

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Röntgenstrukturanalyse

An dieser Stelle soll nur ein kurzer Überblick über die Röntgenstrukturlösung gegeben werden. Eine ausführliche Beschreibung befindet sich in zahlreichen Lehrbüchern[10][11]. Die klassische Röntgenstrukturanalyse basiert auf dem Beugungsphänomen am periodischen Kristallgitter durch Wechselwirkung eines Röntgenquants mit den Elektronen in der Atomhülle. Dabei hat die Wellenlänge der elektromagnetischen Röntgenstrahlung die gleiche Größenordnung wie die Gitterabstände im Kristall. Der Hauptanteil der Elektronendichte ist kugelsymmetrisch um die Kernorte der Atome konzentriert. Deshalb werden intra- und intermolekulare Bindungseffekte sowie freie Elektronenpaare zunächst nicht berücksichtigt und man kann in guter Näherung kugelsymmetrische atomare Elektronendichteverteilungen annehmen. Daraus resultieren durch Fouriertransformation ebenfalls kugelsymmetrische und damit einfach zu formulierende Formfaktoren, die in den Strukturfaktor eingehen.

Bei einem Experiment wird die Intensität $I(\vec{h})$ der Beugungsreflexe gemessen. Vereinfacht kann man sagen, dass die Intensität proportional zum Quadrat der Strukturamplitude ist.

$$I(\vec{h}) \sim F(\vec{h}) \cdot F^*(\vec{h}) = |F(\vec{h})|^2 \quad (2.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor ist das Produkt aus dem Skalierungsfaktor k und weiteren Korrekturparametern.

$$I(\vec{h}) = k \cdot LP \cdot A \cdot |F(\vec{h})|^2 \quad (2.2)$$

Bei den Korrekturparametern der Gleichung 2.2 handelt es sich zum einen um die Lorentz-Polarisationskorrektur (LP). Sie berücksichtigt die unterschiedliche Aufenthaltsdauer des Reflexes in der Beugungsposition. Zum anderen um den Absorptionskoeffizient (A), der die Schwächung des Röntgenstrahls durch die Absorption im Kristall beschreibt.

Ob eine Absorptionskorrektur erforderlich ist, hängt von der Größe des linearen Absorptionskoeffizienten μ ab. Dieser Wert gibt an, um welchen Faktor die Intensität des Röntgenstrahls geschwächt wird und hängt von der Ordnungszahl der absorbierenden

Atome, der verwendeten Wellenlänge der Röntgenstrahlen und der Kristallform ab. Bei einer konventionellen Strukturlösung wird in der Regel bei Werten $\mu < 20 \text{ cm}^{-1}$ auf eine Korrektur verzichtet.

Das Streuvermögen eines Atoms wird durch den atomaren Streufaktor bzw. Atomformfaktor f beschrieben. Dieser hängt von der Ladung und dem Beugungswinkel ab, da mit zunehmendem Beugungswinkel (2Θ) f kleiner wird. f ist für alle Atomsorten quantenchemisch in Abhängigkeit von $s = \sin\Theta/\lambda$ berechnet worden und über Tabellenwerke zugänglich. Berücksichtigt man noch die thermische Bewegung der Atome im Kristallgitter, so ist f zu ergänzen durch:

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.3)$$

Der Debye-Waller Faktor (B) berücksichtigt dabei die thermische Bewegung der Atome im Kristall. Er ist definiert durch:

$$B = 8\pi^2 U \quad (2.4)$$

U ist die mittlere quadratische Amplitude im Fall der isotropen Schwingung der Atome. Eine bessere Näherung ist die anisotrope Schwingung der Atome. Um sie zu beschreiben verwendet man den anisotropen Temperaturtensor bzw. Verschiebungstensor U_{ij} , der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Atoms innerhalb eines Ellipsoids beschreibt. Die Temperaturbewegung beeinflusst das Experiment in zweierlei Hinsicht:

1. Der exponentielle Temperaturterm wirkt sich dämpfend auf den Strukturfaktor aus. Besonders bei großen Beugungswinkeln sorgt er für eine verstärkte Abnahme der Intensität.
2. Durch die starke Temperaturbewegung sind die Atome im Kristall geringer fixiert. Die Folge ist eine ungenaue Bestimmung der Ortsparameter.

