

- [4] F. Würthner, C. Thalacker, A. Sautter, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 754–758.
 [5] a) S. Hünig, J. Groß, E. F. Lier, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 339–358; b) P. P. Fu, R. G. Harvey, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 317–319; c) P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6272–6283.
 [6] Optische Verdünnungsmethode mit Brechungsindexkorrektur, maximale Absorptionen der Lösungen ≤ 0.035 . Kalibriertes Spektrometer; alle Fluoreszenzspektren wurden korrigiert. Messungen relativ zu Fluorescein in 0.1N NaOH ($\Phi_{\text{ref}} = 0.9$).^[7b]
 [7] a) J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991–1024; b) H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Thieme, Stuttgart, **1983**.
 [8] Cyclovoltammetriemessungen wurden in Dichlormethan (von H_2SO_4 destilliert und durch basisches Aluminiumoxid filtriert) durchgeführt: Arbeitselektrode: Platinscheibe, Gegenelektrode: Platinendraht, Ag/AgCl-Referenzelektrode; Leitsalz: Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat (0.1M); interner Standard: Ferrocen. Die etwa 10^{-3} M Lösungen wurden durch Einleiten von Argon entgast.
 [9] Bei der Auswertung sämtlicher Titrationsexperimente wurde die unabhängige Komplexierung der Rezeptorgruppen vorausgesetzt, und die Eigenassoziation (TDB, ZnTPP) im untersuchten Konzentrationsbereich vernachlässigt.
 [10] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.
 [11] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1996**.

Ein einheitliches Bild der chemischen Bindung bei den metallischen Elementen der Borgruppe**

Ulrich Häussermann,* Sergei I. Simak, Rajeev Ahuja und Börje Johansson

Die Elemente der Borgruppe (die Triole) haben eine einzigartige Stellung im Periodensystem. Sie stehen an der Grenze zwischen metallisch gebundenen Elementen, die entweder in einer dichtesten oder der kubisch-innenzentrierten Kugelpackung kristallisieren, und den kovalent gebundenen Tetrelen (Elementen der Kohlenstoffgruppe), die bevorzugt in der Diamantstruktur auftreten. Als eigentümliche Konsequenz weisen alle Triole in ihren Grundzustandsmodifikationen unter Normalbedingungen unterschiedliche Strukturen auf,^[1] von denen einige in Abbildung 1 abgebildet sind: Im α -rhomboedrischen Bor sind B_{12} -Ikosaeder wie in einer

[*] Dr. U. Häussermann
Department of Inorganic Chemistry
Stockholm University
10691 Stockholm (Schweden)
Fax: (+46) 8-152187
E-mail: ulrich@inorg.su.se

Dr. S. I. Simak
Department of Applied Physics
Chalmers University of Technology and Göteborg University
41296 Göteborg (Schweden)
Dr. R. Ahuja, Prof. B. Johansson
Condensed Matter Theory Group, Physics Department
Uppsala University
75121 Uppsala (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde von der Schwedischen Forschungsgesellschaft (NFR) und der Göran-Gustafsson-Stiftung gefördert.

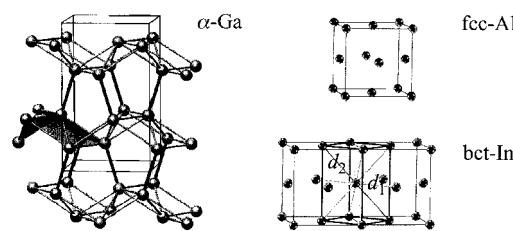


Abbildung 1. Die Struktur von orthorhombischem α -Ga (links), fcc-Al (rechts oben) und tetragonalem In (rechts unten). In der α -Ga-Struktur ist die lokale (1+6)-Koordination der Atome hervorgehoben.

