

3. Bindungen im Festkörper

Die Struktur eines Festkörpers ergibt sich aus der Wechselwirkung zwischen den darin enthaltenen Bestandteilen - Atome oder Moleküle. Für die in Kapitel 2 besprochenen Gittertypen spielen zunächst nur relative Distanzen eine Rolle. Die Grösse einer Einheitszelle wird hingegen direkt von der Wechselwirkung zwischen den Bauteilen des Gitters bestimmt: Man kann den Abstand bestimmen indem man die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie berechnet und deren Minimum als Funktion des Abstandes bestimmt.

Die Bestandteile eines Festkörpers können auf unterschiedliche Art zusammengehalten werden. Grundsätzlich sind es immer elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Atomkernen. Diese können sich aber auf qualitativ sehr unterschiedliche Weise bemerkbar machen. Als erste Klassifizierung unterscheidet man

- kovalente Bindung
 - ionische Bindung
 - van der Waals Bindung
 - metallische Bindung.
- (Folie Bindungsarten)

Die Stärke des Zusammenhaltes kann quantitativ auf verschieden Art charakterisiert werden. Je nach Bindungstyp spricht man von der Bindungsenergie oder der Gitterenergie, welche dem Kristall zugeführt werden muss, um ihn in Atome oder Moleküle zu zerlegen, welche durch unendlich grosse Distanz getrennt sind.

Ein Blick auf eine Tabelle von Bindungsenergien (Folie Bindungsenergien) zeigt die grossen Unterschiede, die hier auftreten können. In der Tabelle fehlen ausserdem die beiden leichtesten Elemente, H und He, welche sehr schwierig zu verfestigen sind. Insbesondere He wird nicht einmal bei der Temperatur 0K zu einem Festkörper, ausser man legt Druck an. Am stärksten fallen die Edelgase auf, deren Bindungsenergie bei weniger als 20 kJ/Mol liegt.

3.1. Das Wasserstoffmolekül

Wir betrachten zunächst nur die Kräfte, welche bei der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen auftreten. Das einfachste System, bei dem sich mehrere Teilchen zu einer bestimmten Energie zusammenfinden ist wahrscheinlich das Wasserstoffmolekül. Mit klassischer Mechanik allein ist es schwierig einzusehen, wie zwischen zwei neutralen Teilchen eine bindende Wechselwirkung zustande kommen soll. Um dies zu verstehen müssen wir das Problem also quantenmechanisch analysieren. Wir betrachten dazu zwei Wasserstoffatome A und B, deren Elektronenhülle sich zum Teil überlagert. Wir schreiben die Wellenfunktionen der beiden Elektronen als ψ_A und ψ_B und den Hamiltonoperator als \mathcal{H} . Dieser beinhaltet neben den Hamiltonoperatoren der isolierten

Atome einen Kopplungsterm, der beschreibt dass das Elektron beide Kerne spürt. Wir suchen nun die Eigenfunktion Ψ des gesamten Hamiltonoperators, wobei wir als Basis die Eigenfunktionen der einzelnen Atome benutzen:

$$\Psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B .$$

Die Energie dieses Zustandes ist

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle = c_A^2 \mathcal{H}_{AA} + c_B^2 \mathcal{H}_{BB} + 2c_A c_B \mathcal{H}_{AB} / (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S)$$

wobei

$$\mathcal{H}_{xy} = \langle \psi_x | \mathcal{H} | \psi_y \rangle \quad \text{und} \quad S = \langle \psi_A | \psi_B \rangle$$

das sogenannte Überlappungsintegral darstellt. Es ist ein Mass für die Stärke der Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen. Wir erweitern diese Gleichung mit dem Nenner der rechten Seite

$$E (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) = c_A^2 \mathcal{H}_{AA} + c_B^2 \mathcal{H}_{BB} + 2c_A c_B \mathcal{H}_{AB} .$$