Zur Verringerung dieser Nachteile kann man die Beugungsexperimente bei tiefen Temperaturen durchführen. Ein weiterer Vorteil der Tieftemperaturmessung ist die Möglichkeit, Verbindungen zu untersuchen, die bei Raumtemperatur instabil sind oder die einen extrem niedrigen Schmelzpunkt haben und dadurch erst bei tiefen Temperaturen kristallisieren. Abbildung 2.1 zeigt zwei ORTEP-[27] Darstellungen des Morphinhydrats: einmal bei Raumtemperatur (links) und einmal bei 20 K (rechts). Die Ellipsoide bei der Tieftemperaturmessung sind wesentlich kleiner als die bei Raumtemperatur, was für eine genauere Bestimmung der Atomlagen spricht.

Der Strukturfaktor ($F(\vec{h})$) ist eine additive Funktion aller Streubeiträge, somit kann er auch geschrieben werden als:

$$F(\vec{h}) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{h}) \exp\left(-B \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right) \cdot \exp[2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)] \quad (2.5)$$

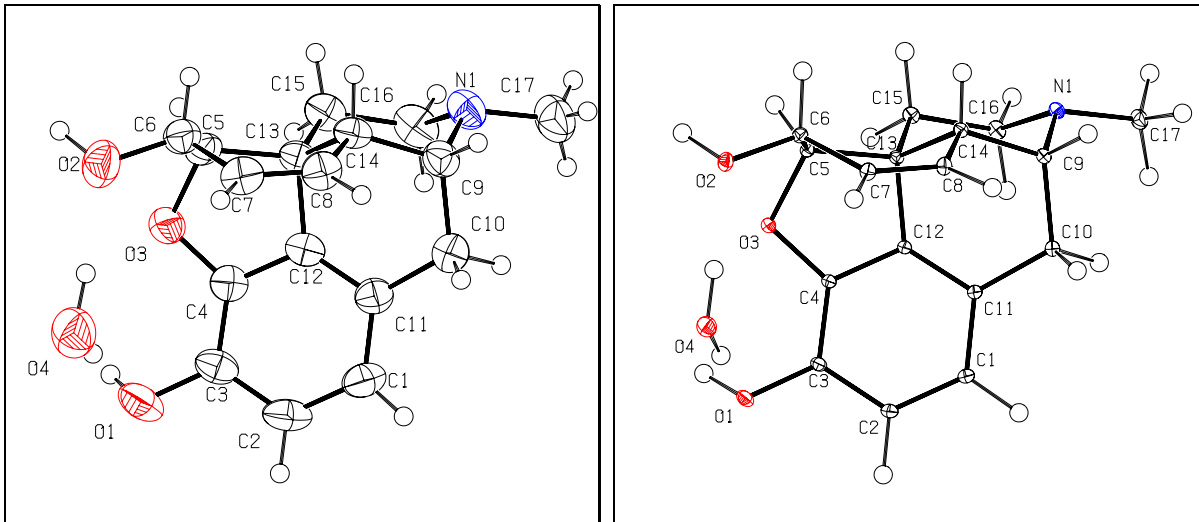


Abbildung 2.1: ORTEP[27]-Darstellung eines Morphinhydrat bei Raumtemperatur (links) und bei 20 K (rechts). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beträgt 50 %.

