

乱雑な表面原子分布をした電子状態

(6 月 20 日受理)

京大理, 物理 石田 郁二 井上 典夫

§ 1. 序

表面の物理現象は, 最近の急速な L.E.E.D の実験と, 清浄表面の作成技術の発展と相伴なって, 表面の電子状態についての正確な知識が得られるようになり, 特に, 半導体(金属)表面でおこる規則, 不規則転移とか, 半導体(金属)表面に吸着した原子の角構成の問題等々の研究が進められている。^{1), 2)} 理論面では, 半無限結晶の電子状態を記述する一般論として, Heine の理論³⁾ があるが, 実際の具体的な応用になると非常に難しい。半導体表面の研究では, 直交化波動函数とか擬ポテンシャルでの方法があるが, 表面上の局所ポテンシャルを上手く取り込むことができなかった。^{4), 5)} 逆に, T. B. A (tight binding 近似) とか L. C. A. O では, この局所ポテンシャルを上手く取り込むことができ, 表面の局所状態(Tamm state)の存在条件を明らかにした。⁶⁾ Soven⁷⁾ は, 無限大完全結晶を, 無摂動 Green 函数ととり, 次に, ある原子面の間に切断面を入れて電子の飛び移りはないと仮定した半無限結晶を考える。表面の摂動(局所)ポテンシャルを, 自己無撞着に考慮した Green 函数から, 各層についての電子密度計算を行なった。他に, 局所的な状態密度を, その局所的な原子配列から求める方法⁸⁾ として, モーメント展開の研究がある。

この論文では, 清浄表面に, 乱雑に原子が吸着し, 表面上の A 原子が, B 原子で置換された半無限結晶での電子状態を研究する基礎として, Soven⁷⁾ の Green 函数法と松原, 米沢の C. P. A 理論⁹⁾ を組み合わせて, 各層での電子密度を一般的に求める理論を示す。

§ 2. では, Soven の Green 函数法を, 簡単に紹介する。§ 3. では, 表面上の不純物の問題を, C. P. A で取り扱う。§ 4. では, 二次元正方格子を例にとって数値計算を行なう。

§ 5. で簡単な議論を示す。

§ 2. 半無限結晶

完全結晶の Hamiltonian を H_0 , その Green 函数を G_0 , 清浄表面を入れて, 半無限結

晶にした時の Hamiltonian を $\vec{H}$, その Green 関数を $\vec{G}$ とすると,

$$\begin{aligned} (E - \vec{H}_0) \cdot \vec{G}_0 &= \vec{1} \\ (E - \vec{H}) \cdot \vec{G} &= \vec{1} \end{aligned} \quad (2.1)$$

をみたす。清浄表面の摂動を, $\vec{V} = \vec{H} - \vec{H}_0$ とすると, $\vec{G}$ と $\vec{G}_0$ は,

$$\vec{G} = \vec{G}_0 + \vec{G}_0 \cdot \vec{V} \cdot \vec{G} \quad (2.2)$$

で結ばれている。表面を境にして, 右側と左側に分け, 座標表示の $\vec{R}$ と $\vec{R}'$ が, R 領域と $\bar{R}$ 領域の双方にわかれており,

$$\langle \vec{R} | \vec{H} | \vec{R}' \rangle = 0. \quad (2.3)$$

従って,

$$\langle \vec{R} | \vec{V} | \vec{R}' \rangle = -\langle \vec{R} | \vec{H}_0 | \vec{R}' \rangle \quad (2.4)$$

でなければならない。又, $\vec{R}$ と $\vec{R}'$ が, R 領域にある時は,

$$\langle \vec{R} | \vec{V} | \vec{R}' \rangle = \langle \vec{R} | U | \vec{R}' \rangle \quad (2.5)$$

とする。 R 領域の原子の位置ベクトルは, 一般に,

$$\vec{R} = n\vec{d} + \vec{R}_{\parallel} + \vec{\tau}_n \quad (2.6)$$

の形に表わされる。表面も含めて, $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ を R 領域に, $n = -1, -2, \dots$ を $\bar{R}$ 領域の座標と約束する。 $\vec{d}$ は, 表面に垂直方向の原子面の間隔を与えるベクトルであり

$\vec{R}_{\parallel}$ は, 表面に平行なベクトルを表わす。 $\vec{\tau}_n$ は, 表面の選び方によって表われる。

局在した波動関数を, $|\vec{R}\rangle$ で定義し, 次のような混合表示の波動関数

$$|\vec{k}_{\parallel}, n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_{\vec{R}} |n\vec{d} + \vec{R}_{\parallel} + \vec{\tau}_n\rangle e^{i\vec{k}_{\parallel}(\vec{R}_{\parallel} + \vec{\tau}_n)} \quad (2.7)$$

を用いるのが便利である。 $N_{\parallel}$ は, 面外にある原子の総数。 $N_{\perp}$ は, 面の総数。 $\vec{k}_{\parallel}$ と $\vec{k}_{\perp}$ は, 面内の波数と, 面に垂直な波数。この表示では,

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{k}_{\parallel}, m | \vec{G}_0 | n, \vec{k}'_{\parallel} \rangle &= \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \cdot G_0(m-n; \vec{k}_{\parallel}) \\
 \langle \vec{k}_{\parallel}, m | \vec{G} | n, \vec{k}'_{\parallel} \rangle &= \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \cdot G(m, n; \vec{k}_{\parallel}) \\
 \langle \vec{k}_{\parallel}, m | \vec{V} | n, \vec{k}'_{\parallel} \rangle &= \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \cdot V(m, n; \vec{k}_{\parallel})
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

