Appendix
Brief Review of Electrostatic

Quantum Chemistry & Molecular Modeling Group

Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Físico-Química,
Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

1 Carga eléctrica y ley de Coulomb

La carga eléctrica es una propiedad fundamental y característica de las partículas elementales. En química se parte de hecho de considerar que toda la materia está formada de protones y neutrones en los núcleos atómicos, y electrones moviéndose alrededor de éstos. En la Tabla siguiente se muestran los valores de masa y carga de tales partículas.

Partícula	Masa / kg	Carga / C
electrón	$9.\ 109\ 383 \times 10^{-31}$	$-1.\ 602\ 176 \times 10^{-19}$
protón	$1.\ 672\ 622 \times 10^{-27}$	$+1.\ 602\ 176 \times 10^{-19}$
neutrón	$1.\ 674\ 927 \times 10^{-27}$	0

La unidad de carga en el Sistema Internacional es el Coulomb. Es costumbre denotar por e el módulo de la carga del electrón (no confundir con la base de Euler de logaritmos naturales).

Cuando dos cargas q y q' interactúan, se establece una fuerza entre que ellas que es directamente proporcional al producto de las cargas e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que las separa, lo cual define la *Ley de Coulomb*:

$$F_i = \frac{q\,q'}{4\pi\varepsilon_0}\frac{x_i - x_i'}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|^3}, \tag{1}$$

donde ε_0 es la permitividad del vacío. Los vectores $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ y $\mathbf{x}' = (x_1', x_2', x_3')$ son el vector posición de la carga q y q', respectivamente, con respecto a un sistema inercial de coordenadas (ver figura B.1). En el Sistema Intercacional de unidades se cumple que

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = c^2 \times 10^{-7}\,\mathrm{N\,m\,C^{-2}}. \tag{2}$$

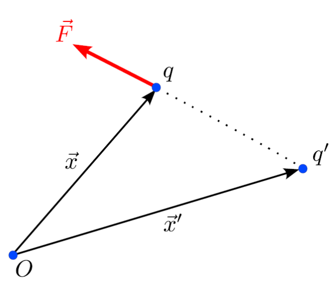

Figura B.1: Fuerza resultante para la interacción entre dos cargas q y q'.

Dedibo al carácter vectorial de la Ley de Coulomb, la fuerza resultante sobre una carga q, ubicada en la posición $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$, producto de la interacción de dicha carga con una distribución de cargas $q^{(\alpha)}$, $\alpha = 1, 2, ..., N$, ubicadas en posiciones $\mathbf{x}^{(\alpha)} = (x_1^{(\alpha)}, x_2^{(\alpha)}, x_3^{(\alpha)})$ es

$$F_i = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N} q^{(\alpha)} \frac{x_i - x_i^{(\alpha)}}{\left|\mathbf{x} - \mathbf{x}^{(\alpha)}\right|^3}. \tag{3}$$

Por otro lado, para una distribución continua de cargas podemos considerar un elemento de volumen dV' conteniendo una carga $dq' = \rho(x')dV'$, donde $\rho(x')$ es la densidad (volumétrica) de carga (por unidad de volumen). Por tanto, podemos generalizar la fórmula anterior y definir la fuerza total ejercida por una distribución continua de carga sobre una carga (puntual) de prueba q como

$$F_i = \int_V dF_i = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0} \int_V \rho(\mathbf{x}') \frac{x_i - x_i'}{\left|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\right|^3} dV'. \tag{4}$$

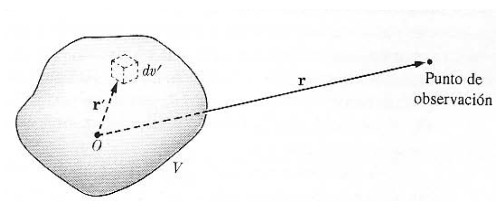

Figura B.2: Fuerza resultante de una distribución de carga sobre una carga puntual q.

