

Die Übertragung der LCAO-Interpolationsmethode auf Gitterelektronen im Magnetfeld

H. G. Müller

Institut für Theoretische Physik A der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. 30 a, 1378–1384 [1975]; eingegangen am 13. August 1975)

The LCAO Interpolation Method Applied to Crystal Electrons in a Magnetic Field

The splitting of the energy levels of crystal electrons in homogeneous magnetic fields of moderate strength is described in terms of the matrix elements of the LCAO method. The matrix elements are regarded as adjustable parameters connected with the energy structure of the crystal electron without magnetic field. The translational symmetry of the crystal in a magnetic field is exactly taken into account, and the matrix elements contain the symmetry of the point group of the material.

The resulting eigenvalue equation is a system of linear difference equations. In analogy to the treatment of a similar one-dimensional difference equation for the differential equation of Mathieu type the eigenvalues result from an investigation of a vector recursion formula. In connection with this method the limiting cases magnetic field and crystal potential approaching zero are discussed in short.

I. Einleitung

Das Magnetfeld dient in der Festkörperphysik als Diagnosemittel für die Energiebandstruktur ohne Feld. Man braucht eine Theorie, die die Parameter der Bandstruktur ohne Magnetfeld mit denen des Energieschemas im Magnetfeld verknüpft. Eine solche Theorie ist die effektiver-Hamilton-Operator-Methode, bei der die Komponenten des effektiven-Massen-Tensors die Aufspaltung im Magnetfeld bestimmen. Bei der effektiver-Hamilton-Operator-Methode wird die Translationssymmetrie des Gitters im Magnetfeld nicht exakt berücksichtigt. Dabei vernachlässigt man bei Materialien einfacher Bandstruktur keine meßbaren Effekte (höchstens eine sehr geringe Verbreiterung der Landau niveaus, die fast immer durch Temperatureffekte überdeckt sein dürfte). Die Frage stellt sich jedoch, ob auch bei Materialien mit komplizierterer Bandstruktur eine solche Schlußweise gerechtfertigt ist.

Hier wird ein Verfahren angegeben, die Bandstrukturparameter des magnetfeldfreien Falls mit der Energiestruktur im Magnetfeld unter exakter Berücksichtigung der magnetischen Translationssymmetrie zu verknüpfen. Dazu wird die LCAO-Interpolationsmethode auf Gitterelektronen im Magnetfeld übertragen. Die Entscheidung, ein solches Verfahren zu untersuchen, wurde auch durch die Ergebnisse

der „tight-binding“-Modellrechnungen von Langbein^{1, 2} und Rabinovitch³ beeinflußt.

Die aus der Molekülephysik stammende LCAO-Methode (linear combination of atomic orbitals)^{4, 5}, die in der Festkörperphysik auch als „tight-binding“-Methode bezeichnet wird, war lange Zeit mit dem Makel behaftet, daß man sie nur für Materialien mit sehr schmalen Bändern verwenden könne. Aus der neueren Literatur in theoretischer Festkörperphysik ersieht man jedoch, daß dieser Methode wieder mehr Bedeutung zugemessen wird. Indem man statt von den Eigenfunktionen freier Atome von Slater-Funktionen ($r^n e^{-\alpha r}$) oder Gauß-Funktionen, überlagert mit entsprechenden Winkelfunktionen, ausgeht, werden LCAO-Bandstrukturrechnungen numerisch traktabel und führen für die verschiedensten Materialien zu zufriedenstellenden Ergebnissen^{6–15}. Genauso vielversprechend ist die auf Slater und Koster¹⁶ zurückgehende LCAO-Interpolationsmethode^{17–19}.

II. Die LCAO-Interpolationsmethode

Die Herleitung der LCAO-Interpolationsmethode soll hier kurz skizziert werden, um sie in analoger Weise auf den Fall mit Magnetfeld übertragen zu können.

Gesucht ist die Lösung der Einteilchenschrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}) = [\hat{\mathbf{p}}^2/2m + V(\mathbf{r})] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (\text{II.1})$$

mit dem gitterperiodischen Potential

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}). \quad (\text{II.2})$$

Sonderdruckanforderungen an H. G. Müller, Institut für Theoretische Physik A der Technischen Universität Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Mendelssohnstr. 1A.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Auf Grund dieser Eigenschaft kommutieren die Translationsoperatoren

$$\hat{T}(\mathbf{R}_n) = \exp(-i/\hbar \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{p}), \quad (\text{II.3})$$

die auf eine Ortsfunktion die Wirkung

$$\hat{T}(\mathbf{R}_n) f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \text{ haben,} \quad (\text{II.4})$$

mit dem Hamilton-Operator. Sie bilden eine Abel-sche Gruppe mit den eindimensionalen irreduziblen Darstellungen

$$D^{\mathbf{k}}[\hat{T}(\mathbf{R}_n)] = \exp(-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n). \quad (\text{II.5})$$