となる。但し、面に平行な方向には、完全な並進対称性があると仮定した。この点は、表面に沿って並進対称性が消失する際は、変更を必要とする。

以下 $\vec{k}_{\parallel}$ については、対角的であるから、必要のないときは、 $\vec{k}_{\parallel}$ を省略して、例えば、

$$\begin{aligned}
 V(m, n; \vec{k}_{\parallel}) &\equiv V(m, n) \\
 &= \sum_{\vec{R}_{\parallel}} \langle m \vec{d} | V | n \vec{d} + \vec{R}_{\parallel} + \vec{\tau}_n - \vec{\tau}_m \rangle \cdot e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot (\vec{R}_{\parallel} + \vec{\tau}_n - \vec{\tau}_m)}
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

のように書く。この表示で、(2.2) を書くと、

$$G(m, n) = G_0(m-n) + \sum_{p, q} G_0(m-p) \cdot V(p, q) \cdot G(q, n) \tag{2.10}$$

として求まる。そこで、簡単のために、

$$\langle \vec{R} | H_0 | \vec{R}' \rangle = \begin{cases} E_0 = 0 ; \vec{R} = \vec{R}' \\ T \cdot e^{i\theta} ; \vec{R} \text{ と } \vec{R}' \text{ は、面間の最近接原子} \\ T ; \vec{R} \text{ と } \vec{R}' \text{ は、面内の最近接原子} \\ 0 ; \text{それ以外} \end{cases} \tag{2.11}$$

$$\langle \vec{R} | \vec{U} | \vec{R}' \rangle = \begin{cases} U ; \text{表面上の } \vec{R} = \vec{R}' \text{ に働く摂動ポテンシャル} \\ 0 ; \text{それ以外} \end{cases} \tag{2.12}$$

と仮定する。そうすると、(2.3) の条件により、 $V(m, n)$ の中で、ゼロでない成分は、 $V(0, 0)$, $V(0, -1)$, $V(-1, 0)$ だけであり、(2.10) をあらわに書くと、

$$\begin{aligned}
 G(m, n) &= G_0(m-n) + G_0(m) \cdot V(0, 0) \cdot G(0, n) \\
 &\quad + G_0(m) \cdot V(0, -1) \cdot G(-1, n) + G_0(m+1) \cdot V(-1, 0) \cdot G(0, n)
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

となる。表面を飛びこえる電子は、存在しないという条件（定義）

$$G(-1, m) = 0 \quad ; \quad m \geq 0 \quad (2.14)$$

に注意し、(2.13)式から、 $G(0, m)$ を計算し、これを(2.13)式に代入すると、(2.13)式は

$$G(m, n) = G_0(m-n) + \frac{G_0(-n) \cdot \{G_0(m)V(0, 0) + G_0(m+1) \cdot V(-1, 0)\}}{1 - G_0(0) \cdot V(0, 0) - G_0(1) \cdot V(-1, 0)} \quad (2.15)$$

として得られる。Soven⁷⁾は、(2.15)式を使って、単純立方格子について、具体的な電子密度の計算を行い、バルクモードと表面(localized)モードの分離に成功し、表面モードの存在条件を示した。

§ 3. 乱れた表面

清浄表面上に、原子が、2種類あって、その各格子点に、原子が、ランダムに分布している半無限結晶の電子密度（状態）を研究することにある。表面上の原子に働く摂動ポテンシャルを

$$\langle \vec{R} | \vec{U} | \vec{R}' \rangle = \begin{cases} U_i ; \text{表面上の原子 } \vec{R} = \vec{R}' \\ 0 ; \text{それ以外} \end{cases} \quad (3.1)$$

として定義する。 U_i は、 i 番目格子点の原子が、Aの時、 U_A 。B原子の時、 U_B となるランダム変数である。この時は、面に沿った方向にも並進対称性が破れるから、

$$\begin{aligned} \langle 0, \vec{k}_{\parallel} | V | 0, \vec{k}'_{\parallel} \rangle &= \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{R}_i} \sum_{\vec{R}_j} \langle 0, \vec{R}_i | U | 0, \vec{R}_j \rangle \cdot e^{-i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{R}_i + i\vec{k}'_{\parallel} \cdot \vec{R}_j} \\ &= \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_j U_j \cdot e^{-i(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \cdot \vec{R}_j} \end{aligned} \quad (3.2)$$

となる。今、B原子を不純物原子として扱うことにする。B原子の占める表面上の格子点を $\{j\}$ とすると、(3.2)式は、

$$\langle 0, \vec{k}_{\parallel} | V | 0, \vec{k}'_{\parallel} \rangle = U_A \cdot \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) + \frac{v}{N_{\parallel}} \cdot \rho(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \quad (3.3)$$

但し

$$\rho(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) = \sum_{\{j\}} e^{-i(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \cdot \vec{R}_j} \quad (3.4)$$

$$v = U_B - U_A \quad (3.5)$$

として書ける。さて、平面に沿って、並進対称性が破れた場合について、(2.2)を行列成分で書くと、

$$\begin{aligned} \langle m, \vec{k}_{\parallel} | G | n, \vec{k}'_{\parallel} \rangle &= G_0(m-n, \vec{k}_{\parallel}) \cdot \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \\ &+ \sum_{\ell \ell'} \sum_{\vec{k}''_{\parallel}} G_0(m-\ell, \vec{k}_{\parallel}) \cdot \langle \ell, \vec{k}_{\parallel} | V | \ell', \vec{k}''_{\parallel} \rangle \cdot G(\ell', \vec{k}''_{\parallel} ; n, \vec{k}'_{\parallel}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

と表わせる。ここで、ゼロでない $\langle \ell, \vec{k}_{\parallel} | V | \ell', \vec{k}''_{\parallel} \rangle$ は、 $\ell = \ell' = 0$ の (3.2) と、

$$\langle -1, \vec{k}_{\parallel} | V | 0, \vec{k}'_{\parallel} \rangle = V(-1, 0) \cdot \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \quad (3.7)$$

