



4.3 三维周期场中电子运动的近自由电子近似

可以用与一维相同的办法来讨论三维周期势场中的电子运动

薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

其中 $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$

零级近似下, 用 \bar{V} 代替 $V(\mathbf{r})$



方程的解是恒定势场中的自由电子解

$$\psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V}$$

V 是晶格体积 $\mathbf{k} = \frac{l_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \mathbf{b}_3$

与一维情况类似, 把 $\Delta V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - \bar{V}$ 作微扰处理



一阶微扰的本征值：

$$E_{\mathbf{k}}^{(1)} = \langle \mathbf{k} | \Delta V | \mathbf{k} \rangle \quad \text{其中} \quad \Delta V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - \bar{V}$$

二阶微扰的本征值：

$$E_{\mathbf{k}}^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}'} \frac{|\langle \mathbf{k}' | \Delta V | \mathbf{k} \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}'}^0}$$

一阶微扰的本征函数：

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(1)} = \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\langle \mathbf{k}' | \Delta V | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}'}^0} \psi_{\mathbf{k}'}^0$$



一阶微扰的本征值：

$$E_{\mathbf{k}}^{(1)} = \int d\mathbf{r} \left| \psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) \right|^2 [V(\mathbf{r}) - \bar{V}] = \int d\mathbf{r} \left| \psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) \right|^2 V(\mathbf{r}) - \bar{V} = 0$$

即一阶修正对能量的贡献为0

二阶能量修正与一阶波函数修正都需要用到矩阵元

$$\langle \mathbf{k}' | \Delta V | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) - \bar{V} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle$$

这里用到了波函数的正交归一化条件 $\langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$



$$\langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{V} \int e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

与一维情况类似，可以证明

$$\langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = \begin{cases} V_n & \text{if } \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_n \\ 0 & \text{if } \mathbf{k}' \neq \mathbf{k} + \mathbf{G}_n \end{cases} \quad V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$$

其中
$$V_n = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i\mathbf{G}_n \cdot \xi} V(\xi) d\xi$$



一级修正的波函数为：

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left[\sum_n \frac{V_n}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_n}^0} e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} \right]$$

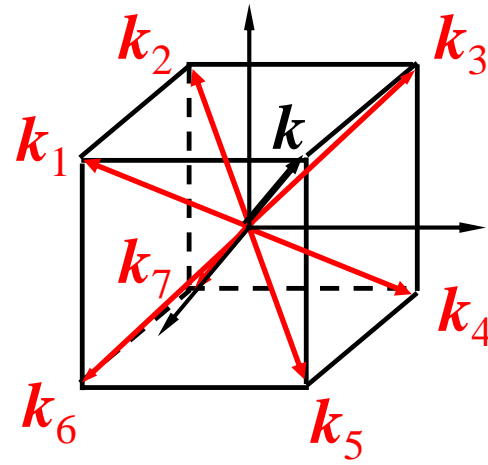
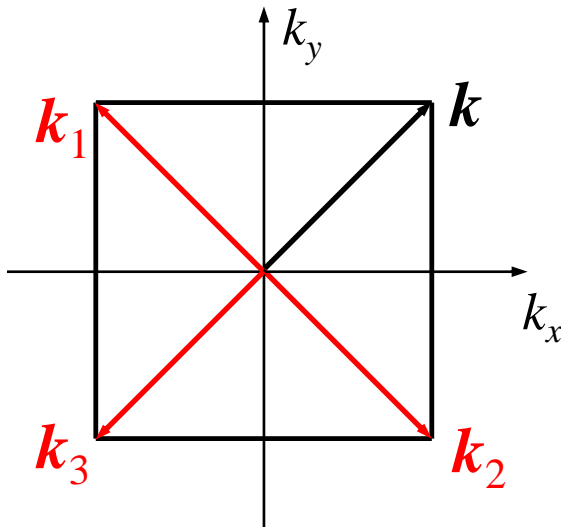
易证方括号内为周期性函数，因此一级修正的波函数满足Bloch定理。

当 k 离布里渊区边界较远时，周期场的影响可以看成小的微扰。但是在布里渊区边界面上或其附近时，即当 $k^2 \cong (k + \mathbf{G}_n)^2$ 时，要用简并微扰来处理。微扰波函数由相互作用强的几个态的线性组合来组成，由此可解得在布里渊区边界面上简并分裂后的能量为

$$E_{\pm} = E_{\mathbf{k}}^0 \pm |V_n|$$



在三维情况下，在布里渊区边界面上的一般位置，电子的能量是二重简并的，即有两个态的相互作用强，其零级近似的波函数就由这两个态的线性组合组成；而在布里渊区边界的高对称点上，则可能出现能量多重简并的情况。对于 g 重简并，即有 g 个态的相互作用强，因而，其零级近似的波函数就需由这 g 个相互作用强的态的线性组合组成，由此解出简并分裂后的 g 个能量值。