Diese Gleichung können wir nun dazu benutzen, die Energie zu minimieren und so den Eigenzustand zu finden. Wir suchen zunächst das Minimum bezüglich c_A indem wir danach ableiten:

$$c_A (\mathcal{H}_{AA} - E) + c_B (\mathcal{H}_{AB} - ES) = 0 .$$

Die Ableitung nach c_B ergibt entsprechend

$$c_A (\mathcal{H}_{AB} - ES) + c_B (\mathcal{H}_{BB} - E) = 0 .$$

Damit beide Gleichungen simultan lösbar sind muss die Determinante verschwinden. Wir benutzen, dass für identische Atome $\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB}$ und erhalten

$$E_{s,a} = \frac{\mathcal{H}_{AA} \pm \mathcal{H}_{AB}}{1 \pm S}$$

für die Energien. Die zugehörigen Eigenfunktionen sind

$$\Psi_s = (\psi_A + \psi_B) / \sqrt{2(1 + S)} \quad \Psi_a = (\psi_A - \psi_B) / \sqrt{2(1 - S)}$$

Die Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen führt also (**Folie Energien**) zu einer Aufspaltung der Energiezustände, die ohne Wechselwirkung entartet sind. Eines der beiden resultierenden **Molekülorbitale** liegt energetisch über den Atomorbitalen, während das andere tiefer liegt. Das tiefer liegende

Orbital ist die symmetrische Linearkombination, das höher liegende die antisymmetrische. Das antisymmetrische Orbital liegt für alle Abstände über den Atomorbitalen. Bringt man das Molekül in diesen Zustand so kann es immer Energie gewinnen indem seine Kerne sich voneinander entfernen. Man nennt dieses Orbital deshalb antibindend, im Gegensatz zum tiefer liegenden bindenden Orbital. Bringt man ein Molekül in diesen Zustand so ist seine Energie niedriger als diejenige der freien Atome, sie bleiben deshalb aneinander gebunden.

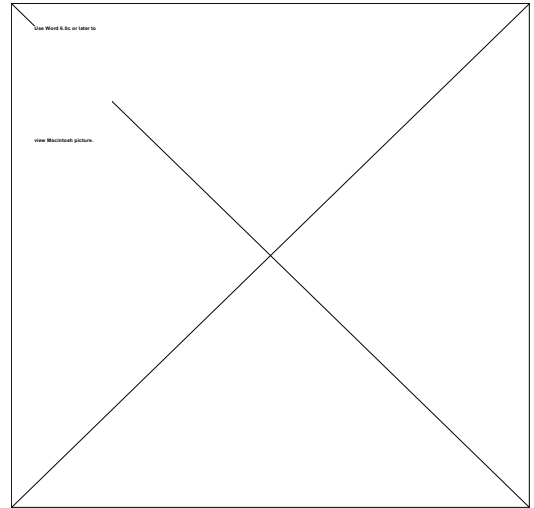
Wie im Atom kann jedes dieser Molekülorbitale mit maximal zwei Elektronen besetzt werden. Offensichtlich weist das neutrale Wasserstoffmolekül, bei dem das bindende Orbital von zwei Elektronen besetzt wird, die stabilste Konfiguration auf.

Beim bindenden Molekülorbital werden die beiden Atomorbitale mit dem gleichen Vorzeichen addiert. Es entsteht deshalb zwischen den beiden Atomen eine positive Interferenz und die Elektronendichte steigt in diesem Gebiet. Das antibindende Orbital hingegen weist zwischen den beiden Kernen eine Knotenebene auf; in dieser Ebene verschwindet die Elektronendichte.

Das prototypische Beispiel eines Kristalles, der in diesem Bindungstyp kristallisiert, ist Diamant. Hier zeigt es sich, dass diese Bindungsart stark gerichtet ist: jedes Kohlenstoffatom hat vier nächste Nachbarn, welche in tetraedrischer Anordnung angeordnet sind. Die resultierende Kristallstruktur hat eine relativ niedrige Raumfüllung von 0.34, gegenüber einer dichtesten Kugelpackung mit 0.74. Dies zeigt, dass die Anzahl möglicher Bindungen und damit die Richtung der Bindungen bei diesem Bindungstyp wichtiger ist als die Zahl der nächsten Nachbarn.