Damit ergeben sich die Projektionsoperatoren, die aus einer beliebigen Funktion Basisfunktionen zu diesen Darstellungen projizieren, zu

$$\hat{P}^{\mathbf{k}} = (N)^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}_n} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \hat{T}(\mathbf{R}_n). \quad (\text{II.6})$$

$\Psi(\mathbf{r})$ soll jetzt nach einem Satz lokalisierter Funktionen

$$\Phi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad \nu = 1, \dots, l \quad (\text{II.7})$$

mit bekanntem Transformationsverhalten bei Drehungen (z. B. $R_{nl} Y_l^m$) entwickelt werden. Die Anwendung von $\hat{P}^{\mathbf{k}}$ auf diese Funktionen liefert die Bloch-Funktionen

$$(N)^{-1/2} \sum \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \Phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \Psi_{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.8})$$

und die Wellenfunktion in einem bestimmten Band m

$$\Psi^m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\nu} b_{\nu}^m(\mathbf{k}) \Psi_{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (\text{II.9})$$

Eigenwerte und Entwicklungskoeffizienten erhält man aus dem Gleichungssystem

$$\sum_{\nu} H_{\mu\nu}(\mathbf{k}) b_{\nu}^m(\mathbf{k}) = E_m(\mathbf{k}) \sum_{\nu} S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) b_{\nu}^m(\mathbf{k}) \quad (\text{II.10})$$

mit

$$H_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_n \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) E_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n),$$

$$S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_n \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) S_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n). \quad (\text{II.11})$$

Dabei ist

$$E_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) = \int \Phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \hat{T} \Phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\tau,$$

$$S_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) = \int \Phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \Phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\tau. \quad (\text{II.12})$$

Der numerische Aufwand der LCAO-Methode liegt in der Berechnung dieser Integrale. Er wird durch die Kenntnis des Transformationsverhaltens der $\Phi_{\nu}(\mathbf{r})$ verringert. Die Zahl der unabhängigen Matrixelemente wird durch die Untersuchung der Symmetrie der Punktgruppe erheblich reduziert. Darüber hinaus wird die Zahl der Matrixelemente dadurch beschränkt, daß man nur

$$|\mathbf{R}_n| \leq r_{\max} \quad (\text{II.13})$$

zuläßt. So kommt man auf eine gewisse Anzahl unabhängiger Matrixelemente, die bei der LCAO-Methode zu berechnen sind.

Bei der LCAO-Interpolationsmethode werden diese Matrixelemente als Parameter betrachtet, die an bekannte Werte der $E(\mathbf{k})$ -Struktur angepaßt werden. Es soll davon ausgegangen werden, daß einige Parameter von vorn herein in folgender Form festgelegt werden:

$$S_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) = \begin{cases} \delta_{\mu\nu} & ; \text{ für } |\mathbf{R}_n| = 0 \\ 0 & ; \text{ sonst.} \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

$$E_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) = \begin{cases} 0 & ; \text{ für } |\mathbf{R}_n| > r_{\max} \\ \text{Parameter} & ; \text{ sonst.} \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

Diese Parameter bestimmen die Bandstruktur im feldfreien Fall. Es soll jetzt untersucht werden, wie sie mit der Energiedifferenz im Magnetfeld zusammenhängen.

III. Die Übertragung auf Gitterelektronen im Magnetfeld

Die Schrödinger-Gleichung eines Kristallelektrons im Magnetfeld lautet

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}) = [(\hat{\mathbf{p}} - e \mathbf{A})^2/2m + V(\mathbf{r})] \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r}) \quad (\text{III.1})$$

mit dem homogenen Magnetfeld

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (\text{III.2})$$

Die Translationsoperatoren $\hat{T}(\mathbf{R}_n)$ vertauschen nicht mit diesem Hamilton-Operator, sondern die magnetischen Translationsoperatoren

$$\hat{T}_{\mathbf{M}}(\mathbf{R}_n) = \hat{U}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_n) \hat{T}(\mathbf{R}_n), \quad (\text{III.3})$$

die zusätzlich eine Umeichung enthalten. Diese Operatoren bilden keine Gruppe, sondern eine Strahlgruppe:

$$\hat{T}_{\mathbf{M}}(\mathbf{R}_n) \hat{T}_{\mathbf{M}}(\mathbf{R}_m) = c(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_m) \hat{T}_{\mathbf{M}}(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m). \quad (\text{III.4})$$