布里渊区与能带

引入周期性边界条件后，在 k 空间中，波矢 k 的取值不连续， k 的取值密度为

$$\rho(k) = \frac{V}{8\pi^3} \quad V \text{ 为晶体体积}$$

而简约布里渊区的体积 = 倒格子原胞体积 Ω^*

简约区中 k 的取值总数 = $\rho(k) \Omega^* = N$ = 晶体原胞数

每一个 k 确定一个电子能级，根据 Pauli 原理，每一个能级可以填充自旋相反的两个电子。因此，简约区中共可填充 $2N$ 个电子。

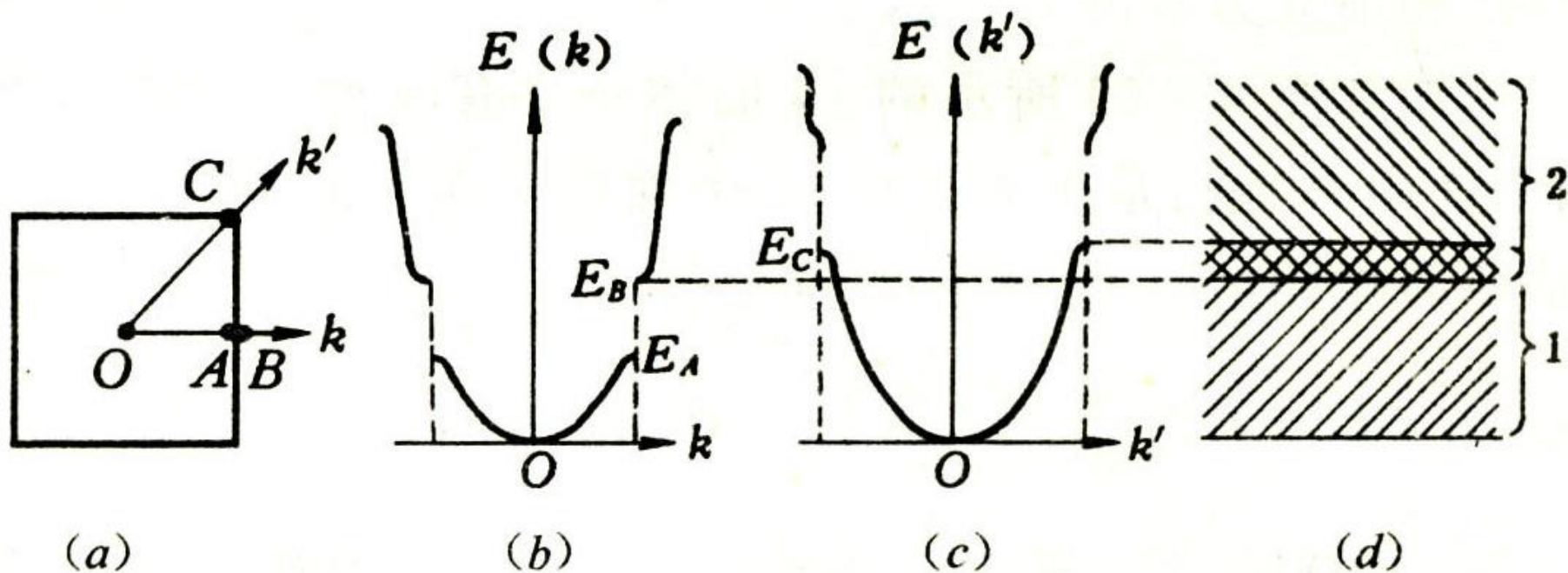


2. 能带重叠

在布里渊区内部，电子能量是准连续的，而在布里渊区边界上，电子能量不连续，会发生能量的突变。在一维情况下，布里渊区边界上能量的突变为： $\Delta E = E_+ - E_- = 2|V_n|$ 。这就是禁带的宽度（能隙）。但在三维情况下，在布里渊区边界上电子能量的突变并不意味着能带间一定有禁带的存在，而且还可能发生能带与能带的交叠。这是由于在三维情况下，在布里渊区边界上沿不同的 k 方向上，电子能量的不连续可能出现的不同的能量范围。因此，在某些 k 方向上不允许有某些能量值，而在其他 k 方向上仍有可能允许有这种能量，所以，在布里渊区边界面上能量的不连续并不一定意味着有禁带。这是三维情况与一维情况的一个重要区别。



能带交迭的示意图





4.4 紧束缚近似 (TBA)

与近自由电子近似认为原子实对电子的作用很弱相反, 本节, 我们假定原子实对电子的束缚作用很强, 因此, 当电子距某个原子实比较近时, 电子的运动主要受该原子势场的影响, 受其它原子势场的影响很弱。因此固体中电子的行为同孤立原子中电子的行为更为相似。这时可将孤立原子看成零级近似, 而将其他原子势场的影响看成小的微扰, 由此可以给出电子的原子能级和晶体能带之间的相互联系。这种方法称为紧束缚近似 (Tight Binding Approximation)。该模型主要适合于晶体中原子间距较大时, 或能带低而窄、壳层半径比晶格常数小的多的情况, 这时的原子轨道只受到其它原子很微弱的作用, 如过渡金属中的3d电子等。



