Pseudopotentiale für Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Mark Thomas Burkatzki

aus Köln

2008

Berichterstatter:	Prof. Dr. F. M. Dolg
	Prof. Dr. U. K. Deiters
Vorsitz der Prüfungskommission:	Prof. Dr. A. Klein

Tag der letzten mündlichen Prüfung: Mittwoch, der 16.4.2008.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **10**

2 Das elektronische Strukturproblem **12**

2.1 Einleitung 12

2.1.1 Die CI-Methode 13

2.1.2 Die Coupled-Cluster-Methode 14

2.2 Quanten-Monte-Carlo (QMC) 16

2.2.1 Variationelles Monte-Carlo (VMC) 16

2.2.2 Diffusions-Monte-Carlo (DMC) 21

2.3 Pseudopotentiale 25

2.3.1 Einleitung 25

2.3.2 Formkonsistente Pseudopotentiale 27

2.3.3 Energiekonsistente Pseudopotentiale 28

2.3.4 Funktionale Form der Pseudopotentiale 29

2.3.5 3d-Übergangsmetalle 33

2.3.6 Pseudopotentiale in QMC-Rechnungen 35

3 Rechenmethoden der relativistischen Quantenchemie **39**

3.1 Die Klein-Gordon-Gleichung 39

3.2 Die Dirac-Gleichung 41

3.3 Rechenmethoden 45

3.3.1 Direkte Störungstheorie 46

3.3.2 Foldy-Wouthuysen-Darstellung 48
3.3.3 Douglas-Kroll-Darstellung 50
3.3.4 Reguläre Entwicklungen 52

4 Pseudopotentiale für QMC-Rechnungen 54
4.1 Existierende Pseudopotentiale für QMC 54
4.1.1 Pseudopotentiale von Greef, Lester, Ovcharenko *et al.* . . 54
4.1.2 Pseudopotentiale von Trail und Needs 55
4.2 Einfluss des Potentials auf die Varianz 59
4.3 Vergleichstestrechnungen der Hauptgruppenelemente 61
4.3.1 Valenzbasissätze 62
4.3.2 Atomare Testrechnungen 63
4.3.3 Molekulare Testrechnungen 65
4.3.4 QMC-spezifische Testrechnungen 67
4.4 Vergleichstestrechnungen der 3d-Übergangsmetalle 70
4.4.1 Valenzbasissätze 70
4.4.2 Atomare Testrechnungen 71
4.4.3 Molekulare Testrechnungen 75
4.5 Zusammenfassung und Ausblick 76

A Pseudopotentialparameter und Basissätze 78

B Basissätze für die Potentiale von Trail und Needs 132

C Kurzzusammenfassung 146

D Abstract 147

Literaturverzeichnis 147

Erklärung gemäß §3 Abs. 10 der Promotionsordnung 154

Lebenslauf 156

Abbildungsverzeichnis

2.1 Der lokale Teil $V_{\mathrm{loc}}(r)$ des Pseudopotentials für verschiedene β. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.). 31

2.2 Die Auswirkung der Nebenbedingung $\gamma\delta+\zeta\eta>0$ auf das Pseudopotential. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.). 32

2.3 Vergleich einiger Pseudopotentiale für Silizium. **Oben links**: Das SBK-Siliziumpseudopotential [39] divergiert im nichtlokalen Teil wie $1/r^2$ für $r\to 0$ (repulsiv) und wie $-1/r$ im lokalen Teil (coulombartig, attraktiv). **Oben rechts**: Das Stuttgartpseudopotential [49] divergiert wie $-1/r$ und hat keinen nichtlokalen Teil. **Unten**: Das neue, nichtsinguläre Pseudopotential. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.). 34

2.4 Radiale Orbitale für das Titanatom in der [Ne] $3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$ Konfiguration. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.). . . . 35

4.1 Das Kohlenstoffpseudopotential von Trail und Needs [7, 8]. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.). 56

4.2 Pseudopotentiale für Wasserstoff mit $\alpha = 3,5,10$. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.). 61

4.3 Extrapolation zur Ermittlung der exakten *Fixed-Node*-DMC-Energie $E_{\mathrm{FN}}^{\mathrm{extr}}$ ohne Lokalitätsnäherung am Beispiel des Kohlenstoffpseudopotentials dieser Arbeit. E_{VMC} bezeichnet die VMC-Energie. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.). 68

4.4 Der Lokalisierungsfehler $E_{\mathrm{FN}}-E_{\mathrm{FN}}^{\mathrm{extr}}$ aufgetragen gegen die Qualität der Testwellenfunktion $E_{\mathrm{VMC}}-E_{\mathrm{FN}}$ für die Kohlenstoff- und Siliziumpotentiale von Trail und Needs (TN) und die Potentiale dieser Arbeit (DA). Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.). . 69

Tabellenverzeichnis

2.1 Die verwendeten Konfigurationen für die Justierung des Kohlenstoff-, Silizium- und Scandiumpseudopotentials. 29

4.1 Analytische Darstellung des Kohlenstoffpseudopotentials von Trail und Needs [7, 8]. Das Potential ist als Summe von Gaussfunktionen $c \cdot r^n \cdot \exp(-b \cdot r^2)$ dargestellt. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.). 58

4.2 Abhängigkeit der Varianz und der Fitgenauigkeit von den Korrekturtermen für die Singularität am Beispiel des Wasserstoffpseudopotentials. Die Summe der Fehlerquadrate $\sum(\Delta E)^2$ ist ein Maß für die Qualität der Pseudopotentialjustierung. Die Bedeutung von σ ist in Abschnitt 2.3.6 erläutert. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.). 60

4.3 Abhängigkeit der Varianz und der Fitgenauigkeit von den Korrekturtermen für die Singularität am Beispiel des Kohlenstoffpseudopotentials. Die Einträge für σ opt. sind für VMC-Rechnungen mit Jastrow-Faktor. Die übrigen Bezeichnungen sind wie in Abb. 4.2. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.). 60

4.4 Fehler der HF-Anregungsenergien, Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten für verschiedene Kohlenstoffpseudopotentiale. Die Fehler sind bezogen auf die entsprechende skalarrelativistische Allelektronen-HF-Rechnung. TN bezeichnet das Pseudopotential von Trail und Needs, GLO bezeichnet das Pseudopotential von Greef, Lester, Ovcharenko *et al.* m.a.A. ist die mittlere absolute Abweichung. Alle Werte sind in Elektronenvolt (eV). 63

4.5 Wie in Tabelle 4.4 nur für Silizium. Alle Werte sind in Elektronenvolt (eV). 64

4.6 Fehler der MP2/V5Z Bindungslängen, der MP2/V5Z Frequenzen und der CCSD(T)/V5Z Bindungsenergien der 26 Dimere für die Potentiale von Trail und Needs (TN) und dieser Arbeit. Die Fehler sind bezogen auf die Abweichung von der entsprechenden DKH-Allelektronenrechnung. 66

4.7 Relative Effizienz κ_{DA}/κ_{TN} der Potentiale dieser Arbeit (DA) und der Potentiale von Trail und Needs (TN). T_{CPU} ist die Rechenzeit einer VMC-Rechnung gleicher Länge relativ zu der Zeit, welche mit einem Potential dieser Arbeit benötigt wird. σ kennzeichnet die quadratisch gemittelten Fluktuationen in atomaren Einheiten (a.E.) und τ_{corr} ist die Autokorrelationszeit der lokalen Energie. . 70

4.8 Erstes (IP1), zweites (IP2) und drittes (IP3) Ionisierungspotential und die Anregungsenergie (EX) für Scandium (oben) und Titan (unten). Für Scandium entsprechen IP1, IP2, IP3 und EX Übergänge in die Zustände ^3D:[Ar]$4s^1 3d^1$, ^2D:[Ar]$4s^0 3d^1$, ^1S:[Ar]$4s^0 3d^0$ und ^3F:[Ar]$4s^1 3d^2$. Für Titan entsprechen IP1, IP2, IP3 und EX Übergänge in die Zustände ^4F:[Ar]$4s^1 3d^2$, ^3F:[Ar]$4s^0 3d^2$, ^2D:[Ar] $4s^0 3d^1$ und ^5F:[Ar]$4s^1 3d^3$. PP bezeichnet Pseudopotentialrechnungen und DKH bezeichnet eine Allelektronenrechnung. Alle CI- und CC-Resultate sind basissatzextrapoliert. Die Pseudopotentialrechnungen mit dem zusätzlichen Index (^{a}) sind mit der äußerst flexiblen, unkontrahierten Basis durchgeführt, während die übrigen Rechnungen mit kontrahierten Basissätzen gerechnet sind. Alle Werte sind in Elektronenvolt (eV)) 72

4.9 Einfluss des Rumpfpolarisationspotentials auf die Berechnung der Ionisationspotentiale und Anregungsenergien. Die Bezeichnungen sind wie in Tabelle 4.8 gewählt. Der zusätzliche Index (^{b}) kennzeichnet eine modifizierte, unkontrahierte Basis (siehe Text). Alle Werte sind in Elektronenvolt (eV)) 74

4.10 Vertikale Ionisierungspotentiale (IP1) und Bindungsenergien (D_e) der Moleküle ScO und TiO. Die D_e-Werte (^{a}) sind abgeleitet von D_0^0 mit $\Delta G(1/2)$ aus Ref. [112]. Alle Werte sind in Elektronenvolt (eV). 75

A.1 H 80

A.2 He 81

A.3 Li 82

A.4 Be 83
A.5 B 84
A.6 C 85
A.7 N 86
A.8 O 87
A.9 F 88
A.10 Ne 89
A.11 Na 90
A.12 Mg 91
A.13 Al 92
A.14 Si 93
A.15 P 94
A.16 S 95
A.17 Cl 96
A.18 Ar 97
A.19 K 98
A.20 Ca 99
A.21 Sc 100
A.22 Ti 101
A.23 V 102
A.24 Cr 103
A.25 Mn 104
A.26 Fe 105
A.27 Co 106
A.28 Ni 107
A.29 Cu 108
A.30 Zn 109
A.31 Ga 110
A.32 Ge 111
A.33 As 112

A.34 Se 113
A.35 Br 114
A.36 Kr 115
A.37 Rb 116
A.38 Sr 117
A.39 In 118
A.40 Sn 119
A.41 Sb 120
A.42 Te 121
A.43 I 122
A.44 Xe 123
A.45 Cs 124
A.46 Ba 125
A.47 Tl 126
A.48 Pb 127
A.49 Bi 128
A.50 Po 129
A.51 At 130
A.52 Rn 131

B.1 Li 133
B.2 Be 134
B.3 B 135
B.4 C 136
B.5 N 137
B.6 O 138
B.7 F 139
B.8 Na 140
B.9 Al 141
B.10 Si 142

B.11 P 143
B.12 S 144
B.13 Cl 145

Kapitel 1

Einleitung

Die Pseudopotentialmethode zählt zu den etablierten Werkzeugen der Quantenchemie [1]. Dabei werden die als chemisch inert betrachteten Rumpfelektronen durch ein drehimpulsabhängiges, effektives Potential, welches auf die Valenzelektronen wirkt, ersetzt. Dadurch verringert sich die effektive Kernladung und die Anzahl der explizit zu behandelnden Elektronen, was die Rechenzeit besonders für schwere Atome drastisch reduzieren kann. Pseudopotentiale werden in der Dichtefunktionaltheorie (DFT), der Hartree-Fock-Theorie (HF) und den verschiedenen Post-HF-Methoden routinemäßig angewendet (ebd.).
Die Pseudopotentialmethode hat sich auch im Kontext der sog. Quanten-Monte-Carlo-(QMC-)Verfahren etabliert [2]. Besonders das sog. Diffusions-Monte-Carlo (DMC) hat gezeigt, dass es einen signifikanten Teil der Elektronenkorrelation beschreiben kann und dabei vergleichsweise vorteilhaft mit N^4 skaliert, wobei N die Anzahl der Elektronen ist. Dafür skaliert das DMC unvorteilhaft mit der Kernladung Z [3, 4] und man findet eine Abhängigkeit gemäß $Z^{5.5-6.5}$, so dass die Pseudopotentialmethode die Berechnung besonders schwerer Elemente im DMC teilweise erst ermöglicht. Die Auswahl an Pseudopotentialen in der Literatur ist bereits sehr umfangreich. Allerdings sind die publizierten Potentiale nicht für den Einsatz in QMC-Rechnungen gedacht. Es zeigte sich beispielsweise, dass DFT-Pseudopotentiale deutlich unzuverlässigere Resultate in QMC-Rechnungen erzielen als HF-Pseudopotentiale [5]. Die publizierten HF-Pseudopotentiale sind ebenfalls nicht optimal für QMC-Anwendungen, da die meisten entweder wie $1/r$ oder wie $1/r^2$ am Kern divergieren. In konventionellen Quantenchemieprogrammen ist diese Singularität unproblematisch. Konventionell bedeutet hier, dass die Lösung in einem endlichen Basissatz entwickelt wird und bei der Berechnung der entsprechenden Matrixelemente über die Singularität hinweg integriert werden kann. Das QMC hingegen ist eine lokale Methode ohne Basissatzentwicklung und die Singu-

laritäten verursachen große Fluktuationen der berechneten Bestwerte der Energie. Die in dieser Arbeit vorgestellten Pseudopotentiale eliminieren die Coulombsingularität am Kern und sind somit besonders geeignet für QMC-Rechnungen.
Die Idee, nichtsinguläre HF-Pseudopotentiale für QMC-Rechnungen zu entwerfen, ist bereits von zwei Gruppen unabhängig verfolgt worden. Greef, Lester, Ovcharenko *et al.* publizierten nichtsinguläre HF-Pseudopotentiale für die Elemente Beryllium bis Neon und Aluminium bis Argon [5, 6]. Die Pseudopotentiale haben aber einige gravierende Nachteile, da sie nur einen sehr kleinen Teil des Periodensystems abdecken, keine relativistischen Effekte berücksichtigen, keinen p-Projektor für die Elemente der Siliziumreihe aufweisen und auch keine optimierten Basissätze existieren. Trail und Needs [7, 8] publizierten nichtdivergierende Dirac-Fock spinbahngemittelte Pseudopotentiale für sehr viele Elemente. Allerdings sind auch diese Potentiale ohne Basissätze publiziert und haben keinen d-Projektor für die Potentiale der Elemente schwerer als Zink, welche d-Elektronen ersetzen. Für die 3d-Übergangsmetalle wählen Trail und Needs den Argonrumpf. Die Wahl hat sich als ungünstig erwiesen und die Potentiale mit dem Argonrumpf sollten nach Möglichkeit gemieden werden [9, 10, 11] .
In dieser Arbeit werden relativistische Pseudopotentiale für die Hauptgruppenelemente und die 3d-Übergangselemente vorgeschlagen. Die Pseudopotentiale sind nichtsingulär und werden von optimierten Basissätzen ergänzt. Für die Elemente der 1. und 2. Reihe werden Valenz-n-Tupel-(VnZ-)Basissätze mit n=D,T,Q,5 bereitgestellt. Für die Elemente der 3., 4. und 5. Reihe der Hauptgruppen werden VDZ- und VTZ-Basissätze justiert. Für die 3d-Übergangsmetalle sind VTZ- und VQZ-Basissätze verfügbar.
Die Genauigkeit und Transferabilität der Potentiale werden durch entsprechende Vergleichstestrechnungen gezeigt und mit Resultaten der bereits publizierten QMC-Pseudopotentiale verglichen. Zusätzlich werden die QMC-spezifischen Sachverhalte des Lokalisierungsfehlers und der Effizienz untersucht und diskutiert. Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Zunächst wird in Kapitel 2 die QMC-Methode erläutert und es werden die speziellen Anforderungen an das Pseudopotential spezifiziert. Die Konstruktion der Potentiale wird vorgeschlagen und den alternativen Konstruktionen gegenübergestellt. In Kapitel 3 wird eine Auswahl relativistischer Rechenmethoden skizziert. In Kapitel 4 werden die Testergebnisse der Pseudopotentiale und Basissätze präsentiert. Das Kapitel endet mit einer Zusammenfassung und einer Einschätzung der Perspektiven dieser Methode. Die Parameter der Pseudopotentiale und Basissätze werden im Anhang der Arbeit zusammengefasst.

Kapitel 2

Das elektronische Strukturproblem

2.1 Einleitung

Der Hamiltonoperator für das sog. (nichtrelativistische) elektronische Strukturproblem mit N Elektronen und M Atomzentren der Kernladung Z_α lautet in atomaren Einheiten

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\Delta_i - \sum_{\alpha}^{M}\sum_{i}^{N}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j}^{N}\frac{1}{r_{ij}}. \tag{2.1}$$

Die Lösungen, d.h. die Wellenfunktion Ψ und der Energieeigenwert E für einen bestimmten Zustand der zeitunabhängigen elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{2.2}$$

sind bis auf Spezialfälle nicht in analytischer Form bekannt. Für die Beschreibung von Elektronen muss der Lösungsraum von Gl. 2.2 zusätzlich noch auf antisymmetrische Wellenfunktionen beschränkt sein. Theoretisch entspricht das einer Projektion, praktisch kann man das Problem lösen, indem die Wellenfunktion in einer Basis antisymmetrischer N-Teilchenfunktionen, z.B. Slaterdeterminanten Ψ_I, entwickelt wird:

$$\Psi = \sum_I c_I \Psi_I \tag{2.3}$$

mit

$$\Psi_I = \hat{A}\left[\psi_{i1(1)}, \psi_{i2(2)} \ldots \psi_{iN(N)}\right]. \tag{2.4}$$

Der Operator $\hat{A}$ ist der Antisymmetrisierungsoperator. Bilden die Einteilchenfunktionen ψ_i eine Basis des Einteilchen-Hilbertraumes, so bilden auch die Determinanten Ψ_I eine vollständige Basis des linearen Raumes der antisymmtrischen N-Teilchen Funktionen. Dieser Spezialfall entspricht einer sog. *Full-Configuration-Interaction*-Rechnung (FCI) im Limit einer vollständigen Einteilchenbasis und löst

die Gleichung 2.2. Dieser konzeptionell einfache Ansatz ist praktisch nicht durchführbar. Daher wurde ein breites Spektrum verschiedener Methoden entwickelt, um Gleichung 2.2 mit unterschiedlicher Genauigkeit und Geschwindigkeit näherungsweise zu lösen. Die Implementierung nahezu aller Methoden ist auf eine endliche Einteilchenbasis beschränkt.
Der einfachste Ansatz, welcher der fermionischen Permutationssymmetrie genügt, entsteht aus Gleichung 2.3, wenn man anstelle der Summation nur eine einzige Determinante ansetzt und fordert, dass der Energieerwartungswert (für den Grundzustand) extremal sei. Es stellt sich heraus, dass das sog. Hartree-Fock-Verfahren bereits circa 99% der exakten Energie beschreibt. Allerdings sind die totalen Energien und die für chemische Prozesse relevanten Energiedifferenzen um mehrere Größenordnungen voneinander verschieden, weshalb die HF-Resultate, insbesondere für quantitative Betrachtungen, in der Regel unbrauchbar sind. Die verbleibende Differenz zwischen der Hartree-Fock-Energie und dem exakten Energieeigenwert wird als Korrelationsenergie bezeichnet. Viele Verfahren verwenden das Hartree-Fock-Ergebnis als Ausgangspunkt (Referenz) für eine näherungsweise Berechnung der Korrelationsenergie.

2.1.1 Die CI-Methode

Eine Methode der näherungsweisen Korrelationsbehandlung ergibt sich durch "Abschneiden" der FCI-Entwicklung in Gleichung 2.3 und führt zur sog. *Truncated*-CI-Methode. Als Ausgangspunkt wählt man die HF-Wellenfunktion Ψ_0,

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{I=1} c_I \Psi_I \tag{2.5}$$

klassifiziert die Ψ_I entsprechend der Anzahl der durch virtuelle Orbitale ersetzten Spinorbitale relativ zu Ψ_0 und spricht von einfach, zweifach, dreifach usf. angeregten Determinanten. Einsetzen von Gl. 2.5 in Gl. 2.2 liefert mit der intermediären Normierung

$$E = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_{I=1} c_I \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_I \rangle \tag{2.6}$$

bzw.

$$\Delta E = E - E_{HF} = \sum_{I=1} c_I \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_I \rangle . \tag{2.7}$$

Für einfach angeregte Determinanten ist das Matrixelement $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_I \rangle = 0$ aufgrund des Brillouintheorems (*Closed-Shell*-Fall). Für dreifach angeregte Determinanten (und höhere Anregungen) verschwindet das Matrixelement ebenfalls aufgrund der Condon-Slater-Regeln. Folglich lässt sich die Korrelationsenergie durch die exakten CI-Entwicklungskoeffizienten c_{ij}^{uv} der zweifach angeregten Determinanten berechnen [12, 13, 14]:

$$\Delta E = \sum_{i<j}^{occ.} \sum_{u<v}^{virt.} c_{ij}^{uv} \langle ij | | uv \rangle . \tag{2.8}$$

Der Zusammenhang ist als Nesbets Theorem bekannt [12, 13, 14]. Allerdings braucht man zur Berechnung der c_{ij}^{uv} wiederum die FCI-Wellenfunktion. Das heißt, obwohl nur die zweifach angeregten Determinanten mit der HF-Wellenfunktion koppeln, können andere Anregungen indirekt mischen und die c_{ij}^{uv} beeinflussen. Die Theorie lässt allerdings die Vermutung zu, dass die Zweifachanregungen den größten Beitrag stellen und folglich die Mehrzahl der Determinanten u.U. vernachlässigt werden kann. Die Vermutung wird durch Rechnungen bestätigt und die sog. CISD-Methode, d.h. eine truncated CI-Implementierung mit Berücksichtigung aller Einfach- und Zweifachanregungen, ist ein Näherungsverfahren, welches bereits einen signifikanten Teil der exakten Korrelationsenergie beschreiben kann. Üblicherweise reduziert man die Dimension der sekulären Gleichung, wie sie bei der linearen Optimierung auftritt, indem man spin- und symmetrieadaptierte Konfigurationen statt einfacher Determinanten aufstellt. Diese Linearkombinationen aus Determinanten sind dann Eigenvektoren der Operatoren $\hat{S}_z$ und $\hat{S}^2$.
Das truncated CI-Verfahren hat den gravierenden Nachteil, dass es nicht größenkonsistent ist. Das bedeutet, dass die Gesamtenergie zweier nicht-wechselwirkender Systeme (z.B. zwei räumlich weit entfernte Moleküle) nicht gleich der Summe der Energien der Teilsysteme ist (sog. Größenkonsistenz unendlich separierter Systeme). Für den Fall nicht-wechselwirkender Systeme ist die Gesamtwellenfunktion gleich dem antisymmetrisierten Produkt der Subsystemwellenfunktionen. Im Falle des CISD hätte man an beiden Subsystemen Doppelanregungen und folglich in der Produktwellenfunktionen Vierfachanregungen, d.h. die Gesamtwellenfunktion ist keine CISD-Wellenfunktion mehr.

2.1.2 Die Coupled-Cluster-Methode

Der sog. Coupled-Cluster-Ansatz [15, 16, 17, 18] formuliert die CI-Theorie dergestalt, dass die Wellenfunktionen unabhängiger Teilsysteme multiplikativ separierbar werden. Der Formalismus versichert, dass automatisch alle Anregungen berücksichtigt werden, um Größenkonsistenz zu gewährleisten. Die Coupled-Cluster-Methode und deren Implementierung gilt als anspruchsvoll und umfangreich. Im Folgenden soll das Prinzip kurz erläutert werden.
Die Wellenfunktion zweier nicht-wechselwirkender Teilsysteme lasse sich darstellen als

$$\Psi^{(i)} = \Psi_0^{(i)} + q_i \Psi_1^{(i)} = (1 + \hat{X}_i)\Psi_0^{(i)}, \quad i = 1,2 \tag{2.9}$$

mit der intermediären Normierung und dem (einfachen) Anregungsoperator

$$\hat{X}_i = q_i \, |\Psi_1^{(i)}\rangle \, \langle \Psi_0^{(i)}| \, , \tag{2.10}$$

Die Wellenfunktion des Gesamtsystems lautet dann

$$\begin{aligned} \Psi = \Psi^{(1)}\Psi^{(2)} &= (1 + \hat{X}_1)\Psi_0^{(1)}(1 + \hat{X}_2)\Psi_0^{(2)} \\ &= (1 + \hat{X}_1)(1 + \hat{X}_2)\Psi_0 \quad \text{mit} \quad \Psi_0 = \Psi_0^{(1)}\Psi_0^{(2)} \end{aligned} \tag{2.11}$$

wegen

$$\hat{X}_1 \Psi_0^{(2)} = \Psi_0^{(2)} \hat{X}_1. \tag{2.12}$$

Mit Hilfe der Kommutatorbeziehung $\left[\hat{X}_1, \hat{X}_2\right] = 0$ und $\hat{X}_i \hat{X}_i = 0$ lässt sich Gl. 2.11 etwas umständlicher schreiben als

$$\Psi = \left(1 + \sum_{i=1}^{2} \hat{X}_i + \frac{1}{2!} \sum_{i=1}^{2} \hat{X}_i \sum_{j=1}^{2} \hat{X}_j\right) \Psi_0. \tag{2.13}$$

In Gl. 2.13 erkennt man den Anfang der Reihendarstellung der Exponentialfunktion wieder. Man kann folglich auch

$$\Psi = e^{\hat{X}} \Psi_0 \tag{2.14}$$

mit der Definition

$$\hat{X} = \sum_{i=1}^{2} \hat{X}_i \tag{2.15}$$

für Gl. 2.13 schreiben, da $\hat{X}^k = 0$ für $k > 2$ gilt. Die Reihenentwicklung endet also nach $\hat{X}^2$ und man erhält eine multiplikativ separable Wellenfunktion, wenn man den entsprechend definierten Anregungsoperator als Argument der Exponentialfunktion schreibt. Das Schema lässt sich auch auf mehrere Teilsysteme und Operatoren höherer Anregungen übertragen.
Der Coupled-Cluster-Ansatz wendet dieses Konzept auf die Berechnung der Korrelationsenergie an. Ψ_0 ist dann üblicherweise die HF-Referenz und man schreibt den Anregungsoperator $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + ...$ mit

$$\begin{aligned} \hat{T}_1 &= \sum_{i}^{occ.} \sum_{u}^{virt.} t_i^u \hat{T}_i^u \\ \hat{T}_2 &= \sum_{i<j}^{occ.} \sum_{u<v}^{virt.} t_{ij}^{uv} \hat{T}_{ij}^{uv} \quad \text{u.s.f.} \end{aligned} \tag{2.16}$$

Die Wellenfunktion wird dann gemäß

$$\Psi = \left(1 + \hat{T}_1 + \frac{1}{2!}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_2 + \ldots\right) \Psi_0 \tag{2.17}$$

entwickelt. Dabei garantiert der exponentielle Ansatz, dass auch eine nach $\hat{T}_N$ abgebrochene Entwicklung der Größenkonsistenz genügt, da für nicht wechselwirkende Systeme die Anregungsoperatoren additiv separierbar sind. Man kann ferner zeigen [12], dass sich die CI-Entwicklungskoeffizienten c_{ij}^{uv} wie folgt durch die sog. Clusteramplituden t ausdrücken lassen

$$c_{ij}^{uv} = t_i^u t_j^v - t_i^v t_j^u + t_{ij}^{uv} \tag{2.18}$$

und man erkennt, dass die CI-Koeffizienten auch Clusteramplituden niedriger Ordnung enthalten.

Das Coupled-Cluster-Verfahren ist im gegenwärtigen Vergleich ein sehr effektives ab-initio Verfahren und wird häufig im Rahmen dieser Arbeit angewendet. Im Gegensatz zu den Multikonfigurations-SCF-Verfahren (MCSCF-Verfahren) bedarf es kaum Interaktion mit dem Benutzer und es existieren z.T. stabile und effiziente Implementierungen [19, 20]. Im Limit einer vollständigen Einteilchenbasis und Einbeziehung aller Anregungen löst das Verfahren Gl. 2.2.

2.2 Quanten-Monte-Carlo (QMC)

Das Erforschen von Prozessen und Eigenschaften mit Hilfe von Pseudozufallszahlen und Computern ist zu einer stark diversifizierten Methode in den Natur-, Sozial- und Wirtschaftswissenschaften geworden [21]. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich die sog. Kontinuum-QMC-Methoden zur Berechnung der elektronischen Schrödingergleichung betrachtet.

2.2.1 Variationelles Monte-Carlo (VMC)

Beide Ansätze, d.h. das VMC und das Diffusions-Monte-Carlo basieren auf der sog. Potenzmethode zur Berechnung des betragsgrößten Eigenwertes einer Matrix [22]. Sei $|u\rangle$ ein Startvektor und M eine quadratische Matrix und das Skalarprodukt von $|u\rangle$ mit dem Eigenvektor des betragsgrößten Eigenwertes von M ungleich Null, so lautet die Iterationsvorschrift:

$$|u\rangle_{k+1} = \frac{M\,|u\rangle_k}{\|\,M\,|u\rangle_k\,\|}. \tag{2.19}$$

Eine Matrix heißt stochastisch, wenn alle $M_{ij} \geq 0$ und die Spalteneinträge auf eins summieren $\sum_i M_{ij} = 1$. Für stochastische Matrizen kann die Normierung in der Iterationsvorschrift Gl. 2.19 entfallen, denn der größte Eigenwert ist Eins. Insbesondere kann dann die Iteration als stochastischer Prozess innerhalb eines Zustandsraumes interpretiert werden [23]: Das System befinde sich bei Iteration n im Zustand j. Die Wahrscheinlichkeit, das System bei Iteration $n+1$ im Zustand i zu beobachten, ist dann M_{ij}. Prozesse, deren Zukunft nur von der Gegenwart abhängt, nennt man Markovprozesse. Im VMC konstruiert man eine Matrix M zu einem gegebenen $|u\rangle$ mit $M\,|u\rangle = |u\rangle$.
Der Energieerwartungswert führt auf die Berechnung des Integrals

$$E = \frac{\langle\Psi|\,\hat{H}\,|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}. \tag{2.20}$$

Für reelle Wellenfunktionen Ψ kann man den Ausdruck umformen

$$\begin{aligned} E =& \frac{\int \Psi^2 \frac{\hat{H}\Psi}{\Psi} d\tau}{\int \Psi^2 d\tau} \\ =& \int E_L\, p\, d\tau \end{aligned} \tag{2.21}$$

mit der lokalen Energie

$$E_L = \frac{\hat{H}\Psi}{\Psi} \tag{2.22}$$

und $p = \frac{\Psi^2}{\int \Psi^2 d\tau}$. Das auf diese Weise definierte p hat die Eigenschaften einer Wahrscheinlichkeitsdichte mit $p > 0$ und $\int p d\tau = 1$. Gleichung 2.21 ist eine mit p gewichtete Summation der E_L und entspricht einem Ensemblemittel. Gelänge es, Konfigurationen X_i (Walker, Quasiteilchen) der Verteilung p zu einem vorgegebenen Ψ zu erzeugen, so könnte das Ensemblemittel als endliches Zeitmittel genähert werden, d.h.

$$E \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{M} E_L(X_i). \tag{2.23}$$

Das ist die bereits erwähnte Anwendung der invertierten Potenzmethode [22]. Gesucht ist die stochastische Matrix M_{ij}, welche Zustände der bekannten Verteilung p erzeugt.
Zur Konstruktion der Übergangswahrscheinlichkeitsmatrix empfiehlt sich der Metropolisalgorithmus [24]. Sei M_{ji} die Übergangswahrscheinlichkeit für den Übergang der Quasiteilchen von i nach j. Man fordert die sog. detaillierte Balance

$$M_{ji} P_i = M_{ij} P_j \tag{2.24}$$

als hinreichende Bedingung für eine Gleichgewichtsverteilung. Die detaillierte Balance ist mehr als ein globaler Erhaltungssatz, denn sie garantiert ein Gleichgewicht unter individuellen Pärchen. Im Falle des speziellen Metropolisverfahrens wird die Übergangswahrscheinlichkeit von i nach j allein durch die Akzeptanzverteilung A_{ji} beschrieben. Im verallgemeinerten Verfahren wird die Übergangswahrscheinlichkeit von i nach j durch das Produkt einer Wahrscheinlichkeit T_{ji} für den Übergang $i \to j$ und der Akzeptanz A_{ji} formuliert. Man kann auch sagen, dass im Falle des speziellen Metropolisverfahrens für T_{ji} eine Gleichverteilung angenommen wird. Für das allgemeine Metropolisverfahren muss demnach gelten:

$$\frac{A_{ji}}{A_{ij}} = \frac{T_{ij}}{T_{ji}} \frac{P_j}{P_i}. \tag{2.25}$$

Man kann zeigen [25], dass für beliebige T unendlich viele A existieren, die der Gleichung genügen. Insbesondere erfüllen alle

$$A_{ji} = F\left(\frac{T_{ij}}{T_{ji}} \frac{P_j}{P_i} \right) \tag{2.26}$$

mit $x = F(x)/F(1/x)$ die Bedingung. Metropolis *et al.* [24] wählten

$$A_{ji} = \min\left\{ 1, \frac{T_{ij}}{T_{ji}} \frac{P_j}{P_i} \right\} \tag{2.27}$$

und $T_{ij} = T_{ji}$, d.h.

$$A_{ji} = \min\left\{ 1, \frac{P_j}{P_i} \right\} \tag{2.28}$$

wie im Falle des speziellen Metropolisalgorithmus. Die symmetrische Wahl von T_{ij} liefert bereits einen brauchbaren Algorithmus. Es existieren jedoch Vorschläge für T_{ij}, welche die Effizienz der Methode nochmal um eine Größenordnung verbessern können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das derzeit effizienteste (und komplizierteste) Samplingverfahren nach Umrigar [25] verwendet. Der Algorithmus optimiert die T_{ij} für eine schnellstmögliche zeitliche Entwicklung der Quasiteilchen bei minimaler serieller Korrelation der Messwerte. Dabei kommt eine bisher noch nicht in Betracht gezogene Größe, nämlich die Schrittweite, ins Spiel: Bei der Implementierung werden die möglichen j durch eine endliche Schrittweite auf eine Umgebung von i eingeschränkt. Für kleine Schrittweiten wird P_j/P_i größer werden und man erhält eine hohe Akzeptanz und somit eine zügige zeitliche Entwicklung des Systems. Zwar bleibt die Markoveigenschaft auch für kleine Schrittweiten erhalten, allerdings sind die Messwerte, welche im Raum abgetastet (gesamplelt) werden (vgl. Gl. 2.23), zunehmend sequenziell korreliert und keine statistisch unabhängigen Stichproben mehr. Als Konsequenz wird die Varianz des Bestwertes unterschätzt. Der erwähnte Algorithmus ist dahingehend optimiert, möglichst große Schrittweiten und gleichzeitig eine möglichst große Akzeptanz zu gewährleisten.
Ein besonderes Merkmal des VMC gegenüber den analytischen Wellenfunktionsmethoden (CI,CC) ist die Freiheit bezüglich der Wahl der Wellenfunktionen Ψ, denn für die Erzeugung der entsprechend verteilten Zufallszahlen mit Hilfe des Metropolisverfahrens braucht man weder Integrale über p noch die Umkehrfunktion von p. Im Falle der analytischen Wellenfunktionsmethoden setzt man die Wellenfunktion als Linearkombination von Millionen Determinanten (bzw. CSF's) an, die ihrerseits wiederum aus Linearkombinationen von Gaussfunktionen bestehen. Letztendlich ist das eine Entwicklung in Einteilchen-Spinorbitalen, d.h. die Entwicklung enthält keinerlei explizite Abhängigkeiten vom interelektronischen Abstand. Das Verhalten zweier sich nähernden Elektronen kann nur als ein kombinierter Effekt aller Terme (als Interferenz) beschrieben werden. Im VMC ist es hingegen möglich (und sogar nötig), den Abstand der Elektronen explizit in der Wellenfunktion zu berücksichtigen. Solche Faktoren sind zwingend notwendig, da der elektronische Hamiltonoperator (Gl. 2.1) singulär in Bezug auf den interelektronischen Abstand und den Kernabstand ist, d.h. $1/r_{ij} \to \infty$ für $r_{ij} = 0$ und $1/r_{i\alpha} \to \infty$ für $r_{i\alpha} = 0$. Folglich ist die lokale Energie (Gl. 2.22) an dieser Stelle nur definiert, wenn die Wellenfunktion den sog. Cusp-Bedingungen genügt [28, 29]. Die Wellenfunktionsansätze $\Psi(r_1,\ldots,r_N)$, für welche die VMC-Energieeigenwerte berechnet werden, sind Produkte einzelner oder mehrerer Determinanten D_k mit sog. Korrelationsfunktionen $J(r_1,\ldots,r_N)$.

$$\Psi(r_1,\ldots,r_N) = J(r_1,\ldots,r_N)\sum_k D_k^{\uparrow}(r_1,\ldots,r_{N\uparrow})D_k^{\downarrow}(r_{N\uparrow+1},\ldots,r_{N\downarrow}) \qquad (2.29)$$

Der Determinantenteil wird im Falle dieser Arbeit mit dem `GAMESS`-Programm [26] auf HF-Niveau berechnet und dann in das QMC-Programm `CHAMP` importiert [27]. Aus Gründen der Effizienz wird für den Wellenfunktionsansatz in Gl. 2.29 der an-

tisymmetrische N-Teilchen Determinantenteil D faktorisiert in je einen Alpha- und Betaspinteil. Da der Hamiltonoperator nicht vom Spin abhängt, bleiben die Erwartungswerte und die lokalen Energien von der Faktorisierung unberührt, obwohl die faktorisierte (Orts-)Wellenfunktion nicht mehr antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen ungleichen Spins ist [28, 29].
Die Korrelationsfunktionen sind, wie bereits erwähnt, besonders wichtig um die Singularitäten der lokalen Energie zu eliminieren. Mit Hilfe der sog. generalisierten Cuspbedingung [28, 29] findet man bei $r_{ij} = 0$ für parallele Spins

$$\frac{1}{J}\frac{J}{\partial r_{ij}}\bigg|_{r_{ij}=0} = \frac{1}{4} \tag{2.30}$$

und

$$\frac{1}{J}\frac{J}{\partial r_{ij}}\bigg|_{r_{ij}=0} = \frac{1}{2} \tag{2.31}$$

für antiparallele Spins. Die Fälle unterscheiden sich, da sich der Determinantenteil im Falle paralleler und antiparalleler Teilchenkoaleszenzen unterschiedlich verhält. Aufgrund dieser Nebenbedingungen ist die Korrelationsfunktion asymmetrisch bezüglich Vertauschungen von Teilchen unterschiedlichen Spins und kann dazu führen, dass die Wellenfunktion (Gl. 2.29) keine Eigenfunktion des Spinoperators $\hat{S}^2$ ist. Allerdings ist das Ausmaß der Spinkontamination sehr gering.[1]
Die entsprechende Bedingung am Kern, d.h. das Verhalten der Wellenfunktion für $r_{i\alpha} = 0$, ist von zentraler Bedeutung für die Arbeit und wird im Rahmen des DMC noch einmal erörtert. Sie lautet [28, 29]

$$\frac{1}{\Psi}\frac{\Psi}{\partial r_{i\alpha}}\bigg|_{r_{i\alpha}=0} = -Z \tag{2.32}$$

wobei Z die Kernladung ist. Wird, wie allgemein üblich, der Determinantenteil D aus Spinorbitalen mit Gaussfunktionen im Ortsteil formuliert, so folgt in jedem Fall $\partial D/r_{i\alpha} = 0$ bei $r_{i\alpha} = 0$, da die Gaussfunktion am Kern extremal ist. Folglich muss auch am Kern die Korrelationsfunktion die Singularität eliminieren:

$$\frac{1}{J}\frac{J}{\partial r_{i\alpha}}\bigg|_{r_{i\alpha}=0} = -Z. \tag{2.33}$$

Die Korrelationsfunktionen für diese Arbeit sind vom Typ der Jastrowfaktoren und haben die äußerst flexible Form [28]

$$J = J_{en}J_{ee}J_{een} = \exp(f_{en} + f_{ee} + f_{een}) \tag{2.34}$$

[1] $\Delta S^2 < 10^{-4}$ in atomaren Einheiten [29]

wobei

$$f_{en}(r_{i\alpha}) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{M}\left(\frac{a_1 r_{i\alpha}}{1+a_2 r_{i\alpha}} + \sum_{p=2}^{N_{ord}^{a}} a_{p+1} r_{i\alpha}^{p}\right)$$

$$f_{ee}(r_{ij}) = \sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\left(\frac{b_1 r_{ij}}{1+b_2 r_{ij}} + \sum_{p=2}^{N_{ord}^{b}} b_{p+1} r_{ij}^{p}\right)$$

$$f_{een}(r_{i\alpha}, r_{j\alpha}, r_{ij}) = \sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{p=2}^{N_{ord}^{c}}\sum_{k=p-1}^{0}\sum_{l=l_max}^{0} c_n r_{ij}^{k}(r_{i\alpha}^{l} + r_{j\alpha}^{l})(r_{i\alpha} r_{j\alpha})^{m} \qquad (2.35)$$

mit

$$m = \frac{p-k-l}{2} \quad m \text{ ganzzahlig}$$

$$l_{max} = \begin{cases} p-k, & \text{wenn } k \neq 0 \\ p-k-2 & \text{wenn } k = 0. \end{cases} \qquad (2.36)$$

Die übrigen Indizes haben die gleiche Bedeutung wie in Gl. 2.1. Die Größe b_1 ist spinabhängig ($1/2$ bzw. $1/4$), sodass die Elektron-Elektron-Cuspbedingung erfüllt wird. In dem Programm `CHAMP` sind Polynome bis $N_{ord}^{a,b,c} = 6$ möglich.
Traditionell verwendet man zum Justieren der Parameter die *Zerovariance*-Eigenschaft des VMC. Die besagt, dass die Varianz für die exakte Wellenfunktion Null sein muss, da die lokale Energie im ganzen Raum konstant ist. Zum Justieren der Parameter legt man eine kleine Zahl an Konfigurationen X_i (ca. 1000-2000) aus einer equillibrierten Rechnung zu Grunde und minimiert die Varianz mittels der Jastrowparameter. Ein Nachteil ist, dass der Anwender zuvor einen Erwartungswert für die Energie schätzen muss. Die Justierung der Jastrowparameter mit Hilfe des Variationsprinzips gestaltet sich wesentlich schwieriger, denn im VMC ist der Bestwert der Energie aufgrund des statistischen Fehlers nicht strikt beschränkt, wohingegen die Varianz beschränkt ist mit der *a priori* bekannten Grenze bei $\sigma^2 = 0$. Erst in jüngster Zeit ist es möglich geworden, Jastrowfaktoren, Orbital- und CI-Koeffizienten bezüglich der Energie zu optimieren [30]. Das `CHAMP` Programmpaket verfügt über diese Möglichkeit und die QMC-Wellenfunktionen dieser Arbeit sind mit dem neuen Algorithmus optimiert.
Die im VMC berechneten Energien hängen ausschließlich von der Wellenfunktion ab. Typischerweise liefert ein Ansatz mit einer Determinante und dem Jastrowfaktor (Gl. 2.35) bereits über 85% der Korrelationsenergie [22]. Möchte man über das Ergebnis hinaus, so geht das im VMC nur über die Konstruktion noch besserer Wellenfunktionen. So ist die nichtrelativistische Heliumgrundzustandsenergie auf 15 Nachkommastellen (in atomaren Einheiten) genau berechnet worden [31]. Diese Wellenfunktion enthält 476 Terme, u.a. hyperbolische Winkelfunktionen. Die Konstruktion dergestalt präziser Wellenfunktion ist sehr zeitaufwendig - bezogen auf die Anwenderzeit, weniger die CPU-Zeit. Man begnügt sich daher mit den einfach zu konstruierenden Wellenfunktionen und akzeptiert die limitierte Genauigkeit. Die Energieerwartungswerte des VMC werden auch nicht unmittelbar für die

Quantenchemie verwendet. Trotzdem ist das VMC von zentraler Bedeutung und Gegenstand aktueller Forschung [30], nämlich zur Konstruktion näherungsweiser Wellenfunktionen als Ausgangspunkt zum DMC.

