

Äquipotentialflächen für periodische Ladungsverteilungen

Von Alan Lindsay Mackay*

Von Schnerring und Nesper^[1] haben wunderschöne Bilder von Nullpotentialflächen in unterschiedlichen Kristallstrukturen mit Hilfe leistungsfähiger moderner Computergraphik erzeugt. Sie haben es damit einfach gemacht, die Elektrostatisik zu erfassen, die implizit in Paulings Regeln für ionische Strukturen enthalten ist, und auch die elektrostatischen Effekte, deren Bedeutung für Proteinstrukturen erst kürzlich erkannt wurde (z. B. von Sternberg et al.^[2]).

Sie benutzten zur Berechnung des Potentials eine Punktladung an Stützpunkten (x, y, z). Man braucht dafür den vollständigen Ewald-Bertaut-Formalismus, bei dem aus Konvergenzgründen die Berechnung teils im realen, teils im reziproken Raum durchgeführt wird. Wie Ashcroft und Mermin^[3] höchst deutlich zeigten, ist die langsame Konvergenz nicht eine mathematische Schwäche, sondern sie spiegelt die physikalische Tatsache wider, daß Coulomb-Wechselwirkungen über so große Entfernung wirken, daß die Gesamtenergie einer Struktur aus geladenen Teilchen entscheidend von der Konfiguration einer winzig kleinen Anzahl von Teilchen auf der Oberfläche abhängen kann. Mit modernen Computern kann man heute die Energie kleiner Atomcluster, die sogar realen Materialien entsprechen können, genau berechnen.

Wir haben nun mit einem Mikro-Computer (Commodore Amiga 1000) einige dieser Äquipotentialflächen dargestellt und dazu einen anderen, allerdings verwandten, weniger exakten Algorithmus verwendet, der aber eine gute Näherung ist. (Früher haben wir eine „Finite-Element-Methode“ zur Erzeugung von Minimalflächen benutzt^[4]. Liden und Hyde^[5] haben kürzlich einen weiteren Algorithmus angegeben, der über die Projektion der Normalenvektoren einer Minimalfläche auf die Einheitskugel zur Gauß-Darstellung der Fläche gelangt.)

Ursere Methode folgt aus der Standarddarstellung von Fermi-Flächen kubischer Metalle, die gemäß (a)–(c) definiert sind (Kittel^[6]; \mathbf{k} = reziproker Gittervektor, \mathbf{a} = realer Gittervektor) und sich als Fourier-Summe der Koeffizienten (d)–(f) ergeben.

$$\text{kubisch primitiv: } \text{const} = \cos(\mathbf{k}_x \cdot \mathbf{a}) + \cos(\mathbf{k}_y \cdot \mathbf{a}) + \cos(\mathbf{k}_z \cdot \mathbf{a}) \quad (\text{a})$$

$$\text{kubisch raumzentriert: } \text{const} = \cos(\mathbf{k}_x \cdot \mathbf{a}) \times \cos(\mathbf{k}_y \cdot \mathbf{a}) \times \cos(\mathbf{k}_z \cdot \mathbf{a}) \quad (\text{b})$$

$$\text{kubisch flächenzentriert: } \text{const} = \cos(0.5\mathbf{k}_x \cdot \mathbf{a}) \times \cos(0.5\mathbf{k}_y \cdot \mathbf{a}) + \cos(0.5\mathbf{k}_z \cdot \mathbf{a}) \times \cos(0.5\mathbf{k}_x \cdot \mathbf{a}) + \cos(0.5\mathbf{k}_y \cdot \mathbf{a}) \times \cos(0.5\mathbf{k}_z \cdot \mathbf{a}) \quad (\text{c})$$

$$\text{kubisch primitiv: } 100, 010, 001 \quad (\text{d})$$

$$\text{kubisch raumzentriert: } 1\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1} \quad (\text{e})$$

$$\text{kubisch flächenzentriert: } 011, 0\bar{1}\bar{1}, 101, 10\bar{1}, \bar{1}\bar{1}0, \bar{1}\bar{1}0 \quad (\text{f})$$

Berechnet man Strukturfaktoren für eine CsCl-Struktur mit einer Ladung von +1 auf 000 und von -1 auf 1/2 1/2 1/2, so erhält man als erste Faktoren $F(000)=0$, $F(100)=2$, $F(200)=0$ und allgemein:

$$F(hkl) = 1 - \cos(2\pi(h+k+l)/2)$$

Von den N Reflexen mit $N=h^2+k^2+l^2 \leq 3$ sind also nur die mit $hkl=100, 010$ und 001 ungleich Null; sie sind identisch mit denen für die kubisch primitive Fermi-Fläche [siehe (d)].