Sie sind im allgemeinen nicht vertauschbar^{20–23}. Aus der Forderung, daß mit einer Eigenfunktion $\Psi(\mathbf{r})$ auch $\hat{T}_{\mathbf{M}}(\mathbf{R}_n) \Psi(\mathbf{r})$ eine Eigenfunktion zum gleichen Energiewert sein muß, folgt, daß man jetzt die Eigenfunktionen nach den Funktionen

$$\Psi_{\nu}^{R_i}(\mathbf{r}) = \hat{T}_{\mathbf{M}}(\mathbf{R}_i) \Phi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.5})$$

entwickeln kann, um diese Bedingung von vornherein zu erfüllen. Diese Funktionen sind Basisfunktionen zu unendlich dimensionalen Darstellungen der magnetischen Translationsstrahlgruppe [ge-

mäß (III.4)]. Die \mathbf{R}_i durchlaufen ein dreidimensionales unendliches Punktgitter. Man würde jetzt gern – wie im Fall ohne Magnetfeld – zu den irreduziblen Darstellungen übergehen. Da die $\hat{T}_M(\mathbf{R}_n)$ nicht vertauschbar sind, kann man nicht nur eindimensionale Darstellungen bekommen.

Man macht folgende *Voraussetzung*: Der Kristall sei im Magnetfeld so orientiert, daß ein Gittervektor in Richtung des Feldes zeigt.

Dann werde der kürzeste Gittervektor in Richtung des Feldes als ein elementarer Gittervektor gewählt. Die beiden anderen ergeben sich so, daß sie untereinander und von dem ersten linear unabhängig sind und die aufgespannte Elementarzelle, die hier als „magnetische Elementarzelle“ bezeichnet werden soll, ein möglichst kleines Volumen habe.

$$\mathbf{a}_3 \parallel \mathbf{B}; \quad \mathbf{a}_1; \quad \mathbf{a}_2; \quad \mathcal{Q} = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3. \quad (\text{III.6})$$

Wählt man die Eichung

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = (\mathbf{B} \times \mathbf{r})/2, \quad (\text{III.7})$$

so haben die $\hat{T}_M(\mathbf{R}_n)$ die Form

$$\hat{T}_M(\mathbf{R}_n) = \exp\left\{[i e \cdot \mathbf{R}_n \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{B})/2 \hbar] \hat{T}(\mathbf{R}_n)\right\}. \quad (\text{III.8})$$

Mit der Bezeichnung

$$\hat{T}_M(n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) = \hat{T}_M(n_1, n_2, n_3) \quad (\text{III.9})$$

für eine Teilmenge von Gittervektoren, die in einzelnen Fällen natürlich auch die gesamte Menge umfassen kann, und mit der Abkürzung

$$\alpha = (e B \mathcal{Q})/(\hbar a_3) \quad (\text{III.10})$$

folgt dann

$$\begin{aligned} \hat{T}_M(n_1, n_2, n_3) &\hat{T}_M(m_1, m_2, m_3) \\ &= e^{i(\alpha/2)(n_1 m_2 - m_1 n_2)} \hat{T}_M(n_1 + m_1, n_2 + m_2, n_3 + m_3). \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

Die übliche gruppentheoretische Behandlung (Erweiterung der Strahlgruppe zu einer Gruppe, dann Bestimmung der irreduziblen Darstellungen^{20–23}) führt auf eine Unterscheidung zwischen rationalen und irrationalen Werten von α . Eine erhebliche Reduktion der Darstellung mit den Basisfunktionen (III.5) ist jedoch auch ohne diese Unterscheidung möglich. Nach (III.11) gibt es Teilmengen der magnetischen Translationsstrahlgruppe, die Abelsche Gruppen bilden: z. B. bilden die Operatoren $\hat{T}_M(0, n_2, n_3)$ eine Abelsche Gruppe. Wie im Fall ohne Magnetfeld sind die irreduziblen Darstellun-

gen und die Projektionsoperatoren bekannt. Die Basisfunktionen zu den irreduziblen Darstellungen werden aus den Funktionen $\hat{T}_M(i_1 i_2, i_3) \Phi_\nu(\mathbf{r})$ projiziert. (Der Fall mehrerer Atome in der magnetischen Elementarzelle ist analog durchzuführen und wird der Übersichtlichkeit halber in den Ergänzungen (VII) betrachtet.) Man erhält

$$\Psi_{v,i_1}^{x_2,k_3}(\mathbf{r}) = \sum_{i_2, i_3} \exp[i k_3 a_3 - \frac{i \alpha}{2} (i_1 - x_2) i_2] \cdot \hat{T}_M(i_1 i_2, i_3) \Phi_\nu(\mathbf{r}) \quad (\text{III.12})$$

$$\text{mit } -\frac{\pi}{a_3} \leq k_3 < \frac{\pi}{a_3}; \quad 0 \leq x_2 < 1. \quad (\text{III.13})$$