Neben Diamant gibt es auch einige weitere Elemente, welche diese Art **(Folie)** von Bindung eingehen, insbesondere die im Periodensystem direkt darunter liegenden Silizium und Germanium. Entsprechend ist auch deren Struktur vom gleichen Typ. Kovalente Bindungen in diesen Elementen führen aber nicht zu lokalisierten Bindungselektronen wie in Molekülen, sondern die Elektronen sind hier zwar zwischen den Atomen konzentriert, aber über den gesamten Körper delokalisiert, wie die Halbleitereigenschaften von Si und Ge zeigen. Diamant ist zwar bei Raumtemperatur ein ausgezeichneter Isolator, aber sollte auch einen sehr attraktiven Hochtemperatur-Halbleiter darstellen.

Bis hierher hatten wir angenommen, dass es sich um zwei identische Atome handelt. Kovalente Bindungen können aber auch bei ungleichen Partnern entstehen. In diesem Fall sind auch die Koeffizienten der Atomorbitale bei der Kombination zu Molekülorbitalen nicht mehr vom gleichen Betrag, wie die Figur zeigt. Das tiefer liegende Orbital ist dominiert durch das energetisch näher liegende Atomorbital und auch die Elektronendichte ist auf diesem Atom konzentriert. Beim antibindenden Orbital ist der grösste Teil der Elektronendichte auf dem energetisch höher liegenden Atom. Falls beide Atome je ein Elektron zur Bindung beitragen findet deshalb ein teilweiser Ladungstransfer vom rechten zum linken Atom statt. Je nach Energieunterschied kann dieser Transfer vollständig sein. Dies ist der Fall der ionischen Bindung.



3.2. Ionenpaare

Das typische Beispiel für solche Kristalle sind die Alkali-Halogenide: Hier wird ein Elektron von einem Alkali-Atom auf ein Halogenid-Atom übertragen, sodass die beiden einfach geladenen Ionen jeweils Edelgaskonzentration erreichen. Aufgrund der Elektronenübertragung besitzen beide Atome eine elektrische Ladung und ziehen sich deshalb gegenseitig an. Wir diskutieren die Situation zunächst für ein einzelnes Ionenpaar. Die Energie des Systems kann konzeptionell auf verschiedene Prozesse verteilt werden. Die gesamte Energie pro Ionenpaar, setzt sich zusammen aus der Ionisierungsenergie des Natriums (5.14 eV), der Elektronenaffinität des Chloratoms (-3.61 eV), sowie der Bindungsenergie, als der elektrostatischen Energie, welche bei der Bildung des Ionengitters frei wird.

Zur Berechnung der Bindungsenergie setzen wir ein interionisches Potential von

$$U_{ij} = \lambda \exp(-r_{ij}/\rho) \pm q^2/(4\pi\epsilon_0 r_{ij}) ,$$

wobei das + Zeichen für gleiche Ladungen, das - Zeichen für entgegengesetzte Ladungen gilt.