2 Campo eléctrico

El campo eléctrico $E_i(\mathbf{x})$ en un punto x_i se define como la fuerza por unidad de carga sobre una carga de prueba (muy pequeña en tamaño y magnitud) q situada en la posición x_i, es decir

$$E_i(\mathbf{x}) = \lim_{q \to 0} \frac{F_i}{q}. \tag{5}$$

El campo electrico es un campo vectorial, es decir a cada punto del espacio le asigna un vector. Nótese que el proceso de límite $q \to 0$ es necesario puesto que el uso de una carga q de forma y magnitud arbitraria en general modificaría la distribución de cargas original. Por tanto, usando (4) obtenemos el campo eléctrico generado por una distribución de carga arbitraria:

$$E_i(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int_V \rho(\mathbf{x}') \frac{x_i - x_i'}{\left|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\right|^3} dV'. \tag{6}$$

En particular, cuando se trate de una distribución discreta se usa la siguiente definición de densidad de carga

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha=1}^{N} q^{(\alpha)} \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{(\alpha)}), \tag{7}$$

donde $\delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{(\alpha)})$ es la delta de Dirac en tres dimensiones.

Una forma de visualizar el campo eléctrico es construyendo un mapa vectorial. Sin embargo, es común usar una gráfica de *líneas de campo*. Cada línea de campo puede construirse a partir de una parametrización de la forma $x_i = x_i(\lambda)$, donde λ es un parámetro real. Las líneas de campo quedan definidas como aquellas curvas cuyos vectores tangentes en cada punto son paralelos al vector de campo eléctrico. Esto equivale a la condición

$$\frac{dx_i}{d\lambda} = E_i(\mathbf{x}(\lambda)). \tag{8}$$

En el caso de configuraciones de carga en el plano-xy, podemos escribir la ecuación diferencial que define las lineas de campo.

$$\frac{dy}{dx} = \frac{E_y}{E_x} \tag{9}$$

3 Potencial eléctrico

Teniendo en cuenta que

$$\frac{x_i - x_i'}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^3} = -\partial_i \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}, \tag{10}$$

la fórmula de campor eléctrico puede reescribirse de la siguiente forma

$$E_i(\mathbf{x}) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int_V \rho(\mathbf{x}') \partial_i \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} dV'. \tag{11}$$

Es decir,

$$E_i(\mathbf{x}) = -\partial_i \phi(\mathbf{x}), \tag{12}$$

o equivalentemente

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = -\boldsymbol{\nabla}\phi(\mathbf{x}), \tag{13}$$

donde $\phi(\mathbf{x})$ recibe el nombre de *potencial eléctrico* y está definido por

$$\phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int_V \frac{\rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} dV' + \text{constante}. \tag{14}$$

Nótese que el potencial eléctrico es un campo escalar sobre $\mathbb{R}^3$. Por otro lado, a partir de (12), es directo mostrar que todo campo electrostático es irrotacional

$$\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{E} = \mathbf{0}. \tag{15}$$

En efecto,

$$(\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{E})_i = \varepsilon_{ijk}\partial_j E_k = -\varepsilon_{ijk}\partial_j\partial_k\phi = -\varepsilon_{ijk}\partial_k\partial_j\phi = +\varepsilon_{ikj}\partial_k\partial_j\phi = -\varepsilon_{ikj}\partial_k E_j = -(\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{E})_i\,, \tag{16}$$

donde hemos usado la definición del pseudo-tensor de Levi-Civita para escribir el producto cruz.

