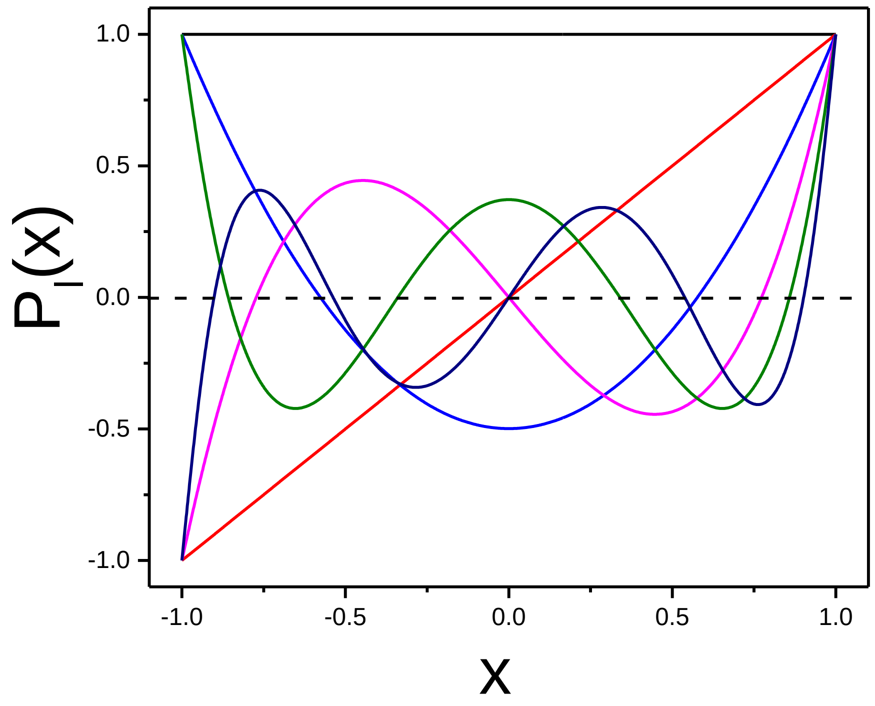


Τρίτη 29 Μαρτίου, ώρα 15:00-16:00
Αίθουσα: Αμφ. 4 (τμ. Φυσικής)

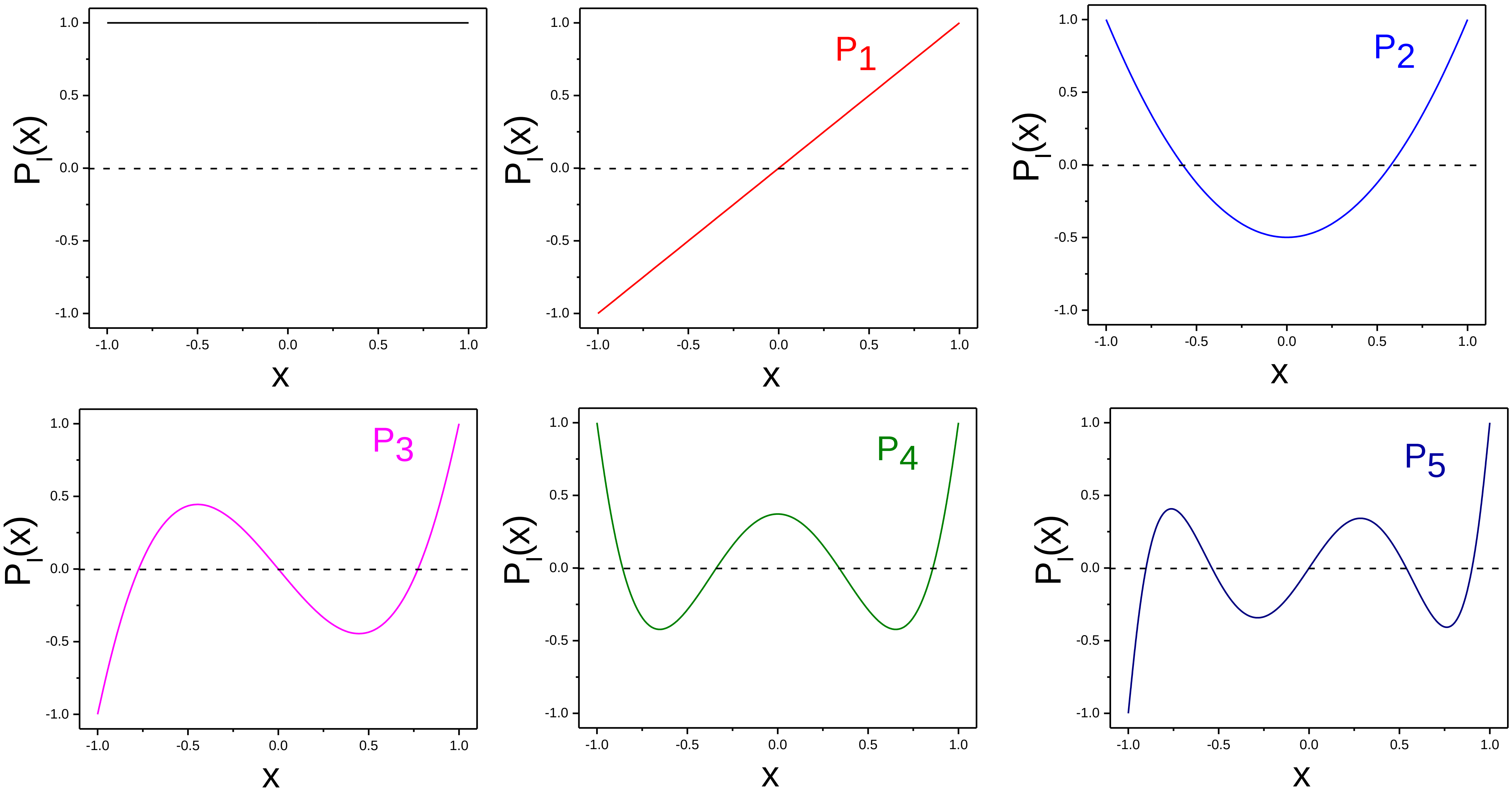
*Το σεμινάριο απευθύνεται σε 3/4 ετείς φοιτητές/τριες και μεταπτυχιακούς φοιτητές/τριες των τμημάτων Μαθηματικών, Φυσικής, Χημείας. (Δεν θα δοθεί πιστοποιητικό παρακολούθησης).

Πολυώνυμα Legendre στη Φυσική

$$
\begin{cases}
P_0(x) = 1 \\
P_1(x) = \mathrm{x} \\
P_2(x) = \dfrac{1}{2}(3x^2 - 1) \\
P_3(x) = \dfrac{1}{2}(5x^3 - 3x) \\
P_4(x) = \dfrac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3) \\
P_5(x) = \dfrac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)
\end{cases}
$$



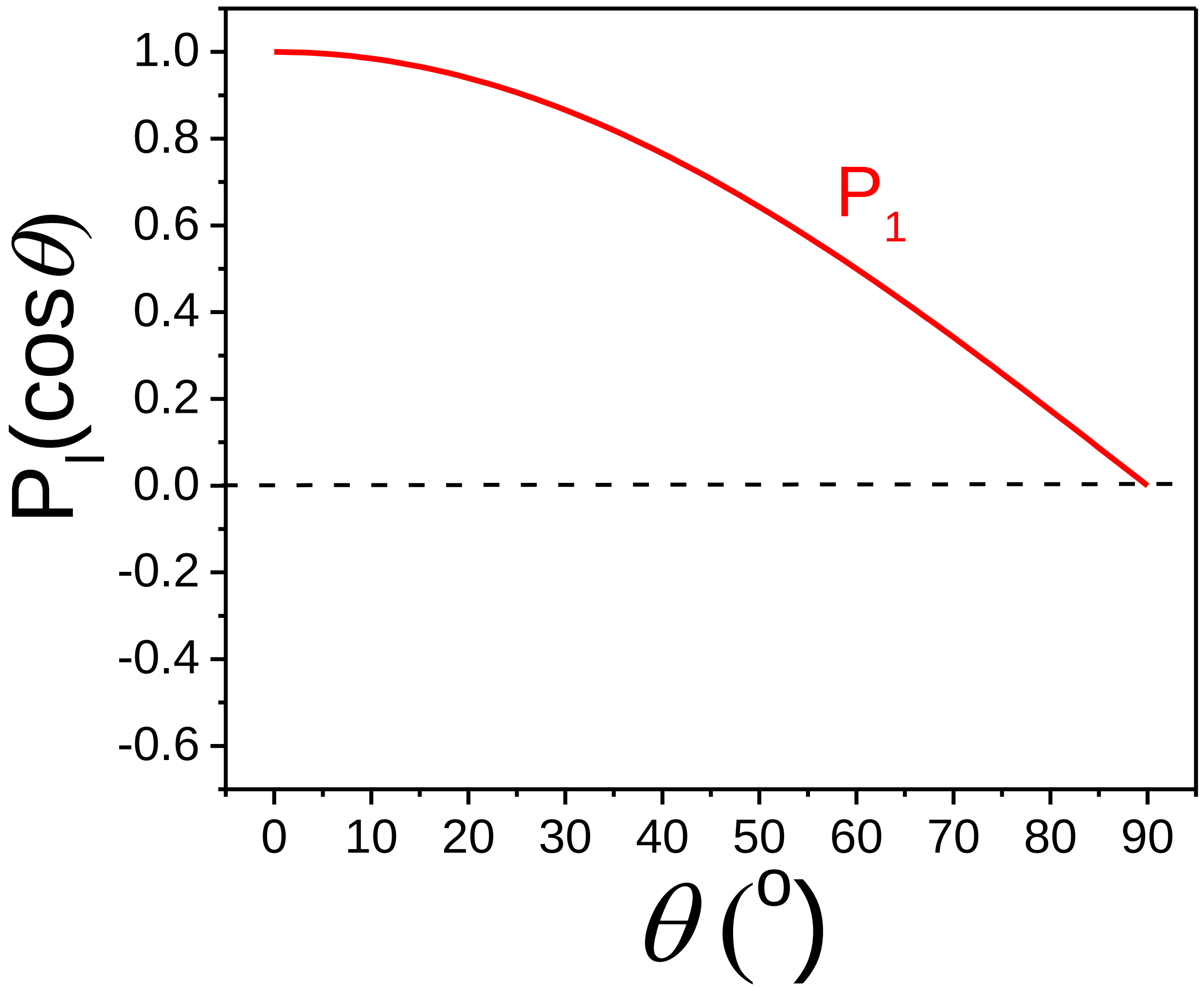
- Το l είναι ο βαθμός το πολυωνύμου = η υψηλότερη δύναμη του x
- Άρτιες/περιττές συναρτήσεις
- Κάθε πολυώνυμο έχει είτε άρτιες ή περιττές δυνάμεις του x
- Παίρνουν τιμές 1 ή -1 στα όρια -1≤x≤1
- Πλήρες ορθοκανονικό σύνολο $\int_{-1}^{1} P_l(x)\, P_{l'}(x)\, dx = 0$