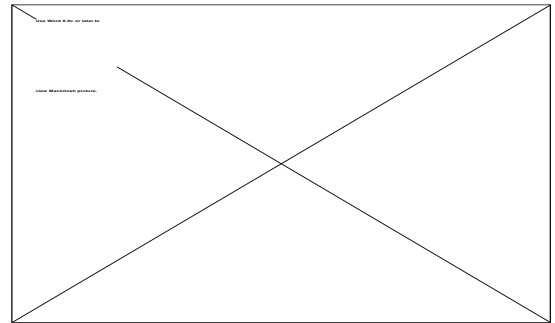
Der erste Term ist eine Approximation des Abstossungs- **Folie Potential** potentials, welches aufgrund des Pauli-Prinzips bei kurzen Distanzen wirkt. Diese Form wird als Born-Meyer Potential bezeichnet. Der Parameter ρ kann experimentell aus Messungen der Kompressibilität bestimmt werden; typische Werte sind rund 0.3 Å. Die Energie eines Ions im Gitter erhalten wir wenn wir über sämtliche Paarwechselwirkungen eines Ions im Gitter summieren. Dafür setzen wir $r_{ij} = p_{ij}R$, wobei R der Abstand zwischen nächsten Nachbarn im Gitter darstellt. Die Wechselwirkung wird dann

$$U_{ij} = \lambda \exp(-R / \rho) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{p_{ij}R}$$

3.3. Van der Waals Bindung

Atome oder Moleküle können aber auch eine bindende Wechselwirkung eingehen bei der keine Elektronen transferiert werden. Dies geschieht immer dann wenn die Bausteine schon gefüllte Elektronenschalen aufweisen. Bestandteile sind in diesen Fällen ungeladen und haben eine aufgefüllte Elektronenschale, sodass keine Elektronen zur Verfügung stehen, welche geteilt werden könnten und dadurch eine Bindung erzeugen könnten. Von den Elementen gehören die Edelgasatome in diese Klasse, aber auch Moleküle kristallisieren auf diese Weise. Die van Der Waals Wechselwirkung ist auch als London-Wechselwirkung oder induzierte Dipol-Dipol Wechselwirkung bekannt und kann so verstanden werden dass die beiden Atome gegenseitig Dipole induzieren, welche sich anziehen.

Um zu verstehen, wie die Van der Waals Wechselwirkung zustande kommt betrachten wir ein einfaches elektrostatisches Modell. Zwei Atome bestehen aus Kern und einer starren Elektronenhülle, die sich gegenüber dem Kern verschieben kann. Die elektrostatische Anziehung zwischen Kern und Elektronenhülle stellt eine rücktreibende Kraft dar, welche zu einer oszillatorischen Bewegung führt. Die Oszillationsfrequenz entspricht einer optischen Resonanz mit Frequenz ω_0 . Der Abstand zwischen den beiden Atomen sei R und die Auslenkungen der Elektronenhülle aus der Ruhelage sei x_1, x_2 . In guter Näherung können die Positionen der Kerne als konstant betrachtet werden. Der Hamiltonoperator dieses Systems ist dann



$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} C x_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} C x_2^2$$

Die Kraftkonstante ergibt sich aus der Resonanzfrequenz als $C = m\omega_0^2$, wobei m die reduzierte Masse darstellt. Die Coulomb Wechselwirkung der beiden Systeme ergibt sich dann als

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1-x_2} - \frac{e^2}{R-x_1} - \frac{e^2}{R+x_2} .$$

Für kleine Auslenkungen, $x_1, x_2 \ll R$ kann dieser Ausdruck entwickelt werden. Wir schreiben dafür

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{1}{1+x_1/R-x_2/R} - \frac{1}{1-x_1/R} - \frac{1}{1+x_2/R} \right) .$$

In zweiter Ordnung erhält man

$$\mathcal{H}_1 \approx -2 \frac{e^2 x_1 x_2}{R^3} .$$

Der gesamte Hamiltonoperator ist die Summe $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ des ungestörten Systems \mathcal{H}_0 und des Kopplungsterms \mathcal{H}_1 . Dieser Operator kann diagonalisiert werden, wenn wir symmetrieangepasste Koordinaten verwenden

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2) \quad x_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2) \quad \text{und} \quad x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_s + x_a) \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_s - x_a)$$

wobei s und a für symmetrische und antisymmetrische Auslenkung stehen. Die gleiche Definition gilt für die Impulse der beiden Elektronenhüllen. Wenn wir diese Definitionen einsetzen erhalten wir zwei entkoppelte Teile im Hamiltonoperator:

$$\mathcal{H} = \left[\frac{1}{2m} p_s^2 + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{1}{2} \left(C + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right] .$$