Für die NaCl-Struktur mit einer positiven Ladung auf 000 und einer negativen auf 1/2 0 0 erhält man analog, daß

von den ersten erwarteten Termen 111, 200, 220, 311 und 222 (wobei man berücksichtigt, daß das reziproke Gitter einer realen kubisch flächenzentrierten Anordnung kubisch raumzentriert ist) nur 111 und 311 ungleich Null sind. Das heißt, von allen Reflexen mit $N \leq 11$ sind nur die mit $hkl=111, 1\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ungleich Null, wie im Fall der Fermi-Fläche einer kubisch raumzentrierten Struktur [siehe (e), dort aber 111, nicht 111].

Die kubisch raumzentrierte Struktur mit einer Ladung von +2 auf 000 und 1/2 1/2 1/2, von achtmal +1 auf 1/4 1/4 1/4 und von sechsmal -2 auf 1/2 0 0 weist (nach dem Vorschlag von von Schnerring und Nesper) die folgenden Strukturfaktoren auf (das reziproke Gitter ist kubisch flächenzentriert): $F(110)=8$, $F(200)=-8$, $F(211)=8$, $F(220)=0$.

Transformiert man nur die Reflexe vom Typ 110 wie bei der Berechnung der Fermi-Fläche für ein kubisch flächenzentriertes Metall (dessen reziprokes Gitter kubisch raumzentriert ist), so erhält man eine Fläche, die derjenigen mit acht Tunneln nach von Schnerring und Nesper sehr ähnlich ist (*Schoens I-WP-Fläche*).

Die kubisch primitive Fläche [vgl. Gl. (a)] erfüllt die Laplace-Gleichung, wenn die Konstante gleich Null ist, wie aus ihrer zweiten Ableitung zu entnehmen ist. Die erhaltene Kurve ist demnach eine Lösung der Laplace-Gleichung und damit eine Nullpotentialfläche.

Wir benutzen für die Berechnung der Elektronendichte eine normale Fourier-Synthese, verwenden aber nur die ersten Fourier-Koeffizienten und stellen nur Nullpotentialflächen dar (natürlich können auch andere Äquipotentialflächen gezeichnet werden). Es sei hier hervorgehoben, daß bei der Elektronenstreuung im Elektronenmikroskop und bei der Strukturanalyse durch Elektronenbeugung das Potential eingeht. Die resultierende Abbildung ist deshalb durch das Potential gegeben und nicht durch die Elektronendichte wie im Falle der Röntgenstrukturanalyse. Wollte man Strukturfaktoren für diesen Zweck aus einer Verteilung von Elektronen und Positronen berechnen, so würde man einen Formfaktor mit geringem Potentialabfall (wie $1/r$) verwenden. Die Transformierte im reziproken Raum würde dann sogar schneller abfallen als der Gauß-Faktor in der Ewald-Bertaut-Formel.

Bezogen auf die Nullpotentialfläche ist dies so, als würden viel mehr Koeffizienten benutzt werden, denn die Aufteilung des Raumes in zwei Teile (positiv und negativ) durch eine einzige sinuidale Welle führt zu einer quadratischen Welle, die ansonsten durch Summation einer unendlichen Serie harmonischer Funktionen erzeugt werden müßte.

