Més afegits a TG: Bases tensorials d'irreps: els multipols

17 d'abril de 2012

1 Multipols d'una distribució de càrrega sotmesa a un camp elèctric extern

Considerem unes fonts llunyanes que generen un camp elèctric F i un potencial $\phi(r)$ en la regió d'interès. En aquesta regió on no estan les fonts, el potencial serà solució de l'equació de Laplace, $\nabla^2\phi = 0$. Considerem que en la regió d'interès hi ha una distribució rígida de càrrega i que aquest potencial actua sobre ella. Podem escriure l'energia E d'interacció en la forma:

$$E = \int \rho(r)\phi(r)dv. \tag{1}$$

si la distribució és contínua o

$$E = \sum_j q_j \phi_j \tag{2}$$

si és discreta.

Si considerem l'origen de coordenades en un punt r_0 (per exemple el *cdm* del sistema o algún altre punt), podem desenvolupar el potencial $\phi(r)$ en sèrie de Taylor:

$$\phi_j = \phi_0 + \sum_{\alpha=x,y,z} \left(\frac{\partial\phi}{\partial\alpha}\right)_0 (\alpha_j - \alpha_0) + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \left(\frac{\partial^2\phi}{\partial\alpha\partial\beta}\right)_0 (\alpha_j - \alpha_0)(\beta_j - \beta_0) + \dots \tag{3}$$

i, per tant, l'energia d'interacció queda:

$$E = \phi_0 \sum_j q_j + \sum_{\alpha=x,y,z} \left(\frac{\partial\phi}{\partial\alpha}\right)_0 \sum_j q_j(\alpha_j - \alpha_0) + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \left(\frac{\partial^2\phi}{\partial\alpha\partial\beta}\right)_0 \sum_j q_j(\alpha_j - \alpha_0)(\beta_j - \beta_0) + \dots \tag{4}$$

on definim els moments de la distribució de càrrega[1] o multipols:

monopol :	$q = \sum_j q_j$
dipol :	$\mu_\alpha = \sum_j q_j(\alpha_j - \alpha_0)$
quadrupol :	$Q_{\alpha,\beta} = \sum_j q_j(\alpha_j - \alpha_0)(\beta_j - \beta_0)$
octopol :	$R_{\alpha,\beta,\gamma} = \sum_j q_j(\alpha_j - \alpha_0)(\beta_j - \beta_0)(\gamma - \gamma_0)$
$\mathrm{n-pol}$:	...

Per definició, aqusts moments són simètrics respecte el bescanvi d'índexos. Per exemple, $Q_{xy} = Q_{yx}$, $R_{xyy} = R_{yxy}$, etc.

[1] Els anomenem moments per analogia amb els moments d'una distribució estadística $f(x)$: $\mu_k = \int (x-a)^k f(x)dx$, de manera que $\mu_0 = 1$, μ_1 és la mitjana, μ_2 la variança, etc.

És convenient redefinir els multipols tenint en compte l'equació de Laplace, $\nabla^2\phi = 0$. Monopol i dipol mantenen la definició. Respecte al quadrupol, tenim en compte l'equació de Laplace, $\nabla^2\phi = 0$ que reescrivim en la forma:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \delta_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2\phi}{\partial\alpha\partial\beta} &= 0 \\ \rightarrow \frac{1}{6} r'^2 \sum_{\alpha} \delta_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2\phi}{\partial\alpha\partial\beta} &= 0 \\ \rightarrow \frac{1}{6} r'^2 \sum_{\alpha,\beta} \delta_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2\phi}{\partial\alpha\partial\beta} &= 0 \end{aligned} \tag{5}$$

