Desarrollo multipolar

El potencial eléctrico creado por una distribución de carga $\rho(\mathbf{r})$ viene dado por la siguiente expresión:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3\mathbf{r}' \; \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

Demostrar que la expresión anterior se puede desarrollar de la siguiente forma:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q}{r} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}}{r^3} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{x_i x_j Q_{ij}}{2r^5} + \cdots$$

donde:

$$q = \int d^3\mathbf{r}' \; \rho(\mathbf{r}') \qquad \mathbf{p} = \int d^3\mathbf{r}' \; \mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}') \qquad Q_{ij} = \int d^3\mathbf{r}' \; \left(3x_i' x_j' - r'^2\delta_{ij}\right)\rho(\mathbf{r}') \quad \cdots$$

(Nota: desarrollar el término $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-1}$ en torno a $\mathbf{r}'=0$). Comprobar para los primeros tres términos que el desarrollo anterior se puede escribir de la forma:

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}q_{lm}\frac{Y_{lm}(\theta,\varphi)}{r^{l+1}}$$

donde:

$$q_{lm} = \int d^3\mathbf{r}' \; Y_l^{m*}(\theta',\varphi')r'^l\rho(\mathbf{r}')$$

En mecánica cuántica se define el operador momento multipolar eléctrico de orden l de la forma:

$$\hat{q}_{lm} = (-1)^m Y_l^{-m}(\hat{\theta},\hat{\varphi})\hat{r}^l$$

Calcular explícitamente los elementos de matriz de los momentos multipolares eléctricos para las funciones de onda hidrogenoides (dejando indicadas las integrales radiales).

Solución.- De acuerdo con el enunciado el potencial eléctrico creado por una distribución de carga $\rho(\mathbf{r})$ viene dada por:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3\mathbf{r}' \; \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

Vamos a desarrollar en serie el término $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-1}$ como sigue:

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-1} = \left(\mathbf{r}^2+\mathbf{r}'^2-2\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'\right)^{-1/2} = \frac{1}{r}\left(1+\underbrace{\frac{r'^2-2\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'}{r^2}}\right)^{-1/2}$$

como

$$(1+x)^{-1/2} = 1-\frac{1}{2}x+\frac{3}{8}x^2+\cdots$$

se obtiene el siguiente resultado

$$
\begin{aligned}
\left(1+\underbrace{\frac{r'^2-2\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'}{r^2}}\right)^{-1/2} &= 1-\frac{1}{2}\frac{r'^2-2\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'}{r^2}+\frac{3}{8}\frac{r'^4+4\left(\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'\right)^2+2\left(\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'\right)r'^2}{r^4}+\cdots \\
&= 1+\frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'}{r^2}+\frac{1}{2}\left(\frac{3\left(\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'\right)^2}{r^4}-\frac{r'^2}{r^2}\right)+\cdots
\end{aligned}
$$

Introducimos el desarrollo en la expresión del potencial eléctrico:

$$
\begin{aligned}
\varphi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int d^3\mathbf{r}'\ \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}= \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int d^3\mathbf{r}'\ \rho(\mathbf{r}')\left(\frac{1}{r}+\frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'}{r^3}+\frac{1}{2}\left(\frac{3\left(\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'\right)^2}{r^5}-\frac{r'^2}{r^3}\right)+\cdots\right)= \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\int d^3\mathbf{r}'\ \rho(\mathbf{r}')+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathbf{r}}{r^3}\cdot\int d^3\mathbf{r}'\ \mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}')+ \\
&\quad +\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{x_ix_j}{2r^5}\sum_{i,j}\int d^3\mathbf{r}'\ \left(3x_i'x_j'-r'^2\delta_{ij}\right)\rho(\mathbf{r}')+\cdots
\end{aligned}
$$

Por tanto el potencial eléctrico se puede desarrollar de la forma:

$$
\varphi(\mathbf{r})=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q}{r}+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}}{r^3}+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{x_ix_jQ_{ij}}{2r^5}+\cdots
$$

donde:

$$
q=\int d^3\mathbf{r}'\ \rho(\mathbf{r}')\qquad \mathbf{p}=\int d^3\mathbf{r}'\ \mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}')\qquad Q_{ij}=\int d^3\mathbf{r}'\ \left(3x_i'x_j'-r'^2\delta_{ij}\right)\rho(\mathbf{r}')\qquad\cdots
$$

Vamos a ver para los tres primeros términos que el desarrollo anterior se puede expresar en función de los armónicos esféricos de la forma

$$
\varphi(r)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}q_{lm}\frac{Y_l^m(\theta,\varphi)}{r^{l+1}}
$$

donde:

$$
q_{lm}=\int d^3\mathbf{r}'\ Y_l^{m*}(\theta',\varphi')r'^l\rho(\mathbf{r}')
$$