kubisch-dichtesten Kugelpackung angeordnet, wohingegen Aluminium im einfachen kubisch-flächenzentrierten (fcc) Strukturtyp kristallisiert. α -Gallium weist eine relativ komplizierte, orthorhombische Struktur auf. Diese besteht aus gewellten 3^6 -Netzen, die in kurzen Abständen stapelförmig verknüpft sind, was zu einer lokalen (1+6)-Koordination für jedes Ga-Atom führt. Indium tritt in einer tetragonal-innenzentrierten (bct) Struktur auf, die einer verzerrten fcc-Anordnung von Atomen entspricht, in der die 12 nächsten Nachbarn in zwei unterschiedliche Sätze aufgeteilt sind. Das c/a -Verhältnis beträgt 1.521 und ist damit größer als in der idealen fcc-Struktur ($\sqrt{2}$). Thallium schließlich kristallisiert in einer beinahe idealen hexagonal-dichten (hcp) Kugelpackung mit einem c/a -Verhältnis von 1.598 (der ideale Wert beträgt $\sqrt{8/3}$). Der Unterschied zu der einfachen Beziehung zwischen Struktur und Bindungssituation in der benachbarten Tetrelgruppe ist auffällig und hat Chemiker seit langer Zeit fasziniert. In der Tetrelgruppe kann die tetraedrische Koordination der Atome leicht mit der Valenzelektronenzahl von vier verknüpft werden, was zu dem einfachen Bild kovalenter, von sp^3 -hybridisierten Atomorbitalen gebildeten Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen im Festkörper führt. Die Voraussetzung für dieses Bild der chemischen Bindung ist eine starke Wechselwirkung zwischen den atomaren Valenzzuständen, die zur Bildung einer s-p-Hybridisierungslücke in der Bandstruktur führt.^[2] Die Erniedrigung der Valenzelektronenzahl auf drei bei den Trielen scheint den klaren Zusammenhang zwischen Elektronenzahl und geometrischer Struktur bei den Hauptgruppenelementen zu beenden und man betritt die undurchsichtige Region der metallischen Bindung. Der Übergang von kovalenter (gesättigter) Bindung zu metallischer (ungesättigter) erfolgt allerdings nicht abrupt. Für die beiden elektronegativsten Elemente der Borgruppe, Bor und Gallium, ist es noch möglich, eine Beziehung zwischen Elektronenzahl und Grundzustandsstruktur herzustellen: Auf der Basis von (lokalisierten) Mehrzentrenbindungen erhält man zwei für eine Elektronenzahl von drei optimale Strukturen: α -rhomboedrisches Bor (halbleitend) und α -Ga (metallisch).^[3]

Im Folgenden wollen wir ein faszinierendes, allgemeines Bild der chemischen Bindung in den metallischen Trielen vorstellen, das wir aus sehr genauen „Full-potential“-Rechnungen für diese Elemente in unterschiedlichen Strukturen (siehe *Methoden*) ableiten konnten. Wir werden sehen, dass das Bindungsprinzip der metallischen Triole dem der Tetrele erstaunlich nahe kommt. In diesem Zusammenhang ist es aus chemischer Sicht aufschlussreich, die Gesamtenergie in die

Bandenergie (E^{band}) und einen Anteil, der die restlichen Beiträge enthält, aufzuteilen. Die Bandenergie entspricht der Summe über alle besetzten Einelektronenzustände. Von den restlichen Anteilen zur Gesamtenergie ist der elektrostatische (Madelung-) Beitrag der wichtigste. E^{band} begünstigt die Bildung offener gepackter Strukturen, in welchen die Abstände zwischen den Atomen kurz sind und deshalb kovalente Bindungen realisiert werden können. Der elektrostatische Beitrag wirkt antagonistisch und führt eher zu einer Stabilisierung hochsymmetrischer dichter Kugelpackungen. Daher können wir für die metallischen Triole wegen ihrer besonderen Stellung im Periodensystem ein ausgeprägtes Wechselspiel dieser Beiträge zur Gesamtenergie erwarten.

Wir berechneten die Gesamtenergien und E^{band} für verschiedene Strukturen von Al, Ga, In und Tl bei den jeweiligen experimentellen Grundzustandsvolumina. Im Fall von Tl wurde ein zweiter Satz von Rechnungen mit nichtrelativistischen Radialfunktionen innerhalb der Muffin-tin-Kugeln durchgeführt (NR-Tl), um den Einfluss (skalar-) relativistischer Effekte auf die Stabilität der Strukturen dieses Elements zu untersuchen. Als konkurrierende Strukturen berücksichtigten wir die fcc-Struktur und ihre bct-verzerrten Varianten mit unterschiedlichen c/a -Verhältnissen um den idealen Wert von $\sqrt{2}$, die hcp-Struktur mit unterschiedlichen c/a -Verhältnissen um den idealen Wert von $\sqrt{8/3}$ und die α -Ga-Struktur. In Abbildung 2 sind die Gesamtenergiendifferenzen der Elemente in der α -Ga-Struktur und den beiden

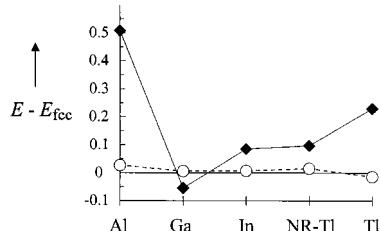


Abbildung 2. Gesamtenergiendifferenzen (in eV pro Atom) für die metallischen Triole in der α -Ga- (ausgefüllte Rauten), der hcp- (offene Kreise) und der fcc-Struktur. Die Energiedifferenzen sind auf die fcc-Struktur bezogen.