Er setzt sich aus einem Real- und Imaginärteil bzw. aus der Strukturamplitude und dem Phasenwinkel zusammen. Die Phaseninformation kann durch einfache Messung nicht direkt erhalten werden. Aus dem Strukturfaktor ist das Betragsquadrat des Strukturfaktors einfach zu berechnen, die inverse Operation war jedoch lange Zeit nicht möglich. Das Problem, aus den gemessenen Intensitäten auf die Phase des Strukturfaktors zu schließen, nennt man Phasenproblem, das spätestens seit der Einführung der sogenannten “Direkten Methoden“ in der Praxis der Röntgenstrukturanalyse *de facto* keine Rolle mehr spielt. Sind alle Strukturfaktoren mit ihren Phasen bekannt, kann mit Hilfe der Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion ρ zurückgerechnet werden. Die Gleichung für die Fourier-Summation lautet:

$$\rho(XYZ) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{\vec{h}} \cdot \exp[-2\pi i(hX + kY + lZ)] \quad (2.6)$$

Mit Gleichung 2.6 kann die Elektronendichte $\rho(XYZ)$ für jeden Punkt in der Elementarzelle berechnet werden. Die Maxima stellen dabei die Koordinaten der Atompositionen dar, da sich die größte Elektronendichte kugelsymmetrisch in der Umgebung der Atomkerne befindet. Bei der konventionellen Strukturlösung geht man von einer sphärischen Verteilung der Elektronendichte um den Atomkern aus. Nachdem bei der Strukturlösung ein vorläufiges Modell erhalten wurde, muss dieses nun verfeinert werden. Dazu werden für ein bestimmtes Strukturmodell $|F|$ -Werte berechnet und diese mit den beobachteten $|F_{obs}|$ -Werten verglichen. Die Summe der quadrierten Abweichungen der beobachteten ($|F_{obs}(\vec{h})|$) und berechneten Strukturamplituden ($|F_{calc}(\vec{h})|$) sei Q :

$$Q = \sum_N (|F_{obs}(\vec{h})| - |F_{calc}(\vec{h})|)^2 = \min \quad (2.7)$$

Während der Least-Squares-Verfeinerung werden die Atomparameter so optimiert, dass Q minimiert wird. Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Qualität des gefundenen Strukturmodells zu überprüfen. Die R – Werte (*residual values*) geben das Maß der Übereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem Strukturmodell an. Der konventionelle R -Wert ist gegeben durch:

$$R = \frac{\sum ||F_{obs}(\vec{h})| - |F_{calc}(\vec{h})||}{\sum |F_{obs}(\vec{h})|} \quad (2.8)$$

Er gibt die mittlere relative Abweichung der beobachteten und berechneten Strukturamplituden an. Bei der Einführung von Gewichtungsschemata erhält man den gewichteten R -Wert. Dabei wird jedem Reflex ein Gewicht w zugeordnet, was berücksichtigt, dass die $|F_{obs}(\vec{h})|$ Werte mit unterschiedlicher Präzision gemessen wurden. Eine weitere Möglichkeit die Qualität eines Datensatzes zu beurteilen, ist der Vergleich von mehrfach gemessenen Reflexen oder symmetrieäquivalenten Reflexen. Dazu betrachtet man den internen R -Wert R_{int} :

$$R_{int} = \frac{\sum ||F_{obs}^2(\vec{h})| - |\overline{F_{obs}^2}(\vec{h})||}{\sum |F_{obs}^2(\vec{h})|} \quad (2.9)$$

Eine weitere Größe zur Güteabschätzung ist der Gof (*Goodness of fit*). Er sollte bei einer richtig bestimmten Struktur einen Wert um eins annehmen:

$$Gof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2]}{(n - p)}} \quad (2.10)$$

mit n =Anzahl der Reflexe und p =Anzahl der Parameter.

Allerdings können die R -Werte nicht als alleiniges Kriterium für die Genauigkeit des Strukturmodells herangezogen werden, da sie von der Vollständigkeit des Datensatzes, der Auflösung und der Qualität des gemessenen Datensatzes abhängig sind. Daher kann man zusätzlich die Differenzdichte $\delta\rho(r)$ betrachten. Sie stellt den Vergleich zwischen der gemessenen und berechneten Elektronendichte dar:

$$\delta\rho(r) = \rho_{obs}(r) - \rho_{calc}(r) \quad (2.11)$$

Dabei wird die Elektronendichte des Strukturmodells theoretisch berechnet und von der experimentellen Elektronenverteilung abgezogen. Signifikante Restdichten deuten auf ein fehlerhaftes oder unzureichendes Strukturmodell hin.

