1. Identidades trigonométricas

Sabemos que

$$e^{i\sqrt{a}x} = \cos\sqrt{a}x + i\sin\sqrt{a}x$$
$$e^{-i\sqrt{a}x} = \cos\sqrt{a}x - i\sin\sqrt{a}x$$

lo que implica que

$$\begin{aligned} Ae^{i\sqrt{a}x} + Be^{-i\sqrt{a}x} &= A(\cos\sqrt{a}x + i\sin\sqrt{a}x) + B(\cos\sqrt{a}x - i\sin\sqrt{a}x) \\ &= (A+B)\cos\sqrt{a}x + i(A-B)\sin\sqrt{a}x \end{aligned}$$

Definiendo $A+B=\alpha$ y $i(A-B)=\beta$ lo que significa $A=\frac{\alpha-i\beta}{2}$ y $B=\frac{\alpha+i\beta}{2}$, podemos escribir

$$\Psi(x) = \alpha\cos\sqrt{a}x + \beta\sin\sqrt{a}x$$

es también solución de la ecuación diferencial

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + a\Psi(x) = 0$$

Para la segunda igualdad, es más fácil comenzar del resultado

$$\gamma\cos(\sqrt{a}x + \phi)$$

y usamos la identidad

$$\cos(a+b) = \cos a\cos b - \sin a\sin b$$

lo que nos da

$$\gamma\cos(\sqrt{a}x+\phi) = \gamma\cos\sqrt{a}x\cos\phi - \gamma\sin\sqrt{a}x\sin\phi$$

es decir que tenemos $\gamma\cos\phi = \alpha$ y $\gamma\sin\phi = -\beta$ es decir

$$\gamma = \sqrt{\alpha^2+\beta^2} \quad y \quad \phi = \arctan\left(-\frac{\beta}{\alpha}\right)$$

Por lo tanto la solución se puede escribir también $\Psi(x) = \gamma\cos(\sqrt{a}x+\phi)$
En resumen, la ecuación diferencial

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + a\Psi(x) = 0$$

tiene una solución que se puede escribir de 3 formas

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= Ae^{i\sqrt{a}x} + Be^{-i\sqrt{a}x} \\ &= \alpha\cos(\sqrt{a}x) + \beta\sin(\sqrt{a}x) \\ &= \gamma\cos(\sqrt{a}x+\phi) \end{aligned}$$

En todos los casos tenemos 2 constantes de integración.

2. Partícula en una caja

La ecuación de Schrödinger estacionaria tridimensional se lee como

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+V\Psi=E\Psi$$

El potencial $V(x,y,z)$ se anula para $0\leq x\leq a$, $0\leq y\leq b$, $0\leq z\leq c$. La función de onda no puede penetrar donde V diverge lo que implica que tenemos las condiciones de borde $\Psi(a,y,z)=\Psi(0,y,z)=\Psi(x,b,z)=\Psi(x,0,z)=\Psi(x,y,c)=\Psi(x,y,0)=0$. Dentro de la caja, la ecuación de Schrödinger se reduce a

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)=E\Psi$$

Gracias a la simetría, la ecuación diferencial parcial es separable

$$\Psi(x,y,z)=\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$$

lo que implica

$$\frac{1}{\psi_x}\frac{d^2\psi_x}{dx^2}+\frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2}+\frac{1}{\psi_z}\frac{d^2\psi_z}{dz^2}=-\frac{2mE}{\hbar^2}$$

Esta ecuación se puede separar en 3 ecuaciones. Por ejemplo, tenemos

$$\frac{1}{\psi_x}\frac{d^2\psi_x}{dx^2}=-\frac{2mE}{\hbar^2}-\frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2}-\frac{1}{\psi_z}\frac{d^2\psi_z}{dz^2}$$

Pero como la parte izquierda depende solamente de x y la parte derecha depende de (y,z), obtenemos que ambos lados deben ser constantes

$$\begin{aligned}\frac{1}{\psi_x}\frac{d^2\psi_x}{dx^2}&=A\\-\frac{2mE}{\hbar^2}-\frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2}-\frac{1}{\psi_z}\frac{d^2\psi_z}{dz^2}&=A\end{aligned}$$

Haciendo el mismo procedimiento para la segunda ecuación, obtenemos

$$-\frac{2mE}{\hbar^2}-\frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2}=A+\frac{1}{\psi_z}\frac{d^2\psi_z}{dz^2}$$

es decir

$$\begin{aligned}-\frac{2mE}{\hbar^2}-\frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2}&=B\\A+\frac{1}{\psi_z}\frac{d^2\psi_z}{dz^2}&=B\end{aligned}$$

En resumen, las ecuaciones son

$$\begin{aligned}\frac{1}{\psi_x}\frac{d^2\psi_x}{dx^2}&=A\\\frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2}&=-B-\frac{2mE}{\hbar^2}\\\frac{1}{\psi_z}\frac{d^2\psi_z}{dz^2}&=B-A\end{aligned}$$

lo que podemos también escribir

$$\frac{1}{\psi_x}\frac{d^2\psi_x}{dx^2}=-k_x$$

$$\frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2} = -k_y$$
$$\frac{1}{\psi_z}\frac{d^2\psi_z}{dz^2} = -k_z$$

tal que

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k_x + k_y + k_z$$

Estas ecuaciones de Schrödinger se transforman en

$$\frac{d^2\psi_x}{dx^2} + k_x\psi_x = 0$$
$$\frac{d^2\psi_y}{dx^2} + k_y\psi_y = 0$$
$$\frac{d^2\psi_z}{dx^2} + k_z\psi_z = 0$$

que ya hemos resolvido en clase, hemos obtenido

$$k_x = \frac{\pi^2 n_x^2}{a^2}$$
$$k_y = \frac{\pi^2 n_y^2}{b^2}$$
$$k_z = \frac{\pi^2 n_z^2}{c^2}$$

lo que nos da

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k_x + k_y + k_z = \pi^2\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

es decir

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

Además hemos obtenido que la función de onda es

$$\psi_x(x) = \alpha \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right)$$
$$\psi_y(x) = \beta \sin\left(\frac{n_y \pi x}{b}\right)$$
$$\psi_z(x) = \gamma \sin\left(\frac{n_z \pi x}{c}\right)$$

Lo que nos permite obtener la función de onda total

$$\begin{aligned}\Psi(x,y,z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) &= \alpha\beta\gamma \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{n_y \pi x}{b}\right)\sin\left(\frac{n_z \pi x}{c}\right) \\ &\equiv \gamma \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{n_y \pi x}{b}\right)\sin\left(\frac{n_z \pi x}{c}\right)\end{aligned}$$

con γ una constante de integración que se puede obtener de la codición de normalización

$$\Psi(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right)\sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)$$

.