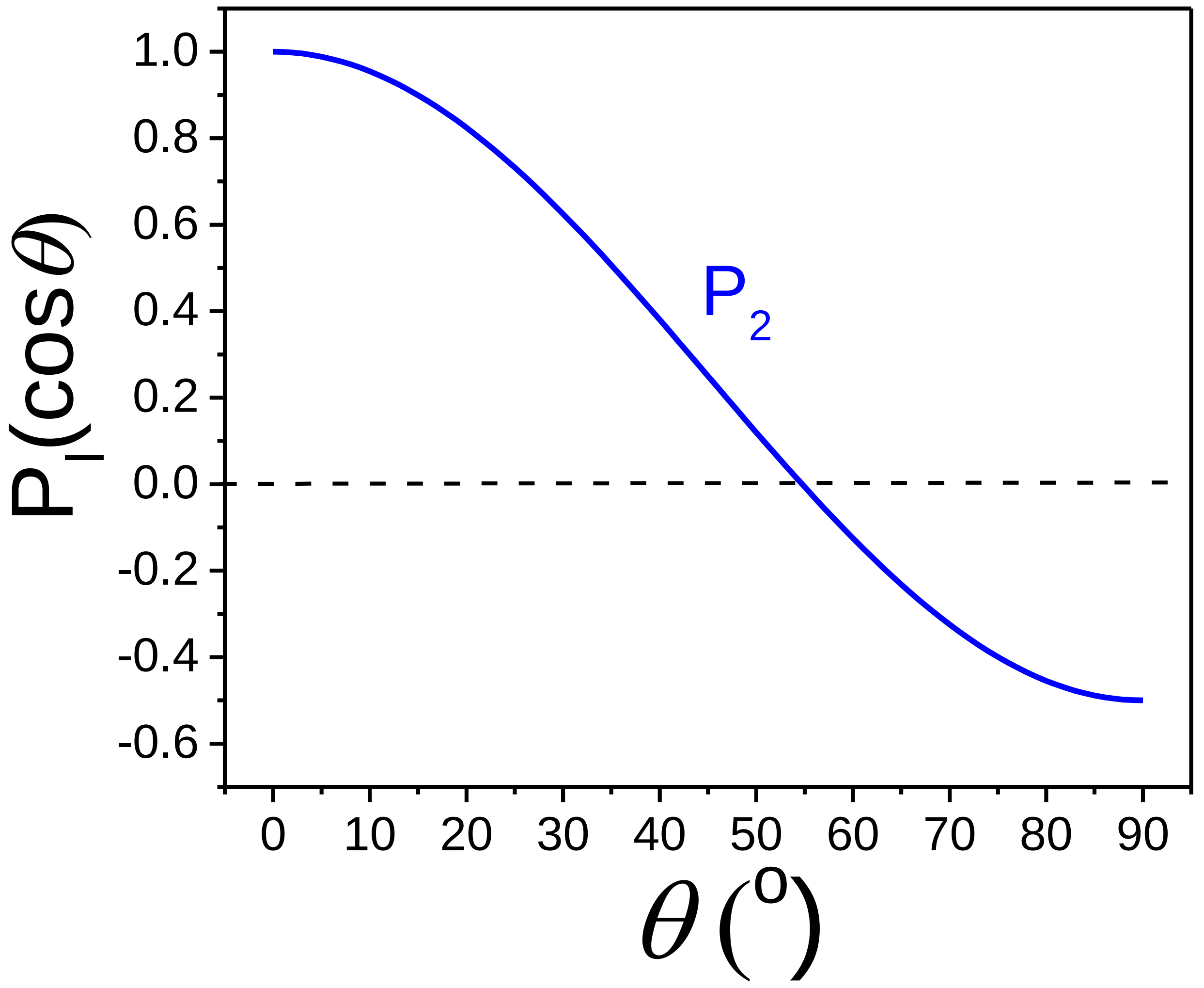
P1
P2
P3
P4
P5
P_l(x)
x
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0

Μετασχηματισμός: $x = cos\theta$

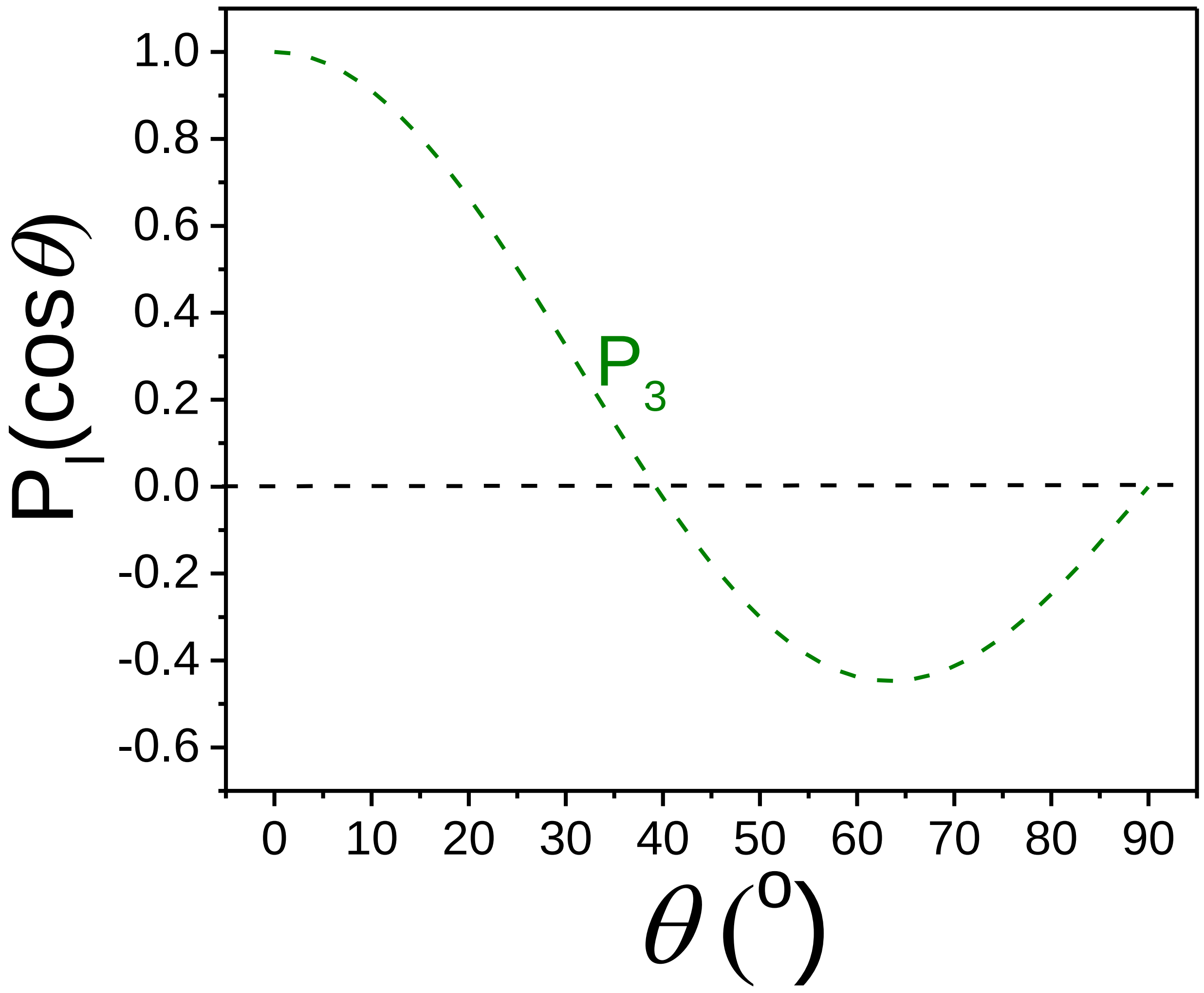
$P_1(cos\theta) = \cos\theta$



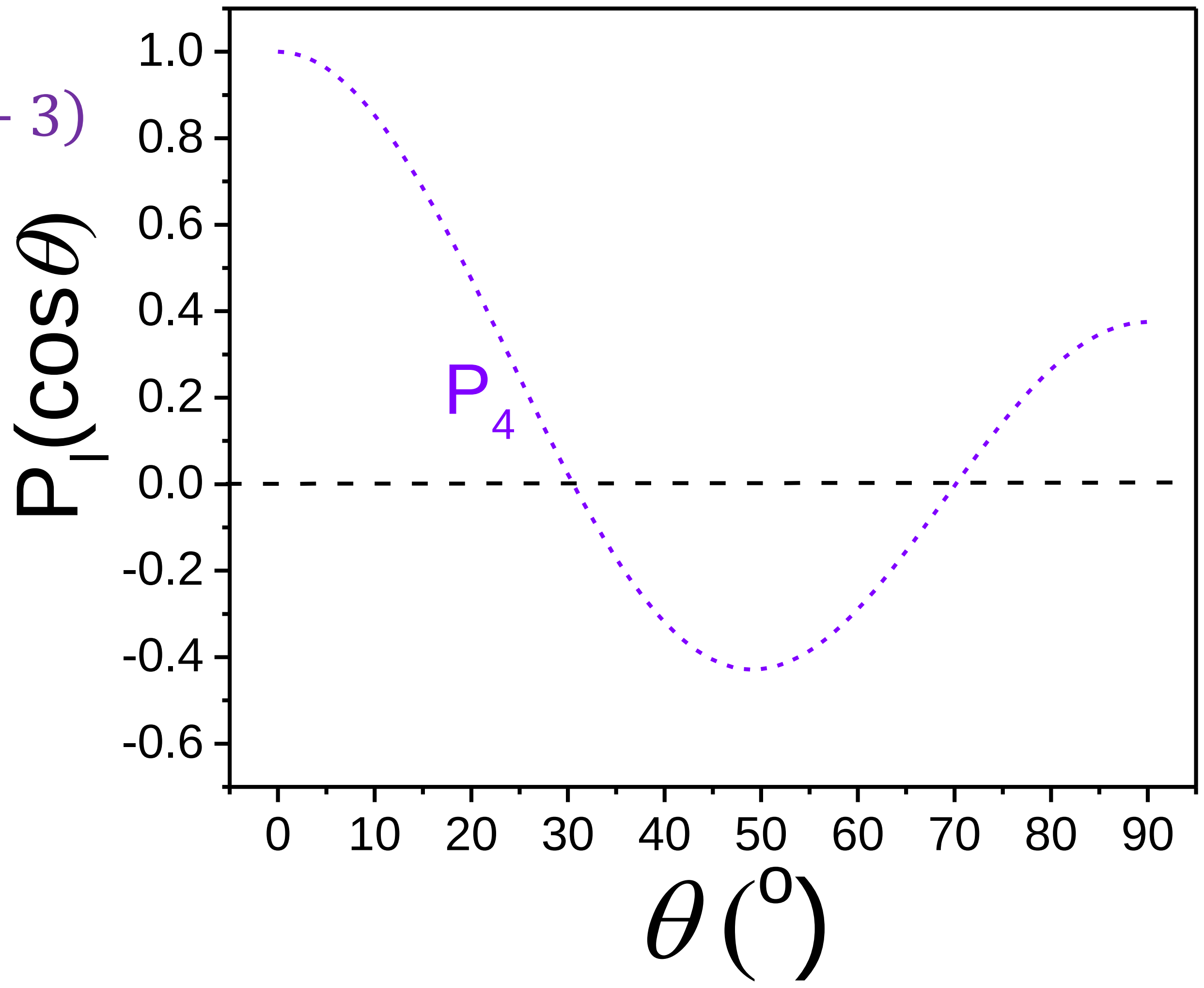
$$P_2(cos\theta) = \frac{1}{2}(3cos^2\theta - 1)$$



