Potencial kvadrupola. Potencial telesa zapišemo kot

$$U(\vec{r}) = \int G(\vec{r} - \vec{r}')\rho(\vec{r}')\mathrm{d}\vec{r}'$$

Tu je $G(\vec{r}) = \dfrac{1}{4\pi r}$, ρ pa je odvisen od narave potenciala:

- Potencial okoli monopola: $\rho(\vec{r}) = e\delta(\vec{r})$
- Potencial okoli dipola: $\rho(\vec{r}) = -(\vec{p}\nabla)\delta(\vec{r})$

Za dipolni moment naredimo sledeč izračun:

$$U(\vec{r}) = p_i \int G(\vec{r} - \vec{r}')\nabla_i \delta(\vec{r}')\mathrm{d}\vec{r}'$$

Uporabimo Greenovo formulo:

$$= p_i \int \delta(\vec{r}')\nabla_i G(\vec{r} - \vec{r}')\mathrm{d}\vec{r}' = p_i \nabla_i G(\vec{r})$$

$$= \frac{1}{4\pi} p_i \frac{r_i}{r^3} = \frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{4\pi r^3}$$

Kako pa izgleda kvadrupolni moment?

$$\rho(\vec{r}) = Q_{ij}\nabla_i\nabla_j\delta(\vec{r})$$

(gre za nekakšno matriko)

$$U(\vec{r}) = \frac{Q_{ij}}{4\pi}\frac{r^2\delta_{ij} - 3r_ir_j}{r^3} = \frac{r^2\mathrm{tr}Q - 3\vec{r}\cdot(Q\vec{r})}{4\pi r^3}$$

Hkrati je

$$U(\vec{r}) = Q\frac{\delta_{ij}}{4\pi}\left(\frac{r^2\delta_{ij} - 3r_ir_j}{r^3}\right) = \frac{Q}{4\pi} = \frac{Q}{4\pi}\frac{\delta_{ii}r^2 - 3r_ir_i}{r^3} = \frac{Q}{4\pi}\frac{3r^2 - 3r^2}{r^3} = 0$$

Sledi: $\mathrm{tr}Q = 0$. To pomeni, da ima Q natanko 5 neodvisnih komponent, gre namreč za linearno kombinacijo matrik:

$$\left\{\begin{bmatrix}1 & & \\ & -1 & \\ & & 0\end{bmatrix}, \begin{bmatrix}1 & & \\ & 1 & \\ & & -2\end{bmatrix}, \begin{bmatrix} & 1 & \\ 1 & & \\ & & \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} & & 1 \\ & & \\ 1 & & \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} & & \\ & & 1 \\ & 1 & \end{bmatrix}\right\}$$

Izračun multipolnih koeficientov. Lahko si mislimo, da je vsak potencial kombinacija več polov (mono-, di-, kvadru-).

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi}\iiint \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\rho(r)'\mathrm{d}\vec{r}'$$

$$= \frac{1}{2\pi r}\iiint \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2\vec{r}\cdot\vec{r}'}{r^2} + \frac{r'^2}{r^2}}}\rho(\vec{r}')\mathrm{d}\vec{r}'$$

Tu bomo predpostavili, da je $r \gg r'$, kar nam omogoča koren razviti po Taylorju:

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2\vec{r}\cdot\vec{r}'}{r^2} + r^2}} \approx 1 + \frac{1}{2}\left(\frac{2\vec{r}\cdot\vec{r}'}{r^2} - \frac{r'^2}{r^2}\right) + \frac{3}{2}(...)^2 = 1 + \frac{\vec{r}\cdot\vec{r}'}{r^2} + \frac{3(\vec{r}\cdot\vec{r}') - r'^2r^2}{2\pi r^4} + ...$$

Prvi člen nas spominja na potencial okoli monopola, drugi na potencial okoli dipola, tretji pa na potencial okoli kvadrupola.