Portant (5) al tercer terme de l'eq. (4) i anomenant $\alpha' = \alpha - \alpha_0$, $\beta' = \beta - \beta_0$, tenim que:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \left(\frac{\partial^2\phi}{\partial\alpha\partial\beta}\right)_0 \sum_j q_j \alpha'_j \beta'_j &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \left(\frac{\partial^2\phi}{\partial\alpha\partial\beta}\right)_0 \sum_j q_j \alpha'_j \beta'_j - \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \sum_j q_j r'^2_j \delta_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2\phi}{\partial\alpha\partial\beta} \\ &= \frac{1}{3} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \left(\frac{\partial^2\phi}{\partial\alpha\partial\beta}\right)_0 \sum_j \frac{1}{2} q_j \left[3\alpha'_j\beta'_j - r'^2_j \delta_{\alpha,\beta}\right] \\ &= \frac{1}{3} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \left(\frac{\partial^2\phi}{\partial\alpha\partial\beta}\right)_0 \Theta_{\alpha\beta} \end{aligned} \tag{6}$$

Comprovem que el tensor $\Theta_{\alpha\beta}$ presenta traça zero:

$$\sum_{\alpha} \Theta_{\alpha\alpha} = \Theta_{xx} + \Theta_{yy} + \Theta_{zz} = \sum_j \frac{q_j}{2} [3x'^2_j - r'^2_j + 3y'^2_j - r'^2_j + 3z'^2_j - r'^2_j] = \sum_j \frac{q_j}{2} [3r'^2_j - 3r'^2_j] = 0$$

Abans d'abordar la definició d'octopol considerem de nou l'equació de Laplace, $\nabla^2\phi = 0$ que reescrivim en la forma:

$$L = \sum_{\alpha,\beta} \delta_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2\phi}{\partial\alpha\partial\beta} = \sum_{\beta,\gamma} \delta_{\beta,\gamma} \frac{\partial^2\phi}{\partial\beta\partial\gamma} = \sum_{\alpha\gamma} \delta_{\alpha,\gamma} \frac{\partial^2\phi}{\partial\alpha\partial\gamma} = 0 \tag{7}$$

Per tant,

$$\frac{\partial L}{\partial\gamma} = 0 \rightarrow \gamma' r'^2 \frac{\partial L}{\partial\gamma} = \gamma' r'^2 \sum_{\alpha,\beta} \delta_{\alpha,\beta} \frac{\partial^3\phi}{\partial\alpha\partial\beta\partial\gamma} = 0 \tag{8}$$

És a dir,

$$\sum_{\alpha,\beta,\gamma} \gamma' r'^2 \delta_{\alpha,\beta} \frac{\partial^3\phi}{\partial\alpha\partial\beta\partial\gamma} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \alpha' r'^2 \delta_{\beta,\gamma} \frac{\partial^3\phi}{\partial\alpha\partial\beta\partial\gamma} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \beta' r'^2 \delta_{\alpha,\gamma} \frac{\partial^3\phi}{\partial\alpha\partial\beta\partial\gamma} = 0 \tag{9}$$

Per tant, és zero la quantitat L definida per:

$$L = \frac{1}{30} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \left(\frac{\partial^3\phi}{\partial\alpha\partial\beta\partial\gamma}\right)_0 [\gamma' r'^2 \delta_{\alpha,\beta} + \alpha' r'^2 \delta_{\beta,\gamma} + \beta' r'^2 \delta_{\alpha,\gamma}] = 0 \tag{10}$$

Portant (10) al quart terme de l'eq. (4) i anomenant ϕ''' a $\left(\frac{\partial^3\phi}{\partial\alpha\partial\beta\partial\gamma}\right)_0$

$$\begin{aligned} \tfrac{1}{3!} \textstyle\sum_{\alpha,\beta,\gamma} \phi''' \sum_j q_j \alpha'_j \beta'_j \gamma'_j - L &= \tfrac{1}{15} \textstyle\sum_{\alpha,\beta,\gamma} \phi''' \sum_j q_j \tfrac{1}{2} [5\alpha'_j\beta'_j\gamma'_j - \alpha'_j r'^2_j \delta_{\beta,\gamma} - \beta'_j r'^2_j \delta_{\alpha,\gamma} - \gamma'_j r'^2_j \delta_{\alpha,\beta}] \\ &= \tfrac{1}{15} \textstyle\sum_{\alpha,\beta,\gamma} \phi'''_{\alpha\beta\gamma} \Omega_{\alpha\beta\gamma} \end{aligned}$$

