

石墨夹层 LiC_6 的电子态*

张开明 卜令

(复旦大学现代物理研究所)

提 要

本文采用了一个集团模型。用电荷自治的 EHT 方法计算集团的总能量，根据能量极小值可以定出 LiC_6 的最稳定的几何构形。还计算了 Li 和 C 之间的电荷转移和集团的状态密度，得出 LiC_6 是施主型的化合物，具有金属性质。从自治的电荷转移，可以得到修正的电离势，用此作为参数可以直接用紧束缚方法来计算能带。本文还用格林函数方法定性地分析了 Li 和 C 对电子态的贡献。

一、引言

近年来石墨夹层化合物（以下简称 GIC）作为新材料的研究引起了广泛的兴趣。由于它在导电性能和化学性能等方面都具有高度的各向异性性质，并且随着插入原子浓度的变化，各向异性性质会有所改变，因而引起了人们的重视。40 年代以后，在这方面进行过许多实验工作，进而发现有些 GIC 具有超导性；并从晶格畸变、原子位移等观测中可以推测许多 GIC 存在着电荷密度波。实验上用 X-射线衍射、中子散射、喇曼散射等方法对 GIC 的比热、电导、输运、光学等性质进行了大量的测量工作，但这方面的理论工作大大滞后了，这主要是由于它的晶格结构有些还不清楚，有些知道了结构，但原胞较大，计算很繁；结构的对称性较低和各向异性性质又给某些方法带来了困难，以致早些时候几乎都只是用简单的刚带模型来讨论其色散关系。1969 年 R. Swanson^[1] 用紧束缚和 Hückel 方法研究了 KC_8 ，1977 T. Inoshita 等人^[2] 将 Hückel 方法改用 EHT 方法来进行计算。G. S. Painter 和 D. E. Ellis^[3] 曾用 LCAO 方法计算了 LiC_6 ，该方法要处理数目较多的基，参数也很多；N. A. W. Holzwarth 等人^[4] 用 KKR 方法也对 LiC_6 作过计算。

为了研究 LiC_6 的电子态，首先要考虑 Li 插入后的晶格结构和 Li 的稳定位置。为此我们选取了一个有限集团模型，用集团能量最低的方法确定 LiC_6 的几何构型。本文采用电荷自治的 EHT 方法计算集团的总能量，这个方法虽然简单，但在确定稳定的几何构型上还是比较好的，作者曾用此方法讨论过半导体表面化学吸附的几何构型^[5]，结果都还令人满意。此外，这个方法在确定几何构型的同时还可以比较好地计算出杂质原子与本底之间的电荷转移，从而决定 LiC_6 是施主型还是受主型的化合物。

关于能带结构的计算，目前半经验的紧束缚方法还是应用较广的，但应用通常的 Slater-Koster 的紧束缚方法首先需要确定有关的紧束缚参数，这是困难之点。本文采用了 EHT 紧束缚方法，和前者不同的是，我们选取了一组非正交基，紧束缚能带计算所需的参

* 1980 年 10 月 26 日收到。

数直接可以从前的集团计算中得到，不用再凑参数，从而可以很自然地、方便地得到 LiC_6 的能带结构，并确定费米能级的位置。最后，为了定性地讨论插入原子对石墨电子态的影响，还用格林函数方法分析了杂质原子的贡献，格林函数方法的特点是它形式简洁，可以解析地分析各项贡献，给出定性的结果。

二、集团模型的计算

本文中我们先用一个有限集团模型来模拟无限的晶格结构。用电荷自治的 EHT 方法计算集团的总能量，根据能量极小的原则确定 Li 原子插入后晶格结构的变化和 Li 的稳定位置，和实验比较可以得到相符甚好的结果，从而可以自治地得到原子间的电荷转移，并为下一节的能带计算提供了适当的参数。

首先，取了三个不同的模型，用比较这三种模型稳定位置的总能量方法，确定 Li 究竟是插入在六角形石墨晶格的心位、键中位、还是顶位。这三种模型选取如下：它们都有五层，三层 Li 和二层 C，共三个 Li 原子和十二个 C 原子。

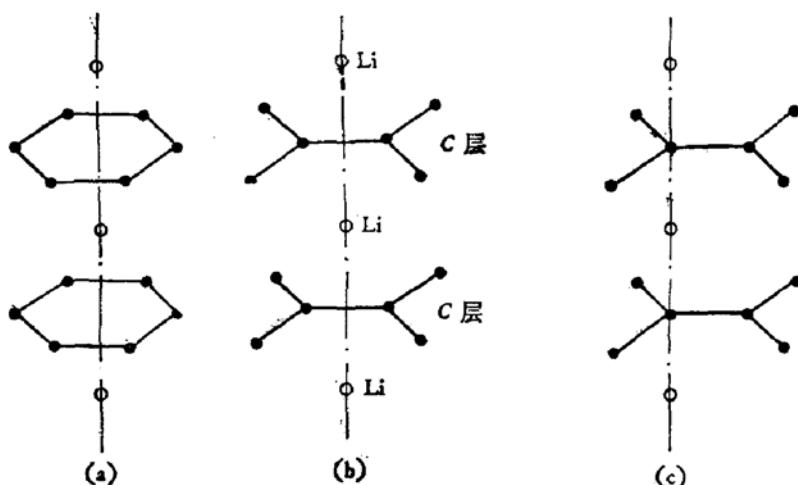


图 1 三种集团模型：心位、顶位、键中位

(a) 心位：有两层 C 和三个 Li 原子，Li 在 C 六角形中心的联线上；(b) 键中位：Li 在两层相应 C 键中心的联线上；(c) 顶位：Li 在两层相应 C 原子的联线上。

在这三种模型中，同一层内相邻两 C 原子间的距离取为 $a = 2.684 \text{ Å}$ （纯石墨层的碳键键长），改变 Li 到相邻石墨层之间的距离 z_0 ，求出体系总能量随之变化的情况，能量极小值所对应的位置便是这种结构的稳定位置。然后，比较三种结构的稳定位置所对应的体系的总能量，能量最低的结构应该就是 LiC_6 的稳定结构。