Es gelten dann die üblichen Folgerungen aus der Gruppentheorie, insbesondere verschwinden Matrixelemente zwischen Funktionen mit verschiedenen k_3 - bzw. x_2 -Werten, denn (III.12) sind Basisfunktionen zu den bezüglich unterschiedlicher x_2 - und k_3 -Werte aus (III.13) nicht äquivalenten Darstellungen

$$D^{x_2 k_3} [\hat{T}_M(0, n_2, n_3)] = \exp\left(-i k_3 n_3 a_3 - \frac{i \alpha}{2} x_2 n_2\right). \quad (\text{III.14})$$

Bildet man die Wellenfunktion als Linearkombination

$$\Psi^{x_2 k_3}(\mathbf{r}) = \sum_{v, i_1} c_v(i_1) \Psi_{v,i_1}^{x_2,k_3}(\mathbf{r}), \quad (\text{III.15})$$

so ergibt sich nach einigen Umformungen aus der Schrödinger-Gleichung das Gleichungssystem für die $c_v(i_1)$:

$$\begin{aligned} &\sum_{v, i_1} c_v(i_1) \sum_{d_2, d_3} \exp\left(-i k_3 a_3 d_3 \frac{i \alpha}{2} x_2 d_2 \frac{i \alpha}{2} (j_1 - i_1) d_2 \right. \\ &\quad \left. + i \alpha j_1 d_2\right) \int d\tau \{ \hat{U}^*(\mathbf{r}, (j_1 - i_1) \mathbf{a}_1 + d_2 \mathbf{a}_2) \\ &\quad \Phi_\nu^*(\mathbf{r} - (j_1 - i_1) \mathbf{a}_1 - d_2 \mathbf{a}_2 - d_3 \mathbf{a}_3) \\ &\quad \cdot (\hat{H} - E) \Phi_\nu(\mathbf{r}) \} = 0. \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

Dieses Gleichungssystem gilt unter den angegebenen Voraussetzungen für beliebig hohe Felder.

Um den Zusammenhang mit den LCAO-Interpolationsmatrixelementen zu erhalten, muß zur Näherung „kleiner Felder“ übergegangen werden: Es sei „die Reichweite der Landaufunktionen“ groß im Vergleich zu den Gitterkonstanten

$$(\hbar/eB)^{1/2} \gg a_i; \quad \text{für } i = 1, 2, 3. \quad (\text{III.17})$$

Also ist

$$\alpha \ll 1. \quad (\text{III.18})$$

Da in der LCAO-Interpolationsmethode nur kleine Werte für die d_i zu berücksichtigen sind, ist es sinnvoll, im Bereich des Integrals in (III.16)

$$\begin{aligned}\hat{U}(\mathbf{r}, \mathbf{d} \cdot \mathbf{a}) = & \exp\{i e(d_1 \mathbf{a}_1 + d_2 \mathbf{a}_2 \\ & + d_3 \mathbf{a}_3) \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{B}) / 2 \hbar\}\end{aligned}\quad (\text{III.19})$$

durch eins zu ersetzen (für $a = 5 \text{ \AA}$ und $B = 10 T$ ist $\alpha \approx 2 \cdot 10^{-3}$).

Außerdem setze man für kleine Felder

$$\int \Phi_\mu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \hat{H}(\mathbf{B}) \Phi_\nu(\mathbf{r}) d\tau = E_{\mu\nu}(-\mathbf{R}_n). \quad (\text{III.20})$$

(Terme, die die Spin-Bahn-Aufspaltung berücksichtigen, können in der in den Ergänzungen (VII) aufgezeigten Weise einbezogen werden.) Damit ergibt sich

$$\sum_{\nu, i_1} c_\nu(i_1) [H_{\mu\nu}^{i_1, j_1} - E \cdot \delta_{\mu\nu} \delta_{i_1, j_1}] = 0 \quad (\text{III.21})$$

mit

$$H_{\mu\nu}^{i_1, j_1} = \sum_{d_2, d_3} \exp \left\{ i k_3 a_3 d_3 + \frac{i \alpha}{2} \varkappa_2 d_2 - \frac{i \alpha}{2} (i_1 - j_1) d_2 - i \alpha j_1 d_2 E_{\mu\nu} \right\} ((i_1 - j_1) \mathbf{a}_1 + d_2 \mathbf{a}_2 + d_3 \mathbf{a}_3). \quad (\text{III.22})$$

Man hat also ein Gleichungssystem zur Bestimmung der Energieniveaus und der Entwicklungskoeffizienten, das die Parameter $E_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$ enthält und hat so die Verknüpfung mit dem feldfreien Fall hergestellt.