とだけであるから、 $\langle m, \vec{k}_{\parallel} | G | n, \vec{k}'_{\parallel} \rangle = G(m, n; \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel})$ と書くと、(3.6)は

$$\begin{aligned} G(m, n; \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) &= G_0(m-n; \vec{k}_{\parallel}) \cdot \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \\ &+ G_0(m, \vec{k}_{\parallel}) \cdot U_A \cdot G(m, n; \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) + G_0(m+1, \vec{k}_{\parallel}) \cdot V(-1, 0) G(m, n; \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) \\ &+ G_0(m, \vec{k}_{\parallel}) \cdot \frac{v}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}''_{\parallel}} \rho(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}''_{\parallel}) \cdot G(m, n; \vec{k}''_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) \end{aligned} \quad (3.8)$$

として導ける。(3.8)から、 $G(m, m; \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel})$ を求めるには、 $G(0, m; \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel})$ が求まれば良いとわかる。 $G(0, m; \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel})$ を求めるには、まず

$$\tilde{G}_0(-m, \vec{k}_{\parallel}) = \frac{G_0(-m, \vec{k}_{\parallel})}{1 - U_A \cdot G_0(0, \vec{k}_{\parallel}) - V(-1, 0) \cdot G_0(1, \vec{k}_{\parallel})} \quad (3.9)$$

を定義すると、(3.8)から、

$$\begin{aligned} G(0, m; \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) &= \tilde{G}_0(-m, \vec{k}_{\parallel}) \cdot \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \\ &+ \tilde{G}_0(0, \vec{k}_{\parallel}) \cdot \frac{v}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}''_{\parallel}} \rho(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}''_{\parallel}) \cdot G(0, m; \vec{k}''_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\langle G(0, m; \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) \rangle = \langle G(0, m; \vec{k}_{\parallel}) \rangle \cdot \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \quad (3.11)$$

$$\langle G(m, m; \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) \rangle = \langle G(m, m; \vec{k}_{\parallel}) \rangle \cdot \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \quad (3.12)$$

となるはずであるから、(3.10)は、2次元平面内のプロパゲーターが、 $\widetilde{G}_0(0, \vec{k}_{\parallel})$ である時の乱雑な2次元面の状態をきめる Green 関数の方程式と同等である。それ故、(3.10)を摂動展開で解いた後に、ランダム平均を行い、松原、米沢¹⁰⁾に従って、キュムラント平均すると図1のダイアグラムで表現される。

a)

$$\langle G(0, m; k_0) \rangle = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \dots$$

diagram 1: A horizontal line with a left arrow from 0 to k_0 and a right arrow from k_0 to m .

diagram 2: A horizontal line with a left arrow from 0 to k_0 , a vertical line with an 'x' at k_0 , and a right arrow from k_0 to m .

diagram 3: A horizontal line with a left arrow from 0 to k_0 , two vertical lines with 'x' at k_0 , and a right arrow from k_0 to m .

diagram 4: A horizontal line with a left arrow from 0 to k_0 , a dashed arc with an 'x' at k_0 , and a right arrow from k_0 to m .

b)

$$\langle G(0, 0; k_0) \rangle = \text{diagram 5} + \text{diagram 6}$$

diagram 5: A horizontal line with a left arrow from 0 to k_0 and a right arrow from k_0 to 0.

diagram 6: A horizontal line with a left arrow from 0 to k_0 , a shaded circle at k_0 , and a right arrow from k_0 to 0.

c)

$$\Sigma = \text{diagram 7} = \text{diagram 8} + \text{diagram 9} + \text{diagram 10} + \dots$$

diagram 7: A shaded circle.

diagram 8: A vertical dashed line with an 'x' at the top.

diagram 9: A dashed arc with an 'x' at the top.

diagram 10: A dashed arc with an 'x' at the top and a vertical dashed line from the center to the bottom.

図1. キュムラント展開の Green 関数のダイヤグラフ

- a) 第 0 と第 m 層間を伝播する Green 関数
- b) 表面第 0 層の Green 関数
- c) 自己エネルギー

図1を式で表わすと、

$$\langle G(0, m; \vec{k}_{\parallel}) \rangle = \widetilde{G}_0(-m, \vec{k}_{\parallel}) + \widetilde{G}_0(0, \vec{k}_{\parallel}) \cdot \Sigma \cdot \langle G(0, m; \vec{k}_{\parallel}) \rangle \quad (3.13)$$

$$\langle G(0, 0; \vec{k}_{\parallel}) \rangle = \tilde{G}_0(0, \vec{k}_{\parallel}) + \tilde{G}_0(0, \vec{k}_{\parallel}) \cdot \Sigma \cdot \langle G(0, 0; \vec{k}_{\parallel}) \rangle \quad (3.14)$$

となり，その時の自己エネルギー Σ は，

$$\begin{aligned} \Sigma &= p_1(c) \mathbf{v} + p_2(c) \cdot \frac{v^2}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}'_{\parallel}} \langle G(0, 0; \vec{k}_{\parallel}) \rangle + \cdots \\ &= \sum_{s=1}^{\infty} p_s(c) \cdot \mathbf{v}^s \cdot Z^{s-1} \end{aligned} \quad (3.15)$$

但し

$p_s(c)$; s 次のキュムラント値

$$Z = \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}'_{\parallel}} \langle G(0, 0; \vec{k}_{\parallel}) \rangle \quad (3.16)$$

となり，ここで，C.P.A を用いると，

$$\Sigma_{\text{C.P.A}} = \sum_{s=1}^{\infty} Q_s(c) \cdot \mathbf{v}^s \cdot Z^{s-1} = \frac{\mathbf{c} \cdot \mathbf{v}}{1 - (\mathbf{v} \cdot \Sigma_{\text{C.P.A}}) \cdot Z} \quad (3.17)$$