电荷自治的 EHT 方法在我们以前的文章中已作过介绍^[5,6]。EHT 方法在采用了电荷自治以后，对稳定构型的计算和电荷转移的计算给出了较好的改进，它是通过计算得出的体系波函数求出定域原子上的电荷数，再通过电荷数的变化求出修正的电离势，用此再重新作 EHT 计算，反复迭代直至收敛，最后得到自治的电荷转移数。对 GIC，这电荷转移是一个很重要的性质。

在 EHT 计算中, 常用原子轨道波函数的线性组合来表示原子集团的波函数; 取基函数组 $\{\varphi_\mu\}$ 为原子的 Slater 轨道

$$\varphi_\mu = Ar^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.1)$$

则分子集团的波函数为:

$$\psi_i = \sum_\mu c_{i\mu} \varphi_\mu \quad (2.2)$$

μ 的求和遍及分子集团中各原子的价电子的 Slater 轨道. 代入薛定谔方程:

$$H\psi = E\psi, \quad (2.3)$$

得到久期方程

$$\|H - ES\| = 0. \quad (2.4)$$

S 为重叠矩阵, 定义如下:

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu^* \varphi_\nu d\tau \quad (2.5)$$

它表示 μ 轨道和 ν 轨道的交迭程度. 能量矩阵元对角的取为 $H_{\mu\mu} = -I_\mu$, I_μ 是 μ 轨道的电离势; 非对角元通常取为 $H_{\mu\nu} = K \cdot \frac{H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}}{2} \cdot S_{\mu\nu}$, 其中 K 是一个可调参数 ($K: 1.5-2.5$), 在这里考虑到 C 原子和 Li 原子的电负性相差较大, 因而对非对角元作了适当的修正^[6,7], 取为:

$$H_{\mu\nu} = -[K - (K - 1)\omega^2] \cdot \frac{(1 + \omega)I_\mu + (1 - \omega)I_\nu}{2} \cdot S_{\mu\nu}, \quad \mu \neq \nu$$

其中

$$\omega = \frac{I_\mu - I_\nu}{I_\mu + I_\nu} \quad (2.6)$$

基函数的选取是对 C 原子和 Li 原子都各取一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道. (2.1) 式中的轨道指数 ζ 为:

$$\text{Li: } \zeta_s = 0.6396, \quad \zeta_p = 0.6200;$$

$$\text{C: } \zeta_s = 1.6083, \quad \zeta_p = 1.5679;$$

初始电离势取为:

$$\text{Li: } I_s = 0.1985 \text{ a.u.}, \quad I_p = 0.1286 \text{ a.u.};$$

$$\text{C: } I_s = 0.7865 \text{ a.u.}, \quad I_p = 0.4190 \text{ a.u.};$$

非对角能量矩阵元中的 K 参数取为 $K_{\text{Li}} = 1.9$, $K_{\text{C}} = 1.75$. 体系的总能量取为占有轨道上的电子能量之和:

$$E = \sum_i^{\text{occ.}} n_i E_i \quad (2.7)$$

其中 n_i 为轨道 i 上的电子占有数, E_i 为轨道能量.

在自洽计算中, 电离势按转移的电荷量来修正:

$$I_p = I_p^0 + \alpha_p (Q_p^0 - Q_p) \quad (2.8)$$

Q_p^0 为中性原子轨道 p 上的电子占有数, Q_p 为有电荷转移后的占有数, I_p^0 为中性原子的

p 轨道电离势. Q_p 由 EHT 方法求得的波函数来计算, 在 A 原子上:

$$Q_{Ap} = \sum_i^{\text{occ.}} n_i C_{ip} \left(C_{ip} + \sum_{B \neq A} \sum_{q \in B} C_{iq} S_{pq} \right) \quad (2.9)$$

式中的 C_{ip} 是 (2.2) 式中波函数的展开系数, 解久期方程 (2.4) 后可得 C_{ip} . (2.8) 式中的常数 α_p 可以通过考虑原子得到或失去一个电子的条件来确定; 原子得到一个电子后成为负离子, 它的 I_p 就是 p 轨道的亲和势 A_p , 这时 $Q_p^0 - Q_p = -1$, 故由 (2.8) 式得 $\alpha_p = I_p^0 - A_p$; 原子失去一个电子后成为正离子, 它的 I_p 就是 p 轨道的第二电离势 I'_p , 这时 $Q_p^0 - Q_p = +1$, 故由 (2.8) 式得 $\alpha_p = I'_p - I_p$. A_p 和 I'_p 都是可以由实验得到的原子参数, 因而对得电子的原子, 可选取 $\alpha_p = I_p^0 - A_p$, 对于失电子的原子则选取 $\alpha_p = I'_p - I_p$, 来进行迭代计算. 在自洽计算中, 对转移的电荷量还常常乘以一个适当的常数因子, 使它能更快地收敛.

计算结果, 模型 (a) 在 $z_0 = 3.5 \text{ au}$ 处 (z_0 为 Li 原子到相邻 C 层的距离), 能量有极小值, 相当于相邻 C 层之间的距离为 3.71 \AA , 和实验测得的 3.706 \AA ^[4] 相符甚好. 模型 (b) 和 (c) 的能量极小值都比模型 (a) 高, 这就肯定了插入石墨层的 Li 原子应处于 C 层六角形中心的联线上, 和实验结果一致.