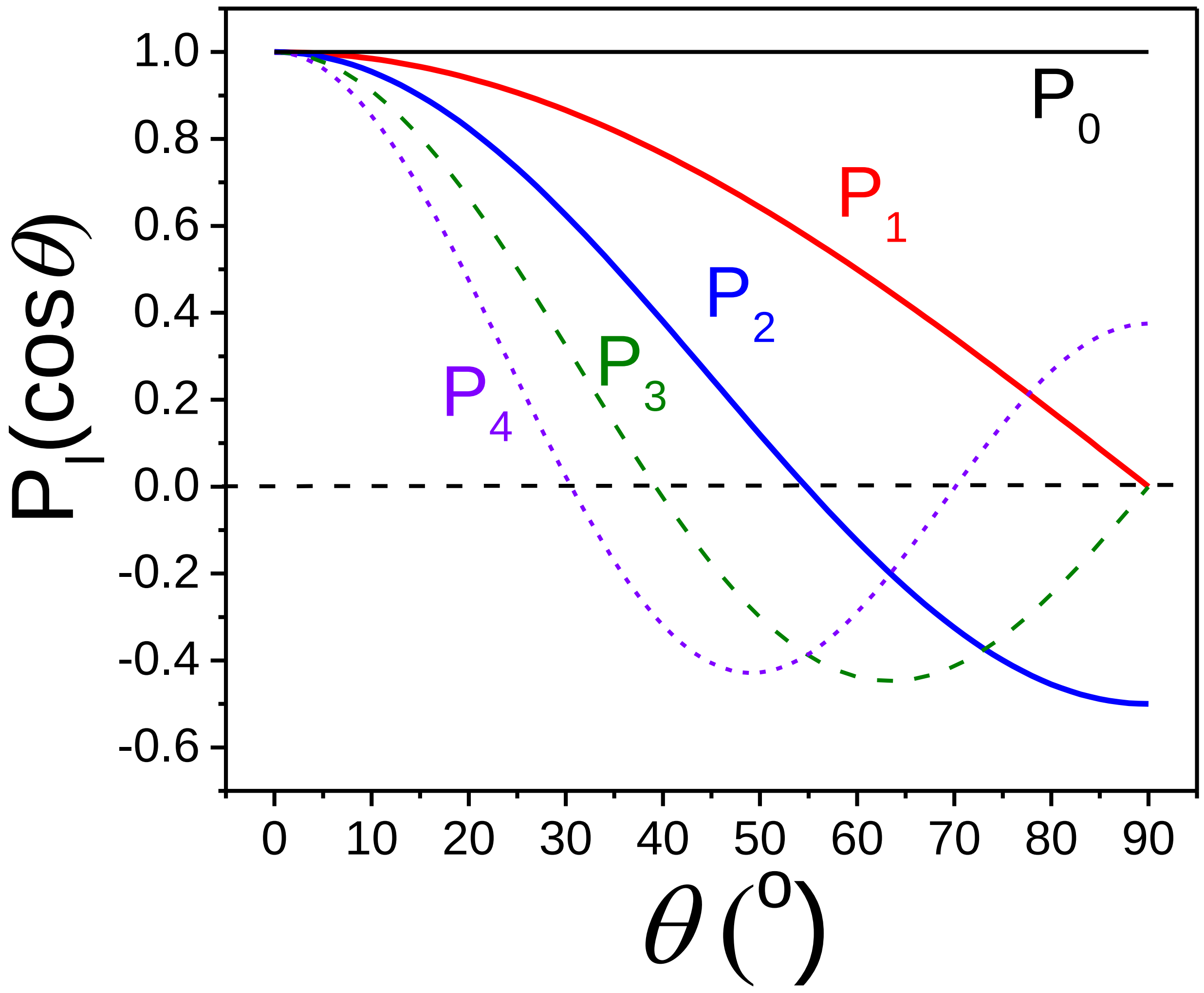
$$P_3(cos\theta) = \frac{1}{2}(5cos^3\theta - 3cos\theta)$$



$$P_4(cos\theta) = \frac{1}{8}(35cos^4\theta - 30cos^2\theta + 3)$$



Εύρεση προσανατολιστικής τάξης:
Πολυώνυμα Legendre

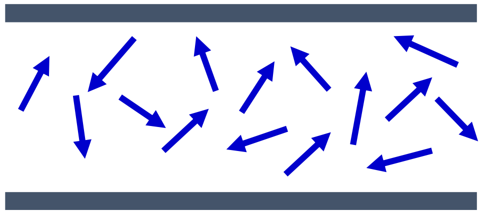


- Διάδοση E&M κυμάτων
- Εξίσωση Schrödinger (άτομο του Υδρογόνου - σφαιρικές αρμονικές)
- Ηλεκτρισμός – ηλεκτροστατική
- Αγωγή θερμότητας
- Υγροί Κρύσταλλοι

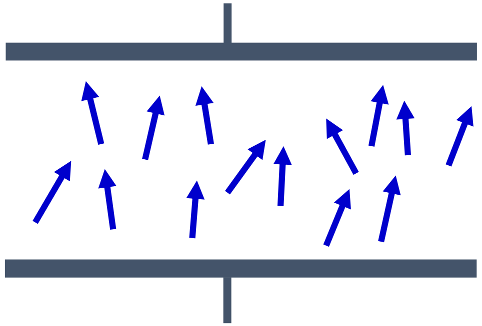
- Διάδοση E&M κυμάτων
- Εξίσωση Schrödinger (άτομο του Υδρογόνου - σφαιρικές αρμονικές)
- Ηλεκτρισμός – ηλεκτροστατική
- Αγωγή θερμότητας
- Υγροί Κρύσταλλοι

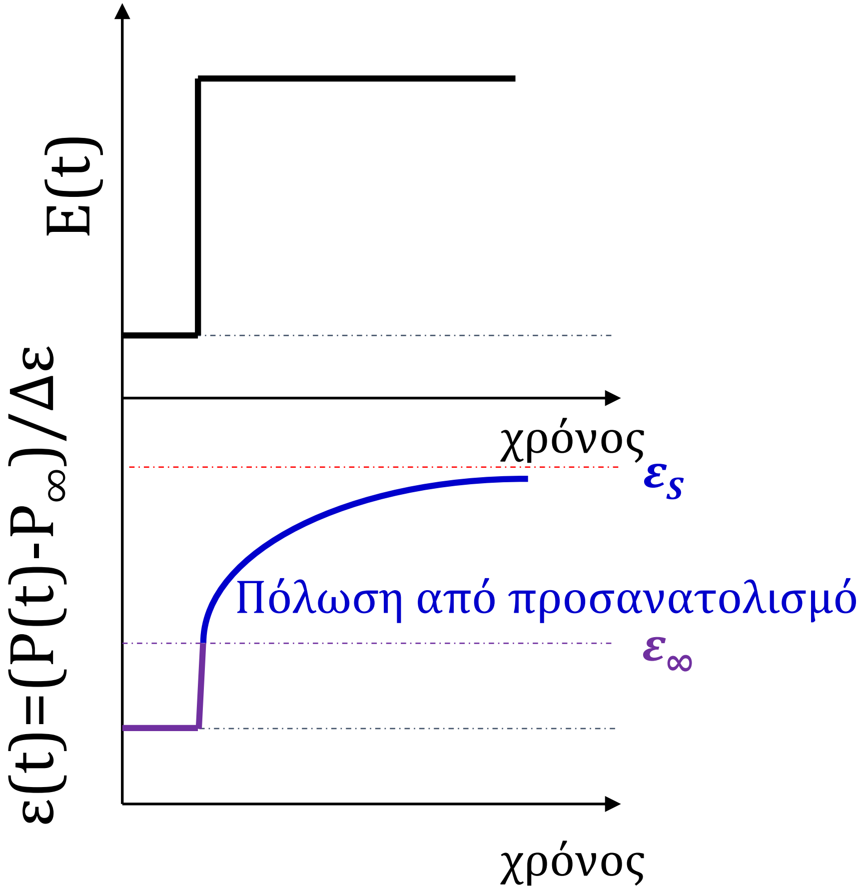
Απόκριση σε στατικό ηλεκτρικό πεδίο

Απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου <μ>=0



Παρουσία ηλεκτρικού πεδίου : <μ>#0





Απόκριση σε στατικό ηλεκτρικό πεδίο

Debye: απόκριση μορίων με την ίδια διπολική ροπή παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου

P. Debye

Η μέση τιμή της διπολικής ροπής είναι αποτέλεσμα της ισορροπίας:

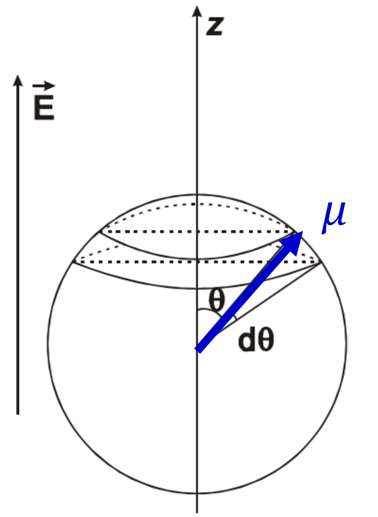
- Θερμικής ενέργειας: $U_\theta = k_B T$
- Ηλεκτροστατική ενέργεια: $W_{\eta\lambda} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{E}$

Η μέση διπολική ροπή (στατιστική Boltzmann): $< \mu > = \dfrac{\int \mu \, exp\left(\frac{\mu \cdot E}{k_B T}\right) d\Omega}{\int exp\left(\frac{\mu \cdot E}{k_B T}\right) d\Omega}$

Πιθανότητα το άνυσμα της διπολικής ροπής να έχει προσανατολισμό μεταξύ Ω και Ω+dΩ