idealsten Kugelpackungen zusammengestellt. Wie erwartet sind die Energiedifferenzen zwischen den dichtest gepackten Strukturen sehr klein (maximal ca. 25 meV pro Atom (Al)). Die niedrigsymmetrische α -Ga-Struktur hingegen unterscheidet sich energetisch deutlich von den dichtest gepackten Strukturen und wird korrekt als Grundzustand für Gallium erhalten. Im linken Teil von Abbildung 3 ist die Konkurrenz zwischen den fcc- und den hcp-Strukturvarianten bei den metallischen Triolen gezeigt. Mit Ausnahme der Situation bei Tl weisen sämtliche fcc-Strukturen eine niedrigere Gesamtenergie auf. Für Al führen die tetragonalen Verzerrungen der fcc-Grundzustandsstruktur zu einem parabelförmigen Verlauf der Gesamtenergie, deren Minimum beim c/a -Verhältnis der fcc-Struktur liegt. Die bct-Energiekurven von Ga und In zeigen jeweils ein Doppelminimum mit einem lokalen Maximum exakt beim c/a -Verhältnis der idealen fcc-Struktur. Bei In entspricht das tiefere Minimum bei $c/a = 1.55$ (bei 0 K) der beobachteten

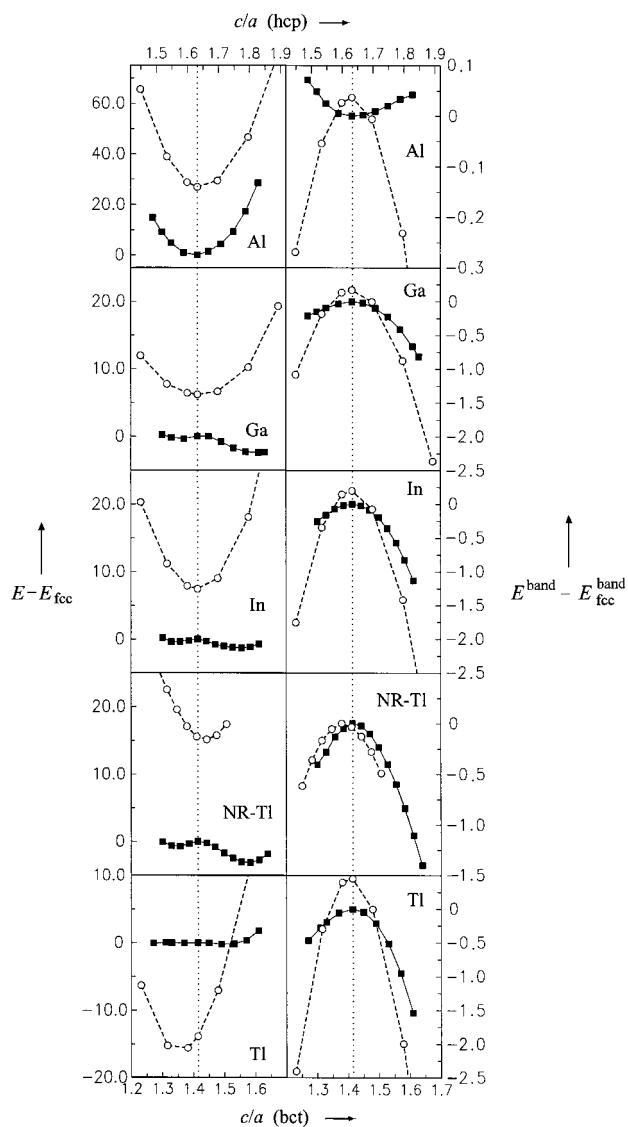


Abbildung 3. Links: Änderungen der Gesamtenergie (in meV pro Atom) der fcc- (ausgefüllte Quadrate) und hcp-Strukturvarianten (offene Kreise) der metallischen Triole als Funktion des c/a -Verhältnisses; rechts: entsprechende Änderungen in der Bandenergie (in eV pro Atom!). Die gepunkteten Linien markieren die c/a -Verhältnisse der idealen dichtesten Kugelpackungen.

Grundzustandsstruktur von In und stimmt sehr gut dem experimentellen Wert von 1.521 (bei 298 K) überein. Die Grundzustandsstruktur ist nur wenig stabiler als die fcc-Struktur (weniger als 2 meV pro Atom).^[4] Für Ga ist die bct-Struktur eine Hochdruckmodifikation (Ga-III), die bei Drücken um 15 GPa auftritt.^[5] Das tiefere Minimum der bct-Energiekurve bei $c/a \approx 1.61$ für das Grundzustandsvolumen V_0 stimmt ebenfalls sehr gut mit dem der experimentellen Ga-III-Struktur überein ($c/a = 1.58$ bei $V/V_0 = 0.9$). Die Grundzustandsstruktur ist ungefähr 4 meV pro Atom stabiler als die fcc-Struktur.^[6, 7] Für Tl erhält man ein bemerkenswertes Resultat: Die hcp-Grundzustandsstruktur ist offenbar auf skalar-relativistischer Effekte zurückzuführen. Ohne die Berücksichtigung dieser Effekte (NR-Tl) ist die bct-In-Struktur bei $c/a \approx 1.58$ beinahe 20 meV pro Atom stabiler als die hcp-Struktur. Interessanterweise wurde die Stabilisierung einer

