

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Sätze von relativistischen energiekonsistenten Pseudopotentialen für die superschweren Elemente mit Kernladungszahlen von 111 bis 120 justiert. Der erste Satz von Pseudopotentialen, welcher nur für die Elemente 111 bis 118 erstellt wurde, wurde an Multi-Konfigurations-Dirac-Hartree-Fock Rechnungen justiert. Die Referenzrechnungen wurden mit dem Dirac-Coulomb-Hamiltonoperator und der frequenzunabhängigen Breit-Wechselwirkung durchgeführt. Die Rechnungen für die Referenzwerte der Justierung des zweiten Satzes an Pseudopotentialen beinhalteten die frequenzabhängige Breit-Wechselwirkung und zusätzlich quantenelektrodynamische Effekte niedrigster Ordnung, sprich Vakuum-Polarisation und die Selbstenergie des Elektrons. Der Rumpf der Pseudopotentiale enthält 92 Elektronen, was einer $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}5f^{14}$ Elektronenkonfiguration entspricht. Die Pseudopotentialparameter wurden in zweikomponentigen Multi-Konfigurations-Hartree-Fock Rechnungen im intermediären Kopplungsschema an Valenz-Gesamtenergien von 131 bis 797 relativistischen Zuständen optimiert. Diese entsprechen 31 bis 62 nichtrelativistischen Konfigurationen, welche auch anionische und hochionisierte Zustände enthielten. Eine Genauigkeit des Fits von deutlich unter 0.02 eV konnte erreicht werden. Desweiteren wurden ein- und zweikomponentige Basissätze und dazugehörige Kontraktionen von double-zeta bis quadruple-zeta Qualität optimiert. Relativistische, hochkorrelierte atomare coupled cluster Rechnungen im Fock-Space-Formalismus ergaben mittlere Fehler von unter 80 cm^{-1} für Anregungsenergien, Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten. Die Genauigkeit der Pseudopotentiale für Molekülrechnungen wurde in Hartree-Fock-Rechnungen und anschließenden korrelierten Rechnungen von drei Sätzen von

Molekülen bestätigt. Die Ersparnis an Rechenzeit bei der Benutzung von Pseudopotentialen konnte zum Schluß veranschaulicht werden.

Abstract

In this thesis two sets of relativistic energy-consistent pseudopotentials for the superheavy elements with nuclear charges of 111 to 120 have been adjusted. The first set of pseudopotentials, which is only available for the elements 111 to 118, has been adjusted to multiconfigurational Dirac–Hartree–Fock calculations based on the Dirac–Coulomb Hamiltonian, including perturbative corrections for the frequency-independent Breit interaction. The reference data, to which the second set of pseudopotentials was adjusted, includes the frequency-dependent Breit interaction and, additionally, quantum electrodynamic effects of lowest-order, i.e. vacuum polarization and electron self-energy. The core includes 92 electrons for all adjusted pseudopotentials corresponding to a $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}5f^{14}$ configuration. The pseudopotential parameters were fitted in two-component multiconfigurational Hartree–Fock calculations in the intermediate coupling scheme to total valence energies of 131 to 797 J levels arising from 31 to 62 nonrelativistic configurations including also highly ionized and anionic states. A fitting accuracy clearly below 0.02 eV for the nonrelativistic configurations could be achieved. Furthermore, primitive one- and two-component basis sets as well as general contractions of those with double- to quadruple-zeta quality were obtained. The mean absolute errors of the pseudopotentials were tested for excitation energies, ionization potentials, and electron affinities to amount to at most 80 cm^{-1} in relativistic highly correlated atomic Fock space coupled cluster calculations. Additionally, the accuracy of molecular properties could be proven in one- and two-component Hartree–Fock and correlated calculations for three sets of molecules. Finally, the savings of computing time using the adjusted pseudopotentials could be demonstrated.