

nia; Riešenie rovnice (1) v adiabatickom priblížení je ekvivalentné riešeniu dvoch rovníc, a to

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

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

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

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

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

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

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

Z vlastnosti, že častice sú rovnaké, vyplýva:

$$U(x_1, x_2) = U(x_2, x_1) \quad (2)$$

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

častic (transpozícia) označiť P_{12} . Ak aplikujeme operáciu transpozície na rovnicu (1) a uvažíme vzťah (2), dostaneme nasledovnú rovnicu

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2 P_{12}\psi(x_1, x_2)}{\partial x_1^2} + \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2 P_{12}\psi(x_1, x_2)}{\partial x_2^2} + [E - U(x_1, x_2)] P_{12}\psi(x_1, x_2) = 0 \quad (3)$$

Porovnaním rovníc (1) a (2) môžeme konštatovať, že ak $\psi(x_1, x_2)$ je riešením rovnice (1), tak aj $P_{12}\psi(x_1, x_2)$ je riešením tej istej rovnice. Na základe skúsenosti z riešenia príkladov z čl. 17.10 predpokladajme, že za určitých podmienok E nadobúda diskkrétne hodnoty E_i a že každému E_i zodpovedá jediný fyzikálny stav opísaný funkciou ψ_i . Pretože fyzikálny význam má iba $\psi_i\psi_i^*$ (čl. 17.10), potom každý násobok funkcie ψ_i s ľubovoľným komplexným číslom popisuje ten istý fyzikálny stav. Je teda zřejmé, že platí:

$$P_{12}\psi_i(x_1, x_2) = c\psi_i(x_1, x_2) \quad (4)$$

Ak na rovnicu (4) aplikujeme ešte raz operáciu transpozície, tak dostaneme:

$$P_{12}P_{12}\psi_i(x_1, x_2) = \psi_i(x_1, x_2) = cP_{12}\psi_i(x_1, x_2) = c^2\psi_i(x_1, x_2)$$

odkiaľ vyplýva, že $c^2 = 1$ alebo $c = \pm 1$.

Získaný výsledok môžeme formulovať ako poznatok 1: *Funkcie opisujúce fyzikálne stavy systému dvoch rovnakých častic vo vlnovej mechanike majú tú vlastnosť, že ak v nich navzájom vymeníme súradnice častic, tak buď sa nezmenia (symetrické funkcie) alebo zmenia znamienko (antisymetrické funkcie).*

Tento poznatok platí aj pre systémy s ľubovoľným počtom rovnakých častic.

Predpokladajme ďalej, že častice medzi sebou pôsobia slabo, potom vzájomná potenciálna energia je veľmi malá v porovnaní s kinetickou energiou a v nultom priblížení má rovnica (1) riešenie veľmi blízke k riešeniu rovnice

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + E\psi = 0 \quad (5)$$

Riešenie rovnice (5) budeme hľadať v tvare $\psi(x_1, x_2) = \Phi(x_1)\varphi(x_2)$.

Po dosadení do rovnice (5) a po úprave dostaneme rovnicu

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\Phi}{dx_1^2} + \frac{1}{\varphi} \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\varphi}{dx_2^2} + E = 0 \quad (6)$$

Prvý člen v rovnici (6) je funkciou iba x_1 , druhý člen je funkciou iba x_2 a tretí člen je konštanta. Je zřejmé, že to môže byť splnené iba vtedy, ak platí:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\Phi}{dx_1^2} + \varepsilon_1\Phi = 0 \quad (7)$$

$$a \quad \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\varphi}{dx_1^2} + \varepsilon_2\varphi = 0 \quad (8)$$

kde $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$.

Rovnice (7) a (8) sú podobné rovnici, ktorá je riešená v príklade 2 v čl. 17.10. Z riešenia tejto rovnice vieme, že za určitých podmienok ε vo význame ako energia častice nadobúda diskkrétne hodnoty a ku každej hodnote ε_i prislúcha riešenie ψ_i . Riešenie rovnice (5) dostaneme tak, že z postupnosti funkcií $\{\psi_i\}$ zoberieme ľubovoľné dve funkcie ψ_i a ψ_j a pomocou nich skonštruujeme funkcie splňujúce požiadavku uvedenú v poznatku 1 nasledovným spôsobom

$$\psi_S = \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) + \psi_i(x_2) \psi_j(x_1) \quad (9)$$

$$\psi_A = \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) - \psi_i(x_2) \psi_j(x_1) = \begin{vmatrix} \psi_i(x_1), & \psi_i(x_2) \\ \psi_j(x_1), & \psi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (10)$$

Pričom energia sústavy $E = \varepsilon_i + \varepsilon_j$.

Z tvaru funkcií (9) a (10) vyplývajú dva poznatky:

Poznatok 2: Pre $i = j$ funkcia ψ_S sa nerovná nule, pokiaľ funkcia ψ_A sa rovná nule. To znamená, že v systéme rovnakých častíc, ktorých fyzikálne stavy sú opísané symetrickými funkciami, môže byť v určitom jednočasticovom stave aj viac častíc, zatiaľ čo v druhom prípade, keď fyzikálne stavy sú opísané antisymetrickými funkciami, môže byť v určitom jednočasticovom stave maximálne jedna častica — *Pauliho vylučovací princíp* (čl. 17.6).