dichtesten Kugelpackung durch relativistische Effekte auch beim Nachbarelement Pb beobachtet.^[8] Lässt man relativistische Effekte unberücksichtigt, findet man, dass die Diamantstruktur gegenüber der fcc-Grundzustandsstruktur bevorzugt ist. Die Trends in den Bandenergien als Funktion der Verzerrung der dichtesten Kugelpackungen sind im rechten Teil der Abbildung 3 gezeigt. Die E^{band} -Kurven weisen – mit der einzigen Ausnahme von bct-Al – ein Maximum bei den c/a -Verhältnissen der jeweiligen idealen dichten Kugelpackungen auf. Der Bandenergieanteil zur Gesamtenergie begünstigt also erwartungsgemäß die Verzerrung dichtester Kugelpackungen. Folglich ist E^{band} die entscheidende Größe für die Stabilität der Grundzustandsstrukturen von Al, Ga, In und NR-Tl. Sie wird bezüglich des entgegenwirkenden (schwächeren) Madelung-Anteils der Gesamtenergie optimiert. Bemerkenswerterweise ist nur bei Al E^{band} für die ideale fcc-Struktur niedriger als für die tetragonalen Verzerrungsvarianten, d.h., bei diesem Element begünstigt E^{band} eine dichte Kugelpackung. Bei Tl überkompeniert der elektrostatische Beitrag den Bandenergieanteil und die (beinahe) ideale hcp-Struktur wird als Grundzustandsstruktur erhalten, obwohl E^{band} beim entsprechenden c/a -Verhältnis ein Maximum aufweist.

Um zu einem gemeinsam Bindungsprinzip für die metallischen Triole zu gelangen, ist es notwendig, E^{band} eingehender zu analysieren. Eine wichtige Größe, die E^{band} in Hauptgruppenelementstrukturen beeinflusst, ist die Wechselwirkung zwischen dem s- und den p-Valenzbändern. Generell kann diese Wechselwirkung (s-p-Mischung oder -Hybridisierung) in der Bandstruktur jeder beliebigen Kristallstruktur auftreten, vorausgesetzt dass die entsprechenden Bloch-Funktionen zu derselben irreduziblen Darstellung der Raumgruppe gehören. In Abbildung 4 sind die Konsequenzen

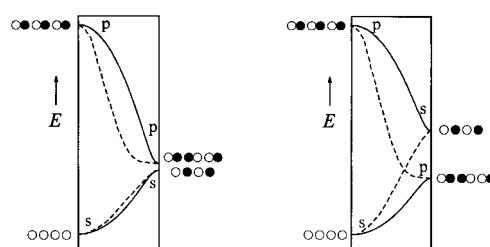


Abbildung 4. Schematisches Bild der Wechselwirkung zwischen einem s- und einem p-Valenzband von Hauptgruppenelementen bei schwacher (links) und starker s-p-Mischung (rechts; nach Lit. [9]). Die gestrichelten Linien geben den ungefähren Verlauf der nicht hybridisierten Bänder wieder. Die eingezeichneten Orbitalkombinationen deuten den Bindungscharakter der Bänder an.

dieser s-p-Mischung schematisch dargestellt. Die reinen s- und p-Energiebänder sind bindend in ihrem unteren und antibindend im oberen Teil (linkes Diagramm in Abbildung 4). Falls die Dispersion der Bänder groß genug ist, erzeugt die Wechselwirkung zwischen ihnen die Bildung einer Bandlücke (rechtes Diagramm in Abbildung 4). Diese Bildung einer Bandlücke ist mit einer Änderung des Bindungscharakters der Bänder begleitet: Das tieferliegende Band wird vollständig bindend, das höherliegende ausschließlich antibindend.^[9] Solche Hybridisierungsbandlücken entspre-