2.2 Deformationselektronendichte

Bei der klassischen Strukturlösung werden die Atomformfaktoren für eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung berechnet, da die Atome näherungsweise als neutral und kugelförmig angesehen werden. Dieses Modell (*independent atom model, IAM*) beschreibt

die wahre Elektronenverteilung aber nur unzureichend. So geben die an einer Bindung beteiligten Atome einen Teil ihrer Elektronendichte in die Bindungsregion ab. Einige Atome haben weitere Vorzugsrichtungen, wie zum Beispiel die Regionen von nicht-bindenden Elektronenpaaren. Diese Elektronen stammen aus der Valenzschale des Atoms. Dadurch ist die atomare Elektronendichte nicht mehr kugelsymmetrisch, sondern leicht deformiert. Um die feinen Details der Valenzschalenelektronenverteilung genauer untersuchen zu können, wurde das Konzept der Deformationsdichte eingeführt. Dabei ist die Gesamtelektronendichte $\rho_{ges}(\vec{r})$ eines Moleküls durch die Deformationselektronendichte $\rho_{def}(\vec{r})$ und die verbleibende sphärische Rumpfelektronendichte des sogenannten Promoleküls $\rho_{pro}(\vec{r})$ aller Atome gegeben. Damit ist die Deformationselektronendichte $\rho_{def}(\vec{r})$ die Differenz der Gesamtelektronendichte und der Elektronendichte des Promoleküls:

$$\rho_{def}(\vec{r}) = \rho_{ges}(\vec{r}) - \rho_{pro}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Die Elektronendichte ist am Ort des Atomkerns so hoch, dass die Veränderung der Elektronendichte durch eine chemische Bindung relativ klein ist. Um ein zuverlässiges Ergebnis zu erhalten, müssen ρ_{ges} und ρ_{pro} sehr genau bestimmt werden.

Die thermische Bewegung der Atome führt zu einer „Verschmierung“ der atomaren Elektronendichte, die in die Bindungsregionen hineinreicht. Daher kommt es zu einer Überlagerung von thermischen und Bindungseffekten. Um diese Fehler möglichst gering zu halten, werden die Röntgenexperimente bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die Elektronendichte des Promoleküls ist experimentell schwer zugänglich. Man erhält sie durch Messung bei hohen Beugungswinkeln, da die Streuung dort von den kernnahen Elektronen bestimmt wird, während die Reflexe bei niedrigen Beugungswinkeln von den Valenzelektronen beeinflusst sind. Man unterteilt daher den Datensatz in einen „*high order*“- und einen „*low order*“- Bereich.

2.3 Multipolmodell

Da die Bindungen nach der chemischen Bindungstheorie gerichtet sind, erscheint die Verwendung eines asphärischen Atommodells zur Beschreibung der Ladungsdichte sinnvoll. Die in dieser Arbeit verwendete Methode nach Hansen und Coppens [12] basiert auf der Multipolexpansion der Elektronendichte. Dabei wird die asphärische Elektronendichte eines Atoms in drei Komponenten unterteilt.

$$\rho_{atom}(\vec{r}) = \rho_{Kern}(\vec{r}) + P_{Valenz} \kappa^3 \rho_{Valenz}(\kappa\vec{r}) + \rho_{def}(\kappa'\vec{r}) \quad (2.13)$$

Das sphärische Modell bleibt sowohl für den kernnahen Anteil der Elektronendichte ρ_{Kern} als auch für den zweiten Term, einem Teil der Valenzelektronendichte ρ_{Valenz} , erhalten. Die asphärische Deformation wird durch den dritten Summanden ρ_{def} beschrieben. Für ρ_{def} gilt:

$$\rho_{def}(\kappa'\vec{r}) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa'\vec{r}) \cdot \sum_{m=-l}^l P_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.14)$$