Comprovem que el tensor $\Omega_{\alpha\beta\gamma}$ presenta traces zero. Per exemple

$$\sum_\beta \Omega_{x\beta\beta} = [\Omega_{xxx} + \Omega_{xyy} + \Omega_{xzz}] = [(5xxx - 3xr^2) + (5xyy - xr^2) + (5xzz - xr^2)] = 5xr^2 - 5xr^2 = 0$$

Hem definit una sèrie de multipols que presenten simetria respecte el bescanvi d'índexos i, a més, presenten traces nul·les. En termes dels nous moments l'energia d'interacció resulta:

$$E = q\phi_0 - \sum_\alpha \mu_\alpha \nabla_\alpha \phi - \frac{1}{3}\sum_{\alpha,\beta} \Theta_{\alpha\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta \phi - \frac{1}{3\cdot 5}\sum_{\alpha,\beta,\gamma} \Omega_{\alpha\beta\gamma}\nabla_\alpha\nabla_\beta\nabla_\gamma\phi + \ldots$$

$$\rightarrow \quad E \;=\; q\phi_0 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1\cdot 3\cdot 5\cdot (2n-1)}\, \xi^{(n)}_{\alpha\beta\ldots\nu}\, \nabla_\alpha\nabla_\beta \ldots \nabla_\nu \phi \tag{11}$$

1.1 Origen de coordenades

Si independentment de l'origen triat per a definir-lo, un moment multipolar és nul, aleshores el moment multipolar previ també ho és. Per exemple, des de $\mu_\alpha = 0$ concloem que $\sum_j q_j(\alpha_j - \alpha_0) = \sum_j q_j \alpha_j - \alpha_0 \sum_j q_j = 0$.

Si resulta que μ_α no canvia en caviar α_0 cal que $\sum_j q_j = 0$.

Si independent de l'origen triat per a definir-lo, un moment multipolar és nul, aleshores el moment multipolar següent, si no és nul, és independent de l'origen de coordenades. Per exemple, des de $\mu_\alpha = 0$ tenim que

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_j q_j(\alpha_j - \alpha_0)\beta_j - \beta_0 \sum_j q_j(\alpha_j - \alpha_0) = \sum_j q_j(\alpha_j - \alpha_0)\beta_j = \sum_j q_j \alpha_j \beta_j$$

1.2 Desenvolupament multipolar del potencial d'una distribució de càrrega

Si tenim una distribució rígida de càrrega, aquesta produeix un potencial en un punt P allunyat[2]

$$\phi_P = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_j \frac{q_j}{R_j} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_j \frac{q_j}{|r - r'_j|} \tag{12}$$

Desenvolupem $1/R_j = 1/|r - r'_j|$ en sèrie Taylor $[f(a+x) = f(x) + af'(x) + ...]$ al voltant de $r' = 0$:

$$\frac{q}{R} = \frac{q}{r} + q\sum_\alpha (-\alpha')\left(\frac{\partial(1/R)}{\partial\alpha}\right)_0 + \frac{q}{2}\sum_{\alpha,\beta}\alpha'\beta'\left(\frac{\partial^2(1/R)}{\partial\alpha\partial\beta}\right)_0 + \ldots \tag{13}$$

$$= \frac{q}{r} - q\sum_\alpha \alpha'\left(\frac{\partial(1/r)}{\partial\alpha}\right) + \frac{q}{2}\sum_{\alpha,\beta}\alpha'\beta'\left(\frac{\partial^2(1/r)}{\partial\alpha\partial\beta}\right) + \ldots \tag{14}$$