chen meist nur lokalen Bandlücken an hochsymmetrischen k-Punkten und fallen deshalb nicht mit dem Fermi-Niveau zusammen. Das Auftreten von s-p-Mischung hängt ausschließlich von der Symmetrie ab, die Stärke dieser Wechselwirkung dagegen von der Größe der Energiedifferenz zwischen den atomaren s- und p-Valenzzuständen, von der Art der Struktur (in offenen gepackten Strukturen ist die Wechselwirkung zwischen den Atomen größer) und vom Volumen (unter Druck vergrößert sich die Dispersion der Bänder). Das Ausmaß der Stabilisierung durch eine starke s-p-Mischung wird entscheidend von der Elektronenzahl der Elemente bestimmt. Eine maximale Stabilisierung wird für einen Bandfüllungsgrad erreicht, der einem vollständig besetzten unteren Band in Abbildung 4 entspricht. Das ist exakt die Situation für die Tetrale in der Diamantstruktur, bei der die s-p-Hybridisierungsbandlücke einer echten Bandlücke am Fermi-Niveau entspricht. Die Elektronenzahl der Triole hingegen reicht nicht aus, um das ausschließlich bindende s-p-hybridisierte Band im gesamten Bereich der Brillouin-Zone vollständig zu besetzen. Dennoch können wir annehmen, dass die s-p-Mischung ein entscheidender Faktor für die chemische Bindung in den metallischen Trielen ist. Um dies zu belegen, berechneten wir das Verhältnis zwischen der Anzahl von p- und s-Zuständen (N_p/N_s) in den Muffin-tin-Kugeln als ein Maß für die Stärke der s- und p-Valenzbandwechselwirkung für diese Elemente in den betrachteten Strukturen.

Abbildung 5 zeigt die N_p/N_s -Verhältnisse für die metallischen Triole in der α -Ga-Struktur und den beiden dichten Kugelpackungen.^[10] Zwei wichtige Ergebnisse können dieser Abbildung entnommen werden: Erstens wird in der niedrigsymmetrischen α -Ga-Struktur das höchste Ausmaß an s-p-Mischung (höchste Werte für N_p/N_s) erreicht. Zweitens zeigt

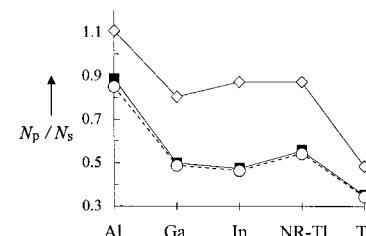


Abbildung 5. Verhältnis der Anzahl an p- und s-Zuständen in den Muffin-tin-Kugeln (N_p/N_s) für die metallischen Triole in der α -Ga- (offene Rauten), der idealen fcc- (ausgefüllte Quadrate) und der idealen hcp-Struktur (offene Kreise, gestrichelte Linie der Übersicht wegen).

sich die „inhärente Hybridisierungskapazität“ der unterschiedlichen Atome: Al weist bei allen betrachteten Strukturen die höchsten N_p/N_s -Werte auf, während diese für Ga, In und NR-Tl niedriger, aber einander sehr ähnlich sind. Deutlich verschieden von den anderen Trielen ist Tl, das sehr niedrige N_p/N_s -Werte aufweist. Dieser Trend der „inhärenten Hybridisierungskapazität“ der Triolelemente, $\text{Al} > \text{Ga} \approx \text{In} \approx \text{NR-Tl} > \text{Tl}$, spiegelt exakt den umgekehrten Gang der Energiedifferenzen der atomaren s- und p-Zustände dieser Elemente wider: $\Delta\epsilon_{\text{sp}}(\text{Al}) = 3.60 \text{ eV} < \Delta\epsilon_{\text{sp}}(\text{Ga}) = 4.71 \text{ eV} \approx \Delta\epsilon_{\text{sp}}(\text{In}) = 4.34 \text{ eV} < \Delta\epsilon_{\text{sp}}(\text{Tl}) = 5.61 \text{ eV}$.^[11] Abbildung 6 fasst die N_p/N_s -Verhältnisse für die fcc- und die hcp-Strukturen zusammen. Auch hier können zwei wichtige Ergebnisse

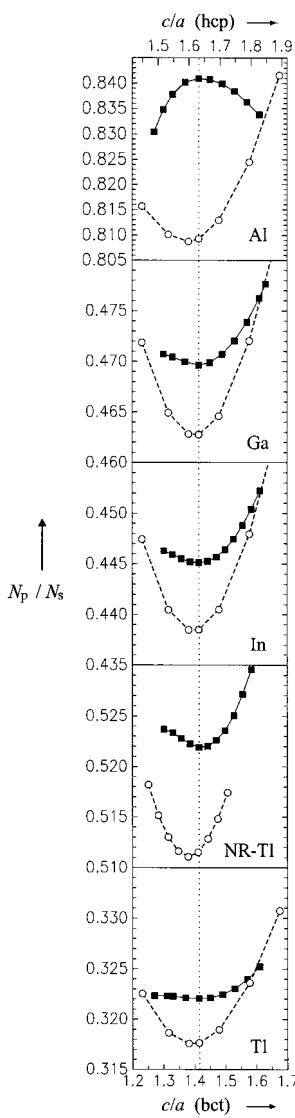


Abbildung 6. Verhältnis der Anzahl von p- und s-Zuständen in den Muffin-tin-Kugeln (N_p / N_s) als Funktion des c/a -Verhältnisses für die fcc- (ausgefüllte Quadrate) und die hcp-Strukturvarianten (offene Kreise) der metallischen Triole. Die gepunktete Linie markiert das c/a -Verhältnis der idealen dichtesten Kugelpackung.