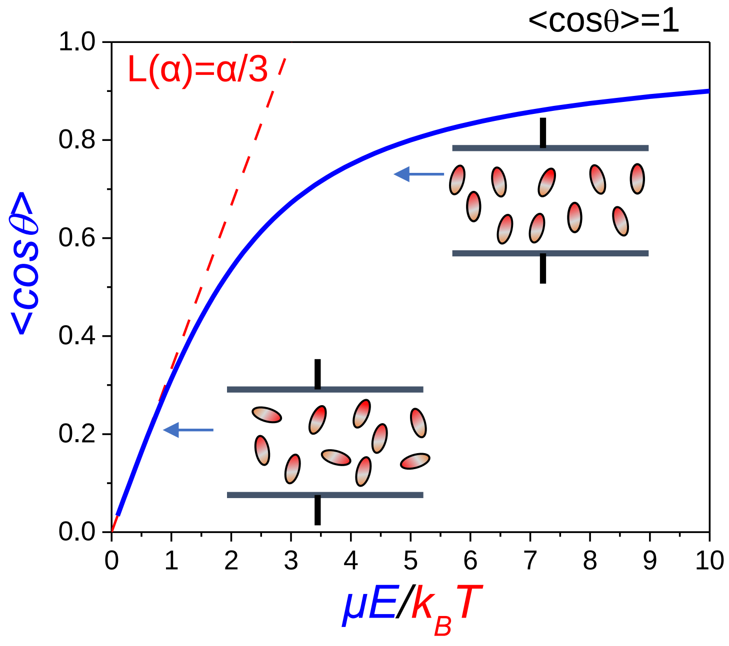
Απόκριση σε στατικό ηλεκτρικό πεδίο

Μόνο η συνιστώσα της διπολικής ροπής παράλληλα στη διεύθυνση του εξωτερικού ηλ. πεδίου συνεισφέρει στην πόλωση:



$$W_{\eta\lambda} = -\mu \mathrm{E}\cos\theta \qquad <\mu> = \frac{\int_0^{\pi} \mu\cos\theta\, exp\left(\frac{\mu \mathrm{E}\cos\theta}{k_B T}\right) d\Omega}{\int_0^{\pi} exp\left(\frac{\mu \mathrm{E}\cos\theta}{k_B T}\right) d\Omega}$$

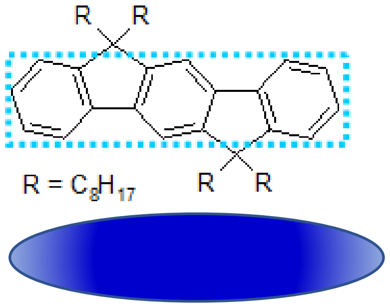
$$<\mu> = \mu <\cos\theta>$$

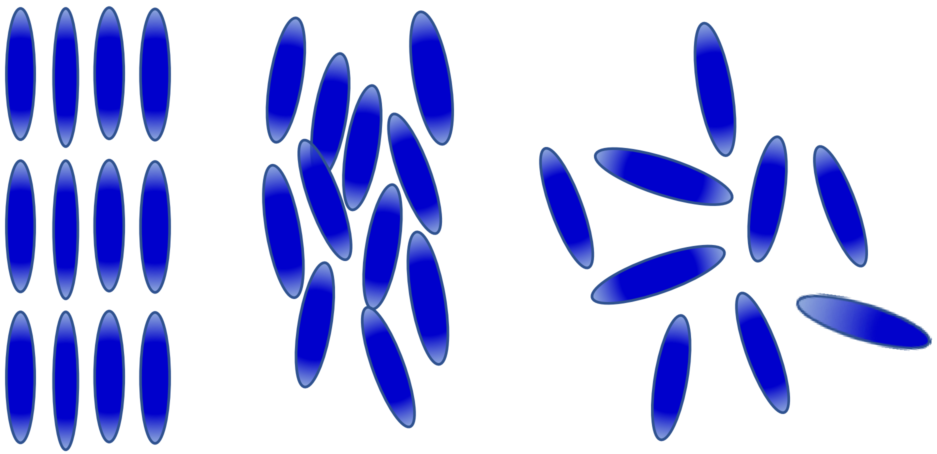


Συνάρτηση Langevin

- Διάδοση E&M κυμάτων
- Εξίσωση Schrödinger (άτομο του Υδρογόνου - σφαιρικές αρμονικές)
- Ηλεκτρισμός – ηλεκτροστατική
- Αγωγή θερμότητας
- Υγροί Κρύσταλλοι

Υγροί Κρύσταλλοι

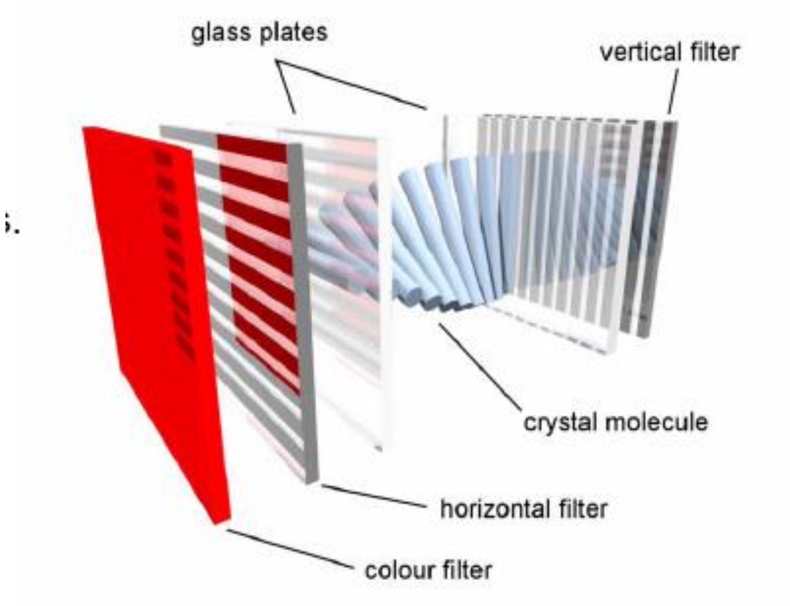


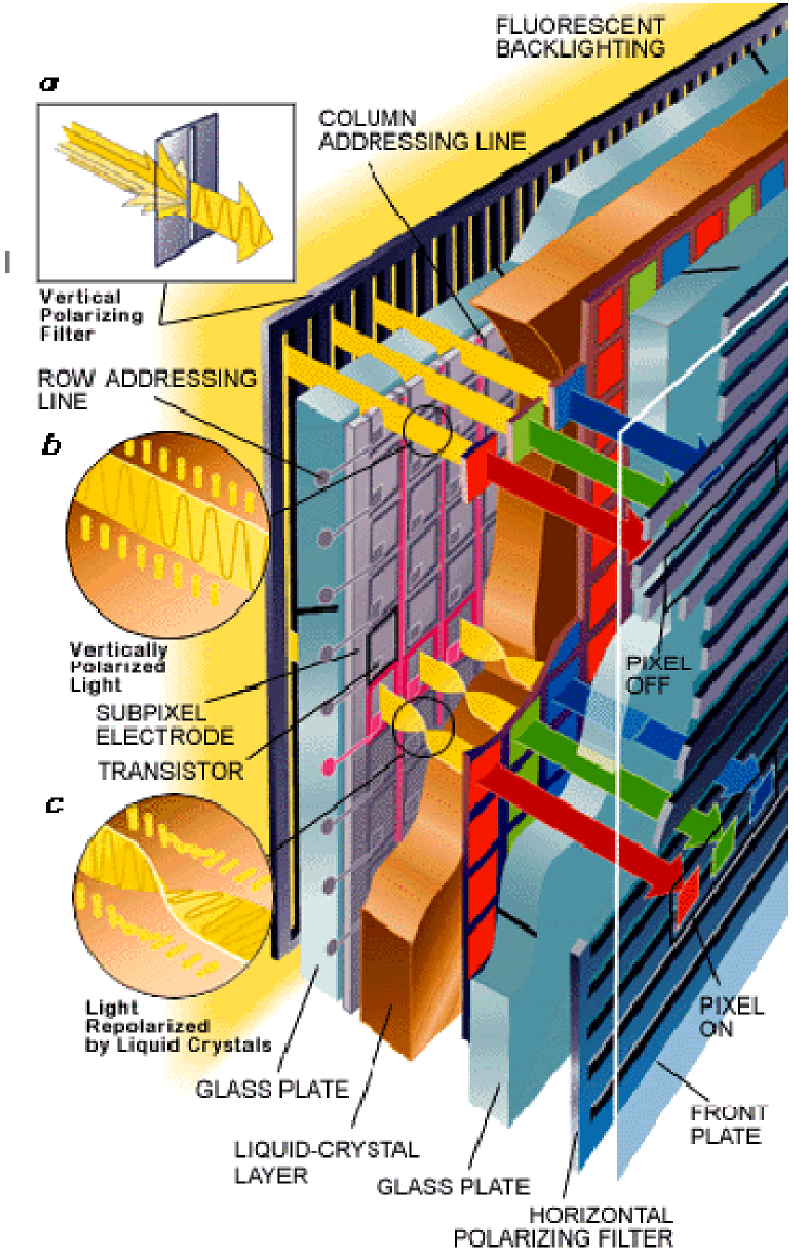


Κρύσταλλος ΥΚ Υγρό

Τάξη	Κρύσταλλος*	Υγρός Κρύσταλλος	Υγρό
Προσανατολιστική τάξη	++	+	-
Τάξη από μετατόπιση	++	+	-

Οθόνες ΥΚ
LCD

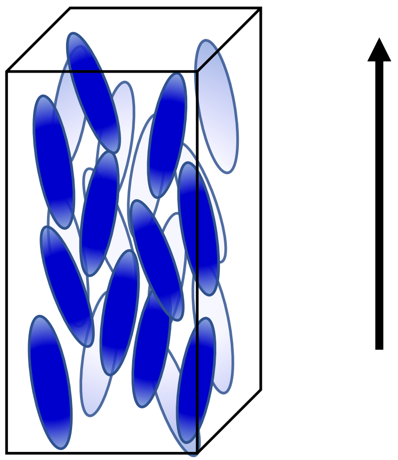




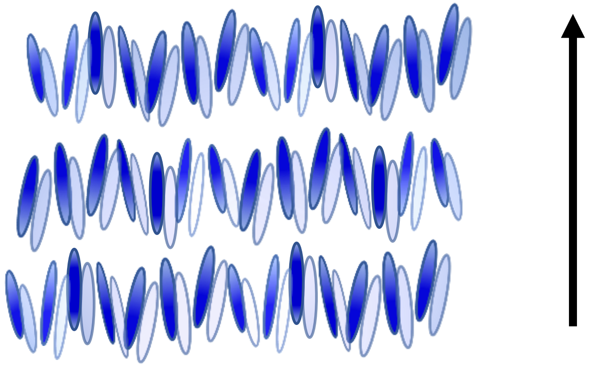
Αρχή λειτουργίας:
χρήση νηματικών στρέψης
<u>και</u> ηλεκτρικού πεδίου (αποσυστροφή ΥΚ)