Die Äquipotentialflächen für Kristallstrukturen können nun unter Zuhilfenahme der Tabelle der Ladungspositionen, die von Schnerring und Nesper zusammengestellt haben, erhalten werden. Zunächst berechnet man hierzu Strukturfaktoren ($F(000)$ ist immer gleich Null, da die Anzahl negativer und positiver Ladungen gleich groß ist). Dann wird die Fourier-Synthese mit den ersten ein bis zwei Sorten von Koeffizienten berechnet, und schließlich wird die Nullpotentialfläche gezeichnet. In einfachen Fällen haben wir die Flächenkontur direkt erhalten, indem wir diejenigen x -Werte jedes (y, z)-Paars, bei denen das Potential Null ist, ermittelten. In ganz einfachen Fällen kann eine algebraische Lösung für die Nullstellen der Funktion von x angegeben werden, ansonsten aber müssen sie numerisch bestimmt werden. Die Berechnung braucht nur die asymmetrische Einheit zu erfassen, die durch die Raumgruppensymmetrie vervielfältigt wird. Ein befriedigenderes Raster erhält man jedoch, wenn für die gesamte Elementarzelle gerechnet wird.

* Prof. A. L. Mackay
Department of Crystallography
Birkbeck College (University of London)
Maus Street, GB-London WC1E 7HX (England)

Die Darstellung der Neovius-Fläche zum Beispiel, die einer Ladungsverteilung durch Überlagerung der NaCl- und der CsCl-Struktur im Verhältnis 1:4 entspricht, gelang durch Verwendung der Koeffizienten 110 und 111 (Abb. 1). Auch die Äquipotentialflächen um Proteinmoleküle oder in anderen ionischen Strukturen erhält man in analoger Weise.

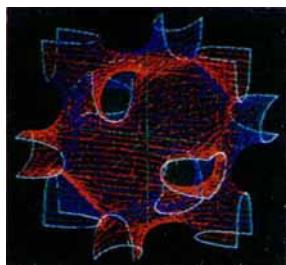


Abb. 1. Die kubische Elementarzelle einer Nullpotentialfläche der Neovius-Fläche [1].

Die Untersuchung von Äquipotentialflächen, die nach von Schnering und Nesper ebenso wie nach Hyde und Andersson^[7] von großer Bedeutung für das Verständnis chemischer Eigenschaften sind, kann also auch mit vergleichsweise kleinen Mikro-Computern gelingen.

Eingegangen am 25. Januar 1988 [Z 2587]

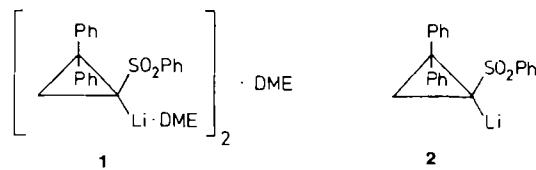
- [1] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1059.
- [2] M. J. E. Sternberg, F. R. F. Hayes, A. J. Russell, P. G. Thomas, A. R. Fersht, *Nature (London)* 330 (1987) 86.
- [3] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid State Physics*, Holt-Saunders, Philadelphia 1976, S. 403 404.
- [4] A. L. Mackay, *Physica B* 131 (1985) 300.
- [5] S. Liden, S. T. Hyde, *J. Phys. (Les Ulis Fr.)* 48 (1987) 1585.
- [6] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 6. Aufl., Wiley, New York 1976, S. 231.
- [7] S. T. Hyde, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* 170 (1985) 225.

Röntgenstrukturuntersuchung von 2,2-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropyllithium-Dimethoxyethan(2/3): ein Sulfonyl-„Carbanion“ mit tetraedrisch konfiguriertem α -C-Atom**

Von Werner Hollstein, Klaus Harms, Michael Marsch und Gernot Boche*

Muß das anionische C-Atom in α -Sulfonyl-„Carbanionen“ planar konfiguriert sein, oder ist auch eine tetraedrische Konfiguration für die Stabilisierung durch eine RSO_2 -Gruppe geeignet? Diese Frage läßt sich mit den bislang bekannten Röntgenstrukturuntersuchungen von α -Sulfonyl-„Carbanionen“ nicht beantworten: Die Umgebung des α -C-Atoms ist in diesen Beispielen entweder planar^[1a] oder weicht nicht entscheidend von der Planarität ab^[1b,c,2]. Zieht man zur Beantwortung der Frage den „Cyclopropyleffekt“^[3] hinzu, kommt man sogar zu widersprüchlichen Aussagen. Während Zimmerman et al.^[4] wie auch Cram et al.^[5] bei Cyclopropyl- und Isopropylsulfonylverbindungen etwa dieselben Gleichgewichtsaciditäten