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi r}\int \rho(\vec{r}')\mathrm{d}V' + \frac{\vec{r}'}{4\pi r^3}\cdot\int \vec{r}'\rho(\vec{r}')\mathrm{d}V' + \frac{r_ir_j}{4\pi r^5}\int \frac{3r_i'r_j' - \delta_{ij}r^2}{2}\rho(\vec{r}')\mathrm{d}V'$$

Prvi integral je ravno e, drugi je $\vec{p}$, tretji pa (približno) Q. Razvijamo pa lahko še naprej:

$$U(\vec{r}') = \frac{e}{4\pi r} + \frac{p_ir_i}{4\pi r^3} + \frac{Q_{ij}r_ir_j}{4\pi r^5} + \frac{T_{ijk}r_ir_jr_k}{4\pi r^7} + \frac{K_{ijkl}r_ir_jr_kr_l}{4\pi r^9} + ...$$

Vendar je v kartezičnih koordinatah s tem težko delati, zato bomo zaenkrat ostali pri kvadrupolih. Poleg tega smo dobili asimptotsko vrsto, zahtevali smo namreč, da je r velik.
Opazimo tudi, da imajo multipoli višjih redov zelo majhen doseg (r^{-5}, r^{-7}).

Nesingularni multipoli. Če namesto $r \gg r'$ predpostavimo $r \ll r'$, lahko naredimo navadno Taylorjevo vrsto:

$$U(\overrightarrow{r}) = \tilde{a} + \tilde{p}_i r_i + \tilde{Q}_{ij} r_i r_j + \tilde{T}_{ijk} r_i r_j r_k$$

Zahtevamo $\nabla^2 U = 0$:

$$\begin{aligned} \nabla^2 U &= \tilde{Q}_{ij} \nabla_l \nabla_l r_i r_j = \tilde{Q}_{ij} \nabla_l \left[\delta_{il} r_j + \delta_{jl} r_i\right] \\ &= 2\tilde{Q}_{ij} \delta_{ij} = 2\tilde{Q}_{ii} \end{aligned}$$

Da je naša zahteva izpolnjena, mora biti $\mathrm{tr}\tilde{Q} = 0$. Na podoben način lahko obravnavamo tudi $\tilde{T}_{ijk}$ in dobimo pogoj

$$\begin{aligned} &2\tilde{T}_{ijk} \left[\delta_{ij} r_k + \delta_{ik} r_j + \delta_{jk} r_i\right] = 0 \\ &= 2 r_k \left[T_{iik} + T_{iki} + T_{kii}\right] = 0 \end{aligned}$$

V bistvu smo torej dobili tri pogoje za oktupol. Izkaže se, da tem pogojem zadoščajo vsi tenzorji, ki so linearna kombinacija 7 različnih neodvisnih tenzorjev.

V splošnem: Za tenzor reda l potrebujemo $\binom{2+l}{l}$ baznih tenzorjev, prav tako reda l. Ker nam zahteva $\nabla^2 U = 0$ da dodatne linearno neodvisne pogoje, za vsak pogoj odštejemo en tenzor.

Tako za $l = 0$ (monopol) potrebujemo 1 bazni tenzor reda 0 (konstanta), za $l = 1$ (dipol) potrebujemo 3 bazne vektorje, za $l = 2$ (kvadrupol) potrebujemo pet baznih matrik, za $l = 3$ (oktupol) potrebujemo 7 baznih tenzorjev in tako naprej.

Potencial v sferičnih koordinatah. Poglavitna razlika je v diferencialu $\mathrm{d}V' = r^2 \sin\vartheta \mathrm{d}r \mathrm{d}\varphi \mathrm{d}\vartheta$.

$$\frac{1}{4\pi r\sqrt{1 - 2\frac{r'}{r}\cos\vartheta + \frac{r'^2}{r^2}}} = \frac{1}{4\pi r} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r'}{r}\right)^l P_l(\cos\vartheta)$$

P_l so Legendrovi polinomi:

- $P_0(x) = 1$
- $P_1(x) = x$
- $P_2(x) = \frac{1}{2}\left(3x^2 - 1\right)$
- itd.

Tedaj je potencial enak

$$U(\overrightarrow{r}) = \frac{1}{4\pi r} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{r_l} \iiint \rho(\overrightarrow{r}') r'^l P_l(\cos\vartheta) dV'$$

$$= \frac{1}{4\pi r^{l+1}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} \iiint r'^l \mathcal{Y}^*_{lm}(\vartheta', \varphi') \mathcal{Y}_{lm}(\vartheta, \varphi) \rho(\vartheta', \varphi', r') r'^2 \mathrm{d}r \mathrm{d}(\cos\vartheta) \mathrm{d}\varphi,$$

kjer so $\mathcal{Y}_{lm}$ sferični harmoniki oblike $\mathcal{Y}_{lm} = N_{lm} P_l(\cos\vartheta) e^{im\varphi}$. Bolj specifično je $N_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}$. Uporabni so zato, ker so orotnormirani, kar nam integral močno poenostavi. Dobili smo nekaj podobnega Fourierjevi transformaciji, vendar v treh dimenzijah.