Φάσεις ΥΚ

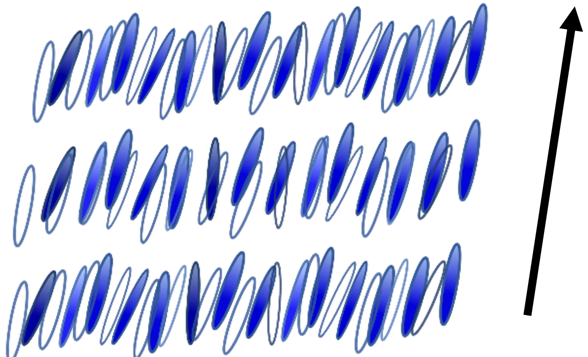
Νηματική



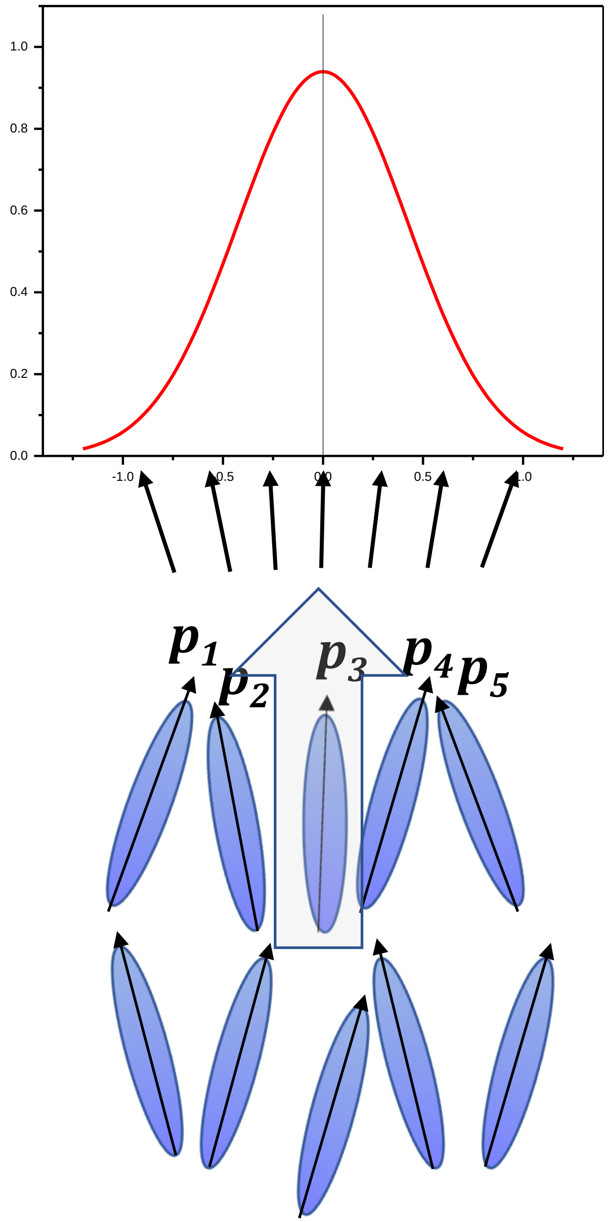
Σμηκτική Α

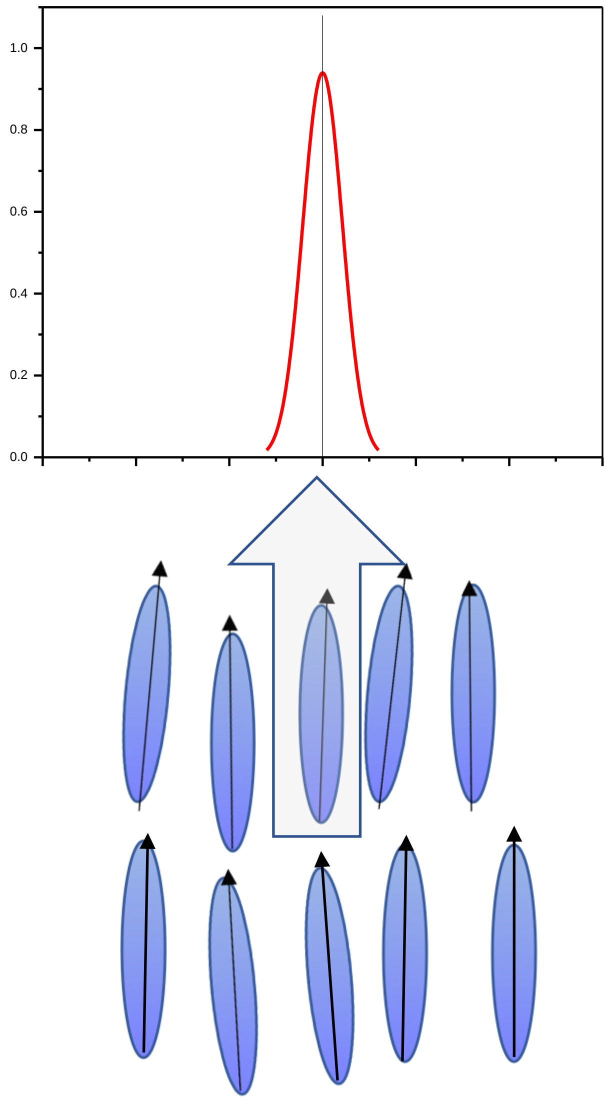


Σμηκτική C



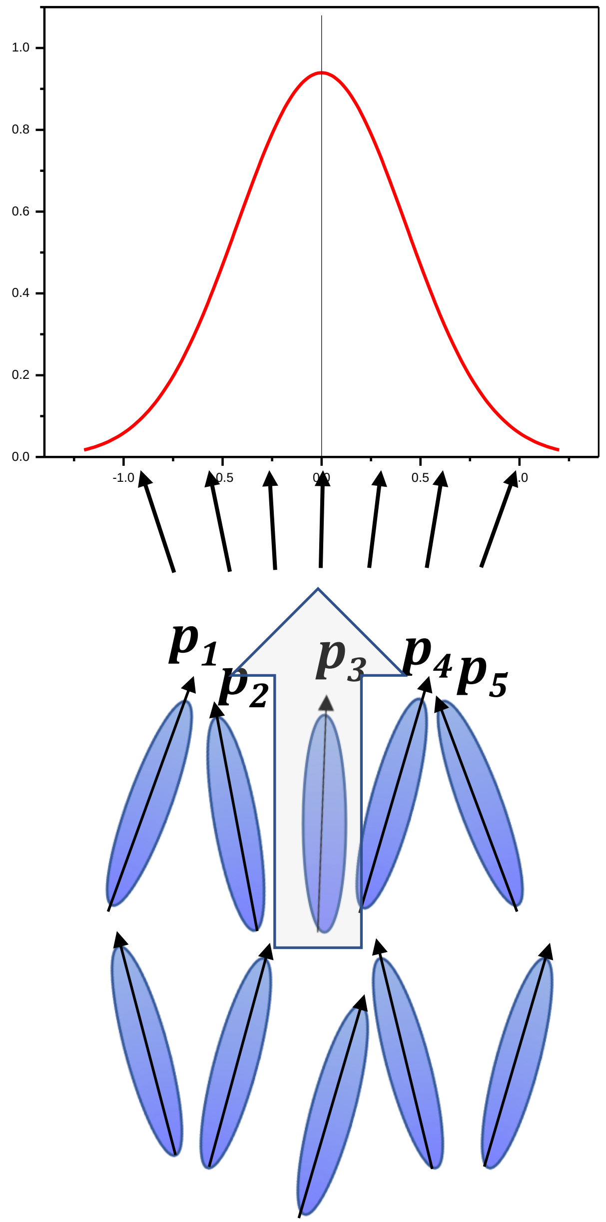
Πόσο προσανατολισμένοι είναι οι ΥΚ;
Βαθμός προσανατολιστικής τάξης





Πόσο προσανατολισμένοι είναι οι ΥΚ;

Βαθμός προσανατολιστικής τάξης



- **Βαθμωτό μέγεθος**
- Περιγράφει το βαθμό της προσανατολιστικής τάξης
- Με τιμές που μεταβάλλονται **συνεχώς** από **0 έως 1**

$$S = \frac{1}{2}\left(3\langle(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{p_i})^2\rangle - 1\right)$$

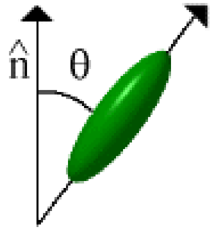
$\boldsymbol{n}$ μέση διεύθυνση

$\boldsymbol{p_i}$ διεύθυνση ενός μορίου

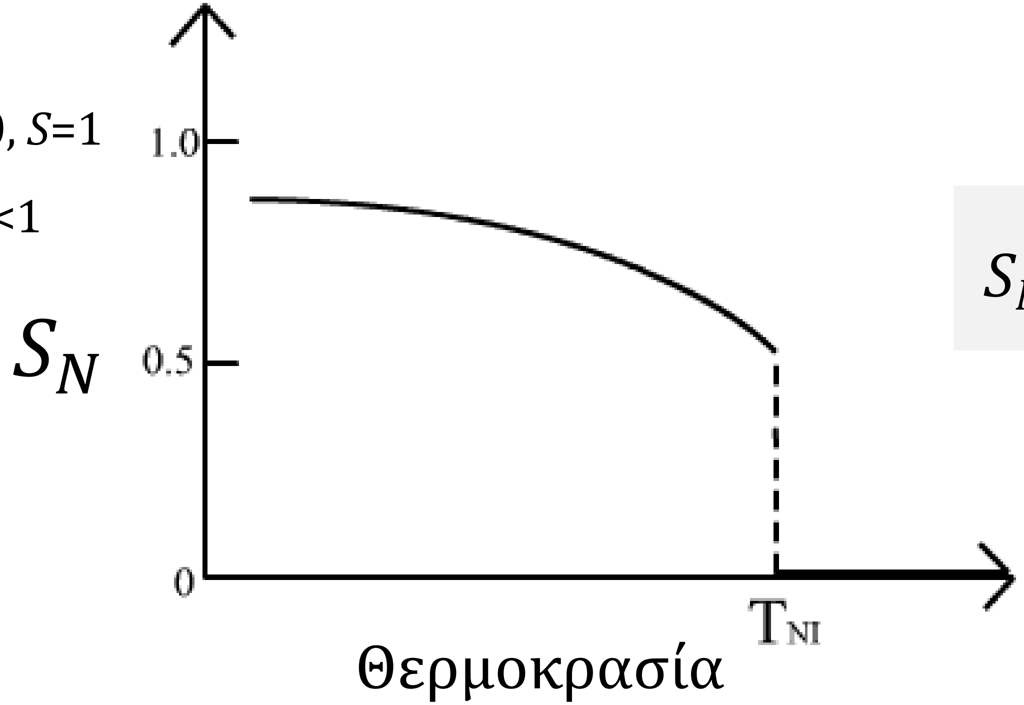
$$S_N = \frac{1}{2}\left(3\langle cos^2\theta\rangle - 1\right)$$

Παράμετρος προσανατολιστικής τάξης: Νηματικοί Κρύσταλλοι

προεξάρχουσα διεύθυνση (n)



- Κρυσταλλική φάση: θ=0, S=1
- Νηματική φάση: θ> 0, S<1
- Ισοτροπική φάση: S=0



$$S_N = \frac{1}{2}\left(3\langle cos^2\theta\rangle - 1\right)$$

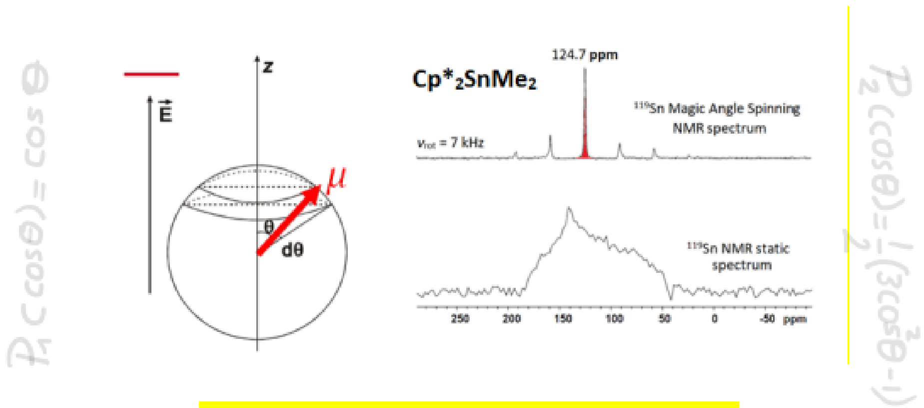
Σχολή Θετικών Επιστημών

Διατμηματικό/διεπιστημονικό σεμινάριο*

"Τα πολυώνυμα Legendre και η χρήση τους στη Φυσική και τη Χημεία"

Εισηγητές:

Αν. Καθ. Ιωάννης Πουρναράς (Μαθηματικό)
Καθ. Γεώργιος Φλούδας (Φυσικό)
Καθ. Αχιλλέας Γαρούφης (Χημικό)



Τρίτη 29 Μαρτίου, ώρα 15:00-16:00
Αίθουσα: Αμφ. 4 (τμ. Φυσικής)

*Το σεμινάριο απευθύνεται σε 3/4 ετείς φοιτητές/τριες και μεταπτυχιακούς φοιτητές/τριες των τμημάτων Μαθηματικών, Φυσικής, Χημείας. (Δεν θα δοθεί πιστοποιητικό παρακολούθησης).

