

▼ ¥subsection{電子構造と系のエネルギー}

•

▼ ¥paragraph{原子--太陽系とのメタファ}

- ▼ 原子の構造モデルは、太陽系とのメタファで構築された。従って、軌道を指すorbitalはorbit(惑星の軌道)みたいなものとして形容詞化語尾(tal)がついている。太陽系の場合は、中心に太陽があり、重力ポテンシャルを持っており、惑星はその半径を任意に取ってポテンシャルの谷間を滑っている。一方、原子系では、中心に陽子と中性子とからなる核があり、静電ポテンシャルを持っており、電子の軌道エネルギーはある限られたとびとびしかとれない。半径とエネルギーは量子力学と古典力学の違いであり、また軌道関数の2乗が電子の存在確率となる。

- ¥begin{figure}[h]  
¥begin{center}  
¥begin{picture}(450,200)  
¥thicklines  
¥put(0,0){¥framebox(450,200)}  
¥end{picture}  
¥end{center}  
¥caption{太陽系と原子系のメタファ。}  
¥end{figure}

▼ ¥paragraph{2原子分子--エネルギー準位}

- VASPは主に固体系のエネルギーを対象としているが、固体のバンド構造や電子状態密度、フェルミ準位等は2原子分子から理解することができる。遠方に離れた2個の原子が近づいて、新たな分子を構成したとしよう。単純のため、2個の原子はs軌道に1個ずつ電子が入った初期状態を仮定しよう。新たに構成された分子の核ポテンシャルは、2個の原子核からのポテンシャルの単純な重ね合わせとなる。あらたにできた分子軌道(Molecular Orbital)はセルフコンシステントに自分に作用しながら、あらたなエネルギー準位(energy level)を構成する。新たな結合(bonding energy level,  $E^{+}$ ), 反結合準位(antibonding energy level,  $E^{-}$ )は  
¥begin{equation}  
E^{¥pm} = ¥bar{E} ± h | S ¥mp ¥sqrt{4h^2 + ¥Delta E^2}  
¥end{equation}  
となる。ここで $¥bar{E}$ は2原子の平均エネルギー準位、 $h$ は共有結合性の強さを表わすボンド積分(bond integral),  $S$ は反発力を示す重なり積分(overlap integral),  $¥Delta E$ はイオン性を表わす2原子のエネルギー準位の差を示している。

これらの導出は赤本に詳述したが、使っている数学は高校の2次方程式以上の知識は必要ないので、自分で解いてみよう。

- さて、こうしてできたエネルギー準位は何を意味するかを考えてみたい。今考えている2原子には2個の電子しかないから、この2個の電子は結合準位に入る。したがって、結合前と結合後の電子系のエネルギーの総和の差を計算すると  
¥begin{equation}  
¥Delta E\_{¥textrm{total}} = 2 ¥times E\_{¥textrm{AB}} - ¥left(1 ¥times E\_{¥textrm{A}} + 1 ¥times E\_{¥textrm{B}} ¥right)  
¥end{equation}  
となる。おなじ $E$ という記号を左辺と右辺で使っているが中身が少し違っている。つまり、右辺ではエネルギー準位を指しているが、左辺ではある基準（ここでは結合前のエネルギー）から測った系の電子エネルギー全体を指していることに注意。これは全エネルギー(total energy)と呼ばれる。化学結合の起源はここにある。すなわち、孤立した原子の系のエネルギーよりも、分子系のエネルギーの方が低くなり、安定となる。これが生成熱(formation energy:  $¥Delta H$ )の起源である。

この準位が増えてくると、クラスA組とB組の点数の総和を計算しているみたいなイメージとなる。全エネルギーの定義は、

$$E_{¥textrm{total}} = ¥sum_i E_i n_i$$

となり、すべての準位( $i$ )について、そのエネルギー値( $E_i$ )とそこにいる電子の個数( $n_i$ )との積を足し合わせることを意味する。元々の原子が持っていた供給できる電子数以上では $n_i$ は0となる。この前後の準位を、分子や半導体の分野では最高被占軌道(Highest Occupied MO), 最低空軌道(Lowest Unoccupied MO)と呼ぶ。先の式と比べると、元の原子のエネルギー準位を引くことが省かれているが、これは、通常それらが0となるようにエネルギー準位の基準(zero point, level)を定めるために自動的に消える（ほんまかな）。

•

▼ ¥paragraph{固体--バンド}

- さて、固体に話を移そう。まず、核ポテンシャルは隣同士が連結して、たこ焼きの鉄板みたいになっている。欧米ではマフィンの鑄型のような意味でMuffin Tin。それぞれのポテンシャルが深い場合は誘電体、浅い場合は井戸型ポテンシャルとなって金属となる。エネルギー準位は2原子分子程度だと離散的だが、 $10^{23}$ 個程度