IV. Das Lösungsverfahren

Man geht davon aus, daß der Wertebereich der d_i beschränkt ist

$$|d_i| \leq d_{i, \max} \quad (\text{IV.1})$$

und insbesondere die magnetische Elementarzelle so groß ist, daß

$$|d_1| = |j_1 - i_1| \leq 1 \quad (\text{IV.2})$$

ist. Es ergibt sich, wenn man $c_\nu(j_1)$ als Komponenten von Vektoren auffaßt, das Gleichungssystem in der Form

$$\begin{aligned}\mathfrak{A}(j_1) \mathbf{c}(j_1 - 1) + \mathfrak{B}(j_1, E) \mathbf{c}(j_1) \\ + \mathfrak{C}(j_1) \mathbf{c}(j_1 + 1) = \mathbf{0}.\end{aligned}\quad (\text{IV.3})$$

Eine entsprechende eindimensionale Rekursion ist aus der Theorie der Mathieuschen Differentialgleichung²⁴ bekannt und wird auch dort zur Berechnung der Energieniveaus (nach Bouwkamp²⁵) verwendet.

Hier hat man eine dreigliedrige Rekursionsformel für die Vektoren $\mathbf{c}(j_1)$ mit $-\infty < j_1 < \infty$ mit den Matrizen

$$\begin{aligned}\mathfrak{A}_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{j_1-1, j_1}, \\ \mathfrak{B}_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{j_1, j_1} - E \delta_{\mu\nu}, \\ \mathfrak{C}_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{j_1+1, j_1}.\end{aligned}\quad (\text{IV.4})$$

Unter der Voraussetzung, daß \mathfrak{A} und \mathfrak{C} nicht singulär sind, wird durch Vorgabe von zwei nebeneinander liegenden Vektoren und von E eine Folge von Vektoren eindeutig bestimmt. Zur Berechnung der Energieniveaus wird folgende Konvergenzforderung gestellt: $\mathbf{c}(0)$ und $\mathbf{c}(1)$ seien vorgegeben. Die $\mathbf{c}(j)$ erfüllen die Konvergenzforderung, wenn zu vorgegebenem $\varepsilon > 0$ ein $N(\varepsilon)$ existiert, so daß $|\mathbf{c}(n)| < \varepsilon$ ist, wenn nur $|n| \geq N(\varepsilon)$ ist.

Ist die Konvergenzforderung erfüllt, heißt E Eigenwert. $\mathbf{c}(0)$ und $\mathbf{c}(1)$ bestimmen den Eigenvektor.

Da \mathfrak{A} und \mathfrak{C} nicht singulär sind, kann man mit Rekursionsformeln für Matrizen zu vorgegebenem E den Zusammenhang

$$\begin{aligned}\mathbf{c}(-N) &= \mathfrak{M}_N \mathbf{c}(0) + \mathfrak{N}_{N+1} \mathbf{c}(1), \\ \mathbf{c}(N) &= \overline{\mathfrak{N}}_N \mathbf{c}(0) + \overline{\mathfrak{M}}_{N-1} \mathbf{c}(1)\end{aligned}\quad (\text{IV.5})$$

berechnen. Die Konvergenzforderung kann genau dann erfüllt werden, wenn

$$\lim_{N \rightarrow \infty} D_N(E) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left| \frac{\mathfrak{M}_N}{\mathfrak{N}_N} \frac{\mathfrak{N}_{N+1}}{\mathfrak{M}_{N-1}} \right| = 0 \quad (\text{IV.6})$$

ist. In der Praxis gibt man sich ein hinreichend großes N vor, berechnet $D_N(E)$ und sucht davon die Nullstellen. Ein entsprechendes Computerprogramm wurde entwickelt und ausgetestet²⁶. Erste Ergebnisse sollen demnächst veröffentlicht werden. Hier soll noch kurz der Zusammenhang der hier vorgeschlagenen Methode mit den beiden Grenzfällen Magnetfeld gegen Null und Kristallpotential gegen Null diskutiert werden.

V. Grenzfälle

V.1. Bloch-Elektronen

Geht das Magnetfeld gegen Null, so entspricht das dem Grenzübergang $\alpha \rightarrow 0$. Betrachtet man dafür das angegebene Gleichungssystem (III.21) und setzt dabei

$$\frac{1}{2} \alpha \varkappa_2 = a_2 k_2 = \text{const} \quad (\text{V.1})$$

so sieht man, daß die Matrixelemente nur noch von der Differenz $i_1 - j_1 = d_1$ abhängen

$$H_{\mu\nu}^{d_1} = \sum_{d_2, d_3} \exp(i k_3 a_3 d_3 + i k_2 a_2 d_2) \cdot E_{\mu\nu}(d_1 \mathbf{a}_1 + d_2 \mathbf{a}_2 + d_3 \mathbf{a}_3). \quad (\text{V.2})$$