Εφαρμογή των πολυωνύμων Legendre στο MAS NMR

- Τι είναι «μαγνητικός» πυρήνας
- Τι είναι ο «συντονισμός του μαγνητικού πυρήνα»-NMR
- Από το NMR διαλύματος στο NMR στερεού
- Οι ανισότροπες αλληλεπιδράσεις στο στερεό και πως επιλύονται
- Παραδείγματα-εφαρμογές.

Καθ. Αχιλλέας Γαρούφης, Τμήμα Χημείας.

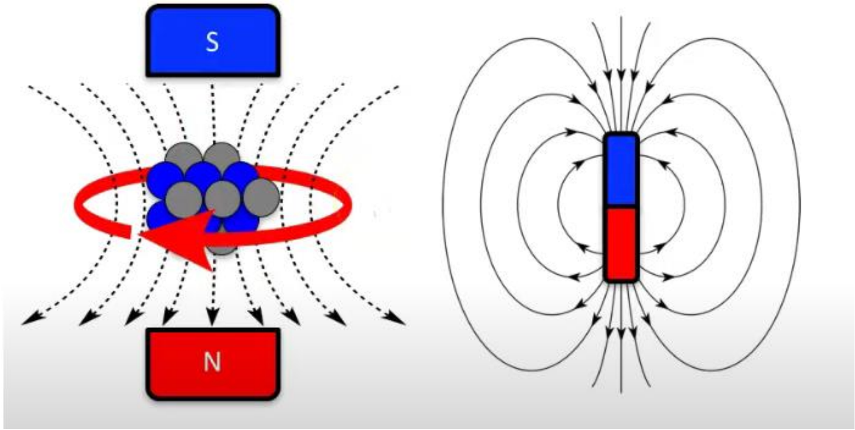
Από το spin στον «μαγνητικό» πυρήνα

Το spin (*I*) είναι μια ιδιότητα της ύλης που φορείς του είναι τα νουκλεόνια και εκφράζεται συνολικά ως ιδιότητα και για τον πυρήνα του ατόμου.

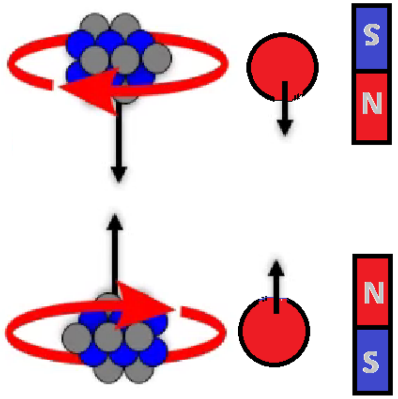
- Πυρήνες με περιττό μαζικό αριθμό έχουν spin ημιακέραια πολλαπλάσια. Π.χ. $I = ½$ (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P)
- Πυρήνες που αποτελούνται από περιττούς αριθμούς πρωτονίων και νετρονίων έχουν ακέραιο spin. Π.χ. $I = 1$ (^{2}H, ^{14}N).
- Πυρήνες που αποτελούνται από ζυγούς αριθμούς πρωτονίων και νετρονίων έχουν μηδενικό spin ($I = 0$). Π.χ. ^{12}C και ^{16}O.

ΜΟΝΟΝ ΠΥΡΗΝΕΣ <u>ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ SPIN</u> είναι NMR-active

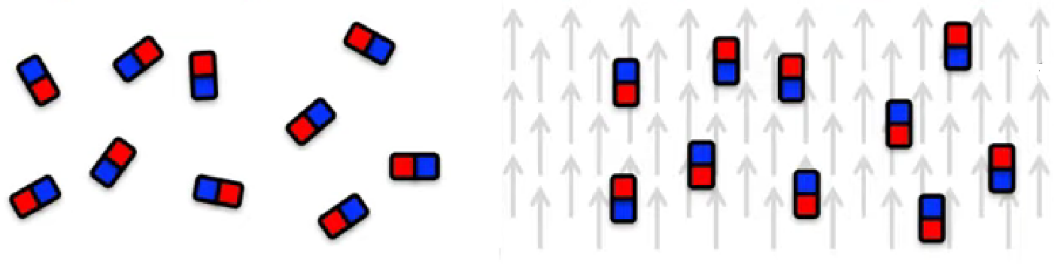
Το μηχανικό ανάλογο του spin θα μπορούσε να προσομοιάζει με την **ιδιοπεριστροφή** και κάθε κινούμενο φορτισμένο σωματίδιο δημιουργεί μαγνητικό πεδίο όπως ο πυρήνας του ατόμου.



Οι καταστάσεις του spin είναι $2I + 1$ και για spin ½ είναι 2

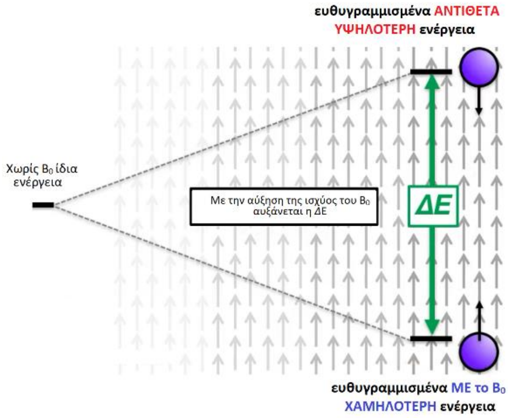


Οι μικροσκοπικοί αυτοί ραβδόμορφοι μαγνήτες έχουν τυχαίο προσανατολισμό εκτός μαγνητικού πεδίου αλλά προσανατολίζονται σε ομογενές ισχυρό εξωτερικό B_0

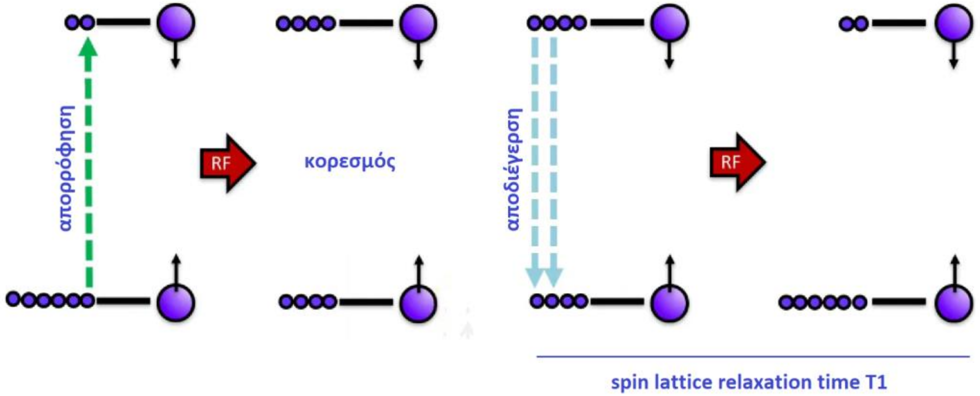


Ο «μαγνητικός» πυρήνας σε ομογενές μαγνητικό πεδίο

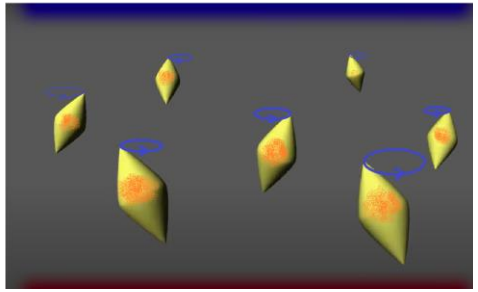
- Σε μαγνητικό πεδίο ο εκφυλισμός των ενεργειών των καταστάσεων spin αίρεται.
- Ευθυγράμμιση του spin με τη φορά του μαγνητικού πεδίου = χαμηλότερη ενέργεια ενώ αντίθετα με τη φορά του μαγνητικού πεδίου = υψηλότερη ενέργεια.
- Το ΔΕ αυξάνεται με το B_0



Οι πληθυσμοί των καταστάσεων spin δεν είναι ίσοι!

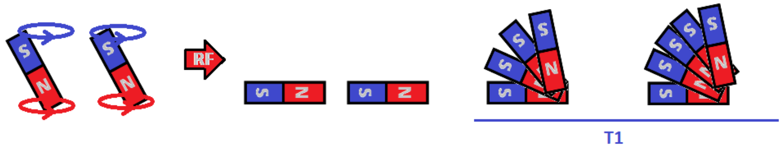


Οι πυρήνες περιστρέφονται ως «σβούρα» με τη συχνότητα Larmor ν_0 μοναδική για κάθε ένα ισότοπο.