となる。既に，これは米沢^{9), 11)}によって示されている。

これらの結果を用いると，(3.14)は，

$$\begin{aligned} \langle G(0, 0; \vec{k}_{\parallel}) \rangle &= \frac{\tilde{G}_0(0, \vec{k}_{\parallel})}{1 - \Sigma_{\text{C.P.A}} \cdot \tilde{G}_0(0, \vec{k}_{\parallel})} \\ &= \frac{G_0(0, \vec{k}_{\parallel})}{1 - (U_A + \Sigma_{\text{CPA}}) \cdot G_0(0, \vec{k}_{\parallel}) - V(-1, 0) \cdot G_0(1, \vec{k}_{\parallel})} \end{aligned} \quad (3.18)$$

として求まり，又， $\langle G(0, m; \vec{k}_{\parallel}) \rangle$ は，

$$\langle G(0, m; \vec{k}_{\parallel}) \rangle = \frac{\tilde{G}_0(0, \vec{k}_{\parallel})}{1 - \Sigma_{\text{C.P.A}} \cdot \tilde{G}_0(0, \vec{k}_{\parallel})} \quad (3.19)$$

となる。

もっと一般に， $\langle G(m, m; \vec{k}_{\parallel}) \rangle$ を求めるには (3.8) にもとって，ランダム平均すると

$$\langle G(m, m; \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) \rangle = G_0(0, \vec{k}_{\parallel}) \cdot \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel})$$

$$\begin{aligned}
 & + \{G_0(m, \vec{k}_{\parallel}) \cdot U_A + G_0(m+1, \vec{k}_{\parallel}) \cdot V(-1, 0)\} \cdot \langle G(0, m; \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) \rangle \\
 & + G_0(m, \vec{k}_{\parallel}) \cdot \frac{v}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}''_{\parallel}} \langle \rho(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}''_{\parallel}) \cdot G(0, m; \vec{k}''_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) \rangle
 \end{aligned} \quad (3.20)$$

となり、右辺の最後の式は、(3.10) 式のランダム平均を行なった関係式を使うと、 $\langle G(0, m; \vec{k}_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) \rangle$ で表わすことができる。即ち、

$$\begin{aligned}
 & \frac{v}{N_{\parallel}} \cdot \sum_{\vec{k}''_{\parallel}} \langle \rho(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}''_{\parallel}) \cdot G(0, m; \vec{k}''_{\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) \rangle \\
 & = \frac{(\langle G(0, m; \vec{k}_{\parallel}) \rangle - \tilde{G}_0(-m; \vec{k}_{\parallel}))}{\tilde{G}_0(0, \vec{k}_{\parallel})} \cdot \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \\
 & = \frac{\tilde{G}_0(-m, \vec{k}_{\parallel}) \cdot \sum_{C.P.A} \langle G(0, m; \vec{k}_{\parallel}) \rangle}{\tilde{G}_0(0, \vec{k}_{\parallel})} \cdot \delta(\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel})
 \end{aligned} \quad (3.21)$$

となり、最後の項の導出には、(3.13) を使う。

これを、(3.20) に代入し、(3.19) を使うと、

$$\begin{aligned}
 \langle G(m, m; \vec{k}_{\parallel}) \rangle & = G_0(0, \vec{k}_{\parallel}) \\
 & + G_0(-m, \vec{k}_{\parallel}) \cdot \frac{(U_A + \sum_{C.P.A}) \cdot G_0(m, \vec{k}_{\parallel}) + V(-1, 0) \cdot G_0(m+1, \vec{k}_{\parallel})}{1 - (U_A + \sum_{C.P.A}) \cdot G_0(0, \vec{k}_{\parallel}) - V(-1, 0) \cdot G_0(1, \vec{k}_{\parallel})}
 \end{aligned} \quad (3.22)$$

となる。 $m=0$ とおけば、(3.18) と一致する。

実際に、 $\sum_{C.P.A}$ をきめるには、表面の Green 函数 (3.18) を使った (3.16) 式と (3.17) 式の連立方程式を解くことになり、この解を使えば、(3.22) 式は決まる。結局、C.P.A で計算した状態密度は

$$\rho_{C.P.A}(E) = \frac{-1}{\pi N_{\perp} N_{\parallel}} \sum_m \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \mathcal{J}_m \langle G(m, m; \vec{k}_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{N_{\perp}} \sum_m^m p_{CPA}^m(E) \quad (3.23)$$

$$p_{C.P.A}^m(E) = \frac{-1}{\pi N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \mathcal{J}_m \langle G(m, m; \vec{k}_{\parallel}) \rangle \quad (3.24)$$

として、一般に、求まる。

§ 4. 2次元正方格子への応用

I) 各層の無摂動 Green 函数

第 n 層の無摂動 Green 函数は

$$G_0(n) = \frac{1}{N_{\perp}} \sum_{\mathbf{k}_{\perp}} e^{-i n d k_{\perp}} [E - E_0(\vec{k})]^{-1} \quad (4.1)$$

と定義される。 $E_0(\vec{k}) = \langle \vec{k} | \hat{H}_0 | \vec{k} \rangle$ は、(2.11), (2.4) から、

$$\begin{aligned} E_0(\vec{k}) &= W(k_{\parallel}) + 2T \cdot \cos(k_{\perp} d + \theta) \\ W(k_{\parallel}) &= 2T \cdot \cos(k_{\parallel} \cdot d) \end{aligned} \quad (4.2)$$

として定まる。(4.1) 式の $k_{\perp}$ の波数和は、 $4T^2 - \omega^2 > 0$ の条件下で、

$$\begin{aligned} G_0(n) &= -i(4T^2 - \omega^2)^{-1/2} \left\{ \frac{\omega - i(4T^2 - \omega^2)^{1/2}}{2T} \right\}^n \cdot e^{-in\theta} \\ &= -\frac{i}{\mu} \left\{ \frac{\omega - i\mu}{2T} \right\}^n \cdot e^{-in\theta} \end{aligned} \quad (4.3)$$