Das Gleichungssystem lautet

$$\sum_{d_1, \nu} c_\nu (j_1 + d_1) [H_{\mu\nu}^{d_1} - E \delta_{\mu\nu} \delta_{d_1 0}] = 0. \quad (\text{V.3})$$

Es ist invariant gegenüber der Wahl von j_1 . Es ist daher unmöglich, unter Beibehaltung der Randbedingung $|\mathbf{c}(j_1)| \rightarrow 0$ für $j_1 \rightarrow \pm \infty$ den Grenzübergang $\alpha \rightarrow 0$ durchzuführen. (Für sehr kleine Magnetfelder muß die endliche Probendimension berücksichtigt werden.)

Man kann α unter der Bedingung (V.1) Null setzen und gleichzeitig zu den bei Blochfunktionen üblichen Randbedingungen übergehen. Dann kann man den Ansatz

$$\mathbf{c}(j_1) = \mathbf{c} \exp(i k_1 a_1 j_1) \quad (\text{V.4})$$

machen, der das Gleichungssystem befriedigt und wieder auf die Lösungen des feldfreien Falls führt. Daß das so ist liegt daran, daß die magnetischen Translationsoperatoren

$$\hat{T}_M(\mathbf{R}_n) \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} \hat{T}(\mathbf{R}_n) \quad (\text{V.5})$$

kontinuierlich in die feldfreien übergehen.

V.2. Die Leergitterlösung

Als Leergitterlösung bezeichnet man die Lösung der Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen, aber mit aufgeprägter Symmetrie eines Punktgitters. Hier soll die Leergitterlösung für Elektronen im Magnetfeld behandelt werden. Für freie Elektronen im Magnetfeld gilt:

$$([\hat{\mathbf{p}} - e/2(\mathbf{B} \times \mathbf{r})]^2/2m) \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}). \quad (\text{V.6})$$

Eine mögliche Separation in kartesischen Koordinaten, die in diesem Beispiel mit den Richtungen der orthogonalen Gittervektoren $\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{e}_x$; $\mathbf{a}_2 \parallel \mathbf{e}_y$; $\mathbf{a}_3 \parallel \mathbf{e}_z \parallel \mathbf{B}$ übereinstimmen sollen, ist:

$$\Psi_\varepsilon^{k_y, k_z}(\mathbf{r}) = c(\varepsilon, k_z) \exp\left(i \left(k_z z + k_y y - \frac{eB}{2\hbar} xy\right)\right) \cdot \chi_\varepsilon\left(\left(\frac{eB}{\hbar}\right)^{1/2} \left(x - \frac{\hbar k_y}{eB}\right)\right). \quad (\text{V.7})$$

Dabei ist ε definiert durch

$$\hat{H} \Psi_\varepsilon^{k_y, k_z} = (\varepsilon + (\hbar^2 k_z^2/2m)) \Psi_\varepsilon^{k_y, k_z}. \quad (\text{V.8})$$

Für $\chi_\varepsilon(\xi)$ erhält man daraus die bekannte Differentialgleichung

$$(d^2/d\xi^2 - \xi^2 + (2m\varepsilon/eB\hbar)) \chi_\varepsilon(\xi) = 0. \quad (\text{V.9})$$

Wendet man einen Operator der Abelschen Gruppe $\{\hat{T}_M(0, i_2, i_3)\}$ auf $\Psi_\varepsilon^{k_y, k_z}$ an, so folgt:

$$\hat{T}_M(0, n_2, n_3) \Psi_\varepsilon^{k_y, k_z} = \exp\{-i(k_z n_3 a_3 + k_y n_2 a_2)\} \Psi_\varepsilon^{k_y, k_z}. \quad (\text{V.10})$$

Die Separation wurde so durchgeführt, daß die Lösungsfunktionen Basisfunktionen zu den irreduziblen Darstellungen dieser Abelschen Gruppe, die eine Teilmenge der magnetischen Translationsstrahlgruppe ist, sind. Man braucht für die Leergitterlösung nur noch k_z und k_y in der (III.13) entsprechenden Weise einzuschränken.

Eine weitere Analogie zwischen der Leergitterlösung und der Bestimmung der Koeffizienten der Entwicklung nach lokalisierten Funktionen erhält man für die Lösung in Abhängigkeit von Werten auf der \mathbf{a}_1 -Achse. Dazu wird die Differentialgleichung für $\chi(\xi)$ in eine Differenzengleichung umgewandelt, wobei davon ausgegangen wird, daß die Funktion sich für kleine Felder von Gitterpunkt zu Gitterpunkt so wenig ändert, daß es genügt, sie an den Gitterpunkten zu betrachten. Man setzt $x = n |\mathbf{a}_1|$ und mit der Abkürzung

$$a = (eB/\hbar)^{1/2} a_1; \quad \delta = \varkappa_y/2 = (\hbar k_y/a_1 eB) \quad (\text{V.11})$$

ergibt sich die Differenzengleichung in der Form

$$\chi_{n-1} + (\varepsilon' a^2 - (n - \delta)^2 a^4 - 2) \chi_n + \chi_{n+1} = 0 \quad (\text{V.12})$$

mit $\varepsilon' = 2\varepsilon/\hbar\omega$; $\omega = eB/m$.