Die beiden unabhängigen Schwingungen haben nun eine Frequenz

$$\omega = \left[\left(C \pm \frac{2e^2}{R^3} \right) / m \right]^{1/2} .$$

Mit Hilfe der Taylor-Reihe

$$\sqrt{1 \pm x} = 1 \pm \frac{1}{2} x - \frac{1}{8} x^2 + \dots$$

erhalten wir dafür die Näherung

$$\omega \approx \omega_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 + \dots \right] .$$

Die Nullpunktenergie dieses Systems ist $\frac{1}{2} \hbar (\omega_s + \omega_a)$ und damit weniger als die Nullpunktenergie des ungekoppelten Systems von $\hbar \omega_0$ und zwar um

$$\Delta U = - \hbar \omega_0 \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 = - \frac{A}{R^6} .$$

Die Kopplung führt somit zu einer anziehenden Wechselwirkung, die indirekt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes ist. Diese Form der Wechselwirkung zeigt auch, dass es sich dabei um einen Quanteneffekt handelt, in dem Sinn dass die Grösse des Effektes mit \hbar skaliert.

Natürlich gibt es zwischen Atomen oder Molekülen **Folie Pauli-Abstossung** nicht nur anziehende, sondern auch abstossende

Wechselwirkungen. Diese dominieren bei kleineren Abständen. Sie sind in erster Linie auf das Ausschliessungsprinzip zurückzuführen. Zwei Elektronen können sich nicht im gleichen Quantenzustand befinden. Eine bindende Wechselwirkung erhält man nur wenn die beiden Elektronen in der Bindung entgegengesetzten Spin aufweisen.

Wenn sich die Elektronendichteverteilungen zweier identischer Atome mit gefüllten Elektronenschalen überlappen muss deshalb eines der beiden Elektronen in ein höheres Orbital ausweichen. Empirisch hat man für Edelgase ein Potential gefunden, das etwa mit R^{12} von der Distanz abhängt. Das gesamte Potential für die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen ist dann

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

Dieses Potential ist als Lennard-Jones Potential bekannt. Der Parameter σ ist die Distanz bei der das Potential zwischen anziehend und abstoßend wechselt, während ϵ die Stärke der Wechselwirkung skaliert.

3.4 Weitere Bindungsarten

Die am Beispiel des H_2 -Moleküls diskutierte kovalente oder gerichtete **(Folie)** Bindung spielt auch in Festkörpern eine wichtige Rolle. Das klassische Beispiel dafür ist der Diamant. Daneben gibt es auch einige weitere Elemente, welche diese Art von Bindung eingehen, insbesondere die im Periodensystem direkt darunter liegenden Silizium und Germanium. Entsprechend ist auch deren Struktur vom gleichen Typ. Kovalente Bindungen in diesen Elementen führen in Festkörpern aber nicht zu lokalisierten Bindungselektronen wie in Molekülen, sondern die Elektronen sind hier zwar zwischen den Atomen konzentriert, aber über den gesamten Körper delokalisiert, wie die Halbleitereigenschaften von Si und Ge zeigen. Diamant ist zwar bei Raumtemperatur ein ausgezeichneter Isolator, aber er sollte auch einen sehr attraktiven Hochtemperatur-Halbleiter darstellen.

Diese Delokalisierung der Elektronen macht sich noch wesentlich stärker bemerkbar in Metallen, wo die Valenzelektronen sich frei durch den gesamten Kristall bewegen können. Typische Metalle zeigen deshalb eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Die Bindung kann im wesentlichen so verstanden werden, dass die Delokalisierung der Elektronen ihre kinetische Energie erniedrigt. Diese Bindung ist nicht sehr stark. Alkalimetalle haben deshalb einen relativ niedrigen Schmelz- und Siedepunkt, da hier lediglich die metallische Bindung spielt. Bei den Übergangsmetallen hingegen tragen auch die nur teilweise gefüllten d-Orbitale zur Bindung bei. Deren Beitrag ist eher kovalenter Natur und ergibt deshalb eine sehr viel stärkere Bindung und dementsprechend höhere Schmelzpunkte.