但し

$$\omega = E - W(k_{\parallel}) \quad (4.4)$$

$$\mu = (4T^2 - \omega^2)^{1/2} \quad (4.5)$$

として解かれる。 $\omega^2 > 4T^2$ の時は、 $i \operatorname{sign}(\omega) \mu$ として、 μ を取り扱えば、(4.3) 式は一般解である。

無摂動状態の第 0 層の電子密度計算に必要な $k_{\parallel}$ 和は、Appendix A で示したので、この数値結果を、バンド巾 $8T = 2$ に取り、図 2 中の点線で示した。

II) 表面の電子密度

(2.15) 式は、(2.4) と (2.11) から得られた関係式

$$V(-1, 0) = -T \cdot e^{-i\theta} \quad (4.6)$$

と、(4.3) を使うと、

$$G(m, m) = \frac{-i}{\mu} \left\{ 1 + \left(\frac{\omega - i\mu}{2T} \right)^{2m} \cdot \frac{\mu + i(\omega - 2U)}{\mu - i(\omega - 2U)} \right\} \quad (4.7)$$

として、第 m 層の Green 関数が求まる。これは、Soven⁷⁾ の得た結論と一致する。表面の電子密度計は、Appendix・B の C.P.A 解の結果を使う。C.P.A の Green 関数 (3.22) 特性は、濃度に関し、二重対称性 (dual symmetry) を満足する解だから、 $c = 0$ ($c = 1$) 即ち、 $\Sigma_{CPA} = 0$ ($\Sigma_{CPA} = v$) に取れば、 $m = n$ の (2.15) 式に一致する。それ故、表面第 0 層の電子密度は、(B, 12) から

$$\rho_s(0, E) = \rho_{C.P.A}(0, E) |_{\Sigma_{CPA}=0} \quad (4.8)$$

の計算をすれば良い。(4.8) は、Legendre-Jacobi の標準形の楕円積分の表現になっている。

この結果を、図 2, 図 3 に示す。表面ポテンシャル U , (U^*) を変えると、表面の電子密度は、バルク状態の密度と表面状態の密度に分離する様子が良くわかる。 $U < 2T =$

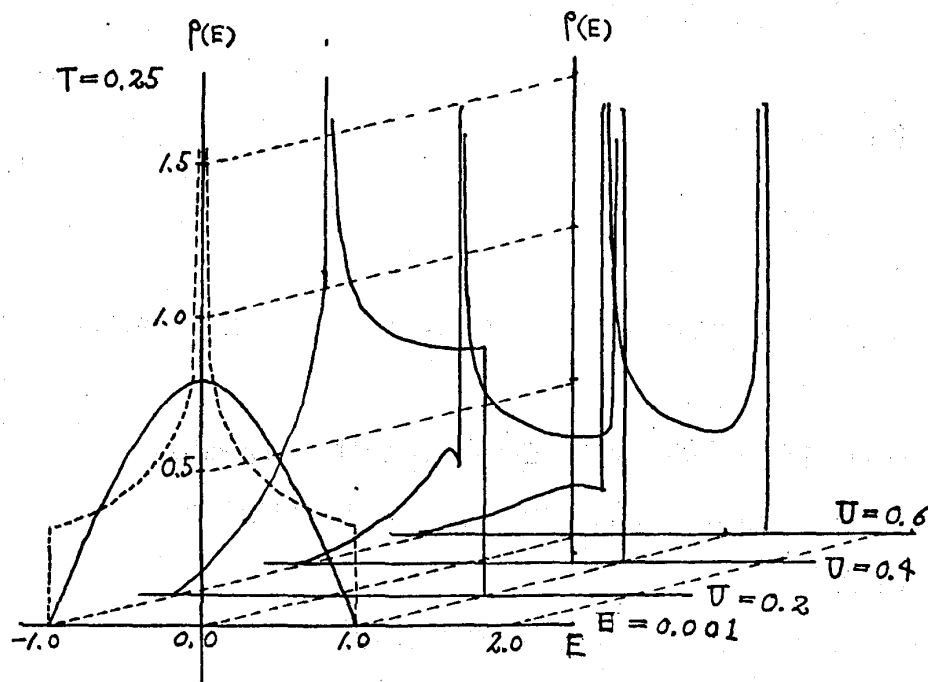


図 2 表面の状態密度
 ----- ; 完全結晶第 0 層の状態密度
 ————— ; 表面の状態密度

0.5 では、バルク状態のみであり、 $1.5 = 6T > U > 0.5$ では、バルク状態内に、表面状態が存在し、 $U > 6T = 1.5$ で、バルク状態と表面状態が完全に分離する。

Ⅲ) 乱れた表面

(3.18) の $\langle G(0, 0; k_{\parallel}) \rangle$ が求まれば、自己エネルギー (3.17) が計算できる。(3.18) の計算に必要な無擾動 Green 関数は、§ 3 の定義と (4.3) から

$$G_0(0, k_{\parallel}) = -\frac{i}{\mu}, \quad G_0(1, k_{\parallel}) = -\frac{i}{\mu} \left(\frac{\omega - i\mu}{2T} \right) \cdot e^{-i\theta} \quad (4.9)$$

として求まり、これと (4.6) を使えば、(3.18) は、

$$\langle G(0, 0; k_{\parallel}) \rangle = -\frac{i}{\mu} \left[1 + \frac{\mu + i \{ \omega + 2(U_A + \Sigma_{CPA}) \}}{\mu - i \{ \omega - 2(U_A + \Sigma_{C.P.A.}) \}} \right] \quad (4.10)$$

として導ける。

(3.24) 式の第 0 層の電子密度計算は、詳しく appendix B で示したので、単に、この結果を、図 3 で示す。図中の実線は、 $8T=2.0$, $U_A=0.8$, $v=1.0$ に取り、濃度 c を、0 から 1 まで変化させた時の電子密度曲線である。濃度の増加により U_A の表面モード