EHT 计算只能得到一些分立的能级而不能得到能带, 它的能级分布如图 3 所示. 从波函数的分析得知, Fermi 能级附近主要是 C 原子的 $sp_{x,y}$ 贡献, Li 的贡献主要在较高的空态. 从态密度的分布中(见图 4)也可以看出 Li 在占有态的贡献很弱, 它的主要贡献在 Fermi 能级之上的空态. 态密度是由下式来计算的:

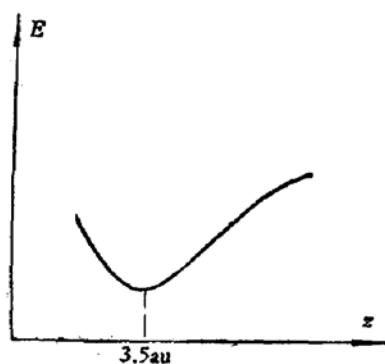


图 2 心位的位能曲线

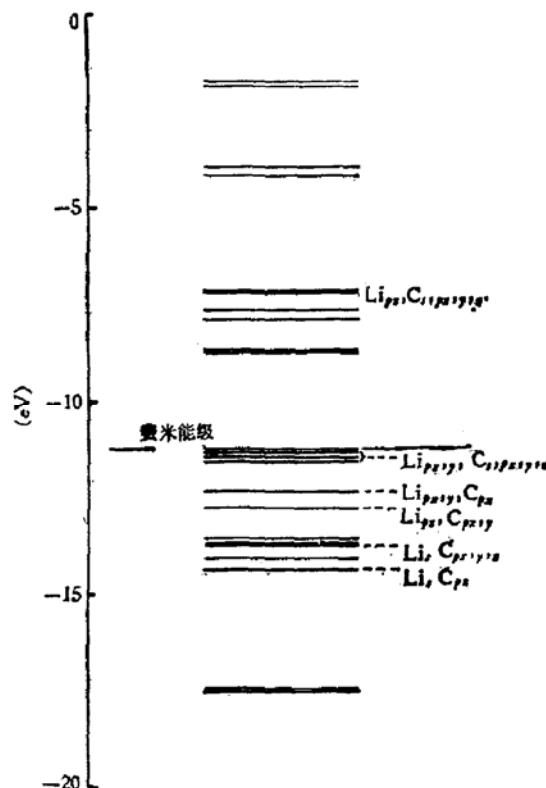


图 3 电荷自洽的 EHT 方法计算得到的 Li-GIC 能级图(心位)

$$\text{DOS}(E) = (2\pi\sigma^2)^{-\frac{1}{2}} \sum_k^{\text{occ.}} n_k C_{ik} \sum_j C_{jk} S_{ij}^k e^{-\frac{(E-E_k)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.10)$$

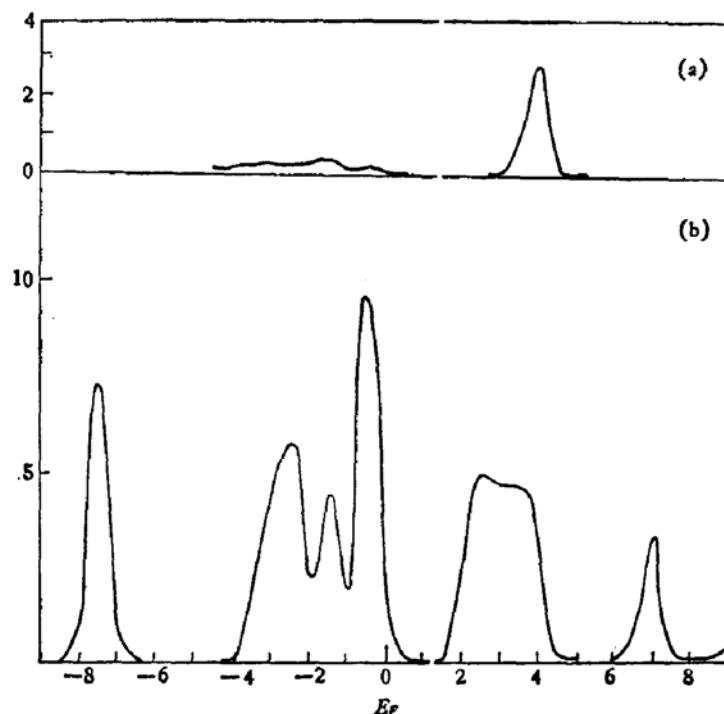


图 4
(a) Li 的定域态密度 (b) LiC_6 的态密度

式中的 σ 为增宽参数, 取为 0.3 eV .

从所得的波函数还可以计算相邻原子之间的电荷集居数 $B(a, b)$, 它和原子 a 和 b 的轨道之间的交叠程度有关, 表示原子之间结合的强弱:

$$B(a, b) = 2 \sum_i^{\text{occ}} n_i \sum_p^{\rho \in a} \sum_q^{\sigma \in b} C_{ip} C_{iq} S_{pq} \quad (2.11)$$

计算结果表明: 同一碳层中, 相邻 C 原子之间的结合很强, 且主要是 $sp_{x,y}$ 杂化的贡献, 没有 sp_z 成份; Li 和邻层 C 原子之间的结合比上述的 C-C 键要弱得多, 且主要是 Li 的 s 和 p_z 轨道和 C 的 p_z 轨道的结合, C 的 s 轨道也略有贡献, 但 Li 和 C 的 $p_{x,y}$ 则几乎没有交叠, 和以往的分析一致.

电荷转移对 GIC 电学特性是一个重要的数据, 电荷自治的 EHT 方法的一个优点是它能够较方便地、自治地求出这一数据. 计算结果表明: 每个 C 原子上增加了 $0.16 e$ 的电荷量, 插入的 Li 原子是失电子的, 所以 LiC_6 的确是施主型的 GIC.

EHT 方法的缺点在于它不能给出能带结构, 从分立的能级上往往看不出是否有禁带, 而且能级的位置也会随集团的取法而变动. 然而, 从所得的电荷转移数可以计算出修正的电离势, 以此为参数, 可以用紧束缚方法算出能带. 也可以用格林函数方法计算能带. 后面两节将讨论能带计算.