一维晶体势

原子波函数

相应的Bloch波
函数

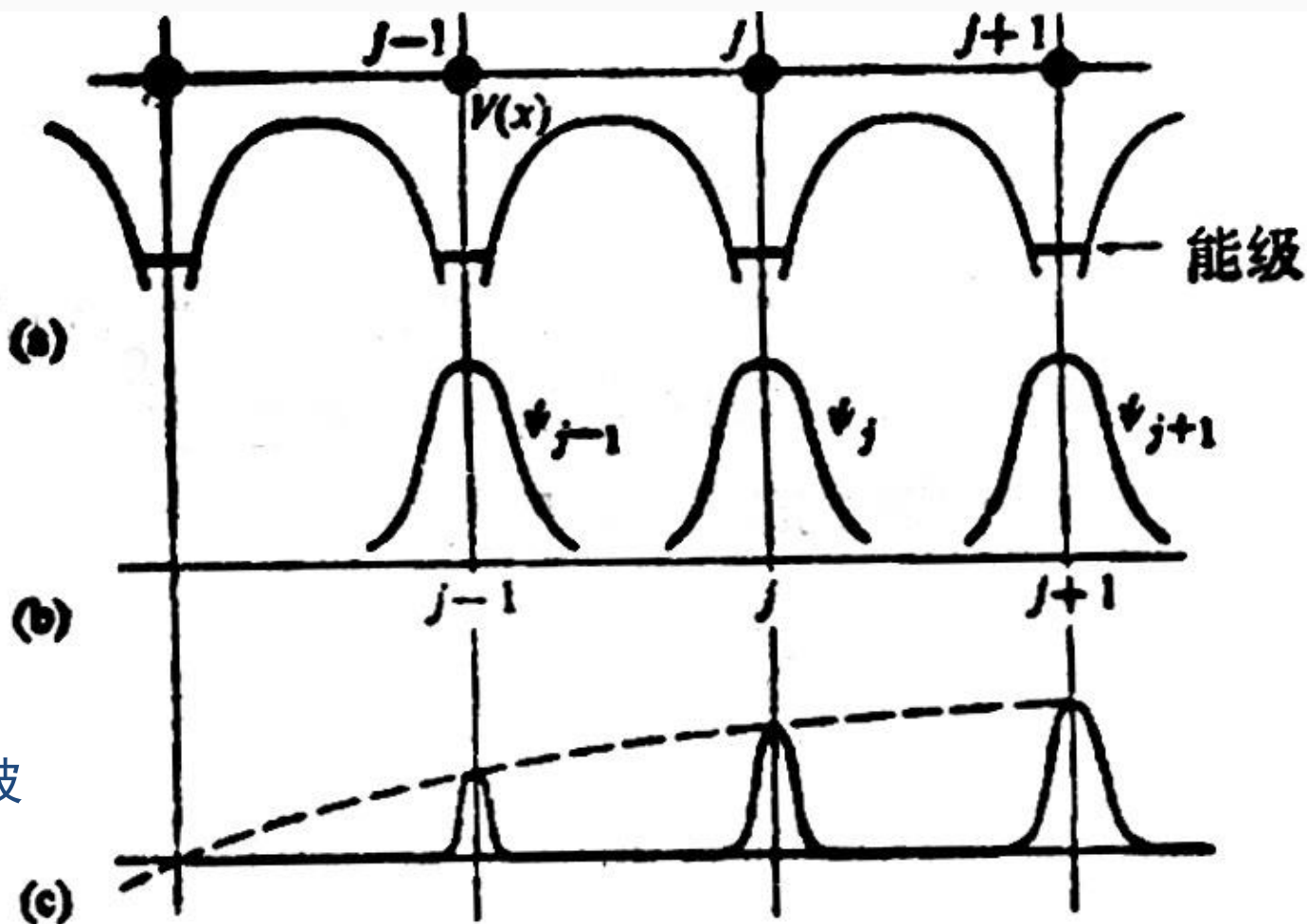


图5·14 紧束缚模型 (a) 晶体势, (b) 原子波函数, (c) 相应的布洛赫函数。



当原子相距较远时，每个原子有不同的原子能级，整个体系的单电子态是 N 重简并的。形成晶体后，由于相紧邻原子势场的影响，简并解除，能级展宽成能带。

由于能带从原子的能级演化而来，所以内层电子能带常用原子能级的量子数标记，如3s, 3p, 3d等

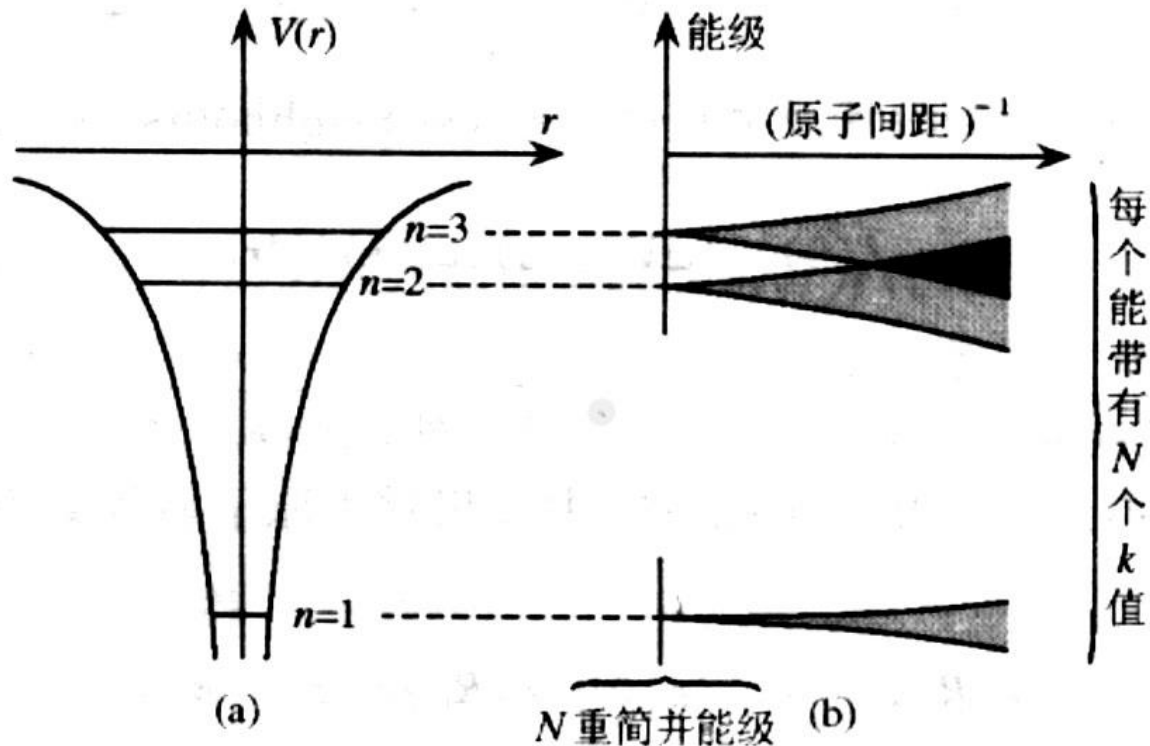
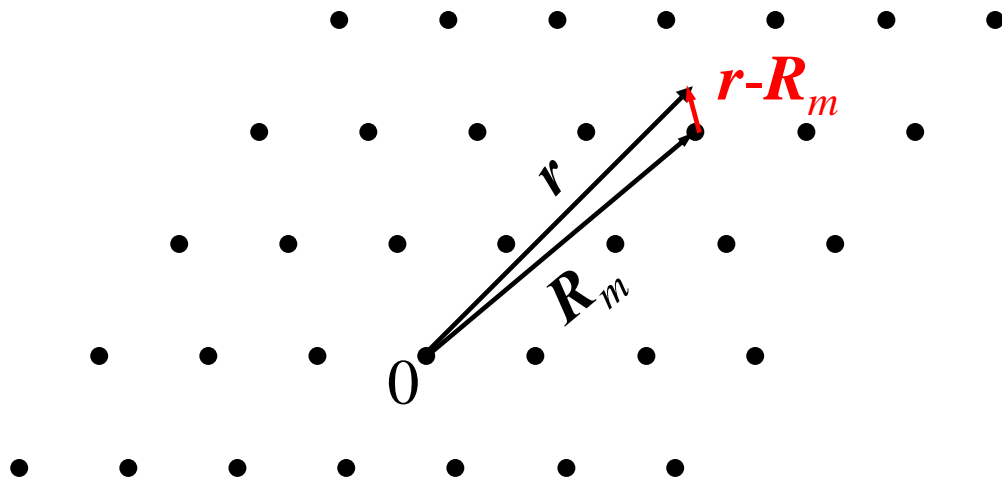