2.2.2 Diffusions-Monte-Carlo (DMC)

Das DMC basiert ebenfalls auf einer stochastischen Implementierung der Potenziteration. Allerdings ist das DMC keine variationelle Suche sondern eine Methode zur Projektion einer näherungsweisen Lösung auf den exakten Eigenvektor des Hamiltonoperators für den Grundzustand. In Falle des VMC war der Eigenvektor, d.h. eine näherungsweise Lösung der Schrödingergleichung, bekannt und die Übergangsmatrix M unbekannt. Für das DMC ist es genau umgekehrt, also im eigentlich ursprünglichen Sinne der Potenziteration. Der Matrix M entspricht ein Operator $\hat{G}$, sodass

$$|u\rangle_{t+1} = \frac{1}{c_{t+1}} \hat{G} |u\rangle_t \tag{2.37}$$

für große t gilt. Der Zeitindex t soll wieder die Ausnutzung der Ensemble- und Zeitmittelidentiät suggerieren. Erst diese (nicht immer unkritische [32]) Voraussetzung erlaubt es, durch Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Quasiteilchen auf Erwartungswerte zu schließen. Für die stochastische Lösung wird der Operator $\hat{G}$ als Übergangsmatrix $G(i,j)$ aufgefasst und die hochdimensionalen Vektoren werden als Quasiteilchen X dargestellt. Der Operator $\hat{G}$ ist ein Faltungsintegral [31] und daher hat die explizite Propagationsvorschrift in Matrixschreibweise die etwas ungewöhnlich Form

$$u_{t+1}(X') = \sum_X G(X',X) u_t(X). \tag{2.38}$$

Das Matrixelement von G ist gegeben als

$$G_{X'X} = \langle X' | \exp\left(-t(\hat{H} - E_T)\right) |X\rangle . \tag{2.39}$$

Den Projektionscharakter von $\exp\left(-t(\hat{H} - E_T\right)$ kann man sich wie folgt klar machen: Sei $\{\phi_n\}$ eine vollständige Menge der Eigenvektoren des Hamiltonoperators mit den Eigenwerten $\{E_n\}$, so lässt sich ein beliebiger Zustand Ψ in der Basis der Eigenvektoren darstellen:

$$\Psi^{(t)} = \exp\left[-t(\hat{H} - E_T)\right]\Psi = \sum_n \phi_n \langle \Psi | \phi_n \rangle \exp\left[-t(E_n - E_T)\right] \tag{2.40}$$

wobei

$$\exp\left(-\hat{H}\right)\phi_n = \exp\left(-E_n\right)\phi_n \tag{2.41}$$

unter den oben genannten Voraussetzungen ausgenutzt wurde. Die Grenzwertbetrachtung von Gl. 2.40 für große t liefert

$$\lim_{t\to\infty} \Psi^{(t)} = \phi_0 \langle \Psi | \phi_0 \rangle \exp\left[-t(E_0 - E_T)\right] \tag{2.42}$$

d.h. die angeregten Zustände sind exponentiell gedämpft. Im Fall $E_T = E_0$ folgt

$$\lim_{t\to\infty} \Psi^{(t)} = \phi_0. \tag{2.43}$$

Einzige Voraussetzung ist ein nichtverschwindendes Skalarprodukt der Wellenfunktion Ψ mit dem Grundzustand ϕ_0. Nach diesem Prinzip berechnet man im DMC eine Verteilung p gemäß dem exakten Eigenvektor $\phi_0 = |u\rangle_{t=\infty}$. Allerdings ist noch unklar, wie der Energieeigenwert berechnet werden kann und wie eine Darstellung des Operators $e^{-t(\hat{H}-E_T)}$ aussehen könnte. Eine geschlossene Darstellung ist für Systeme mit Coulombwechselwirkung nur im Limes unendlich kleiner t bekannt [31]:

$$\lim_{t\to 0} \exp\left[-(T+V-E_T)\right] = \lim_{t\to 0} \exp\left[-(Tt)\right] \exp\left[-(V-E_T)t\right] = \lim_{t\to 0} G_{diff} G_B. \tag{2.44}$$

Für endlich kleine t ist die Faktorisierung lediglich eine Näherung, die sog. *Short-Time-Approximation*. Der Term G_{diff} beschreibt einen Prozess ohne Potential und kann als Diffusion gedeutet werden, wie z.B. die Brownsche Molekularbewegung. Solche Prozesse werden durch Gaussfunktionen beschrieben, welche mit der Zeit t immer diffuser werden. G_B beschreibt einen Prozess ohne kinetische Energie und kann als Wachstums- bzw. Zerfallsprozess gedeutet werden, z.B. unimolekulare Reaktionen oder atomarer Zerfall. Solche Prozesse wiederum werden durch gewöhnliche Exponentialfunktionen beschrieben. Man erhält für endlich kleine Zeitschritte δt [31]

$$G_{X'X} \approx N_{norm} \exp\left[-\frac{(X'-X)^2}{4\delta t}\right] \exp\left[-\delta t/2(U(X')+U(X)) - E_T\right] \tag{2.45}$$

und

$$\exp\left[-(\hat{H}-E_T)t\right] \approx G_{diff} G_B = \prod^{n} \exp\left[-(\hat{H}-E_T)\delta t\right]. \tag{2.46}$$

Man kann zeigen [22], dass $G_{X'X}$ aufgrund von G_B nicht stochastisch sein kann wegen $\sum_{X'} G_{X'X} \neq 1$ während G_{diff} alleine genommen stochastisch wäre. Die Beiträge von G_B lassen sich daher als eine Art Gewichtung interpretieren [22, 23, 31]. Zur Verdeutlichung möchte ich das Beispiel einer 2×2 Matrix diskutieren. Die symmetrische, nicht stochastische Matrix

$$G = \begin{pmatrix} 9 & 1 \\ 1 & 5 \end{pmatrix} \tag{2.47}$$

habe die Funktion eines Faktors von Gl. 2.46, d.h. von $\langle X'| \exp -(\hat{H}-E_T)\delta t\, |X\rangle$. Die Matrix lässt sich wie folgt faktorisieren [23]

$$G_{X'X} = G_{diff} G_B = \begin{pmatrix} \frac{9}{10} & \frac{1}{6} \\ \frac{1}{10} & \frac{5}{6} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 10 & 0 \\ 0 & 6 \end{pmatrix} = P_{X'X} \cdot g_{X'X} \tag{2.48}$$

in einen stochastischen Anteil $P_{X'X}$ und ein Gewicht $g_{X'X}$. Sei X_n eine Konfiguration im Zustandsraum zur Zeit $n\delta t$, dann folgt für Gl. 2.46

$$\exp -n\delta t(\hat{H}-E_T) = G_{diff}(X_n,X_{n-1})G_{diff}(X_{n-1},X_{n-2})\ldots \\ \ldots G_{diff}(X_1,X_0)\times\left\{\prod_{i=1}^{n} w(X_i)\right\} \quad (2.49)$$

und man definiert das kumulative Gewicht [31]

$$W(X_n)=\prod_{i=1}^{n} w(X_i). \quad (2.50)$$

Der Erwartungswert für die asymptotisch exakte Lösung ϕ_0 kann mit den Gewichten berechnet werden:

$$E=\frac{\int \Psi^2(X)W(X)E_L(X)dX}{\int \Psi^2 W(X)dx}=\lim_{M\to\infty}\frac{\sum_{i=1}^{M} E_L(X_i)W(X_i)}{\sum_{i=1}^{M} W(X_i)} \quad (2.51)$$

Dieser Algorithmus mit den Gewichtsfaktoren wird *Pure-Diffusion Monte Carlo* (PDMC) genannt und arbeitet im Ensemble fester Teilchenzahl. Der Algorithmus erzeugt, wie beim VMC, die asymptotische Verteilung $\tilde{\phi}^2$, wenn *Importance Sampling* (s.u.) verwendet wird wobei $\tilde{\phi}^2$ eine näherungsweise Lösung ist. Die Gewichte werden nur für die Berechnung der Erwartungswerte herangezogen. Alternativ kann man die Teilchenpopulation auch variabel lassen und die exakte Verteilung ϕ_0 generieren (ebd.).
Der beschriebene Algorithmus ist lediglich eine Minimalversion des im `CHAMP`-Programmes implementierten PDMC Verfahrens [33]. Eine gravierende Verbesserung kann durch das sog. *Importance Sampling* erreicht werden [23]. Ausgangspunkt ist die Faktorisierung von G in einen stochastischen Anteil P und einen Gewichtsfaktor g, wie in Gl. 2.46 und Gl. 2.48:

$$G_{X'X}=g_{X'X}P_{X'X}. \quad (2.52)$$

Sei $\tilde{\phi}_0$ eine Näherung der exakten Eigenfunktion ϕ_0. Man definiert eine transformierte Matrix $\tilde{G}$ mit

$$\tilde{G}_{X'X}=\frac{1}{\tilde{E}_0}\tilde{\phi}_0(X')G_{X'X}\frac{1}{\tilde{\phi}_0(X)} \quad (2.53)$$

Sei $\tilde{\phi}_0=\phi_0$, dann ist, weil G symmetrisch ist, der linke Eigenvektor gleich dem rechten Eigenvektor und folglich $\tilde{G}\propto G$. Die Idee dabei ist, ein $\tilde{G}$ zu erzeugen, welches "etwas stochastischer" ist. Als Beispiel nehme ich wieder die Matrix

$$G=\begin{pmatrix}9 & 1\\ 1 & 5\end{pmatrix} \quad (2.54)$$

mit dem betragsgrößten Eigenwert $7+\sqrt{5}$ und dem zugehörigen Eigenvektor $(1/\sqrt{5}-2\,1)$. Die Transformation mit dem exakten Eigenvektor

$$\tilde{G}=\frac{1}{7+\sqrt{5}}\begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{5}-2} & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}9 & 1\\ 1 & 5\end{pmatrix}\frac{1}{\begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{5}-2}\\ 1\end{pmatrix}} \quad (2.55)$$

liefert ein stochastisches $\tilde{G}$ mit Eigenwert 1. Für Transformationen mit näherungsweisen Eigenvektoren ist $\tilde{G}$ nicht stochastisch, aber die Fluktuationen der Gewichte, die ja gerade Ausdruck der nichtstochastischen Natur von G sind, kann drastisch durch näherungsweise stochastische $\tilde{G}$ reduziert werden. Im Endeffekt äußert sich das in einer ebenfalls drastisch reduzierten Varianz der Erwartungswerte. Man beachte, dass die Varianz quadratisch in die Effizienz einer stochastischen Methode eingeht.
Durch die Einführung des *Importance Sampling* wird das DMC wesentlich komplexer. Beispielsweise ändern sich auch die analytischen Ausdrücke für G_{diff} und G_B. Insbesondere tritt in G_B anstelle des Potentials (Gl. 2.45) die lokale Energie der näherungsweisen Lösung $\tilde{\phi}_0$:

$$\tilde{G}_B = \exp\left[-\delta t/2(E_L(X') + E_L(X)) - E_T\right]. \tag{2.56}$$

Das ist von großem Vorteil, denn wie bereits im Rahmen des VMC diskutiert wurde, ist das Coulombpotential in bestimmten Punkten singulär. Diese Singularitäten führen dazu, dass das DMC ohne *Importance Sampling* praktisch wertlos ist. Allerdings kann man durch Auswahl der Jastrowparameter die Funktion $\tilde{\phi}_0$ dergestalt präparieren, dass die Cuspbedingungen erfüllt sind und die lokale Energie immer endlich bleibt.
Der Elektron-Elektron-Cusp unterscheidet sich grundlegend vom Elektron-Kern-Cusp, obwohl beide Fälle durch die Coulombwechselwirkung beschrieben werden. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist repulsiv. Man kann also annehmen, dass für bessere Funktionen $\tilde{\phi}_0$ die Elektron-Elektron-Wechselwirkung auch besser beschrieben wird und das Betragsquadrat der Wellenfunktion für $r_{ij} \to 0$ klein sein wird. Das Potential am Kern ist jedoch attraktiv mit einer z.T. beträchtlichen Elektronendichte in der unmittelbaren Kernumgebung. Zwar kann der Jastrowfaktor die Singularität aufheben, dennoch kann die lokale Energie in der unmittelbaren Umgebung stark variieren. Da aber gerade in dieser Region viele Werte abgetastet werden, führt das zu großen Fluktuationen der Bestwerte (hohe Varianz) und macht die Verwendung sehr kleiner Zeitschritte nötig. Aus Gl. 2.46 wird klar, dass die Effizienz des DMC proportional zum Zeitschritt δt ist. Das Problem ist also, dass eine kleine, u.U. für die Chemie (im Gegensatz zu der Valenzschale) wenig relevante Region in Kernnähe den Zeitschritt bestimmt und somit die Effizienz negativ beeinflusst. Der Effekt wächst mit steigender Kernladung Z an. Tatsächlich findet man [3, 4] eine dramatische Zunahme der Rechenzeit um $Z^{5.5-6.5}$. Die in dieser Arbeit justierten Pseudopotentiale verringern den effektiven Wert von Z und verbessern außerdem das Verhalten der lokalen Energie in Kernnähe, da sie keine coulombartige Divergenz mehr aufweisen.
Schließlich ist es das *Importance Sampling*, welches eine näherungsweise Behandlung von Fermionen erlaubt. Im QMC wird die Wellenfunktion dargestellt als eine Wahrscheinlichkeitsdichte der Quasiteilchen. Aber die Wellenfunktion ist sowohl positiv als auch negativ. Das übliche Vorgehen ist daher die sog. *Fixed-Node*-Nähe-

rung. Dabei übernimmt man die Knoten der Funktion $\tilde{\phi}_0$ und hält diese fest[2]. Das bedeutet, dass alle diejenigen Übergänge der Quasiteilchen, für welche $\tilde{\phi}_0$ ihr Vorzeichen wechselt, verworfen werden. Dadurch ist die asymptotische Verteilung des PDMC wieder $\tilde{\phi}_0^2$ [31]. Die innerhalb der *Fixed-Node*-Näherung ermittelte Energie ist eine obere Grenze für die exakte Energie. Man beachte, dass der Jastrowfaktor sich praktisch symmetrisch bezüglich der Teilchenvertauschung verhält [29], d.h. die Knoten werden ausschließlich von dem Determinantenteil bestimmt. Der Fehler aufgrund der *Fixed-Node*-Näherung lässt sich durch Verbessern der $\tilde{\phi}_0$ systematisch reduzieren.
Die Probleme, welche bei der Beschreibung von Fermionen auftreten, sind als Preis für eine Methode zu betrachten, welche ohne Basissatz arbeitet. Denn abgesehen von der *Fixed-Node*-Näherung ist die Funktion $\tilde{\phi}_0$ nur aus praktischen Erwägungen von Bedeutung. Das *Importance Sampling* verändert die im Limit beliebiger Rechenzeit ermittelten Energieeigenwerte nicht und das DMC mit *Importance Sampling* löst ebenfalls exakt im Rahmen der *Fixed-Node*- und *Short-Time*-Näherungen. Die Wellenfunktion wird also nicht in einer endlichen Basis von Ein- und Vielteilchenfunktionen dargestellt. Ohne das Einteilchenbild gibt es aber auch keine Orbitale und keine Quantenzahlen mehr. Folglich ist es unmöglich, im QMC einen nicht-lokalen Operator, wie den Austauschoperator, zu behandeln. Das QMC bezieht ausschließlich lokale Informationen und scheitert prinzipiell bei nicht-lokalen Operatoren. Die *Fixed-Node*-Näherung transformiert die Antisymmetrie näherungsweise in eine Randbedingung. Eine Randbedingung ist lokal, während Symmetrie immer entfernte Objekte zueinander in Beziehung setzt und somit nicht lokal sein kann [22]. Die in dieser Arbeit justierten Pseudopotentiale sind ebenfalls nicht-lokal. Es gilt also, den Fehler bei der Behandlung des nicht lokalen Pseudopotentials im QMC zu untersuchen.

2.3 Pseudopotentiale

2.3.1 Einleitung

Die Pseudopotentialmethode kann gleichermaßen im Zusammenhang des nichtrelativistischen Strukturproblems und im Zusammenhang der relativistischen Quantenchemie (Kapitel 3) behandelt werden. Da in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit auf die Verbindung des QMC mit der Pseudopotentialmethode gelegt wird, erscheint die Pseudopotentialmethode in Anschluss an die QMC-Methoden.
Die Einteilung der Atomstruktur in einen Rumpf- und einen Valenzraum ist ein erfolgreiches Konzept, beispielsweise zur Vereinfachung der Interpretation chemischen Verhaltens und der damit zusammenhängenden Organisation der chemischen Elemente im Periodensystem. Die Rumpfelektronen sind i.d.R. viel stärker gebunden, was sich beispielsweise in den Orbitalenergien wiederfindet. Auch die räum-

[2] Als Knoten von $\tilde{\phi}_0$ bezeichnet man den $3N-1$-dimensionalen Raum für welchen $\tilde{\phi}_0 = 0$ gilt, wenn N die Zahl der Elektronen ist.

liche Verteilung der Rumpfelektronen ist stärker in Kernnähe lokalisiert, während die Valenzelektronen lediglich ein abgeschirmtes Kernpotential erfahren. Die *Frozen-Core*-Näherung geht davon aus, dass sich die Verteilung der Rumpfelektronen bei einem (moderaten) Wechsel der chemischen Umgebung nicht signifikant ändert und daher als konstant betrachtet werden kann. Die Wellenfunktion wird als ein antisymmetrisches Produkt aus einer Rumpf- und einer Valenzwellenfunktion angesetzt

$$\Psi(1,2,\ldots,n) = \hat{A}\Phi_{core}(1,2,\ldots,n_c)\Phi_{val}(n_c+1,n_c+2,\ldots,n) \tag{2.57}$$

wobei $\hat{A}$ der Antisymmetrisierungsoperator ist [12]. Die Faktorisierung ist im Falle einer Hartree-Fock-Wellenfunktion grundsätzlich möglich. Falls Φ_{core} bekannt ist, kann man einen Valenzhamiltonoperator $\hat{H}_{val}$ für die n_v Valenzelektronen mit den Valenzenergieeigenwerten $E_{val} = E - E_{core}$ formulieren

$$\hat{H}_{val}\Phi_{val} = E_{val}\Phi_{val} \tag{2.58}$$

mit

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=1}^{n_v}\left(\hat{h}_i + \sum_{j\neq i}^{n_v}\frac{1}{r_{ij}}\right) + \hat{V}_{core}. \tag{2.59}$$

Der Operator $\hat{V}_{core}$ beschreibt die Rumpf-Valenz-Wechselwirkung. Aufgrund des Antisymmetrisierungsoperators in Gl. 2.57 ist $\hat{V}_{core}$ ein nicht-lokaler Operator, der auch den Austausch zwischen Rumpf- und Valenzelektronen beschreibt. Eigentlich müsste man für eine variationelle Lösung von Gl. 2.58 fordern, dass die Valenzwellenfunktion Φ_{val} orthogonal zum Raum der Rumpforbitale ist, da sonst ein variationeller Kollaps in den Zustand der Rumpforbitale stattfinden könnte. Phillips und Kleinman zeigten, dass die Nebenbedingung der Orthogonalität in einer Eigenwertgleichung durch die Addition eines nicht-lokalen Operators ersetzt werden kann, ohne die Valenzenergien zu verändern [34]. Verwendet man den exakten Operator $\hat{V}_{core}$, so spart man praktisch keine Rechenressourcen. Der Operator kann allerdings erfolgreich genähert werden durch relativ einfache, semi-lokale Ansätze $\hat{V}_{pp}$, welche die Abstoßung zwischen den Rumpf- und Valenzelektronen und die Orthogonalität näherungsweise beschreiben können. Bei den semi-lokalen Ansätzen ist das Potential lokal im Radialteil und nicht-lokal im Winkelteil:

$$\hat{V}_{\mathrm{pp}} = V_{\mathrm{loc}}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} V_l(r)\,\hat{P}_l\,, \tag{2.60}$$

wobei $\hat{P}_l$ der Projektionsoperator auf die Kugelflächenfunktionen ist:

$$\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^{l} |Y_{lm}\rangle\,\langle Y_{lm}|\,. \tag{2.61}$$

Aufgrund der Orthogonalitätserwägungen sollte l_{max} mindestens gleich der größten Drehimpulsquantenzahl sein, welche in der Orbitalbesetzung des Rumpfsystems zu

finden ist. Für die Justierung der Pseudopotentiale, d.h. der Parameter im lokalen Teil V_{loc} und der im nicht-lokalen Teil V_l gibt es zwei unterschiedliche Methoden, welche im folgenden erläutert werden sollen. Die meisten in der Literatur verfügbaren Pseudopotentiale sind formkonsistenter (*shape-consistent*) Natur während die Potentiale in dieser Arbeit energiekonsistent sind [36].
Der Vollständigkeit halber möchte ich das alternative Konzept der sog. Modellpotentiale zur Konstruktion eines Valenzhamiltonoperators zumindest kurz erläutern. Die Methode verwendet einen Operator zur Verschiebung der Energieniveaus (sog. *Level-Shift-Operator*)

$$\hat{U}_{\mathrm{MP}} = \sum_c |\Phi_c\rangle\, B_c\, \langle\Phi_c| + V_{MP} \tag{2.62}$$

wobei V_{MP} das Modellpotential ist. Die Verschiebung um den Betrag B_c betrifft alle Rumpforbitale Φ_c und platziert die Rumpforbitale energetisch über den Valenzorbitalen, welche dadurch ohne weitere Nebenbedingungen variationell stabil werden. Der zweite Term in Gl. 2.62 beschreibt die effektive Coulomb- und Austauschwechselwirkung des Rumpfes mit der Valenzregion

$$V_{MP} = -\frac{Z_{\mathrm{eff}}}{r} U(r). \tag{2.63}$$

Dadurch, dass die Valenzorbitale nicht modifiziert werden, bleibt auch die Anzahl der Nullstellen (Knoten) erhalten. Die Modellpotentiale sind daher in der Korrelationsbehandlung auf Grund der etwa gleichgroßen Basissätze nicht günstiger als vergleichbare Allelektronenrechnungen. Der Einsatz singulärer Modellpotentiale in QMC-Rechnungen ist in [37] diskutiert.

2.3.2 Formkonsistente Pseudopotentiale

Für die Konstruktion formkonsistenter Pseudopotentiale berechnet man zunächst die Valenzorbitale für den Grundzustand des betreffenden Atoms. Formkonsistente Pseudopotentiale wurden sowohl auf HF-Niveau [5, 6, 7, 8, 38, 39, 40] als auch im Rahmen der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie [41, 42, 43] (KS-DFT) generiert. Man wählt einen Rumpfradius r_c und konstruiert ein nullstellenfreies Pseudoorbital, welches für $r > r_c$ den gleichen Verlauf hat wie das Allelektronenvalenzorbital. Zusätzlich wurden unterschiedliche Nebenbedingungen wie Gleichheit der Steigung und Krümmung in r_c vorgeschlagen. Die sog. Normerhaltung (*Norm-Conservation*) fordert die Gleichheit der Norm von Pseudo- und Allelektronorbital und garantiert ein in erster Ordnung identisches Streuverhalten [41]. Ausgehend von dem Pseudoorbital erhält man das Pseudopotential entweder durch Inversion der HF- oder KS-DFT-Gleichungen [7, 35, 38, 41, 42, 43] oder durch einen direkten Fit eines analytischen Pseudopotentials an die Orbitalenergien und die Form der Pseudoorbitale [5, 39]. Im Fall der Inversionsprozedur entsteht das Pseudopotential zunächst auf einem numerischen Raster (*grid*). Für eine analytische Darstellung des Potentials in Gaussfunktionen ist noch ein weiterer, nichtlinearer Fit

notwendig. Dieser Fit ist als eine numerisch fragile Prozedur bekannt [35, 39] und generiert lange analytische Entwicklungen mit stark oszillierenden Koeffizienten. Umgekehrt ergibt das direkte Fitverfahren eine sehr kompakte analytische Darstellung des Pseudopotentials [5, 39].
Allgemein bestimmt immer nur der Grundzustand des Atoms das formkonsistente Pseudopotential. Die Transferabilität des Pseudopotentials kann teilweise durch die Nebenbedingungen, insbesondere die der Normerhaltung, erhöht werden.

2.3.3 Energiekonsistente Pseudopotentiale

Energiekonsistente Pseudopotentiale verfolgen eine andere Strategie, um Transferabilität zu gewährleisten. Man sucht ein Potential, welches die atomaren Allelektronenvalenzenergien für eine Anzahl elektronischer Konfigurationen bestmöglich reproduziert. Dazu startet man mit einem analytischen Ausdruck für das Potential und justiert die variationellen Parameter in einem direkten Fitverfahren an die Referenzenergien. Zunächst wird das allgemeine Vorgehen für die Hauptgruppenelemente besprochen. Anschließend werden spezielle Themen bzgl. der 3d-Übergangsmetalle erörtert.
Die atomaren Allelektronenrechnungen zur Konstruktion der energiekonsistenten Pseudopotentiale sind skalarrelativistisch, d.h. spinbahnwechselwirkungsfrei mit dem Wood-Boring-Hartree-Fock-Verfahren und dem LS-Kopplungsschema durchgeführt worden (siehe Kap. 3 und insbesondere Abschnitt 3.3.4). Für atomare Einelektronensysteme in S-Zuständen gleichen sich die Eigenwerte des Wood-Boring-Operators und des Dirac-Operators, während sich für andere Drehimpulse Näherungen der J-gemittelten Dirac-Hartree-Fock-Lösungen ergeben. Dadurch, dass die Potentialjustierung und die spätere Verwendung des Potentials in den üblichen Quantenchemieprogrammen dasselbe nichtrelativistische Kopplungsschema verwenden, ist bei diesem Vorgehen keine zusätzliche Mittelung über das Potential nötig. Der verwendete Operator ist auch noch für den Vielelektronenfall eine erfolgreiche Näherung im Vergleich zum Spin-Bahn-gemittelten Dirac-Hartree-Fock Verfahren. Die Abweichungen der berechneten Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentiale für Elemente wie Gold bewegen sich lediglich in der Größenordnung einiger hundertstel Elektronenvolt [44]. Alle atomaren Berechnungen, d.h. sowohl die Allelektronenreferenzdaten als auch die Pseudopotentialjustierung selbst, sind mit einem numerischen (finite Differenzen-) Verfahren durchgeführt, um eventuelle Fehler aufgrund eines endlichen Basissatzes auszuschließen.
Zunächst wird für das betreffende Atom eine Anzahl an elektronischen Konfigurationen ausgewählt und die LS-zustandsgemittelte skalarrelativistische HF-Energie berechnet. Die Auswahl der Konfigurationen umfasst energetisch niedrig liegende Einfach- und Zweifachanregungen der Valenzelektronen sowie das einfach und zweifach geladene Kation, sofern die Valenzschale genügend Elektronen bietet. Der Grundzustand des Anions wird ebenfalls berücksichtigt, sofern die Rechnung konvergiert. Die Konvergenz wird ab einschließlich der dritten Spalte (Borspalte) beobachtet. Die Valenzenergie ergibt sich durch Subtrahieren der Allelektronen-

Kohlenstoff Konfigurationen	Silizium Konfigurationen	Scandium Konfiguration
$2s^2\ 2p^2$	$3s^2\ 3p^2$	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$
$2s^1\ 2p^3$	$3s^1\ 3p^3$	$3s^2 3p^6$
$2s^2\ 2p^1$	$3s^2\ 3p^1$	$3s^2 3p^5$
$2s^1\ 2p^2$	$3s^1\ 3p^2$	$3s^2 3p^6 4s^1 3d^1$
$2s^2\ 2p^1\ 3d^1$	$3s^2\ 3p^1\ 3d^1$	$3s^2 3p^6 4s^0 3d^1$
$2s^2\ 3d^1$	$3s^2\ 3d^1$	$3s^2 3p^6 4s^0 3d^1 4f^1$
$2s^2\ 2p^1\ 3s^1$	$3s^1\ 3p^1\ 3s^1$	$3s^2 3p^6 4s^0 3d^1 5p^1$
$2s^1\ 2p^2\ 3d^1$	$3s^1\ 3p^2\ 3d^1$	$3s^2 3p^6 4s^0 3d^1 6s^1$
$2s^2\ 3d^2$	$3s^2\ 3d^2$	$3s^2 3p^6 4s^0 3d^2$
$2s^2\ 4d^1$	$3s^2\ 4d^1$	$3s^2 3p^6 4s^1 3d^2$
$2s^2\ 2p^1\ 4d^1$	$3s^2\ 3p^1\ 4d^1$	$3s^2 3p^6 4s^0 3d^3$
$2s^2\ 2p^3$	$3s^2\ 3p^3$	$3s^2 3p^6 4s^0 3d^0 4f^1$
$2s^2$	$3s^2$	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

Tabelle 2.1: Die verwendeten Konfigurationen für die Justierung des Kohlenstoff-, Silizium- und Scandiumpseudopotentials.

rumpfenergie von der jeweiligen Energie der ausgewählten Allelektronenkonfigurationen. Beispielsweise subtrahiert man im Fall des Siliziums die Si^{4+} Rumpfenergie von der Energie für den Grundzustand und die diversen angeregten Zustände, um schließlich die Valenzenergie für jede einzelne Konfiguration zu erhalten. Die Tabelle 2.1 zeigt exemplarisch alle verwendeten Konfigurationen für die Justierung von Kohlenstoff und Silizium. Alle zur Konstruktion der Pseudopotentiale verwendeten Konfigurationen sind außerdem im Anhang aufgelistet. Die Pseudopotentiale der Hauptgruppenelemente sind mit dem größtmöglichen Edelgasrumpf zzgl. einer besetzten d-Schale für die Elemente rechts der Übergangsmetalle konstruiert. Für die Elemente Tl, Pb, Bi, Po, At und Rn ist noch eine abgeschlossene f-Schale im Rumpf. Der Vollständigkeit halber ist auch ein lokales Potential für Wasserstoff und Helium vorhanden. Die Pseudopotentialparameter werden nun wie folgt justiert: Man wählt Startwerte für die variationellen Parameter des Pseudopotentials und löst die Valenz-HF-Gleichungen für das Pseudopotential. Dann optimiert man die Parameter dergestalt, dass das Potential die Valenzenergien der Allelektronenrechnung bestmöglich reproduziert. Man iteriert so lange, bis keine Verbesserung mehr zu erzielen ist. Auf diese Weise können sehr kompakte Darstellungen der Pseudopotentiale konstruiert werden.

