

Interpretación de la función de onda

Proyecto de Innovación docente ID2022/163

Lola González (lgonsan@usal.es),

Jesús Aldegunde (jalde@usal.es)

Sandra Gómez Rodríguez (sandra.gomez@usal.es)

Anzhela Veselinova (anzheves@usal.es)

Alberto Martín Santa Daría (albertoms@usal.es)

1. Partícula en 1 dimensión sin spin

Indicaremos la función de onda correspondiente a una partícula sin spin en una dimensión como $\Psi(x)$, donde x es la coordenada que determina la posición de la partícula en el espacio unidimensional. La función de onda tiene dimensiones de $L^{-1/2}$. Supondremos que la función de onda está normalizada, es decir, que cumple la siguiente condición:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x)\Psi(x) dx = 1 \quad (1)$$

Seguindo a M. Born, el cuadrado de la función de onda ($|\Psi(x)|^2$) se interpreta como la densidad de probabilidad (probabilidad por unidad de longitud, en este caso) de encontrar a la partícula en x . A su vez, el producto $|\Psi(x)|^2 dx$ se interpreta como la probabilidad de encontrar la partícula en un elemento de longitud dx alrededor de la posición x . Por último, podemos calcular la probabilidad P de encontrar la partícula en una región del espacio $-x_1 \leq x \leq x_2$ mediante la integral

$$P = \int_{-x_1}^{x_2} |\Psi(x)|^2 dx = \int_{-x_1}^{x_2} \Psi^*(x)\Psi(x) dx \quad (2)$$

A la vista de este resultado, la expresión (1) simplemente recoge el hecho de que la probabilidad de encontrar la partícula en todo el espacio debe ser necesariamente 1, ya que la partícula debe encontrarse en algún lugar de este espacio.

2. Partícula en 3 dimensiones sin spin

Indicaremos la función de onda correspondiente a una partícula sin spin en tres dimensiones como $\Psi(x, y, z)$, donde (x, y, z) son las coordenadas cartesianas que determinan la posición de la partícula en el espacio tridimensional. La función de onda tiene dimensiones de $L^{-3/2}$. Supondremos que la función de onda está normalizada, es decir, que cumple la siguiente condición, de forma equivalente al caso 1D:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, y, z) \Psi(x, y, z) dx dy dz = 1 \quad (3)$$

El cuadrado de la función de onda ($|\Psi(x, y, z)|^2$) se interpreta como la densidad de probabilidad (probabilidad por unidad de volumen) de encontrar a la partícula en la posición dada por (x, y, z) . El producto $|\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz$ se interpreta como la probabilidad de encontrar la partícula en un elemento de volumen $dx dy dz$ alrededor de la posición (x, y, z) . Finalmente, podemos calcular la probabilidad P de encontrar la partícula en una región del espacio V mediante la integral triple

$$P = \int \int \int_V |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = \int \int \int_V \Psi^*(x, y, z) \Psi(x, y, z) dx dy dz \quad (4)$$

A la vista de este resultado, la expresión 3 simplemente recoge el hecho que la probabilidad de encontrar la partícula en todo el espacio debe ser necesariamente 1.

Consideremos ahora lo que ocurre si integramos exclusivamente sobre algunas, no todas, las coordenadas de posición. En el caso anterior, se podría definir, por ejemplo, la siguiente función de z

$$D(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy \quad (5)$$

cuyas dimensiones físicas son L^{-1} y que representa la densidad de probabilidad de encontrar la partícula con un determinado valor de la coordenada z y cualquier valor de las coordenadas x e y . El producto $D(z) dz$, a su vez, representa la probabilidad de encontrar la partícula en un intervalo dz alrededor de z (y, de nuevo, cualquier valor de x e y).