Com que $\sum_\alpha \delta_{\alpha,\beta}\left(\frac{\partial^2(1/r)}{\partial\alpha\partial\beta}\right) = \sum_\alpha \left(\frac{\partial^2(1/r)}{\partial\alpha^2}\right) = 0$ tenim que:

$$\sum_\beta \frac{1}{6}\, r'^2\, \delta_{\alpha,\beta}\left(\frac{\partial^2(1/r)}{\partial\alpha\partial\beta}\right) = \sum_{\alpha,\beta}\frac{1}{6}\, r'^2\, \delta_{\alpha,\beta}\left(\frac{\partial^2(1/r)}{\partial\alpha\partial\beta}\right) = 0 \tag{15}$$

Per tant,

[2] Si la distribució de càrrega és contínua, aleshores, $\phi_P = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dv'$.

$$
\begin{aligned}
\frac{q}{2}\sum_{\alpha,\beta}\alpha'\beta'\ \left(\frac{\partial^2(1/r)}{\partial\alpha\partial\beta}\right) &= \frac{q}{2}\sum_{\alpha,\beta}\left(\alpha'\beta'-\frac{1}{3}\ r'^2\ \delta_{\alpha,\beta}\right)\left(\frac{\partial^2(1/r)}{\partial\alpha\partial\beta}\right) \\
&= \frac{1}{3}\sum_{\alpha,\beta}\frac{q}{2}\left(3\alpha'\beta'-r'^2\ \delta_{\alpha,\beta}\right)\ \left(\frac{\partial^2(1/r)}{\partial\alpha\partial\beta}\right) \\
&= \frac{1}{3}\sum_{\alpha,\beta}\Theta_{\alpha,\beta}\ \nabla_\alpha\nabla_\beta\,(1/r) \qquad (16)
\end{aligned}
$$

Amb aquest tipus d'arguments, l'eq. (14) es transforma en:

$$
\begin{aligned}
\frac{q}{R} &= \frac{q}{r}+\frac{(-1)^1}{1}\sum_{\alpha}\mu_\alpha\nabla_\alpha\,(1/r)+\frac{(-1)^2}{3}\sum_{\alpha,\beta}\Theta_{\alpha\beta}\nabla_\alpha\nabla_\beta\,(1/r)+\ldots \\
&= \frac{q}{r}+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{1\cdot 3\cdot 5\ldots(2n-1)}\sum_{\alpha,\beta\ldots\nu}\xi^{(n)}_{\alpha\beta\ldots\nu}\ \nabla_\alpha\nabla_\beta\ldots\nabla_\nu\,(1/r) \qquad (17)
\end{aligned}
$$

Realment, com $4\pi\epsilon_0\ \phi_P=\sum_j q_j/R_j$, hem de sumar sobre "$j$", o integrar en cas de distribució contínua de càrrega. Per exemple,

$$
\Theta_{\alpha\beta}=\int_{V'}\rho(r')\frac{1}{2}\ (3\alpha'\beta'-r'^2\ \delta_{\alpha,\beta})dv' \qquad (18)
$$

1.2.1 Quadrupol Q escalar

Com $\Theta_{\alpha\beta}$ té traça nul·la resulta que $\Theta_{xx}+\Theta_{yy}=-\Theta_{zz}$. Si el sistema presenta simetria axial i definim el sistema de coordenades amb l'eix z al llarg de l'eix de simetria, aleshores Θ queda diagonal, $\Theta_{\alpha\beta}=\Theta_{\alpha\alpha}\delta_{\alpha\beta}$ i a més $\Theta_{xx}=\Theta_{yy}$. Per tant, $\Theta_{zz}=-2\ \Theta_{xx}=Q$. Aleshores, el potencial generat pel quadrupol, tenint en compte que,