Wasserstoff zeigt eine besondere Art von Bindungen. Mit seinem einzelnen Elektron kann es nicht nur mit einem Partner eine kovalente Bindung eingehen. Statt dessen geht

es eine sehr stark polare Bindung ein, bei der das Elektron grösstenteils an den stärker elektronegativen Partner (F, O oder N) abgegeben wird, während das verbleibende Proton sich gleichzeitig an ein weiteres Atom bindet. Diese Art der Bindung wird als Wasserstoffbrücke bezeichnet. H-Brücken sind sehr wichtig für die besondere Struktur von Eis oder die hohe Verdampfungswärme von Wasser. Sie spielen aber auch in der Biologie eine grosse Rolle. So werden z.B. die beiden Stränge des DNS-Moleküls durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten, und Wasserstoffbrücken bestimmen teilweise die Struktur von Proteinen.

Diese Klassifizierung von Bindungstypen ist hilfreich. Wirkliche Materialien lassen sich aber selten exakt einer dieser Kategorien zuordnen. Stattdessen tragen im allgemeinen unterschiedliche Bindungsarten bei, wie das Beispiel der Übergangsmetalle zeigt.

3.5. Gitterenergie

In Festkörpern bewirken diese Kräfte dass sich ein sehr grosse Zahl von Atomen aufgrund ihrer Wechselwirkung in ein regelmässiges Gitter anordnen. Wir müssen deshalb nicht nur einzelne Paare betrachten, sondern auch das gesamte Gitter. Zum Glück findet man, dass sich die Eigenschaften des Gitters in sehr vielen Fällen auf die Paar-Wechselwirkungen zurückführen lassen.

Die Gitterenergie erhält man dementsprechend indem man über alle möglichen Paarwechselwirkungen summiert. Im Falle der Van der Waals Moleküle fällt die Stärke der Wechselwirkung mit der sechsten Potenz des Abstandes ab, sodass fast nur die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn eine Rolle spielt. Eine Summierung über alle Wechselwirkungen ergibt für eine fcc-Struktur

$$\sum_j 1/r_{ij}^{-6} = 14.45 \qquad \sum_j 1/r_{ij}^{-12} = 12.13$$

Den Gleichgewichtsabstand erhält man aus der Minimierung der Gitterenergie bezüglich des Abstandes. Wir erhalten für einen Van der Waals Kristall

$$\frac{dU}{dR} = 0 = -2N\epsilon \left[12 \cdot 12.13 \frac{\sigma^{12}}{R_0^{13}} - 6 \cdot 14.45 \frac{\sigma^6}{R_0^7} \right].$$

Daraus folgt dass der Gleichgewichtsabstand $R_0 = 1.09 \sigma$ sein sollte. Da sich der Parameter σ aus Messungen in der Gasphase bestimmen lässt, kann diese Vorhersage experimentell überprüft werden. Tatsächlich liegen die Gitterkonstanten für alle Edelgase im Bereich von $1.09 \dots 1.14 \sigma$.

Indem man diesen Gleichgewichtsabstand in das Potential einsetzt erhält man die Bindungsenergie $U = -8.6N\epsilon$, die man wiederum aus Gasphasenmessungen erhalten kann. Dabei wird aber die Nullpunktsenergie der Bewegung der Atome noch nicht

berücksichtigt, welche insbesondere bei den leichten Atomen eine signifikante Reduktion der Bindungsenergie von bis zu 28% ergeben.