图 3.4 (a) 原子势中非简并电子能级示意；
(b) 在晶体中过渡为能带



当晶体由 N 个原胞，每个原胞由一个原子组成时，如果不考虑原子之间的相互作用，晶体中的电子构成了一个 N 度简并的系统。如果完全不考虑原子间的相互影响，在某个格点 \mathbf{R}_m 附近的电子将以原子束缚态 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 的形式环绕 \mathbf{R}_m 点运动：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$





实际晶体中的原子并不是真正孤立的，由于其它原子势场的作用，简并状态将消除，而形成由不同能级构成的能带。对这样一个由 N 个原子组成的晶体。晶体势场应由各原子势场相加而成，并具有和晶格相同的周期性：

$$U(\mathbf{r}) = \sum_m V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

晶体中电子的本征运动方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$



紧束缚近似：当电子受到原子势作用较强，主要局域在一个原子附近时，其它原子的势场，即 $U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 可当作微扰处理。此时晶体中电子的波函数的零级近似为原子波函数，而晶体的本征波函数可由所有原子的电子波函数的线性组合来表示，即：

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

其中， \mathbf{R}_m 是晶体中第 m 个原子的位矢， $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 是第 m 个孤立原子的波函数。这种方法也称为原子轨道的线性组合法，简称LCAO（Linear Combination of Atomic Orbitals）。



代入晶体中电子的波动方程，并利用原子波动方程得

$$\sum_m a_m [\varepsilon_i + U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = E \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

这里我们假设原子间距比原子轨道半径大，因此可以认为不同格点的 φ_j 重叠很少，可以近似地认为：

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d\mathbf{r} = \delta_{mn}$$

（如果波函数间的交叠不为零，则要引入交叠矩阵。本征方程变成一个广义本征值问题。）

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d\mathbf{r} = S_{nm}$$



以 $\varphi_i^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)$ 同时乘方程两边，并积分得

$$\sum_m a_m \left\{ \varepsilon_i \delta_{mn} + \int \varphi_i^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n) [U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m)] \varphi_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) d\mathbf{r} \right\} = E a_n$$

化简得：

$$\sum_m a_m \int \varphi_i^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n) [U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m)] \varphi_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) d\mathbf{r} = (E - \varepsilon_i) a_n$$

注意 $\varphi_i^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)$ 实际上有N种可能的选取办法，上式实际上是N个联立方程中的一个典型方程。



令 $\xi = r - R_m$ ，并利用 $U(r) = U(r + R_m)$ ，将上式积分表示为

$$\int \varphi_i^* [\xi - (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] [U(\xi) - V(\xi)] \varphi_i(\xi) d\xi = -J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$$

这表明，积分值仅与两格点的相对位置 $(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$ 有关。

式中引入负号的原因是：就是周期势场减去在原点的原子势场，如下图所示，这个场仍为负值。

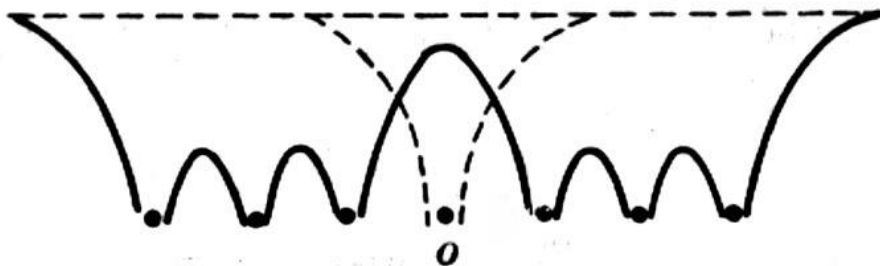


图6-12 $U(\xi) - V(\xi)$ 的示意图



方程化简为
$$-\sum_m a_m J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = (E - \varepsilon_i) a_n$$

这是关于未知数 a_m ($m = 1, 2, \dots, N$) 的线性齐次方程组。方程组中的系数由 $(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)$ 决定。方程组有如下简单形式的解：

$$a_m = C e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \quad C \text{ 为归一化系数}$$

其中C为归一化因子。代入方程组得能量本征值

$$\begin{aligned} E &= \varepsilon_i - \sum_m J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \\ &= \varepsilon_i - \sum_s J(\mathbf{R}_s) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} \end{aligned} \quad \mathbf{R}_s = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$$