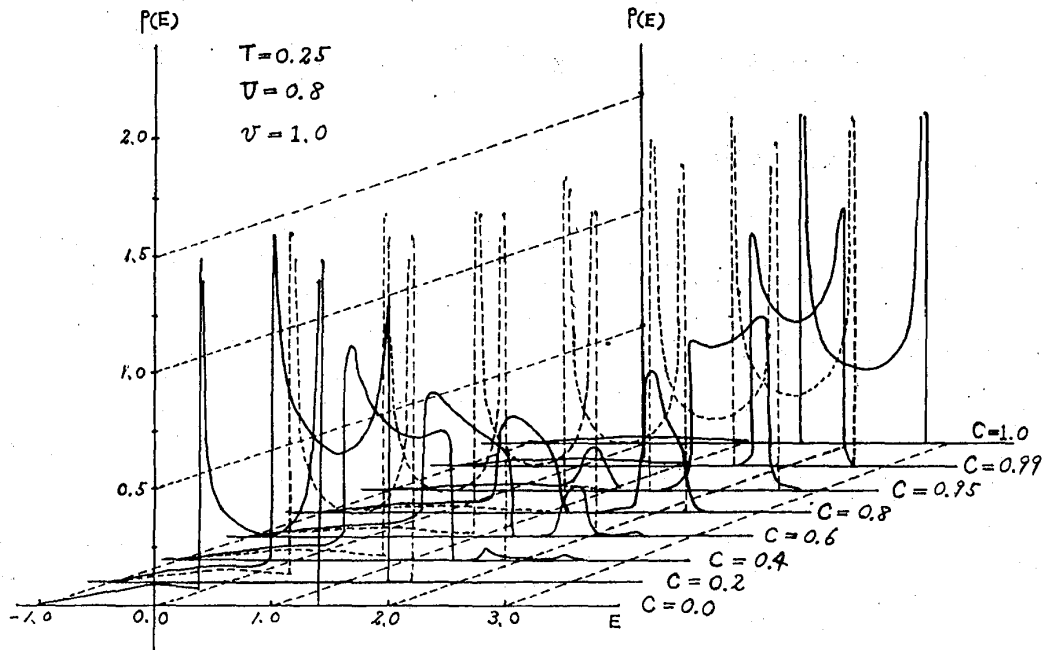


図 3. C.P.A の第 0 層状態密度

————— ; C.P.A の電子密度
 - - - - - ; 表面の電子密度 ($U^* = U + c \cdot v$)

が減少し、 U_B の表面モードの成長していく様子が、良くわかる。点線は、平均化した表面ポテンシャル ($U^* = U_A + c \cdot v$) なので、低濃度と高濃度で、C.P.A 値に近い値が得られる。中間濃度域の不一致は、近似の悪さである。

Ⅳ) 表面モードを解釈するための簡単なモデル Green 関数法は、表面モードを、簡単に取り出せる恩恵がある。即ち、Appendix B の (B. 9) 式が、表面モードを記述する Green 関数であることに着目し、 $\Sigma_{CPA} = 0$ での極 (B. 5) を

$$E_s(k_{\parallel}) = \frac{U^2 + T^2}{U} + 2T \cos(k_{\parallel} \cdot d) \quad (4.12)$$

として取り出す。

モデルとして、一次元鎖上の原子が、全て A 原子である時の無摂動 Green 関数を、

$$\mathcal{G}_0(k_{\parallel}) = \frac{1}{E - E_s(k_{\parallel})} \quad (4.13)$$

として定義し、不純物原子 B が、ランダムに混った時のランダムポテンシャルとして、 $v = U_B - U_A$ を導入し、一次元鎖上の不純物問題として、C.P.A で解くことにする。この時の Green 関数は、

$$\mathcal{G}(k_{\parallel}, k'_{\parallel}) = \mathcal{G}(k_{\parallel}) \cdot \delta(k_{\parallel} - k'_{\parallel}) + \mathcal{G}_0(k_{\parallel}) \frac{v}{N_{\parallel}} \sum_{k''_{\parallel}} \rho(k_{\parallel} - k''_{\parallel}) \mathcal{G}(k''_{\parallel}, k'_{\parallel}) \quad (4.14)$$

となり、C.P.A 解の Green 関数は、

$$\langle \mathcal{G}_0(k_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{E - \rho(E) - E_s(k_{\parallel})} \quad (4.15)$$

となり、その時の自己エネルギーは、

$$a(E) = \frac{c \cdot v}{1 - (v - \sigma(E)) \cdot z(E)} \quad (4.16)$$

$$z(E) = \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{k_{\parallel}} \langle \mathcal{G}(k_{\parallel}) \rangle \quad (4.17)$$

として求まる。図 3 と同一パラメーター値で計算した電子密度曲線を、図 4 に示す。点線は、無摂動 Green 関数 (4.13) 内の表面ポテンシャルを平均ポテンシャル ($U^* = U_A +$