4 Ley de Gauss

Procedamos ahora a calcular la divergencia del campo eléctrico:

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{E} &= \partial_i E_i && (17)\\
&= \partial_i \left[-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int_V \rho(\mathbf{x}') \partial_i \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} dV' \right] && (18)\\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int_V \rho(\mathbf{x}') \partial_i\partial_i \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} dV' && (19)\\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int_V \rho(\mathbf{x}') \boldsymbol{\nabla}^2 \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} dV' && (20)
\end{aligned}$$

Pero, es posible mostrar que

$$\boldsymbol{\nabla}^2 \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} = -4\pi\delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \tag{21}$$

Luego,

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int_V \rho(\mathbf{x}') \, (-4\pi) \, \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' \tag{22}$$

Por lo tanto, llegamos al importante resultado conocido como *Ley de Gauss* (en su forma diferencial):

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\varepsilon_0} \rho(\mathbf{x}). \tag{23}$$

Por otro lado, usando el teorema de la divergencia (de Gauss) para un volumen V arbitrario con superficie $S = \partial V$, obtenemos

$$\int_V \partial_i E_i dV' = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_V \rho(\mathbf{x}') dV' = \frac{q_V}{\varepsilon_0}.$$

Es decir, obtenemos la forma integral de la Ley de Gauss:

$$\oint_S E_i dS_i = \frac{q_V}{\varepsilon_0}, \tag{24}$$

o equivalentemente

$$\oint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \frac{q_V}{\varepsilon_0}. \tag{25}$$

La ecuación (23) nos muestra que el campo eléctrico se origina por una *fuente*, definida por la distribución de carga. Ahora, usando el concepto de potencial eléctrico, podemos escribir la Ley de Gauss en la forma siguiente:

$$\partial_i E_i = -\partial_i \partial_i \phi = \frac{1}{\varepsilon_0} \rho(\mathbf{x}). \tag{26}$$

Es decir, obtenemos la *ecuación de Poisson*:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}. \tag{27}$$

En particular, el potencial electrostático en una región libre de cargas satisface la *ecuación de Laplace*:

$$\nabla^2 \phi = 0. \tag{28}$$

5 Energía potencial eléctrica

La fuerza electrostática es conservativa ya que puede derivarse de un potencial:

$$F_i = qE_i = -q \, \partial_i \phi. \tag{29}$$

Por tanto, se define la energía potencial eléctrica de una carga q ubicada en un punto $\mathbf{x}$ con campo eléctrico (externo) descrito por el potencial $\phi(\mathbf{x})$ por

$$U(\mathbf{x}) = q \, \phi(\mathbf{x}), \tag{30}$$

de modo que

$$F_i(\mathbf{x}) = -\left(\partial_i U\right)(\mathbf{x}). \tag{31}$$

Para ilustrar conceptos, calculemos el trabajo realizado por un campo eléctrico sobre una carga q al desplazarse ésta desde la posición A a la posición B:

$$W_{A\to B} = \int_A^B F_i dx_i = -\int_A^B \partial_i U\, dx_i = -\left. U\right|_A^B = -\Delta U = -q\Delta\phi = -q\left(\phi_B - \phi_A\right). \tag{32}$$

Consideremos ahora el problema de hallar la energía potenial total para un conjunto de N cargas puntuales, pero tomando en cuenta el campo que ellas mismas generan. De este modo, considerando todas las interacciones, pero restando aquellas que por simetría son equivalentes, es decir, $U^{(\alpha\beta)} = U^{(\beta\alpha)}$, obtenemos:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N} q^{(\alpha)}\phi(\mathbf{x}^{(\alpha)}). \tag{33}$$

En forma análoga, para una distribución continua de cargas se obtiene:

$$U = \frac{1}{2}\int \rho(\mathbf{x})\phi(\mathbf{x})dV. \tag{34}$$

6 Expansión multipolar

Para puntos muy alejados de una distribución arbitraria de carga $\rho(\mathbf{x})$ es posible calcular campo potencial y campo eléctrico en forma aproximada. En efecto, si $|\mathbf{x}| \gg |\mathbf{x}'|$ (ver figura B.3) entonces podemos expandir en serie de potencias con respecto al vector $\mathbf{x}'$:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} &= \frac{1}{|\mathbf{x}|} + \frac{(-1)^1}{1!}x_i'\partial_i \left.\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}\right|_{x_i'=0} + \frac{(-1)^2}{2!}x_i'x_j'\partial_i\partial_j \left.\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}\right|_{x_i'=0} + \cdots && (35)\\
&= \frac{1}{|\mathbf{x}|} + \frac{(-1)^1}{1!}x_i'\partial_i\frac{1}{|\mathbf{x}|} + \frac{(-1)^2}{2!}x_i'x_j'\partial_i\partial_j\frac{1}{|\mathbf{x}|} + \cdots && (36)\\
&= \frac{1}{r} + \frac{(-1)^1}{1!}x_i'\partial_i\frac{1}{r} + \frac{(-1)^2}{2!}x_i'x_j'\partial_i\partial_j\frac{1}{r} + \cdots && (37)\\
&= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n!}x_{i_1}'\cdots x_{i_n}'\partial_{i_1}\cdots\partial_{i_n}\frac{1}{r}. && (38)
\end{aligned}$$

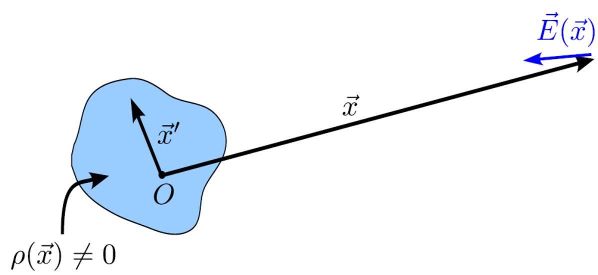

Figura B.3: Expansión multipolar.

Pero, evaluando cada término

$$\begin{aligned}
\partial_i \frac{1}{r} &= -\frac{x_i}{r}, && (39)\\
\partial_i \partial_j \frac{1}{r} &= \frac{3x_i x_j}{r^5} - \frac{\delta_{ij}}{r^3}, && (40)\\
\partial_i \partial_j \partial_k \frac{1}{r} &= \frac{3\left(x_i \delta_{jk} + x_j \delta_{ki} + x_k \delta_{ij}\right)}{r^5} - \frac{15 x_i x_j x_k}{r^7}, && (41)\\
&\vdots
\end{aligned}$$

Luego,

$$\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} = \frac{1}{r} + \frac{x_i x_i'}{r^3} + \frac{1}{2} x_i' x_j' \left(\frac{3x_i x_j}{r^5} - \frac{\delta_{ij}}{r^3} \right) + \mathcal{O}(x_i'^3) \tag{42}$$

Usando (42) procedemos a obtener una expresión para el potencial

$$\begin{aligned}
\phi(\mathbf{x}) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int_V \frac{\rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} dV', && (43)\\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int_V \rho(\mathbf{x}') \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} x_{i_1}' \cdots x_{i_n}' \partial_{i_1} \cdots \partial_{i_n} \frac{1}{r} dV', && (44)\\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left[\int_V \rho(\mathbf{x}') x_{i_1}' \cdots x_{i_n}' dV' \right] \partial_{i_1} \cdots \partial_{i_n} \frac{1}{r}. && (45)
\end{aligned}$$

Definiendo el momento multipolar de orden n como el tensor de rango n dado por

$$Q_{i_1 \cdots i_n} = \int_V \rho(\mathbf{x}) x_{i_1} \cdots x_{i_n} \, dV, \tag{46}$$

obtenemos la siguiente fórmula para el potencial:

$$\phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} Q_{i_1 \cdots i_n} \, \partial_{i_1} \cdots \partial_{i_n} \frac{1}{r}. \tag{47}$$

De este modo, el potencial electrostático se descompone en una superposición de términos multiplorares:

$$\phi(\mathbf{x}) = \sum_{n=0}^{\infty} \phi^{(n)}(\mathbf{x}), \tag{48}$$

donde

$$\phi^{(n)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{(-1)^n}{n!} Q_{i_1 \cdots i_n} \, \partial_{i_1} \cdots \partial_{i_n} \frac{1}{r}. \tag{49}$$