由于上式与 n 或 m 都无关，这表明，这种形式的解对所有联立方程组都化为同一条件。上式确定了这种形式解所对应的能量本征值。



于是，对于一个确定的 k ，电子运动的波函数为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad C = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

容易验证 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 为 Bloch 函数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right] = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

括号内如 \mathbf{r} 增加格矢 $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ ，它可以直接并入 \mathbf{R}_m ，由于求和遍及所有的格点，结果并不改变连加式的值，这表明括号内是一周期性函数，即有：

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$



利用Born—Karman周期性边界条件，可得 k 的取值为

$$\mathbf{k} = \frac{h_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad h_1, h_2, h_3 = \text{整数}$$

相应的能量本征值为

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\mathbf{R}_s) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s}$$

由上面 $E(\mathbf{k})$ 的表达式可知，每一个 k 对应一个能量本征值（一个能级）。在简约区中，波矢 k 共有 N 个准连续的取值，即可得 N 个电子的本征态 $\psi_k(\mathbf{r})$ 对应于 N 个准连续的 k 值。这样， $E(k)$ 将形成一个准连续的能带。形成固体时，一个原子能级将展宽为一个相应的能带，其 Bloch 函数是各格点上原子波函数 $\varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 的线性组合。



能量本征值 $E(\mathbf{k})$ 的表达式可进一步简化。

$$-J(\mathbf{R}_s) = \int \varphi_i^*(\xi - \mathbf{R}_s)[U(\xi) - V(\xi)]\varphi_i(\xi)d\xi$$

$\varphi_i^*(\xi - \mathbf{R}_s)$ 和 $\varphi_i^*(\xi)$ 表示相距为 \mathbf{R}_s 的格点上的原子波函数。只有它们有一定重叠时积分值才不为零：

当 $\mathbf{R}_s = 0$ 时，两波函数完全重叠。

$$J_0 = -\int |\varphi_i(\xi)|^2 [U(\xi) - V(\xi)]d\xi$$

其次，考虑 $\mathbf{R}_s =$ 近邻格矢，一般只需保留到最近邻项，而略去其他影响小的项，即可得

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{s=\text{近邻}} J(\mathbf{R}_s) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s}$$



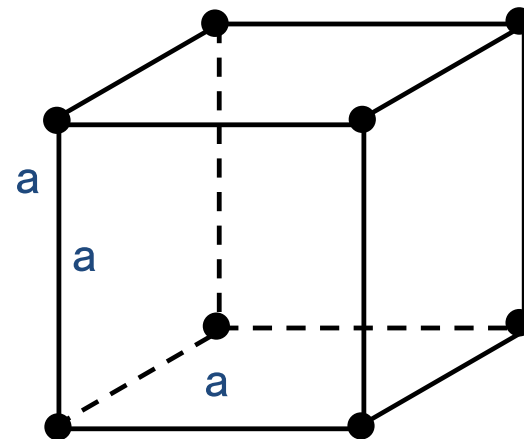
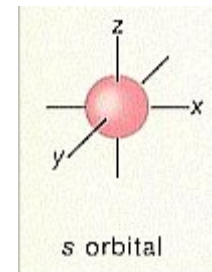
例1：求简单立方晶体中由电子的 s 态所形成的能带

由于s态的原子波函数是球对称的，沿各个方向的重叠积分相同。因此，对于不同方向的近邻，有相同的值：

$$J(\mathbf{R}_s) = J_1 \quad \mathbf{R}_s \text{ 为最近邻格点}$$

对于简单立方：

$$\mathbf{R}_s = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$$



$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= \varepsilon_s - J_0 - J_1 \left(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a} \right) \\ &= \varepsilon_s - J_0 - 2J_1 (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \end{aligned}$$



简单立方晶格的简约区高对称点能量

Γ 点: $\mathbf{k}=(0, 0, 0)$

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - J_0 - 6J_1$$

X点: $\mathbf{k}=(\pi/a, 0, 0)$

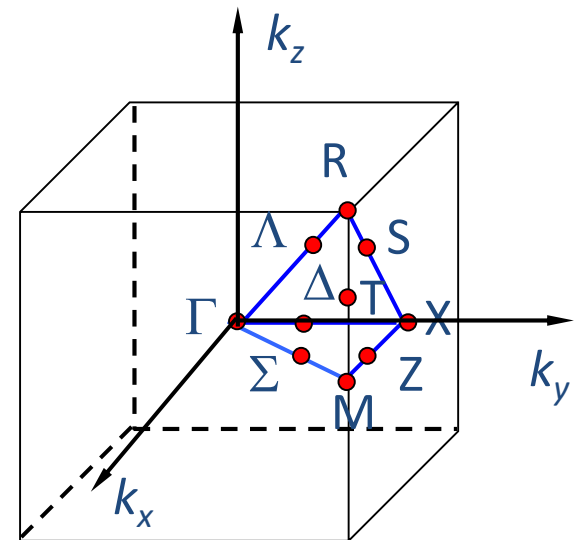
$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1$$

R点: $\mathbf{k}=(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - J_0 + 6J_1$$

M点: $\mathbf{k}=(\pi/a, \pi/a, 0)$

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - J_0 + 2J_1$$



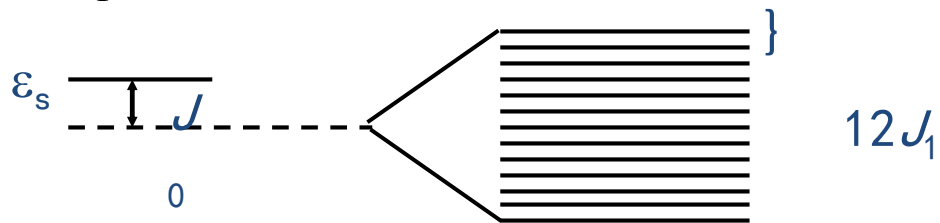
由于s态波函数是偶宇称, $\varphi_s(\mathbf{r}) = \varphi_s(-\mathbf{r})$, 所以, 在近邻能量积分中波函数的贡献为正, 即 $J_1 > 0$ 。