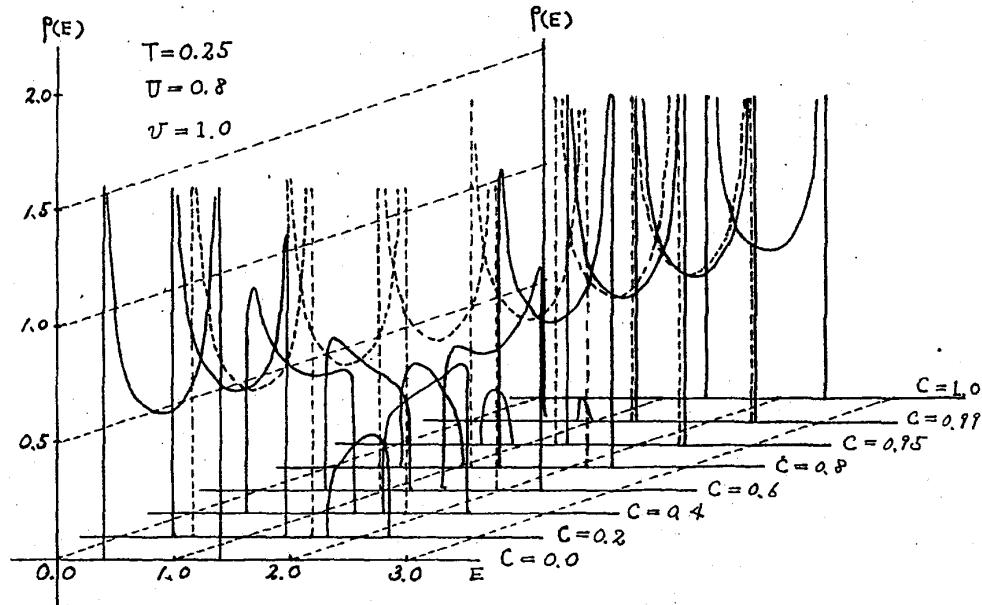
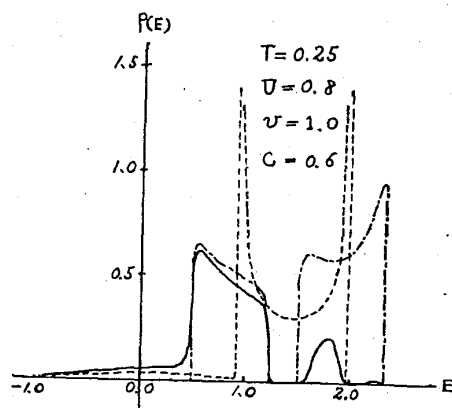


図 4. 一次元鎖モデルの状態密度

————— ; C.P.A の電子密度
 - - - - - ; 表面モードの電子密度 ($U^* = U + c \cdot v$)

$c \cdot v$) で置き換えた結果なので、図 3 の表面モードと比較すれば、(4.12) 式のモードが、表面モードであるという保証が得られる。実線は、C.P.A 解であり、濃度の増加に伴ない、 U_A の表面モードが減少し、 U_B の表面モードが成長していく様子がわかる。この傾向は、図 3 の実線の濃度の函数としての振舞を良く説明している。濃度を $c=0.6$ に固定し、図 3 のモードが、図 4 に示された U_A と U_B の表面モードに対応するかを調べるために、それぞれの密度曲線の比較図を、図 5 に示す。


 図 5. $c=0.6$ の状態密度

————— ; C.P.A の電子密度
 - - - - - ; 一次元鎖モデルの電子密度
 ; 表面の電子密度

確かに、実線の高エネルギー側の小さな山は、 U_B 表面モードであると解釈できる。

§ 5. 討 論

我々は、清浄表面上に異種原子が、ランダムに置換された場合の半無限結晶の電子状態を記述する方法として、C.P.A を基礎とする Green 函数理論を示した。これは、Soven の半無限結晶の表面を取り扱う Green 函数の方法と、不純物効果を取り扱う、松原、米沢の C.P.A の組み合わせから得られる。この応用としての二次元正方格子の数値計算結果は、 $8T=2.0$, $U_A=0.8$, $v=1.0$ の時、バルク=モードと表面モードが、単に分離するだけでなく、濃度 c が、増加すると、 U_A 表面モードが減少し、 U_B の表面モードが成長するという結論である。清浄表面の表面モードの存在条件は、 $2T < U < 6T$ では、バルク=モード内に表面モードが存在し、 $U > 6T$ では、バルク=モードと表面モードは分離する。 $0 < U < 2T$ の時は、バルク=モードのみである。

この問題について、終始御指導していただいた松原先生、町田さんに深く感謝する次第です。

参 考 文 献

- 1) N. D. Lang ; Solid State Physics. vol. 28, p. 225. (Academic Press, New York and London. 1973)
- 2) S. G. Davison and J. D. Levine ; Solid State Physics. vol. 25, p. 1 (Academic Press, New York and London, 1970)
- 3) V. Heine : Proc. Phys. Soc. **81** (1963) 300
- 4) R. O. Jones : Phys. Rev. Lett. **20** (1968) 992
- 5) G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus : Phys. Rev. **160** (1967) 649
- 6) E. T. Goodwin : Proc. Cambridge Phil. Soc. **35** (1939) 232.
- 7) K. Kalkstein and P. Soven : Surface Science **26** (1971) 85
- 8) R. Haydock and M. J. Kelly : Surface Science **38** (1973) 139
R. Haydock, Volker Heine and M. J. Kelly : J. Phys. C **5** (1972) 2845
- 9) T. Matsubara and F. Yonezawa ; Prog. Theor. Phys. Lett **37** (1967) 1346
- 10) F. Yonezawa and T. Matsubara ; Prog. Theor. Phys. **35** (1966) 357
- 11) F. Yonezawa ; Prog. Theor. Phys. **40** (1968) 734

Appendix A ; 無摂動状態の第0層の電子密度 (4.3) 式の第0層の Green 関数を使った電子密度の計算内に含まれる波数 $k_{||}$ に, $x = -\cos(k_{||} d)$ の変数変換を行うと, これは

$$\begin{aligned}\rho_0(0, E) &= -\frac{1}{\pi N_{||}} \sum_{k_{||}} \mathcal{J}_m G_0(0) = -\frac{1}{\pi N_{||}} \sum_{k_{||}} \mathcal{J}_m \left(\frac{i}{\mu} \right) \\ &= \frac{1}{2\pi^2 T} \mathcal{J}_m i \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{\varphi(x)}}\end{aligned}\quad (A.1)$$

但し

$$\varphi(x) = (x-a) \cdot (x-b) \cdot (x-c) \cdot (x-d) \quad (A.2)$$

$$a=1, \quad b=-1, \quad c = \frac{2T-E}{2T}, \quad d = -\frac{2T+E}{2T} \quad (A.3)$$