fanden und DeBoer et al.^[6] sowie Kirmse et al.^[7] über höhere kinetische Aciditäten bei Cyclopropylsulfonylverbindungen berichteten, sind bei Bordwell et al.^[8] die Isopropylverbindungen acider. Bordwell schloß daraus auf eine zur „Anion“-Stabilisierung notwendige Überlappung des Kohlenstoff-p-Orbitals mit einem Schwefel-d-Orbital; demnach sollten α -Sulfonyl-„Carbanionen“ planar wie Enolat- und Nitronat-Ionen sein^[8b]. Nach ^{13}C -NMR-Untersuchungen von Marquet et al.^[9] weist das α -C-Atom in $t\text{BuSO}_2\text{CH}_2\text{Li}$ dagegen eine Hybridisierung „zwischen sp^2 und sp^3 “ auf. Schließlich ergaben ausführliche Berechnungen von Streitwieser et al.^[10] zur Stabilisierung einer negativen Ladung durch eine RSO_2 -Gruppe, daß eine $\text{p}_\pi\text{-d}_\pi$ -Wechselwirkung nicht von Bedeutung ist. So beträgt der Energieunterschied ($3\text{-}21\text{G}(*+)\rightleftharpoons$) zwischen planarem $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2^\ominus$ und einem solchen, bei dem die H-Atome an C_α um 20° abgebogen sind, lediglich $+0.57 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Röntgenstrukturuntersuchung des als 2,2-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropyllithium-Dimethoxyethan(2/3) **1** auskristallisierenden (1-Phenylsulfonyl)-2,2-diphenylcy-



clopropyllithiums **2**, über die wir im folgenden berichten, bestätigt diejenigen Befunde, nach denen α -Sulfonyl-„Carbanionen“ auch dann stabilisiert sind, wenn das α -C-Atom tetraedrische Konfiguration aufweist^[20].

1^[14] liegt im Kristall als Dimer vor (Abb. 1), in welchem die Li-Atome zunächst an die O-Atome der Sulfonylgruppen und an diejenigen von zwei der drei Dimethoxyethan-

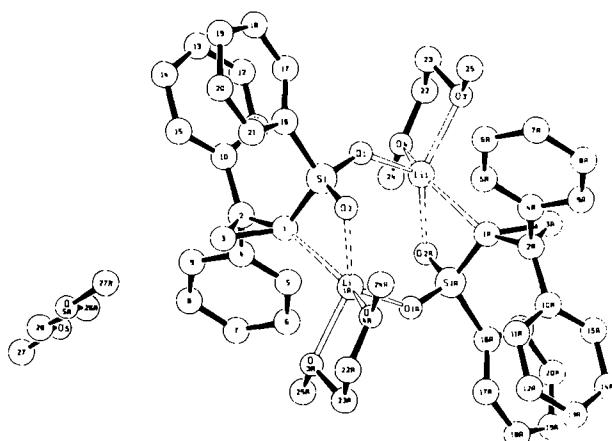


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall [1]. Sowohl das „Dimer“ als auch das mit auskristallisierende Dimethoxyethanmolekül haben ein kristallographisches Symmetriezentrum. Symmetriegerade Atome sind mit „A“ gekennzeichnet. Kristallstrukturdaten von **1**: Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 1014.7(3)$, $b = 1069.3(2)$, $c = 1191.9(3)$ pm, $\alpha = 86.94(2)$, $\beta = 88.69(2)$, $\gamma = 85.89(2)^\circ$, $Z = 2$ (bezogen auf das Monomer). Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Enraf Nonius), CuK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, 4059 gemessene Reflexe im Bereich Θ 2 bis 50° , 180 K. Lösung mit direkten Methoden [12], Verfeinerung [13] bis $R = 0.049$ für 1923 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome außer denen am Dreiring „reitend“ mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor. Wichtige Bindungslängen [pm]: C1-C2 152.6(9); C2-C3 154.3(10); C1-C3 152.5(10); C1-S1 167.6(7); S1-O1 148.0(5); S1-O2 147.1(4); C1-Li1A 244.0(14); S1-C16 175.8(8). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52892, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. W. Hollstein,
Dr. K. Harms, M. Marsch
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.