Γ 点和R点分别对于能带底和能带顶，所以能带宽度

$$\Delta E = E(R) - E(\Gamma) = 12J_1$$

由此可见，能带的宽度决定于 J_1 ，而 J_1 的大小取决于近



邻原子波函数间的重叠，重叠越多，形成的能带就越宽。能量越低，能带就越窄；能量越高，能带就越宽。这是由于能量最低的带对应于最内层的电子，其电子轨道很小，不同原子间波函数的重叠很少，因而能带较窄；而能量较高的能带对应于外层电子，不同原子间波函数有较多的重叠，因此形成的能带就较宽。

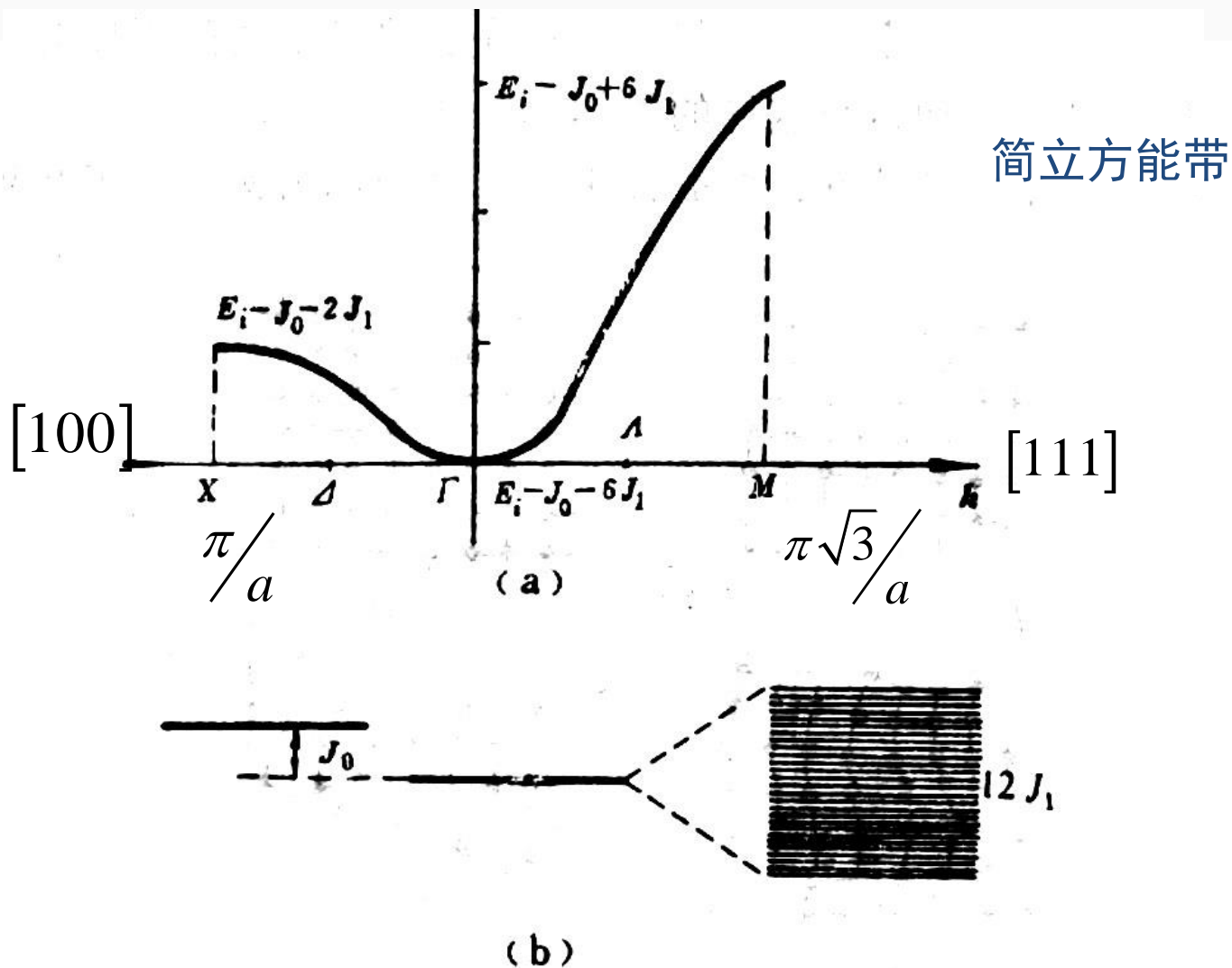


图6-14 (a) 能带和原子能级 E_i 之间的关系 (b) 原子能级分裂成能带

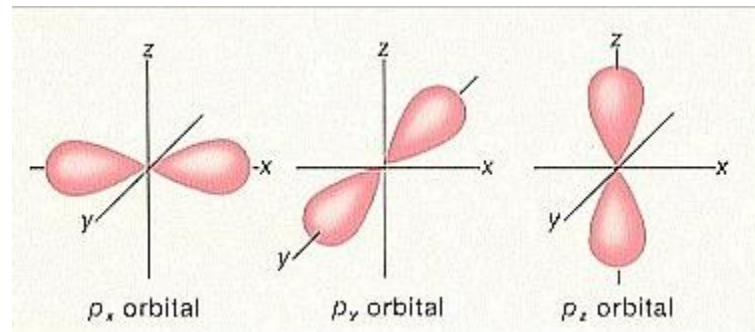


以上的讨论只适用于原子的 s 态电子，即原子的能级非简并的情况，这时一个能级只有一个态 φ_i 并且假设原子波函数间的重叠很少，因此只适用于原子内层的 s 电子。对于 p 电子、 d 电子等，这些原子能级都是简并的，其Bloch函数应是孤立原子的有关状态波函数的线性组合。