2.3.4 Funktionale Form der Pseudopotentiale

Die Pseudopotentiale sind als eine Summe aus Gaussfunktionen multipliziert mit Potenzen des Kernabstandes parametrisiert. Diese Darstellung entspricht der Stan-

dardform, wie sie von praktisch allen Quantenchemieprogrammen akzeptiert wird. Das Pseudopotential soll, wie bereits in der Einleitung erwähnt, keine Singularitäten am Kern aufweisen, damit es insbesondere für QMC-Rechnungen geeignet ist. Für die lokale Komponente von Gl. 2.60 wird daher der folgende, einfache Ausdruck gewählt:

$$\begin{aligned} V_{\mathrm{loc}}(r) &= -\frac{Z_{\mathrm{eff}}}{r} + \frac{Z_{\mathrm{eff}}}{r}\exp\left(-\alpha r^2\right) \\ &+ Z_{\mathrm{eff}}\alpha r \exp\left(-\beta r^2\right) + \gamma \exp\left(-\delta r^2\right), \end{aligned} \tag{2.64}$$

wobei Z_{eff} die effektive Kernladung ist und α, β, γ und δ variationelle Parameter sind. Eine Maclaurinentwicklung der Exponentialfunktionen zeigt, dass die so gewählte lokale Komponente des Pseudopotentials endlich am Kern ist und sich für kleine r quadratisch verhält:

$$\begin{aligned} -\frac{Z_{\mathrm{eff}}}{r} + V_{\mathrm{loc}}(r) &\approx -\frac{Z_{\mathrm{eff}}}{r} + \frac{Z_{\mathrm{eff}}}{r}\cdot\left[1-\alpha r^2 + O(r^4)\right] \\ &+ Z_{\mathrm{eff}}\alpha\, r\cdot\left[1-\beta r^2 + O(r^4)\right] + \gamma\cdot\left[1-\delta r^2 + O(r^4)\right] \\ &\approx -\frac{Z_{\mathrm{eff}}}{r} + \frac{Z_{\mathrm{eff}}}{r} - Z_{\mathrm{eff}}\alpha\, r + Z_{\mathrm{eff}}\alpha\, r + \gamma - O(r^2). \end{aligned} \tag{2.65}$$

Das vollständige Pseudopotential für ein Element der ersten Periode (Kohlenstoffreihe) lautet

$$\hat{V}_{\mathrm{pp}} = V_{\mathrm{loc}}(r) + \zeta\exp\left(-\eta r^2\right)|0\rangle\langle 0|, \tag{2.66}$$

wobei $|0\rangle\langle 0|$ den Projektionsoperator auf den Hilbertraum mit Winkelsymmetrie $l = 0$ bezeichnet und ζ und η variationelle Parameter sind. Idealerweise sollte das Potential möglichst "sanft" verlaufen, d.h. möglichst wenige oder geringe Oszillationen aufweisen. Starke Oszillationen des Potentials, welche einer physikalischen Begründung entbehren, verlangen in der Anwendung nach unnötig flexiblen Basissätzen. Für das Potential ergeben sich daher einige Nebenbedingungen. Die erste Nebenbedingung wurde im Rahmen dieser Arbeit empirisch gefunden und verlangt, dass

$$\beta \geq \frac{\alpha}{2} \tag{2.67}$$

für glatte, lokale Potentiale ist. Die Abhängigkeit des lokalen Teils $V_{\mathrm{loc}}(r)$ des Pseudopotentials von der Wahl des Parameters β ist in Abb. 2.1 dargestellt. Man erkennt, wie die Nebenbedingung 2.67 das Auftreten zusätzlicher Extremstellen verhindert. Wie bereits erwähnt, habe ich diese Wahl empirisch gefunden. Allerdings beobachtet man für den Spezialfall $\beta = \frac{\alpha}{2}$ das Aufheben der kubischen Terme in Gl. 2.64. Wegen

$$\begin{aligned} -\frac{Z_{\mathrm{eff}}}{r} + V_{\mathrm{loc}} &\approx -\frac{Z_{\mathrm{eff}}}{r} + \frac{Z_{\mathrm{eff}}}{r}\cdot\left[1-\alpha r^2 + \frac{1}{2}\alpha^2 r^4 - o(r^6)\right] \\ &+ Z_{\mathrm{eff}}\alpha r\cdot\left[1-\beta r^2 + \frac{1}{2}\beta^2 r^4 - o(r^6)\right] \\ &\approx -Z_{\mathrm{eff}}\alpha r + \frac{1}{2}Z\beta^2 r^3 - O(r^6) + Z\alpha r - Z\alpha\beta x^3 + O(r^5) \end{aligned} \tag{2.68}$$

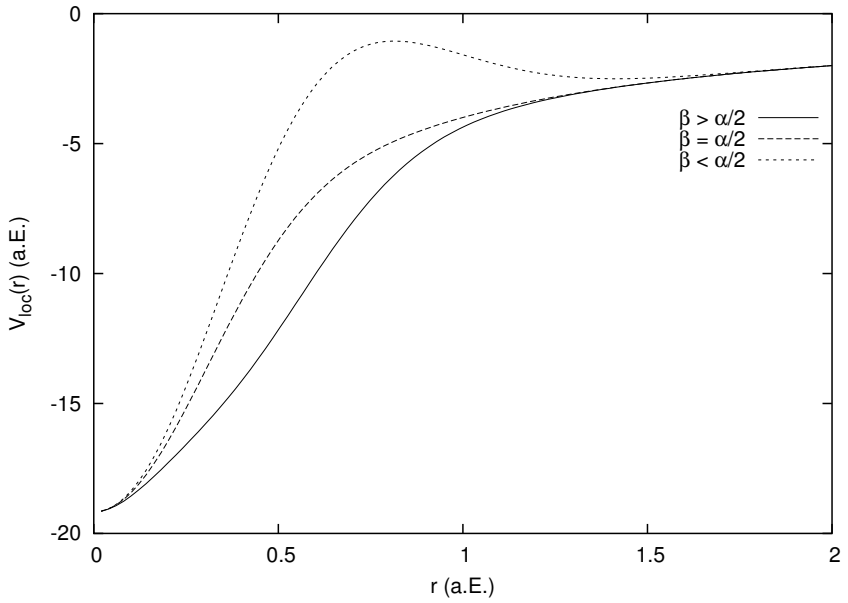

Abbildung 2.1: Der lokale Teil $V_{\mathrm{loc}}(r)$ des Pseudopotentials für verschiedene β. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.).

können die Terme $O(r^3)$ durch die Wahl

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{2}Z\alpha^2 r^3 - Z\alpha\beta r^3 \\ \Rightarrow \quad \frac{1}{2}\alpha &= \beta \end{aligned} \tag{2.69}$$

eliminiert werden. Auf die Wahl $\beta = \frac{\alpha}{2}$ kann aber verzichtet werden, da sich keine Verbesserungen der Varianz erzielen lassen und man folglich die variationelle Freiheit, welche sich aus der Wahl $\beta \geq \frac{\alpha}{2}$ ergibt, zur Justierung des Potentials ausnutzen kann.
Eine zweite Nebenbedingung ergibt sich aus der Forderung, dass das s-Potential in Kernnähe maximal repulsiv sein soll und für größere Abstände anziehend wird. Das heißt, die Summe der lokalen und nichtlokalen Terme muss am Kern eine negative Krümmung aufweisen. Eine Entwicklung der Gl. 2.66 um $r = 0$ liefert

$$V_{\mathrm{pp}} \approx -Z_{\mathrm{eff}}\alpha\beta r^3 + \gamma - \gamma\delta r^2 + \zeta - \zeta\eta r^2 \,. \tag{2.70}$$

Die Krümmung soll negativ sein

$$\begin{aligned} -3Z_{\mathrm{eff}}\alpha\beta r^2 - 2\gamma\delta r - 2\zeta\eta r &< 0 \\ \Rightarrow \alpha\beta &> -\frac{2}{3Z_{\mathrm{eff}}}(\gamma\delta + \zeta\eta) \end{aligned} \tag{2.71}$$

was immer zu erfüllen ist, mit der Wahl

$$\gamma\delta + \zeta\eta > 0 \tag{2.72}$$

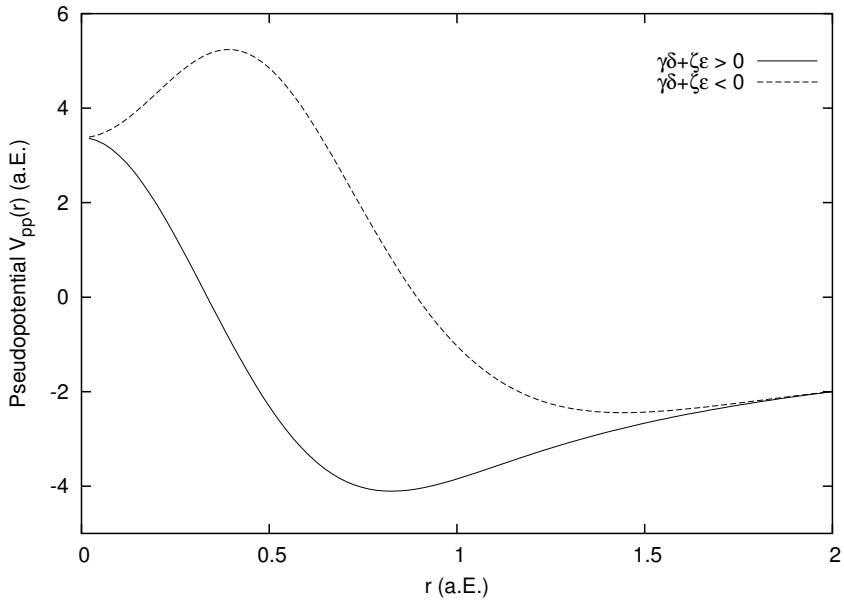

Abbildung 2.2: Die Auswirkung der Nebenbedingung $\gamma\delta + \zeta\eta > 0$ auf das Pseudopotential. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.).

wegen $\alpha > 0$ und $\beta > 0$. Abb. 2.2 zeigt, wie die Nebenbedingungen das unphysikalische Auftauchen zusätzlicher Wendestellen und Extremstellen unterdrückt. Demnach wird die Justierung der Pseudopotentiale unter Berücksichtigung der nichtlinearen Nebenbedingungen durchgeführt. Für die Elemente der 2. Periode (Siliziumreihe) muss ein p-Projektor addiert werden, welcher zwei weitere variationelle Parameter μ und ν enthält:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\mathrm{pp}} = V_{\mathrm{loc}}(r) \quad &+ \quad \zeta \exp\left(-\eta\, r^2\right) |0\rangle \langle 0| \\ &+ \quad \mu \exp\left(-\nu\, r^2\right) |1\rangle \langle 1| \,. \end{aligned} \tag{2.73}$$

Man erhält durch völlig analoge Betrachtungen, d.h. eine negative Krümmung des p-Potentials um $r = 0$, die Nebenbedingung

$$\gamma\delta + \mu\nu > 0\,. \tag{2.74}$$

Die nichtlokalen Teile der Pseudopotentiale werden für alle Elemente mit einer einzigen Gaussfunktion für jede Drehimpulsquantenzahl beschrieben. Folglich liefern auch die d- und f-Projektoren jeweils zwei neue variationelle Parameter und weitere nichtlineare Nebenbedingungen. Die Optimierung der Pseudopotentialparameter unter Berücksichtigung der nichtlinearen Nebenbedingungen war mit dem verfügbaren Programm [45] nicht möglich. Daher wurde der Programmcode zu Beginn dieser Arbeit um die `DONLP2` Routine erweitert [46, 47, 48].

Das nichtsinguläre Pseudopotential für Silizium ist in Abb. 2.3 zwei "traditionellen", d.h. singulären Potentialen gegenübergestellt. Dargestellt ist das sog. Stevens-Basch-Krauss-(SBK-)Pseudopotential [39] für Silizium, welches ein formkonsistentes HF-Pseudopotential ist. Außerdem zeigt Abb. 2.3 noch ein Stuttgartpseudopotential [49], welches ein energiekonsistentes Wood-Boring-HF-Potential ist.
Mit der speziellen Wahl der funktionalen Form bleibt die analytische Form der Pseudopotentiale äußerst kompakt. Für ein Element der Kohlenstoffreihe werden insgesamt 4 Gaussfunktionen benötigt. Drei davon sind im lokalen Teil und eine ist im nichtlokalen Teil des Potentials (siehe Gl. 2.66 und Gl. 2.64). Zum Vergleich möchte ich den lokalen Anteil eines typischen, formkonsistenten Pseudopotentials, welches durch Inversion (vgl. Abschnitt 2.3.2) der HF-Gleichungen ermittelt wurde, angeben:

$$
\begin{aligned}
&- \; 46103.374392 \exp\left(-49.563073\, r^2\right) \\
&+ \; 0.005662 \exp\left(-0.228067\, r^2\right) \\
&- \; 116916.129127 \exp\left(-19.049581\, r^2\right) \\
&+ \; 218223.632125 \exp\left(-19.817161\, r^2\right) \\
&- \; 220299.253059 \exp\left(-22.505546\, r^2\right) \\
&+ \; 259728.640302 \exp\left(-26.504117\, r^2\right) \\
&- \; 277916.921510 \exp\left(-31.298309\, r^2\right) \\
&+ \; 255251.919307 \exp\left(-36.815260\, r^2\right) \\
&- \; 202096.162953 \exp\left(-42.324305\, r^2\right) \\
&+ \; 130188.763301 \exp\left(-46.986465\, r^2\right).
\end{aligned}
$$

Dabei handelt es sich um die nichtlokale s-Komponente eines Pseudopotentials für Neon gemäß der sog. Vanderbiltkonstruktion [50].

2.3.5 3d-Übergangsmetalle

Neben den Pseudopotentialen für die Hauptgruppenelemente wurden auch Potentiale für die 3d-Übergangsmetalle justiert. Im Gegensatz zu den Hauptgruppen, ist für die Übergangsmetalle die Verwendung eines sog. *Small-Core*-Rumpfes, also eines kleinen Rumpfes, obligatorisch [9, 10, 11]. Wie bereits in Abschnitt 2.3.1 erwähnt, basiert die erfolgreiche Trennung der Rumpf- und Valenzelektronen auf einer hinreichend großen energetischen Separation (z.B. der Orbitalenergien) einerseits und auf einer räumlichen Separation andererseits. Im Fall der 3d-Übergangsmetalle können insbesondere aufgrund der unzureichenden räumlichen Trennung der 3p-Orbitale mit den 3d-Orbitalen die 3p-Orbitale nicht in den Rumpf des Pseudopotentials übernommen werden. Die radialen Valenzorbitale des Titans sind in Abb. 2.4 abgebildet. Jede Änderung der d-Besetzung verlangt für genaue Resultate eine Relaxation der Rumpforbitale. Wählt man daher Pseudopotentiale mit einem Argonrumpf (*Large-Core*), so resultiert ein von der d-Schalenbesetztung

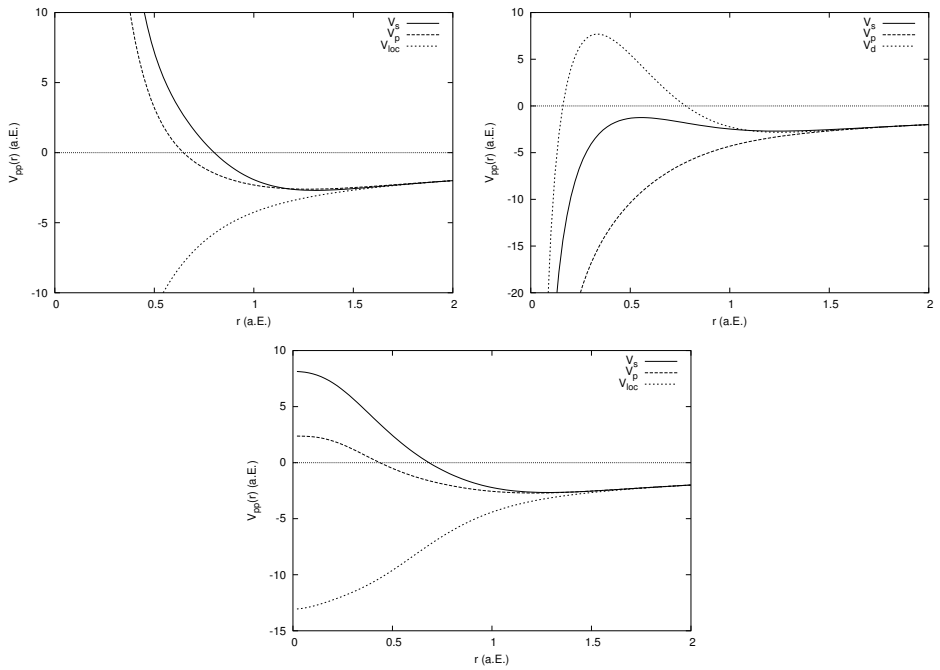

Abbildung 2.3: Vergleich einiger Pseudopotentiale für Silizium. **Oben links**: Das SBK-Siliziumpseudopotential [39] divergiert im nichtlokalen Teil wie $1/r^2$ für $r \to 0$ (repulsiv) und wie $-1/r$ im lokalen Teil (coulombartig, attraktiv). **Oben rechts**: Das Stuttgartpseudopotential [49] divergiert wie $-1/r$ und hat keinen nichtlokalen Teil. **Unten**: Das neue, nichtsinguläre Pseudopotential. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.).

abhängiger systematischer Fehler des Pseudopotentials. Beispielsweise reduziert sich die Genauigkeit um eine Größenordnung für die berechnete Bindungslänge des Scandiumoxides, wenn man vom Neon- zum Argonrumpf im Pseudopotential übergeht [10, 11]. Darüber hinaus ist es mit einem Argonrumpf unmöglich, die z.T. äußerst wichtige Rumpf-Valenz-Korrelation zwischen den 3s/3p und den 4s/3d Elektronen zu berechnen. In jüngster Zeit wurde der Beitrag der Rumpf-Valenz-Korrelation für die Berechnung des ersten Ionisierungspotentials des Scandiumatoms auf 0.13 eV berechnet [51], was immerhin 2% des ersten Ionisierungspotentials ausmacht. Folglich wurde für die Pseudopotentiale der 3d-Übergangsmetalle ein Neonrumpf gewählt. Tabelle 2.1 zeigt repräsentativ die Konfigurationen, welche in den Fit des Scandiumpotentials eingehen. Man erkennt, dass auch solche Konfigurationen berücksichtigt werden, bei denen ausschließlich die 3s3p-Subschale besetzt ist, beispielsweise die $3s^2 3p^6 (Sc^{3+})$ und die $3s^2 3p^5 (Sc^{4+})$ Konfiguration. Art und Anzahl der verwendeten Konfigurationen orientieren sich an den erfolgreichen, energiekonsistenen 3d-Pseudopotentialen nach Ref. [52]. Die funktionale Form der Pseudopotentiale entspricht einem Potential für Elemente

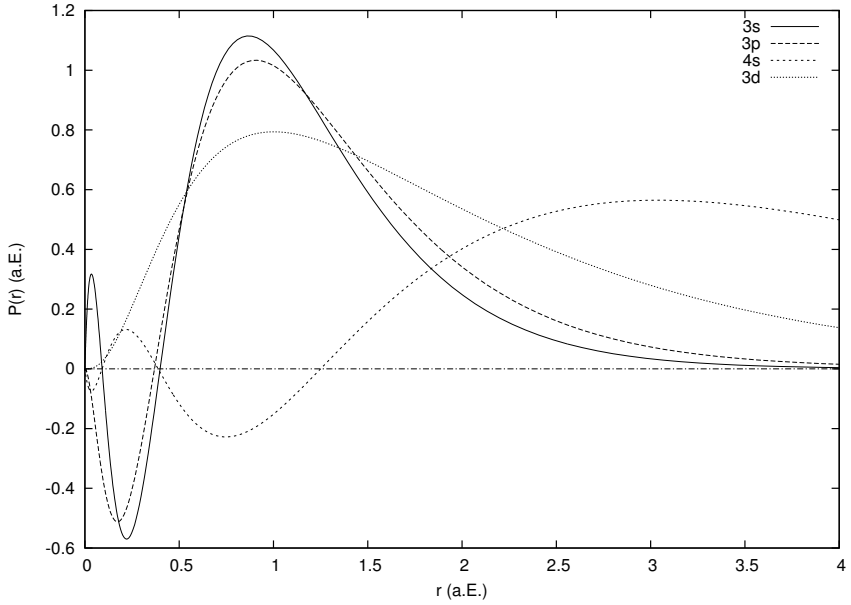

Abbildung 2.4: Radiale Orbitale für das Titanatom in der [Ne] $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^2$ Konfiguration. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.).

der Siliziumreihe, d.h.

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\mathrm{pp}} = V_{\mathrm{loc}}(r) &+ \zeta \exp\left(-\eta r^2\right) |0\rangle \langle 0| \\ &+ \mu \exp\left(-\nu r^2\right) |1\rangle \langle 1| \,, \end{aligned} \tag{2.75}$$

mit

$$\begin{aligned} V_{\mathrm{loc}}(r) &= -\frac{Z_{\mathrm{eff}}}{r} + \frac{Z_{\mathrm{eff}}}{r} \exp\left(-\alpha r^2\right) \\ &+ Z_{\mathrm{eff}} \alpha r \exp\left(-\beta r^2\right) + \gamma \exp\left(-\delta r^2\right), \end{aligned} \tag{2.76}$$

damit das Potential am Kern endlich ist. Analoge Betrachtungen ergeben die bereits bekannten Nebenbedingungen

$$\gamma\delta + \zeta\eta > 0 \quad \text{und} \quad \gamma\delta + \mu\nu > 0\,. \tag{2.77}$$

2.3.6 Pseudopotentiale in QMC-Rechnungen

Die Pseudopotentiale dieser Arbeit reduzieren die effektive Kernladung und erleichtern durch die Wahl einer speziellen funktionalen Form die Konstruktion der Testwellenfunktionen $\tilde{\phi}_0$ in Einteilchengaussfunktionen, welche auch in unmittelbarer Kernnähe gute näherungsweise Lösungen sind. Dabei zeichnen sich gute

näherungsweise Lösungen für QMC-Anwendungen durch minimale Fluktuationen der lokalen Energie aus. Diese Testwellenfunktionen werden mit Quantenchemieprogrammen und VMC-Methoden erstellt und dann für das Importance-Sampling im DMC verwendet (vgl. Abschnitt 2.2.2). Da die Pseudopotentiale auch nichtlokale Anteile haben, welche nur auf Komponenten der Wellenfunktion mit bestimmen Drehimpuls wirken, ist unmittelbar klar, dass es in einer lokalen Methode zu Problemen kommen muss. Die Situation ähnelt der bereits erwähnten Problematik mit der Austauschwechselwirkung und der damit einhergehenden Fixed-Node-Näherung, bei der man die Knoten der Testwellenfunktion $\tilde{\phi}_0$ für das DMC als unveränderlich nimmt. Das Pseudopotential für ein Atom lässt sich aufspalten in einen lokalen Anteil V_{loc} und einen nichtlokalen Anteil W

$$V_{\mathrm{pp}} = V_{\mathrm{loc}} + W \tag{2.78}$$

mit

$$W = \sum_i \sum_{l,m} v_l(r_i) Y_{lm}(\Omega_i) \int d\Omega_i' Y_{lm}^*(\Omega_l') \tag{2.79}$$

wobei v_l das radiale Potential, Y_{lm} die Kugelflächenfunktion und Ω_i die Winkelvariable ist. Gleichung 2.79 ist die ausformulierte Fassung der bisherigen Projektionsoperatoren $|l\rangle \langle l|$. Für das DMC muss man ein lokales Potential anstelle von W formulieren. Dazu verwendet man ein lokalisiertes Potential [53]

$$\frac{\tilde{\phi}_0 W}{\tilde{\phi}_0}, \tag{2.80}$$

d.h. das Potential kann nur näherungsweise im DMC erfasst werden. Die Näherung ist in dem Maße exakt, wie die Testwellenfunktion $\tilde{\phi}_0$ die exakte Wellenfunktion für den Valenzhamiltonoperator in dem relevanten Bereich beschreibt. Im Grenzfall einer exakten Testwellenfunktion, d.h. $\tilde{\phi}_0 = \phi_0$, kann auch das exakte, lokale Potential im DMC verwendet werden. Wichtig ist auch hier, dass man die Fehler aufgrund der Näherung durch systematisches Verbessern der Testwellenfunktion sukzessive minimieren kann. Der Beitrag des i-ten Elektrons ist gegeben als [53]

$$\frac{\tilde{\phi}_0 W}{\tilde{\phi}_0} = \sum_l \frac{(2l+1)}{4\pi} v_l(r_i) \times \int_{4\pi} P_l\left[\cos\left(\theta_i'\right)\right] \frac{\tilde{\phi}_0(r_1, \ldots, r_i', \ldots, r_N)}{\tilde{\phi}_0(r_1, \ldots, r_i, \ldots, r_N)} d\Omega_i' \tag{2.81}$$

wobei P_l ein Legendrepolynom kennzeichnet und die z-Achse auf dem i-ten Elektron liegt. Falls $\tilde{\phi}_0$ nur aus Determinanten besteht, kann die Integration analytisch durchgeführt werden [54, 55]. Besteht, was üblicherweise der Fall ist, $\tilde{\phi}_0$ aus einem Determinantenteil und Korrelationsfunktionen, so kann man mit der analytischen Integration nur den Determinantenteil zur Lokalisierung des Potentials nutzen. Genauer ist es, auch die Korrelationsfunktionen zur Lokalisierung zu nutzen, da für bessere Wellenfunktionen der Fehler der näherungsweisen Lokalisierung kleiner wird. In diesem Fall muss eine zweidimensionale numerische Integration durchgeführt werden. Für die Hauptgruppenelemente muss vor jedem Monte-Carlo-Schritt eine 6-Punktquadratur und für die 3d-Übergangsmetalle eine

12-Punktquadratur durchgeführt werden [53].
Zur Analyse der Effizienz einer DMC-Rechnung wird für diese Arbeit die Effizienz κ wie folgt definiert

$$\kappa = 1/(\sigma^2 \tau_{\text{corr}} T_{\text{CPU}}), \tag{2.82}$$

wobei T_{CPU} die Rechenzeit, σ die quadratisch gemittelten Fluktuationen der lokalen Energie und τ_{corr} die Autokorrelationszeit [57] der lokalen Energie sind. Die Definition ist eine Erweiterung der Definition in Ref. [53], welche keine Autokorrelationszeit berücksichtigt. Die Abhängigkeit der Rechenzeit von der analytischen Komplexität der Testwellenfunktion und des Pseudopotentials ist im DMC gering, da zu Beginn der Rechnung sowohl die Testwellenfunktion als auch das Pseudopotential auf einem Raster (Grid) diskretisiert werden. Dennoch existiert eine Abhängigkeit der Rechenzeit von dem Pseudopotential: Aufgrund der zusätzlichen Quadratur ist es vorteilhaft, wenn das Potential nur einen minimalen Satz nichtlokaler "Kanäle" $V_l(r)$ aufweist. Das Potential sollte aber mindestens Projektoren für jede Drehimpulsquantenzahl l der Rumpfelektronen ausweisen. Für Kohlenstoff ist das ein s-Kanal, für Silizium und Titan ein s- und ein p-Kanal, für Germanium ein s-, p- und d-Kanal. Die Potentiale dieser Arbeit kommen alle mit einem minimalen Satz an Kanälen aus, was sich günstig auf die Rechenzeit im QMC auswirken sollte. Bei hinreichend großer Entfernung des Elektrons vom Kern wird der nichtlokale Anteil $V_l(r)$ des Potentials so gering, dass auf dessen Beitrag und die Quadratur verzichtet werden kann. In den Rechnungen dieser Arbeit werden Beiträge $V_l(r) < 10^{-4}$ Hartree vernachlässigt. Idealerweise ist demnach der nichtlokale Anteil des Pseudopotentials möglichst kurzreichweitig. Die Autokorrelationszeit hängt maßgeblich von der Größe der Zeitschritte im DMC ab. Je konstanter die lokale Energie, desto größer kann der Zeitschritt gewählt werden. Man beachte, das der Ausdruck für $\tilde{G}_B$ (Gl. 2.56) die lokale Energie im Exponenten hat. Ein zu großer Zeitschritt resultiert in einer instabilen Rechnung, d.h. das Programm stürzt i.d.R. aufgrund eines Überlaufs ab. Die Größe ist mit der Varianz verbunden, welche der dominierende Faktor ist. Sie beschreibt die Fluktuationen der lokalen Energie, also wie gut die Testwellenfunktion das System beschreibt. Ein am Kern divergierendes Potential kann nur schlecht mit den verfügbaren Testwellenfunktionen näherungsweise gelöst werden. Für die Qualität der neuen, nichtsingulären Potentiale ist also entscheidend, wie gut die verfügbaren Testwellenfunktionen den Valenzhamiltonoperator mit dem Pseudopotential lösen können. Der Erfolg wird demnach von zwei Seiten bestimmt: 1. Einem möglichst sanften, d.h. "anspruchslosen" Pseudopotential und 2. einer möglichst guten, d.h. für das Potential optimierten Einteilchenbasis zur Konstruktionen effizienter Testwellenfunktionen. Genauere Testwellenfunktionen reduzieren darüber hinaus die Fehler der Fixed-Node-Näherung und den Lokalisierungsfehler.
Auch an dieser Stelle lassen sich wieder prinzipielle Unterschiede zwischen den QMC-Methoden und den CI/CC-Methoden aufzeigen. Das systematische Verbessern der Ergebnisse im Falle der CI/CC-Methoden wird immer teurer, je näher man der FCI-Lösung im Limit einer vollständigen Einteilchenbasis kommt. Das DMC wird hingegen immer effizienter, je genauer die Testwellenfunktion sind und

je besser die Transformation nach Gl. 2.53 durchgeführt werden kann. Allerdings setzt der steigende Rechenaufwand zur Berechnung der lokalen Energie Grenzen bezüglich der Testwellenfunktion.

Kapitel 3

Rechenmethoden der relativistischen Quantenchemie

Im Rahmen dieser Arbeit werden unterschiedliche Rechenmethoden für die Korrelationsbehandlung und die Behandlung der relativistischen Beiträge verwendet. Einige Methoden der relativistischen Quantenchemie sollen im Folgenden erläutert werden.

3.1 Die Klein-Gordon-Gleichung

Die Invarianzeigenschaften der klassischen Hamiltonfunktion bezüglich räumlicher Drehungen und Translationen übertragen sich auch auf die nichtrelativistische Schrödingergleichung. Somit übertragen sich auch die Eigenschaften bzgl. der Galilei-Transformationen [58]. Das besondere Charakteristikum der Galilei-Transformation ist die Addition der Geschwindigkeiten, wie es auch der alltäglichen Erfahrung entspricht. Im klaren Widerspruch dazu steht der experimentelle Befund von Michelson und Morley [59], d.h. die Konstanz der (Vakuum-) Lichtgeschwindigkeit. Die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit und die Annahme der Identität aller Naturgesetze in allen Inertialsystemen führen zur Lorentztransformation [60]. Zwar transformieren die Maxwell'schen Gleichungen (nach einigen Umdeutungen [61, 62]) gemäß der Lorentztransformation, nicht aber die Bahnkurven der Newton'schen Bewegungsgleichungen. Albert Einstein schloss daraus, dass die Newton'schen Bewegungsgleichungen falsch sein müssen [61]. Anstelle der nichtrelativistischen Hamiltonfunktion

$$H(p,x) = \frac{p^2}{2m} \tag{3.1}$$

tritt die relativistische Hamiltonfunktion

$$H(p,x) = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} \tag{3.2}$$

mit den üblichen Bewegungsgleichungen

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \tag{3.3}$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}. \tag{3.4}$$

Die so gewählte Hamiltonfunktion geht für kleine Impulse in den klassischen Grenzfall über und ist Ausgangspunkt für den Hamiltonoperator der Klein-Gordon-Gleichung

$$\hat{H} \cdot \hat{H}\Psi = (m^2c^4 + \vec{p}^2c^2)\Psi = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \tag{3.5}$$

für ein freies Teilchen. Die Gleichung ist zweiter Ordnung in der Zeit t, weshalb sowohl $\Psi(\vec{x},t)$ als auch $\partial\Psi(\vec{x},t)/\partial t$ für ein t bekannt sein müssen. Man sieht ferner, dass der Ansatz

$$\Psi(\vec{x},t) = A \exp \frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x} - \varepsilon t) \tag{3.6}$$

zu Lösungen mit positiver und negativer Energie führt:

$$\varepsilon = \pm\sqrt{m^2c^4 + \vec{p}^2c^2} \tag{3.7}$$

Die Aussagen der Klein-Gordon-Gleichung sind für Atome entweder falsch (Feinstrukturaufspaltung) oder unvollständig (kein Spin). Im nichtrelativistischen Grenzfall $\partial\Psi/\partial t \approx -\frac{i}{\hbar}mc^2\Psi$ reduziert sich die Klein-Gordon-Gleichung zur Schrödingergleichung ohne Spin, woraus man schließen kann, dass die Klein-Gordon-Gleichung Teilchen mit Spin 0 beschreibt und eben keine Elektronen [63]. Aus heutiger Sicht sind die negativen Wahrscheinlichkeitsdichten im Verbindung mit der Klein-Gordon-Gleichung kein prinzipielles Problem mehr [63]. Zwar gibt es wie in der nichtrelativistischen Quantenmechanik eine Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\vec{J} = 0 \tag{3.8}$$

mit der formal unveränderten Stromdichte

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2mi}(\Psi^*\vec{\nabla}\Psi - \Psi\vec{\nabla}\Psi^*) \tag{3.9}$$

dafür aber ein

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2}(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t} - \Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}). \tag{3.10}$$

Da $\Psi(\vec{x},t)$ und $\partial\Psi(\vec{x},t)/\partial t$ willkürliche Werte annehmen können, braucht ρ nicht positiv definit zu sein und kann nicht als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert werden. Dieser Umstand motivierte Dirac nach einer anderen Gleichung zu suchen.

3.2 Die Dirac-Gleichung

Das historische Vorgehen Diracs wird u.a. in [63] beschrieben. Demnach machte Dirac folgende Annahmen:

- Wenn die Gleichung der Form $i\hbar\partial\Psi/\partial t = \hat{H}\Psi$ genügen soll, muss der Hamiltonoperator auf Grund der Gleichberechtigung von Raum- und Zeitkoordinaten auch in den Raumableitungen linear sein:

$$i\hbar\frac{\Psi}{\partial t} = \left[\frac{\hbar c}{i}\left(\sum_{i=1}^{3}\hat{\alpha}_i\frac{\partial\Psi}{\partial x_i}\right) + \hat{\beta}m_0c^2\right] = \hat{H}\Psi. \tag{3.11}$$

- Aus Gl. 3.11 erkennt man, dass Ψ kein Skalar sein kann, sondern ein Spaltenvektor, Spinor genannt, sein muss:

$$\begin{pmatrix} \Psi_1(\vec{x},t) \\ \Psi_2(\vec{x},t) \\ \vdots \\ \Psi_N(\vec{x},t) \end{pmatrix} \tag{3.12}$$

  Die Koeffizienten $\hat{\alpha}_i$ und $\hat{\beta}$ müssen dann quadratische (und hermite'sche) $N \times N$ Matrizen sein. Daher kann man bereits an dieser Stelle ein System von N gekoppelten Differenzialgleichungen 1. Ordnung zwischen den Spinorkomponenten erwarten.
  Für das freie Teilchen darf der Hamiltonoperator keine von der Raumzeit abhängigen Energien enthalten (sonst würden auf das Teilchen Kräfte wirken). Daher sind die Parameter $\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$ unabhängig von $\vec{x}, t, \vec{p}$ und E.

- Es soll sich ein positiv definiter Ausdruck für die Dichte

$$\rho = \Psi^\dagger\Psi = (\Psi_1^*, \Psi_2^*, ..., \Psi_n^*)\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \vdots \\ \Psi_N \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^{N}\Psi_i^\dagger\Psi_i \tag{3.13}$$

  konstruieren lassen, für welche außerdem eine Kontinuitätsgleichung gelten muss, damit $\rho(\vec{r})$ als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert werden kann.

- Jede einzelne Komponente des Spinors Ψ soll der Klein-Gordon-Gleichung genügen. Diese Bedingung impliziert die relativistische Energie-Impulsbeziehung für ein freies Teilchen und besagt, dass im klassischen Grenzfall $\hbar \to 0$ die Einstein'sche Mechanik zurückgewonnen wird.

Es stellt sich heraus, dass die kleinste Dimension, für welche die hermite'sche Operatoren $\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$ mit oben genannten Bedingungen existieren, die Dimension vier

ist. Bezüglich ihrer Darstellung bleibt noch eine gewisse Freiheit. In der sog. Standarddarstellung lauten die Matrizen

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & 0 \\ 0 & -\mathbb{I} \end{pmatrix} \tag{3.14}$$

mit $\mathbb{I}$ als 2×2 Einheitsmatrix und

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x \\ \sigma_x & 0 \end{pmatrix}, \qquad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{pmatrix}, \qquad \alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \\ \sigma_z & 0 \end{pmatrix} \tag{3.15}$$

mit $\sigma_{x,y,z}$ als Pauli-Spinmatrizen.
Oft ist es zweckmäßig, den vierkomponentigen Spinor in zwei Bispinoren ϕ und χ aufzuteilen:

$$\phi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \qquad \chi = \begin{pmatrix} \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} \tag{3.16}$$

Die Dirac-Gleichung für das freie Teilchen lautet

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(c\alpha \vec{p} + m_0 c^2 \beta \right) \Psi. \tag{3.17}$$

Für stationäre Zustände ist [63]

$$\Psi(\vec{x}, t) = \Psi(\vec{x}) e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon t} \tag{3.18}$$

und mit 3.16 geht 3.17 über in

$$\begin{aligned} \varepsilon\, \phi &= c\, \sigma \vec{p}\, \chi + m_0 c^2\, \phi \\ \varepsilon\, \chi &= c\, \sigma \vec{p}\, \phi - m_0 c^2\, \chi. \end{aligned} \tag{3.19}$$

Die Lösungen zu einem bestimmten Impuls sind ebene Wellen

$$\begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_0 \\ \chi_0 \end{pmatrix} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}} \tag{3.20}$$

und man erhält das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} (\varepsilon - m_0 c^2)\, \mathbb{I}\, \phi_0 - c\, \sigma \cdot \vec{p}\, \chi_0 &= 0 \\ -c\, \sigma \vec{p}\, \phi_0 + (\varepsilon + m_0 c^2)\, \mathbb{I}\, \chi_0 &= 0 \end{aligned} \tag{3.21}$$

mit nichttrivialen Lösungen, wenn die Determinante der Koeffizienten den Wert Null hat. Das bedeutet[1]

[1] unter Verwendung der Pauli-Identität $(\sigma \cdot \vec{A})(\sigma \cdot \vec{B}) = \vec{A}\vec{B}\, \mathbb{I} + i\, \sigma \cdot (\vec{A} \times \vec{B})$

$$\varepsilon = \pm E_p, \qquad E_p = c\sqrt{\vec{p}^2 + m_0^2 c^2}. \tag{3.22}$$

Die zwei Lösungstypen der Diracgleichung werden je nach Vorzeichen von ε positive oder negative Lösungen genannt. Für jedes ε existieren zwei linear unabhängige Lösungen. Aus 3.19 folgt durch Substitution

$$\chi_0 = \frac{c\ (\sigma \cdot \vec{p})}{m_0 c^2 + \varepsilon} \phi_0. \tag{3.23}$$

Für kleine Impulse ist $\varepsilon \approx m_0 c^2$ und der Quotient in 3.23 von der Größenordnung v/c, weshalb man χ auch als kleine und ϕ als die große Komponente bezeichnet. Für negative Energien ist es umgekehrt. Die vier Lösungen lassen sich jetzt durch Einsetzen konstruieren. Wählt man zum Beispiel

$$\phi_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.24}$$

dann ist

$$\chi_0 = \frac{c\ (\sigma \cdot \phi_0) \cdot \vec{p}}{m_0 c^2 + \varepsilon} = \frac{c}{m_0 c^2 + \varepsilon} \begin{pmatrix} p_z \\ p_x + i p_y \end{pmatrix}. \tag{3.25}$$

Das Einschalten eines Magnetfeldes wird formal durch die Substitution $\hat{p} \rightarrow \hat{p} - q\ \vec{A}$ und dem Vektorpotential $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ mit $\vec{A} = 1/2\ \vec{B} \times \vec{x}$ berücksichtigt. Gleichung 3.23 lautet dann:

$$\chi_0 = \frac{c\ \left(\sigma \cdot \vec{p} - q\ \sigma \cdot \vec{A}\right)}{m_0 c^2 + \varepsilon} \phi_0. \tag{3.26}$$

Einsetzen in das Analogon von 3.19 ergibt

$$(mc^2 - \varepsilon)\phi_0 + \frac{c^2}{mc^2 + \varepsilon} \left\{ (\sigma\vec{p})(\sigma\vec{p}) - q \left[(\sigma\vec{p})(\sigma\vec{A}) + (\sigma\vec{A})(\sigma\vec{p}) \right] \right\} \phi_0 = 0. \tag{3.27}$$

wobei der Terme der Ordnung $O(\vec{A}^2)$ vernachlässigt wurden, d.h. das magnetische Feld sei schwach (die Terme addieren nur eine Konstante). Der Ausdruck lässt sich weiter vereinfachen zu [64]:

$$\frac{c^2}{m^2 c^4 - \varepsilon^2} \left\{ \vec{p}^2 - q \left[(2\vec{A}\vec{p} + \sigma\vec{B}) \right] + 1 \right\} \phi_0 = 0\,, \tag{3.28}$$

Die ebenen Wellen

$$\phi = \phi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}} \tag{3.29}$$

lösen 3.28, falls $\vec{A} \cdot \vec{p} = 0$ und ϕ_0 ein Eigenvektor der 2×2 Matrix $(\vec{B}\sigma)$ ist. Seien beispielsweise

$$\begin{aligned} \vec{B} &= (0,0,B) \qquad &\Rightarrow \vec{A} &= \frac{1}{2} B(-Y, X, 0) \\ \vec{p} &= (0,0,p) \qquad &\Rightarrow \vec{A} \cdot \vec{p} &= 0 \end{aligned}$$

so folgt

$$\phi_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.30}$$

wegen

$$B_x \left[\sigma_x \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}\right] + B_y \left[\sigma_y \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}\right] + B_z \left[\sigma_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}\right]$$
$$= \begin{pmatrix} iB_y + B_z \\ B_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_z \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.31}$$

Der Term $\sigma \cdot \vec{B}$ beschreibt eine Wechselwirkung, die es in der klassischen Physik nicht gibt. Insbesondere existiert diese Wechselwirkung auch für den Fall, dass sich das Elektron parallel zum magnetischen Feld bewegt oder sogar ruht ($\vec{p} = \vec{0}$)[2]. Der Term hat außerdem Konsequenzen für das Verhalten der Spinoren bei Rotationen des Bezugssystems. Eine Drehung im Raum hätte im Falle des obigen Beispiels zur Folge, dass auch $\vec{B}$ eine andere Darstellung hätte und folglich der Spinteil ϕ_0 keine Eigenfunktion mehr von $(\vec{B}\sigma)$ zum Eigenwert B_z sein könnte. Der allgemeine Drehoperator für eine skalare Wellenfunktion hat die Form [66]

$$^{r}U = \exp(-i\,\theta\,\vec{n}\,\hat{l}) \tag{3.32}$$

wobei θ den Drehwinkel, $\vec{n}$ die Drehachse und $\hat{l}$ den Drehimpulsoperator bezeichnet. Bei der Transformation des Bispinors muss zusätzlich noch der Spinteil transformiert werden gemäß:

$$^{s}U = \exp(-i\,\alpha/2\,\vec{n}\,\sigma). \tag{3.33}$$

Für eine Rotation um die z-Achse folgt:

$$\exp(i\,\sigma_z\,\alpha/2) = \left[\mathbb{I} - \frac{(\sigma_z\alpha)^2}{2\cdot 2!} + ...\right] - \left[\frac{\sigma_z}{2} - \frac{(\sigma_z\alpha)^3}{2\cdot 3!} + ...\right] \tag{3.34}$$
$$= \mathbb{I}\frac{\alpha}{2} - i\sigma_z\frac{\alpha}{2} \tag{3.35}$$

Daher resultiert im Falle des oben angeführten Beispiels für eine 2π Drehung um die z-Achse ein Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion.
Allgemein formuliert tritt anstelle des Drehimpulsoperators in 3.32 der Gesamtdrehimpuls $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} = \vec{l} + \sigma/2$. Im Falle eines isotropen Zentralpotentials gilt für den Dirac-Hamiltonoperator H_D, dass $[\hat{H}_D, \hat{j}] = 0$ und es existieren gemeinsame Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms für $\hat{H}_D, \hat{j}^2$ und $\hat{j}_z$. Die Eigenfunktionen von $\hat{j}^2$ zum Eigenwert $j(j+1)$ sind $2j+1$-fach entartet.