三、用 EHT 紧束缚方法计算能带

本节中我们用紧束缚方法来计算能带, 和通常的半经验的紧束缚方法不同在于我们

选取的是一组非正交基，即以 Li 和 C 的价电子轨道作为基函数，而单电子哈密顿的矩阵元则用 EHT 近似来计算，其中的电离势则用前节中自洽计算得到的结果。

对于一级的 LiC_6 结构，它的原胞含有七个原子，一个 Li 原子和六个 C 原子。原胞的平面投影图如图 5 所示。原胞的三个基矢分别为：

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{a}_1 = \frac{3a}{2}\mathbf{i} - \frac{3\sqrt{3}}{2}a\mathbf{j} \\ \mathbf{a}_2 = \frac{3a}{2}\mathbf{i} + \frac{3\sqrt{3}}{2}a\mathbf{j} \\ \mathbf{a}_3 = b\mathbf{k} \end{array} \right. \quad (3.1)$$

其中 $a = 2.684_{\text{a.u.}}$ ，是同层中相邻 C 原子的距离； $b = 6.994_{\text{a.u.}}$ ，是相邻两 C 层之间的距离。

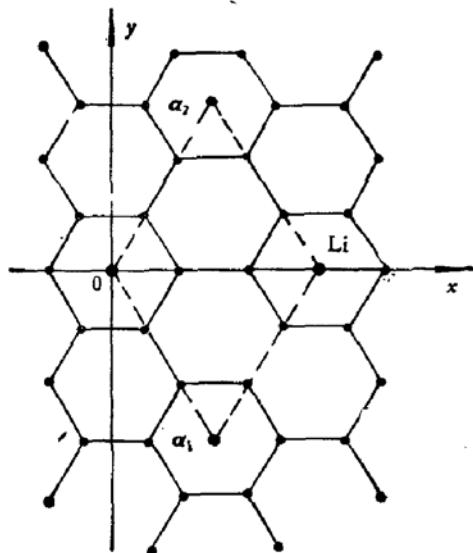


图 5 LiC_6 结构的平面图

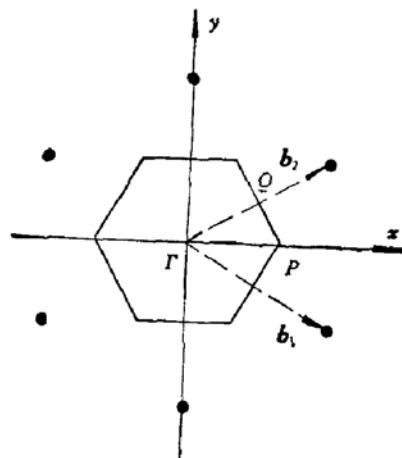


图 6 LiC_6 的布里渊区的投影图

相应的倒格子基矢(见图 6)为：

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{b}_1 = \frac{1}{3a}\mathbf{i} - \frac{\sqrt{3}}{9a}\mathbf{j} \\ \mathbf{b}_2 = \frac{1}{3a}\mathbf{i} + \frac{\sqrt{3}}{9a}\mathbf{j} \\ \mathbf{b}_3 = \frac{1}{b}\mathbf{k} \end{array} \right. \quad (3.2)$$

在 EHT 紧束缚方法中能量矩阵元取为：

$$H_{\alpha\beta} = \begin{cases} -I'_\alpha & (\alpha = \beta) \\ -\bar{K} \frac{I'_\alpha + I'_\beta}{2} \cdot S_{\alpha\beta} & (\alpha \neq \beta) \end{cases} \quad (3.3)$$

其中 I'_α 是前节中电荷自洽的 EHT 方法计算得到的修正电离势，它们分别是：

$$\text{Li: } I'_s = 0.2915_{\text{a.u.}}, \quad I'_p = 0.2216_{\text{a.u.}};$$

$$C: I'_s = 0.7695_{\text{a.u.}}, \quad I'_p = 0.4020_{\text{a.u.}}$$

根据前节的计算知道, Li 和 C 结合中起主要作用的是 Li 的 $2s$ 轨道和 C 的 $2p_z$ 轨道, 因此在本节的能带计算中, 为简单起见, 略去石墨的 σ 能带结构, 只取 C 的 $2p_z$ 和 Li 的 $2s$ 轨道, 于是晶体的 Bloch 波可以写为:

$$\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_s} e^{i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} \phi_{2p_i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) & i = 2-7 \text{ (C)} \\ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_s} e^{i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} \phi_{2s_i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) & i = 1 \text{ (Li)} \end{cases} \quad (3.4)$$

通过久期方程:

$$|\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle - E \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle| = 0 \quad (3.5)$$

便可以求得能带(见图 7). 计算结果表明, 它不存在禁带. 在我们所考虑的原胞中, 共有七个价电子, 因而可以估计它的 Fermi 能级在 Γ 处是比四度简并点稍高些的地方(见图 7), 下面有三个填满的能级, 上面则是一根较平的能级, 它具有 Li 的 $2s$ 特性, 它高出 Fermi 面, 处于空态. 从图中可以看出在 Fermi 能级附近没有能隙, 能带连续, 因此具有导体的性质. 所得的结果可以和 N. A. W. Holzwarth 等人^[4]的结果进行比较. 但本文的计算只考虑石墨的 π 带电子与 Li 的相互作用, 故图 7 中略去了石墨的 σ 能带. 实际上石墨掺入 Li 原子以后 σ 带几乎没有什么变化, 这在文献[4]的能带图中也可明显地看出.