Fourierjeva transformacija:

$$f(x) = \frac{1}{4\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \cos(kx) \int \cos(kx') f(x') \mathrm{d}x'$$

Lahko si predstavljamo, da je $\cos(kx)$ je oblika sferičnega harmonika $\mathcal{Y}_{lm}(\vartheta, \varphi)$, $\cos(kx')$ pa je oblika sferičnega harmonika $\mathcal{Y}_{lm}(\vartheta', \varphi')$.

Številu l pravimo tudi število vozelnih črt, številu m pa število poldnevniških redov. Lahko si predstavljamo, da režemo kroglo, kjer m predstavlja število rezov vzdolž poldnevnika, l pa reze vzdolž vzporednikov.
Seveda pa s tem rešimo tudi orbitale H atoma - s orbitale so monopoli, p orbitale so dipoli, d orbitale so kvadrupoli in f orbitale so oktupoli.

Vpliv ∇^2 na sferične harmonike. Rešujemo enačbo $\nabla^2 U = 0$.

- $U = \frac{1}{r^{l+1}}\mathcal{Y}_{lm}(\vartheta, \varphi)$ reši enačbo $\nabla^2 U = 0$, tedaj ima U singularnost v izhodišču.
- $U = r^l \mathcal{Y}_{lm}(\vartheta, \varphi)$ reši enačbo $\nabla^2 U = 0$, tedaj U nima singularnosti.

∇^2 v sferičnih koordinatah.

$$\begin{aligned}\nabla^2 f &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial f}{\partial \varphi}\right) \\ &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\nabla_\perp^2 f\end{aligned}$$

Velja: $\nabla_\perp^2 \mathcal{Y}_{lm} = -l(l+1)\mathcal{Y}_{lm}$. To pomeni, da so sferični harmoniki lastne funkcije Laplacovega operatorja in jih lahko zato uporabljamo za vsako enačbo, v kateri nastopa ∇^2.

Primer: Valovna enačba.

$$\nabla^2 f = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}$$

Vstavimo $f(\overrightarrow{r}, t) = f(\overrightarrow{r})e^{iwt}$ (enačba nihanja z lastno frekvenco).

$$\nabla^2 f = -\frac{w^2}{c^2} f$$

Temu pravimo Helmholtzova enačba, ki jo rešimo z nastavkom $f = \mathcal{R}_l(r)\mathcal{Y}_{lm}(\vartheta, \varphi)$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial R_l}{\partial r}\right)\mathcal{Y}_{lm} - \frac{1}{r^2}\mathcal{R}_l \cdot l(l+1)\mathcal{Y}_{lm} = -k\mathcal{R}_l\mathcal{Y}_{lm}$$

Zdaj lahko krajšamo $\mathcal{Y}_{lm}$ in dobimo enačbo za $\mathcal{R}_l$. To pa rešijo Besselove funkcije. Te imajo najlepšo obliko (kotne funkcije) v sferičnih koordinatah, npr. $j_0 = \frac{\sin x}{x}$.

Vektorski sferični harmoniki. Obstajajo. So oblike $\overrightarrow{\mathcal{Y}}_{lm} = \hat{e}_r \mathcal{Y}_{lm}$. Lahko pa vzamemo tudi potencialno ali rotorsko polje sferičnih harmonikov.

Schrödingerjeva enačba.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi$$

Ponovno uvedemo $\psi = \mathcal{R}_{nl}(r)\mathcal{Y}_{lm}(\vartheta, \varphi)$ in ostane le enačba za $\mathcal{R}(r)$. Ta sicer nima posebej lepe rešitve, toda kotnega dela smo se s pomočjo sferičnih harmonikov zelo hitro znebili.

Opomba. Sferične harmonike lahko na tak način uporabljamo le, če je potencial neodvisen od ϑ in φ. V bistvu se z njimi znebimo odvodov po kotu.