[2] W. Greiner [65] betont, dass die Existenz des Spins keine Konsequenz einer relativistischen Theorie ist, sondern vielmehr eine Folge der Linearisierung der Wellengleichung. Auch eine nichtrelativistische Theorie (Lévy-Leblond-Gleichung) kann das richtige innere magnetische Moment des Spin-1/2-Teilchens vorhersagen. Dieser Umstand wurde erst verhältnismäßig spät erkannt [68], was die z.T. fehlerhafte Darstellung des Elektronenspins in einigen Lehrbüchern erklären könnte (beispielsweise in [69]).

3.3 Rechenmethoden

Die Diracgleichung kann ein Spin-$1/2$-Teilchen im elektrostatischen Feld beschreiben. Das elektrostatische Potential $V = -Z/r$ geht als zusätzlicher Summand auf der rechten Seite von 3.17 ein. Bei der Lösung treten jedoch eine Reihe prinzipieller Probleme auf, welche im nichtrelativistischen Fall ausbleiben.
Der Diracoperator für das Wasserstoffatoms hat ein (beidseitiges) Kontinuum von Eigenwerten. Die Suche nach der tiefsten Energie und der assoziierten bestmöglichen Lösung (Variationsprinzip) macht in diesem Kontext keinen Sinn mehr. Für eine Matrixdarstellung des Diracoperators muss die Basis außerdem speziell gewählt sein (sog. *Kinetic-Balance-Condition*). Wie aus den Gleichungen 3.23 bis 3.25 ersichtlich ist, erzeugt der Operator $\sigma\hat{p}$ durch Differenzieren nach dem Ort aus den Lösungen in Gl. 3.20 Funktionen mit höheren Nebenquantenzahlen für die kleine Komponente. Wählt man die Basis ungünstig, beispielsweise ausschließlich s-Funktionen χ_μ für alle Spinorkomponenten $(\chi_\mu,0,0,0)$, $(0,\chi_\mu,0,0)$ u.s.f, so ist die Diracmatrix daher blockdiagonal

$$\begin{pmatrix} \langle\chi_\mu|\hat{V}|\chi_\nu\rangle + mc^2\mathbb{I} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle\chi_\mu|\hat{V}|\chi_\nu\rangle + mc^2\mathbb{I} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle\chi_\mu|\hat{V}|\chi_\nu\rangle - mc^2\mathbb{I} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle\chi_\mu|\hat{V}|\chi_\nu\rangle - mc^2\mathbb{I} \end{pmatrix} \tag{3.36}$$

und die Eigenwerte konvergieren nicht bei Basissatzvergrößerung. Um dennoch ein brauchbares Verfahren zu erhalten, nähert man den Ausdruck 3.23 und erhält

$$\chi_0 \approx \frac{(\sigma\cdot\vec{p})}{2m_0c}\phi_0 \tag{3.37}$$

für die *Kinetic-Bbalance-Condition*. Beispielsweise wählen Stanton und Havriliak [67]

$$\phi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}\cdot e^{-\alpha r^2}, \qquad \chi = \begin{pmatrix} z \\ x+iy \end{pmatrix}\cdot e^{-\alpha r^2} \tag{3.38}$$

als Basisfunktionen für die große bzw. kleine Komponente. Ein Vergleich mit 3.24 und 3.25 zeigt deren Beziehung auf. Eine Näherung für einen relativistischen Vielteilchenoperator ist der Dirac-Coulomb-Operator. Die Einteilchenoperatoren sind gegeben durch die Diracoperatoren während die Zweiteilchenwechselwirkung nichtrelativistisch durch den $1/r_{ij}$-Term beschrieben wird:

$$\hat{H}_{DC} = \sum_i^N \hat{H}_D + \sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}}. \tag{3.39}$$

Im Mehrelektronenfall kommt eine weitere Komplikation hinzu, der sog. Brown-Ravenhall Effekt [70]: Da das Eigenwertspektrum beidseitig kontinuierlich ist, kann man zu jedem gebundenen elektronischen Zustand unendlich viele ungebundene Zustände konstruieren, welche zu dem gebundenen elektronischen Zustand

entartet sind. Bei der Korrelationsbehandlung im Anschluss an eine Dirac-Fock-Rechnung kann der betrachtete gebundene Zustand mit den Kontinuumszuständen mischen. Die Molekülorbitale negativer Energie werden daher für die Korrelationsbehandlung ausprojeziert. Vierkomponentige quantenchemische Berechnungen mit dem Dirac-Fock-Operator sind wesentlich rechenintensiver als die ohnehin schon als komplex anzusehenden nichtrelativistischen Hartree-Fock-Rechnungen. Die Basis muss im Vergleich etwa 4-fach größer gewählt werden und man muss mit einer komplexwertigen Wellenfunktion arbeiten. Ohne sog. *Screening*-Prozeduren ist die Dirac-Fock-Rechnung für Moleküle circa 100-mal teurer [71], was zu der Entwicklung verschiedener Näherungen führte [72, 73].

3.3.1 Direkte Störungstheorie

Es ist es zweckmäßig, mit der sog. modifizierten Dirac-Gleichung zu arbeiten. Dazu subtrahiert man mc^2 von den Energieeigenwerten. Der positronische Ast des Spektrums verschwindet dann für den Grenzfall $(c \to \infty)$ ins negativ Unendliche während die elektronischen Zustände konvergieren und sich wie im Fall der Schrödingergleichung verhalten[3].

$$\begin{pmatrix} V & c\sigma\vec{p} \\ c\sigma\vec{p} & V - 2mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \tag{3.40}$$

Im Formalismus der direkten Störungstheorie [74, 75] identifiziert man die bereits kurz erwähnte Lévy-Leblond-Gleichung als den korrekten nicht-relativistischen Grenzfall einer relativistischen Theorie (und eben nicht die Schrödingergleichung). Ausgehend von der modifizierten Dirac-Gleichung 3.40 erhält man durch skalieren der unteren Komponente gemäß

$$\begin{pmatrix} \phi \\ \tilde{\chi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi \\ c\chi \end{pmatrix} \tag{3.41}$$

die Dirac-Gleichung in einer neuen Metrik [76]

$$\begin{pmatrix} V & \sigma\vec{p} \\ \sigma\vec{p} & Vc^{-2} - 2m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi \\ \tilde{\chi} \end{pmatrix} = ES\psi = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & c^{-2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi \\ \tilde{\chi} \end{pmatrix} \tag{3.42}$$

beziehungsweise

$$\left[D^{(0)} + c^{-2}D^{(2)}\right]\psi = E\left[S^{(0)} + c^{-2}S^{(2)}\right]\psi \tag{3.43}$$

mit den Definitionen

$$\begin{aligned} D^{(0)} &= \begin{pmatrix} V & \sigma\vec{p} \\ \sigma\vec{p} & -2m \end{pmatrix}, \qquad D^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix} \\ S^{(0)} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad S^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{3.44}$$

[3] Ohne diesen Kunstgriff dehnt sich die Zone zwischen den negativen und positiven Energieeigenwerten immer weiter aus für $(c \to \infty)$.

Für ψ und E werden ebenfalls Potenzreihen angenommen

$$E = E^{(0)} + \frac{1}{c^2}E^{(2)} + \ldots, \quad \psi = \psi^{(0)} + \frac{1}{c^2}\psi^{(2)} + \ldots. \tag{3.45}$$

Der nichtrelativistische Grenzfall ($c \to \infty$) von Gl. 3.43 ist die Lévy-Leblond-Gleichung und entspricht der nullten Ordnung einer Entwicklung in c^{-2}:

$$D^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}S^{(0)}\psi^{(0)}. \tag{3.46}$$

Ohne externes Magnetfeld kann man die Schrödingergleichung als Spezialfall aus 3.46 herleiten [76]:

$$\begin{aligned} V\ \phi^{(0)} + \sigma\vec{p}\tilde{\chi}^{(0)} &= E^{(0)}\ \phi^{(0)} \\ \sigma\vec{p}\ \phi^{(0)} - 2m\ \tilde{\chi}^{(0)} &= 0 \end{aligned} \tag{3.47}$$

woraus die Schrödingergleichung

$$V\phi^{(0)} + \frac{1}{2m}\vec{p}^2\phi^{(0)} = E^{(0)}\phi^{(0)} \tag{3.48}$$

durch Substitution (vgl. 3.19-3.23) folgt. Für die Eigenwerte der Lévy-Leblond-Gleichung gilt ein Variationsprinzip, wenn man die Lösungen von $D^{(0)}$ auf den Lösungsraum

$$\psi^{(0)} = \begin{pmatrix} \phi^{(0)} \\ \sigma\vec{p}\phi^{(0)}/2m \end{pmatrix} \tag{3.49}$$

beschränkt (vgl. 3.37). Für die Energiekorrektur der zweiten Ordnung findet man (ebd.)

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(2)} &= \langle\tilde{\chi}^{(0)}|\, V - E^{(0)}\,|\tilde{\chi}^{(0)}\rangle \\ &= \frac{1}{4m^2c^2}\,\langle\phi^{(0)}|\,\sigma\vec{p}(V - E^{(0)})\sigma\vec{p}\,|\phi^{(0)}\rangle \end{aligned} \tag{3.50}$$

wobei die letzte Identität nur in Verbindung mit 3.49 gilt. In diesem Fall lässt sich demnach die führende Ordnung der Energiekorrektur aus der Lösung $\phi^{(0)}$ der Schrödingergleichung berechnen. Der Operator lässt sich mit der Pauli-Identität aufspalten

$$\begin{aligned} \sigma\vec{p}(V-E)\sigma\vec{p} &= \vec{p}(V-E)\vec{p} + i\sigma(\vec{p}V \times \vec{p}) \\ &= -\nabla(V-E)\nabla + \sigma(\nabla V) \times \vec{p} \\ &= -\nabla(V-E)\nabla + \frac{Z}{r^3}\sigma\cdot\vec{l} \end{aligned} \tag{3.51}$$

in einen skalar-relativistischen Anteil und einen Spin-Bahn Anteil. In Matrixform ist der Spin-Bahn Anteil die Darstellung von $\vec{l}\sigma$ und enthält auch Einträge ungleich Null für Integrale über Funktionen unterschiedlichen Spins. Das erklärt beispielsweise die Feinstrukturaufspaltung des 2p-Niveaus im Wasserstoffatom [69].

Die einzelnen Beiträge lassen sich noch etwas genauer analysieren, wenn man annimmt, dass $\phi^{(0)}$ die Schrödingergleichung exakt löst. Dann gilt

$$\hat{H}^{(0)}\phi^{(0)} = E^{(0)}\phi^{(0)} = \vec{p}^2(2m)^{-1}\phi^{(0)} + V\phi^{(0)} \tag{3.52}$$

und der Ausdruck in 3.50 vereinfacht sich zu[4]

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{4m^2c^2}\langle\phi^{(0)}|\,\sigma\vec{p}(V-E^{(0)})\sigma\vec{p}\,|\phi^{(0)}\rangle = \\
&-\frac{1}{8m^3c^2}\langle\phi^{(0)}|\,\vec{p}^4\,|\phi^{(0)}\rangle \qquad \text{Masse-Geschwindigkeits-Term} \\
&+\frac{\pi Z}{2m^2c^2}\langle\phi^{(0)}|\,\delta(\vec{r})\,|\phi^{(0)}\rangle \qquad \text{Darwin-Term} \\
&+\frac{Z}{2m^2c^2r^3}\langle\phi^{(0)}|\,\vec{l}\vec{s}\,|\phi^{(0)}\rangle \qquad \text{Spin-Orbit-Term}
\end{aligned} \tag{3.53}$$

Der Masse-Geschwindigkeits-Term ist die Energiekorrektur erster Ordnung aufgrund der relativistischen Masse-Geschwindigkeits-Beziehung. Wenngleich in der Diracgleichung die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Kern lokal ist, so erscheint in obiger Näherung der sog. Darwin-Term, welcher eine nichtlokale Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kern beschreibt. Die Beträge des Darwin-Terms erscheinen ausschließlich für s-Elektronen [69]. Der Spin-Bahn-Term beschreibt die Wechselwirkung des intrinsischen Momentes des Elektrons mit dem Magnetfeld, welches im Bezugssystem des Elektrons durch die Bewegung des Kerns erzeugt wird. Alle drei Beiträge sind von der Größenordnung α^2, wenn α die Feinstrukturkonstante ist (ebd.). Addiert man noch die kinetische und potentielle Energie zu Gl. 3.53, so erhält man den sog. Pauli-Operator. Dadurch, dass das Spektrum des Pauli-Operators nicht nach unten beschränkt ist, ist er für den Einsatz in quantenchemischen Berechnungen eher ungeeignet. Selbst für das freie Teilchen können die Energieeigenwerte beliebig weit ins Negative reichen.
Die Energiekorrekturen in höherer Ordnung von Gl. 3.50 sind bekannt und können (nach dem Überwinden einiger praktischer Hürden) ebenfalls berechnet werden [75].

3.3.2 Foldy-Wouthuysen-Darstellung

Wie bereits erwähnt, werden im nichtrelativistischen Grenzfall der Dirac-Theorie für positive Energien die oberen Komponenten der Spinoren groß gegenüber den unteren (und umgekehrt). Bei der Foldy-Wouthuysen-Darstellung [78] wählt man eine unitäre Transformation

$$\hat{U}_n = \exp(\hat{W}_n)\,, \quad \hat{W}_n = \begin{pmatrix} 0 & w_n \\ -w_k^\dagger & 0 \end{pmatrix} \tag{3.54}$$

dergestalt, dass die Wellenfunktion bei gegebenem Vorzeichen der Energie auch für große Geschwindigkeiten vollständig durch zwei Komponenten bestimmt ist.

[4] Wobei die Poissongleichung $\nabla^2 r^{-1} = -4\pi\delta(\vec{r})$ benutzt wurde. Für Details zu der nur augenscheinlich unproblematischen Umformung siehe [77].

Formal entspricht das einer Blockdiagonalisierung des Diracoperators

$$\hat{H}_D = \begin{pmatrix} V + mc^2 & c\,\sigma\vec{p} \\ c\,\sigma\vec{p} & V - mc^2 \end{pmatrix} \tag{3.55}$$

gemäß

$$U\hat{H}_D U^\dagger = \begin{pmatrix} h_+ & 0 \\ 0 & h_- \end{pmatrix} \tag{3.56}$$

so dass die Eigenwerte von h_+ den positiven Energieeigenwerten der Diracoperators entsprechen. Im allgemeinen Fall lässt sich die Blockgestalt lediglich durch sukzessive Transformationen immer besser approximieren:

$$\hat{H}_D^{(n)} = \exp(\hat{W}_n)\ldots\exp(\hat{W}_2)\exp(\hat{W}_1)\hat{H}_D\exp(-\hat{W}_1)\exp(-\hat{W}_2)\ldots\exp(-\hat{W}_n). \tag{3.57}$$

Für die erste Transformation erhält man:

$$\hat{H}_D^{(1)} = \exp(\hat{W}_1)\hat{H}_D\exp(-\hat{W}_1) = \hat{H}_D + \left[\hat{W}_1, \hat{H}_D\right] + \frac{1}{2}\left[\hat{W}_1, \left[\hat{W}_1, \hat{H}_D\right]\right] + \ldots \tag{3.58}$$

Ziel ist es, den ungeraden Anteil von $\hat{H}_D$

$$\begin{aligned} \hat{H}_D =& \begin{pmatrix} mc^2 & 0 \\ 0 & -mc^2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & c\,\sigma\vec{p} \\ c\,\sigma\vec{p} & 0 \end{pmatrix} \\ =& \hat{E}_{-2} + \hat{E}_0 + \hat{O}_{-1} \end{aligned} \tag{3.59}$$

also $\hat{O}_{-1}$, immer kleiner werden zu lassen, wobei der tiefgestellte Index die Potenz von $1/c$ kennzeichnet. Man wählt

$$\left[\hat{W}_1, \hat{E}_{-2}\right] + \hat{O}_{-1} = 0 \qquad \Rightarrow w_1 = \frac{1}{2mc}\sigma\vec{p}. \tag{3.60}$$

Damit sind die geraden Terme von 3.58

$$\hat{E}_{-2} + \hat{E}_0 + \left[\hat{W}_1, \hat{O}_1\right] + \frac{1}{2}\left[\hat{W}_1, \left[\hat{W}_1, \hat{E}_2\right]\right] + \mathcal{O}(c^{-2}) \tag{3.61}$$

insbesondere aber erhält man für die ungeraden Terme

$$\left[\hat{W}_1, \hat{E}_2\right] + \hat{O}_{-1} + \mathcal{O}(c^{-1}) = \mathcal{O}(c^{-1}) \tag{3.62}$$

d.h., der führende (Kopplungs-)Term auf der Außerdiagonalen ist nur noch von der Ordnung $\mathcal{O}(c^{-1})$. Der transformierte Operator ist von der Form

$$\begin{aligned} \hat{H}_D^{(1)} =& \hat{E}_{-2} + \hat{E}_0^{(1)} + \hat{E}_2^{(1)} + \ldots \\ &+ \hat{O}_1^{(1)} + \hat{O}_3^{(1)} + \ldots \end{aligned} \tag{3.63}$$

mit

$$\hat{E}_0^{(1)} = \begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix} + \left[\hat{W}_1, \hat{O}_{-1}\right]$$
$$\hat{O}_1^{(1)} = \left[\hat{W}_1, \hat{E}_0\right] + \frac{1}{2}\left[\hat{W}_1, \left[\hat{W}_1, \hat{O}_{-1}\right]\right]. \tag{3.64}$$

Der nächste Transformationsschritt eliminiert dann die Terme $O(c^{-1})$ von der Außerdiagonalen. Dazu bildet man

$$\hat{H}_D^{(3)} = \exp(\hat{W}_3)\hat{H}_D^{(1)}\exp(-\hat{W}_3) \tag{3.65}$$

und wählt entsprechend

$$\left[\hat{W}_3, \hat{E}_{-2}^{(1)}\right] + \hat{O}_1^{(1)} = 0. \tag{3.66}$$

Die Außerdiagonale ist dann von der Ordnung $O(c^{-3})$, während der gerade Teil von $\hat{H}_D^{(3)}$ sich nur um Terme der Ordnung $O(c^{-4})$ unterscheidet.
Die Terme bis einschließlich $O(c^{-2})$ von 3.63 bilden im übrigen wieder den Pauli-Operator 3.53. Aus praktischen Gründen bleibt die Transformation zwangsläufig immer unvollständig (von einigen Spezialfällen abgesehen). Wie bereits der Pauli-Operator, so ist auch der Foldy-Wouthuysen-transformierte Hamiltonoperator unbrauchbar für quantenchemische Berechnungen [79]. Die Reihenentwicklung der relativistischen kinetischen Energie

$$T = mc^2\sqrt{(p/mc)^2 + 1} \tag{3.67}$$

in c^{-2} muss zwangsläufig in Kernnähe scheitern, da hier $p/mc > 1$ und die Reihenentwicklung jenseits des sog. Konvergenzradius angewendet wird (ebd.).

3.3.3 Douglas-Kroll-Darstellung

Die Douglas-Kroll-Transformation [80, 81] führt zu einer variationell stabilen Darstellung des Dirac-Operators ohne singuläre Terme. Dabei entwickelt man im Gegensatz zur Foldy-Wouthuysen-Transformation nach Potenzen des externen Potentials, d.h. für Atome in Potenzen der Kernladung Z. Der Operator nullter Ordnung ($Z = 0$) ist hierbei der relativistische Operator für das freie Teilchen. Im Falle des freien Teilchens sind alle Eigenwerte und Eigenfunktionen bekannt

$$\hat{h}_+ \exp(i\vec{k}\vec{r}) = \sqrt{m^2c^4 + c^2k^2}\exp(i\vec{k}\vec{r}) \tag{3.68}$$

und man kann eine exakte Foldy-Wouthuysen-Transformationsvorschrift U formulieren, welche den Dirac-Operator für das freie Teilchen diagonalisiert [63, 81]:

$$\hat{U}_0 = \begin{pmatrix} \hat{A} & \hat{A}\hat{R} \\ -\hat{A}\hat{R} & \hat{A} \end{pmatrix} \tag{3.69}$$

mit

$$\hat{R} = \frac{c\sigma\vec{p}}{\hat{E}_0 + mc^2}$$
$$\hat{A} = \sqrt{\frac{\hat{E}_0 + mc^2}{2\hat{E}_0}}$$
$$\hat{E}_0 \exp(i\vec{k}\vec{r}) = \sqrt{m^2c^4 + c^2k^2}\exp(i\vec{k}\vec{r}) \tag{3.70}$$

so daß

$$\hat{U}_0 \begin{pmatrix} mc^2 & c\,\sigma\vec{p} \\ c\,\sigma\vec{p} & -mc^2 \end{pmatrix} \hat{U}_0^\dagger = \begin{pmatrix} \hat{E}_0 & 0 \\ 0 & -\hat{E}_0 \end{pmatrix}. \tag{3.71}$$

Der Trick der Douglas-Kroll-Transformation besteht darin, auch den Dirac-Operator mit Kernpotential 3.55 gemäß der Transformationsvorschrift für das freie Teilchen zu transformieren:

$$\hat{U}_0 \begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix} \hat{U}_0^\dagger = \begin{pmatrix} \hat{E}_1 & \hat{O}_1 \\ \hat{O}_1^\dagger & \hat{E}_1 \end{pmatrix}, \tag{3.72}$$

mit

$$\hat{E}_1 = \hat{A}(V + \hat{R}\hat{V}\hat{R})\hat{A}$$
$$\hat{O}_1 = \hat{A}[\hat{R}, \hat{A}]\hat{A} \tag{3.73}$$

wobei die unteren Indizes die Ordnung von Z beschreiben. Der transformierte Dirac-Operator $\hat{H}_D^{(1)}$ im externen Potential ist dann die Summe von 3.71 und 3.73. Dieser ist wird durch die Transformation nicht blockdiagonal. Es zeigt sich aber [80, 81], dass der so transformierte Operator Ausgangspunkt für die Entwicklung eines günstigen, d.h. nicht singulären Operators ist. Die sich anschließenden Transformationsschritte verlaufen analog der Foldy-Wouthuysen-Transformation. Die ungeraden Terme in 3.73 sind linear in Z, d.h. man transformiert im ersten Schritt [80]

$$\hat{H}_D^{(2)} = \hat{U}_1 \hat{H}_D^{(1)} \hat{U}_1^\dagger \tag{3.74}$$

und wählt

$$\hat{U}_1 = \exp(\hat{W}_n), \qquad [\hat{W}_n, \hat{E}_0] + \hat{O} = 0. \tag{3.75}$$

Die ungeraden Terme sind jetzt von der Ordnung Z^2, bzw. das Potential von der Ordnung V^2. Durch sukzessive Transformationen kann das Energiespektrum immer weiter separiert werden (ebd.).
Die Douglas-Kroll-Darstellung begründet das heute wahrscheinlich erfolgreichste 2-Komponenten-Rechenverfahren [81]. Dabei ist der tatsächliche Durchbruch der Douglas-Kroll-Darstellung, nämlich die effiziente Implementierung, auf die Arbeiten von Hess [81, 82, 83] zurückzuführen, weshalb man von der Douglas-Kroll-Hess-Methode spricht. Die Implementierung nach Hess setzt voraus, dass die Basisfunktionen ω_i Eigenfunktionen von $\hat{E}_0$ sind:

$$\hat{E}_0\omega_i = \sqrt{m^2c^4 + c^2k_i^2}\,\omega_i = \varepsilon_i\omega_i. \tag{3.76}$$

Dann sind

$$\hat{A}\omega_i = \sqrt{\frac{\varepsilon_i + mc^2}{2\varepsilon_i}}\omega_i$$
$$\hat{R}\omega_i = \frac{c}{\varepsilon_i + mc^2}\sigma\vec{p}\omega_i \tag{3.77}$$

und man kann die Matrixelemente von $\hat{E}_0$, $\hat{A}V\hat{A}$ und $\hat{A}\hat{R}V\hat{R}\hat{A}$ über ω_i einfach angeben. Rechnet man in einer Basis aus Gaussfunktionen, so diagonalisiert man $\vec{p}^2$ und arbeitet mit näherungsweisen Eigenfunktionen von $\vec{p}^2$.

3.3.4 Reguläre Entwicklungen

Ähnlich wie bei der direkten Störungstheorie wurde auch die *Zero-Order Regular Approximation* (ZORA) bzw. der Chang-Pélissier-Durand (CPD-) Operator gleich mehrmals formuliert [84, 85, 86, 87, 88]. Auflösen der modifizierten Diracgleichung 3.40 nach der kleinen Komponente χ (vgl. 3.23) und anschließende Substitution (Eliminierung der kleinen Komponente) liefert

$$\chi = \frac{c\sigma\vec{p}}{2mc^2 - V + E} \tag{3.78}$$

bzw.

$$\left(V + c^2\sigma\vec{p}\frac{1}{2mc^2 - V + E}\sigma\vec{p}\right)\phi = E\phi. \tag{3.79}$$

Der Operator 3.79 kann noch etwas umgeformt werden

$$\hat{H}_{WB} = \frac{1}{2}\sigma\vec{p}\left(1 + \frac{E - V}{2mc^2}\right)^{-1}\sigma\vec{p} \tag{3.80}$$

zum sog. Wood-Boring-Operator [90, 89]. Der Operator enthält eine explizite Abhängigkeit von der Energie, was seinen praktischen Nutzen stark einschränkt. Die Implementierung des Wood-Boring-Operators (Gl.3.80) bleibt numerischen Hartree-Fock Programmen vorbehalten. Üblicherweise wird die j-abhängige Spin-Bahn--Wechselwirkung nicht berücksichtigt und man kann ohne das relativistische (Drehimpuls-) Kopplungsschema arbeiten. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung kann im Anschluss noch störungstheoretisch behandelt werden. Insbesondere wurden die in dieser Arbeit berechneten Referenzdaten zur Pseudopotentialjustierung mit dem Wood-Boring-Operator berechnet. Aufgrund der Austauschwechselwirkung ist es nicht möglich, ein Potential V mit $V = V(\vec{r})$ zu formulieren. Die Austauschwechselwirkung wird daher in dieser Arbeit durch Slaters lokale Näherung (zzgl. der Perdew-Zunger Korrektur für die Selbstwechselwirkung) beschrieben [91, 92]. Der Wood-Boring-Operator 3.80 wird in der Literatur eigentlich nicht als regularisierter Operator bezeichnet. Es erscheint jedoch zweckmäßig, ihn an dieser Stelle zu

behandeln, denn das Ziel der folgenden Bemühungen ist es, die Energieabhängigkeit zu eliminieren. Formt man 3.78 wie folgt um

$$\chi = \frac{c\sigma\vec{p}}{2mc^2 - V + E} = \frac{\sigma\vec{p}}{2mc}\left[\frac{1}{1-\left(\frac{V-E}{2mc^2}\right)}\right] \tag{3.81}$$

und benutzt die asymptotische Näherung

$$\frac{1}{1-w} = \sum_{n=0}^{\infty} w^n \quad \text{für} \quad w < 1 \tag{3.82}$$

so resultiert, wie im Falle der Foldy-Wouthuysen-Darstellung, ein unbrauchbarer Operator, da in hinreichender Kernnähe stets $|V| \gg 2mc^2$ gilt [86]. Stattdessen formt man 3.78 erneut um [85, 86, 87, 88]:

$$\chi = \frac{c\sigma\vec{p}}{2mc^2 - V + E} = \frac{c\sigma\vec{p}}{2mc^2 - V}\left(1 + \frac{E}{2mc^2 - V}\right) \tag{3.83}$$

und erhält, da $2mc^2 - V \ll E$, eine reguläre Entwicklung. Die nullte Ordnung liefert den ZORA/CPD-Operator:

$$\left(V + \sigma\vec{p}\frac{c^2}{2mc^2 - V}\sigma\vec{p}\right)\phi = E\phi \tag{3.84}$$

Die ZORA/CPD-Gleichung sowie höhere Ordnungen (*First-Order Regular Approximation* - FORA) können auch im Formalismus der direkten Störungstheorie hergeleitet werden [88].

Kapitel 4

Pseudopotentiale für QMC-Rechnungen

4.1 Existierende Pseudopotentiale für QMC

Die Idee, Pseudopotentiale speziell auf die Bedürfnisse der QMC-Rechnungen anzupassen, ist nicht neu und entsprechende Arbeiten sind von zwei Arbeitsgruppen unabhängig publiziert worden [5, 6] bzw. [7, 8]. In beiden Fällen handelt es sich um nichtdivergierende HF-Pseudopotentiale. Die Autoren berichten in beiden Fällen, dass HF-Pseudopotentiale zuverlässigere Ergebnisse in QMC-Rechnungen erzielen als DFT-Pseudopotentiale. Dieses Resultat ist empirischer Natur, deckt sich aber auch mit den Erfahrungen von C. Filippi [93]. Die erwähnten Arbeiten stehen in unmittelbarer Konkurrenz zu der vorliegenden Arbeit und sollen daher kurz beschrieben werden.

4.1.1 Pseudopotentiale von Greef, Lester, Ovcharenko *et al.*

Die Konstruktion dieses nichtsingulären HF-Pseudopotentials wurde 1998 vorgeschlagen [5] und vorerst nur für das Kohlenstoffatom demonstriert. 2001 wurden Pseudopotentiale für Beryllium bis Neon und Aluminium bis Argon präsentiert [6]. Weitere Elemente sind seitdem nicht mehr hinzu gekommen. Die verfügbaren Potentiale decken also nur einen sehr kleinen Teil des Periodensystems ab. Die Potentiale sind nichtrelativistisch. Für schwerere Elemente wäre die Berücksichtigung relativistischer Effekte wünschenswert. Das Konstruktionsschema wurde von den SBK-Pseudopotentialen übernommen [39]. Die SBK-Potentiale zählen, wie bereits in Abschnitt 2.3.2 erwähnt, zu den formkonsistenten Pseudopotentialen. Diese werden durch einen direkten Fit eines analytisch formulierten Potentials an die Orbitalenergien und die Form der Pseudoorbitale konstruiert. Der lokale Teil der nichtsingulären Potentiale wird ähnlich formuliert wie in dieser Arbeit. Allerdings können Greef, Lester, Ovcharenko *et al.* keine nichtlinearen Nebenbedingungen

behandeln und wählen $\beta = \alpha$ in Gl. 2.64, was weniger Flexibilität bedeutet. Die HF-Rechnungen der Atome und der Pseudoatome werden mit "konventionellen" Programmen in einer Einteilchenbasis aus 16 s- und 11 p-Gaussfunktionen durchgeführt. Die berechneten Orbitalenergien sind daher nicht besonders genau und die Justierung des Potentials an die Orbitalenergien erfolgt lediglich mit einer Genauigkeit von 10^{-3} Hartree.
Die Pseudopotentiale von Greef, Lester, Ovcharenko *et al.* sind ausschließlich für den Teil der Wellenfunktion mit Winkelsymmetrie $l = 0$ nichtlokal. Das heißt, die Potentiale haben auch für die Elemente der Siliziumreihe nur einen s-Projektor und keinen p-Projektor, obwohl Elektronen mit $l = 1$ im Rumpf liegen. Valenzelektron mit $l = 1$ und $l > 1$ erfahren folglich kein differenziertes Potential, was zu sehr großen Fehlern der Potentiale Aluminium bis Argon führt. Vergleichende Testrechnungen sind in Abschnitt 4.3 aufgeführt.
Wie bereits erläutert, wird die Effizienz der DMC-Methode von der Qualität der Testwellenfunktion bestimmt. Das nichtsinguläre Potential sollte daher von einer optimierten Einteilchenbasis ergänzt werden. Für die Potentiale von Greef, Lester, Ovcharenko *et al.* sind keine Basissätze verfügbar, was den Wert der Pseudopotentiale einschränkt. Abschließend möchte ich die Nachteile noch einmal zusammenfassen:

- Kein p-Projektor für die Elemente der Siliziumreihe
- Nur wenige Elemente werden abgedeckt
- Keine optimierten Basissätze verfügbar
- Nichtrelativistische Theorie

4.1.2 Pseudopotentiale von Trail und Needs

Trail und Needs veröffentlichten 2005 sog. Dirac-Fock-AREPs, d.h. Dirac-Fock-*Averaged Relativistic Effective Potentials* [7, 8]. Die Konstruktion wurde von Ref. [38, 35] übernommen. Hierbei handelt es sich ebenfalls um formkonsistente Pseudopotentiale. Allerdings wird das Potential nicht durch einen direkten Fit gewonnen, sondern durch die in Abschnitt 2.3.2 beschriebene Inversionsprozedur. Man erhält das Potential daher zunächst auf einem Raster (*grid*). Die Potentiale berücksichtigen auch relativistische Effekte. Allerdings ist das relativistische jj-Kopplungsschema denkbar ungeeignet, da die Mehrheit der Quantenchemieprogramme mit dem nichtrelativistischen LS-Schema arbeitet. Die Potentiale zu verschiedenen Quantenzahlen l werden daher entsprechend der j-Entartung gewichtet und gemittelt [35] (daher die Bezeichnung *averaged*). Nebenbei ergibt das Verfahren die sog. Spin-Bahn-Operatoren, welche in nichtrelativistischen Programmen beispielsweise störungstheoretisch behandelt werden können.
Trail und Needs zeigen, dass es aufgrund der Austauschwechselwirkung zu einem langreichweitigen, nichtlokalen Potential kommen kann, sofern man die In-

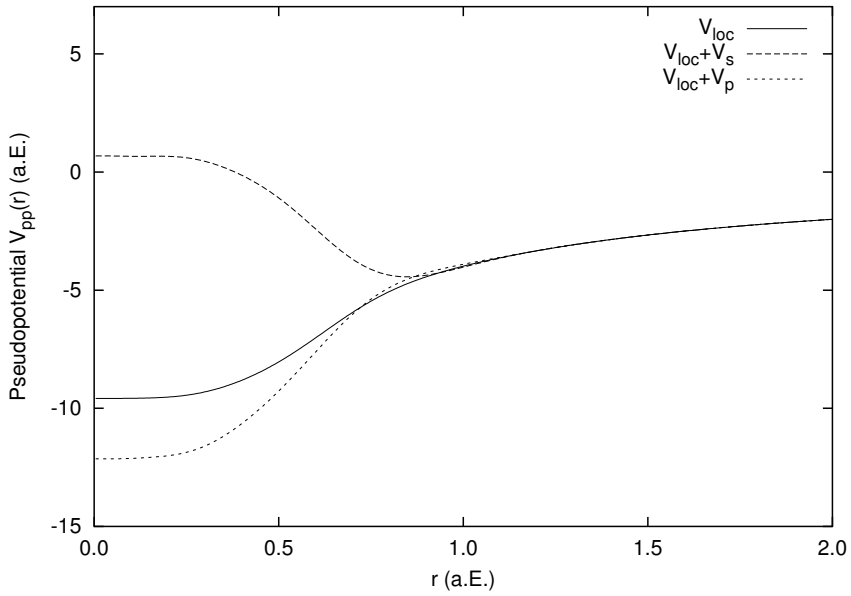

Abbildung 4.1: Das Kohlenstoffpseudopotential von Trail und Needs [7, 8]. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.).

versionsmethode verwendet [7, 8]. Sie präsentieren daher eine Transformationsvorschrift, um den langreichweitigen, nichtlokalen Anteil zu entfernen. Die Autoren lassen allerdings völlig offen, inwiefern Pseudopotentialrechnungen davon profitieren könnten. Die Transformation wirkt außerdem der Normerhaltung [41] entgegen, welche sich als wichtiges Kriterium für die Transferabilität formkonsistenter Pseudopotentiale erwiesen hat (vgl. Abschnitt 2.3.2). Die Aufhebung der Coulombsingulariät geschieht allein durch den Faktor der ersten Gaussfunktion, d.h. der Parameter α in Gl. 2.64 wird ebenfalls optimiert. Das Potential ist dann linear für $r \rightarrow 0$ (vgl. Abschnitt 2.3.4).
Der Satz der publizierten Pseudopotentiale ist sehr umfangreich. Er umfasst die Hauptgruppenelemente außer Thallium bis Radon und die 3d-, 4d- und 5d-Übergangsmetalle. Aber auch für diese Pseudopotentiale sind keine Basissätze verfügbar. Für die Übergangsmetalle sind die größtmöglichen Rümpfe gewählt, d.h. die Elemente Scandium, Yttrium und Lutetium haben alle die effektive Kernladung $Z_{\text{eff}} = 3$. Diese Wahl ist, wie in Abschnitt 2.3.5 erläutert, sehr problematisch, da sich keine hinreichend gute räumliche Trennung der Rumpf- und Valenzelektronen für einen großen Rumpf ergibt. Selbst die Pseudopotentiale der Hauptgruppenelemente sind nur eingeschränkt brauchbar, da für Elemente schwerer als Zink ein d-Projektor im Potential vorhanden sein sollte. Die Problematik ist analog zu dem fehlenden p-Projektor für die Potentiale der Siliziumreihe von Greef, Lester, Ovcharenko *et al*. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 erwähnt, ist die Darstellung eines Pseudopotentials auf dem Raster in Gaussfunktionen eine numerisch fragile Prozedur [35, 39].

