

BÖLÜM 20

KÜRESEL HARMONİKLER

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta_l^{|m|}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \left[\left(\frac{2l+1}{4\pi} \right) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm l$$

Y_l^m değerleri, rijit rotor probleminde $\hat{H}\psi = E\psi$ için özfonksiyonlardır.

$$Y_0^0 = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} \quad Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (3\cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta \quad Y_2^{\pm 1} = \left(\frac{15}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_1^{-1} = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta e^{i\phi} \quad Y_2^{\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_1^1 = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

Y_l^m değerleri ortonormaldir:

$$\iint Y_l^{m'}(\theta, \phi) Y_l^m(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

$$\text{Krönecker delta } \delta_{ll'} = \begin{cases} 1 & l = l' \text{ ise} \\ 0 & l \neq l' \text{ ise} \end{cases} \quad \delta_{mm'} = \begin{cases} 1 & m = m' \text{ ise} \\ 0 & m \neq m' \text{ ise} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{normalizasyon} \\ \text{ortogonalite} \end{array}$$

Energiler : $(\hat{H}Y_l^m = E_{lm}Y_l^m)$ nin özdeğerleri

Moleküler dönme kuantum sayısı için alışlagelmiş $l \rightarrow J$ kullanılır.

$$\beta = \frac{2IE}{\hbar^2} = l(l+1) \equiv J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

olduğunu hatırlayalım.

$$\begin{array}{l}
 E \quad \quad \quad \therefore \quad \boxed{E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)} \\
 J = 3 \text{ ————— } E_3 = \frac{6\hbar^2}{I} \quad Y_3^0, Y_3^{\pm 1}, Y_3^{\pm 2}, Y_3^{\pm 3} \quad (7 \text{ kat dejenere olmuş}) \\
 \\
 J = 2 \text{ ————— } E_2 = \frac{3\hbar^2}{I} \quad Y_2^0, Y_2^{\pm 1}, Y_2^{\pm 2} \quad (5 \text{ kat dejenere olmuş}) \\
 \\
 J = 1 \text{ ————— } E_1 = \frac{\hbar^2}{I} \quad Y_1^0, Y_1^{\pm 1} \quad (2 \text{ kat dejenere olmuş}) \\
 J = 0 \text{ ————— } E_0 = 0 \quad Y_0^0 \quad (\text{dejenere olmamış})
 \end{array}$$

Her seviyenin dejenereliği

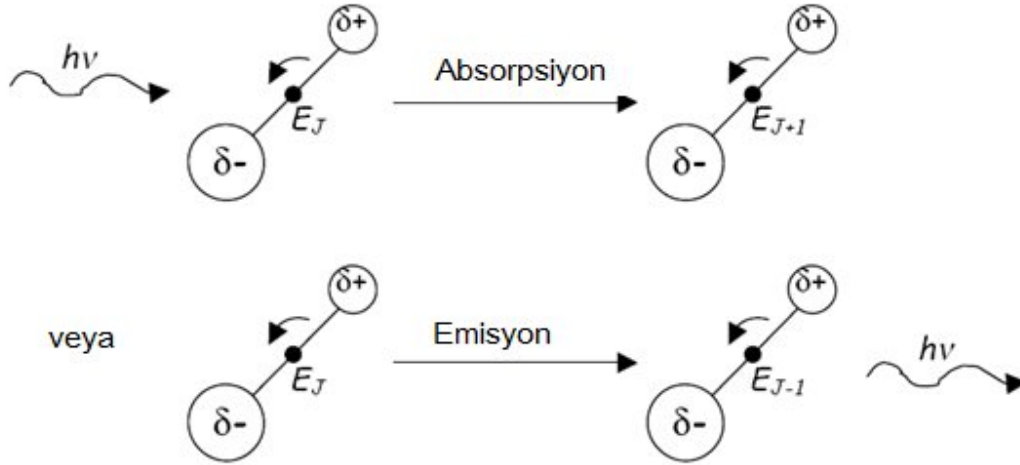
$$g_J = (2J + 1)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

$J \uparrow$ seviyeler arası fark \uparrow

$$E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{2I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{\hbar^2}{I} (J+1)$$

Dönme seviyeleri arasındaki geçişler, spektroskopi yani bir fotonun absorpsiyonu veya emisyonu yardımı ile gözlenebilir.



Moleküller, dönme geçişleri için kalıcı bir dipole ihtiyaç duyarlar. Osilasyon yapan elektriksel alan bir yük yakalar ve molekülü döndürür.