と表わせるから, これは, 楕円積分である。(A.2)は, E の函数なので, 積分区間域で, (A.2)の符号を知るために, 次の E に関する4区間域で, (A.2)の系数間の関係と積分区間域を表にする。即ち,

$$\begin{aligned}\text{Case I ; } E \geq 4T ; a > b > c > d ; [b, a] \\ \text{Case II ; } 4T > E \geq 0 ; a > b > c > d ; [c, a], [b, c] \\ \text{Case III ; } 0 \geq E > -4T ; c > a > d > b ; [d, a], [b, d] \\ \text{Case IV ; } -4T \geq E ; c > d > a > b ; [b, a]\end{aligned}\quad (A.4)$$

(A.4)の6ケの積分が全て, 第一種の Legendre Jacobi の楕円函数の標準形, 即ち,

$$F\left(\frac{\pi}{2}; p\right) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\theta}{\sqrt{1-p^2 \sin^2 \theta}} \quad (A.5)$$

になるような変換を, 個々の積分表現について行う。この計算は, 初等的なので, 全て, 省略する。この結果は, 次のようになる。

Case I ; IV ; $|E| > 4T$; $[b, a]$ 区間の積分 (実数)

$$\rho_0(E) = 0 \quad (A.6)$$

Case II ; $4T \geq E \geq 0$

(イ) $[c, a]$ 区間の積分 (実数)

$$\rho_0(E) = 0 \quad (\text{A.7})$$

(ロ) $[b, c]$ 区間の積分 (虚数)

$$\rho_0(E) = \frac{1}{\pi^2 T} \sqrt{\frac{-a_1^* b^* c^*}{a_1^* - c^*}} \cdot F\left(\frac{\pi}{2}; p\right) \quad (\text{A.8})$$

但し

$$a_1^* = \frac{-2T}{E+4T}, \quad b^* = -0.5, \quad c^* = \frac{-2T}{E}, \quad p^2 = \frac{b^* - c^*}{a_1^* - c^*} \quad (\text{A.9})$$

Case III ; $-4T \leq E \leq 0$

(イ) $[d, a]$ 区間の積分 (虚数)

$$\rho_0(E) = \frac{1}{\pi^2 T} \sqrt{\frac{+a_2^* b^* c^*}{a_1^* - c^*}} F\left(\frac{\pi}{2}; p\right) \quad (\text{A.10})$$

但し

$$a_2^* = \frac{2T}{4T-E}, \quad p^2 = \frac{c^* + b^*}{c^* - a_2^*} \quad (\text{A.11})$$

(ロ) $[b, d]$ 区間の積分 (実数)

$$\rho_0(E) = 0 \quad (\text{A.12})$$

Appendix B ; 第0層の C.P.A の電子密度計算

Green 函数 (4.10) を, バルクモードと表面モードの Green 函数に分割する操作を示す。

変数を, $x = -\cos(k_{\parallel} \cdot d)$ にとると, (4.3) と (4.4) は

$$\omega = E + 2 \cdot T \cdot x \quad (\text{B.1})$$

$$\mu = 2T i \sqrt{(x-c)(x-d)} \quad (\text{B.2})$$

となり, (4.10) のカッコ内の第2項の分子と分母に, $\mu + i \{\omega - 2(U_A + \Sigma_{\text{C.P.A}})\}$ を乗じた時の分母と分子は,

$$\mu^2 + \{\omega - 2(U_A + \Sigma_{CPA})\}^2 = -8U_A T(x - \beta) \quad (B.3)$$

$$\begin{aligned} [\mu + i\{\omega - 2(U_A + \Sigma_{CPA})\}]^2 = & -(2T)^2 \{2x^2 - (c + d + 2f) \cdot x + cd \\ & + f^2 + \frac{x - f}{iT} \cdot \mu\} \end{aligned} \quad (B.4)$$

但し

$$\beta = \frac{T^2 + (U_A + \Sigma_{C.P.A})^2 - (U_A + \Sigma_{CPA}) \cdot E}{2T(U_A + \Sigma_{C.P.A})} \quad (B.5)$$

$$f = \frac{2(U_A + \Sigma_{CPA}) - E}{2T} \quad (B.6)$$

として求まる。(B.3)と(B.4)を, (4.10)に代入し, 無理函数(μ)表現のものと, 有理函数表現のものと, 変数に独立なものに分離すると, これは,

$$\langle G(0,0) \rangle = \langle G(0,0) \rangle_b + \langle G(0,0) \rangle_s + \langle G(0,0) \rangle_c \quad (B.7)$$

となる。ここで, 仮りに, バルクモードの Green 函数として,

$$\begin{aligned} \langle G(0,0) \rangle_b = & \frac{-i}{\mu} \left[1 + \frac{T}{2(U_A + \Sigma_{CPA})} \{ 2x - (c + d + 2f - 2\beta) \right. \\ & \left. + \frac{c \cdot d + f^2 - \beta(c + d + 2f - 2\beta)}{x - \beta} \} \right] \end{aligned} \quad (B.8)$$

と, 定義すると, 表面モードの Green 函数は,

$$\langle G(0,0) \rangle_s = \frac{T(\beta - f)}{(U_A + \Sigma_{C.P.A})(x - \beta)} \quad (B.9)$$

となる。

それ故, (3.16)の Green 函数の波数積分は, (B.7)の分割に従うと,

$$Z(E) = Z_b(E) + Z_s(E) + Z_c(E) \quad (B.11)$$

として, 一般に, 分割できる。 $Z_b(E)$ 積分は, (A.1)で知られた楕円積分を含むから, Appendix Aと同じ変換を行なって計算する。 $Z_b(E)$ と $Z_c(E)$ は, 簡単な積分計算なの

でこれを省略すると，C.P.A 解の電子密度は

$$\rho_{\text{C.P.A}}(E) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{I} m Z(E) \quad (\text{B.12})$$

として求まる。