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

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

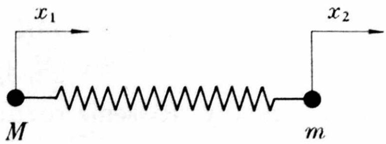
kde p_i je pravdepodobnosť realizácie i-tého stavu, F_i — hodnota príslušnej fyzikálnej veličiny v i-tom stave. Vo všeobecnosti riešením rovnice (1) dostaneme diskrétne stavy celého súboru častíc, kde individualita jednotlivých častíc zaniká (špecifická povaha vlnovej mechaniky). Keď sa systém skladá 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 názvom *adiabatické priblíženie*. Riešenie tohto problému je matematicky veľmi náročné, preto si zvolíme jednoduchý príklad, ktorého presné riešenie vieme nájsť (na tento účel je potrebné si zopakovať príklady 1 a 2 v čl. 17.10) a na ňom ukážeme, akú chybu urobíme, ak použijeme adiabatické priblíženie.

Majme dva hmotné body spojené pružinou (*obr. 18.1*) a chceme riešiť ich jednorozmerné kmitanie.



Obr. 18.1.

Bezčasová Schrödingerova rovnica bude mať tvar

$$\frac{h^2}{8\pi^2 M}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}+\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}+\left[E-\frac{1}{2}k^2(x_1-x_2)^2\right]\psi=0 \tag{1}$$

Pre riešenie tejto rovnice bude výhodné zaviesť nové premenné pomocou vzťahov

$$y=\frac{Mx_1+mx_2}{M+m}, \qquad z=x_1-x_2$$

odkiaľ dostaneme:

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}=\left(\frac{M}{M+m}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}+2\frac{M}{M+m}\frac{\partial^2}{\partial y\partial z}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

a

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

Po dosadení do rovnice (1) dostaneme rovnicu:

$$\frac{h^2}{8\pi^2(M+m)}\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\left(E-\frac{1}{2}k^2z^2\right)\psi=0 \tag{2}$$

Rovnica (2) ma jednoduchú fyzikálnu interpretáciu: Prvý člen v rovnici predstavuje operátor kinetickej energie ťažiska sústavy a druhý člen predstavuje operátor kinetickej energie relatívneho pohybu druhej častice vzhľadom na prvú s redukovanou hmotnosťou

$$\mu=\frac{Mm}{M+m}$$

Po dosadení funkcie $\psi=\psi_1(y)\,\psi_2(z)$ do rovnice (2) dostaneme dve rovnice nasledujúceho tvaru

$$\frac{h^2}{8\pi^2(M+m)}\frac{d^2\psi_1}{dy^2}+\lambda_1\psi_1=0 \tag{3}$$

$$\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\frac{d^2\psi_2}{dz^2}+\left(\lambda_2-\frac{1}{2}k^2z^2\right)\psi_2=0 \tag{4}$$

kde

$$E=\lambda_1+\lambda_2 \tag{5}$$

Riešenie rovnice (3) je:

$$\psi_1=C\,e^{iKy} \qquad \text{a} \qquad \lambda_1=\frac{h^2K^2}{8\pi^2(M+m)}$$

λ_1 je kinetická energia ťažiska sústavy. Riešenie rovnice (4) je:

$$\psi_2=C_nH_n(u)\,e^{-\frac{u^2}{2}}, \qquad \lambda_2=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$$

kde

$$u=2\pi\sqrt{\mu\nu/h}z, \qquad \nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{h^2}{\mu}}$$

λ_2 je celková energia relatívneho pohybu prvej častice vzhľadom na druhú (pozri príklady v čl. 17.10).

Postup pri približnom riešení rovnice (1) je takýto: najprv budeme riešiť rovnicu typu

$$\frac{h^2}{8\pi^2m}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_2^2}+\left[E_1-\frac{1}{2}k^2(x_1-x_2)^2\right]\varphi=0 \tag{6}$$

Zavedieme si opäť novú premennú $z=x_1-x_2$, odkiaľ

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}=\frac{d^2}{dz^2}$$

Dosadením do rovnice (6) dostaneme rovnicu podobnú rovnici (4) s tým rozdielom, že μ je nahradené m a λ_2 s E_1. Jej riešenie bude:

$$\varphi_n=C_nH_n(u)\,.\,e^{-\frac{u^2}{2}} \qquad \text{a} \qquad E_1=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu_1$$

kde

$$u=2\pi\sqrt{m\nu_1/h}z \qquad \text{a} \qquad \gamma_1=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{h^2}{m}}$$

Ďalší postup je taký, že riešenie rovnice (1) budeme hľadať v tvare

$$\psi=\Phi(x_1)\,\varphi_n(z)$$

Po dosadení funkcie $\psi=\Phi(x_1)\,\varphi_n(z)$ do rovnice (1) dostaneme rovnicu nasledovného tvaru

$$\left[\frac{h^2}{8\pi^2M}\frac{d^2\Phi}{dx_1^2}+(E-E_1)\,\Phi\right]\varphi_n+\frac{h^2}{8\pi^2M}\left[2\frac{d\Phi}{dx_1}\frac{d\varphi_n}{dz}+\Phi\frac{d^2\varphi_n}{dz}\right]=0 \tag{7}$$

