

túru látok. V doterajších pozorovaniach vlastností látok v prevažnej miere sa použila práve táto metóda. Pri druhej metóde nazvanej mikroskopická, vychádza sa pri skúmaní fyzikálnych vlastností látok z atómovej alebo z molekulej predstavy o štruktúre látky. Táto metóda sa snaží vysvetliť fyzikálne vlastnosti látok a procesy prebiehajúce v nich ako dôsledok správania sa veľkého súboru atómov alebo molekúl, pritom vychádza z predpokladu, že vlastnosti atómov alebo molekúl a povaha ich vzájomného pôsobenia sú už známe. Poznať túto metódu treba preto, lebo mnohé experimentálne výsledky dajú sa správne pochopiť a vysvetliť jedine touto metódou.

Z hľadiska usporiadania atómov v tuhých látkach môžeme ich rozdeliť do troch skupín: monokryštály, polykryštály a amorfné látky. Najlepšie sú spracované monokryštály vďaka ich priestorovej symetrii, a preto sa v ďalších článkoch obmedzíme iba na skúmanie ich vlastností a poukážeme na to, ako sa dá s výhodou využívať priestorová symetria kryštálov pri vyšetrovaní dynamiky atómov v kryštáli. Vnútorňa štruktúra kryštálov bola podrobne opísaná v čl. 6.I až 6.3. v prvom dieli tejto učebnice. Musíme si však uvedomiť, že predstava o kryštáli ako súbore atómov, ktoré sú v priestore usporiadané prísne periodicky, je veľmi idealizovaná. V skutočnosti sa reálny kryštál vyznačuje rôznymi poruchami, ktoré jednak vyplývajú z podmienok termodynamической rovnováhy (chýbajúci atóm alebo vysunutý atóm v medzimiriežkovej polohe), alebo sú zapríčinené technologickou prípravou (prítomnosť cudzích atómov, rôzne typy dislokácií).

Na začiatku bude výhodné obmedziť sa pokiaľ možno na čo najjednoduchší model kryštálu tak, aby bolo možné na ňom demonštrovať jednak mikroskopickú metódu, jednak zaviesť základné pojmy, pomocou ktorých bude možné vysvetliť určité vlastnosti kryštálov a procesy prebiehajúce v nich. Je zrejmé, že takýmto jednoduchým modelom nemožno opísať všetky vlastnosti reálneho kryštálu, a preto pri všeobecnejšom skúmaní treba tento model korigovať.

18.2. Vlnovomechanická pohybová rovnica pre kryštál. Kryštál, ako sme už naznačili v predchádzajúcom článku, predstavujeme si ako súbor atómov jedného alebo viacerých prvkov. Atóm, ako vieme, skladá sa z jadra a z elektrónov. Jadro má ešte svoju vlastnú štruktúru a je zložené z určitých elementárnych častíc (čl. 16). Pri mnohých procesoch, ktoré prebiehajú v tuhých látkach, nedochádza k premene jadra, a preto môžemejadro uvažovať ako stabilnú časticu. Dokonca na základe mnohých skúseností sa ukázalo, že elektrické, optické a chemické vlastnosti tuhých látok sú podmienené iba správaním sa valenčných elektrónov, ktoré sa nachádzajú v nezaplnených sférach (pozri čl. 17.6). Táto skutočnosť nám umožňuje pozeráť na stabilné

jadro spolu s elektrónmi nachádzajúcimi sa v zaplnených sférach ako na jedinou časticu bez vnútornej štruktúry (*hmotný bod*) charakterizovanú iba hmotnosťou a efektívnym nábojom (náboj jadra je čiastočne tienený elektrónmi). V ďalších úvahách túto časticu budeme nazývať *iónom*. V dôsledku tohto zjednodušenia kryštál sa bude skladať z dvoch podsystémov, a to z podsystému iónov a z podsystému valenčných elektrónov. Pomocou takto vytvoreného modelu kryštálu môžeme podľa rovnice (17.10.5) napísať *vlnovomechanickú rovnicu* pre kryštál, ktorá bude mať tvar

$$\left\{ \sum_j \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_j} \Delta_j + \sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_i - \sum_{\substack{j \\ j \neq k}} \sum_k U_{jk} - \sum_{\substack{i \\ i \neq l}} \sum_l U_{il} - \sum_i \sum_j U_{ij} + E \right\} \Psi = 0 \quad (1)$$

kde M_j je hmotnosť j -tého iónu, m je hmotnosť elektrónu, U_{jk} je vzájomná potenciálna energia medzi j -tým a k -tým iónom, U_{il} je vzájomná potenciálna energia medzi i -tým a l -tým elektrónom, U_{ij} je potenciálna energia medzi i -tým elektrónom a j -tým iónom a Δ_i , Δ_j sú Laplaceove operátory definované pomocou príslušných kartézskych súradníc elektrónov a iónov. Na základe mnohých skúseností sa ukázalo, že podstatná časť vzájomnej potenciálnej energie má elektrostatický pôvod.