Comenzaremos con el primer término de este desarrollo:
$l=0$

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}4\pi q_{00}\frac{Y_0^0(\theta,\varphi)}{r} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}4\pi\frac{Y_0^0(\theta,\varphi)}{r}\int d^3\mathbf{r}'\ Y_0^{0*}(\theta',\varphi')\rho(\mathbf{r}')= \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}4\pi\frac{1}{r}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\int d^3\mathbf{r}'\ \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\rho(\mathbf{r}')=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q}{r}
\end{aligned}
$$

El segundo término es el siguiente:

$$
\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{m=-1}^{1}\frac{4\pi}{3}q_{1m}\frac{Y_1^m(\Omega)}{r^2}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{m=-1}^{1}\frac{4\pi}{3}\int d^3\mathbf{r}'\ Y_1^{m*}(\Omega')r'\rho(\mathbf{r}')\frac{Y_1^m(\Omega)}{r^2}
$$

Si tenemos encuenta la siguiente expresión de los armónicos esféricos $Y_1^m(\Omega)$

$$Y_1^1(\Omega) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x+iy}{r} \qquad Y_1^0(\Omega) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r} \qquad Y_1^{-1}(\Omega) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x-iy}{r}$$

resulta que:

$$\begin{aligned}
\sum_{m=-1}^{1} Y_1^{m*}(\Omega')Y_1^m(\Omega) &= Y_1^{-1*}(\Omega')Y_1^{-1}(\Omega) + Y_1^{0*}(\Omega')Y_1^0(\Omega) + Y_1^{1*}(\Omega')Y_1^1(\Omega) = \\
&= \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x'+iy'}{r'}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x-iy}{r} + \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z'}{r'}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r} - \\
&\quad -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x'-iy'}{r'}\left(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\right)\frac{x+iy}{r} \\
&= \frac{3}{8\pi}\frac{x'x+y'y+iy'x-ix'y}{r'r} + \frac{3}{4\pi}\frac{z'z}{r'r} + \\
&\quad +\frac{3}{8\pi}\frac{x'x+y'y-iy'x+ix'y}{r'r} \\
&= \frac{3}{4\pi}\frac{\mathbf{r}'\cdot\mathbf{r}}{r'r}
\end{aligned}$$

Por tanto el segundo término queda de la forma:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{m=-1}^{1}\frac{4\pi}{3}q_{1m}\frac{Y_1^m(\Omega)}{r^2} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{m=-1}^{1}\frac{4\pi}{3}\int d^3\mathbf{r}'\; Y_1^{m*}(\Omega')r'\rho(\mathbf{r}')\frac{Y_1^m(\Omega)}{r^2} = \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4\pi}{3}\int d^3\mathbf{r}'\;\frac{3}{4\pi}\frac{\mathbf{r}'\cdot\mathbf{r}}{r'r}r'\rho(\mathbf{r}')\frac{1}{r^2} = \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathbf{r}}{r^3}\cdot\int d^3\mathbf{r}'\;\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}}{r^3}
\end{aligned}$$

De la misma forma se puede ver que los dos desarrollos del potencial son equivalentes.

Por último tenemos que calcular los elementos de matriz de los momentos multipolares eléctricos para las funciones de onda hidrogenoideas, es decir: En mecánica cuántica se define el operador momento multipolar eléctrico de orden l de la forma:

$$\hat{q}_{lm} = (-1)^m Y_l^{-m}(\hat{\theta},\hat{\varphi})\hat{r}^l$$

$$\langle n_1,l_1,m_1\,|\hat{q}_{lm}|\,n_2,l_1,m_2\rangle = \left\langle n_1,l_1,m_1\left|(-1)^m Y_l^{-m}(\hat{\theta},\hat{\varphi})\hat{r}^l\right|n_2,l_1,m_2\right\rangle$$

De lo que hemos visto anteriormente de los elementos de matriz para los armónicos esféricos queda:

$$\langle n_1,l_1,m_1\,|\hat{q}_{lm}|\,n_2,l_1,m_2\rangle =$$

$$= (-1)^m\sqrt{\frac{(2l+1)\,(2l_2+1)}{(2l_1+1)}}\,\langle l,l_2;0,0|l_1,0\rangle\,\langle l,l_2;m,m_2|l_1,m_1\rangle\int_0^\infty dr\; R_{n_1,l_1}(r)R_{n_2,l_2}(r)r^{l+2}$$