$$
\left(\frac{\partial^2(1/r)}{\partial\alpha\partial\beta}\right)=\frac{1}{r^5}(3\alpha\beta-r^2\delta_{\alpha\beta}),
$$

queda:

$$
\begin{aligned}
V_\Theta=\frac{1}{3}\sum_{\alpha,\beta}\Theta_{\alpha\beta}\nabla_\alpha\nabla_\beta\,(1/r) &= -\frac{1}{3}\ Q\ \frac{1}{2}\left(\nabla_x^2+\nabla_y^2\right)(1/r)+\frac{1}{3}\ Q\ \nabla_z^2\,(1/r) \\
&= \frac{Q}{3}\left(\nabla_z^2-\frac{1}{2}\nabla_x^2-\frac{1}{2}\nabla_y^2\right)(1/r) \\
&= \frac{Q}{3}\frac{1}{r^5}\left(3z^2-r^2-\frac{3}{2}x^2+\frac{r^2}{2}-\frac{3}{2}y^2+\frac{r^2}{2}\right) \\
&= \frac{Q}{3}\frac{1}{r^5}\left(\frac{9}{2}z^2-\frac{3}{2}r^2\right)=Q\frac{1}{2}\frac{1}{r^5}(3z^2-r^2) \\
&= \frac{Q}{2r^3}(3\cos^2\theta-1) \qquad (19)
\end{aligned}
$$

Per això de vegades s'anomena moment quadrupolar a l'escalar Q.

1.3 Simetries

El multipols són tensors simètrics respecte el bescanvi d'índexos i tenen traça nul·la. Respecte de la inversió el multipols senars són de simetria u, mentre que els multipols parells són de simetria g. Per això, qualsevol distribució de càrrega amb centre de simetria presenta tots els seus multipols senars nuls.

Si ens referim al grup de l'esfera, el moment dipolar té la mateixa simetria que el vector de posició $\mathbf{r}$ (D_{1u}). El següent moment multiplolar, el podem interpretar com productes $\mathbf{r} * \mathbf{r}$, i en particular, productes simètrics, atesa la simetria respecte del bescavi d'índexos. Per tant serà base de la part simètrica del producte $D_{1u} * D_{1u}$, és a dir, $\{D_{1u}^2|[2]\} = D_{0g} \oplus D_{2g}$. A més, aquest tensor presenta traça nul·la, és a dir, és zero l'invariant D_{0g}. Per tant, Θ és base de D_{2g}.

El moment octopolar Ω el construïm simetritzant la tercera potència de $\mathbf{r}$. Per tant, les seues components seran base de $\{D_{1u}^3|[3]\} = D_{1u} \oplus D_{3u}$. Però a més té tres traces nul·les: $\sum_\alpha \Omega_{\alpha\alpha\beta} = \sum_\alpha \Omega_{\alpha\beta\alpha} = \sum_\alpha \Omega_{\beta\alpha\alpha} = 0$.

Aplegats a aquest punt paga la pena adonar-se que la traça d'un tensor és un altre tensor de les mateixes dimensions (l'espai tridimensional en el nostre cas) però dues unitats inferiors. Qualsevol tensor d'ordre tres, simètric respecte el bescanvi d'índexos ($\Omega_{\alpha\alpha\beta} = \Omega_{\alpha\beta\alpha} = ...$) presenta les tres traces idèntiques: $D_\beta = \sum_\alpha \Omega_{\alpha\alpha\beta} = \sum_\alpha \Omega_{\alpha\beta\alpha} = \sum_\alpha \Omega_{\beta\alpha\alpha}$. Aquesta traça D_β és un tensor que presenta tres components, com el dipol, que es tranformen com D_{1u}, i que en el nostre cas del moment octopolar Ω són zero, cosa que fa que l'octopol tinga tan sols 7 components que es tranformen com D_{3u}.