Das ist eine Differenzengleichung vom gleichen Typ wie (IV.3). Insbesondere ist die entscheidende Ortsabhängigkeit durch

$$\text{const} - (n - \varkappa_y/2)^2 a^2$$

gegeben. Einen entsprechenden Term erhält man, wenn man für kleine Magnetfelder in (III.22) den Ausdruck

$$\exp\{i\alpha(j_1 - \varkappa_z/2)d_2\}$$

bis zum quadratischen Term entwickelt. (V.12) ist die Differenzengleichung zur Mathieuschen Differentialgleichung, die für kleine Werte von a^2 in die Differentialgleichung des harmonischen Oszillators übergeht und die entsprechenden Eigenwerte liefert.

Die Leergitterlösung ergibt für Kristallelektronen im Magnetfeld Basisfunktionen zu den irreduziblen Darstellungen der Gruppe $\{\hat{T}_M(0, i_2, i_3)\}$ und in der

1-Richtung eine Differenzengleichung, die vom gleichen Typ ist, wie das Gleichungssystem, das man bei der Übertragung der LCAO-Interpolationsmethode erhält, und aus der man mit der angegebenen Konvergenzforderung die Eigenwerte erhält.

VI. Schlußbemerkung

Die Übertragung der LCAO-Interpolationsmethode auf den Fall mit Magnetfeld bietet eine „straight-forward“-Methode der Verknüpfung der Parameter der Energiestruktur ohne Feld mit der Aufspaltung im Magnetfeld. Dabei wird insbesondere die magnetische Translationssymmetrie berücksichtigt, und bei der Anpassung der Matrixelemente werden die Kenntnisse von der Punktgruppe des Kristalls ausgenutzt.

In der Durchsichtigkeit der Ableitung, die sich ohne weiteres auf beliebig komplizierte Probleme übertragen läßt, und in der exakten Berücksichtigung der magnetischen Translationssymmetrie, die sich sicherlich auf die Feinstruktur der Energieniveaus, vor allem aber auch auf die Form der Eigenfunktionen auswirkt, liegen die Vorteile der hier vorgeschlagenen Methode. Deshalb könnte sie vielleicht – zumindest in den Fällen, in denen es mehr auf die genaue Kenntnis einiger Landau-Niveaus als auf die Kenntnis des gesamten Spektrums ankommt – eine Alternative beziehungsweise eine Ergänzung zur effektiven-Hamilton-Operator-Methode darstellen.

VII. Ergänzungen

Bei Berücksichtigung des Spins und der Spin-Bahn-Kopplung geht man statt von dem Hamilton-Operator in (III.1) von

$$\hat{H} = [(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})^2/2m + V(\mathbf{r})]\mathfrak{E} + \frac{\hbar}{4m^2c^2} [\nabla V(\mathbf{r}) \times (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})] \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} - \frac{e}{2m} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B} \quad (\text{VII.1})$$

aus. Da für diesen Hamilton-Operator die gleichen Symmetrieverlegungen gelten wie für den in

¹ D. Langbein u. E. Gerlach, Phys. Rev. **145**, 449 [1966].

² D. Langbein, Phys. Rev. **180**, 633 [1969]. — D. Langbein, in Festkörperprobleme IX, S. 225, ed. O. Madelung, Pergamon, Vieweg, Braunschweig 1969.

³ A. Rabinovitch, in Physics of Solids in Intense Magnetic Fields, S. 337, ed. E. D. Haidemenakis, Plenum, New York 1969.

⁴ F. Bloch, Z. Physik **52**, 555 [1928].

⁵ F. Bloch, Z. Physik **58**, 208 [1930].

(III.1), kann die Übertragung der LCAO-Interpolationsmethode in der gleichen Weise wie in III vorgenommen werden.

In Ergänzung zu der dort gemachten Näherung kleiner Felder (III.20) kann man die Spinaufspaltung in der Form

$$\int \Phi_\mu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \hat{H}(\mathbf{B}) \Phi_\nu(\mathbf{r}) d\tau = E_{\mu\nu}(-\mathbf{R}_n) + \delta(\mathbf{R}_n) E_{\mu\nu}^\sigma \quad (\text{VII.2})$$

berücksichtigen.