Poznatok 3: Nie je možné usudzovať, že častica sa nachádza v určitom jednočasticovom stave, ale je možné usudzovať iba o počte častíc, ktoré sa v istom jednočasticovom stave nachádzajú — *princíp nerozlišiteľnosti častíc*.

Z postupu odvedenia rozdeľovacích funkcií (čl. 17.11 a 17.12) je zrejmé, na základe poznatku 2, že pre systémy rovnakých častíc, ktorých fyzikálne stavy sú opísané symetrickými funkciami, použijeme pri určovaní stredných hodnôt fyzikálnych veličín podľa vzorca (18.2.2) Boseho—Einsteinovu rozdeľovaciu funkciu a pre systémy rovnakých častíc, ktorých fyzikálne stavy sú opísané antisymetrickými funkciami, použijeme Fermiho—Diracovu rozdeľovaciu funkciu.

Pre elektróny, ako sme ukázali v čl. 17.6, platí Pauliho vylučovací princíp, a preto fyzikálne stavy systému elektrónov sú opísané antisymetrickými funkciami.

Na základe doteraz získaných výsledkov vyložíme podstatu jedoelektrónového priblíženia. Preto uvažujme diskkrétne postupnosť funkcií $\{\psi_i\}$, ktorú dostaneme riešením Schrödingerovej rovnice pri pohybe jednej častice v istom poli. Z tejto postupnosti vyberieme v prípade N častíc N ľubovoľných funkcií a pomocou nich skonštruujeme antisymetrickú funkciu analogickým postupom ako funkciu (10). Zo všetkých možných postupností $\{\psi_i\}$ hľadáme takú,

z ktorej konštruované antisymetrické funkcie sú „najbližšie“ k funkciám, ktoré dostaneme riešením rovnice (18.3.10). Táto požiadavka vedie na variačnú úlohu. Výsledok riešenia tejto úlohy je rovnica

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta\psi + (E - U_{ef}) \psi = 0 \quad (11)$$

riešením ktorej dostaneme hľadanú postupnosť funkcií $\{\psi_i\}$. To je matematický obsah jednoelektrónového priblíženia, ktoré prevádza problém riešenia pohybu mnohých častíc na problém riešenia pohybu jednej častice v určitom strednom poli U_{ef} pôsobenia ostatných častíc. Na prvý pohľad sa môže zdať, že úloha sa zjednodušila, ale v skutočnosti jej riešenie naráža na matematické ťažkosti, pretože U_{ef} je vyjadrená pomerne komplikovaným spôsobom pomocou hľadanej postupnosti funkcií $\{\psi_i\}$. Odhliadnuc od týchto ťažkostí všimnime si jednoelektrónové priblíženie z fyzikálneho hľadiska. Pri pozornom sledovaní je vidieť na základe konštrukcie funkcií opisujúcich stav systému elektrónov, že jednoelektrónové priblíženie prevádza systém viazaných elektrónov na systém navzájom na seba nepôsobiacich elektrónov, kde v zmysle princípu nerozlíšiteľnosti individualita častíc ustupuje do pozadia a má zmysel definovať stav systému istou postupnosťou celých kladných čísel udávajúcich obsadenie jednočasticových stavov. Otázne však ostáva, do akej miery jednoelektrónové priblíženie zobrazuje fyzikálnu skutočnosť. K tejto otázke sa vrátíme trochu neskôr, teraz si všimnime, ako sa rieši rovnica (11) vo fyzike tuhých látok. Presnejšie povedané, akým spôsobom získavame niektoré vlastnosti riešenia rovnice (11). Pritom si musíme znovu uvedomiť, že východisková rovnica (18.3.10) opisuje pohyb elektrónov pri učitej pevnej konfigurácii iónov. Ukáže sa výhodným zvoliť takú konfiguráciu iónov, ktorá vytvára priestorovú symetriu usporiadania (čl. 6.1 až 6.2 v prvom dieli tejto učebnice). Pri takejto konfigurácii je prirodzené vychádzať z translačnej symetrie kryštálu, podľa ktorej všetky body kryštálu posunuté o mriežkové vektory sú ekvivalentné a predpokladať, že aj pole U_{ef} spĺňa túto symetriu, to znamená, že platí:

$$U_{ef}(\mathbf{r}) = U_{ef}(\mathbf{r} + \mathbf{m}) \quad (12)$$

kde \mathbf{m} je ľubovoľný mriežkový vektor. Pomocou predpokladu (12), ako uvidíme v nasledujúcom článku, získame cenné informácie o jednočasticových stavoch elektrónu v kryštáli. Pre úplnosť je potrebné ešte doplniť, že ióny kmitajú okolo určitých polôh, a tým vzniká dostatočné pole. Toto pole bude potrebné uvážiť pri vyšetrowaní vedenia prúdu v tuhých látkach. Na záver tohto článku poznamenávame, že ako jednoelektrónové priblíženie, tak aj predpoklad (12) treba chápať ako pracovnú hypotézu, ktorej opodstatnenosť bola overená schopnosťou vysvetliť mnohé experimentálne výsledky.