La interpretación de la función de onda no depende de las coordenadas que se utilicen para abordar el problema. Podríamos, por ejemplo, trabajar en coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) . Las dimensiones físicas de la correspondiente función de onda para una partícula en tres dimensiones sin spin ($\Psi(r, \theta, \phi)$) no cambian ($L^{-3/2}$) y su cuadrado representa la densidad de probabilidad de encontrar la partícula en el punto del espacio definido por las coordenadas (r, θ, ϕ) . La probabilidad de encontrar la partícula en un elemento de volumen centrado en este punto se obtiene al multiplicar el cuadrado de la función de onda por el elemento de volumen $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$. La integración de este producto sobre una cierta región del espacio V

$$P = \int \int \int_V |\Psi(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \int \int \int_V \Psi^*(r, \theta, \phi) \Psi(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (6)$$

representa la probabilidad de encontrar la partícula dentro de esa región. Cuando se integra el producto $|\Psi(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ sobre todas las direcciones del espacio salvo la distancia radial al origen, se obtiene la probabilidad $P(r) dr$

$$P(r) dr = \underbrace{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi(r, \theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi}_{P(r)} r^2 dr \quad (7)$$

de encontrar la partícula en cualquier dirección del espacio y a una distancia del origen entre r y $r + dr$. $P(r)$ sería, por lo tanto, la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula a una distancia r del origen y se conoce como “función de distribución radial”. En el caso del átomo de hidrógeno, donde el potencial de Coulomb es central (depende exclusivamente de r), la función de onda $\Psi(r, \theta, \phi)$ puede escribirse como el producto de una función radial $R_{nl}(r)$ y una angular dada por los armónicos esféricos $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$. La densidad de probabilidad $P(r)$ vendrá dada en este caso por

$$\begin{aligned}
P(r) &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi(r, \theta, \phi)|^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi \, r^2 \\
&= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \underbrace{Y_{lm_l}^*(\theta, \phi) Y_{lm_l}(\theta, \phi)}_1 \sin \theta \, d\theta \, d\phi \, |R_{nl}(r)|^2 \, r^2 \\
&= |R_{nl}(r)|^2 \, r^2
\end{aligned} \tag{8}$$

3. N partículas sin spin en 3 dimensiones

A continuación, generalizaremos lo expuesto hasta este momento al caso de N partículas. Designaremos la función de onda del sistema como $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, donde \vec{r}_1 es el vector de posición de la primera partícula, \vec{r}_2 el vector de posición de la segunda partícula y así sucesivamente. Las dimensiones físicas de esta función son $L^{-3N/2}$ y los vectores de posición \vec{r} pueden venir expresados en cartesianas, esféricas o cualquier otro sistema de coordenadas que sea apropiado para abordar el problema. Es importante dejar claro que, en este caso, el espacio donde se encuentra el sistema físico que estudiamos no coincide con el espacio donde se define la función de onda; mientras el primero es simplemente el espacio representado por el laboratorio o el lugar donde hagamos las mediciones, el segundo es un espacio de $3N$ dimensiones definido por cada una de las componentes de $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$. La condición para la normalización de la función de onda

$$\underbrace{\int \int \int \dots \int}_{\text{Todo el espacio}} |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \, d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = 1 \tag{9}$$

implica, por lo tanto, una integral múltiple sobre las $3N$ dimensiones ($x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots$ etc si trabajamos en cartesianas) de este segundo espacio.

El cuadrado de la función de onda $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2$ representa la densidad de probabilidad (probabilidad por unidad de volumen en el espacio $3N$ -dimensional donde está definida Ψ) de encontrar la partícula 1 en \vec{r}_1 , la partícula 2 en \vec{r}_2 y así sucesivamente. Al multiplicar este cuadrado por el elemento de volumen $d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$ del espacio $3N$ -dimensional, obtenemos la probabilidad de encontrar la partícula 1 en un elemento de volumen $d\vec{r}_1$ alrededor de \vec{r}_1 , a la

partícula 2 en un elemento de volumen $d\vec{r}_2$ alrededor de \vec{r}_2 , etc. Al integrar el cuadrado de la función de onda $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2$ sobre un cierto volumen V del espacio $3N$ -dimensional, obtenemos la probabilidad P

$$P = \int \int \int \dots \int_V |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (10)$$

3N integraciones

de encontrar las partículas dentro de esta región.