Geçiş gücü

$$I_{JJ'} \propto \left| \frac{d\mu}{dx} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{J'}^* (\xi \cdot U) \psi_J dx \right|^2$$

Işığın elektriksel alanı rotorun dipol momentini

Bu bizi, dönme geçişleri için seçimlilik kuralına götürür: $\Delta J = \pm 1$

Açısal momentumun kuantlaştığını hatırlayalım (\hbar birimi olarak).

Foton, açısal momentumun bir kuantumunu taşır.

Açısal momentumun korunumu $\Rightarrow \Delta J = \pm 1$

Molekülün açısal momentumu, bir fotonun absorpsiyonu veya emisyonuna bağlı olarak 1 kuantum kadar değişir.

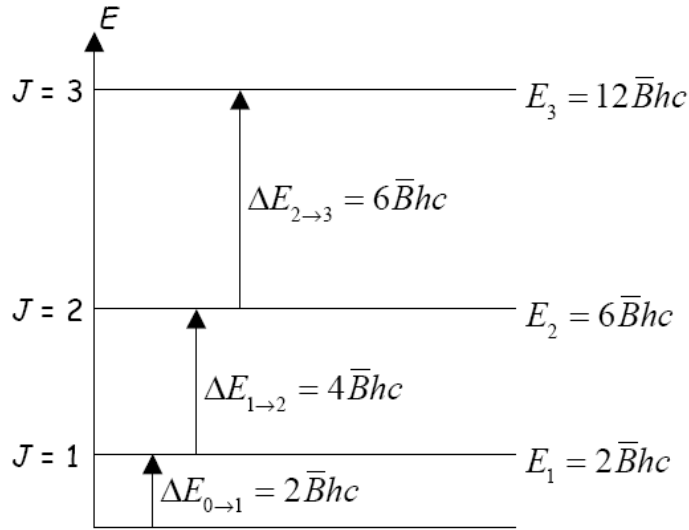
$$E_{\text{foton}}^{J \rightarrow J+1} = h\nu_{\text{foton}}^{J \rightarrow J+1} = \Delta E_{\text{dön}} = E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{I}(J+1) \quad \nu_{\text{foton}}^{J \rightarrow J+1} = \frac{h}{4\pi^2 I}(J+1)$$

$$B \equiv \frac{h}{8\pi^2 I} \quad \text{dönme sabiti (Hz) olarak}$$

ve

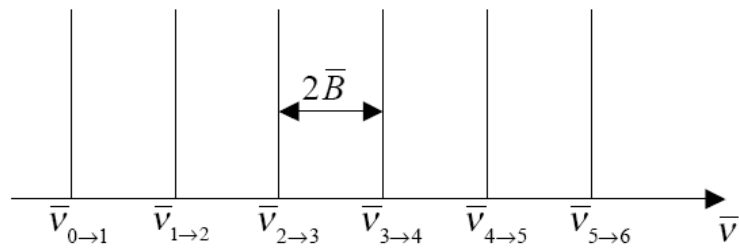
$$\bar{B} \equiv \frac{h}{8\pi^2 cI} \quad \text{dönme sabiti (cm}^{-1}\text{) olarak tanımlanır.}$$

$$\therefore \nu_{J \rightarrow J+1} \text{ (Hz)} = 2B(J+1) \quad \bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 2\bar{B}(J+1)$$



Bu diyagram, rijit rotor absorpsiyon spektrumu için eşit aralıklı çizgilere sahip bir artış sağlar.

$J=0$



Geçişler arası mesafe

$$2B \text{ (Hz) veya } 2\bar{B} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$\bar{\nu}_{J+1 \rightarrow J+2} - \bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2\bar{B}[(J+1)+1] - 2\bar{B}(J+1) = 2\bar{B}$$

Bu bilgi, iki atomlu bir molekülün mikroskopik yapısını, absorpsiyon spektrumundan doğrudan elde etmek için kullanılır!

Spektrumda çizgiler arasındaki mesafeden \bar{B} doğrudan okunur.

Bu değer, bağ uzunluğunu (r_0) tayin etmek için kullanılır!

$$2\bar{B} = \frac{h}{4\pi^2 c I} \quad I = \mu r_0^2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\therefore r_0 = \left[\frac{h}{8\pi^2 c \bar{B} \mu} \right]^{\frac{1}{2}} (\bar{B}, \text{ cm}^{-1}) \quad \text{veya} \quad r_0 = \left[\frac{h}{8\pi^2 B \mu} \right]^{\frac{1}{2}} (B, \text{ Hz})$$