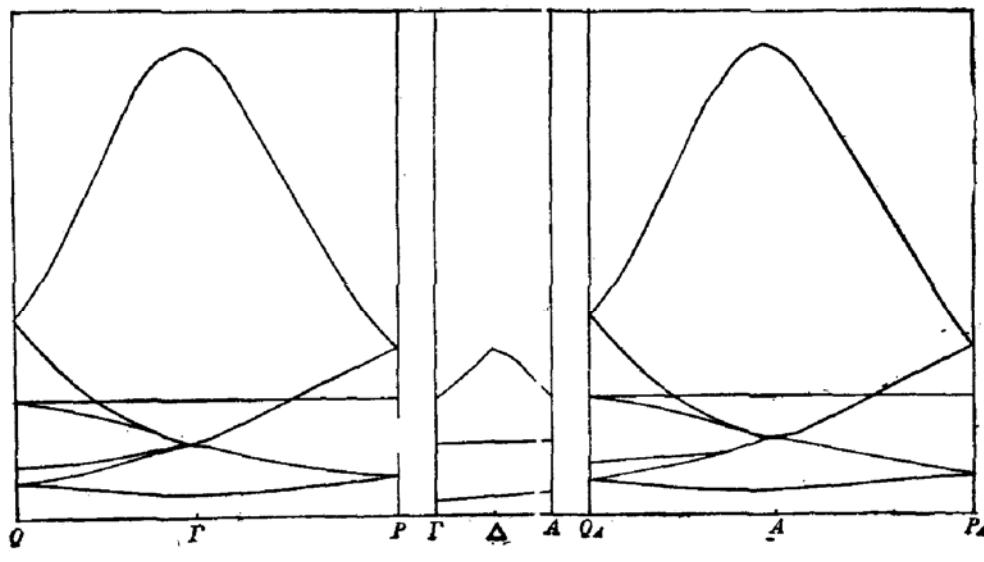


图 7 LiC₆ 的能带图

四、格林函数方法

本节讨论用格林函数方法对 LiC₆ 作模型计算.

设石墨夹层 LiC₆ 的格林函数为 $G(\mathbf{k}, E)$, 根据定义

$$G = E^{-1}(I + HG). \quad (4.1)$$

如果对应于能带 E_{nk} 的波函数为 ψ_{nk} , 可以形式地写出格林函数的表达式

$$G = \frac{1}{E - H} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle \phi_{n\mathbf{k}} \rangle \langle \phi_{n\mathbf{k}} |}{E - E_{n\mathbf{k}}}.$$

但为了讨论 LiC_6 的电子结构, 希望能得到格林函数的具体的解析表达式。引进基函数组 $\{\varphi_i\}$ 。与前几节不一样, 假设 $\{\varphi_i\}$ 是正交化的基函数。为简单起见, 每个原子只取一个轨道作基函数。于是格林函数的矩阵元可由

$$G_{ij} = \langle i | G | j \rangle = \delta_{ij} E^{-1} + E^{-1} \sum_k \langle i | H | k \rangle \langle k | G | j \rangle \quad (4.2)$$

算出。为明确起见, 不妨仍取 Li 的 s 轨道和 C 的 p_z 轨道作为基。

在紧束缚近似下, 记碳的自身作用为 $-u$, Li 的自身作用为 $-u_0$, 最近邻碳原子之间的相互作用为 $-\nu$, Li 与 C 之间的相互作用为 $-\nu_0$, 忽略次近邻的及其它的相互作用^[8]。从(4.2)出发, 利用这 4 个参数, 可以求出 $G_{ii}(\mathbf{k}, E)$ 的表达式。

采用第 2 节中用 EHT 能量最低所确定的 LiC_6 的几何构型。设从杂质原子 Li 到碳原子的位置向量为 \mathbf{r}_i , 则有 $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_{i\parallel} + h\mathbf{z}$ 。这里 $\mathbf{r}_{i\parallel}$ 是 \mathbf{r}_i 在石墨平面的投影, h 是杂质原子与石墨平面的距离, $h = 1.855 \text{ \AA}$, 而 \mathbf{z} 是垂直方向的单位矢量。从石墨的结构可以知道

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{4\parallel} &= -\mathbf{r}_{1\parallel}, \quad \mathbf{r}_{5\parallel} = -\mathbf{r}_{2\parallel}, \quad \mathbf{r}_{6\parallel} = -\mathbf{r}_{3\parallel}, \\ \mathbf{r}_{1\parallel} &= \frac{1}{3} \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{r}_{3\parallel} = -\frac{1}{3} \mathbf{a}_1, \quad \mathbf{r}_{2\parallel} = \mathbf{r}_{1\parallel} + \mathbf{r}_{3\parallel}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

\mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 是元胞基矢(见第 3 节图 5)。引进二个记号,

$$\rho(\mathbf{k}_z) = e^{-ik_z h}, \quad S_j(\mathbf{k}_\parallel) = e^{-i\mathbf{k}_\parallel \cdot \mathbf{r}_{j\parallel}}, \quad (j = 1, 2, \dots, 6) \quad (4.4)$$

其中 \mathbf{k}_\parallel 是波矢 \mathbf{k} 在 x, y 平面的投影, k_z 是波矢 \mathbf{k} 在 z 方向的分量。

记杂质原子 Li 的编号为 0, 于是

$$\begin{aligned} H_{00} &= \langle 0 | H | 0 \rangle = -u_0, \\ H_{0j} &= \langle 0 | H | j \rangle \\ &= -\nu_0 (1 + e^{2ik_z h}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \\ &= -\nu_0 (\rho - \rho^*) S_j. \end{aligned} \quad (4.5)$$

同样可以算出碳原子的自身作用和最近邻的相互作用为

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle 1 | H | 1 \rangle = -u, \\ H_{12} &= \langle 1 | H | 2 \rangle = -\nu e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \\ &= -\nu S_1^* S_2 = -\nu S_3, \\ H_{14} &= -\nu e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_4) - i\mathbf{k}_\parallel \cdot \mathbf{a}_2} = -\nu S_1, \\ H_{16} &= -\nu e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_6)} = -\nu S_2^*, \\ H_{13} &= H_{15} = 0. \end{aligned} \quad (4.6)$$

以及

$$\begin{aligned} H_{22} &= -u, \quad H_{23} = -\nu S_1^*, \quad H_{24} = 0, \quad H_{25} = -\nu S_2, \quad H_{26} = 0, \\ H_{33} &= -u, \quad H_{34} = -\nu S_2^*, \quad H_{35} = 0, \quad H_{36} = -\nu S_3, \\ H_{44} &= -u, \quad H_{45} = -\nu S_3^*, \quad H_{46} = 0 \\ H_{55} &= -u, \quad H_{56} = -\nu S_1, \\ H_{66} &= -u. \end{aligned} \quad (4.7)$$