Erschwerend hinzu kommt die Besonderheit der von Trail und Needs gewählten Pseudopotentialkonstruktion nach Christiansen [35, 38]: Das Potential verläuft im Rumpfbereich nahezu konstant. Als Beispiel zeigt Abb. 4.1 das Trail und Needs Pseudopotential für Kohlenstoff. Dieses konstante Potential kann nur auf dem Raster problemlos behandelt werden. Denn die ohnehin schon schwierige Darstellung eines zusätzlich noch konstanten Potentials in einer dafür ungeeigneten Basis aus Gaussfunktionen führt zu numerisch bedenklichen Resultaten. Tabelle 4.1 zeigt die analytische Darstellung des in Abb. 4.1 geplotteten Potentials für Kohlenstoff. Das Potential ist als Summe von Gaussfunktionen

$$c \cdot r^n \cdot \exp\left(-b \cdot r^2\right) \tag{4.1}$$

dargestellt. Man erkennt, dass die Darstellung sehr lang ist und betragsmäßig große Koeffizienten und Exponenten enthält. Oftmals lassen sich Paare identifizieren, deren Beiträge sich nahezu aufheben, d.h. zwei Gaussfunktionen haben ähnlich große Exponenten und bis auf das Vorzeichen auch betragsmäßig ähnlich große Koeffizienten bei gleicher Potenz des Elektron-Kern-Abstandes r. Das Auftreten dieser Beiträge scheint eine Eigenart der gewählten Konstruktion nach Christiansen [35, 38] zu sein, welche das Potential im Rumpf nahezu konstant werden lässt. Die Christiansenpotentiale zeigen das gleiche unbefriedigende Fitverhalten. Man beachte, dass beispielsweise die Vanderbiltkonstruktion in Abschnitt 2.3.2 sich deutlich vernünftiger analytisch darstellen lässt. Abschließend fasse ich die Nachteile zusammen:

- Keine optimierten Basissätze verfügbar
- Kritische Wahl des großen Rumpfes für die Übergangsmetalle
- Kein d-Projektor für die Elemente schwerer als Zink
- Eine numerisch fragwürdige analytische Darstellung

Koeffizient c	Potenz n	Exponent b
	V_{loc}	
4.00000000	-1	14.18038947
-191045.80417457	0	9.98337117
191036.22253941	0	12.48203153
-5.44386315	1	7.90943462
62.16542104	1	7.13014891
44221.23987918	2	12.72575413
146831.00815853	2	10.28807138
286186.73250606	2	11.48850451
	V_{s}	
-3750.11048539	0	9.50142741
3760.37648333	0	5.56933451
-282.45495330	1	15.38467668
395.21455742	1	12.61293221
-112.75960412	1	4.78267585
10961.18997530	2	10.02732151
-7322.83872921	2	6.38496423
-18326.95925617	2	9.56239560
	V_{p}	
-69979.38345477	0	8.69277599
69976.82776410	0	9.78057783
-7317.21246438	1	7.36054009
1187.74671018	1	9.35997886
6129.46575421	1	6.97849340
76379.77670179	2	9.23165085
-269.92729934	2	5.85803103
-11.14397361	2	95.35707275

Tabelle 4.1: Analytische Darstellung des Kohlenstoffpseudopotentials von Trail und Needs [7, 8]. Das Potential ist als Summe von Gaussfunktionen $c \cdot r^n \cdot \exp(-b \cdot r^2)$ dargestellt. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.).

4.2 Einfluss des Potentials auf die Varianz

Es erscheint zweckmäßig, zunächst den einfachsten Fall, d.h. das Wasserstoffatom, zu untersuchen. Das Pseudopotential für das Wasserstoffatom ersetzt überhaupt keine Rumpfelektronen sondern modifiziert ausschließlich das Kernpotential ohne Änderung der effektiven Kernladung. Da keine Elektronen im Rumpf ersetzt werden, ist das Potential vollständig lokal. Das nichtsinguläre Pseudopotential für das Wasserstoffatom hat die Form (vgl. Gl. 2.64)

$$\begin{aligned} V_{\mathrm{loc}}(r) &= -\frac{1}{r} + \frac{1}{r}\exp(-\alpha r^2) \\ &+ \alpha r \exp(-\beta r^2) + \gamma \exp(-\delta r^2)\,. \end{aligned} \tag{4.2}$$

Die Tests wurden noch vor der Implementierung der DONLP2-Routine [46, 47, 48] durchgeführt, d.h. es konnten keine Nebenbedingungen berücksichtigt werden. Der Parameter β ist daher in Übereinstimmung mit Gl. 2.67 gemäß $\beta = \alpha/2$ fixiert. Der Parameter α wird vorgegeben und nicht optimiert, d.h. es werden nur die Parameter γ und δ justiert. Tabelle 4.2 zeigt die für α gewählten Werte und die Summe der Fehlerquadrate als Maß für die Qualität des resultierenden Pseudopotentials. Es ist klar, dass Gl. 4.2 für $\alpha \to \infty$ wieder zu einem singulären Potential führt, da die Korrekturterme immer kurzreichweitiger werden. Das Potential ist für $\alpha = 3,5,10$ in Abb. 4.2 dargestellt. Aus den Daten in Tabelle 4.2 erkennt man, dass für sehr kleine α das Fitresultat schlechter wird. Allerdings sind Werte kleiner 10^{-8} Hartree^2 für die Summe der Fehlerquadrate immer noch ein sehr gutes Resultat, wenn man die üblichen Fitresultate "echter" Pseudopotentiale betrachtet.
Die Sigmawerte in Tabelle 4.2 stammen aus VMC-Rechnungen der einzelnen Pseudopotentiale. Die Wellenfunktion wird jeweils mit dem GAMESS-Programm berechnet und die Einteilchenbasis ist mit 20 s-(Gauss-)Funktionen besonders groß und flexibel gewählt, um für alle Potentiale vergleichbar gute Wellenfunktionen zu gewährleisten. Die VMC-Resultate sind dabei ohne Elektron-Kern-Jastrowfaktoren ermittelt.
Das Verhalten von σ ist weniger einheitlich. Zwar ist der Trend zu größeren σ für größere α erkennbar, allerdings ist die Veränderung nicht monoton sondern unterliegt Schwankungen. Wichtig ist, dass sich die σ Werte für sinnvolle α nur langsam verändern: Während α sich von 3.0 auf 20 um fast eine Größenordnung ändert, beträgt die Änderung von σ zirka einen Faktor 3. Allerdings sind beliebig kleine σ

α	σ	$\sum(\Delta E)^2$
3.0	0.00114	0.25037438E-07
5.0	0.00247	0.21733609E-08
8.0	0.00183	0.20257967E-09
10.0	0.00131	0.99541350E-10
12.0	0.00175	0.82120581E-10
14.0	0.00246	0.61726164E-10
16.0	0.00300	0.65942600E-10
18.0	0.00317	0.64668989E-10
20.0	0.00312	0.28650672E-10

Tabelle 4.2: Abhängigkeit der Varianz und der Fitgenauigkeit von den Korrekturtermen für die Singularität am Beispiel des Wasserstoffpseudopotentials. Die Summe der Fehlerquadrate $\sum(\Delta E)^2$ ist ein Maß für die Qualität der Pseudopotentialjustierung. Die Bedeutung von σ ist in Abschnitt 2.3.6 erläutert. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.).

und eine entsprechend effiziente QMC-Rechnung wertlos, wenn das Pseudopotential dafür zu ungenau wird. Für die Potentiale dieser Arbeit werden daher generell alle Parameter (unter den Nebenbedingungen) für die Optimierung frei gegeben, um in erster Linie die Genauigkeit zu optimieren.
Die Energien der Allelektronenrechnungen und der Pseudopotentialrechnungen sind auf $\varepsilon = 10^{-10}$ Hartree konvergiert. Eine einfache, numerische, symmetrische Ableitung, wie sie die `DONLP2`-Routine berechnet, hat dann eine ausreichende Genauigkeit von etwa $\varepsilon^{2/3} \approx 10^{-7}$ Hartree.
Die somit bestimmten Werte für α liegen alle in vernünftigen Größenordnungen: Für Kohlenstoff ergibt sich $\alpha = 8.4$ und für das wesentlich weichere Silizium ein $\alpha = 1.8$. Aus den Tests am Wasserstoffatom kann man schließen, dass die Varianz auch in diesen Fällen nur mäßig von α abhängen wird.
Für das Kohlenstoffpseudopotential habe ich die Vorhersage überprüft und jeweils ein Potential mit $\alpha = 5.0$, $\alpha = 10.0$ und $\alpha = 15.0$ justiert und im VMC getestet. Für den Determinantenteil der Testwellenfunktion wird eine besonders flexible Einteil-

α	σ	σ opt.	$\sum(\Delta E)^2$
5.0	0.40385	0.21784	0.11102537E-05
10.0	0.40083	0.21835	0.78806346E-06
15.0	0.40007	0.21301	0.75574534E-06

Tabelle 4.3: Abhängigkeit der Varianz und der Fitgenauigkeit von den Korrekturtermen für die Singularität am Beispiel des Kohlenstoffpseudopotentials. Die Einträge für σ opt. sind für VMC-Rechnungen mit Jastrow-Faktor. Die übrigen Bezeichnungen sind wie in Abb. 4.2. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.).

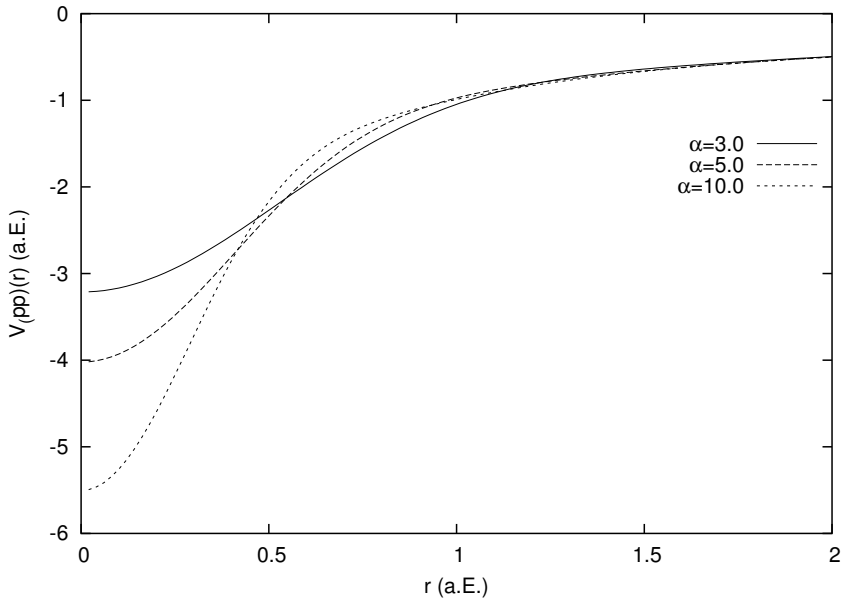

Abbildung 4.2: Pseudopotentiale für Wasserstoff mit $\alpha = 3, 5, 10$. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.).

chenbasis aus 20 s- und 14 p-Funktionen gewählt und eine näherungsweise HF-Wellenfunktion mit dem GAMESS-Programm berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Zusätzlich wird eine Rechnung mit einem optimierten Jastrowfaktor (vgl. 2.35) für das Kohlenstoffpseudoatom durchgeführt. Die entsprechenden Werte für Sigma sind mit σ opt. in Tabelle 4.3 gekennzeichnet. Für zu kleine α wird der Pseudopotentialfit schlechter. Die Sigmawerte hingegen bleiben von der Wahl des Parameters α unverändert. Das gilt sowohl für die Rechnungen mit wie ohne Jastrowfaktor.

4.3 Vergleichstestrechnungen der Hauptgruppenelemente

Die Pseudopotentialmethode kann zu signifikanten Einsparungen der Rechenressourcen führen. Allerdings handelt es sich um eine Näherung, welche einen systematischen Fehler in die Rechnung einbringt. Um so wichtiger ist es, die Pseudopotentiale bezüglich ihrer Genauigkeit und Transferabilität zu untersuchen. Dazu werden die atomaren Anregungsenergien auf HF-Niveau betrachtet und Moleküleigenschaften unter näherungsweiser Einbeziehung der Korrelation berechnet. Schließlich werden die QMC-spezifischen Sachverhalte der Effizienz und des Lokalisierungsfehlers getestet und diskutiert. Die Resultate werden mit denen der

konkurrierenden Pseudopotentiale verglichen. Für die Molekülrechnungen werden optimierte Einteilchenbasissätze benötigt, deren Konstruktion im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

4.3.1 Valenzbasissätze

Die besondere Relevanz der optimierten Basissätze wurde schon mehrfach erwähnt. Eine optimierte Testwellenfunktion reduziert die Varianz, den Fixed-Node-Fehler und den Lokalisierungsfehler der Rechnung und erhöht folglich die Effizienz und die Genauigkeit der Methode. Pseudopotentiale ohne Basissätze sind im Nutzen stark eingeschränkt. Die Basissätze der Hauptgruppenelemente für die Pseudopotentiale dieser Arbeit werden in drei Schritten bestimmt. Zunächst wird ein ausgeglichener Satz von 7 bis 10 einzelner (sog. primitiver) Gaussfunktionen mit s- und p-Symmetrie erzeugt und die Exponenten auf Grundlage der CCSD(T)-Energie des Pseudoatoms optimiert. Die primitiven Gaussfunktionen werden im zweiten Schritt zu einer Gaussfunktion pro Drehimpulsquantenzahl auf Basis der Orbitalkoeffizienten der HF-Referenz kontrahiert. Alle VnZ (n=D,T,Q,5) Basissätze eines Elementes teilen sich die gleichen kontrahierten s- und p-Funktionen, um die insgesamt beanspruchte Rechenkapazität für die Basissatzentwicklung zu reduzieren. Für den dritten Schritt werden unkontrahierte, primitive Gaussfunktionen gemäß dem von Dunning *et al.* [94] vorgeschlagenen Schema korrelationskonsistenter Basissätze hinzugefügt und die Exponenten mit Rücksicht auf die CCSD(T)-Energie optimiert. Eine VDZ-Basis besteht aus dem Funktionensatz (2s2p1d). Die VTZ-, VQZ- und V5Z-Basissätze bestehen jeweils aus (3s3p2d1f)-, (4s4p3d2f1g)- und (5s5p4d3f2g1h)-Funktionen. Im Falle der Alkalimetalle existiert nur ein Valenzelektron und folglich kein Beitrag zur Korrelationsenergie. Die Basissätze der Alkalimetalle wurden anhand der CCSD(T)-Energie der jeweiligen Dimere im Grundzustand justiert. Ebenso wurden die Basissätze der Erdalkalimetalle justiert, welche andernfalls dazu tendieren, räumlich sehr kompakt zu werden. Für die Elemente der Kohlenstoff und Siliziumreihe sind VnZ Basissätze mit n=D,T,Q,5 bereitgestellt. Für die übrigen Elemente der Hauptgruppen sind VnZ Basissätze mit n=D,T verfügbar.
Die molekularen Vergleichstestrechnungen in Abschnitt 4.3.3 vergleichen auch die Potentiale dieser Arbeit mit den Potentialen von Trail und Needs. Da für Letztere aber keine Basissätze verfügbar sind, habe ich auch Basissätze der V5Z-Qualität für die Potentiale der Kohlenstoff- und Siliziumreihe von Trail und Needs entsprechend dem Schema justiert. Die Vergleichbarkeit der Resultate für die unterschiedlichen Potentiale wird durch die einheitlich generierten und äußerst flexiblen Basissätze der V5Z-Qualität zusätzlich erhöht. Für die CC-Rechnungen wurde das `MOLPRO`-Programmpaket verwendet [20].

Kohlenstoff-konfiguration	TN	GLO	Diese Arbeit
$2s^2\ 2p^2$	0.0000	0.0000	0.0000
$2s^1\ 2p^3$	0.0696	0.0393	0.0018
$2s^2\ 2p^1$	0.0127	0.0184	0.0039
$2s^1\ 2p^2$	0.0451	0.0266	-0.0005
$2s^2\ 2p^1\ 3d^1$	0.0127	0.0183	0.0040
$2s^2\ 3d^1$	0.0487	0.0438	0.0012
$2s^2\ 2p^1\ 3s^1$	0.0135	0.0180	-0.0106
$2s^1\ 2p^2\ 3d^1$	0.0449	0.0264	-0.0005
$2s^2\ 3d^2$	0.0486	0.0438	0.0012
$2s^2\ 4d^1$	0.0493	0.0445	-0.0001
$2s^2\ 2p^1\ 4d^1$	0.0127	0.0184	0.0040
$2s^2\ 2p^3$	-0.0049	0.0141	-0.0011
$2s^2$	0.0499	0.0451	-0.0012
m.a.A.	0.032	0.027	0.002

Tabelle 4.4: Fehler der HF-Anregungsenergien, Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten für verschiedene Kohlenstoffpseudopotentiale. Die Fehler sind bezogen auf die entsprechende skalarrelativistische Allelektronen-HF-Rechnung. TN bezeichnet das Pseudopotential von Trail und Needs, GLO bezeichnet das Pseudopotential von Greef, Lester, Ovcharenko *et al.* m.a.A. ist die mittlere absolute Abweichung. Alle Werte sind in Elektronenvolt (eV).

4.3.2 Atomare Testrechnungen

Atomare Anregungsenergien, Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten sind in der Literatur als Maß für die Qualität des Pseudopotentials gut etabliert [6, 7, 40, 42, 95]. Da die energiekonsistenten Pseudopotentiale aber dementsprechend justiert sind, diese Eigenschaften zu reproduzieren, sind energiekonsistente Pseudopotentiale bei diesen Tests im Vorteil und der Vergleich mit formkonsistenten Potentialen ist nicht ganz unbefangen. Tabelle 4.4 zeigt die Abweichungen einiger Anregungsenergien, Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten des neuen Pseudopotentials dieser Arbeit von den entsprechenden LS-zustandsgemittelten skalarrelativistischen Wood-Boring HF-Allelektronenenergien im Vergleich zu dem Potential von Trail und Needs und dem von Greef, Lester, Ovcharenko *et al.* für Kohlenstoff. Tabelle 4.5 zeigt den analogen Vergleich für das Siliziumatom. Alle HF-Rechnungen werden mit einem numerischen HF-Programm durchgeführt [45]. Wie zu erwarten, beschreibt das neue, energiekonsistente Pseudopotential das Allelektronensprektrum sowohl für Kohlenstoff als auch für Silizium am besten. Für Kohlenstoff beträgt die mittlere absolute Abweichung von der Allelektronenrechnung 0.002 eV und ist um eine Größenordnung kleiner als die der beiden anderen Pseudopotentiale. Für Silizium beträgt die mittlere absolute Abweichung 0.004 eV

Silizium-konfiguration	TN	GLO	Diese Arbeit
$3s^2\ 3p^2$	0.0000	0.0000	0.0000
$3s^1\ 3p^3$	0.0347	-0.0228	-0.0019
$3s^2\ 3p^1$	0.0105	0.0122	0.0070
$3s^1\ 3p^2$	0.0298	-0.0239	0.0037
$3s^2\ 3p^1\ 3d^1$	0.0091	0.0354	0.0074
$3s^2\ 3d^1$	-0.0024	0.4206	0.0012
$3s^1\ 3p^1\ 3s^1$	0.0104	0.0097	-0.0055
$3s^1\ 3p^2\ 3d^1$	0.0272	0.0115	0.0030
$3s^2\ 3d^2$	-0.0032	0.3986	0.0026
$3s^2\ 4d^1$	0.0051	0.2071	-0.0025
$3s^2\ 3p^1\ 4d^1$	0.0097	0.0260	0.0072
$3s^2\ 3p^3$	-0.0107	-0.0116	-0.0059
$3s^2$	0.0088	0.0114	-0.0027
m.a.A.	0.012	0.092	0.004

Tabelle 4.5: Wie in Tabelle 4.4 nur für Silizium. Alle Werte sind in Elektronenvolt (eV).

während das Potential von Trail und Needs 0.012 eV mittlere absolute Abweichung zeigt. Das Siliziumpseudopotential von Greef, Lester, Ovcharenko *et al.* scheitert an einer guten Beschreibung aller atomarer Konfigurationen aufgrund des fehlenden p-Projektors. Aus diesem Grund werden die Potentiale von Greef, Lester, Ovcharenko *et al.* für die molekularen Testrechnungen nicht weiter berücksichtigt. Es sind daher auch keine Basissätze für die Potentiale von Greef, Lester, Ovcharenko *et al.* generiert. Es sei noch einmal betont, dass die Potentiale von Trail und Needs prinzipiell dasselbe Problem für die Elemente der 3. und 4. Reihe haben, da sie keinen d-Projektor zur Verfügung stellen. Eine analoge Analyse für Titan ergibt eine mittlere absolute Abweichung von 0.021 für das Potential von Trail und Needs während sich die Genauigkeit der neuen Potentiale fortsetzt mit nur 0.008 eV mittlere absolute Abweichung. Der Trend setzt sich noch deutlicher in der 4. Reihe für Zinn fort: Das Pseudopotential von Trail und Needs verschlechtert sich auf 0.044 eV mittlere absolute Abweichung und das neue Potential zeigt, wie für Germanium, nur 0.008 eV mittlere absolute Abweichung. Die maximale Abweichung unter allen energiekonsistenten Pseudopotentialen beträgt 0.043 eV für das zweifache Ionisierungspotential von Astat.
Die Abweichungen sind im übrigen nicht auf die spezielle Wahl der Hamiltonoperatoren zurückzuführen. Wie bereits erwähnt, weichen die J-gemittelten Dirac-HF–Werte der Anregungsenergien, Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten selbst für schwere Elemente wie Gold nur um einige hundertstel Elektronenvolt von den entsprechenden Wood-Boring-HF-Resultaten ab [44].

4.3.3 Molekulare Testrechnungen

Die Genauigkeit und die Transferabilität der Pseudopotentiale soll im Folgenden anhand molekularer Testrechnungen demonstriert werden. Dazu werden die 26 zweiatomigen Moleküle des bekannten G2-Testsatzes [96] herangezogen und die jeweilige Bindungslänge, die Schwingungsfrequenz in harmonischer Näherung und die Bindungsenergie D_e berechnet. Der G2-Testsatz enthält nur Elemente der Kohlenstoff- und Siliziumreihe zuzüglich Wasserstoff. Die Bindungslängen und die harmonischen Schwingungsfrequenzen sind auf MP2-Niveau berechnet. Für die Bindungsenergie D_e wird eine CCSD(T)-Rechnung für die auf MP2-Niveau relaxierte Verbindung durchgeführt. Die Bindungsenergie ergibt sich dann als Differenz der molekularen CCSD(T)-Energie und der Summe der CCSD(T)-Atomenergien. Die Ergebnisse der Pseudopotentialrechnung werden den entsprechenden Resultaten der valenzkorrelierten skalarrelativistischen DKH-Allelektronenrechnungen gegenübergestellt. Zusätzlich werden die Vorhersagen der neuen Potentiale mit denen der Trail- und Needs-Potentiale [7, 8] verglichen. Eine Testumgebung dieser Art kommt dem späteren Einsatz der Pseudopotentiale sicherlich näher als die atomaren Tests des letzten Abschnitts, denn schließlich möchte man mit den Potentialen chemische Fragestellungen an Molekülen unter Einbeziehung der Korrelation erörtern. Allerdings müssen die Moleküle der Testanordnung klein gewählt werden, um möglichst präzise Rechnungen zu ermöglichen. Eine bezüglich Umfang und Genauigkeit vergleichbare Untersuchung der Pseudopotentialmethode für die Hauptgruppenelemente ist mir nicht bekannt.
Für die Pseudopotentialrechnungen werden die in Abschnitt 4.3.1 vorgestellten Basissätze der V5Z-Qualität verwendet. Die sehr flexiblen Basissätze für die Pseudopotentiale (die eigenen und die von Trail und Needs) sind methodisch einheitlich generiert und für jedes Potential individuell optimiert worden, um ein Höchstmaß an Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Für die Referenzallelektronenrechnungen wird die gut etablierte V5Z-Basis aus Ref. [97, 98, 99, 100, 101] in einer für den DKH-Hamiltonoperator neukontrahierten Form nach Ref. [102] gewählt. Sowohl für die Pseudopotentialrechnungen als auch für die Allelektronenrechnungen muss die Basis auf g-Funktionen inklusive als die höchste Drehimpulsquantenzahl aufgrund der Beschränkungen des `GAUSSIAN`-Programms [19] reduziert werden. Die Ergebnisse der MP2/V5Z Geometrieoptimierungen und Frequenzanalysen der 26 Moleküle sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Die mittlere absolute Abweichung der Frequenzen von der Allelektronenreferenz beträgt 5 cm^{-1} bzw. 10 cm^{-1} für die Potentiale dieser Arbeit bzw. die Potentiale von Trail und Needs. Die größte Abweichung der Trail und Needs Pseudopotentiale beträgt 36.33 cm^{-1} und wird für das LiF-Molekül beobachtet. Die größte Abweichung der neuen Potentiale wird ebenfalls für das LiF-Molekül beobachtet und beträgt 22.71 cm^{-1}. Die mittlere absolute Abweichung der Bindungsenergien der neuen Potentiale beträgt 0.5 kcal/mol. Das ist weniger als die Hälfte der mittleren absoluten Abweichung für die Potentiale von Trail und Needs. Der größte Fehler der neuen Potentiale beträgt 1.75 kcal/mol für SiO während die Potentiale von Trail und Needs einen

	Bindungslänge ($Å \cdot 10^{-2}$)		Frequenz (cm^{-1})		D_e (kcal/mol)	
Dimer	TN	Diese Arbeit	TN	Diese Arbeit	TN	Diese Arbeit
LiH	2.84	-0.77	-30.10	-12.00	2.28	0.02
BeH	-0.60	-0.50	1.70	2.85	-0.32	-0.09
CH	0.08	-0.11	-10.6	-5.61	0.55	0.21
NH	0.07	-0.04	-8.24	-5.91	0.62	0.40
OH	0.08	-0.01	-7.54	-4.90	0.52	0.27
HF	0.07	-0.01	-5.96	-4.31	0.48	0.15
HCl	-0.22	-0.51	9.75	5.81	-0.61	-0.50
Li_2	1.55	-1.31	-6.09	-0.80	0.86	-0.33
LiF	3.51	-3.59	-36.33	-22.71	4.60	-1.28
CN	-0.04	-0.42	-27.04	-20.22	1.98	-0.52
CO	0.12	-0.34	-12.27	-2.88	1.78	-0.94
N_2	0.09	-0.24	-13.14	-6.77	1.96	-0.24
NO	-0.01	-0.19	34.55	-8.05	2.01	0.28
O_2	0.33	-0.01	-11.86	0.32	1.49	-0.06
F_2	0.35	-0.08	-4.52	2.91	0.66	-0.18
Na_2	-1.59	-1.43	-0.10	-0.51	-0.25	-0.18
Si_2	-0.94	-1.22	4.77	1.77	-0.77	-0.64
P_2	-0.97	-1.29	9.14	4.59	-0.83	-0.41
S_2	-1.04	-1.45	7.38	5.41	-1.17	-0.92
Cl_2	-0.75	-1.44	2.04	2.48	-0.45	-0.74
NaCl	-2.60	-1.50	4.12	-2.14	-1.33	0.26
SiO	-0.35	-0.97	6.88	-3.07	-2.05	-1.75
CS	-0.32	-0.86	2.36	2.59	-0.22	-1.17
SO	-0.75	-1.07	8.93	6.14	-1.14	-1.56
ClO	-0.47	-1.45	5.03	7.40	-0.12	-1.09
ClF	-0.27	-0.87	-0.31	0.30	0.29	-0.48
m.a.A.	0.7	0.8	10	5	1.1	0.5

Tabelle 4.6: Fehler der MP2/V5Z Bindungslängen, der MP2/V5Z Frequenzen und der CCSD(T)/V5Z Bindungsenergien der 26 Dimere für die Potentiale von Trail und Needs (TN) und dieser Arbeit. Die Fehler sind bezogen auf die Abweichung von der entsprechenden DKH-Allelektronenrechnung.

maximalen Fahler von 4.60 kcal/mol im Falle des LiF-Moleküls aufweisen. Beide Pseudopotentialsätze können sehr gute Bindungslängen vorhersagen. Die mittlere absolute Abweichung der Potentiale von Trail und Needs beträgt 0.007 Å und 0.008 Å für die Potentiale dieser Arbeit. Der maximale Fehler beider Potentiale wird für das LiF-Molekül beobachtet und beträgt 0.031 Å bzw. 0.036 Å. Die Abweichungen dieser Größenordnung haben kaum einen Einfluss auf die berechneten Bindungsenergien. Beispielsweise bewirkt eine Stauchung des relaxierten P_2-Dimers um 0.013 Å eine Änderung der Bindungsenergie um nur 0.05 kcal/mol in der CCSD(T)-Allelektronenrechnung. Selbst im Falle des LiF, für welches die Geometrie maximal abweicht, resultiert eine Kompression der Bindung um 0.036 Å aus der Gleichgewichtslage in einer Erhöhung der Bindungsenergie um lediglich 0.17 kcal/mol.

4.3.4 QMC-spezifische Testrechnungen

Im Folgenden werden zwei QMC-spezifische Aspekte untersucht, nämlich der Lokalisierungsfehler in DMC-Rechnungen und die Effizienz in VMC. Für alle QMC-Rechnungen wurde das CHAMP-Programmpaket verwendet [27].
Das DMC-Verfahren konvergiert zur bestmöglichen Energie innerhalb der *Fixed-Node*-Näherung, d.h. zum Zustand tiefster Energie mit den Nullstellen (Knoten) der Testwellenfunktion. In Gegenwart eines nichtlokalen Pseudopotentials kann dieser DMC-Ansatz nicht mehr so einfach angewendet werden und es muss zusätzlich noch die Lokalitätsnäherung eingeführt werden [53, 56, 54, 55]. Dabei approximiert man das nichtlokale Potential durch ein effektives Potential, welches durch Lokalisierung des nichtlokalen Potentials auf die Testwellenfunktion entsteht (vgl. 2.3.6). Das effektive Potential hängt somit von der Testwellenfunktion ab, d.h. die DMC-Energie ist nicht mehr notwendigerweise variationell sondern hängt ebenfalls von der Qualität der Testwellenfunktion ab [103]. Ist die Testwellenfunktion die exakte *Fixed-Node*-Lösung ohne Lokalitätsnäherung, so konvergiert auch das DMC zur korrekten *Fixed-Node*-Energie.
Zur Abschätzung der Auswirkungen der Lokalitätsnäherung für ein gegebenes Pseudopotential werden drei Testwellenfunktionen verschiedener Qualität eingesetzt. Die drei Testwellenfunktionen haben alle den gleichen Determinantenteil bestehend aus einer einzigen Determinante. Die Einteilchenbasis besteht aus 9 unkontrahierten s- und 9 unkontrahierten p-Funktionen. Die Exponenten sind für alle der im folgenden betrachteten Pseudopotentiale individuell optimiert (vgl. Abschnitt 4.3.1). Die drei Wellenfunktionen unterscheiden sich also nur durch die Korrelationsfunktionen. Da alleine der Determinantenteil die Knoten bestimmt, definieren die drei Wellenfunktionen die gleiche *Fixed-Node*-DMC-Lösung und die gleiche *Fixed-Node*-DMC-Energie $E_{\mathrm{FN}}^{\mathrm{extr}}$ im Limit einer perfekten Lokalisierung des Potentials. Die Korrelationsfunktionen werden wie folgt gewählt:

1. überhaupt kein Jastrowfaktor
2. Nur Zweiteilchenterme für den Jastrowfaktor
3. Zweilteilchenterme und Dreilteilchenterme im Jastrowfaktor

Die Parameter der Jastrowfaktoren (vgl. Gl. 2.35) wurden mittels Energieminimierung im VMC optimiert [30]. Im Limit einer exakten Testwellenfunktion stimmen die VMC-Energie E_{VMC} und die *Fixed-Node*-DMC-Energie E_{FN} überein. Trägt man folglich E_{FN} gegen $E_{\mathrm{FN}} - E_{\mathrm{VMC}}$ der drei Testwellenfunktionen auf, dann lässt sich die exakte *Fixed-Node*-DMC-Energie $E_{\mathrm{FN}}^{\mathrm{extr}}$ ohne Lokalitätsnäherung durch lineare Extrapolation abschätzen [103]. Abbildung 4.3 zeigt die Extrapolation am Beispiel des Kohlenstoffpseudopotentials aus dieser Arbeit. Diese Extrapolation wird für die Kohlenstoff- und Siliziumpseudopotentiale von Trail und Needs und für die entsprechenden Potentiale dieser Arbeit durchgeführt und die $E_{\mathrm{FN}}^{\mathrm{extr}}$ Werte ermittelt. Zur Abschätzung der Auswirkungen der Lokalitätsnäherung wird in einem

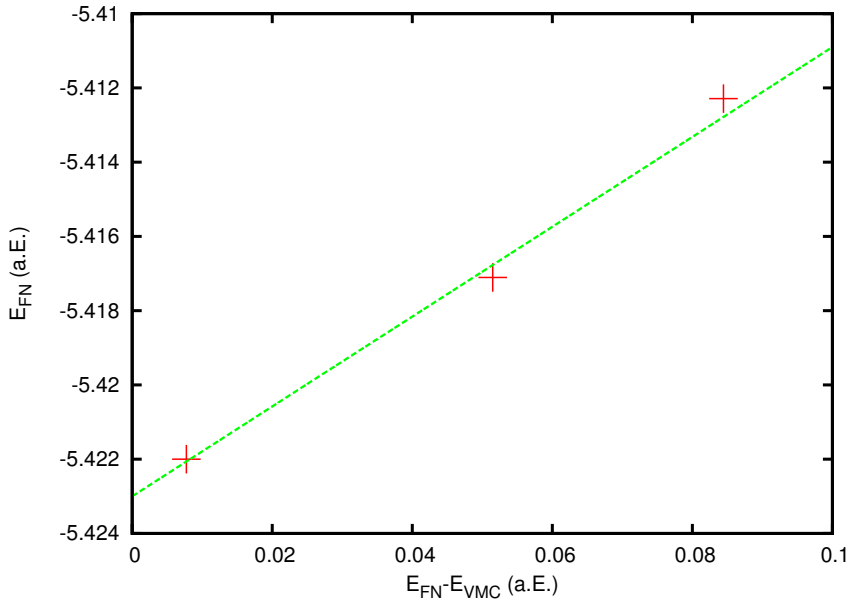

Abbildung 4.3: Extrapolation zur Ermittlung der exakten *Fixed-Node*-DMC-Energie $E_{\mathrm{FN}}^{\mathrm{extr}}$ ohne Lokalitätsnäherung am Beispiel des Kohlenstoffpseudopotentials dieser Arbeit. E_{VMC} bezeichnet die VMC-Energie. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.).

zweiten Schritt $E_{\mathrm{FN}} - E_{\mathrm{FN}}^{\mathrm{extr}}$ gegen $E_{\mathrm{VMC}} - E_{\mathrm{FN}}$ für die drei Testwellenfunktionen aufgetragen. Die Größe $E_{\mathrm{FN}} - E_{\mathrm{FN}}^{\mathrm{extr}}$ ist der Lokalisierungsfehler und die Differenz $E_{\mathrm{VMC}} - E_{\mathrm{FN}}$ kann als Maß für die Qualität der jeweiligen Testwellenfunktion betrachtet werden. Schließlich kann die Steigung als ein Maß für die Abhängigkeit des Lokalisierungsfehlers von der Testwellenfunktion gedeutet werden. Eine solche Darstellung ist in Abb. 4.4 für die vier Potentiale abgebildet. Für bessere Testwellenfunktionen verschwindet der Fehlerterm $E_{\mathrm{FN}} - E_{\mathrm{FN}}^{\mathrm{extr}}$ und die *Fixed-Node*-Energie gleicht der Energie, welche man ohne Lokalitätsnäherung erhalten würde. Das Verhalten der beiden Pseudopotentiale ist für Silizium identisch. Für Kohlenstoff beobachtet man ein geringfügig ungünstigeres Verhalten der neuen Potentiale dieser Arbeit.
Abschließend soll die Effizienz der neuen Potentiale untersucht werden. Dafür wurde die Effizienz κ bereits in Gl. 2.82 wie folgt definiert

$$\kappa = 1/(\sigma^2 \, \tau_{\mathrm{corr}} \, T_{\mathrm{CPU}}) \, , \tag{4.3}$$

wobei T_{CPU} die Rechenzeit, σ die quadratisch gemittelten Fluktuationen der lokalen Energie, und τ_{corr} die Autokorrelationszeit [57] der lokalen Energie sind. Je größer κ, desto kleiner das Produkt $\sigma^2 \, \tau_{\mathrm{corr}} \, T_{\mathrm{CPU}}$ und desto höher die Effizienz. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 für die Kohlenstoff- und Siliziumpseudopotentiale zusammengefasst. Beide Potentiale werden auf einem Raster dargestellt,

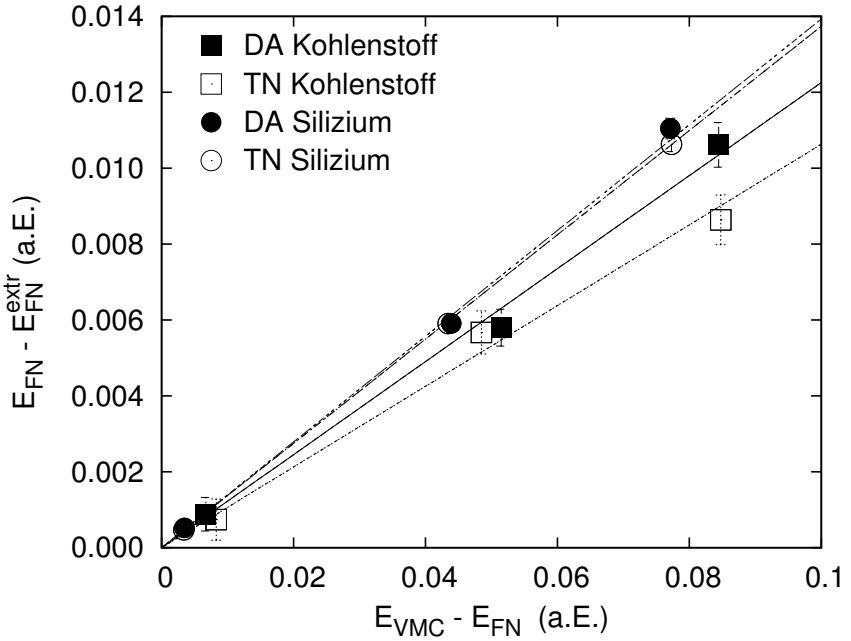

Abbildung 4.4: Der Lokalisierungsfehler $E_{\mathrm{FN}} - E_{\mathrm{FN}}^{\mathrm{extr}}$ aufgetragen gegen die Qualität der Testwellenfunktion $E_{\mathrm{VMC}} - E_{\mathrm{FN}}$ für die Kohlenstoff- und Siliziumpotentiale von Trail und Needs (TN) und die Potentiale dieser Arbeit (DA). Alle Werte sind in atomaren Einheiten (a.E.).

um die Vergleichbarkeit zu erhöhen. Auch hier werden die neuen Potentiale mit denen von Trail und Needs verglichen. Die Autokorrelationszeit τ_{corr} ist für beide Pseudopotentiale vergleichbar. Allerdings zeigen die Potentiale dieser Arbeit geringere Fluktuationen der lokalen Energie. Für Silizium zeigt sich ein deutlicher Vorteil der Rechenzeit aufgrund der kompakteren räumlichen Ausdehnung: Die nichtlokalen Komponenten $V_s(r)$ und $V_p(r)$ des neuen Potentials sind bereits nach 2.33 Å bzw. 2.38 Å kleiner als 10^{-4} atomare Einheiten während entsprechenden Radien des konkurrierenden Potentials 2.43 Å und 3.13 Å betragen. Für nichtlokale Beiträge kleiner 10^{-4} atomare Einheiten wird keine Quadratur mehr durchgeführt. Insgesamt folgt aus den Daten in Tabelle 4.7, dass das neue Kohlenstoffpseudopotential 19% effizienter ist und das Siliziumpseudopotential sogar 49% effizienter. Die Pseudopotentiale dieser Arbeit sind, abgesehen von der speziellen Wahl der funktionalen Form, nicht explizit dahingehend optimiert, einen minimalen Lokalisierungsfehler oder eine maximale Effizienz zu zeigen. Der Fokus lag bei der Entwicklung auf der Genauigkeit des Potentials, da sich dieser Fehler anschließend nicht durch Steigerung der Rechenkapazität eliminieren lässt. Die QMC-spezifischen Tests zeigen, dass sich das Potential bezüglich der QMC-Leistungen nicht diskreditiert, sondern ganz im Gegenteil, eine sehr vorteilhafte Effizienz und einen normalen Lokalisierungsfehler zeigt.

