

对于孤立原子的电子而言：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(r) \right] \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r)$$

这里 $U(r)$ 是单原子核的势场。指标 i 表示不同的原子轨道， $\varphi_i(r)$ 是对应的电子波函数。而对于晶体中的电子，其运动的波动方程为：

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

这里势场 $V(r)$ 是所有原子核的势的求和，即 $V(r) = \sum_m U(r - R_m)$ ， $\psi_i(r)$ 表示电子共有化运动轨道。

既然紧束缚近似的图像下，电子在核的轨道上运动，不同核之间的轨道则通过跃迁相联系，可以想到，晶体中电子的波函数 $\psi_i(r)$ 与孤立原子中的波函数 $\varphi_i(r)$ 一定存在某种联系。事实上，如果把 $\psi_i(r)$ 写成各原子核的 $\varphi_i(r)$ 的线性组合：

$$\psi_i(r) = \sum_m a_m \varphi_i(r - R_m)$$

可以在很大程度上与物理图像所符合。这种处理方式就是原子轨道线性组合法。将这一波函数组合公式代入电子的波动方程，可以解得对于一个确定的 k 值，电子在周期场中运动的解：

$$\psi_i(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot R_m} \varphi_i(r - R_m)$$

如果考虑复式晶格，则形式变为：

$$\psi_k^{\alpha i}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot R_m} \varphi_i(r - R_m - r_\alpha)$$

其中 α 表示不同的分格子， i 表示不同的原子轨道， r_α 表示原胞中不同原子之间的相对位移。考虑几个能级相近的原子态相互组合而形成能带，就可以把能带中的电子运动的波函数看成这些布洛赫和的线性组合。

对于金刚石结构的 Si 晶体，每个元胞有四个原子 A 位和 B 位，它们的相对位移为 $\tau = \frac{1}{4}(a, a, a)$ ，如果把坐标原点选在 A 格子的格点上，则有 $r_A = 0$ ， $r_B = \tau$ 。而对于 Si，3s 和 3p 轨道是要相互杂化的，所以至少需要八个布洛赫和

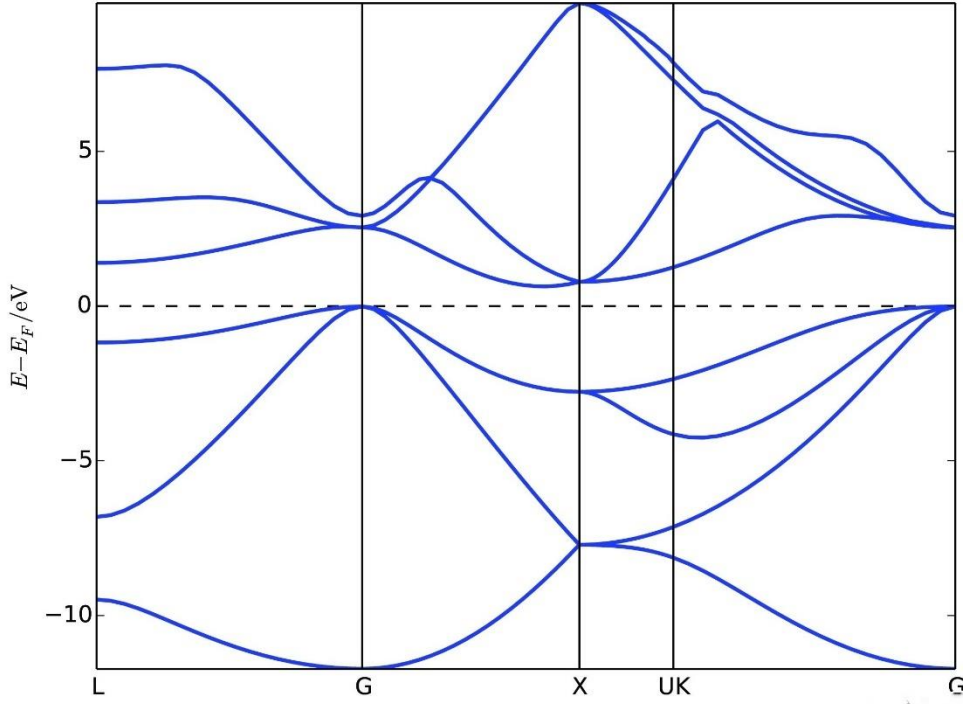
$$\begin{aligned} \psi_k^{As}(r) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot R_m} \varphi_s(r - R_m) \\ \psi_k^{Ap_x}(r) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot R_m} \varphi_{p_x}(r - R_m) \\ \psi_k^{Ap_y}(r) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot R_m} \varphi_{p_y}(r - R_m) \\ \psi_k^{Ap_z}(r) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot R_m} \varphi_{p_z}(r - R_m) \\ \psi_k^{Bs}(r) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot R_m} \varphi_s(r - R_m - \tau) \\ \psi_k^{Bp_x}(r) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot R_m} \varphi_{p_x}(r - R_m - \tau) \\ \psi_k^{Bp_y}(r) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot R_m} \varphi_{p_y}(r - R_m - \tau) \end{aligned}$$

$$\psi_k^{Bp_z}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot \mathbf{R}_m} \varphi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m - \boldsymbol{\tau})$$

将 $\psi_k = a_{1k}\psi_k^{A_s} + a_{2k}\psi_k^{Ap_x} + a_{3k}\psi_k^{Ap_y} + a_{4k}\psi_k^{Ap_z} + a_{5k}\psi_k^{B_s} + a_{6k}\psi_k^{Bp_x} + a_{7k}\psi_k^{Bp_y} + a_{8k}\psi_k^{Bp_z}$

代入薛定谔方程解出组合系数和能量本征值，能量较低的四个能带交叠在一起形成价带，对应成键态；能量较高的四个能带交叠在一起形成导带，对应反键态。

Band structure of dia Si



如图，费米能级（纵轴 0 位置）上下各有四个能带（对应四条曲线），高于费米能级的四个能级交叠形成导带，对应杂化轨道形成的反键态；低于费米能级的四个能级交叠形成价带，对应杂化轨道形成的成键态。

实际上，从轨道杂化的角度来看，上面的推导可以用四个杂化轨道的组合来解释，金刚石结构的硅原子进行 sp^3 轨道杂化形成四个杂化轨道：

$$\varphi_{h_1} = \frac{1}{2}(\varphi_x + \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_2} = \frac{1}{2}(\varphi_x + \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_3} = \frac{1}{2}(\varphi_x - \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_4} = \frac{1}{2}(\varphi_x - \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z})$$

近邻原子的杂化轨道之间形成成键态和反键态：

$$\text{成键态: } \varphi_B^i = [2(1+s)]^{-\frac{1}{2}}[\varphi_{hi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) + \varphi_{hi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m - \boldsymbol{\tau})] \quad (i = 1, 2, 3, 4)$$

$$\text{反键态: } \varphi_A^i = [2(1+s)]^{-\frac{1}{2}}[\varphi_{hi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) - \varphi_{hi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m - \boldsymbol{\tau})] \quad (i = 1, 2, 3, 4)$$

以成键态 φ_B^i 和反键态 φ_A^i 为基础形成布洛赫和，从而形成上下各四条能带，进而构成价带和导带。