此外再引进二个记号

$$T_1 = e^{-i\mathbf{k}_H \cdot \boldsymbol{\alpha}_1}, \quad T_2 = e^{-i\mathbf{k}_H \cdot \boldsymbol{\alpha}_2}. \quad (4.8)$$

利用这些记号, 从(4.2)可以得到下面的方程组:

$$\begin{aligned} EG_{00} &= 1 - u_0 G_{00} - v_0(\rho - \rho^*) \sum_{j=1}^6 S_j G_{j0}, \\ EG_{10} &= -v_0(\rho - \rho^*) S_1^* G_{00} - u G_{10} - v(S_3 G_{20} + S_1 G_{40} + S_2^* G_{60}) \\ EG_{20} &= -v_0(\rho - \rho^*) S_2^* G_{00} - u G_{20} - v(S_3^* G_{10} + S_1^* G_{30} + S_2 G_{50}) \\ EG_{30} &= -v_0(\rho - \rho^*) S_3^* G_{00} - u G_{30} - v(S_1 G_{20} + S_2^* G_{40} + S_3 G_{60}) \\ EG_{40} &= -v_0(\rho - \rho^*) S_4^* G_{00} - u G_{40} - v(S_1^* G_{10} + S_2 G_{30} + S_3^* G_{50}) \\ EG_{50} &= -v_0(\rho - \rho^*) S_5^* G_{00} - u G_{50} - v(S_2^* G_{20} + S_3 G_{40} + S_1 G_{60}) \\ EG_{60} &= -v_0(\rho - \rho^*) S_6^* G_{00} - u G_{60} - v(S_2 G_{10} + S_3^* G_{30} + S_1^* G_{50}) \end{aligned} \quad (4.9)$$

下面引进一些矩阵的符号, 可将此方程组用矩阵的形式表示出来.

设 T 是下面的 6 阶矩阵

$$T = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & T_2 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & T_2 T_1^* & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & T_1 \\ T_2^* & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & T_2^* T_1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & T_1^* & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = [T_{ij}]. \quad (4.10)$$

B 也是 -6 阶矩阵, 其矩阵元 B_{ij} 是 T 的矩阵元 T_{ij} 与因子 $S_i^* S_j$ 的乘积. 矩阵 $A = \frac{E+u}{v} I + B$, 其中 I 是么阵. 再设 S 是元素为 S_i 的列向量, G_0 是元素为 G_{j0} 的列向量, 列向量 S 的转置为 $S^T = [S_1, S_2, \dots, S_6]$. 利用这些记号, 可将方程组 (4.9) 简写为

$$\begin{cases} (E + u_0) G_{00} + v_0(\rho - \rho^*) S^T G_0 = 1, \\ A G_0 = -\frac{v_0}{v} (\rho - \rho^*) G_{00} S^*, \end{cases} \quad (4.11)$$

S^* 是 S 的共轭向量.

从(4.11)容易解出

$$G_0 = -\frac{v_0}{v} (\rho - \rho^*) G_{00} A^{-1} S^*, \quad (4.12)$$

$$G_{00} = \left[E + u_0 - \frac{v_0^2}{v} (\rho - \rho^*)^2 S^T A^{-1} S^* \right]^{-1}. \quad (4.13)$$

这里 A^{-1} 表示 A 的逆矩阵. 因此只要 A 的逆矩阵存在, 就可求出 G_{00} 和 G_0 .

同样, 若记 G_i 为以 G_{ij} ($i = 1, 2, \dots, 6$) 为元素的列向量, J_i 为第 i 个单位列向量, 即

$$G_i = \begin{bmatrix} G_{1j} \\ G_{2j} \\ \vdots \\ G_{6j} \end{bmatrix}, \quad J_i = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}.$$

可以得到

$$\begin{aligned} G_i &= \frac{1}{\nu} A^{-1} J_i - \frac{\nu_0}{\nu} (\rho - \rho^*) A^{-1} S^* \cdot G_{0j} \\ &= \frac{1}{\nu} A^{-1} J_i - \frac{\nu_0}{\nu} (\rho - \rho^*) G_{i0}^* A^{-1} S^* \\ &\quad (j = 1, 2, \dots, 6) \end{aligned} \quad (4.14)$$

方程组 (4.12) (4.13) 和 (4.14) 构成一个封闭的方程组, 由此可以解出石墨夹层的格林函数 $G_{ij} = G_{ij}(\mathbf{k}, E)$ ($i, j = 0, 1, 2, \dots, 6$).

五、格林函数计算结果

适当引进近似, 可以比较简单地解出 $G_{ij}(\mathbf{k}, E)$.

设 $E_1 = \frac{E + u}{\nu}$, 则 $A = E_1 I + B$,

$$A^{-1} = (E_1 I + B)^{-1} = \frac{1}{E_1} \left(I - \frac{B}{E_1} + \left(\frac{B}{E_1} \right)^2 - \dots \right), \quad (5.1)$$

只要

$$|E + u| > \nu \|B\| \quad (5.2)$$

即可. 这里 $\|B\|$ 表示矩阵 B 的某一种范数. 要求出 (4.12) 中的 $A^{-1} S^*$, 先考虑 $B^n S^*$. 因为 $B_{ij} = S_i^* S_m \delta_{ij} \delta_{mj} T_{ij}$, 所以列向量 $B S^*$ 的第 i 个分量为

$$\begin{aligned} (B S^*)_i &= \sum_j B_{ij} S_j^* \\ (B^2 S^*)_i &= \sum_k \sum_j B_{ik} B_{kj} S_j^* = \sum_k (T^2)_{ik} S_i^*, \end{aligned}$$