例2：求简单立方晶体由原子 p 态所形成的能带

原子的 p 态为三重简并，其原子轨道可表为

$$\begin{cases} \varphi_{p_x} = x f(r) \\ \varphi_{p_y} = y f(r) \\ \varphi_{p_z} = z f(r) \end{cases}$$



在简单立方晶体中，三个 p 轨道各自形成一个能带，



其波函数是各自原子轨道的线性组合。

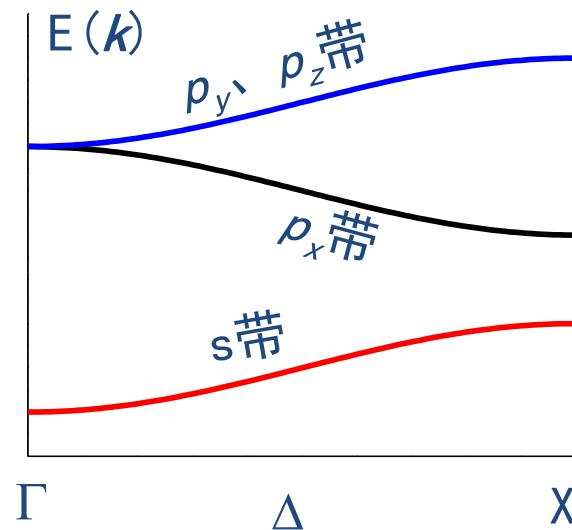
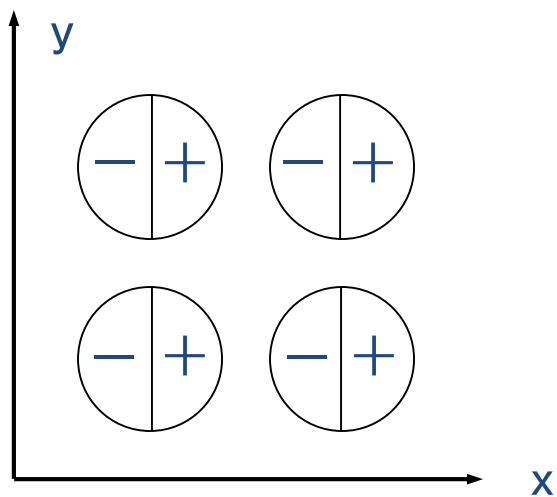
$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_k^{p_x} = C \sum_{\ell} e^{ik \cdot \mathbf{R}_{\ell}} \varphi_{p_x}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\ell}) \\ \psi_k^{p_y} = C \sum_{\ell} e^{ik \cdot \mathbf{R}_{\ell}} \varphi_{p_y}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\ell}) \\ \psi_k^{p_z} = C \sum_{\ell} e^{ik \cdot \mathbf{R}_{\ell}} \varphi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\ell}) \end{array} \right.$$

由于p轨道不是球对称的，因此，沿不同方向的近邻重叠积分 $J(\mathbf{R}_s)$ 不完全相同。如 φ_{p_x} ，电子主要集中在 x 轴方向，在六个近邻重叠积分中，沿 x 轴方向的重叠积分较大，用 J_1 表示；沿 y 方向和 z 方向的重叠积分用 J_2 表示。



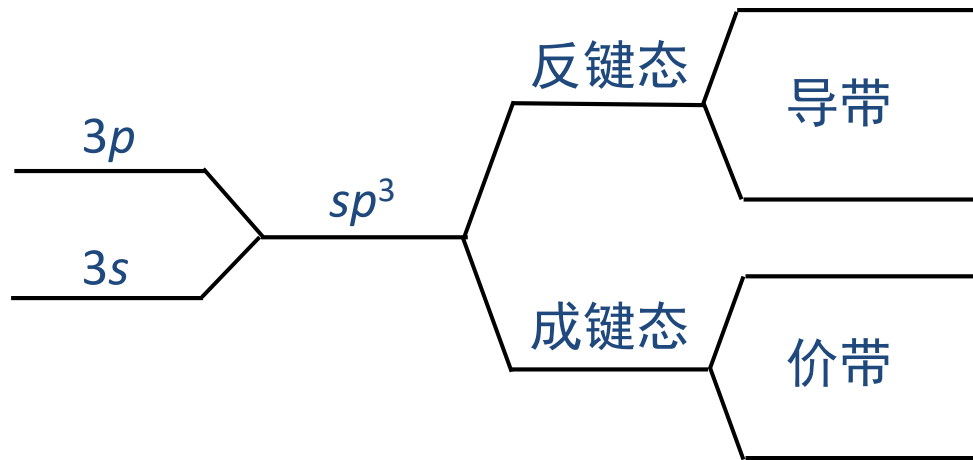
$$\begin{aligned} E^{p_x}(\mathbf{k}) &= \varepsilon_p - J_0 - 2J_1 \cos k_x a - 2J_2 (\cos k_y a + \cos k_z a) \\ E^{p_y}(\mathbf{k}) &= \varepsilon_p - J_0 - 2J_1 \cos k_y a - 2J_2 (\cos k_z a + \cos k_x a) \\ E^{p_z}(\mathbf{k}) &= \varepsilon_p - J_0 - 2J_1 \cos k_z a - 2J_2 (\cos k_x a + \cos k_y a) \end{aligned}$$

由于原子的 p 态是奇宇称, $\varphi_{p_x}(-x) = -\varphi_{p_x}(x)$, 所以, φ_{p_x} 沿 x 轴方向的重叠积分 $J_1 < 0$, 而 $J_2 > 0$ 。