En el cas del moment hexadecopolar $\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ tindrem $\{D_{1u}^4|[4]\} = D_{0g} \oplus D_{2g} \oplus D_{4g}$. Les seues traces són un tensor dues unitats inferiors $\{D_{1u}^2|[2]\} = D_{0g} \oplus D_{2g}$ que és nul, cosa que fa que $\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ siga base de D_{4g}.

Per a determinar les irreps de les que aquest tensor formen base quan la distribució de càrrega presenta una simetria inferior a l'esfera acudirem a les taules de reducció de simetria.

Descomposició de les irreps de K_h ($O(3)$)

	D_{0g}	D_{0u}	D_{1g}	D_{1u}	D_{2g}	D_{2u}
I_h	A_g	A_u	T_{1g}	T_{1u}	H_g	H_u
O_h	A_{1g}	A_{1u}	T_{1g}	T_{1u}	$E_g \oplus T_{2g}$	$E_u \oplus T_{2u}$
T_d	A_1	A_2	T_1	T_2	$E \oplus T_2$	$E \oplus T_1$
D_{6h}	A_{1g}	A_{1u}	$A_{2g} \oplus E_{1g}$	$A_{2u} \oplus E_{1u}$	$A_{1g} \oplus E_{1g} \oplus E_{2g}$	$A_{1u} \oplus E_{1u} \oplus E_{2u}$
D_{6d}	A_1	B_1	$A_2 \oplus E_5$	$B_2 \oplus E_1$	$A_1 \oplus E_2 \oplus E_5$	$B_1 \oplus E_1 \oplus E_4$
D_{5h}	A_1'	A_1''	$A_2' \oplus E_1''$	$A_2'' \oplus E_1'$	$A_1' \oplus E_2' \oplus E_1''$	$A_1'' \oplus E_1' \oplus E_2''$
D_{5d}	A_{1g}	A_{1u}	$A_{2g} \oplus E_{1g}$	$A_{2u} \oplus E_{1u}$	$A_{1g} \oplus E_{1g} \oplus E_{2g}$	$A_{1u} \oplus E_{1u} \oplus E_{2u}$
D_{4h}	A_{1g}	A_{1u}	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_{2u} \oplus E_u$	$A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus E_g$	$A_{1u} \oplus B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus E_u$
D_{4d}	A_1	B_1	$A_2 \oplus E_3$	$B_2 \oplus E_1$	$A_1 \oplus E_2 \oplus E_3$	$B_1 \oplus E_1 \oplus E_2$
D_{3h}	A_1'	A_1''	$A_2' \oplus E''$	$A_2'' \oplus E'$	$A_1' \oplus E' \oplus E''$	$A_1'' \oplus E' \oplus E''$
D_{3d}	A_{1g}	A_{1u}	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_{2u} \oplus E_u$	$A_{1g} \oplus 2E_g$	$A_{1u} \oplus 2E_u$
D_{2h}	A_g	A_u	$B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$	$B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$	$2A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$	$2A_u \oplus B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$
D_{2d}	A_1	B_1	$A_2 \oplus E$	$B_2 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus E$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus E$
$D_{\infty h}$	Σ_g^+	Σ_u^-	$\Sigma_g^- \oplus \Pi_g$	$\Sigma_u^+ \oplus \Pi_u$	$\Sigma_g^+ \oplus \Pi_g \oplus \Delta_g$	$\Sigma_u^- \oplus \Pi_u \oplus \Delta_u$

Resulta sorprenent a primera vista que aquesta sèrie de tensors i els orbitals atòmics formen bases de les mateixes irreps. Però no ho es tant si expressem aquests tensors en coordenades esfèriques. Per exemple, $\Theta_{zz} = \frac{1}{2}\sum_j q_j(3z_j^2 - r_j^2) = \frac{1}{2}\sum_j q_j(3\cos^2\theta - 1)r_j^2$ presenta la mateixa part angular que l'orbital d_{z^2}. Tanmateix, com $\Theta_{xx} + \Theta_{yy} + \Theta_{zz} = 0$, sols ens queda una component linealment independent. Si triem

$\Theta_{xx} - \Theta_{yy} = \frac{1}{2}\sum_j q_j r_j^2 \, 3\sin^2\theta\cos 2\phi$, trobem la mateixa part angular que l'orbital $d_{x^2-y^2}$.