其中 $T^2 = T \cdot T$. 依次类推, 可得 $B^n S^*$ 的第 i 个分量为

$$(B^n S^*)_i = \sum_k (T^n)_{ik} S_i^*. \quad (5.3)$$

现在引进近似

$$\sum_j (T^n)_{ij} \cong \left(\sum_j T_{ij} \right)^n. \quad (5.4)$$

在布里渊区中(见图 6)沿 k_x 轴上, $k_x = k_y = 0$, 因此 $T_1 = T_2 = T_2^* T_1 = 1$. 所以 T 矩阵各行之和为一常数,

$$\sum_{i=1}^6 T_{ii} = 3.$$

另一方面, 此时 $T^2 = 3 \cdot T$, $T^n = 3^{n-1} \cdot T$, 故

$$\sum_{j=1}^6 (T^n)_{ij} = 3^{n-1} \sum_{j=1}^6 T_{ij} = 3^n - \left(\sum_{j=1}^6 T_{ij} \right)^n.$$

可见沿 k_x 轴上所有点 (5.4) 式是精确地成立的。现在为简单起见假设在布里渊区的其他点 (5.4) 式也成立。于是

$$S^T B^n S^* = \sum_{ij} T_{ij}^n = \sum_i \left(\sum_j T_{ij} \right)^n. \quad (5.5)$$

利用 (5.1) 和 (5.5) 即可得到

$$S^T A^{-1} S^* = \sum_i \frac{1}{E_1 + \sum_j T_{ij}}. \quad (5.6)$$

再从 (4.13) 可求出

$$G_{00} = \left(\nu E_1 - u + u_0 - \frac{\nu_0^2}{\nu} (\rho - \rho^*)^2 \sum_{i=1}^6 \left(E_1 + \sum_{j=1}^6 T_{ij} \right)^{-1} \right)^{-1}, \quad (5.7)$$

从 (4.12) 又可求出 G_{10} , G_{20} , \dots , G_{60} 。特别

$$G_{10} = - \frac{\nu_0}{\nu} \frac{(\rho - \rho^*) S_1^*}{E_1 + 2 + T_2} G_{00}. \quad (5.8)$$

为计算 G_{ij} , 先考虑 $A^{-1} J_i$ 。因为 J_i 是第 i 个单位矢量, 故 $B J_i$ 的第 i 个分量为

$$(B J_i)_i = \beta_{ji},$$

同样, 利用 $\sum_k B_{ik} B_{ki} = S_i^* S_i \sum_k T_{ik} T_{ki} = S_i^* S_i (T^2)_{ii}$, 得到 $B^2 J_i$ 的第 i 个分量为

$$(B^2 J_i)_i = S_i^* S_i (T^2)_{ii},$$

$B^n J_i$ 的第 i 个分量为

$$(B^n J_i)_i = S_i^* S_i (T^n)_{ii}. \quad (5.9)$$

利用展开式 (5.1), 得到 $A^{-1} J_i$ 的第 i 个分量为

$$\begin{aligned} (A^{-1} J_i)_i &= \frac{1}{E_1} \left(1 - S_i^* S_i \frac{T_{ii}}{E_1} + S_i^* S_i \frac{T_{ii}^2}{E_1^2} - \dots \right) \\ &= \frac{1}{E_1} (1 - S_i^* S_i) + S_i^* S_i (E_1 I + T)_{ii}^{-1}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

这里 $(E_1 I + T)_{ii}^{-1}$ 表示 $E_1 I + T$ 的逆阵的第 i 行第 i 列的元素。当 $i = j$ 时,

$$\begin{aligned} (A^{-1} J_i)_i &= (E_1 I + T)_{ii}^{-1} \\ &= \frac{C_i(E_1)}{\det(E_1 I + T)}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

$C_i(E_1)$ 表示矩阵 $E_1 I + T$ 的第 i 个对角元的代数余子式。利用 (5.11) 可以从 (4.14) 解出全部 $G_{ij}(\mathbf{k}, E)$ 。

为研究态密度, 最感兴趣的是 G_{ii} 。下面列出 G_{ii} 的表达式。记 $\Delta = \det(E_1 I + T)$,

$$\begin{aligned} G_{00} &= \left[\nu E_1 - u + u_0 + 8 \frac{\nu_0^2}{\nu} \sin^2 k_x h \cdot \text{Re} \right. \\ &\quad \times \left. \left(\frac{1}{E_1 + 2 + T_2} + \frac{1}{E_1 + 2 + T_2^* T_1} + \frac{1}{E_1 + 2 + T_1} \right) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} G_{11} = G_{44} &= \frac{C_1(E_1)}{\nu\Delta} - \frac{4\nu_0^2 \sin^2 k_x \cdot h}{\nu^2 |E_1 + 2 + T_2|^2} G_{00}, \\ G_{22} = G_{55} &= \frac{C_2(E_1)}{\nu\Delta} - \frac{4\nu_0^2 \sin^2 k_x \cdot h}{\nu^2 |E_1 + 2 + T_2^* T_1|^2} G_{00}, \\ G_{33} = G_{66} &= \frac{C_3(E_1)}{\nu\Delta} - \frac{4\nu_0^2 \sin^2 k_x \cdot h}{\nu^2 |E_1 + 2 + T_1|^2} G_{00}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

从这些表达式中可以清楚地看出石墨掺杂以后电子态的变化。事实上, G_{00} 是杂质 Li 的贡献, G_{00} 的极点就是 Li 产生的态。从(5.12)可以看出, Li 原来的能级是 $E = -u_0$, 或 $\nu E_1 - u + u_0 = 0$, 掺入石墨以后, 由于相互作用 ν_0 的缘故, 这个态有了变化, 而这个变化又是与石墨的结构, 夹层的距离密切相关。(5.12) 式很清楚地表现了这个特点。(5.13) 的各个式子都由二项构成, 前面一项实际上是石墨层的电子态, 这一点很容易用上面同样的方法证明。换句话说, 如果将单层石墨的格林函数记为

$$G^0 = E^{-1}(I + H^0 G^0), \quad (5.14)$$

H^0 是单层石墨的哈密顿算符, 那么容易用前面同样的方法得出

$$\begin{aligned} G_{11}^0 = G_{44}^0 &= \frac{1}{\nu} \frac{C_1(E_1)}{\Delta}, \\ G_{22}^0 = G_{55}^0 &= \frac{1}{\nu} \frac{C_2(E_1)}{\Delta}, \\ G_{33}^0 = G_{66}^0 &= \frac{1}{\nu} \frac{C_3(E_1)}{\Delta}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