Sind die Φ_ν -Funktionen mit bekanntem Gesamtdrehimpuls und mit bekannter J_z -Quantenzahl [$\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$], so kann man wie bei Kohn und Luttinger^{27, 28} schließen, daß die Matrixelemente von $\hat{\sigma}_z$ durch

$$\langle jm | \hat{\sigma}_z | j'm' \rangle = \delta_{jj}, \delta_{mm}, \gamma_j m \hbar \quad (\text{VII.3})$$

gegeben sind. Dabei sind die γ_j -Parameter, die an die Energiestruktur im Magnetfeld anzupassen sind.

Liegen mehrere (f) Atome in der magnetischen Elementarzelle, so erhält man die zugehörigen Wellenfunktionen mit der gleichen Projektionsoperatormethode wie in III. Betrachtet man ein Atom am Ort \mathbf{s}_j ($j = 1, 2, \dots, f$) in der magnetischen Elementarzelle, so bildet man analog zu (III.12)

$$\hat{P}_{\varkappa_1, k_3} \hat{T}_M(\mathbf{R}_i + \mathbf{s}_j) \Phi_\nu(\mathbf{r}) \quad (\text{VII.4})$$

und erhält als Basisfunktionen zu D_{\varkappa_2, k_3}

$$\Psi_{\nu s_j}^{\varkappa_1, k_3 i_1} = \sum_{i_2, i_3} \exp \{i[k_3 a_3(i_3 + s_{j3}) - a/2(i_1 + s_{j1} - \varkappa_2)(i_2 + s_{j2})]\} \quad (\text{VII.5})$$

$$\cdot \hat{T}_M(i_1 + s_{j1}, i_2 + s_{j2}, i_3 + s_{j3}) \Phi_\nu(\mathbf{r}).$$

Damit sind die weiteren Schritte wie in III durchzuführen. Die Dimension der Matrizen (IV.4) erhöht sich auf $l \cdot f$.

Herrn Prof. Dr. G. Simon danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Theoretische Physik A der Technischen Universität Braunschweig durchzuführen und für seine ständige Bereitschaft zu für mich sehr hilfreichen Diskussionen.

⁶ F. Stern, Phys. Rev. **116**, 1399 [1959].

⁷ E. Lafon u. C. C. Lin, Phys. Rev. **152**, 579 [1966].

⁸ R. C. Chaney, T. K. Tung u. C. C. Lin, J. Chem. Phys. **52**, 361 [1970].

⁹ G. S. Painter u. D. E. Ellis, Phys. Rev. B **4**, 3610 [1971].

¹⁰ E. E. Lafon, R. C. Chaney u. C. C. Lin, in Computational Methods in Band Theory, S. 284, ed. P. M. Marcus, J. F. Janak u. A. R. Williams, Plenum, New York 1971.

- ¹¹ P. D. De Cicco, in Computational Methods in Band Theory, S. 296, ed. P. M. Marcus, J. F. Janak u. A. R. Williams, Plenum, New York 1971.
- ¹² S. Olszewski, Phys. Rev. B **3**, 4361 [1971].
- ¹³ H. Stoll u. H. Preuss, Phys. Stat. Solidi B **60**, 185 [1973].
- ¹⁴ H. Fock, Phys. Stat. Solidi B **56**, 463 [1973].
- ¹⁵ C. Weigel, J. W. Corbett u. R. P. Messmer, Solid State Communications **13**, 723 [1973].
- ¹⁶ J. C. Slater u. G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 [1954].
- ¹⁷ R. P. Messmer, Chem. Phys. Lett. **11**, 589 [1971].
- ¹⁸ G. Dresselhaus u. M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. **160**, 649 [1967].
- ¹⁹ L. F. Mattheis, in Computational Methods in Band Theory, S. 355, ed. P. M. Marcus, J. M. Janak u. A. R. Williams, Plenum, New York 1971.
- ²⁰ W. Opechowski u. W. G. Tam, Physica **42**, 529 [1969].
- ²¹ W. G. Tam, Physica **42**, 557 [1969].
- ²² H. Overhof u. U. Roessler, Phys. Stat. Solidi **26**, 461 [1968].
- ²³ E. Brown, Band Electrons in External Fields, A Group Theoretical Approach, Technical Report of Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York 1966.
- ²⁴ J. Meixner u. F. W. Schäfke, Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen, Springer-Verlag, Berlin 1954.
- ²⁵ J. C. Bouwkamp, Dissertation Groningen 1941.
- ²⁶ H. G. Müller, Dissertation Braunschweig 1975.
- ²⁷ J. M. Luttinger u. W. Kohn, Phys. Rev. **97**, 869 [1955].
- ²⁸ J. M. Luttinger, Phys. Rev. **102**, 1030 [1956].