	Kohlenstoff		Silizium	
	TN	Diese Arbeit	TN	Diese Arbeit
σ	0.281	0.258	0.118	0.104
τ_{corr}	1.16	1.16	1.19	1.17
T_{CPU}	1.00	1.00	1.14	1.00
κ_{DA}/κ_{TN}		1.19		1.49

Tabelle 4.7: Relative Effizienz κ_{DA}/κ_{TN} der Potentiale dieser Arbeit (DA) und der Potentiale von Trail und Needs (TN). T_{CPU} ist die Rechenzeit einer VMC-Rechnung gleicher Länge relativ zu der Zeit, welche mit einem Potential dieser Arbeit benötigt wird. σ kennzeichnet die quadratisch gemittelten Fluktuationen in atomaren Einheiten (a.E.) und τ_{corr} ist die Autokorrelationszeit der lokalen Energie.

4.4 Vergleichstestrechnungen der 3d-Übergangsmetalle

4.4.1 Valenzbasissätze

Die Besonderheiten der Pseudopotentiale für die 3d-Übergangsmetalle wurden bereits in Abschnitt 2.3.5 erörtert. Insbesondere kann für die 3d-Übergangsmetalle keinen Argonrumpf verwendet werden, sondern man muss für die Potentiale den Neonrumpf wählen. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit Basissätze der VTZ und VQZ Qualität für die Pseudopotentiale der Übergangsmetalle generiert. Die Basissätze bestehen aus 6s3p3d2f1g- bzw. 8s4p4d3f2g1h-Funktionen. Die Konstruktion der Basissätze für die Übergangsmetalle unterscheidet sich von der vorherigen Konstruktion für die Hauptgruppenelemente und gliedert sich in drei Schritte. Zunächst wird eine unkontrahierte Basis aus 8s7p6d-Funktionen für den Grundszustand der $3s^2 3p^6 4s^1 3d^{n+1}$ Konfiguration des Pseudoatoms (n=1 für Sc und n=9 für Cu) mit dem Programm `ATMSCF` [104] optimiert. Für Zink wird die $3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ Konfiguration verwendet. Anschließend werden diffuse s-, p- und d-Funktionen ergänzt, deren jeweilige Exponenten um den Faktor 2 kleiner gewählt sind, als die kleinsten zuvor bestimmten Exponenten der betreffenden Winkelsymmetrie. Die diffusen Funktionen bleiben von der Kontraktion im zweiten Schritt ausgeschlossen. Für die Kontraktion wird eine zustandsgemittelte Multikonfigurations-SCF-Rechnung (s.u.) mit einer anschließenden Multireferenz-CISD fuer die Grundzustände der $[Ar]4s^1 3d^{n+1}$ und $[Ar]4s^2 3d^n$ Konfigurationen berechnet und eine Mittelung der jeweiligen Dichtematrizen durchgeführt. Die Koeffizienten der natürlichen Orbitale werden dann zur Kontraktion herangezogen. In einem dritten Schritt werden 2 f-Funktionen und eine g-Funktion für eine VTZ- bzw. 3 f-, 2 h- und 1 g Funktion für eine VQZ Basis hinzugefügt und anhand der Multireferenz-CISD Energie der o.g. Zustände optimiert. Für Zn wurden die Grundzustände der Konfigurationen $[Ar]4s^2 3d^{10}$ und $[Ar]4s^1 3d^{10}$ verwendet. Für den Grundzustand

des Zn entspricht die Energie des LS-Zustandes der Energie, welche mit dem numerischen HF-Programm für das Mittel der Konfiguration berechnet wird und man kann die Energien in Anhang A direkt vergleichen. Demnach kann die kontrahierte VTZ-Basis die numerisch berechnete Gesamtenergie bis auf 0.018 eV reproduzieren und somit 99.9996% der HF-Energie beschreiben. Für die atomaren Tests in Abschnitt 4.4.2 wird zusätzlich noch eine V5Z-Basis für Scandium und Titan auf diese Weise justiert. Die Leistungsfähigkeit der Basissätze wird in Abschnitt 4.4.2 getestet. Für diese Tests werden zusätzliche, extrem flexible, unkontrahierte Basissätze mit 15s15p15d13f11g- und 15s15p15d13f11g9h-Funktionen für Scandium und Titan durch Minimierung der Summe der CISD-Energien für die LS-Zustände der Konfigurationen [Ar] $4s^2$ $3d^k$, [Ar] $4s^1$ $3d^k$, [Ar] $4s^0$ $3d^k$, [Ar] $4s^0$ $3d^{k-1}$ und [Ar] $4s^1$ $3d^{k+1}$ mit $k = 1$ für Scandium und $k = 2$ für Titan justiert. Es ist klar, dass diese extrem flexiblen Basissätze Größenordnungen mehr an Rechenleistung beanspruchen, als es die kontrahierten Basissätze tun. Die Berechnungen wurden mit dem MOLPRO-Programmpaket durchgeführt [20].

4.4.2 Atomare Testrechnungen

Zur Berechnung der atomaren Eigenschaften wird eine sog. zustandsgemittelte Multikonfigurations-SCF-Rechnung (*state-averaged (SA) multi-configuration self-consistent field (MCSCF) calculation*) durchgeführt, um die Symmetriebrechung auf Orbitalniveau zu unterbinden. Das Verfahren findet u.a. in Ref. [105] und Ref. [106] Anwendung. Die Symmetriebrechung tritt ein, da die Computerprogramme i.d.R. nicht die gesamte sphärische Symmetrie ausnutzen und die besetzten und unbesetzten Orbitale ein unterschiedliches Potential in der HF-Theorie erfahren. Als Konsequenz beobachtet man z.T. unterschiedliche Orbitale selbst wenn sie aufgrund von Symmetriebetrachtungen äquivalent sein sollten. Als Beispiel soll die [Ar]$4s^2 3d^1$ Konfiguration des Scandiumatoms in der D_{2h} Punktgruppe betrachtet werden. Für einen ^2D-Zustand muss eine SA-MCSCF-Rechnung über fünf Zustände durchgeführt werden, wobei jeweils ein Elektron die Orbitale (a_g, a_g, b_{1g}, b_{2g}, b_{3g}), welche den d-Orbitalen entsprechen, besetzt. Die resultierenden fünf energetisch tiefsten Zustände sind dann entartet und die Orbitale symmetrieäquivalent. Als Konsequenz ist die MCSCF-Energie 0.06 eV höher als die Energie einer symmetriebrechenden HF-Rechnung. Die zustandsgemittelten Orbitale werden dann für die CI-, CC- und QMC-Rechnungen verwendet.
Die Ergebnisse der CI-, CC- und QMC-Rechnungen sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Dargestellt sind die Resultate für die ersten drei Ionisierungspotentiale und der Anregungsenergie für die Anregung des Grundzustandes in die [Ar]$4s^1 3d^{k+1}$ Konfiguration mit $k = 1$ für Scandium und $k = 2$ für Titan. Die experimentellen Energien entsprechen Übergängen zwischen den jeweils tiefsten J-Niveaus der Zustände. Die daraus resultierenden Korrekturen, welche sich durch Berechnung des $2J + 1$ gewichteten Mittels ergeben, betragen maximal 0.015 eV. Die Multiplettaufspaltung wird daher nicht weiter berücksichtigt.
Die Pseudopotentialrechnungen sind auf CISD-, CISD- zzgl. der Davidsonkorrek-

Methode	IP1	IP2	IP3	EX
		Scandium		
PP+CISD[a]	6.06	12.67	24.50	1.18
PP+CISD+Q[a]	6.33	12.76	24.57	1.34
PP+CCSD(T)[a]	6.55	12.79	24.58	1.49
PP+CCSD(T)	6.50	12.77	24.52	1.54
PP+DMC	6.40(2)	12.80(2)	24.34(2)	1.47(2)
DHK+CCSD(T)	6.54	12.80	24.69	1.42
Experiment [108]	6.56149	12.79977	24.756837	1.428297
		Titan		
PP+CISD[a]	6.28	13.43	27.26	0.61
PP+CISD+Q[a]	6.57	13.54	27.32	0.74
PP+CCSD(T)[a]	6.81	13.59	27.34	0.90
PP+CCSD(T)	6.75	13.56	27.30	0.93
PP+DMC	6.60(3)	13.58(3)	27.24(3)	0.80(3)
DKH+CCSD(T)	6.81	13.59	27.42	0.82
Experiment [108]	6.8204	13.5755	27.49171	0.8129430

Tabelle 4.8: Erstes (IP1), zweites (IP2) und drittes (IP3) Ionisierungspotential und die Anregungsenergie (EX) für Scandium (oben) und Titan (unten). Für Scandium entsprechen IP1, IP2, IP3 und EX Übergänge in die Zustände ^3D:[Ar]$4s^1 3d^1$, ^2D:[Ar]$4s^0 3d^1$, ^1S:[Ar]$4s^0 3d^0$ und ^3F:[Ar]$4s^1 3d^2$. Für Titan entsprechen IP1, IP2, IP3 und EX Übergänge in die Zustände ^4F:[Ar]$4s^1 3d^2$, ^3F:[Ar]$4s^0 3d^2$, ^2D:[Ar]$4s^0 3d^1$ und ^5F:[Ar]$4s^1 3d^3$. PP bezeichnet Pseudopotentialrechnungen und DKH bezeichnet eine Allelektronenrechnung. Alle CI- und CC-Resultate sind basissatzextrapoliert. Die Pseudopotentialrechnungen mit dem zusätzlichen Index (^{a}) sind mit der äußerst flexiblen, unkontrahierten Basis durchgeführt, während die übrigen Rechnungen mit kontrahierten Basissätzen gerechnet sind. Alle Werte sind in Elektronenvolt (eV))

tur Q [107] und auf CCSD(T)-Niveau mit den äußerst flexiblen, unkontrahierten Basissätzen durchgeführt. Zum Vergleich werden die CCSD(T)-Rechnungen auch mit den kontrahierten Basissätzen durchgeführt, welche lediglich ein Bruchteil der Rechenzeit gegenüber den Rechnungen mit unkontrahierten Basissätzen benötigen. Für den Vergleich der Pseudopotentialrechnungen mit Allelektronenrechnungen werden die atomaren Eigenschaften auf dem skalarrelativistischen DKH/CCSD(T)-Niveau mit dem DK-gewichteten, rumpfvalenz-korrelationskonsistenten Basissätzen von Balabanov und Peterson [51] unter Einbeziehung der (3s3p4s4d)-Elektronen für die Korrelationsbehandlung berechnet. Die Resultate der CI- und CC-Methoden sind basissatzextrapoliert. Der Extrapolation wird das in guter Näherung lineare Verhalten der Energie gegen $1/l^3$ mit l als der höchsten Drehimpulsquantenzahl der Basisfunktionen zu Grunde gelegt [94]. Im Falle der unkontra-

hierten CI-, CI+Q- und CCSD(T)-Pseudopotentialrechnungen wird die 15s15p-15d13f11g- und 15s15p15d13f11g9h-Basis für die Extrapolation verwendet. Für die CCSD(T)-Pseudopotentialrechnungen mit kontrahierten Basissätzen werden die in Abschnitt 4.4.1 verwendeten VQZ und V5Z Basissätze verwendet. Für die CCSD(T)/DKH-Allelektronenrechnung werden die cc-pwCVQZ-DK- und cc-pwCV5Z-DK-Basissätze verwendet [51]. Die Resultate in Tabelle 4.8 zeigen, dass die CCSD(T)-Allelektronenrechnungen die experimentellen Werte bis auf wenige hundertstel Elektronenvolt vorhersagen können.
Die CISD-Resultate der Pseudopotentialrechnungen mit den unkontrahierten Basissätzen zeigen die schlechteste Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Übereinstimmung wird in allen Fällen durch Addition der Davidsonkorrektur verbessert, auch in den Fällen konstanter Teilchenzahl. Allerdings bleiben die davidsonkorrigierten CI-Resultate schlechter als die CCSD(T)-Resultate. Für beide Elemente beobachtet man die maximale Abweichung der CCSD(T)-Pseudopotentialrechnungen mit den unkontrahierten Basissätzen im Falle des dritten Ionisierungspotentials. Für Scandium beträgt der Fehler 0.18 eV und für Titan 0.15 eV. Auch die Allelektronen-CCSD(T)-Rechnung zeigt hier schwächere Resultate und weicht um 0.06 eV für Scandium bzw. 0.07 eV für Titan vom Experiment ab. Die Pseudopotentialrechnungen sind in exzellenter Übereinstimmung mit mit den Resultaten früherer, singulärer, energiekonsistenter Potentiale [109]. Die in Ref. [109] berechneten ersten und zweiten Ionisierungspotentiale für das Scandiumpseudoatom stimmen gleichfalls bis auf 0.02 eV mit dem Experiment überein, wohingegen das dritte Ionisierungspotential um 0.17 eV abweicht. Die reduzierte Genauigkeit, welche offensichtlich mit der Beschreibung höher ionisierter Zustände einhergeht, wird in Ref. [109] für mehrere 3d-Übergangsmetalle demonstriert und scheint die Grenzen der *Frozen-Core*-Näherung aufzuzeigen. Die Genauigkeit kann jedoch zu einem Großteil durch Addition eines sog. Rumpfpolarisationspotentials wieder hergestellt werden. Insbesondere weicht das in Ref. [109] berechnete dritte Ionisierungspotential des Scandiumpseudoatoms mit Rumpfpolarisationspotential weniger als 0.01 eV vom Experiment ab.
Es stellt sich die Frage, ob jene Rumpfpolarisationspotentiale auch für die Pseudopotentiale dieser Arbeit geeignet sind. Die Resultate der entsprechenden Vergleichstestrechungen sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Die Rechnungen sind ebenfalls mit der unkontrahierten Basis durchgeführt. Allerdings sind aufgrund der Programmbeschränkungen nur Berechnungen mit Rumpfpolarisationspotentialen mit Basissätzen bis einschließlich g-Symmetrie möglich. Der Extrapolation liegen folglich Berechnungen mit dem unkontrahierten 15s15p15d13f und 15s15p15d13f-11g-Basissatz zu Grunde. Man erkennt durch Vergleich mit entsprechenden Werten der unkontrahierten Basis in Tabelle 4.8 mit den Werten in Tabelle 4.9 für die Berechungen ohne Rumpfpolarisationspotential, dass die Extrapolation in beiden Fällen zu sehr ähnlichen Ergebnissen kommt. Die maximale Abweichung beträgt 0.04eV für das dritte Ionisierungpotential des Scandiums. Der Einsatz des Rumpfpolarisationspotential erhöht die Genauigkeit der Pseudopotentialrechnungen insbesondere in den Fällen, bei denen eine schwächere Übereinstimmung mit dem Experiment

Methode	IP1	IP2	IP3	EX
		Scandium		
PP+CCSD(T)^b	6.55	12.81	24.54	1.51
PP+CCSD(T)+CPP^b	6.55	12.80	24.62	1.48
Experiment [108]	6.56149	12.79977	24.756837	1.428297
		Titan		
PP+CCSD(T)^b	6.82	13.59	27.32	0.91
PP+CCSD(T)^b	6.82	12.58	24.40	0.89
Experiment [108]	6.8204	13.5755	27.49171	0.8129430

Tabelle 4.9: Einfluss des Rumpfpolarisationspotentials auf die Berechnung der Ionisationspotentiale und Anregungsenergien. Die Bezeichnungen sind wie in Tabelle 4.8 gewählt. Der zusätzliche Index (^{b}) kennzeichnet eine modifizierte, unkontrahierte Basis (siehe Text). Alle Werte sind in Elektronenvolt (eV))

festzustellen ist. So reduziert sich der Fehler des dritten Ionisierungspotentials für Scandium und Titan um jeweils 0.08 eV.
Aus Tabelle 4.8 folgt, dass die kontrahierten Basissätze die Resultate der wesentlich rechenintensiveren, unkontrahierten Basissätze bis auf 0.05 eV reproduzieren können. Die kontrahierten Basissätze bieten folglich eine hohe Effizienz und Genauigkeit.
Die Testwellenfunktion der DMC-Rechnungen besteht aus einer Determinante multipliziert mit dem flexiblen Jastrowfaktor aus Gl. 2.35. Die Orbitale und die Jastrowfaktoren sind energieoptimiert [30]. Die Einteilchenbasis besteht aus den Funktionen mit s-, p- und d-Symmetrie der kontrahierten VQZ-Basis. Für das DMC werden sowohl die *Fixed-Node*-Näherung als auch die Lokalitätsnäherung für das nichtlokale Pseudopotential verwendet. Der Zeitschritt im DMC beträgt 0.05 atomare Einheiten. Die DMC-Vorhersagen sind generell besser als die davidsonkorrigierten CI-Rechnungen und präsentieren sich eher uneinheitlich im Vergleich zu den CCSD(T)-Rechnungen. Die ersten Ionisierungspotentiale sind im DMC schlechter als im CCSD(T) während die Anregungsenergien besser beschrieben werden. Wie im CCSD(T) wird das dritte Ionisierungspotential im DMC am schlechtesten vorhergesagt und weicht um 0.42(2) eV für Scandium und um 0.25(3) eV für Titan von dem Experiment ab. Die Qualität der DMC-Resultate wird durch die *Fixed-Node*-Näherung und die Lokalitätsnäherung beeinflusst. Beide Fehlerquellen lassen sich prinzipiell durch den Einsatz besser Testwellenfunktionen reduzieren.

	IP1		D_e	
Methode	ScO	TiO	ScO	TiO
PP+CCSD(T)	6.45	6.85(2)	7.01	6.91
PP+DMC	6.51(1)	6.91(2)	6.82(2)	6.61(2)
DKH+CCSD(T)	6.46	6.87	7.02	6.93
Experiment [110, 111]	6.43(0.16)	6.82(2)	6.98(1)[a]	6.93(7)[a]

Tabelle 4.10: Vertikale Ionisierungspotentiale (IP1) und Bindungsenergien (D_e) der Moleküle ScO und TiO. Die D_e-Werte ([a]) sind abgeleitet von D_0^0 mit $\Delta G(1/2)$ aus Ref. [112]. Alle Werte sind in Elektronenvolt (eV).

4.4.3 Molekulare Testrechnungen

Die molekularen Tests werden an den Molekülen Scandiumoxid (ScO) und Titanoxit (TiO) durchgeführt. Für beide Moleküle wird das erste vertikale, molekulare Ionisierungspotential, d.h. der Übergange $(\mathrm{ScO})\,^3\Delta \rightarrow (\mathrm{ScO}^+)\,^2\Delta$ bzw. $(\mathrm{TiO})\,^2\Sigma^+ \rightarrow (\mathrm{TiO}^+)\,^1\Sigma$ berechnet. Zusätzlich wird die Bindungsenergie D_e bezogen auf die Geometrie des Gleichgewichts nach Ref [113] berechnet. Die DMC-Rechnungen werden dann mit den CCSD(T)-Pseudopotential- und Allelektronenrechnungen verglichen. Für die Allelektronenrechnung werden die VnZ (n=Q,5) DK-gewichteten, rumpfvalenz-korrelationskonsistenten Basissätze von Balabanov und Peterson [51] am Übergangsmetallzentrum verwendet, während die DK-korrelationskonsistenten Basissätze aus Ref. [97, 102] am Sauerstoff zentriert sind. Die sechs energetisch tiefsten Orbitale der Allelektronenrechnungen entsprechen den Rumpfelektronen der Pseudopotentialrechnungen und werden von der Korrelationsbehandlung im CCSD(T) ausgeschlossen. Die Pseudopotentialrechnung verwendet Pseudopotentiale auf beiden Zentren. Die kontrahierten VnZ (n=Q,5) Sauerstoff- und Übergangsmetallbasissätze stammen aus dieser Arbeit. Die CCSD(T) Energien sind auf das Basissatzlimit extrapoliert.
Wie bei dem atomaren Tests besteht die Testwellenfunktion aus einer einzigen Determinante multipliziert mit einem flexiblen Jastrowfaktor. Die Parameter der Orbitale und des Jastrowfaktors sind mittels Energieminimierung optimiert. Dabei verwenden die QMC-Rechnungen die kontrahierten VQZ-Basissätze mit s-, p- , d- und f-Funktionen für beide Pseudoatomzentren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Die mit DMC und CCSD(T) berechneten vertikalen Ionisierungspotentiale sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die maximale Abweichung beträgt $0.09(3)$ eV für die DMC-Vorhersage des TiO Ionisierungspotentials. Die Vorhersagen bezüglich der Bindungsenergie sind uneinheitlich. Das CCSD(T)-Resultat für ScO mit und ohne Pseudopotential stimmt bis auf wenige Hundertstel Elektronenvolt mit dem Experiment überein. Ebenso zuverlässig wird die Bindungsenegie des TiO in den Pseudopotential- und Allelektronen-CCSD(T)-Rechungen vorhergesagt. In beiden Fällen sind die DMC-Ergebnisse weniger genau und weichen um $0.16(2)$ eV für ScO und $0.32(7)$ eV für TiO von der experi-

mentellen Referenz ab. Auf Grundlage der deutlich besseren CCSD(T) Ergebnisse kann man für bessere Testwellenfunktionen auch bessere DMC-Resultate erwarten.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

In meiner Arbeit habe ich nichtsinguläre, energiekonsistente, skalarrelativistische HF-Pseudopotentiale für die Hauptgruppenelemente und die 3d-Übergangselemente entwickelt. Die Genauigkeit und Transferabilität der neuen Pseudopotentiale ist anhand ausführlicher Vergleichstestrechnungen dokumentiert.
Die Potentiale der Hauptgruppenelemente sind in einer Testumgebung aus insgesamt 26 zweiatomigen Molekülen des G2-Tests mit Elementen der ersten beiden Perioden getestet. Die Pseudopotentiale reproduzieren die MP2-Frequenzen der valenzkorrelierten Allelektronenrechnungen im Mittel mit 5 cm^{-1} Abweichung und die entsprechenden CCSD(T)-Bindungsenergien mit 0.5 kcal/mol mittlerer absoluter Abweichung. Für die Pseudopotentiale der Hauptgruppenelemente werden optimierte Basissätze der VnZ Qualität mit n=D,T,Q,5 für die Elemente der 1. und 2. Reihe und n=D,T für die Elemente der 3., 4., und 5. Reihe bereitgestellt. Für die Hauptgruppenelemente existieren alternative, nichtsinguläre HF-Pseudopotentiale von Greef, Lester, Ovcharenko *et al.* [5, 6] und von Trail und Needs [7, 8]. Allerdings berücksichtigen die Potentiale von Greef, Lester, Ovcharenko *et al.* keine relativistischen Effekte, decken nur einen kleinen Teil der Elemente ab, verfügen über keinen p-Projektor für Elemente der Siliziumreihe und es existieren keine optimierten Basissätze. Die Pseudopotentiale von Trail und Needs verfügen ebenfalls über keine optimierten Basissätze und verzichten auf einen d-Projektor für Elemente, welche schwerer als Zink sind und somit auch d-Elektronen mit dem Pseudopotential ersetzt werden. Im Vergleich zu den Pseudopotentialen von Trail und Needs weichen die mittleren Fehler der harmonischen Frequenzen und der Bindungsenergien für die neuen Pseudopotentiale nur halb so stark von den Resultaten entsprechender Allelektronenrechnungen ab. Der DMC-Lokalisierungsfehler, bestimmt am Beispiel der Kohlenstoff- und Siliziumpseudoatome, ist vergleichbar dem Lokalisierungsfehler der Trail- und Needspotentiale. Allerdings zeigen die Potentiale dieser Arbeit eine signifikant bessere Effizienz (19% bzw. 49% für Kohlenstoff bzw. Silizium).
In Bezug auf die 3d-Übergangsmetalle sind die neuen Potentiale praktisch konkurrenzlos, da die Potentiale von Trail und Needs den sehr ungünstigen Argonrumpf verwenden. Die Potentiale dieser Arbeit haben einen Neonrumpf. Diese Wahl erlaubt die Konstruktion genauer und transferierbarer Potentiale [9, 10, 11]. Die Transferierbarkeit und Genauigkeit wird anhand atomarer und molekularer Testsysteme aufgezeigt. Für die atomaren Tests werden die ersten drei Ionisierungspotentiale und ein angeregter Zustand des Scandiums und des Titans auf CI- und CC-Niveau berechnet und auf das Basissatzlimit extrapoliert. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten und den entsprechenden Allelektronenrechnungen. Der größte Fehler tritt bei der Berechnung des dritten

Ionisierungspotentials auf und beträgt 0.18 eV und 0.15 eV für die CCSD(T)-Rechnung und 0.42(2) und 0.25(3) eV im DMC für Scandium und Titan. Für die molekularen Tests wird das vertikale Ionisierungspotential und die Bindungsenergie der Dimere ScO und TiO berechnet. Während die Ionisierungsenergien der CCSD(T)- und DMC-Rechnungen sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen, sind die Resultate der Bindungsenergien im DMC uneinheitlich. Die deutlich besseren CCSD(T)-Pseudopotentialrechnungen deuten auf eine unzureichend optimierte Wellenfunktion hin. Für die Pseudopotentiale der Übergangsmetalle werden Basissätze der VTZ- und VQZ-Qualität bereitgestellt. Die Testrechnungen der Übergangsmetalle legen die Aussage nahe, dass die Qualität der DMC-Rechnung zwischen der einer davidsonkorrigierten CI-Rechnungen und der einer CCSD(T)-Rechnung liegt, dabei jedoch der Qualität einer CCSD(T)-Rechnung deutlich näher kommt. Um die CI- und CC- Rechnungen mit den extrem großen Basissätzen durchführen zu können, mussten die Testsysteme minimal gewählt werden. Die Testwellenfunktionen des QMC sind dagegen eher schlicht und die Qualität der DMC-Resultate kann auch auf größere Systeme übertragen werden. Mit den Potentialen ist ein Anfang gemacht, effiziente und genaue Rechnungen mit Übergangsmetallen im QMC durchzuführen und Erfahrungen zu sammeln. Denn gegenwärtig gibt es lediglich eine Handvoll Publikationen, welche die QMC-Methoden auf die Übergangsmetalle anwenden. Übergangsmetalle im QMC sind noch keine Routine und sicherlich lassen sich noch verschiedene Aspekte optimieren, z.B. neue Korrelationsfunktionen oder Multireferenzansätze.
Die Darstellung aller Pseudopotentiale und Basissätze entspricht der Standarddarstellung in Gaussfunktionen, wie sie praktisch jedes bekannte Quantenchemieprogramm verwendet, sofern es Pseudopotentiale unterstützt. Zur Verbreitung der Pseudopotentiale und Basissätze wurde ein anwenderfreundliches Webinterface entwickelt. Dabei handelt es sich um eine sog. datenbankgesteuerte Webapplikation, welche die Technologien des Apache Webservers, der Scriptsprache PHP und der relationalen Datenbank MySQL verbindet. Die Anwendung leitet den Anwender in mehreren Schritten zur Auswahl des Potentials, sucht die Basissätze und bietet verschiedene Ausgabeformate für die Daten an.

Anhang A

Pseudopotentialparameter und Basissätze

Legende zu dem Tabellenteil

Pro Seite im Anhang ist ein Pseudopotential mit Basissätzen aufgelistet. Die Information ist auf vier Tabellen verteilt.

1. Die oberste Tabelle enthält die Pseudopotentialparameter. Das Potential ist als Summe von Gaussfunktionen multipliziert mit dem Elektron-Kern-Abstand und einem Koeffizienten dargestellt:

$$\sum \text{Koeff.} \cdot \text{r}^{\text{n}} \cdot \exp\left(-\text{Exp.} \cdot r^2\right). \tag{A.1}$$

2. Die zweite Tabelle zeigt in der ersten Spalte die Auswahl der Referenzkonfigurationen (Konf.) für den Pseudopotentialfit. Die zweite Spalte enthält die Energien des Pseudoatoms (E_{ps}), die dritte Spalte die Referenzvalenzenergien (E_{ref}) und die vierte Spalte zeigt die Differenz ($\text{E}_{\text{ps}} - \text{E}_{\text{ref}}$), welche idealerweise Null betragen sollte. Die fünfte und sechste Spalte zeigen die Energiedifferenzen bezogen auf den Grundzustand in der ersten Zeile für die Pseudopotentialrechnung (EX_{ps}) und die Allelektronenrechnung (EX_{ref}). Spalte sieben zeigt deren Differenz ($\text{EX}_{\text{ps}} - \text{EX}_{\text{ref}}$), welche ebenfalls idealerweise Null betragen sollte. In der letzten Zeile ist die mittlere absolute Abweichung (m.a.A) der Einträge von Zeile vier und Zeile sieben.

3. Die dritte Tabelle enthält die Koeffizienten (Koeff.) und Exponenten (Exp.) für den kontrahierten Teil der Basissätze. Die Basissätze der Hauptgruppenelemente verfügen alle über eine kontrahierte Funktion mit s-Symmetrie (erste und zweite Spalte) und eine kontrahierte Funktion mit p-Symmetrie (dritte und vierte Spalte). Die Basissätze der Übergangsmetalle verfügen alle über 5 (Sc und Ti 6) kontrahierte s- und p-Funktionen sowie 4 (Sc und Ti 5) kontrahierte d-Funktionen.

4. Die letzte Tabelle enthält die Exponenten der primitiven Funktionen für die jeweils verfügbaren Basissätze. Die unteren beiden Spalten zeigen die Grundzustandsenergie einer RHF und RCCSD(T)-Rechnung (bzw. SA-MCSCF und CISD im Falle er Übergangsmetalle) für das betreffende Pseudoatom im Grundzustand. Für Zweielektronensysteme ($Z_{\text{eff}} = 2$) reduziert sich die RCCSD(T)-Rechnung auf eine RCCSD-Rechnung. Für Einelektronensysteme ($Z_{\text{eff}} = 1$) ist keine Korrelationsenergie definiert.