Jeder aus einem Radial- und Winkelanteil bestehende Term in Gleichung (2.14) wird Multipol genannt. Sie geben dem Formalismus ihren Namen. Durch diese Parameter wird die Beschreibung der Elektronendichte in Größe und Form beeinflusst. Die Multipole werden folgendermaßen bezeichnet:

$l = 0$	Monopol
$l = 1$	Dipol
$l = 2$	Quadropol
$l = 3$	Oktopol
$l = 4$	Hexadekapol

Bei P_{Valenz} und P_{lm} handelt es sich um Populationsparameter. Die Veränderung der atomaren Elektronenpopulationen hat Auswirkungen auf die Elektron-Elektron-Abstoßung und somit auch auf die radiale Abhängigkeit der Ladungsdichte um ein Atom. Daher führt man die radialen Expansionsparameter κ und κ' ein, die die Expansion ($\kappa < 1$) beziehungsweise die Kontraktion ($\kappa > 1$) der Valenzschale beschreiben. Die Winkelfunktionen Y_{lm} beschreiben durch die Kombination der Kugelflächenfunktionen die deformierte, elektronische Struktur der Atome. Die Radialfunktion R_l ist eine Slaterfunktion der Form:

$$R_l(\vec{r}) = \frac{\zeta^{n_l+3}}{(n_l + 2)!} r^{n_l} e^{-\zeta_l r}, \quad (2.15)$$

n_l kann dabei jede natürliche Zahl darstellen. Zu dem konventionell verfeinerten Strukturmodell kommen nun die Multipolparameter κ , κ' , P_{lm} und P_{Valenz} hinzu, die in der Verfeinerung angepasst werden. Dies führt zu einer enormen Erhöhung der zu verfeinerten Parameter. Durch Anwendung von Symmetrie in lokalen Koordinatensystemen und Einführung bestimmter Bedingungen (*constraints*) kann die Zahl der verwendeten Parameter verringert werden. Das ist manchmal nötig, damit das Verhältnis von gemessenen Reflexen zu Parametern zumindest den Wert 10 übersteigt. Dieser Wert ist notwendig, um zu gewährleisten, dass das *least squares*-Verfahren im absoluten Minimum endet. Damit ein derartiges Verhältnis erreicht werden kann, müssen im Vergleich zu einer konventionellen Strukturlösung wesentlich mehr Reflexe gemessen werden. Die entsprechenden Rechnungen wurden mit dem Programmpaket XD von T. Koritsánsky et al. [13] durchgeführt.

2.4 Experimentelle Voraussetzungen

Die Voraussetzungen für eine experimentelle Ladungsdichteuntersuchung sind im Vergleich zur klassischen Strukturlösung wesentlich anspruchsvoller. Man benötigt einen genauen, hochaufgelösten und vollständigen Datensatz, der bei möglichst tiefen Temperaturen gemessen wird [14][15]. Ein Datensatz, der mindestens bis zu einer Auflösung von $\sin\Theta/\lambda > 1 \text{ \AA}^{-1}$ oder $d = 0,5 \text{ \AA}$ gemessen wird, erlaubt zum einen eine genaue Bestimmung der Kernpositionen, zum anderen erhält man ausreichend viele Reflexe, die

