

Sobre la naturaleza dimensional de la función de onda: el caso de la química cuántica

Sebastián Fortin

Reunión del Grupo de Filosofía de las Ciencias de la UBA
Septiembre 14, 2017



John
Templeton
Foundation

- 1 La función de onda de Schrödinger
- 2 Posturas actuales sobre la naturaleza de la función de onda
 - Ψ lo es todo
 - Ψ no es protagonista
 - Ontología mezclada
- 3 Interpretaciones de la mecánica cuántica
 - Mecánica Bohmiana
- 4 Dimensionalidad de la función de onda en Química Cuántica
 - La aproximación del electrón independiente
 - La aproximación orbital
 - El átomo de helio
- 5 ¿Es viable el método de los químicos?
 - “Proyección” en un espacio tridimensional
 - Operador de “proyección”
 - Operador de cambio de variable
 - Operación de reducción dimensional

Índice

- 1 La función de onda de Schrödinger
- 2 Posturas actuales sobre la naturaleza de la función de onda
- 3 Interpretaciones de la mecánica cuántica
- 4 Dimensionalidad de la función de onda en Química Cuántica
- 5 ¿Es viable el método de los químicos?

La función de onda de Schrödinger

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N)$$

Donde $\bar{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ son las coordenadas de la partícula i



Función de 3N
dimensiones

Significado físico

Proceso de vibración en el
átomo

Densidad de electricidad

$$\rho = N \int \psi^* \psi d\bar{r}$$

Hace mucho pase la etapa donde [yo] pensaba que uno podía considerar la función- ψ como de algún modo una descripción directa de la realidad.

Schrödinger en Fine 1996

Índice

- 1 La función de onda de Schrödinger
- 2 Posturas actuales sobre la naturaleza de la función de onda
- 3 Interpretaciones de la mecánica cuántica
- 4 Dimensionalidad de la función de onda en Química Cuántica
- 5 ¿Es viable el método de los químicos?

Ψ lo es todo

David Albert

$\Psi \rightarrow$ Entidades físicas reales

Mundo real de $3N$
dimensiones

Hamiltoniano

\Rightarrow

Apariencias en el espacio
tridimensional

Peter Lewis

$\Psi \rightarrow$ Fundamento esencial de la TC

$3N$ variables
“correlación cuántica”

\rightarrow

~~Dimensionalidad~~

Noción de “espacial” en
3 dimensiones

Ψ no es protagonista

Bradley Monton

ψ
Estado del sistema

Observable, \hat{O}
autoestados y autovalores

Propiedad definida
 $\psi \rightarrow \text{autoestado}$

$\psi \rightarrow \text{Propiedades del sistema}$

Ontología Primitiva

Estructura fundamental común

Mundo en el que
vivimos (3D)

Entidades fundamentales
Variables primitivas

Evolución temporal
Variables no primitivas

Ontología mezclada

Coexistencia de espacios independientes

$3N$ dimensional
Función de onda

~~causal~~
 \Leftrightarrow
nómica

Tridimensional
 N partículas

Hipersuperficies de un espacio de $(3N + 3)$ dimensiones

$3N$ dimensiones
Función de onda

$i?$
 \Leftrightarrow
"causal"

Tridimensional
 N partículas

Índice

- 1 La función de onda de Schrödinger
- 2 Posturas actuales sobre la naturaleza de la función de onda
- 3 Interpretaciones de la mecánica cuántica**
- 4 Dimensionalidad de la función de onda en Química Cuántica
- 5 ¿Es viable el método de los químicos?

Mecánica Bohmiana

Bohm

ψ

→

Campo objetivamente real

...este procedimiento no es realmente aceptable en una teoría física...

Bohmianos de hoy

Variables primitivas

Posiciones de las partículas

Variable no primitiva

Función de onda, Ψ

Carácter nomológico

Dificultades:

Variabilidad temporal y "sistémica" y ¿Qué es una ley?

Índice

- 1 La función de onda de Schrödinger
- 2 Posturas actuales sobre la naturaleza de la función de onda
- 3 Interpretaciones de la mecánica cuántica
- 4 Dimensionalidad de la función de onda en Química Cuántica**
- 5 ¿Es viable el método de los químicos?

La aproximación del electrón independiente

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N V(\bar{r}_i) + \boxed{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{\bar{r}_{ij}}}$$

⇓

$$H' = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N V(\bar{r}_i) + \boxed{\sum_{i=1}^N v(\bar{r}_i)}$$

¿Qué forma adquiere el potencial $v(\bar{r}_i)$?