掺入杂质以后这个态仍然保留, 另外增加了由杂质引起的态。 G_{00} 的极点同样也是 G_{kk} 的极点, 只是杂质原子 Li 对这个态的贡献和石墨对这个态的贡献不一样。掺杂以后电子态的变化主要体现在 G_{00} 上。这和第 3 节中用紧束缚法计算的能带结构是一样的。沿布里渊区的 k_x 轴上, 可以将 G_{kk} 的具体的解析表达式写出来。注意, 沿 k_x 轴, (5.4) 式是精确地成立的。所以下面的表达式也是精确地成立的。

沿 k_x 轴 $k_x = k_y = 0$, $T_1 = T_2 = T_2^* T_1 = 1$,

$$\begin{aligned} G_{00} &= \frac{E + u + 3\nu}{(E + u + 3\nu)(E + u_0) + 8\nu_0^2 \sin^2 k_x h} \\ &= \frac{E + u + 3\nu}{\left[E + \frac{1}{2}(u + 3\nu + u_0 - w) \right] \left[E + \frac{1}{2}(u + 3\nu + u_0 + w) \right]}, \end{aligned} \quad (5.16)$$

其中

$$w = \sqrt{(u + 3\nu - u_0)^2 + 32\nu_0^2 \sin^2 k_x h}. \quad (5.17)$$

这个式子表明, 在最近邻的近似下, 要求

$$\nu_0 \leq \frac{1}{4\sqrt{2}} (u - u_0 + 3\nu) \quad (5.18)$$

杂质原子才能够和石墨层杂化, 产生新的态

$$-\frac{1}{2}(u + 3\nu + u_0 - w) \text{ 和 } -\frac{1}{2}(u + 3\nu + u_0 + w), \quad (5.19)$$

前者是反键态，后者是成键态。

还可以写出 G_{11} , G_{22} , G_{33} 沿 k_z 轴的表达式。例如，

$$G_{11} = \frac{[(E+u)^2 - 6v^2](E+u+3v)(E+u_0) - 4v_0^2 \sin^2 k_z h [(E+u)^2 + 3v(E+u) - 12v^2]}{(E+u)[(E+u)^2 - 9v^2] \left[E + \frac{1}{2}(u+3v+u_0-w) \right] \left[E + \frac{1}{2}(u+3v+u_0+w) \right]} \quad (5.20)$$

关于基函数 $\{\varphi_i\}$ ，固然可以取为 C 的 p_z 轨道和 Li 的 S 轨道的集合，取第 2 节集团计算的结果作为本节所用的紧束缚参数 u , v , u_0 和 v_0 ，(此时条件 (5.18) 是满足的)但是这样选取并不很恰当，因为 C 的 p_z 轨道和 Li 的 S 轨道构成的基集合并不正交。显然应该选取正交化的基集合和正交化以后的参数更为恰当。上述结果是一种模型计算，只是提供一些定性的分析。

六、讨 论

关于石墨夹层的理论研究目前尚为数不多。在 [4] 中用比较复杂的方法细致地讨论了 LiC₆ 的能带结构。本文用比较简单的方法，避免过多的复杂计算，研究了 LiC₆ 的电子态。所得结果与实验符合较好，与其他理论计算的结果也基本相同。

用 EHT 方法对集团模型的计算虽然得不到能带结构，但却可以比较方便地确定杂质原子的位置，得到石墨夹层的几何构型。用紧束缚方法作能带计算，首先要有确定的几何构型，其次要确定相互作用的参数。第一部分的集团模型计算既可以提供确定的几何构型，又可提供适当的参数。本文采用自洽的 EHT 方法，应该说，是可以得到比较好的参数，从而使得用简单的紧束缚方法得到的能带结构与比较复杂的方法得到的结果符合较好。

格林函数方法的模型虽然简单，但可以得到一些定性的结果，能比较清楚地看到石墨掺杂前后电子态的变化，以及杂质原子的贡献。目前正在探索石墨夹层新材料的情况下，用这种简单的模型计算探索一些电子态的性质，还是有一定实际意义的。

本文在谢希德教授指导下进行，在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] R. Swanson Ph. D. Thesis (Stanford Univ., 1969) unpublished.
- [2] T. Inoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **43**, 1237(1977).
- [3] G. S. Painter and D. E. Ellis, *Phys. Rev.*, **B1**, 4747(1970).
- [4] N. A. W. Holzwarth, S. Rabii and L. A. Girifalco, *Phys. Rev.*, **B18**, 5190(1978).
- [5] 张开明, 叶令. 物理学报**29**, 1596; 1613(1980).
- [6] J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3636 (1978).
- [7] R. Hoffmann and P. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 598(1976).
- [8] L. M. Falicov and F. Yndurain, *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **8**, 147; 1563, (1975).

Electronic States of Li-GIC

Zhang Kaiming and Ye Ling

(*Institute of Modern Physics, Fudan University*)

Abstract

A cluster model is proposed. The most stable geometry of LiC_6 is determined by minimizing the total energy of the cluster calculated by the charge self-consistent EHT method. The charge transfer between Li and C, and the density of states are calculated. It is found that LiC_6 is a donor compound with metallic properties. According to the SCF charge transfer, the modified ionization energy of different atoms in the cluster can also be worked out and can be used as parameters for the tight-binding band-structure calculation. In parallel with the TB method, the Green's function method is also used for qualitatively analyzing the electronic states contributed from Li and C.