bänder (und damit E^{band}) bezüglich des elektrostatischen Beitrags zur Gesamtenergie optimiert ist. Wie Abbildung 4 zeigt, werden durch diese Optimierung der s-p-Mischung s-s-antibindende Zustände für einen *größtmöglichen* Bereich der Brillouin-Zone über das Fermi-Niveau angehoben. Wir erinnern uns, dass für die Tetrale mit der Diamantstruktur die s-s-antibindenden Zustände im *gesamten* Bereich der Brillouin-Zone über dem Fermi-Niveau liegen. Für eine abschließende Beleuchtung dieses Bindungsprinzips vergleichen wir einen Ausschnitt (die Richtung L-W) aus den fcc-Bandstrukturen der betrachteten Elemente (Abbildung 7). Die Richtung L-W in

festgehalten werden. Erstens erreichen die metallischen Triole in den fcc-Strukturen ein etwas höheres Ausmaß an s-p-Hybridisierung als in den hcp-Strukturen. Zweitens weisen die erhaltenen N_p / N_s - c/a -Kurven einen Verlauf auf, der dem der entsprechenden Bandenergien entgegengesetzt ist. Für die begünstigten tetragonalen Strukturvarianten erhält man bei $c/a = \sqrt{2}$ ein Maximum für Al und ein Minimum für Ga, In und NR-Tl. Bezogen auf die fcc-Struktur zeigt sich die deutliche Tendenz der metallischen Triole, eine Grundzustandsstruktur anzunehmen, in der das N_p / N_s -Verhältnis entweder maximal ist (Al) oder durch Verzerrung erhöht werden kann (Ga, In, NR-Tl). Das Ausmaß der Verzerrung (bct- oder α -Ga-Struktur) wird allerdings durch den entgegenwirkenden elektrostatischen Beitrag begrenzt. Nur das elektronegativste metallische Triole (Ga), bei dem E^{band} am stärksten dominiert und deshalb die Fähigkeit, starke homonukleare kovalente Bindungen zu bilden, am ausgeprägtesten ist, tritt in der α -Ga-Struktur auf.

Mit diesen Resultaten können wir nun ein gemeinsames Bindungsprinzip für die metallischen Triole Al, Ga, In und NR-Tl formulieren: Metallische Triole kristallisieren in einer Grundzustandsstruktur, in der die s-p-Mischung der Valenz-

diesen Bandstrukturen spiegelt exakt die Wechselwirkung zwischen s- und p-Valenzbändern, wie sie in der Abbildung 4 skizziert wurde, wider. Für Al führt die relativ kleine Energiedifferenz zwischen den atomaren s- und p-Zuständen zu einer starken s-p-Mischung, was eine lokale Bandlücke am Fermi-Niveau am Punkt W zur Folge hat. Eine Verzerrung der fcc-Struktur erniedrigt das Ausmaß an s-p-Wechselwirkung (siehe Abbildung 6). Folglich hat die Stabilität der fcc-Grundzustandsstruktur dieses Elementes *elektronische* Gründe. Für Ga, In und NR-Tl verhindert die größere energetische Aufspaltung der atomaren s- und p-Zustände eine umfangreiche s-p-Mischung in der fcc-Struktur, so dass eine Verzerrung zu niedrigsymmetrischen Strukturen, in denen ein höherer Grad an s-p-Hybridisierung erreicht werden kann, erfolgt. Unter äußerem Druck wird die Dispersion der s- und p-Valenzbänder erhöht und interessanterweise entsteht aus bct-Ga (Ga-III) und bct-In jeweils die fcc-Struktur bei einem komprimierten Volumen, bei dem das Ausmaß der Hybridisierung zwischen s- und p-Valenzbändern der bei fcc-Al unter Normaldruck ähnelt.^[6] Folglich ist die Phasentransformation bct \rightarrow fcc für diese Elemente *elektronisch* gesteuert. Tl folgt nicht dem Bindungsprinzip der optimalen Hybridisierung. Die relativistischen Effekte vergrößern die Aufspaltung der atomaren 6s- und 6p-Zustände in einem solchen Ausmaß, dass eine effiziente s-p-Mischung in allen betrachteten Strukturen unterbunden wird. Durch diese relativistische s-p-Dehybridisierung^[12] wird E^{band} durch den Madelung-Anteil der Gesamtenergie überkompensiert und man erhält deshalb aus *elektrostatischen* Gründen die hcp-Struktur als Grundzustandsstruktur.