上面的讨论只考虑了处在不同格点原子相同原子态之间的相互作用，而没有考虑不同原子态之间有可能的相互作用。典型的例子是Si, Ge 等金刚石结构的晶体：



这是由于这些原子的 s 态能级和 p 态能级相距较近，当他们组成晶体时，会形成一种 sp^3 杂化轨道，这种轨道既非原子的 s 轨道，也不是 p 轨道，而是一种分子轨道，以此轨道构成 Bloch 函数，得到的是与分子轨道相对应的能带，而不是原子轨道相对应的能带，无法再用 s 或 p 来区分。



一般情况下的紧束缚近似：

对于复式晶格，每个原胞中有 l 个原子，第 α 个原子的坐标为：

$$\mathbf{R}_m + \mathbf{r}_\alpha = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 + \mathbf{r}_\alpha$$

相应的Bloch波函数为：

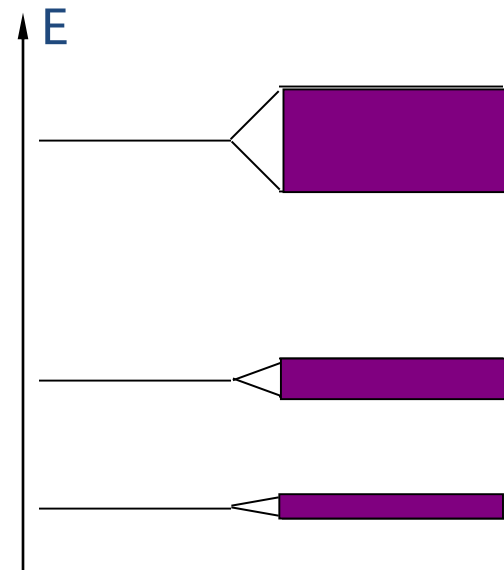
$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m,\alpha,i} c_{\alpha,i}^n(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m - \mathbf{r}_\alpha)$$

其中 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m - \mathbf{r}_\alpha)$ 是第 m 原胞中，第 α 原子的第 i 个轨道，
系数 $c_{\alpha,i}^n(\mathbf{k})$ 由Hamiltonian的本征方程解出。



原子能级与能带的对应

对于原子的内层电子，由于其电子轨道较小，不同原子间电子波函数重叠很少，因而形成的能带较窄。这时，原子能级与能带之间有简单的一一对应关系。



但是，对于外层电子，由于其电子轨道较大，不同原子间电子波函数就有较多的重叠，因而形成的能带就较宽。这时，原子能级与能带之间就比较复杂，不一定有简单的一一对应关系。一个能带不一定与孤立原子的某个能级相对应，可能会出现能带的重叠。

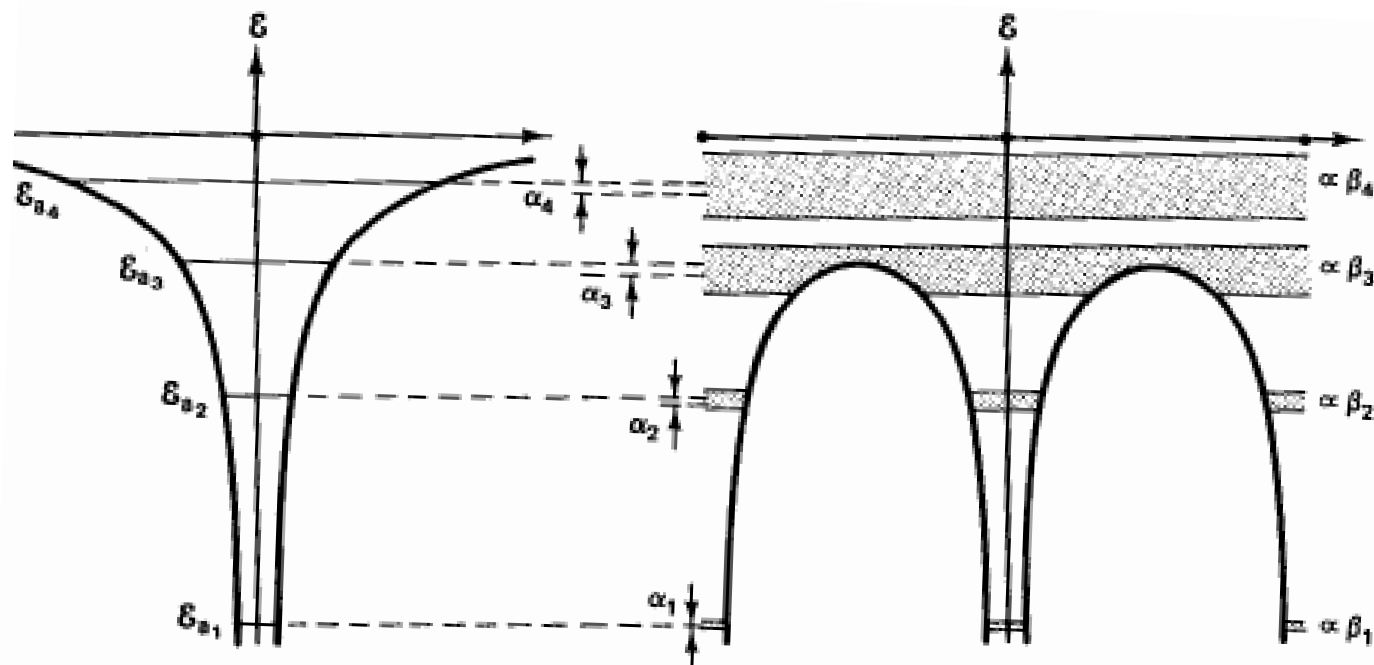


Figure 2.10 Diagram showing how energy bands are formed from the terms in (2.98). Each band is constructed from one atomic level.