Si integramos la densidad de probabilidad $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2$ sobre todas las coordenadas espaciales salvo aquellas correspondientes a dos de las partículas (por comodidad, elijamos las partículas 1 y 2), obtenemos la siguiente función de densidad de probabilidad

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \underbrace{\int \int \int \dots \int}_{3N - 6 \text{ integraciones}} |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N \quad (11)$$

cuyas dimensiones físicas son L^{-6} y que representa la densidad de probabilidad (probabilidad por unidad de volumen en el espacio de 6 dimensiones definido por \vec{r}_1 y \vec{r}_2) de encontrar la partícula 1 en \vec{r}_1 y la partícula 2 en \vec{r}_2 cuando el resto de partículas (de 3 a N) ocupan cualquier posición en el espacio. Como es de esperar, al multiplicar esta función por $d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ obtenemos la probabilidad de encontrar la partícula 1 en un elemento de volumen $d\vec{r}_1$ centrado en \vec{r}_1 y la partícula 2 en un elemento de volumen $d\vec{r}_2$ centrado en \vec{r}_2 cuando el resto de partículas (de 3 a N) ocupan cualquier posición del espacio.

Al integrar la densidad de probabilidad $D(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sobre las coordenadas de la partícula 2 obtenemos una nueva densidad de probabilidad

$$D'(\vec{r}_1) = \int \int \int D(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (12)$$

cuyas dimensiones físicas son L^{-3} y que representa la densidad de probabilidad (probabilidad por unidad de volumen en el espacio definido por las 3 coordenadas de la partícula 1) de encontrar a la partícula 1 en la posición \vec{r}_1 cuando el resto de partículas (de 2 a N) ocupan

cualquier posición en el espacio. Al multiplicar $D'(\vec{r}_1)$ por el elemento de volumen $d\vec{r}_1$ obtenemos la probabilidad de encontrar la partícula 1 en un elemento de volumen $d\vec{r}_1$ centrado alrededor de \vec{r}_1 cuando el resto de partículas (de 2 a N) ocupan cualquier posición en el espacio.

4. N partículas idénticas sin spin en 3 dimensiones: Densidad electrónica

En el presente curso centraremos gran parte de nuestra atención en las funciones de onda de sistemas formados por N electrones. En el marco de la mecánica cuántica no se puede seguir la evolución de las partículas de manera individual, al no poderse definir trayectorias debido al principio de incertidumbre de Heisenberg. Por lo tanto, las partículas idénticas (los electrones, por ejemplo) son indistinguibles y cualquier propiedad de un sistema formado por partículas idénticas deberá ser independiente de los índices $(1,2,\dots,N)$ usados para etiquetarlas.

La discusión anterior implica que, al tratar sistemas formados por N electrones, carece de sentido preguntarse por la densidad de probabilidad de presencia del i -simo electrón en un punto del espacio independientemente de donde se encuentren los demás. Solamente tiene sentido considerar la densidad de probabilidad de encontrar cualquiera de ellos en un punto del espacio; esta propiedad se denomina densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. La densidad electrónica es enormemente importante puesto que, en el caso de las moléculas, determina muchas de sus propiedades y su reactividad. Además, se puede medir experimentalmente mediante difracción de rayos X.

Si la función de onda total para un sistema constituido por N electrones fuera $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, la integral

$$\int \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (13)$$

representaría la densidad de probabilidad de encontrar al electrón 1 en \vec{r}_1 independientemente de la posición de los demás electrones. Al tratarse de partículas indistinguibles, esta densidad de probabilidad debe ser la misma para el electrón 1, el 2, etc con tal de que se calcule siempre

en el mismo punto del espacio. En otras palabras, debe cumplirse que

$$\begin{aligned}
 \int \int \dots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N &= \int \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \\
 &= \int \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N \\
 &\dots \dots \\
 &= \int \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r})|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{N-1}
 \end{aligned}$$

donde la primera integral corresponde a la densidad de probabilidad de encontrar al electrón 1 en \vec{r} independientemente de la posición de los demás electrones, la segunda integral a la densidad de probabilidad de encontrar al electrón 2 en \vec{r} independientemente de la posición de los demás electrones, etc.

La densidad electrónica $\rho(r)$ vendrá dada por

$$\rho(\vec{r}) = N \int \int \dots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (14)$$

y representa la densidad de probabilidad de encontrar cualquier electrón en un punto \vec{r} del espacio. La densidad electrónica siempre cumple las siguientes propiedades

$$\begin{aligned}
 \rho(\vec{r}) &\geq 0 \\
 \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} &= N
 \end{aligned}$$

es decir, es una función positiva cuya integral sobre todo el espacio es igual al número de electrones que forman el sistema.

Aunque en esta presentación de la densidad electrónica no hemos considerado el spin electrónico, su inclusión es trivial, como veremos en temas sucesivos del curso.