Adiabatické priblíženie pozostáva v zanedbaní člena v druhých hranatých zátvorkach pri riešení rovnice (7). Vo vlnovej mechanike to znamená, že tento člen predstavuje iba malú poruchu a riešenie s jeho zanedbaním predstavuje nulté priblíženie pri použití poruchového počtu. V adiabatickom priblížení teda treba riešiť rovnicu typu

$$\frac{h^2}{8\pi^2 M} \frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}x_1^2} + (E - E_1)\,\Phi = 0 \tag{8}$$

Riešenie tejto rovnice je:

$$\Phi = C\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}Kx_1} \qquad \text{a} \qquad E - E_1 = \frac{h^2K^2}{8\pi^2 M}$$

Celková energia systému pri presnom riešení je:

$$E = \lambda_1 + \lambda_2 = \frac{h^2K^2}{8\pi^2(M + m)} + \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

Ak rozložíme vo vzorci (5) funkcie $\frac{1}{(M + m)}$ a ν do radu podľa mocnín m/M dostaneme:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 M}\left[1 - \frac{m}{M} + \left(\frac{m}{M}\right)^2 - \dots\right] K^2 + \\ + \left(\frac{1}{2} + n\right) h\nu_1 \left[1 + \frac{1}{2}\frac{m}{M} - \frac{1}{4}\left(\frac{m}{M}\right)^2 + \dots\right] \tag{9}$$

Súčet členov v hranatých zátvorkach okrem jednotky je menší než m/M Vzorec (9) môžeme stručne zapísať nasledovným spôsobom

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 M} K^2\left[1 + O\left(\frac{m}{M}\right)\right] + \left(\frac{1}{2} + n\right) h\nu_1 \left[1 + O\left(\frac{m}{M}\right)\right]$$

kde $O(m/M)$ znamená, že tento člen sa rádove rovná hodnote m/M. Celková energia systému pri použití adiabatického priblíženia sa rovná:

$$E = E_1 + \frac{h^2K^2}{8\pi^2 M} = \frac{h^2K^2}{8\pi^2 M} + \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_1$$

Porovnaním zistíme, že chyba, ktorej sa dopustíme pri použití adiabatického priblíženia, rádove sa rovná m/M. V najnepriaznivejšom prípade, ak uvažujeme najľahší atóm, a to je vodík, dostaneme, že $m/M = 0{,}911 \cdot 10^{-30}\,\mathrm{kg}/1{,}673 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg} \sim 10^{-3}$. K podobnému výsledku by sme dospeli aj pri riešení ro.mice (18.2.1) v adiabatickom priblížení. Pre ďalšie úvahy je dôležité si uvedomiť dôsledok, ktorý vyplýva z adiabatického priblíženia; Riešenie rovnice (1) v adiabatickom priblížení je ekvivalentné riešeniu dvoch rovníc, a to

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\varphi}{dx_2^2} + \left[E_1 - \frac{1}{2}k^2(x_1 - x_2)^2\right]\varphi = 0$$

$$\frac{h^2}{8\pi^2 M}\frac{d^2\Phi}{dx_1^2} + [E - E_1]\Phi = 0$$

Prvá rovnica opisuje pohyb druhej častice pri určitej polohe prvej častice a druhá rovnica opisuje pohyb prvej častice v potenciálovom poli, ktoré sa rovná celkovej energii prvej častice. Tento výsledok sa zhoduje s fyzikálnou interpretáciou uvedenou na začiatku tohto článku.

Zovšeobecnením tohto výsledku pre kryštál dospejeme k záveru, že riešenie rovnice (18.2.1) v adiabatickom priblížení je rovnocenné riešeniu dvoch rovníc tvaru

$$\left\{\sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_i + E_1 - \sum_i\sum_{\substack{l \\ i\neq l}} U_{il} - \sum_i\sum_j U_{ij}\right\}\varphi = 0 \tag{10}$$

$$\left\{\sum_j \frac{h^2}{8\pi^2 M_j}\Delta_j + E - \sum_j\sum_{\substack{k \\ j\neq k}} U_{jk} - E_1\right\}\Phi = 0 \tag{11}$$

Vo všeobecnosti E_1 je funkciou priestorových súradníc iónov, lebo tieto vystupujú v rovnici (10) ako parametre.

18.4. Jednoelektrónové priblíženie. V tomto a v nasledujúcom článku sa budeme zaoberať riešením rovnice (18.3.10). Pre pochopenie niektorých postupov je potrebné vysvetliť určité špecifické vlastnosti dynamiky systému rovnakých častíc vo vlnovej mechanike. Kvôli tomu skúmajme dynamiku najjednoduchšieho systému rovnakých častíc, a to je jednorozmerný pohyb dvoch rovnakých častíc. Ich potenciálne možné stavy nájdeme riešením bezčasovej Schrödingerovej rovnice

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2\psi(x_1, x_2)}{\partial x_1^2} + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2\psi(x_1, x_2)}{\partial x_1^2} + [E - U(x_1, x_2)]\,\psi(x_1, x_2) = 0 \tag{1}$$

Z vlastnosti, že častice sú rovnaké, vyplýva:

$$U(x_1, x_2) = U(x_2, x_1) \tag{2}$$

Skúmajme, aké sú vlastnosti riešenia rovnice (1), ak vzájomná potenciálna energia spĺňa požiadavku (2). Pre jednoduchosť zápisu niektorých matematických krokov bude výhodné operáciu vzájomnej výmeny súradníc dvoch