Переход к представлению Ванньe происходит путем замены использованных первоначально функций Блоха линейной комбинацией функций Ванньe согласно (ч. I. 43.4):

$$\psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n a_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n).$$

Функции Ванньe сконцентрированы при этом вокруг узла решетки $\mathbf{R}_n$. Если заменить в $\psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ функции Ванньe атомными орбиталями $\psi_m^{\mathrm{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$, то тем самым устанавливаем подход приближения линейной комбинации атомных орбиталей LCAO, который уже рассматривался в § 2. Для ψ_m^{at} имеем

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{\mathrm{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)\right)\psi_m^{\mathrm{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = E_m^{\mathrm{at}}\psi_m^{\mathrm{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n).$$

Тогда получаем

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) - E_m(\mathbf{k})\right)\psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \\ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n)\left[V(\mathbf{r}) - V^{\mathrm{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + \right. \\ \left. + E_m^{\mathrm{at}} - E_m(\mathbf{k})\right]\psi_m^{\mathrm{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = 0,$$

или, умножая на $\psi_m^{\mathrm{at}*}(\mathbf{r})$ и интегрируя,

$$\left(E_m(\mathbf{k}) - E_m^{\mathrm{at}}\right)\sum_n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n)\int \psi_m^{\mathrm{at}*}(\mathbf{r})\,\psi_m^{\mathrm{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)\,d\tau = \\ = \sum_n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n)\int \psi_m^{\mathrm{at}*}(\mathbf{r})\left(V(\mathbf{r}) - V^{\mathrm{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)\right)\psi_m^{\mathrm{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)\,d\tau.$$

Для узких зон (слабое взаимодействие ближайших соседей) можно ограничиться в левой части членом с $\mathbf{R}_n = 0$, а в правой части — членами с $\mathbf{R}_n = 0$ и $\mathbf{R}_m$ = радиусу-вектору ближайшего соседа. Тогда при очевидном по смыслу переносе сюда введенных в § 2 кулоновского и обменного интегралов, получаем

$$W(\mathbf{k}) = E^{\mathrm{at}} + C + \sum_{\substack{n \\ \text{по ближайшим} \\ \text{соседям}}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n)\,A(\mathbf{R}_n). \tag{1.55}$$

Выражение (1.55) может быть просуммировано для заданной конфигурации ближайших соседей. Для решетки Браве с центром инверсии каждая пара ближайших соседей, упорядоченных в противоположных направлениях, на расстоянии a вносит вклад $2A(a)\cos(k_i a)$. Поскольку косинус может принимать значения между -1 и $+1$, описываемая (1.55) зона имеет ширину $2A(a)z$, где z равно числу ближайших соседей.