Método de Hartree-Fock

ψ

Teoría de Funcionales de
la Densidad

$\rho(\bar{r})$

La aproximación orbital

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = \Psi(\bar{r}_1)\Psi(\bar{r}_2)\dots\Psi(\bar{r}_N)$$

Despreciando la correlación electrónica

$$H_{AO} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N V(\bar{r}_i)$$

Atkins:

En la aproximación orbital suponemos que se obtiene una primera aproximación razonable de la función de onda exacta si consideramos que cada electrón ocupa su "propio" orbital

El átomo de helio

Hamiltoniano electrónico

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - V(\vec{r}_1) - V(\vec{r}_2) + \frac{1}{r_{12}}$$

Reescribiendo la ecuación:

$$H = h(\vec{r}_1) + h(\vec{r}_2) + \frac{1}{r_{12}}$$

\Rightarrow

Donde:

$$h(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - V(\vec{r}_i)$$

Operadores hamiltonianos
monoelectrónicos

Orbitales atómicos

Átomos hidrogenoides

Operador hamiltoniano
monoelectrónico



Ion hidrogenoide



Orbitales atómicos
 $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$

Así tenemos

$$h(\vec{r}_1)\phi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}_1)$$

Donde:

$\phi_i \rightarrow$ orbitales atómicos

Y se demuestra que

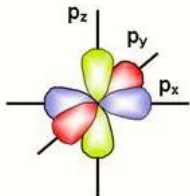
$$H_{AO}\phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2) = (\epsilon_i + \epsilon_j)\phi(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2) = E_{AO}\phi(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2)$$

Índice

- 1 La función de onda de Schrödinger
- 2 Posturas actuales sobre la naturaleza de la función de onda
- 3 Interpretaciones de la mecánica cuántica
- 4 Dimensionalidad de la función de onda en Química Cuántica
- 5 ¿Es viable el método de los químicos?**

“Proyección” en un espacio tridimensional

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = \Psi(\bar{r}_1)\Psi(\bar{r}_2)\dots\Psi(\bar{r}_N)$$



\hat{P}
“Proyección”

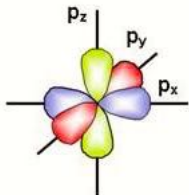
\hat{C}
Cambio de variable

Acción de dos operadores

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) \xrightarrow{\hat{P}} \Psi(\bar{r}_i) \xrightarrow{\hat{C}} \Psi_i(\bar{r})$$

Operador de “proyección”

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = \Psi(\bar{r}_1)\Psi(\bar{r}_2)\dots\Psi(\bar{r}_N)$$


$$\hat{P}$$

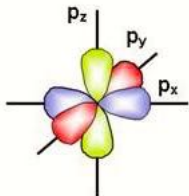
Operador que “*proyecta*” la función de onda en un espacio de tres dimensiones

$$\hat{P}_i \psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_{i-1}, \bar{r}_i, \bar{r}_{i+1}, \dots, \bar{r}_N) = \int \dots \int \psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_{i-1}, \bar{r}_i, \bar{r}_{i+1}, \dots, \bar{r}_N)$$

$$\psi^*(\bar{r}_1) d\bar{r}_1, \dots, \psi^*(\bar{r}_{i-1}) d\bar{r}_{i-1}, \psi^*(\bar{r}_{i+1}) d\bar{r}_{i+1}, \dots, \psi^*(\bar{r}_N) d\bar{r}_N$$

Operador de cambio de variable

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = \Psi(\bar{r}_1)\Psi(\bar{r}_2)\dots\Psi(\bar{r}_N)$$

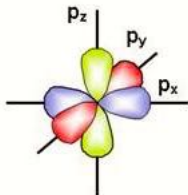

$$\hat{C}$$

Operador de trasposición de la etiqueta de la variable a la función de onda

$$\begin{aligned}\hat{C}\psi(\bar{r}_1) &= \psi_1(\bar{r}) \\ \hat{C}\psi(\bar{r}_2) &= \psi_2(\bar{r}) \\ &\vdots \\ \hat{C}\psi(\bar{r}_N) &= \psi_N(\bar{r})\end{aligned}$$

Reducción dimensional

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = \Psi(\bar{r}_1)\Psi(\bar{r}_2)\dots\Psi(\bar{r}_N)$$



Reducción dimensional

Aplicación sucesiva de los operadores de “proyección”, \hat{P} y de cambio de variable, \hat{C}

$$\hat{C}\hat{P}_i\psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_{i-1}, \bar{r}_i, \bar{r}_{i+1}, \dots, \bar{r}_N) = \psi_i(\bar{r})$$