Methoden

Die Gesamtenergieberechnungen für Al, Ga, In, NR-Tl und Tl in den berücksichtigten Strukturalternativen wurden bei konstantem Volumen ausgeführt (den jeweiligen experimentellen Grundzustandsvolumina $V_0(\text{Al}) = 16.617$, $V_0(\text{Ga}) = 19.588$, $V_0(\text{In}) = 26.164$, $V_0(\text{Tl}) = 28.584 \text{ \AA}^3$ pro Atom). Wir verwendeten die „Full-potential-linearized-augmented-plane-wave“ (FLAPW)-^[13] und die „Full-potential-linear-muffin-tin-orbital“ (FP-LMTO)-Methode.^[14] Die Größe der atomaren Muffin-tin-Kugel eines Elements war bei allen Strukturen gleich; zwischen den Kugelradien verschiedener Elemente wurde eine spezielle Relation eingeführt.^[10] Bei den Full-potential-Methoden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie werden die Basisfunktionen, Elektronendichten und Potentiale ohne Näherungen berechnet. Diese Methoden gehören heute zu den genauesten für theoretische Untersuchungen der Stabilität von Strukturen.^[15] Die

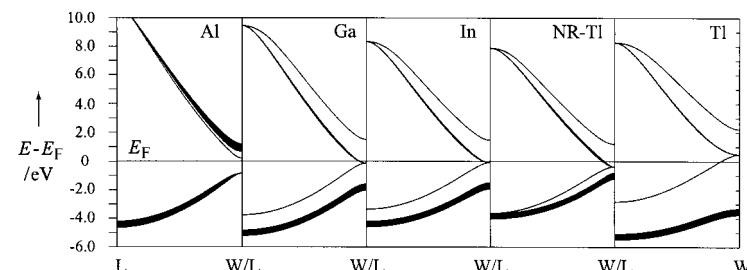


Abbildung 7. Bandstrukturen für die fcc-Strukturen der metallischen Triole entlang der Richtung L-W. Der s-Orbitalcharakter eines Bandes ist proportional zur Linienbreite. Man beachte, dass nur eines der drei p-Bänder mit dem s-Band wechselwirken kann. Während für Al die Mischung von s- und p-Band sehr ausgeprägt ist, ist diese Wechselwirkung bei Tl durch relativistische Effekte vollständig unterbunden.

beiden Full-potential-Methoden ergaben nahezu identische Energiedifferenzen und Bandstrukturen. Die hier vorgestellten Energiedifferenzen für Al, Ga, In und Tl stammen aus FP-LMTO-Rechnungen, die Bandsstrukturen und Energiedifferenzen für NR-Tl aus FLAPW-Rechnungen.

Im Fall der FLAPW-Rechnungen wurde für alle Elemente ein gut konvergierter Satz ebener Wellen mit einem Abbruchparameter $R_{\text{m}}K_{\text{max}}$ von 9.0 verwendet. Die Ga-3d-, In-4d- und Tl-5d-Zustände wurden als lokale Orbitale behandelt. Das Austausch-Korrelationspotential wurde gemäß Perdew et al.^[16a] parametrisiert. Die Integration im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone wurde mit der Tetraedermethode durchgeführt. Bei den FP-LMTO-Rechnungen wurden für alle Elemente s-, p- und d-Basisfunktionen zur Konstruktion der Valenzänder verwendet. Bei Ga, In und Tl enthielt der Basissatz zudem die d-Pseudorumpfzustände, was immer einen einzigen, vollständig hybridisierenden Basissatz zur Folge hatte. Das Austausch-Korrelationspotential wurde gemäß Hedin und Lundqvist^[16b] parametrisiert. Die Integration im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone wurde mit der speziellen k-Punkt-Methode und einer Gauß-Verschmierung von 20 mRy durchgeführt. Für beide Methoden wurden alle erforderlichen Konvergenztests durchgeführt (z.B. Erhöhen der Zahl der k-Punkte für die Summierung über die Brillouin-Zone).

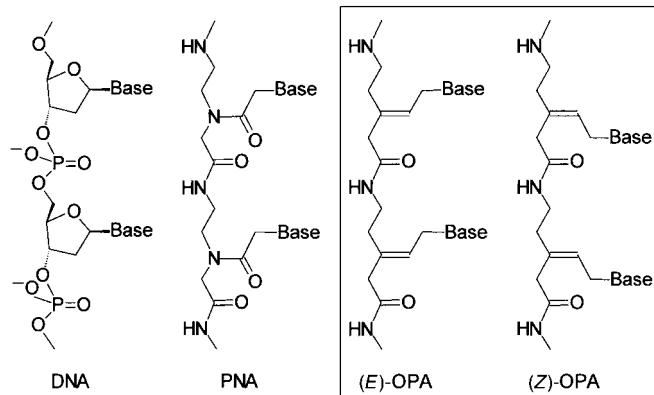
Eingegangen am 6. September 1999 [Z13973]