Si anomenem $Y_{\ell m}^{e/o}$ als hamònics esfèrics *reals*, els moments multipolars (reals) que hem definit poden ser reescrits en la forma

$$Q_{\ell m}^{e/o} = \sum_j q_j \, r_j^\ell \, Y_{\ell m}^{e/o} \qquad \text{amb} \qquad Y_{\ell m}^{e/o} = \left\{ \begin{matrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{matrix} \right\} \; P_\ell^m(\cos\theta) \tag{20}$$

Podem igualment definir moments dipolars complexos

$$Q_{\ell m} = \sum_j q_j \, r_j^\ell \, Y_{\ell m} \tag{21}$$

on $Y_{\ell m}$ són els harmònics esfèrics.

En termes d'aquest multipols, quan els harmòmics esfèrics estan escrits d'acord amb el criteri standard (de Condon-Shortley) el potencial pot ser escrit en la forma[3]:

$$\phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\ell,m} \frac{1}{r^{\ell+1}} \left(\frac{4\pi}{2\ell+1} \right) Q_{\ell m}^* Y_{\ell m} \tag{22}$$

1.4 Polaritzabilitats

Hem definit els moments multipolars considerant una distribució rígida de càrrega en presència d'un camp elèctric extern inhomogeni,

$$E = q\phi_0 - \sum_\alpha \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{3}\sum_{\alpha,\beta} \Theta_{\alpha\beta} F'_{\alpha\beta} - \frac{1}{3\cdot 5} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \Omega_{\alpha\beta\gamma} F''_{\alpha\beta\gamma} + \ldots \tag{23}$$

on hem introduit el camp elèctric i les seues derivades $F_\alpha = \nabla_\alpha \phi$, $F'_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \phi$, etc.

Si considerem que la distribució de càrrega pot ser influenciada pel camp extern F i els seus gradients F', F'' ..., de manera acorde, els multipols canviaran també amb el camp:

$$\begin{aligned}
\mu_\alpha &= \mu_\alpha^0 + \sum_\beta \alpha_{\alpha\beta} F_\beta + \frac{1}{2}\sum_{\beta,\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\beta F_\gamma + \ldots + \frac{1}{3}\sum_{\beta,\gamma} A_{\alpha;\beta\gamma} F'_{\beta\gamma} + \frac{1}{3}\sum_{\beta,\gamma,\delta} B_{\alpha\beta;\gamma\delta} F_\beta F'_{\gamma\delta} + \ldots \\
\Theta_{\alpha\beta} &= \Theta_{\alpha\beta}^0 + \sum_\gamma A_{\gamma;\alpha\beta} F_\gamma + \sum_{\gamma,\delta} C_{\alpha\beta;\gamma\delta} F'_{\gamma\delta} + \frac{1}{2}\sum_{\gamma,\delta} B_{\gamma\delta;\alpha\beta} F_\gamma F_\delta + \ldots \\
\Omega_{\alpha\beta\gamma} &= \Omega_{\alpha\beta\gamma}^0 + \sum_\delta E_{\delta;\alpha\beta\gamma} F_\delta + \ldots
\end{aligned}$$

La magnitud $\alpha_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial F_\beta}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta}\right)_0$ s'anomena polaritzabilitat. La resta són hiperpolaritzabilitas, com e.g.