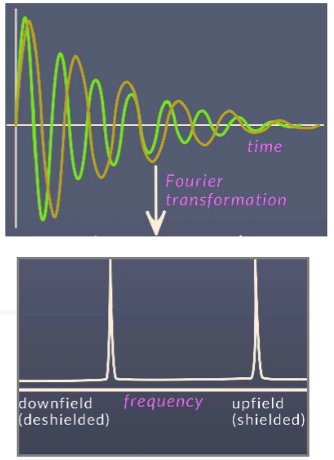


$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Δύο πυρήνες H (I = ½) με διαφορετική ηλεκτρονιακή πυκνότητα γύρω τους $CHCl_2COOH$

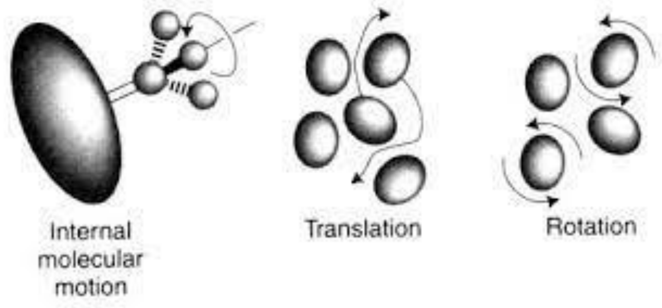


$CHCl_2COOH$

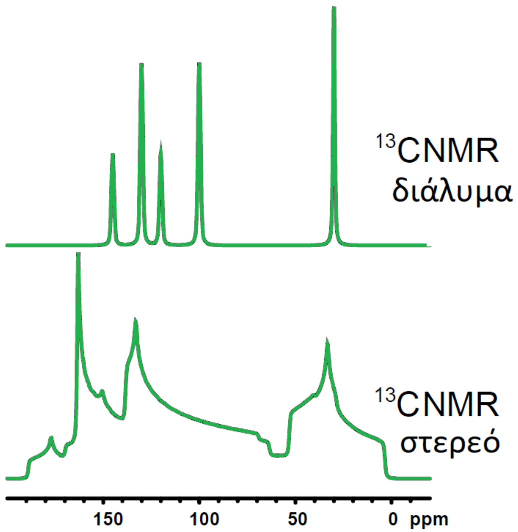


Από το NMR διαλύματος στο NMR στερεού

Σε διάλυμα οι κινήσεις των μορίων είναι γρήγορες στην κλίμακα χρόνου NMR . Τα σήματα είναι διαλεπτισμένα λόγω του μέσου όρου των ανισότροπων αλληλεπιδράσεων.



Αντίθετα, τα φάσματα NMR στερεού είναι διαπλατισμένα, λόγω της επίδρασης ανισότροπων, εξαρτώμενων από τον προσανατολισμό αλληλεπιδράσεων.

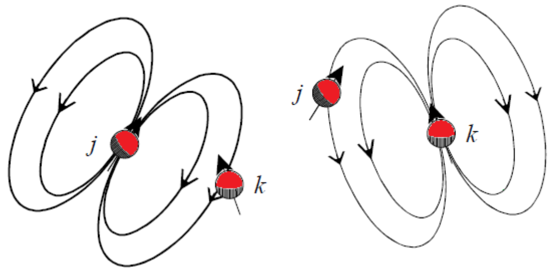


Τρία είναι κυρίως τα είδη των ανιστρόπων αλληλεπιδράσεων που εξαρτώνται από τον προσανατολισμό του στερεού.

Η ανισοτροπία που προκύπτει από **διπολικές αλληλεπιδράσεις**, από **την προάσπιση** (σ) του πυρήνα και από **την τετραπολικότητα.**

Στο NMR διαλύματος, οι αλληλεπιδράσεις αυτές χάνονται λόγω της ταχείας κίνησης των μορίων.

- **Η διπολική αλληλεπίδραση προκύπτει από την αλληλεπίδραση του *spin* ενός πυρήνα με το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από το *spin* άλλου πυρήνα και αντίστροφα.**



$$R_{jk} = \frac{\mu_0 \gamma_j \gamma_k \hbar}{4\pi <r^3_{jk}>}$$

^{1}H ^{1}H
r = 10Å
R = 120 KHz

Το πρόβλημα των ανισότροπων αλληλεπιδράσεων

1. Διπολική αλληλεπίδραση

Η Χαμιλτονιανή του *spin* μπορεί να επεκταθεί ώστε να έχει **και χωρικά εξαρτώμενους** όρους ως:

$$\hat{H}_{(jk)} = \frac{\mu_0 \gamma_j \gamma_k \hbar}{4\pi <r^3_{jk}>} (\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F})$$

$$A = R_{jk} \, \underline{(1\text{-}3\cos^2\vartheta)} I_{jz} I_{kz}$$

$$B = \frac{R_{jk}}{4} \underline{(1\text{-}3\cos^2\vartheta\,)} (I_{j+} I_{k-} + I_{j-} I_{k+})$$

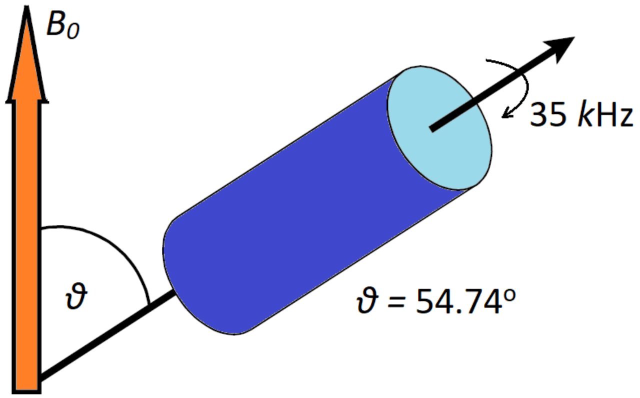
C
D
E
F

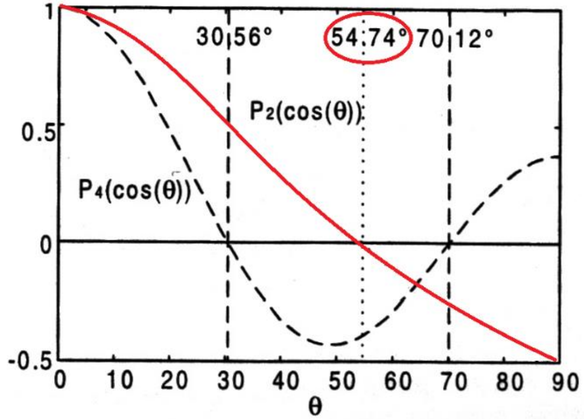
Μόνον ο όρος A έχει μια πραγματική συνεισφορά για ζεύγη **ετεροπυρηνικών *spin*** ενώ οι A και B έχουν συνεισφορές για ζεύγη **ομοπυρηνικών *spin*.**

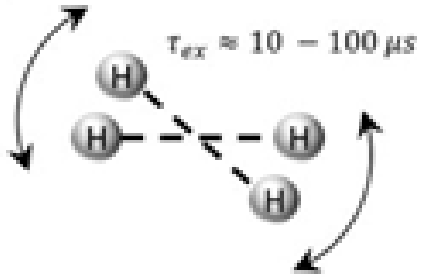
Σε ένα δείγμα σκόνης στερεού, κάθε spin είναι συζευγμένο με άλλο spin και οι διπολικές συζεύξεις διευρύνουν τα σήματα, ενώ στο διάλυμα τα μόρια αναπροσανατολίζονται γρήγορα και οι πυρήνες αισθάνονται τον μέσο όρο του χωρικού τμήματος της διπολικής αλληλεπίδρασης $<3\cos^2\theta - 1>$ σε όλους τους προσανατολισμούς.

Η περιστροφή του δείγματος γύρω από τον εαυτό του παρέχει μια τεχνητή κίνηση τοποθετώντας τον άξονα περιστροφής του δείγματος στη μαγική γωνία των 54,74° ως προς το B_0 οπότε ο όρος $3\cos^2\theta - 1$ γίνεται 0 όταν θ = 54,74° .

Ο ρυθμός περιστροφής πρέπει να είναι μερικές δεκάδες kHz ίσος ή μεγαλύτερος με το χρόνο της αλληλεπίδρασης για να φέρνει τον μέσο όρο της, στο μηδέν.



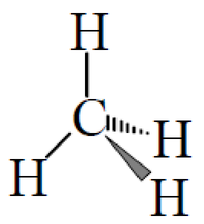


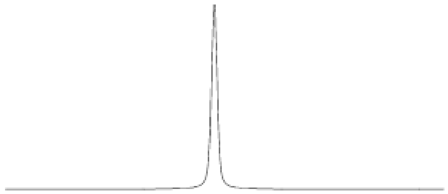


Σημειωτέο ότι και οι αλληλεπιδράσεις της προάσπισης του πυρήνα έχουν τον όρο $<3\cos^2\theta - 1>$

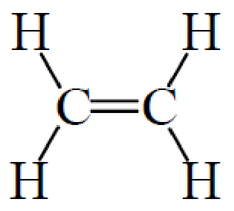
2. Η σταθερά προάσπισης και η ανισότροπη χημική μετατόπιση

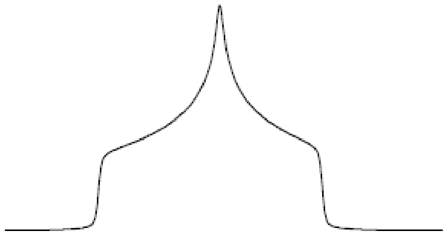
Η **χημική μετατόπιση** εξαρτάται από τον προσανατολισμό ενός μορίου καθώς τα μοριακά τροχιακά και η συμμετρία του υπαγορεύουν το μέγεθος των συντελεστών προάσπισης (σ).



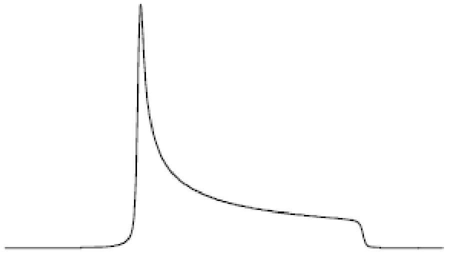


Σφαιρική συμμετρία.
Το σ είναι παρόμοιο σε όλες τις διευθύνσεις





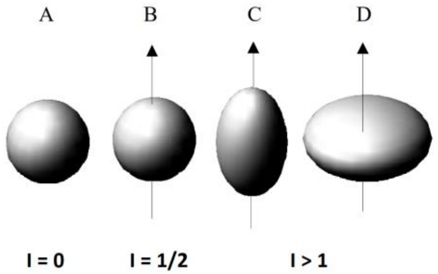
Μη αξονική συμμετρία.
Το σ είναι διαφορετικό και στις τρείς διευθύνσεις.



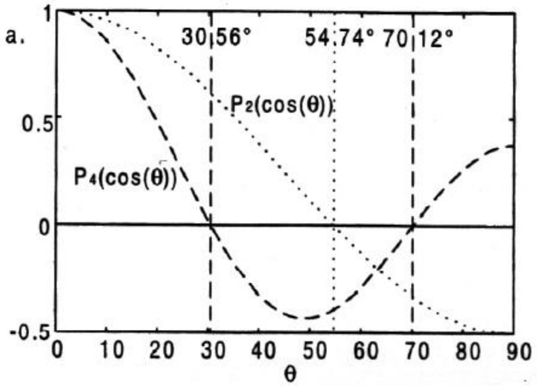
Αξονική συμμετρία.
Το σ γίνεται μέγιστο όταν το μόριο είναι παράλληλο στο Βο και ελάχιστο όταν είναι κάθετο

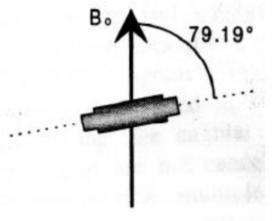
3. Οι τετραπολικές αλληλεπιδράσεις

Οι **τετραπολικοί** πυρήνες έχουν **spin > 1/2** και ασύμμετρη κατανομή των νουκλεονίων που οδηγεί σε μια **μη σφαιρική** κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου.