Examinemos con más detalle los primeros términos de la expansión (48). El término *monopolar* es

$$\phi^{(0)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Q}{r}, \tag{50}$$

donde el *momento monopolar* es la carga total del sistema:

$$Q = \int \rho(\mathbf{x}) dV. \tag{51}$$

El *término dipolar* es

$$\phi^{(1)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{x_i p_i}{r^3}, \tag{52}$$

donde $p_i = Q_i$ es el *momento dipolar* del sistema:

$$p_i = \int x_i \rho(\mathbf{x}) dV. \tag{53}$$

El *término cuadrupolar* es

$$\phi^{(2)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2}Q_{ij}\left(\frac{3x_i x_j}{r^5} - \frac{\delta_{ij}}{r^3}\right), \tag{54}$$

donde Q_{ij} es el *momento cuadrupolar* del sistema:

$$Q_{ij} = \int x_i x_j \rho(\mathbf{x}) dV. \tag{55}$$

Por tanto, la expansión multipolar del potencial eléctrico adopta la forma:

$$\phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Q}{r} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{x_i p_i}{r^3} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2}Q_{ij}\left(\frac{3x_i x_j}{r^5} - \frac{\delta_{ij}}{r^3}\right) + \mathcal{O}(r^{-4}) \tag{56}$$

A partir del potencial eléctrico, el campo eléctrico se obtiene mediante derivación

$$\begin{aligned} E_i(\mathbf{x}) \quad = \quad & \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{x_i}{r^3} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\left(3x_i x_j p_j - r^2 p_i\right)}{r^5} \\ & -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2}Q_{jk}\left[\frac{3\left(x_i\delta_{jk} + x_j\delta_{ki} + x_k\delta_{ij}\right)}{r^5} - \frac{15x_i x_j x_k}{r^7}\right] + \mathcal{O}(r^{-5}) \end{aligned} \tag{57}$$

De la definición de los momentos multipolares se deduce que $Q_{i_1\cdots i_n}$ es un tensor simétrico de rango n respecto a transformaciones ortogonales de coordenadas. Luego, $Q_{i_1\cdots i_n}$ posee $(n+1)(n+2)/2$ componentes linealmente intependientes. En el caso del momento cuadrupolar, de las nueve originales tiene 6 componentes linealmente independientes. Sin embargo, como en la expresión del potencial el tensor cuadrupolar esta multiplicado por $\left(3x_i x_j/r^5 - \delta_{ij}/r^3\right)$, aparece una restricción extra. Dedido a que la contracción $\delta_{ij}\left(3x_i x_j/r^5 - \delta_{ij}/r^3\right)$ se anula identicamente, es posible adicionar al cuadrupolo un término proporcional a δ_{ij} sin que se altere la expansión multipolar. De este modo,

$$\bar{Q}_{ij} = Q_{ij} + \lambda\delta_{ij} \tag{58}$$

es una nueva dfinición del tensor cuadrupolar, totalmente compatible con la expansión multipolar (no se pierde información). La forma más usual de elegir λ es logrando un tensor de traza nula

$$\bar{Q}_{ii} = 0, \tag{59}$$

lo cual conduce a la definición

$$\bar{Q}_{ij} = Q_{ij} - \frac{1}{3}Q_{kk}\delta_{ij}, \tag{60}$$

o equivalentemente

$$\bar{Q}_{ij} = \int (x_i x_j - \frac{1}{3}x_k x_k \delta_{ij})\rho(\mathbf{x}) dV. \tag{61}$$

Finalmente, la energía potencial queda expresada por la fórmula

$$U = Q\phi(\mathbf{x}) - p_i E_i(\mathbf{x}) - \frac{1}{2}Q_{ij}\partial_i E_j(\mathbf{x}) + \cdots \tag{62}$$