$$\begin{aligned}
A_{\gamma;\alpha\beta} &= \left(\frac{\partial \Theta_{\alpha\beta}}{\partial F_\gamma}\right)_0 = \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_\gamma \partial F'_{\alpha\beta}}\right)_0 \\
\beta_{\alpha\beta\gamma} &= \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial F_\gamma}\right)_0 \\
&\text{etc.}
\end{aligned}$$

[3]Detalls en D.A. Varshalovich, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific 1988 p.133

La polaritzabilitat α i les hiperpolaritzabilitats β, γ, etc. són simètriques respecte del bescanvi d'índexos. Les altres, com ara $A_{\gamma;\alpha\beta}$, $C_{\alpha\beta;\gamma\delta}$, etc. ho són respecte el bescanvi dintre de cada subconjunt.

1.5 Simetries de les polaritzabilitats

El moment dipolar $\mu_\alpha = \left(\frac{\partial E}{\partial F_\alpha}\right)_0$ és un vector (derivada d'un escalar respecte d'un vector) que forma base de D_{1u}. La polaritzabilitat $\alpha_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial F_\beta}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta}\right)_0$ és dues voltes la derivada de l'escalar energia respecte del camp elèctric. Per tant, la polaritzabilitat serà base de D^2_{1u} i, més concretament, per ser $\alpha_{\alpha\beta}$ simètrica respecte el bescanvi d'índexos, base de $\{D^2_{1u}|[2]\} = D_{0g} \oplus D_{2g}$.

La polaritzabilitat α presenta 6 components linealment independents, una isotròpica (base de D_{0g}) que serà la traça del tensor i les altres cinc que formaran base de D_{2g}. Si definim $\alpha_M = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$ tenim:

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} = \alpha_M \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha_{xx} - \alpha_M & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} - \alpha_M & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} - \alpha_M \end{bmatrix} \tag{24}$$

De manera semblant, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ serà base de $\{D^3_{1u}|[3]\} = D_{1u} \oplus D_{3u}$.

En el cas del tensor $A_{\gamma;\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_\gamma \partial F'_{\alpha\beta}}\right)_0$, com F és base de D_{1u} mentre que $F'_{\alpha\beta}$ és un tensor de traça nul·la, base de D_{2g}, tenim que $A_{\gamma;\alpha\beta}$ serà base de $D_{1u} \otimes D_{2g} = D_{1u} \oplus D_{2u} \oplus D_{3u}$. En la taula adjunta incloem la simetria de les primeres polaritzabilitats.

Polaritzabilitats bases de K_h ($O(3)$)

Polaritzabilitat	components	base de	descomposició
$\alpha_{\alpha\beta}$	6	$\{D^2_{1u}\|[2]\}$	$D_{0g} \oplus D_{2g}$
$\beta_{\alpha\beta\gamma}$	10	$\{D^3_{1u}\|[3]\}$	$D_{1u} \oplus D_{3u}$
$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$	15	$\{D^4_{1u}\|[4]\}$	$D_{0g} \oplus D_{2g} \oplus D_{4g}$
$A_{\alpha;\beta\gamma}$	15	$D_{1u} \otimes D_{2g}$	$D_{1u} \oplus D_{2u} \oplus D_{3u}$
$B_{\alpha\beta;\gamma\delta}$	30	$\{D^2_{1u}\|[2]\} \otimes D_{2g}$	$D_{0g} \oplus D_{1g} \oplus 2D_{2g} \oplus D_{3g} \oplus D_{4g}$
$C_{\alpha\beta;\gamma\delta}$	15	$\{D^2_{2g}\|[2]\}$	$D_{0g} \oplus D_{2g} \oplus D_{4g}$
$E_{\alpha;\beta\gamma\delta}$	21	$D_{1u} \otimes D_{3u}$	$D_{2g} \oplus D_{3g} \oplus D_{4g}$

Per conèixer les propietats de tranformació d'aquests tensors en sistemes de càrrega amb simetria inferior hi ha prou en acudir a les corresponents taules de reducció de simetria.