Riešením rovnice (1) by sme dostali úplnú informáciu o mikrofyzikálnych procesoch prebiehajúcich v kryštáli. Avšak jej riešenie je spojené s neprekonateľnými matematickými ťažkosťami, a preto sme nútení použiť niektoré približné metódy riešenia podobných rovníc. Skôr, ako použijeme jednotlivé približné metódy, musíme sa zmieniť o určitých skutočnostiach, pomáhajúcich získať dôveru k výsledkom, ktoré nam poskytujú približné metódy.

Vzhľadom na to, že prístroj, s ktorým meriame, má jednak makroskopickú veľkosť a jednak zotrvačnosť, takže nestačí sledovať jednotlivé mikroskopické oscilácie, prebiehajúce veľmi rýchlo, poskytuje nám len priestorovo-časové stredné hodnoty fyzikálnych veličín. Aj keby sme poznali presné riešenie rovnice (1) nakoniec, ak máme teoretické výsledky porovnávať s experimentálnymi, museli by sme počítať priestorovo-časové stredné hodnoty. Vzhľadom na stredné hodnoty sa niektoré oscilácie navzájom zrušia a vymiznú, a preto možno očakávať, že výsledky získané pomocou približných metód budú stačiť na vysvetlenie experimentálnych výsledkov.

Pre pochopenie ďalších úvah je potrebné povšimnúť si aj druhú stránku určovania stredných hodnôt fyzikálnych veličín. Ako sme už spomenuli, prístroje zaznamenávajú priestorovo-časové stredné hodnoty meraných fyzikálnych veličín, a to buď v rovnovážnom, alebo v nerovnovážnom termodynamickom stave. Pretože nepoznáme presný postup fyzikálnych stavov, ktorý systém v časovom slede nadobúda, nemôžeme vykonať skutočné stredovanie,

ale postupujeme tak, že zistíme, aké fyzikálne stavy pri daných vonkajších podmienkach môže systém nadobudnúť (to nám poskytuje približné riešenie rovnice (1)), potom každému tomuto stavu definujeme určitú nádej, alebo pravdepodobnosť realizácie a nakoniec vypočítame strednú hodnotu podľa vzorca

$$\bar{F} = \sum_i p_i F_i$$

kde p_i je pravdepodobnosť realizácie i -tého stavu, F_i — hodnota príslušnej fyzikálnej veličiny v i -tom stave. Vo všeobecnosti riešením rovnice (1) dostaneme diskrétny stav celého súboru častíc, kde individualita jednotlivých častíc zaniká (špecifická povaha vlnovej mechaniky). Keď sa systém skladá z častíc, ktoré slabo navzájom na seba pôsobia, potom v istom priblížení môžeme každej častici prisúdiť jej vlastný stav (podrobnejšie v čl. 18.4). V takomto prípade strednú hodnotu fyzikálnej veličiny počítame podľa vzorca

$$\bar{F} = \sum_i \bar{n}_i F_i$$

kde \bar{n}_i je stredný počet častíc nachádzajúcich sa v i -tom jednočasticovom stave, F_i je hodnota fyzikálnej veličiny charakterizujúca časticu v i -tom jednočasticovom stave. Vzťahy pre \bar{n}_i boli odvodené v čl. 17.12 a 17.13. Vzorec (2) nemôžeme bezprostredne aplikovať na kryštál preto, lebo súbor iónov a valenčných elektrónov v tuhej látke pôsobia na seba silne. Celé úsilie v ďalších článkoch bude venované tomu, ako previesť kryštál na systém takých častíc (aj keď fiktívnych), ktoré na seba pôsobia slabo, potom budeme oprávnení pri určovaní stredných hodnôt fyzikálnych veličín použiť vzorec (2).

18.3. Adiabatické priblíženie. Prvým krokom k splneniu cieľa vytýčeného v závere predchádzajúceho článku bude použitie adiabatického priblíženia pri riešení rovnice (18.2.1). Pre pochopenie fyzikálnej podstaty adiabatického priblíženia urobíme nasledovnú fyzikálnu úvahu: Kryštál, ako sme už uviedli, skladá sa z dvoch podsystémov častíc. Častice prvého podsystému (*ióny*) sú relatívne hmotnejšie ako častice druhého podsystému (*valenčné elektróny*). Preto premiestnenie iónov bude prebiehať počas veľkého množstva procesov vykonaných valenčnými elektrónmi. Intuitívne môžeme očakávať, že pohyb iónov v dôsledku toho, že nestačia ihneď reagovať na rýchle zmeny pohybu elektrónov, bude prebiehať v určitých stredných podmienkach vytvorených valenčnými elektrónmi a pohyb valenčných elektrónov bude prebiehať takmer za nemennej konfigurácie iónov. Opísanú fyzikálnu intuíciu možno aj exaktne zdôvodniť riešením rovnice (18.2.1) poruchovou metódou a odhadnúť chybu, ktorej sa dopustíme, ak použijeme určité približné riešenie uvádzané pod