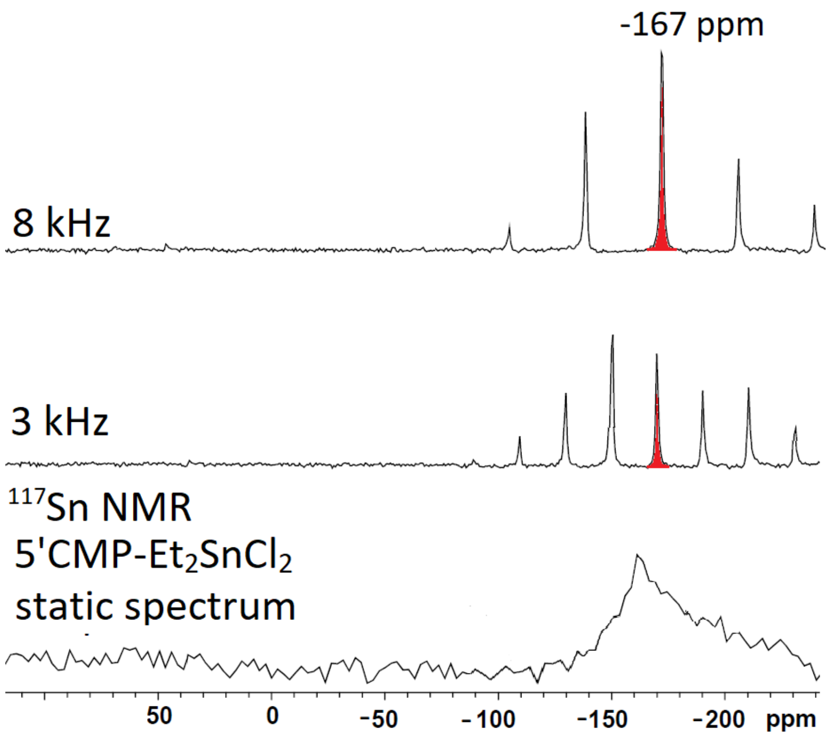


Οι τετραπολικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να γραφούν ως το **άθροισμα αλληλεπιδράσεων πρώτης και δεύτερης τάξης**. Η πρώτης τάξης δεν έχουν σημαντική επίδραση στο κεντρικό σήμα NMR ενώ οι δεύτερης τάξης μηδενίζονται στις ρίζες του P4





Παράδειγμα ^{117}Sn MAS NMR



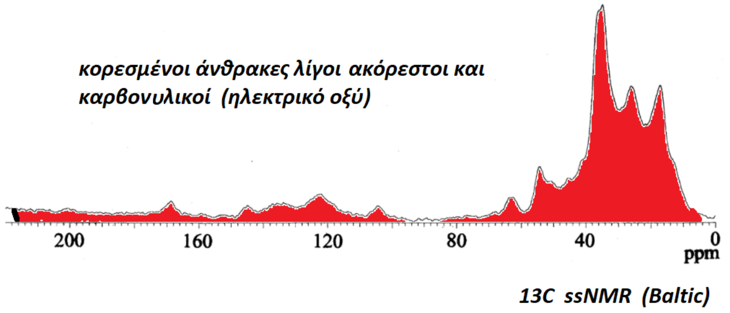
A. Garoufis et al. Eur. J. Inorg. Chem. 2000, 513-522

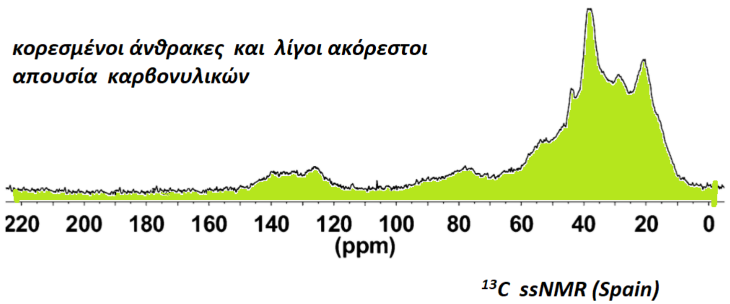
Τρόποι για να ελαχιστοποιηθούν οι ανισότροπες αλληλεπιδράσεις και να αυξηθεί ο λόγος S/N :

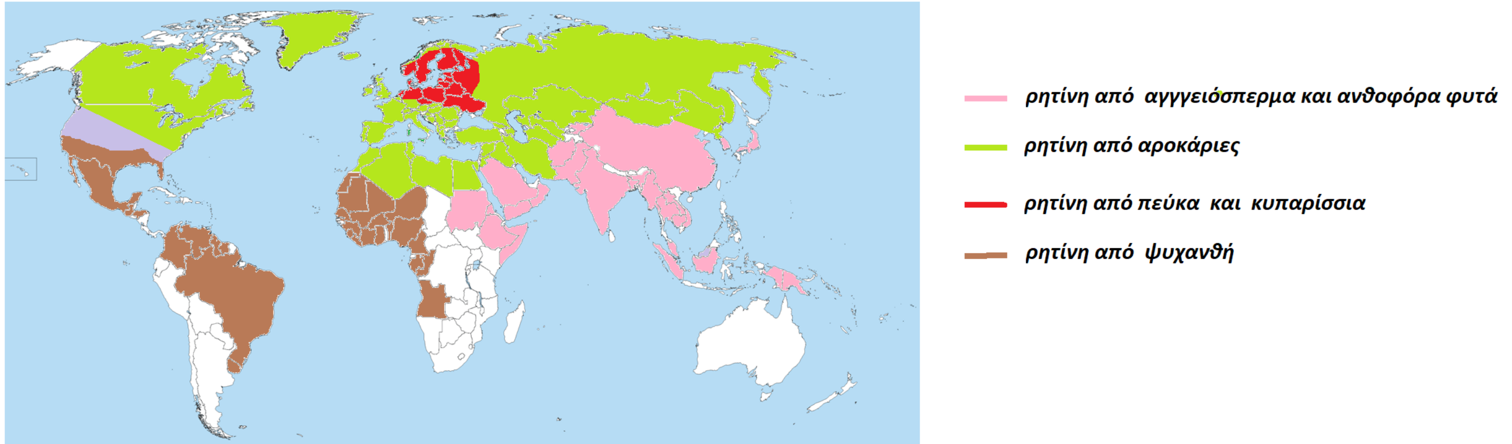
- Περιστροφή στη μαγική γωνία
- Αραίωση
- Ακολουθίες πολλαπλών παλμών
- Cross Polarization.

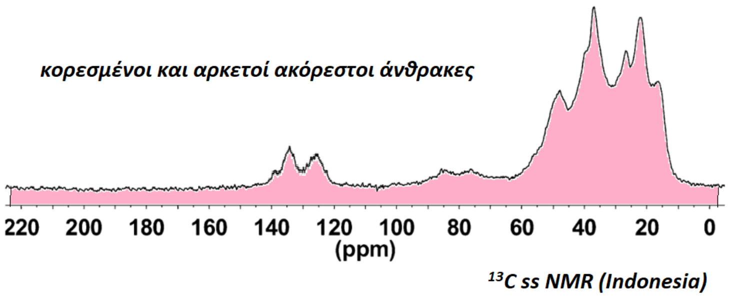
Το NMR στερεάς κατάστασης βρίσκει εφαρμογή σε:

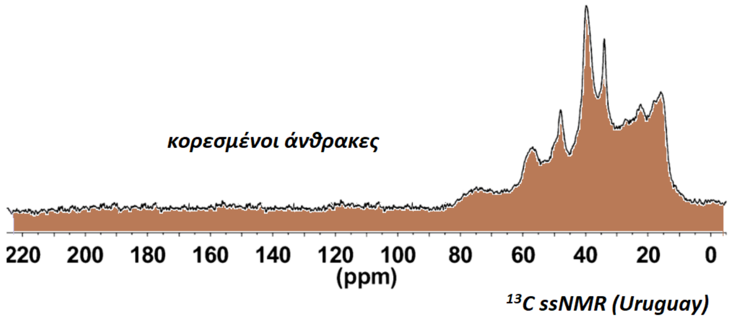
Οργανικές και ανόργανες ενώσεις, ζεόλιθους, μεσοπορώδη και μικροπορώδη στερεά, αργιλοπυριτικά/φωσφορικά ορυκτά, βιολογικά μόρια, τσιμέντα, γυαλιά, προϊόντα διατροφής, ξύλο, κεραμικά, οστά. ημιαγωγούς, μέταλλα και κράματα, αρχαιολογικά δείγματα, πολυμερή, ρητίνες.







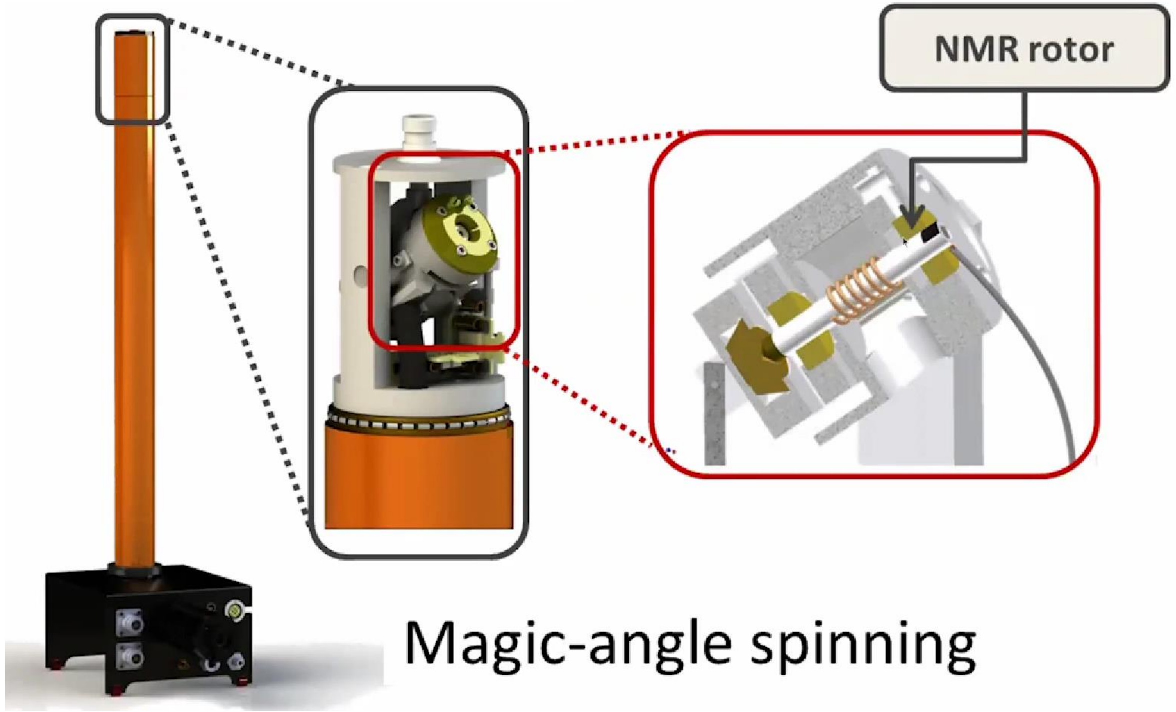




ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΤΗΝ ΚΟΣΜΗΤΕΙΑ ΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΚΛΗΣΗ

&

ΟΛΟΥΣ ΕΣΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΠΟΜΟΝΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ!



Magic-angle spinning