durch die zusätzlichen Multipolparameter benötigt werden. Abgesehen von den 9 Parametern (3 Ortsparameter und 6 Temperaturparameter), die bei der konventionellen Strukturlösung verfeinert werden, kommen bei dem Multipolmodell noch 26 Multipolparameter und bis zu 5 κ Parameter pro Atom hinzu, die in der Verfeinerung berücksichtigt werden. Damit ein Verhältnis von Reflex zu Parameter > 10 gegeben ist, müssen deutlich mehr Reflexe gemessen werden. Um bei so hohen Beugungswinkeln messen zu können, benötigt man einen Einkristall von entsprechender Qualität. Ideal für Messungen mit einem Kollimator mit 0.5 mm Durchmesser, wie er in dieser Arbeit jeweils verwendet wird, ist ein Kristall mit den Abmessungen $0,4 \cdot 0,4 \cdot 0,4$ mm, da der Kristall im Röntgenstahl gebadet werden soll, jedoch noch ausreichend Streukraft besitzen sollte, wobei die Streukraft proportional zum Volumen ist. Desweiteren sollte die Messung nach einer geeigneten Messstrategie erfolgen, die den reziproken Raum vollständig abdeckt. Da die Berechnung der Strukturfaktoren auf einer Fouriersummation beruht, können fehlende Bereiche zu Artefakten in der Elektronendichte führen. Ziel ist es daher, eine Vollständigkeit zwischen 90-100 % zu erreichen. Weiterhin erlaubt die Verwendung von Flächendetektoren die mehrfache Messung einzelner Reflexe ohne besonderen Zeitverlust. Dies ist insofern von Bedeutung, da bei der Datenreduktion eine Mittelung der Daten erfolgt, um eventuell ungenau gemessene Reflexe zu korrigieren. Wie bereits erwähnt, befinden sich die Atome im Kristall nicht in ihrer Ruhelage, sondern schwingen um diese, so dass eine „Verschmierung“ der Elektronendichte durch diese Bewegung erfolgt. Durch Erniedrigung der Temperatur lässt sich diese Schwingung reduzieren, und eine bessere Trennung von thermischen und elektronischen Effekten wird ermöglicht. Die hier in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden bei 100 K mit einer Stickstoffkaltgasstromkühlung oder bei 20 K mit einem geschlossenen He-Kryostaten durchgeführt.

2.5 Experimenteller Aufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente erfolgten an drei unterschiedlichen Diffraktometern. Das Diffraktometer (AED 5) der Arbeitsgruppe Luger in Berlin besteht aus einem Huber 4-Kreis-Diffraktometer mit einem Bruker APEX-CCD Flächendetektor, einem geschlossenen Helium-Kryostat und einer konventionellen Mo-Röntgenröhre. Desweiteren wurde an den Synchrotron-Messplätzen D3 und F1 am HASYLAB/DESY in Hamburg gemessen. Der Messplatz D3 besteht ebenfalls aus einem Huber 4-Kreis-Diffraktometer mit einem MAR 165 CCD-Flächendetektor und einer N₂-Kaltgasstrom-Kühlung, während der Messplatz F1 ein κ -Diffraktometer der Firma Huber enthält und, wie der Messplatz D3, mit einem MAR 165 CCD-Flächendetektor und einer N₂-Gasstromkühlung der Firma Oxford Cryosystem ausgerüstet ist. Die wesentlichen Merkmale der Messplätze sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Vorteil der Synchrotronstrahlung gegenüber konventionellen Röntgenröhren ist das kontinuierliche Spektrum bei hoher Intensität, das vom infraroten über das sichtbare Licht bis hin zur Röntgenstrahlung reicht. Durch die hohe Intensität können auch schwach streuende Verbindungen oder auch kleinere Kristalle untersucht werden. Durch die Verwendung von intensiver, kurzwelliger Strahlung können Absorptionseffekte verringert werden. Auf der

anderen Seite muss man berücksichtigen, dass der technische Aufwand zur Erzeugung der Strahlung sehr hoch ist und dadurch eine gewisse Störanfälligkeit gegeben ist. Die Messzeit an diesen Strahlenquellen ist stark begrenzt. Die Einführung von Flächendetektoren sorgte für eine drastische Reduzierung der Messzeit, da sie die gleichzeitige Messung von mehreren Reflexen ermöglichten. So wurde die Messzeit im Vergleich zu den Einzelzählrohren von mehreren Wochen auf Tage verringert. Darüber hinaus erlaubt die Integrationssoftware für die Mar-CCD Detektoren eine Scanbreite von bis zu 3° , was zu einer weiteren Verkürzung der Messzeit auf ca. 24 Stunden führt. Um eine möglichst gute Trennung der thermischen und elektronischen Effekte zu erreichen, wurden die Messung bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Bei den Messungen am Synchrotron erfolgte die Kühlung auf 100 K mit Hilfe einer N_2 -Gasstromkühlung. In Berlin wurde ein geschlossener He-Kryostat verwendet, der eine Messtemperatur von 20 K ermöglichte. Der Vorteil des geschlossenen Kryostaten im Vergleich zu der ebenfalls möglichen offenen Heliumkaltgaskühlung sind die geringen Betriebskosten, da das Helium in einem geschlossenen Kreislauf zirkuliert. Durch die Entwicklung von Vakuuszylindern aus Kapton [16] konnte die Streustahlung im Vergleich zum früher verwendeten Be-Zylinder drastisch reduziert werden, so dass diese Kühlung mit einem Flächendetektor kombiniert werden konnte. Desweiteren erlaubt der Kaptonzylinder eine optische Zentrierung des Kristalls.