Die Basissätze für die Pseudopotentiale von Trail und Needs sind in Anhang B aufgelistet. Hier entfallen die ersten beiden Tabellen, da nur die Basissatzinformation relevant ist und die Pseudopotentialparameter ggf. aus der Orginalpublikation [7, 8] entnommen werden können.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	1.00000000	-1	4.47692410
	4.47692410	1	2.97636451
	-4.32112340	0	3.01841596

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
H(0) 1s1	-0.50000818	-0.50000000	-0.00000818	0.0000	0.0000	0.0000
H(0) 2s1	-0.12494330	-0.12500000	0.00005670	10.2067	10.2049	0.0018
H(0) 3s1	-0.05553253	-0.05555000	0.00001747	12.0956	12.0949	0.0007
H(0) 4s1	-0.03123929	-0.03125000	0.00001071	12.7567	12.7561	0.0005
H(0) 2p1	-0.12493102	-0.12500000	0.00006898	10.2070	10.2049	0.0021
H(0) 3p1	-0.05553498	-0.05555000	0.00001502	12.0955	12.0949	0.0006
H(0) 4p1	-0.03124140	-0.03125000	0.00000860	12.7566	12.7561	0.0005
m.a.A.			0.00002652			0.0010

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.000706	0.013000	0.001242	0.003000
-0.002119	0.029900	-0.000913	0.007800
0.057693	0.068770	-0.000054	0.020281
0.230695	0.158170	-0.000238	0.052730
0.277612	0.363792	-0.011530	0.137097
0.169833	0.836721	-0.018235	0.356451
0.097443	1.924458	-0.013929	0.926774
0.029966	4.426254	-0.009395	2.409612
-0.000452	10.180385	-0.000347	6.264991

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.1223443374	0.1205987483	0.1706535656	0.1704830527
s	0.4028922617	0.4047832489	0.6623156209	-
s	0.7150471210	0.7151290247	-	-
s	1.3798375130	-	-	-
p	0.7847652435	0.7745357752	0.4953572750	-
p	0.1736056209	0.2630377139	-	-
p	0.5136646337	-	-	-
d	2.9173882458	2.3158831153	0.9557450248	-
d	0.4663792849	0.6366557479	-	-
d	1.1321709156	-	-	-
f	1.6496084929	1.1308190823	-	-
f	0.7931845188	-	-	-
g	1.6068127155	-	-	-
E_{RHF}	-0.49990508	-0.49991595	-0.49904292	-0.49904523

Tabelle A.1: H-Pseudopotential, $Z_{\text{eff}} = 1.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	2.00000000	-1	9.84368811
	19.68737622	1	10.94516233
	-17.20570338	0	12.03715264

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
He(0) 1s2	-2.86193235	-2.86181334	-0.00011901	0.0000	0.0000	0.0000
He(0) 1s1	-2.00011062	-2.00010651	-0.00000411	23.4528	23.4497	0.0031
He(0) 1s1 2p1	-2.12857695	-2.12867515	0.00009820	19.9569	19.9510	0.0059
He(0) 2s1	-0.50003592	-0.50003329	-0.00000263	64.2745	64.2714	0.0032
He(0) 1s1 3d1	-2.05567605	-2.05570349	0.00002744	21.9407	21.9367	0.0040
He(0) 1s1 3p1	-2.05678802	-2.05683897	0.00005095	21.9105	21.9058	0.0046
He(0) 2p1	-0.49943816	-0.50001553	0.00057737	64.2908	64.2718	0.0190
He(0) 3s1	-0.22221607	-0.22223406	0.00001799	71.8349	71.8311	0.0037
m.a.A.			0.00011221			0.0062

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.012425	0.077786	-0.000116	0.228528
0.128251	0.161528	2.116950	0.422019
0.282221	0.335425	-2.182954	0.779333
0.292427	0.696535	1.545850	1.439180
0.215025	1.446408	-0.879477	2.657706
0.125450	3.003576	0.469710	4.907934
0.064912	6.237154	-0.224631	9.063386
0.038892	12.951926	0.098422	16.737180
0.002531	26.895662		

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	1.3243120909	0.9372282624	0.6678684354	0.3217497766
s	0.8769761920	1.2235673666	0.2244850993	-
s	0.2940752208	0.2291626930	-	-
s	0.1165060326	-	-	-
p	6.7410087585	3.8887667656	1.4920276403	-
p	2.6473402977	1.0154917240	-	-
p	0.8938497305	-	-	-
d	1.8422782421	0.9394023418	1.9137916565	-
d	2.1752083302	3.0543713570	-	-
d	4.2855148315	-	-	-
f	0.7497343421	1.0214267969	-	-
f	1.6320742369	-	-	-
g	0.6236689687	-	-	-
E_{RHF}	-2.86193230	-2.86193228	-2.86193228	-2.86193223
E_{RCCSD}	-2.90278924	-2.90220742	-2.89872816	-2.87893360

Tabelle A.2: He-Pseudopotential, $Z_{\text{eff}} = 2.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	1.00000000	-1	5.41040609
	5.41040609	1	2.70520138
	-4.60151975	0	2.07005488
V_s	7.09172172	0	1.34319829

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Li(0) 2s1	-0.19632592	-0.19632329	-0.00000263	0.0000	0.0000	0.0000
Li(0) 2p1	-0.12864798	-0.12865564	0.00000766	1.8417	1.8414	0.0003
Li(0) 3s1	-0.07379113	-0.07380080	0.00000967	3.3346	3.3342	0.0003
Li(0) 3p1	-0.05678489	-0.05677357	-0.00001132	3.7973	3.7976	-0.0002
Li(0) 4s1	-0.03847226	-0.03847579	0.00000353	4.2957	4.2955	0.0002
Li(0) 4p1	-0.03178780	-0.03178117	-0.00000663	4.4776	4.4777	-0.0001
Li(0) 5s1	-0.02356919	-0.02357078	0.00000159	4.7012	4.7011	0.0001
Li(0) 6p1	-0.02027952	-0.02027572	-0.00000380	4.7908	4.7908	0.0000
m.a.A.			0.00000585			0.0002

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.007841	0.010125	-0.005906	0.018300
0.258118	0.023437	-0.031422	0.031699
0.423307	0.054251	-0.043628	0.054908
0.167825	0.125581	-0.016781	0.095111
-0.068332	0.290697	-0.078594	0.164751
-0.119269	0.672909	0.015562	0.285379
0.007736	1.557659	-0.030830	0.494330
0.003630	3.605689	0.006185	0.856273
-0.000646	8.346494	-0.008621	1.483225

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.0250103474	0.0248337202	0.0261695627	0.1037214994
s	0.1049166918	0.1097699478	0.1322585940	-
s	0.6706812382	0.5196933746	-	-
s	1.0048806667	-	-	-
p	0.0810405239	0.0706615523	0.0529586934	0.0703910962
p	0.1384700835	0.1158231124	0.1100753173	-
p	0.4043548405	0.2075050026	-	-
p	0.8061835766	-	-	-
d	0.0655738339	0.0298171379	0.0677948073	0.1107196212
d	0.8357577324	0.0893533230	0.1771397740	-
d	0.1617838889	0.2149897218	-	-
d	0.9863502979	-	-	-
f	0.1529876590	0.0999297723	0.1807579398	-
f	0.4206978977	0.2403232306	-	-
f	0.8567482829	-	-	-
g	0.2544791698	0.1995697767	-	-
g	0.4574964345	-	-	-
E_{RHF}	-0.19631469	-0.19630709	-0.19609338	-0.19561135

Tabelle A.3: Li-Pseudopotential, $Z_{\text{eff}} = 1.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	2.00000000	-1	4.58686001
	9.17372003	1	2.29371778
	-8.12599146	0	2.10401964
V_s	14.90499810	0	2.71723988

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Be(0) 2s2	-0.96209619	-0.96186235	-0.00023384	0.0000	0.0000	0.0000
Be(0) 2p2	-0.70767420	-0.70806862	0.00039442	6.9236	6.9065	0.0171
Be(0) 3s2	-0.38416419	-0.38410261	-0.00006158	15.7273	15.7226	0.0047
Be(0) 3p2	-0.32543210	-0.32512260	-0.00030950	17.3256	17.3277	-0.0021
Be(+) 2s1	-0.66588034	-0.66619167	0.00031133	8.0610	8.0461	0.0148
Be(+) 2p1	-0.51958750	-0.51958021	-0.00000729	12.0420	12.0359	0.0062
Be(+) 3s1	-0.26656426	-0.26652269	-0.00004157	18.9276	18.9223	0.0052
Be(0) 2s1 2p1	-0.86616469	-0.86553599	-0.00062870	2.6106	2.6213	-0.0107
Be(0) 2s1 4p1	-0.70235212	-0.70259209	0.00023997	7.0684	7.0555	0.0129
Be(0) 2s1 3p1	-0.73497099	-0.73510051	0.00012952	6.1808	6.1709	0.0099
Be(0) 2s1 3d1	-0.72214975	-0.72246097	0.00031122	6.5297	6.5149	0.0148
Be(0) 2s1 4s1	-0.71270250	-0.71227145	-0.00043105	6.7868	6.7921	-0.0054
Be(0) 3d2	-0.29473932	-0.29476257	0.00002325	18.1608	18.1539	0.0070
Be(0) 2s1 4d1	-0.69751609	-0.69782743	0.00031134	7.2000	7.1852	0.0148
m.a.A.			0.00024533			0.0097

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.025105	0.030068	0.735052	0.015064
0.178890	0.054002	-0.476214	0.028584
0.263939	0.096986	0.564806	0.054236
0.435946	0.174186	-0.108575	0.102911
-0.008188	0.312836	0.233862	0.195269
0.049509	0.561850	-0.009003	0.370513
-0.114576	1.009077	0.067510	0.703030
-0.067207	1.812290	-0.002868	1.333967
0.017250	3.254852	0.017869	2.531139

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.0127776721	0.0122870896	0.0609134361	0.2393923596
s	0.1088069081	0.1753405035	0.3577346802	-
s	0.2161571085	1.2443982363	-	-
s	1.2072790861	-	-	-
p	0.0725610927	0.3170611858	0.7282739878	0.2229692489
p	0.5017147064	1.5857391357	0.1651725471	-
p	0.1844710410	0.1083456725	-	-
p	2.1286723614	-	-	-
d	0.0901748240	0.1252280474	0.1132408679	0.2173399776
d	0.7436531782	0.8010650277	0.3051981330	-
d	0.2384940684	0.3016558588	-	-
d	0.9330005646	-	-	-
f	0.1291404665	0.1534388661	0.2728413045	-
f	0.2991504371	0.3775356710	-	-
f	0.7390228510	-	-	-
g	0.3160797358	0.3388012350	-	-
g	0.8634419441	-	-	-
h	0.4090795517	-	-	-
E_{RHF}	-0.96194198	-0.96184447	-0.96172908	-0.95683779
E_{RCCSD}	-1.00997021	-1.00962971	-1.00843614	-1.00052493

Tabelle A.4: Be-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 2.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	3.00000000	-1	5.40423964
	16.21271892	1	5.71678458
	-11.86640633	0	4.48974455
V_s	15.49737620	0	3.43781634

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
B(0) 2s2 2p1	-2.54368419	-2.54335029	-0.00033390	0.0000	0.0000	0.0000
B(0) 2s2 4d1	-2.28330560	-2.28352418	0.00021858	7.0857	7.0707	0.0150
B(-) 2s2 2p2	-2.51941568	-2.51863868	-0.00077700	0.6604	0.6725	-0.0121
B(0) 2s2 3d1	-2.30787934	-2.30809906	0.00021972	6.4170	6.4019	0.0151
B(0) 2s2 3s1	-2.36657131	-2.36647153	-0.00009978	4.8198	4.8134	0.0064
B(0) 2s1 2p2	-2.34809739	-2.34823642	0.00013903	5.3225	5.3097	0.0129
B(+) 2s2	-2.25171181	-2.25192926	0.00021745	7.9455	7.9305	0.0150
B(+) 2s1 3d1	-1.61830563	-1.61743605	-0.00086958	25.1824	25.1970	-0.0146
B(+) 2s1 2p1	-2.08026026	-2.08093087	0.00067061	12.6112	12.5839	0.0273
B(++) 3d1	-0.50111588	-0.50023193	-0.00088395	55.5846	55.5996	-0.0150
B(0) 2s2 4d1	-2.28330560	-2.28352417	0.00021857	7.0857	7.0707	0.0150
B(0) 2s2 5d1	-2.27190730	-2.27212535	0.00021805	7.3959	7.3809	0.0150
m.a.A.			0.00040552			0.0149

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.032031	0.040569	0.019909	0.029207
0.243317	0.081044	0.141775	0.058408
0.434636	0.161898	0.294463	0.116803
0.329581	0.323418	0.309028	0.233582
0.111875	0.646080	0.236378	0.467115
-0.078699	1.290648	0.131317	0.934132
-0.098781	2.578276	0.066454	1.868068
0.016164	5.150520	0.021248	3.735743
-0.000016	10.288990	0.002837	7.470701

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.0706637204	0.0829675645	0.6260258555	0.0825131759
s	0.1708959192	0.3051334023	0.0920944288	-
s	0.3757198751	0.4222166538	-	-
s	0.6141052842	-	-	-
p	0.0579174459	0.0664449707	0.0820555910	0.0868031904
p	0.1437718421	0.1966143996	0.2350163311	-
p	0.4363273978	0.4470311105	-	-
p	0.5666112900	-	-	-
d	0.1348382384	0.1490996182	0.2073156983	0.3498786986
d	0.3801634014	0.4107329547	0.6991525292	-
d	0.8082333207	1.1426135302	-	-
d	1.0222556591	-	-	-
f	0.2727168798	0.3159018755	0.4788720906	-
f	0.7991740704	0.8700110912	-	-
f	1.0021710396	-	-	-
g	0.4861306548	0.7107464671	-	-
g	0.8243659735	-	-	-
h	0.6327786446	-	-	-
E_{RHF}	-2.54375616	-2.54375458	-2.54373587	-2.54371278
$E_{RCCSD(T)}$	-2.61940948	-2.61897244	-2.61715904	-2.60898404

Tabelle A.5: B-Pseudopotential, $Z_{eff} = 3.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	4.00000000	-1	8.35973821
	33.43895285	1	4.48361888
	-19.17537323	0	3.93831258
V_s	22.55164191	0	5.02991637

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
C(0) 2s2 2p2	-5.29996101	-5.29995555	-0.00000546	0.0000	0.0000	0.0000
C(0) 2s1 2p3	-4.97712963	-4.97719034	0.00006071	8.7852	8.7834	0.0018
C(+) 2s2 2p1	-4.93248112	-4.93261961	0.00013849	10.0003	9.9963	0.0039
C(+) 2s1 2p2	-4.63731360	-4.63729060	-0.00002300	18.0327	18.0332	-0.0005
C(0) 2s2 2p1 3d1	-4.98851200	-4.98865429	0.00014229	8.4755	8.4715	0.0040
C(+) 2s2 3d1	-4.27735076	-4.27738827	0.00003751	27.8284	27.8272	0.0012
C(0) 2s2 2p1 3s1	-5.06148383	-5.06108972	-0.00039411	6.4897	6.5003	-0.0106
C(0) 2s1 2p2 3d1	-4.69344633	-4.69342394	-0.00002239	16.5051	16.5056	-0.0005
C(0) 2s2 3d2	-4.34981246	-4.34985044	0.00003798	25.8565	25.8553	0.0012
C(+) 2s2 4d1	-4.17717362	-4.17716527	-0.00000835	30.5545	30.5546	-0.0001
C(0) 2s2 2p1 4d1	-4.96400223	-4.96414290	0.00014067	9.1425	9.1385	0.0040
C(-) 2s2 2p3	-5.28280657	-5.28276182	-0.00004475	0.4668	0.4679	-0.0011
C(++) 2s2	-4.04902246	-4.04897111	-0.00005135	34.0419	34.0432	-0.0012
m.a.A.			0.00007908			0.0023

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.013991	0.051344	0.001787	0.029281
0.169852	0.102619	0.050426	0.058547
0.397529	0.205100	0.191634	0.117063
0.380369	0.409924	0.302667	0.234064
0.180113	0.819297	0.289868	0.468003
-0.033512	1.637494	0.210979	0.935757
-0.121499	3.272791	0.112024	1.871016
0.015176	6.541187	0.054425	3.741035
-0.000705	13.073594	0.021931	7.480076

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.0983017012	0.1095764115	0.9215523005	0.1278517991
s	0.2320344746	0.8468788862	0.1327997744	-
s	0.7444483042	0.2696589828	-	-
s	1.0099142790	-	-	-
p	0.0840469301	0.1053893492	0.1267722398	0.1491611898
p	0.2166179866	0.3132538199	0.3767423034	-
p	0.5768690109	0.8046809435	-	-
p	1.0062518120	-	-	-
d	0.2066190690	0.2401711792	0.3294857442	0.5611605048
d	0.6069326997	0.6848838925	1.1416109800	-
d	1.0015262365	2.0137596130	-	-
d	1.5048824549	-	-	-
f	0.4005734324	0.4573020935	0.7734851837	-
f	1.0995639563	1.3249300718	-	-
f	1.5010910034	-	-	-
g	0.7976484895	1.0341801643	-	-
g	1.4013427496	-	-	-
h	1.0017031431	-	-	-
E_{RHF}	-5.32903005	-5.32902887	-5.32901101	-5.32898971
$E_{RCCSD(T)}$	-5.43249352	-5.43148557	-5.42735119	-5.40922952

Tabelle A.6: C-Pseudopotential, $Z_{eff} = 4.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	5.00000000	-1	9.23501007
	46.17505034	1	7.66830008
	-30.18893534	0	7.34486070
V_s	31.69720409	0	6.99536540

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
N(0) 2s2 2p3	-9.56331204	-9.56340868	0.00009664	0.0000	0.0000	0.0000
N(+) 2s2 2p1 4d1	-8.21130860	-8.21153863	0.00023003	36.7922	36.7886	0.0036
N(0) 2s1 2p4	-9.08380377	-9.08387676	0.00007299	13.0489	13.0496	-0.0006
N(++) 2s2 2p1	-8.08322107	-8.08340870	0.00018763	40.2779	40.2754	0.0025
N(+) 2s2 2p1 3d1	-8.31125530	-8.31152326	0.00026796	34.0723	34.0677	0.0047
N(-) 2s2 2p4	-9.56113013	-9.56137145	0.00024132	0.0594	0.0554	0.0039
N(+++) 2s2	-6.35004495	-6.34993962	-0.00010533	87.4430	87.4485	-0.0055
N(+) 2s2 2p2	-9.11482173	-9.11489046	0.00006873	12.2048	12.2056	-0.0008
N(0) 2s2 2p2 3d1	-9.17072902	-9.17080061	0.00007159	10.6834	10.6841	-0.0007
N(0) 2s2 2p2 3s1	-9.25645996	-9.25591688	-0.00054308	8.3504	8.3678	-0.0174
N(0) 2s2 2p2 4p1	-9.16050763	-9.16000063	-0.00050700	10.9616	10.9780	-0.0164
N(0) 2s2 2p2 4d1	-9.14627441	-9.14634481	0.00007040	11.3489	11.3496	-0.0007
m.a.A.			0.00020522			0.0052

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.067266	0.098869	0.035758	0.073234
0.334290	0.211443	0.153945	0.145867
0.454257	0.452197	0.277656	0.290535
0.267861	0.967080	0.297676	0.578683
0.000248	2.068221	0.234403	1.152612
-0.132606	4.423150	0.140321	2.295756
0.014437	9.459462	0.067219	4.572652
0.000359	20.230246	0.031594	9.107739
-0.000094	43.264919	0.003301	18.140657

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.1153204590	0.1357640326	1.2021834850	0.1751232892
s	0.2866320014	0.3108257055	0.1632434130	-
s	0.7020109296	1.6250009537	-	-
s	1.5322210789	-	-	-
p	0.1206012964	0.1407360435	0.1701041162	0.2230416983
p	0.3226971328	0.4131031930	0.5175471306	-
p	0.9785376191	1.0207499266	-	-
p	1.2727590799	-	-	-
d	0.3055789769	0.3462330103	0.4835671186	0.8320584297
d	0.8914360404	1.0098948479	1.7124160528	-
d	1.5425320864	3.0284588337	-	-
d	2.7981219292	-	-	-
f	0.5876757503	0.6911293268	1.0930966139	-
f	1.5929669142	2.0247466564	-	-
f	2.4430449009	-	-	-
g	1.0386372805	1.3575123549	-	-
g	2.8420183659	-	-	-
h	2.2725424767	-	-	-
E_{RHF}	-9.66837630	-9.66837630	-9.66837630	-9.66837630
$E_{RCCSD(T)}$	-9.79973109	-9.79780025	-9.79040203	-9.76029001

Tabelle A.7: N-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 5.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	6.00000000	-1	9.29793903
	55.78763416	1	8.86492204
	-38.81978498	0	8.62925665
V_s	38.41914135	0	8.71924452

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
O(0) 2s2 2p4	-15.66511094	-15.66511451	0.00000357	0.0000	0.0000	0.0000
O(+) 2s2 2p3	-15.12945044	-15.12953576	0.00008532	14.5770	14.5748	0.0022
O(+) 2s0 2p5	-13.72058553	-13.72058860	0.00000307	52.9166	52.9166	0.0000
O(0) 2s2 2p3 3d1	-15.18526518	-15.18535231	0.00008713	13.0581	13.0558	0.0023
O(+) 2s2 2p2 3d1	-14.17230443	-14.17233529	0.00003086	40.6239	40.6232	0.0007
O(0) 2s2 2p3 4s1	-15.19230245	-15.19215547	-0.00014698	12.8666	12.8707	-0.0041
O(0) 2s2 2p2 3d2	-14.24467443	-14.24470256	0.00002813	38.6545	38.6538	0.0007
O(+) 2s2 2p2 4d1	-14.07273637	-14.07273886	0.00000249	43.3334	43.3335	0.0000
O(0) 2s2 2p3 4d1	-15.16085083	-15.16093722	0.00008639	13.7225	13.7202	0.0023
O(-) 2s2 2p5	-15.68539873	-15.68541143	0.00001270	-0.5521	-0.5523	0.0002
O(++) 2s2 2p2	-13.94494662	-13.94491418	-0.00003244	46.8110	46.8120	-0.0010
O(0) 2s2 2p3 4p1	-15.17655340	-15.17639582	-0.00015758	13.2952	13.2996	-0.0044
m.a.A.			0.00004833			0.0014

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.055741	0.125346	0.044958	0.083598
0.304848	0.268022	0.150175	0.167017
0.453752	0.573098	0.255999	0.333673
0.295926	1.225429	0.281879	0.666627
0.019567	2.620277	0.242835	1.331816
-0.128627	5.602818	0.161134	2.660761
0.012024	11.980245	0.082308	5.315785
0.000407	25.616801	0.039899	10.620108
-0.000076	54.775216	0.004679	21.217318

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.1606644243	0.2243797332	1.6866325140	0.2585512698
s	0.3845260143	0.8431569934	0.2379974425	-
s	0.9351574183	1.3517711163	-	-
s	1.9375319481	-	-	-
p	0.1305795759	0.1485616565	0.1846960783	0.2678647935
p	0.3726736009	0.4523644447	0.6006211638	-
p	1.1782265902	1.1067368984	-	-
p	1.5899670124	-	-	-
d	0.4011517763	0.4557114840	0.6693398952	1.2327529192
d	1.1745959520	1.3443310261	2.4042782784	-
d	2.8239715099	4.0088672638	-	-
d	4.2924332619	-	-	-
f	0.7086655498	0.8762892485	1.4231042862	-
f	2.0067875385	2.7631149292	-	-
f	3.2237207890	-	-	-
g	1.2076574564	1.7590808868	-	-
g	3.5844948292	-	-	-
h	2.6158180237	-	-	-
E_{RHF}	-15.70844748	-15.70838239	-15.70800126	-15.70594174
$E_{RCCSD(T)}$	-15.90165954	-15.89702107	-15.88204483	-15.82978982

Tabelle A.8: O-Pseudopotential, $Z_{eff} = 6.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	7.00000000	-1	11.39210685
	79.74474797	1	10.74911370
	-49.45159098	0	10.45120693
V_s	50.25646328	0	11.30345826

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
F(0) 2s2 2p5	-23.93644643	-23.93656293	0.00011650	0.0000	0.0000	0.0000
F(+) 2s2 2p4	-23.30745966	-23.30765463	0.00019497	17.1167	17.1145	0.0021
F(++) 2s2 2p3	-21.96423450	-21.96427921	0.00004471	53.6700	53.6720	-0.0020
F(0) 2s2 2p4 3s1	-23.47150900	-23.47075672	-0.00075228	12.6524	12.6760	-0.0236
F(0) 2s2 2p4 3d1	-23.36320791	-23.36340399	0.00019608	15.5996	15.5974	0.0022
F(0) 2s2 2p4 4d1	-23.33882203	-23.33901765	0.00019562	16.2632	16.2611	0.0022
F(+) 2s2 2p3 3d1	-22.19085086	-22.19093616	0.00008530	47.5031	47.5039	-0.0008
F(-) 2s2 2p6	-23.98622131	-23.98629276	0.00007145	-1.3545	-1.3533	-0.0012
F(0) 2s2 2p4 3p1	-23.41094854	-23.41089479	-0.00005375	14.3004	14.3051	-0.0046
F(+) 2s2 2p3 4d1	-22.09166199	-22.09172964	0.00006765	50.2023	50.2036	-0.0013
F(0) 2s2 2p4 4p1	-23.35579740	-23.35591261	0.00011521	15.8013	15.8013	0.0000
F(0) 2s2 2p3 4d2	-22.14097533	-22.14104733	0.00007200	48.8603	48.8615	-0.0012
m.a.A.			0.00016379			0.0037

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.070240	0.172723	0.035321	0.101001
0.311088	0.364875	0.136924	0.204414
0.444675	0.770795	0.249353	0.413707
0.287011	1.628295	0.286620	0.837289
0.018759	3.439757	0.254541	1.694565
-0.128608	7.266451	0.169572	3.429580
0.009104	15.350300	0.088542	6.941026
0.000810	32.427348	0.039843	14.047737
-0.000133	68.502433	0.003378	28.430799

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.1911457330	0.2943447530	2.2897946835	0.3445686102
s	0.4596968591	1.0480124950	0.3277123570	-
s	1.2502646446	1.7056530714	-	-
s	2.5424275398	-	-	-
p	0.1705740690	0.2058054954	0.2436602414	0.3648308814
p	0.4890188277	0.6472401619	0.8041814566	-
p	1.5050853491	1.6506880522	-	-
p	2.0186977386	-	-	-
d	0.5177113414	0.5873538256	0.9007633924	1.7224791050
d	1.5233056545	1.7243918180	3.2974252701	-
d	3.9018967152	4.9980850220	-	-
d	5.6035814285	-	-	-
f	0.9814936519	1.1781474352	1.8592737913	-
f	2.9503211975	3.6942849159	-	-
f	4.2978887558	-	-	-
g	1.6389334202	2.4065830708	-	-
g	4.6199531555	-	-	-
h	2.9631266594	-	-	-
E_{RHF}	-23.93849161	-23.93844261	-23.93822383	-23.93701901
$E_{RCCSD(T)}$	-24.19290003	-24.18574130	-24.16320374	-24.09250571

Tabelle A.9: F-Pseudopotential, $Z_{eff} = 7.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	8.00000000	-1	10.74945199
	85.99561593	1	10.19801460
	-56.79004456	0	10.18694048
V_s	55.11144535	0	12.85042963

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Ne(0) 2s2 2p6	-34.70906178	-34.70946473	0.00040295	0.0000	0.0000	0.0000
Ne(+) 2s2 2p5	-33.98062448	-33.98073347	0.00010899	19.8230	19.8310	-0.0080
Ne(++) 2s2 2p4	-32.47228399	-32.47263531	0.00035132	60.8697	60.8711	-0.0014
Ne(0) 2s2 2p5 3s1	-34.15443892	-34.15368619	-0.00075273	15.0930	15.1245	-0.0314
Ne(0) 2s2 2p5 4s1	-34.04875376	-34.04862835	-0.00012541	17.9690	17.9834	-0.0144
Ne(0) 2s2 2p5 3p1	-34.08735830	-34.08738023	0.00002193	16.9185	16.9288	-0.0104
Ne(0) 2s2 2p5 4p1	-34.03004640	-34.03012566	0.00007926	18.4781	18.4869	-0.0088
m.a.A.			0.00026323			0.0124

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.057514	0.205835	0.029943	0.121772
0.215776	0.391384	0.114200	0.238248
0.374799	0.744196	0.219618	0.466136
0.326313	1.415048	0.268864	0.912002
0.166383	2.690638	0.256932	1.784344
-0.039149	5.116103	0.191378	3.491095
-0.085909	9.727994	0.112176	6.830378
0.006816	18.497256	0.063317	13.363732
0.000206	35.171534	0.008057	26.146332

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.3186783493	0.3991862833	0.3177674115	0.4553833902
s	0.8301777840	1.6584016085	0.5345573425	-
s	1.5919038057	2.2611587048	-	-
s	2.7449991703	-	-	-
p	0.2182259858	0.2452154458	0.2946653962	0.4722239077
p	0.6369207501	0.7573421001	0.9621263146	-
p	1.8881905079	1.9383761883	-	-
p	3.0201077461	-	-	-
d	0.6549243927	0.7381308675	1.1340625286	2.3715329170
d	1.9315017462	2.1887509823	4.1614370346	-
d	5.0275664330	6.1702237129	-	-
d	6.9897003174	-	-	-
f	1.3142967224	1.5899862051	2.5567510128	-
f	4.0659275055	4.8494019508	-	-
f	5.5874872208	-	-	-
g	2.0709245205	3.2287929058	-	-
g	6.0731072426	-	-	-
h	3.7431175709	-	-	-
E_{RHF}	-34.70905909	-34.70905909	-34.70905909	-34.70905909
$E_{RCCSD(T)}$	-35.02753445	-35.01756588	-34.97623249	-34.90030482

Tabelle A.10: Ne-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 8.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	1.00000000	-1	5.35838717
	5.35838717	1	3.67918975
	-2.07764789	0	1.60507673
V_s	10.69640234	0	1.32389367
V_p	10.11238853	0	1.14052020

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Na(0) 3s1	-0.18214394	-0.18216089	0.00001695	0.0000	0.0000	0.0000
Na(0) 3p1	-0.10946887	-0.10944886	-0.00002001	1.9777	1.9787	-0.0010
Na(0) 3d1	-0.05557379	-0.05566681	0.00009302	3.4444	3.4423	0.0021
Na(0) 4s1	-0.07022304	-0.07016453	-0.00005851	3.0457	3.0478	-0.0021
Na(0) 4p1	-0.05027656	-0.05032317	0.00004661	3.5885	3.5877	0.0008
Na(0) 4d1	-0.03126079	-0.03131531	0.00005452	4.1060	4.1050	0.0010
Na(0) 5s1	-0.03708731	-0.03705939	-0.00002792	3.9474	3.9487	-0.0012
Na(0) 5p1	-0.02890297	-0.02893236	0.00002939	4.1702	4.1698	0.0003
Na(0) 6s1	-0.02289518	-0.02288060	-0.00001458	4.3337	4.3345	-0.0009
m.a.A.			0.00004017			0.0012

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.200118	0.013061	-0.002840	0.002593
0.467652	0.030041	0.005340	0.006741
0.227738	0.069092	-0.025936	0.017525
-0.061581	0.158908	-0.053466	0.045563
-0.137533	0.365481	-0.053691	0.118461
0.003323	0.840589	0.014439	0.307987
0.003741	1.933315	0.006199	0.800738
-0.001117	4.446533	-0.001026	2.081847
0.000244	10.226816	0.000168	5.412617

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.0639986545	0.0649150982	0.0678536817	0.8651349545
s	0.4142072797	1.1344575882	0.5504507259	-
s	0.8480578065	0.7710461020	-	-
s	1.0971784592	-	-	-
p	0.0620265976	0.0596615188	0.0894062072	0.1060252786
p	0.0986429453	0.0967142656	0.6192734241	-
p	0.4043791294	0.5529759526	-	-
p	0.8458263874	-	-	-
d	0.0581248216	0.0469169095	0.0869195387	0.0507896133
d	0.8245765567	0.8138683438	0.6930142045	-
d	0.1316743195	0.1277802885	-	-
d	0.9796936512	-	-	-
f	0.1127933338	0.1299920976	0.1324020624	-
f	0.4294710755	0.6264294982	-	-
f	0.8484604955	-	-	-
g	0.2856795788	0.5887780786	-	-
g	0.4677022099	-	-	-
E_{RHF}	-0.18203395	-0.18198001	-0.18179948	-0.17422652

Tabelle A.11: Na-Pseudopotential, $Z_{eff} = 1.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	2.00000000	-1	4.48537898
	8.97075796	1	2.24268949
	-7.72153408	0	1.59710474
V_s	15.07848048	0	1.57188656
V_p	12.37888383	0	1.42757357

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Mg(0) 3s2	-0.78473668	-0.78492232	0.00018564	0.0000	0.0000	0.0000
Mg(0) 3p2	-0.54033947	-0.54006283	-0.00027664	6.6508	6.6634	-0.0126
Mg(0) 3d2	-0.29724496	-0.29721093	-0.00003403	13.2662	13.2721	-0.0060
Mg(0) 4s2	-0.33464138	-0.33432613	-0.00031525	12.2485	12.2621	-0.0136
Mg(0) 4p2	-0.26266545	-0.26329690	0.00063145	14.2072	14.1950	0.0121
Mg(+) 3s1	-0.54165686	-0.54176142	0.00010456	6.6150	6.6172	-0.0022
Mg(+) 3p1	-0.38350769	-0.38388900	0.00038131	10.9187	10.9134	0.0053
Mg(+) 4s1	-0.23197614	-0.23173662	-0.00023952	15.0423	15.0539	-0.0116
Mg(0) 3s1 3p1	-0.69210164	-0.69150132	-0.00060032	2.5209	2.5423	-0.0214
Mg(0) 3s1 3d1	-0.59898754	-0.59908719	0.00009965	5.0548	5.0571	-0.0023
Mg(0) 3s1 4f1	-0.57292336	-0.57302848	0.00010512	5.7641	5.7663	-0.0022
Mg(0) 3s1 4p1	-0.60013322	-0.60015812	0.00002490	5.0236	5.0280	-0.0044
Mg(0) 3s1 4d1	-0.57383651	-0.57393849	0.00010198	5.7392	5.7415	-0.0023
m.a.A.			0.00023849			0.0080

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.165290	0.030975	1.502038	0.047055
0.506272	0.062959	-1.433944	0.083253
0.333197	0.127970	1.318987	0.147298
0.057482	0.260111	-0.741124	0.260611
-0.137614	0.528700	0.436300	0.461094
-0.135378	1.074630	-0.243798	0.815803
0.048310	2.184285	0.086774	1.443383
-0.005312	4.439759	-0.028677	2.553745
0.000465	9.024217	0.006085	4.518286

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.0235027932	0.0233783238	0.1534531265	0.1623702347
s	0.0612006187	0.1881407946	0.6739600897	-
s	0.7648849487	0.6162050366	-	-
s	1.0542905331	-	-	-
p	0.0823858529	0.0891670436	0.1269174516	0.1216832474
p	0.1779314578	0.2092097402	1.1189645529	-
p	0.3854508996	0.8468586802	-	-
p	0.8332393169	-	-	-
d	0.1020583287	0.0955261439	0.0957336873	0.1355257481
d	0.8155280948	0.7340889573	0.2745717764	-
d	0.2228546590	0.2332222313	-	-
d	0.9737751484	-	-	-
f	0.1416905820	0.1270249188	0.1485193521	-
f	0.4254408777	0.3049069047	-	-
f	0.8476359248	-	-	-
g	0.1711102277	0.1922715604	-	-
g	0.4384593964	-	-	-
h	0.3609371483	-	-	-
E_{RHF}	-0.78473576	-0.78473591	-0.78457891	-0.78432364
E_{RCCSD}	-0.81969569	-0.81962078	-0.81909520	-0.81685703

Tabelle A.12: Mg-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 2.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	3.00000000	-1	3.07301275
	9.21903825	1	9.97055633
	-9.65888637	0	2.64134660
V_s	17.16680112	0	1.87284747
V_p	14.22120694	0	1.79397208

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Al(0) 3s2 3p1	-1.87877345	-1.87882689	0.00005344	0.0000	0.0000	0.0000
Al(0) 3s2 4d1	-1.70950121	-1.70964783	0.00014662	4.6064	4.6039	0.0025
Al(-) 3s2 3p2	-1.86943701	-1.86918711	-0.00024990	0.2541	0.2623	-0.0083
Al(0) 3s2 3d1	-1.73487436	-1.73503450	0.00016014	3.9159	3.9130	0.0029
Al(0) 3s2 4s1	-1.77430923	-1.77420380	-0.00010543	2.8428	2.8471	-0.0043
Al(0) 3s1 3p2	-1.70898693	-1.70897031	-0.00001662	4.6204	4.6223	-0.0019
Al(+) 3s2	-1.67696892	-1.67709807	0.00012915	5.4917	5.4897	0.0021
Al(+) 3s1 3d1	-1.27230884	-1.27163861	-0.00067023	16.5038	16.5235	-0.0197
Al(+) 3s1 3p1	-1.50618869	-1.50636681	0.00017812	10.1392	10.1358	0.0034
Al(++) 3d1	-0.51201829	-0.51205612	0.00003783	37.1936	37.1941	-0.0004
Al(+) 3d2	-0.78132125	-0.78146074	0.00013949	29.8651	29.8627	0.0023
Al(0) 3s2 5d1	-1.69768525	-1.69782420	0.00013895	4.9280	4.9256	0.0023
m.a.A.			0.00016883			0.0046

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.206193	0.045518	0.009932	0.014848
0.559887	0.100308	0.160212	0.030967
0.407852	0.221051	0.389171	0.064586
-0.041098	0.487132	0.373235	0.134700
-0.238652	1.073500	0.195800	0.280932
0.038132	2.365686	0.022947	0.585913
-0.003935	5.213294	-0.053293	1.221985
0.000470	11.488606	0.004846	2.548578
-0.000014	25.317597	-0.000726	5.315330

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.0564151853	0.0586877726	0.0643029734	0.0440242067
s	0.1550631970	0.1502154171	0.3710094988	-
s	0.3320414126	0.3241928518	-	-
s	0.7253430486	-	-	-
p	0.0339491963	0.0348661132	0.0356070139	0.2066305280
p	0.0831539184	0.4039292932	0.0908008516	-
p	0.2513601482	0.0841170326	-	-
p	0.3144221306	-	-	-
d	0.0886515006	0.0923922807	0.1155397296	0.1930786818
d	0.2412158400	0.2452116013	0.3590824306	-
d	0.5751293302	0.7263177037	-	-
d	0.9891273379	-	-	-
f	0.1485979408	0.1609089524	0.2548379898	-
f	0.3748500347	0.4092850983	-	-
f	0.7810059190	-	-	-
g	0.2595482171	0.3520268798	-	-
g	0.5613806248	-	-	-
h	0.3287312984	-	-	-
E_{RHF}	-1.87884869	-1.87884712	-1.87882934	-1.87878595
$E_{RCCSD(T)}$	-1.93829808	-1.93793687	-1.93650330	-1.92938155

Tabelle A.13: Al-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 3.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	4.00000000	-1	1.80721061
	7.22884246	1	9.99633089
	-13.06725590	0	2.50043232
V_s	21.20531613	0	2.26686403
V_p	15.43693603	0	2.11659661

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Si(0) 3s2 3p2	-3.65847371	-3.65841383	-0.00005988	0.0000	0.0000	0.0000
Si(0) 3s1 3p3	-3.40295584	-3.40282527	-0.00013057	6.9534	6.9554	-0.0019
Si(+) 3s2 3p1	-3.39711133	-3.39730951	0.00019818	7.1125	7.1055	0.0070
Si(+) 3s1 3p2	-3.14346843	-3.14354490	0.00007647	14.0149	14.0112	0.0037
Si(0) 3s2 3p1 3d1	-3.45616623	-3.45637666	0.00021043	5.5054	5.4981	0.0074
Si(+) 3s2 3d1	-3.07203313	-3.07201789	-0.00001524	15.9589	15.9577	0.0012
Si(0) 3s2 3p1 4s1	-3.50558111	-3.50531732	-0.00026379	4.1607	4.1662	-0.0055
Si(0) 3s1 3p2 3d1	-3.20413970	-3.20419028	0.00005058	12.3638	12.3608	0.0030
Si(0) 3s2 3d2	-3.14472239	-3.14475670	0.00003431	13.9808	13.9782	0.0026
Si(+) 3s2 4d1	-2.95863951	-2.95848879	-0.00015072	19.0447	19.0471	-0.0025
Si(0) 3s2 3p1 4d1	-3.43029477	-3.43049916	0.00020439	6.2095	6.2023	0.0072
Si(-) 3s2 3p3	-3.66547601	-3.66519773	-0.00027828	-0.1906	-0.1846	-0.0059
Si(++) 3s2	-2.82060736	-2.82044740	-0.00015996	22.8009	22.8037	-0.0027
m.a.A.			0.00013091			0.0039

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.167492	0.059887	0.078761	0.036525
0.532550	0.130108	0.308331	0.076137
0.464290	0.282668	0.417773	0.158712
-0.002322	0.614115	0.281676	0.330843
-0.268234	1.334205	0.069876	0.689658
0.031921	2.898645	-0.056306	1.437625
-0.000106	6.297493	0.000744	2.996797
-0.000145	13.681707	-0.000259	6.246966
0.000067	29.724387	-0.000022	13.022097