- [1] J. Donohue, *The Structure of the Elements*, Wiley, New York, **1974**.
- [2] D. G. Pettifor, *Bonding and Structure of Molecules and Solids*, Clarendon, Oxford, **1995**.
- [3] U. Häussermann, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, S. Lidin, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 904.
- [4] U. Häussermann, S. I. Simak, R. Ahuja, B. Johansson, S. Lidin, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2155; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2017.
- [5] O. Schulte, W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 8122.
- [6] S. I. Simak, U. Häussermann, R. Ahuja, S. Lidin, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.*, eingereicht.
- [7] K. Takemura, K. Kobayashi, M. Arai, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 2482.
- [8] N. E. Christensen, S. Satpathy, Z. Pawłowska, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 5977.
- [9] J. K. Burdett, *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [10] Um die N_p/N_s -Verhältnisse verschiedener Elemente vergleichen zu können, wählten wir die Größe der Muffin-tin-Kugeln so, dass die Verhältnisse V_{MT}/V_0 zwischen dem Volumen, das die Muffin-tin-Kugeln in der Elementarzelle einnehmen (V_{MT}), und dem des jeweiligen Grundzustands (V_0) der verschiedenen Elemente immer konstant war.
- [11] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards, Washington, DC, **1949**. ϵ_p entspricht der negativen experimentell ermittelten Ionisierungsenergie für die Ionisierung aus dem entsprechenden p-Orbital; ϵ_s wurde aus ϵ_p durch Subtraktion der niedrigsten s → p-Anregungsenergie unter Erhaltung der Spinzmultiplizität errechnet.
- [12] J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, New York, **1973**.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, *Program WIEN97: A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties* (K. Schwarz, Technische Universität Wien, Österreich), **1999** (ISBN 3-9501031-0-4).
- [14] J. M. Wills, unveröffentlichte Ergebnisse; J. M. Wills, B. R. Cooper, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 3809.
- [15] R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3473; S. I. Simak, U. Häussermann, I. A. Abrikosov, O. Eriksson, J. M. Wills, S. Lidin, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1333.
- [16] a) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671; b) L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **1971**, *4*, 2064.

Olefinische Peptidnucleinsäuren (OPAs): neue Aspekte hinsichtlich der Erkennung von DNA durch PNA**

Rolf Schütz, Michel Cantin, Christopher Roberts, Beate Greiner, Eugen Uhlmann und Christian Leumann*

Die Polyamid- oder Peptidnucleinsäuren (PNAs), erstmals 1991 beschrieben,^[1] sind ein DNA-Analogon, welches gänzlich aus einem achiralen Polyamid-Rückgrat aufgebaut ist (Schema 1). PNAs binden sequenzspezifisch und mit hoher



Schema 1. Ausschnitte aus den chemischen Strukturen von Desoxyribonucleinsäuren (DNAs), Polyamid- oder Peptidnucleinsäuren (PNAs) sowie E- und Z-olefinischen Polyamidnucleinsäuren ((E)- bzw. (Z)-OPAs).

Affinität komplementäre DNA und RNA gemäß den Watson-Crick-Basenpaarungsregeln.^[2] Ihrer strukturellen Einfachheit und ihrer beachtlichen funktionellen Eigenschaften wegen fanden PNAs nicht nur Anwendung als Werkzeug in der Molekularbiologie,^[3] sondern beeinflussten auch wesentlich die Antisense-Forschung^[4] und nicht zuletzt die präbiotische Chemie.^[5] Die chemischen und biologischen Eigenschaften von PNAs wurden kürzlich in Übersichtsartikeln zusammenfassend beschrieben.^[6]

Ein wesentliches Strukturmerkmal der PNAs ist die zentrale Amideeinheit zwischen den Basen und dem Rückgrat. Diese tertiäre Amidfunktion ist konformativ labil und tritt in nichtkomplexierter PNA sowohl als Z- als auch als E-Rotamer auf.^[7] In PNA/DNA-,^[8, 9] PNA/RNA-^[7] und PNA/PNA-Komplexen^[10] hingegen liegt gemäß NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse ausschließlich die Z-Form vor. Frühe Arbeiten zur Computer-Modellierung von PNA-

[*] Prof. C. Leumann, Dipl.-Chem. R. Schütz, Dr. M. Cantin,

Dr. C. Roberts

Departement für Chemie und Biochemie der Universität

Freibrassstrasse 3, 3012 Bern (Schweiz)

Fax: (+41) 31-631-3422

E-mail: leumann@ioc.unibe.ch

Dr. B. Greiner, Dr. E. Uhlmann

Hoechst-Marion-Roussel Deutschland GmbH

Chemische Forschung G 838

65926 Frankfurt am Main (Deutschland)

[**] Das Team der Universität Bern dankt dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Novartis Pharma AG, Basel, für großzügige finanzielle Unterstützung.