	AED 5	HASYLAB F1	HASYLAB D3
Strahlung	MoK $_{\alpha}$	Synchrotron	Synchrotron
Geometrie	4-Kreis-Eulerwiege	κ -Geometrie	4-Kreis-Eulerwiege
Detektor	Apex-CCD	Mar-CCD	Mar-CCD
Kühlung	He-Displex	N_2	N_2

Tabelle 2.1: Die wesentlichen Merkmale der benutzten Diffraktometer

2.6 Quantenchemische Rechnung

Zum Vergleich mit experimentellen Ladungsdichten wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Zur ausführliche Beschreibungen über theoretische Rechnungen sei unter anderem auf folgende Quellen verwiesen [17] [18].

Grundlage der theoretischen Rechnungen ist das Lösen der zeitunabhängigen stationären Schrödinger-Gleichung.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.16)$$

Dabei beinhaltet der zur Gesamtenergie gehörende Hamiltonoperator H den kinetischen Anteil und die potentielle Energie des Systems. Die Anwendung des Energieoperators auf die Eigenfunktion Ψ (Wellenfunktion) liefert den Energie-Eigenwert E . Die Wellenfunktion beschreibt den Zustand eines quantenchemischen Systems vollständig,

wobei sie im Gegensatz zur Elektronendichte keine Observable ist. Das Quadrat der Wellenfunktion kann allerdings nach Born als Wahrscheinlichkeit angesehen werden, ein Elektron im Raum anzutreffen. Diese Aufenthaltswahrscheinlichkeit entspricht der Ladungsdichte ρ .

$$\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2 = \Psi(\vec{r})\Psi(\vec{r})^* \quad (2.17)$$

Die Schrödinger-Gleichung ist jedoch nur für Einelektronensysteme exakt lösbar. Daher mussten für die Wellenfunktionen größerer Systeme eine Reihe von Näherungen eingeführt werden. Ein weit verbreitetes Näherungsverfahren geht auf Hartree und Fock zurück. Dabei wird die Wellenfunktion als ein antisymmetrisches Produkt von Einelektronenfunktionen in Form einer Slater-Determinante beschrieben.

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_z(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_z(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdots & \chi_z(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.18)$$

Diese Schreibweise berücksichtigt auch das Pauli-Verbot. Im Rahmen dieser Näherung bewegt sich ein Elektron im gemittelten Feld aller übrigen Elektronen, d.h. durch die Elektronkorrelation bewirkte Effekte werden vernachlässigt.

Eine andere Methode ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Sie beruht ebenfalls auf dem Hartree-Fock-Formalismus (HF), allerdings erfolgt die Bestimmung des quantenchemischen Grundzustandes mit Hilfe der Elektronendichte und nicht der Wellenfunktion. Grundlage der Dichtefunktionaltheorie sind die Hohenberg-Kohn-Theoreme, die besagen, dass die Grundzustandselektronendichte alle Informationen über das System enthält, und das Variationsprinzip anwendbar ist. Der Vorteil gegenüber Hartree-Fock-Rechnungen besteht in der Verwendung von Funktionalen, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen. Abhängig von den unterschiedlichen Ansätzen, die Korrelation und das Dichtefunktional zu beschreiben, unterscheidet man die unterschiedlichen Methoden für DFT-Rechnungen. Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Methode ist das B3LYP Verfahren unter Verwendung des Programms GUSSIAN98 [19].