Im Falle der ionischen Bindung können wir für diejenigen Atome, welche nicht nächste Nachbarn sind den Abstossungsterm vernachlässigen. Die Gittersumme wird damit

$$U_i = z\lambda e^{-R/\rho} - \alpha q^2/R$$

wobei $\alpha \equiv - \sum_j \frac{z_j}{r_{ij}}$ \equiv Madelung-Konstante. Man kann wiederum den Gleichgewichtsabstand R_0 bestimmen indem die Energie minimiert wird. Beim abstossenden Potential, welches sehr rasch abfällt, berücksichtigen wir nur die nächsten Nachbarn. Mit dem Resultat

$$R_0^2 \exp(-R_0/\rho) = \rho \alpha q^2 / (4\pi\epsilon_0 z\lambda) ,$$

wobei z die Anzahl nächster Nachbarn bezeichnet, können wir die Gesamtenergie ausrechnen als

$$U_{\text{tot}} = - N \alpha q^2 / (4\pi\epsilon_0 R_0) (1 - \rho/R_0)$$

Die Energie ist somit proportional zur Madelungskonstante, und diese muss positiv sein, damit das Gitter stabil ist. Im eindimensionalen Fall kann die Madelungskonstante relativ einfach berechnet werden. Wir summieren über eine alternierende Kette mit konstantem Abstand und erhalten

$$\alpha = 2[1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + \dots] .$$

Für die Berechnung der Summe kann man die Reihenentwicklung

$$\ln(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 - x^4/4 \dots$$

und erhalten damit $\alpha = 2\ln 2$.

In drei Dimensionen ist die analytische Berechnung der Summe im allgemeinen sehr schwierig. Wir betrachten als Beispiel zunächst das Natriumchlorid. Wir können entweder ein Na oder ein Cl Ion als Referenz benutzen und wählen Na. Jedes Na Ion ist von 6 Cl Ionen in oktaedrischer Anordnung umgeben, wobei der Abstand die Hälfte der Gitterkonstante beträgt. Diese tragen somit einen Beitrag 6 zur Madelungskonstante bei. Die zweitnächsten Nachbarn sind wieder Na Ionen: 12 sitzen im $\sqrt{2}$ fachen Abstand. Bis zu dieser Koordinationshülle gerechnet ist die Madelungskonstante deshalb 0. Die nächsten beiden Hüllen bestehen aus 8 Cl Ionen im Abstand $\sqrt{3}$ und 6 Na Ionen im Abstand 2. Die Madelung Konstante verändert sich deshalb wie (6, -2.485, 4.620, -3.000

... 1.7476). Dies zeigt dass die Konvergenz relativ langsam ist. Für unterschiedliche Gittertypen erhält man die Werte

NaCl: 1.7476
CsCl 1.7627
ZnS 1.6381
CaF₂ 5.0388

Bei der Diskussion der Paarwechselwirkung wurde gezeigt, dass die Wechselwirkung zwischen zwei identischen Atomen zur Aufhebung der Entartung führt. Dasselbe gilt natürlich für eine grössere Anzahl Atome. Im Falle eines Festkörpers, wo rund 10^{23} Atome in Wechselwirkung treten, erwarten wir deshalb eine entsprechend hohe Zahl von nicht entarteten Zuständen. Da man bei der theoretischen Behandlung von einer unendlichen Zahl ausgeht bildet sich in diesem Fall ein Kontinuum. Die Details dieser Bänderstruktur wird im Kapitel xxx über das Modell des freien Elektronengases diskutiert.

Die Breite dieser Bänder hängt von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Bauteilen ab. Die Stärke der Wechselwirkung hängt umgekehrt ab vom Überlapp der Atomorbitale. Im Falle der van Der Waals Bindung oder ionischen Kristallen, wo alle Elektronen in gefüllten Schalen sitzen, ist der Überlapp sehr klein und die Bänder entsprechend schmal und ausserdem vollständig gefüllt. Die Bänderstruktur spielt deshalb hier praktisch keine Rolle und wird nicht benutzt.