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.0755004510	0.0798995718	0.0901125446	0.0598030388
s	0.1964589357	0.2060236633	0.5074667931	-
s	0.4240361750	0.4350171089	-	-
s	0.9204862714	-	-	-
p	0.0481361486	0.0545752458	0.0561475307	0.0815700069
p	0.1158127189	0.5991117954	0.1467576474	-
p	0.2385939658	0.1346808225	-	-
p	0.4969183207	-	-	-
d	0.1279451698	0.1331175119	0.1703945845	0.2836256623
d	0.3530958891	0.3509673774	0.5397555828	-
d	0.8054256439	1.0639610291	-	-
d	1.2476954460	-	-	-
f	0.1728756130	0.2113193274	0.3529990613	-
f	0.4022081196	0.5359318256	-	-
f	0.8330814242	-	-	-
g	0.2998851836	0.4653651118	-	-
g	0.6470540166	-	-	-
h	0.5575420856	-	-	-
E_{RHF}	-3.67867100	-3.67866990	-3.67865262	-3.67861760
$E_{RCCSD(T)}$	-3.76670389	-3.76584903	-3.76254290	-3.74734368

Tabelle A.14: Si-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 4.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	5.00000000	-1	2.02622810
	10.13114051	1	9.95970113
	-14.94375088	0	2.74841795
V_s	23.62479480	0	2.60470698
V_p	18.18547203	0	2.54957900

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
P(0) 3s2 3p3	-6.28748466	-6.28757768	0.00009302	0.0000	0.0000	0.0000
P(+) 3s2 3p1 4d1	-5.42939837	-5.42943843	0.00004006	23.3512	23.3526	-0.0014
P(0) 3s1 3p4	-5.93671750	-5.93660883	-0.00010867	9.5455	9.5510	-0.0055
P(++) 3s2 3p1	-5.28458638	-5.28455523	-0.00003115	27.2920	27.2954	-0.0034
P(+) 3s2 3d2	-5.08734767	-5.08734068	-0.00000699	32.6594	32.6622	-0.0027
P(-) 3s2 3p4	-6.31767765	-6.31770726	0.00002961	-0.8216	-0.8199	-0.0017
P(+) 3s1 3p3	-5.61625513	-5.61631862	0.00006349	18.2662	18.2670	-0.0008
P(+) 3s2 3p2	-5.96279363	-5.96299387	0.00020024	8.8358	8.8329	0.0029
P(0) 3s2 3p2 3d1	-6.02214063	-6.02236381	0.00022318	7.2208	7.2173	0.0035
P(0) 3s2 3p2 4s1	-6.08104614	-6.08049654	-0.00054960	5.6178	5.6353	-0.0175
P(0) 3s2 3p2 5p1	-6.00304195	-6.00288642	-0.00015553	7.7406	7.7473	-0.0068
P(0) 3s2 3p2 4d1	-5.99621167	-5.99642462	0.00021295	7.9264	7.9232	0.0033
m.a.A.			0.00014287			0.0045

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.140225	0.074718	0.072095	0.050242
0.506746	0.160834	0.278735	0.102391
0.499893	0.346202	0.411034	0.208669
0.037301	0.745215	0.304724	0.425256
-0.284591	1.604109	0.091727	0.866651
0.024766	3.452917	-0.057060	1.766191
0.001798	7.432561	-0.005103	3.599410
-0.000314	15.998924	0.000328	7.335418
0.000088	34.438408	-0.000046	14.949217

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.0820922926	0.0988509580	0.1152884141	0.0772603676
s	0.1955251247	0.2555932999	0.6460656524	-
s	0.4347672462	0.5460574031	-	-
s	1.0275727510	-	-	-
p	0.0741592348	0.0745219290	0.0765682608	0.1134333238
p	0.1893819422	0.7645385265	0.2003012151	-
p	0.4707975686	0.1822108477	-	-
p	0.8156774640	-	-	-
d	0.1678004563	0.1865046918	0.2345429063	0.3909443915
d	0.4573073983	0.5023999214	0.7532989383	-
d	1.0216501951	1.5764452219	-	-
d	1.5987195969	-	-	-
f	0.2147512287	0.2807022333	0.4687619209	-
f	0.4823797643	0.7191611528	-	-
f	0.9849660397	-	-	-
g	0.4064842463	0.5991441011	-	-
g	0.9245073795	-	-	-
h	0.8319127560	-	-	-
E_{RHF}	-6.35907507	-6.35907507	-6.35907507	-6.35907507
$E_{RCCSD(T)}$	-6.47624878	-6.47464926	-6.46839140	-6.44169422

Tabelle A.15: P-Pseudopotential, $Z_{eff} = 5.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	6.00000000	-1	2.42178462
	14.53070769	1	6.74148698
	-17.52965289	0	3.06094751
V_s	25.99260928	0	2.94272173
V_p	18.93356489	0	2.84566981

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
S(0) 3s2 3p4	-9.92796343	-9.92795873	-0.00000469	0.0000	0.0000	0.0000
S(+) 3s2 3p3	-9.53544250	-9.53546495	0.00002245	10.6817	10.6810	0.0007
S(0) 3s2 3p3 5p1	-9.57729509	-9.57714649	-0.00014860	9.5428	9.5467	-0.0039
S(0) 3s2 3p3 3d1	-9.59468104	-9.59470324	0.00002220	9.0696	9.0689	0.0007
S(+) 3s2 3p2 3d1	-9.03799349	-9.03797971	-0.00001378	24.2188	24.2191	-0.0002
S(0) 3s2 3p3 5s1	-9.59070331	-9.59045431	-0.00024900	9.1779	9.1845	-0.0066
S(0) 3s2 3p2 3d2	-9.10842729	-9.10840915	-0.00001814	22.3021	22.3025	-0.0004
S(+) 3s2 3p2 4d1	-8.90239917	-8.90248879	0.00008962	27.9088	27.9062	0.0026
S(0) 3s2 3p3 4d1	-9.56887100	-9.56889179	0.00002079	9.7720	9.7713	0.0007
S(-) 3s2 3p5	-9.98718080	-9.98736076	0.00017996	-1.6115	-1.6165	0.0050
S(++) 3s2 3p2	-8.75151017	-8.75163102	0.00012085	32.0149	32.0115	0.0034
m.a.A.			0.00007417			0.0022

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.140074	0.095120	0.081938	0.057087
0.490942	0.202385	0.251826	0.115901
0.515297	0.430611	0.376344	0.235305
0.050320	0.916203	0.320902	0.477723
-0.298908	1.949388	0.143779	0.969889
0.019827	4.147674	-0.045543	1.969099
0.007266	8.824926	-0.017191	3.997726
-0.001602	18.776623	0.002580	8.116307
0.000271	39.950656	-0.000222	16.477979

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.1139176935	0.1237585396	0.1466423422	0.0984544456
s	0.2827900052	0.3155869842	0.7920249104	-
s	0.6267018318	0.6519045830	-	-
s	1.3382263184	-	-	-
p	0.0791010782	0.0787173882	0.0886938721	0.1289259195
p	0.2106320113	0.2027073354	0.2479667962	-
p	0.5225369930	0.3013327420	-	-
p	0.9244543910	-	-	-
d	0.1865458637	0.2157006115	0.2928893268	0.5141347647
d	0.4623279572	0.5606380701	0.9506585598	-
d	0.9555791020	1.5882041454	-	-
d	2.3343076706	-	-	-
f	0.2743428349	0.3565535545	0.5732184052	-
f	0.6615681648	0.9618263841	-	-
f	1.3895331621	-	-	-
g	0.4866978824	0.6948028207	-	-
g	1.1664950848	-	-	-
h	0.8394940495	-	-	-
E_{RHF}	-9.95741766	-9.95735994	-9.95714451	-9.95530668
$E_{RCCSD(T)}$	-10.13196958	-10.12720702	-10.11475615	-10.06383083

Tabelle A.16: S-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 6.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	7.00000000	-1	2.41079533
	16.87556731	1	5.29139158
	-18.80917558	0	2.91105513
V_s	28.59107316	0	3.34528827
V_p	19.37583724	0	3.12408551

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Cl(0) 3s2 3p5	-14.74012100	-14.74012883	0.00000783	0.0000	0.0000	0.0000
Cl(+) 3s2 3p4	-14.27499230	-14.27509003	0.00009773	12.6576	12.6551	0.0024
Cl(++) 3s2 3p3	-13.38182771	-13.38175425	-0.00007346	36.9634	36.9656	-0.0022
Cl(0) 3s2 3p4 5s1	-14.33255028	-14.33231616	-0.00023412	11.0913	11.0978	-0.0066
Cl(0) 3s2 3p4 3d1	-14.33393556	-14.33399321	0.00005765	11.0536	11.0522	0.0014
Cl(0) 3s2 3p4 4d1	-14.30830075	-14.30837293	0.00007218	11.7512	11.7494	0.0018
Cl(+) 3s2 3p3 3d1	-13.68329204	-13.68324242	-0.00004962	28.7596	28.7612	-0.0016
Cl(-) 3s2 3p6	-14.83436373	-14.83437575	0.00001202	-2.5646	-2.5648	0.0001
Cl(0) 3s2 3p4 5p1	-14.31822943	-14.31827216	0.00004273	11.4810	11.4800	0.0009
Cl(+) 3s2 3p3 4d1	-13.53780760	-13.53790625	0.00009865	32.7187	32.7162	0.0025
Cl(0) 3s2 3p4 4p1	-14.36382080	-14.36376048	-0.00006032	10.2403	10.2421	-0.0019
m.a.A.			0.00007330			0.0021

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.148917	0.119944	0.084925	0.074374
0.503616	0.257348	0.270658	0.155084
0.523995	0.552157	0.396022	0.323378
0.013612	1.184691	0.324325	0.674303
-0.328846	2.541836	0.100661	1.406043
0.056309	5.453681	-0.069802	2.931855
-0.001301	11.701243	-0.000951	6.113450
-0.000294	25.105812	0.001501	12.747651
0.000076	53.866226	-0.000249	26.581165

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.1520493031	0.1615943611	0.1856126785	0.1206671149
s	0.6391099095	0.4401112199	0.9915602803	-
s	0.8014382720	0.8489281535	-	-
s	1.6713798046	-	-	-
p	0.1039255261	0.1113087758	0.1122675613	0.1683328897
p	0.2755819559	1.2868809700	0.3095833659	-
p	0.6674364209	0.2894032896	-	-
p	1.1716144085	-	-	-
d	0.2374187708	0.2530625463	0.3523571193	0.6510713696
d	0.7295169234	0.6425888538	1.1287961006	-
d	0.9240488410	1.6547173262	-	-
d	1.5221822262	-	-	-
f	0.3351228833	0.4481748939	0.7319991589	-
f	0.7891160846	1.1898069382	-	-
f	1.6099745035	-	-	-
g	0.5761325359	0.8483072519	-	-
g	1.4029712677	-	-	-
h	1.0996091366	-	-	-
E_{RHF}	-14.74197970	-14.74194590	-14.74175886	-14.74042298
$E_{RCCSD(T)}$	-14.97235460	-14.96638779	-14.94523097	-14.87424636

Tabelle A.17: Cl-Pseudopotential, $Z_{eff} = 7.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	8.00000000	-1	3.09403094
	24.75224749	1	6.53700323
	-20.38446872	0	3.35769859
V_s	30.67006675	0	3.68203169
V_p	20.84338017	0	3.45735664

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Ar(0) 3s2 3p6	-20.88416184	-20.88413356	-0.00002828	0.0000	0.0000	0.0000
Ar(+) 3s2 3p5	-20.34169555	-20.34179965	0.00010410	14.7622	14.7586	0.0036
Ar(0) 3s2 3p5 4f1	-20.37294923	-20.37305373	0.00010450	13.9117	13.9081	0.0036
Ar(0) 3s2 3p5 4p1	-20.43408513	-20.43416274	0.00007761	12.2480	12.2451	0.0029
Ar(0) 3s2 3p5 3d1	-20.40031249	-20.40029669	-0.00001580	13.1670	13.1667	0.0003
Ar(++) 3s2 3p4	-19.33460043	-19.33459726	-0.00000317	42.1684	42.1677	0.0007
Ar(0) 3s2 3p5 5s1	-20.40137332	-20.40104676	-0.00032656	13.1382	13.1463	-0.0081
Ar(0) 3s2 3p5 5p1	-20.38616942	-20.38626287	0.00009345	13.5519	13.5486	0.0033
Ar(0) 3s2 3p5 4d1	-20.37484811	-20.37487134	0.00002323	13.8600	13.8586	0.0014
m.a.A.			0.00008630			0.0030

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.155473	0.147347	0.079101	0.090580
0.494617	0.312164	0.260718	0.188085
0.526705	0.661339	0.395065	0.390548
0.021986	1.401090	0.334954	0.810953
-0.338533	2.968301	0.107462	1.683902
0.056023	6.288539	-0.073657	3.496535
-0.000115	13.322677	-0.001407	7.260371
-0.000595	28.224956	0.001710	15.075781
0.000127	59.796402	-0.000275	31.304069

	v5z	vqz	vtz	vdz
s	0.1895937026	0.1960238516	0.2287400067	0.1475255936
s	0.7780402899	0.5400614738	1.1916297674	-
s	0.9712657928	1.0203480721	-	-
s	1.9796122313	-	-	-
p	0.1339155883	0.1407010108	0.1383375525	0.2117983699
p	0.3561856747	1.6043004990	0.3801893592	-
p	0.8335624337	0.3677380681	-	-
p	1.4309265614	-	-	-
d	0.2681125104	0.3041032851	0.4257788658	0.8108875155
d	0.6977529526	0.7604637146	1.3708585501	-
d	1.1853657961	1.9009436369	-	-
d	2.1181020737	-	-	-
f	0.4224614799	0.5836282372	0.9299311638	-
f	0.9737764597	1.4805074930	-	-
f	2.0206158161	-	-	-
g	0.6952174306	1.0308235884	-	-
g	1.6901110411	-	-	-
h	1.2589439154	-	-	-
E_{RHF}	-20.88413875	-20.88413866	-20.88413866	-20.88413865
$E_{RCCSD(T)}$	-21.17019184	-21.16125049	-21.13113398	-21.04207676

Tabelle A.18: Ar-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 8.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	1.00000000	-1	5.46842198
	5.46842198	1	3.45438113
	-7.43169289	0	0.86173842
V_s	34.84862909	0	0.98715169
V_p	33.69024309	0	0.75016011

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
K(0) 4s1	-0.14772045	-0.14772430	0.00000385	0.0000	0.0000	0.0000
K(0) 4p1	-0.09562615	-0.09558129	-0.00004486	1.4176	1.4190	-0.0013
K(0) 3d1	-0.05778403	-0.05809078	0.00030675	2.4474	2.4392	0.0082
K(0) 5s1	-0.06110737	-0.06109370	-0.00001367	2.3570	2.3575	-0.0005
K(0) 5p1	-0.04547244	-0.04557061	0.00009817	2.7825	2.7799	0.0026
K(0) 4d1	-0.03271046	-0.03284061	0.00013015	3.1298	3.1263	0.0034
K(0) 6s1	-0.03343582	-0.03343446	-0.00000136	3.1100	3.1102	-0.0001
K(0) 6p1	-0.02671126	-0.02677583	0.00006457	3.2930	3.2914	0.0017
K(0) 5d1	-0.02088804	-0.02000237	-0.00088567	3.4515	3.4757	-0.0242
m.a.A.			0.00017212			0.0052

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.444154	0.017365	-0.022303	0.015053
0.431906	0.039432	-0.055106	0.033214
0.040955	0.089538	-0.050766	0.073286
-0.178633	0.203317	0.022211	0.161705
-0.162292	0.461676	0.029953	0.356799
0.083942	1.048337	-0.008213	0.787270
-0.013650	2.380481	0.000160	1.737100
0.001752	5.405407	0.000253	3.832883
-0.000216	12.274172	-0.000071	8.457196

	vtz	vdz
s	0.0579331128	0.1342082024
s	0.1712191105	-
p	0.0446432158	0.0399342403
p	0.2561997786	-
d	0.0603299104	0.0555622987
d	0.5817317963	-
f	0.4731187820	-
E_{RHF}	-0.14762448	-0.14752701

Tabelle A.19: K-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 1.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	2.00000000	-1	5.46886760
	10.93773521	1	3.45174786
	-7.42323874	0	0.93761419
V_s	34.65752096	0	1.08463527
V_p	34.12044224	0	0.91231229

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Ca(0) 4s2	-0.60620351	-0.60607259	-0.00013092	0.0000	0.0000	0.0000
Ca(0) 4p2	-0.44167865	-0.44147116	-0.00020749	4.4772	4.4793	-0.0021
Ca(0) 3d2	-0.39517484	-0.39559258	0.00041774	5.7427	5.7278	0.0149
Ca(0) 5s2	-0.27841187	-0.27921304	0.00080117	8.9202	8.8949	0.0254
Ca(+) 4s1	-0.41686382	-0.41719286	0.00032904	5.1525	5.1400	0.0125
Ca(+) 4p1	-0.30870113	-0.30948373	0.00078260	8.0960	8.0711	0.0249
Ca(+) 5s1	-0.19266532	-0.19333742	0.00067210	11.2537	11.2318	0.0219
Ca(0) 4s1 4p1	-0.54641754	-0.54553198	-0.00088556	1.6270	1.6475	-0.0205
Ca(0) 4s1 3d1	-0.51521016	-0.51465147	-0.00055869	2.4762	2.4879	-0.0116
Ca(0) 4s1 4f1	-0.44818173	-0.44850898	0.00032725	4.3003	4.2878	0.0125
Ca(0) 4s1 5p1	-0.46917559	-0.46942301	0.00024742	3.7290	3.7187	0.0103
Ca(0) 4s1 5f1	-0.43691694	-0.43724453	0.00032759	4.6068	4.5943	0.0125
Ca(0) 4s1 4d1	-0.46215848	-0.46156409	-0.00059439	3.9199	3.9325	-0.0126
Ca(+) 4d1	-0.16869292	-0.16906795	0.00037503	11.9060	11.8923	0.0138
m.a.A.			0.00044380			0.0140

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.031083	0.019220	-0.005632	0.008008
0.129599	0.044206	0.031052	0.018417
0.197919	0.101674	0.094286	0.042355
-0.075445	0.233852	0.163876	0.097408
-0.197849	0.537862	-0.003961	0.224018
0.083244	1.237092	-0.111912	0.515195
-0.012885	2.845329	0.031892	1.184839
0.001791	6.544301	-0.004517	2.724878
-0.000245	15.051990	0.000588	6.266642

	vtz	vdz
s	0.1087526679	0.1249753460
s	0.3677532077	-
p	0.0445547923	0.1262953132
p	0.1180068180	-
d	0.1827199459	0.6078203321
d	0.8544705510	-
f	0.1853698939	-
E_{RHF}	-1.73855556	-1.73360256
E_{RCCSD}	-1.80834860	-1.79964658

Tabelle A.20: Ca-Pseudopotential, $Z_{\text{eff}} = 2.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	11.00000000	-1	1.64916555
	18.14082106	1	3.06833288
	-35.19310566	0	2.41985389
V_s	97.62913482	0	7.60319353
V_p	33.97033635	0	5.31121835

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Sc(0) 4s2 3d1	-46.24607633	-46.24607343	-0.00000290	0.0000	0.0000	0.0000
Sc(3+) 3s2 3p6	-44.72717262	-44.72708821	-0.00008441	41.3341	41.3363	-0.0022
Sc(4+) 3s2 3p5	-42.06232151	-42.06233596	0.00001445	113.8529	113.8525	0.0005
Sc(+) 4s1 3d1	-46.04306619	-46.04319973	0.00013354	5.5245	5.5208	0.0037
Sc(2+) 4s0 3d1	-45.59935008	-45.59935744	0.00000736	17.5994	17.5991	0.0003
Sc(+) 4s0 3d1 4f1	-45.72461536	-45.72463363	0.00001827	14.1906	14.1900	0.0006
Sc(+) 4s0 3d1 5p1	-45.76126944	-45.76118317	-0.00008627	13.1931	13.1954	-0.0023
Sc(+) 4s0 3d1 6s1	-45.71454303	-45.71465983	0.00011680	14.4647	14.4614	0.0033
Sc(+) 4s0 3d2	-45.98662562	-45.98660350	-0.00002212	7.0605	7.0610	-0.0005
Sc(0) 4s1 3d2	-46.16946661	-46.16919325	-0.00027336	2.0848	2.0921	-0.0074
Sc(0) 4s0 3d3	-46.03836127	-46.03856353	0.00020226	5.6526	5.6470	0.0056
Sc(2+) 4s0 3d0 4f1	-45.00964752	-45.00970802	0.00006050	33.6471	33.6453	0.0017
Sc(-) 4s2 3d2	-46.17201644	-46.17160304	-0.00041340	2.0154	2.0266	-0.0112
m.a.A.			0.00011043			0.0033

	Exp.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.
s	14.340060	-0.078031	0.015177	0.003597	0.079407	1.050091	4.607079
	11.030816	0.229159	-0.051889	-0.098568	-0.000908	-1.664638	-7.978106
	4.956052	-0.556010	0.149051	0.506582	-0.688282	0.452792	5.668922
	1.248420	0.513414	-0.139407	-1.247846	3.365983	3.869141	-5.461576
	0.625736	0.556322	-0.321755	-0.404928	-3.459386	-7.984445	5.616801
	0.308962	0.184934	-0.099731	1.402576	0.232684	5.944605	-2.339271
	0.068006	0.010551	0.761949	0.684129	2.050467	-2.855579	-0.335613
	0.026968	0.000963	0.371138	-1.278781	-1.871192	1.647227	1.884687
p	8.073316	0.035772	-0.040371	-0.055793	-0.081070	-0.239711	-2.335098
	6.208610	-0.112134	0.118321	0.190050	0.378559	-0.027330	4.048895
	2.639156	-0.017985	-0.017375	0.164316	-1.343150	6.554416	1.629939
	2.025978	0.305032	-0.338425	-1.133656	-0.455800	-7.042686	-6.330514
	0.948129	0.463364	-0.383677	-0.037341	2.060607	0.111048	6.401720
	0.437784	0.333596	0.290556	1.022948	-0.266049	2.553168	-5.190852
	0.182729	0.065347	0.203590	0.378815	-1.762004	-3.022061	3.404462
d	5.791447	0.045257	-0.033400	0.018690	-0.096115	0.488738	
	2.648100	0.200610	-0.332413	-0.556953	-1.070892	0.266798	
	1.104076	0.305670	-0.461114	-0.168370	1.337547	-1.407903	
	0.436301	0.356715	0.070362	0.895198	-0.182631	1.858285	
	0.162724	0.323528	0.460141	-0.048136	-0.751139	-1.549939	
	0.056842	0.149427	0.360392	-0.615407	0.631839	0.610325	

	v5z	vqz	vtz
s	0.013500	0.013500	0.013500
p	0.090000	0.090000	0.090000
d	0.028000	0.028000	0.028000
f	0.350775	0.350775	0.654700
f	2.750970	2.750970	2.117017
f	1.151958	1.151958	-
f	3.200000	-	-
g	1.086040	1.086040	1.892014
g	2.709130	2.709130	-
g	3.500000	-	-
h	2.187900	2.187900	-
h	4.000000	-	-
i	3.000000	-	-
$E_{SA-MCSCF}$	-46.24592220	-46.24592027	-46.24568940
E_{CISD}	-46.62884657	-46.62266849	-46.55283971

Tabelle A.21: Sc-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 11.0$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	12.00000000	-1	1.85755224
	22.29062683	1	3.30638246
	-41.26280518	0	2.70879079
V_s	96.94231089	0	8.03040157
V_p	38.01641313	0	5.93291405

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Ti(0) 4s2 3d2	-57.69985035	-57.69969573	-0.00015462	0.0000	0.0000	0.0000
Ti(-) 4s2 3d3	-57.63735325	-57.63736194	0.00000869	1.7007	1.6963	0.0044
Ti(4+) 3s2 3p6	-54.52960985	-54.52951170	-0.00009815	86.2721	86.2705	0.0015
Ti(5+) 3s2 3p5	-50.91591393	-50.91598227	0.00006834	184.6119	184.6059	0.0061
Ti(+) 4s1 3d2	-57.48534209	-57.48521591	-0.00012618	5.8374	5.8367	0.0008
Ti(2+) 4s0 3d2	-57.01822955	-57.01787969	-0.00034986	18.5490	18.5543	-0.0053
Ti(3+) 4s0 3d1	-56.08022344	-56.08047019	0.00024675	44.0751	44.0641	0.0109
Ti(0) 4s1 3d3	-57.63570118	-57.63582217	0.00012099	1.7457	1.7382	0.0075
Ti(2+) 4s0 3d1 4f1	-56.36287955	-56.36326113	0.00038158	36.3831	36.3685	0.0146
Ti(2+) 4s0 3d1 5p1	-56.40907275	-56.40880525	-0.00026750	35.1261	35.1291	-0.0031
Ti(2+) 4s0 3d3	-57.44421735	-57.44448615	0.00026880	6.9566	6.9450	0.0115
m.a.A.			0.00019013			0.0066

	Exp.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.
s	15.219933	-0.073265	0.013450	-0.031752	0.218320	1.388743	4.729266
	11.699608	0.235541	-0.052264	-0.047623	-0.247574	-2.346606	-8.536840
	5.687890	-0.550536	0.146213	0.467057	-0.446350	1.066202	6.014340
	1.336288	0.594155	-0.175669	-1.441960	3.082414	2.494357	-5.059082
	0.624474	0.540870	-0.328641	0.064029	-3.762793	-6.218348	5.488475
	0.295808	0.112045	-0.040926	1.247941	0.834080	5.573711	-2.738919
	0.076436	0.007476	0.732596	0.439242	1.745087	-3.234025	0.177255
	0.029425	0.002550	0.402040	-1.071834	-1.609358	1.721845	1.331774
p	10.379118	0.020139	-0.026727	-0.027196	-0.454481	1.620289	-0.216531
	7.983937	-0.041713	0.062910	0.046963	1.483150	-5.832172	3.168675
	6.141490	-0.055348	0.030277	0.132917	-1.151116	5.768479	-5.448113
	2.303689	0.302880	-0.360398	-0.967489	-1.513356	-1.251463	5.360085
	1.071753	0.469056	-0.351747	-0.049570	2.250354	-1.431923	-6.146481
	0.489880	0.321537	0.285495	1.032371	-0.353750	3.248779	4.948568
	0.203240	0.059823	0.209200	0.339639	-1.724932	-3.349661	-3.238958
d	6.490086	0.059096	-0.050402	-0.013220	-0.181592	-0.701001	-
	2.981939	0.226612	-0.335530	-0.584162	-0.981880	0.118439	-
	1.253123	0.323168	-0.400756	-0.113546	1.426799	1.149555	
	0.508429	0.354961	0.083919	0.898000	-0.322724	-1.824522	-
	0.196258	0.285475	0.478069	-0.079932	-0.700484	1.631388	-
	0.070470	0.114711	0.376742	-0.602523	0.629163	-0.705917	-

	v5z	vqz	vtz
s	0.015000	0.015000	0.015000
p	0.100000	0.100000	0.100000
d	0.035000	0.035000	0.035000
f	0.412936	0.412936	0.733934
f	1.318974	1.318974	2.460591
f	3.218988	3.218988	-
f	2.000000	-	-
g	1.198889	1.198889	2.176722
g	3.118753	3.118753	-
g	2.200000	-	-
h	2.558085	2.558085	-
h	4.000000	-	-
i	3.000000	-	-
$E_{SA-MCSCF}$	-57.73616327	-57.73615899	-57.73600501
E_{CISD}	-58.16275213	-58.15439184	-58.12704000

Tabelle A.22: Ti-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 12.0$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	13.00000000	-1	2.16361754
	28.12702797	1	4.07901780
	-48.27656329	0	3.21436396
V_s	96.23226580	0	8.44326050
V_p	41.58043539	0	6.53136059

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
V(0) 4s2 3d3	-70.95810143	-70.95753401	-0.00056742	0.0000	0.0000	0.0000
V(6+) 3s2 3p5	-60.57067116	-60.57066563	-0.00000553	282.6742	282.6589	0.0153
V(5+) 3s2 3p6	-65.25005361	-65.24996404	-0.00008957	155.3337	155.3207	0.0130
V(1+) 4s1 3d3	-70.73302900	-70.73261198	-0.00041702	6.1249	6.1208	0.0041
V(2+) 4s0 3d3	-70.24391349	-70.24361778	-0.00029571	19.4353	19.4279	0.0074
V(3+) 4s0 3d2	-69.24448908	-69.24505652	0.00056744	46.6327	46.6018	0.0309
V(1+) 4s0 3d3 4f1	-70.36914307	-70.36889135	-0.00025172	16.0274	16.0188	0.0086
V(2+) 4s0 3d2 5p1	-69.58201954	-69.58162240	-0.00039714	37.4475	37.4428	0.0046
V(0) 4s1 3d4	-70.90488673	-70.90509617	0.00020944	1.4481	1.4270	0.0211
V(1+) 4s0 3d4	-70.70524439	-70.70570812	0.00046373	6.8810	6.8530	0.0281
V(2+) 4s1 3d2	-70.08520263	-70.08599778	0.00079515	23.7543	23.7172	0.0371
V(-) 4s2 3d4	-70.90624784	-70.90635135	0.00010351	1.4111	1.3928	0.0183
m.a.A.			0.00034695			0.0171

	Exp.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.
s	18.360298	-0.023212	0.002873	-0.031819	0.122350	0.682255
	11.577461	0.200288	-0.043911	-0.046029	-0.172159	-1.805171
	6.390046	-0.554320	0.144148	0.462693	-0.404415	1.265422
	1.528787	0.565283	-0.165823	-1.442433	3.033929	2.580047
	0.728830	0.543474	-0.313756	-0.000277	-3.605592	-6.324731
	0.349741	0.134989	-0.055699	1.287516	0.680494	5.377920
	0.084685	0.008039	0.717312	0.431527	1.789742	-2.862113
	0.031952	0.002293	0.416763	-1.042715	-1.637100	1.455052
p	13.883264	0.003648	-0.004258	0.007159	-0.029428	0.023729
	6.174000	-0.175046	0.186132	-0.382858	1.279254	1.948424
	4.772897	0.155473	-0.192145	0.418004	-1.988262	-4.240938
	2.182411	0.346594	-0.384477	0.934866	-0.569290	2.998392
	1.049492	0.443410	-0.232167	-0.287782	2.090593	-0.327057
	0.492680	0.263803	0.303537	-0.927823	-0.734301	-2.200438
	0.206309	0.042826	0.264620	-0.149248	-1.405388	2.902526
d	7.384196	0.067593	-0.063942	-0.044709	-0.232991	-
	3.350355	0.246802	-0.348023	-0.597343	-0.893533	-
	1.398721	0.336404	-0.366609	-0.033960	1.453019	-
	0.571472	0.349348	0.116939	0.882317	-0.429664	-
	0.223722	0.260107	0.488920	-0.129939	-0.653894	-
	0.081466	0.096334	0.364762	-0.587769	0.637078	-

	vqz	vtz
s	0.016000	0.016000
p	0.100000	0.100000
d	0.040000	0.040000
f	0.609615	0.850084
f	2.266045	2.890823
f	4.034968	-
g	1.862300	2.417118
g	4.493135	-
h	2.943397	-
$E_{SA-MCSCF}$	-71.04009292	-71.03996352
E_{CISD}	-71.49984000	-71.46798244

Tabelle A.23: V-Pseudopotential, $Z_{eff} = 13.0$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	14.00000000	-1	2.94337662
	41.20727267	1	3.40750349
	-55.51413840	0	3.33587110
V_s	103.26274052	0	9.14231779
V_p	45.80124572	0	7.21220771

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Cr(0) 4s2 3d4	-86.16077127	-86.16044591	-0.00032536	0.0000	0.0000	0.0000
Cr(6+) 3s2 3p6	-76.88606024	-76.88599806	-0.00006218	252.3936	252.3865	0.0072
Cr(5+) 3s2 3p5	-71.02497872	-71.02498713	0.00000841	411.8918	411.8828	0.0091
Cr(1+) 4s1 3d4	-85.92620027	-85.92579107	-0.00040920	6.3834	6.3857	-0.0023
Cr(2+) 4s0 3d4	-85.41693240	-85.41636517	-0.00056723	20.2422	20.2487	-0.0066
Cr(3+) 4s0 3d3	-84.35954015	-84.35983182	0.00029167	49.0171	49.0003	0.0168
Cr(1+) 4s0 3d4 4f1	-85.54214115	-85.54161283	-0.00052832	16.8348	16.8404	-0.0055
Cr(2+) 4s0 3d3 4f1	-84.64221458	-84.64258073	0.00036615	41.3246	41.3058	0.0188
Cr(0) 4s1 3d5	-86.11790654	-86.11827249	0.00036595	1.1665	1.1477	0.0188
Cr(2+) 4s1 3d3	-85.23408178	-85.23444405	0.00036227	25.2181	25.1994	0.0187
Cr(-) 4s2 3d5	-86.11905024	-86.11940129	0.00035105	1.1354	1.1170	0.0184
Cr(1+) 4s0 3d5	-85.91102290	-85.91130436	0.00028146	6.7964	6.7799	0.0165
m.a.A.			0.00032660			0.0126

	Exp.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.
s	20.873522	-0.018325	0.002335	-0.036655	0.129840	0.639757
	12.659846	0.201956	-0.045706	-0.029926	-0.235286	-1.921269
	7.354468	-0.536231	0.140403	0.423092	-0.277227	1.489592
	1.649421	0.566443	-0.174037	-1.499751	2.934469	2.333281
	0.787288	0.532355	-0.303901	0.165705	-3.649836	-5.963462
	0.374416	0.127019	-0.042007	1.210049	0.800115	5.188380
	0.091528	0.007694	0.705589	0.386886	1.697296	-2.795759
	0.033937	0.002901	0.424512	-0.996321	-1.562651	1.354657
p	18.121991	0.001927	-0.002319	0.004053	-0.008795	0.067259
	7.510490	-0.101677	0.105040	-0.208320	0.477214	0.232599
	4.409955	0.147326	-0.185359	0.412232	-1.520743	-2.573728
	2.158933	0.363875	-0.399926	0.836587	0.051536	3.554905
	1.057519	0.420813	-0.132928	-0.523185	1.847344	-1.415443
	0.501316	0.223477	0.338694	-0.791625	-0.964678	-1.415038
	0.210059	0.031914	0.261723	-0.067599	-1.210775	2.671861
d	8.430220	0.074668	-0.077497	-0.065325	-0.238828	-
	3.951450	0.244538	-0.344496	-0.567648	-0.854329	-
	1.658641	0.337668	-0.362186	-0.038105	1.385147	-
	0.684856	0.347566	0.128854	0.873066	-0.327994	-
	0.269935	0.255319	0.490414	-0.117794	-0.738872	-
	0.098084	0.093373	0.357756	-0.597830	0.651519	-

	vqz	vtz
s	0.017000	0.017000
p	0.105000	0.105000
d	0.049000	0.049000
f	0.550420	0.974828
f	1.743525	3.349661
f	4.486405	-
g	1.455987	2.775762
g	3.945120	-
h	3.164456	-
$E_{SA-MCSCF}$	-86.33669303	-86.33661273
E_{CISD}	-86.85149742	-86.80680895

Tabelle A.24: Cr-Pseudopotential, $Z_{eff} = 14.0$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	15.00000000	-1	3.29524605
	49.42869068	1	3.61599152
	-61.66925169	0	3.57405761
V_s	112.85037953	0	9.99154195
V_p	49.18832867	0	7.80925218

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Mn(0) 4s2 3d5	-103.44857021	-103.44818681	-0.00038340	0.0000	0.0000	0.0000
Mn(7+) 3s2 3p6	-89.43632799	-89.43629788	-0.00003011	381.3165	381.3069	0.0096
Mn(8+) 3s2 3p5	-82.27832175	-82.27833391	0.00001216	576.1081	576.0973	0.0108
Mn(1-) 4s2 3d6	-103.41603538	-103.41643358	0.00039820	0.8854	0.8641	0.0213
Mn(0) 4s1 3d6	-103.41495569	-103.41535830	0.00040261	0.9148	0.8934	0.0214
Mn(1+) 4s1 3d5	-103.20484325	-103.20428381	-0.00055944	6.6326	6.6374	-0.0048
Mn(2+) 4s0 3d5	-102.67621045	-102.67531543	-0.00089502	21.0183	21.0322	-0.0139
Mn(3+) 4s0 3d4	-101.56305281	-101.56325390	0.00020109	51.3108	51.2949	0.0159
Mn(2+) 4s1 3d4	-102.46995200	-102.47044507	0.00049307	26.6312	26.6074	0.0239
Mn(3+) 4s0 3d4 4f1	-101.84563337	-101.84590717	0.00027380	43.6209	43.6030	0.0179
Mn(1+) 4s0 3d6	-103.20091990	-103.20114674	0.00022684	6.7393	6.7227	0.0166
m.a.A.			0.00035234			0.0156

	Exp.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.
s	23.645068	-0.014659	0.001613	-0.040623	0.162229	0.704071
	13.462029	0.223661	-0.047599	-0.045716	-0.409782	-2.598445
	8.212629	-0.564535	0.136570	0.504797	-0.089043	2.376836
	1.859943	0.554600	-0.160624	-1.831860	3.105762	1.391972
	0.889754	0.534536	-0.264489	0.491612	-4.484535	-4.717697
	0.422560	0.142766	-0.060593	1.193469	1.708160	4.522334
	0.097455	0.004770	0.633136	0.124452	1.307897	-2.927992
	0.035595	0.000441	0.490003	-0.716669	-1.490146	1.875388
p	17.803317	0.003171	-0.004080	0.005030	0.014899	-0.202411
	8.834995	-0.080060	0.117011	-0.156795	0.225576	0.501844
	4.161340	0.185735	-0.361627	0.602679	-1.784375	1.819051
	2.129196	0.375367	-0.563508	0.513609	1.175073	-4.085961
	1.063713	0.388624	0.102395	-0.908215	1.191127	3.041186
	0.510141	0.192450	0.571356	-0.418146	-1.327791	-0.107117
	0.211302	0.026146	0.310046	0.371296	-0.567365	-1.916742
d	9.253736	0.076285	-0.085874	-0.091633	-0.232214	-
	4.363016	0.247722	-0.354436	-0.585058	-0.802283	-
	1.834821	0.330050	-0.361447	0.047403	1.328790	-
	0.756118	0.334518	0.126629	0.839531	-0.310552	-
	0.296092	0.263545	0.481402	-0.138765	-0.744041	-
	0.106125	0.118241	0.347897	-0.544890	0.608147	-

	vqz	vtz
s	0.018000	0.018000
p	0.105000	0.105000
d	0.050000	0.050000
f	0.605263	1.099800
f	1.903458	3.815756
f	4.999938	-
g	1.601712	-
g	4.404981	3.070103
h	3.584182	-
$E_{SA-MCSCF}$	-103.69407792	-103.69317456
E_{CISD}	-104.24425416	-104.19542213

Tabelle A.25: Mn-Pseudopotential, $Z_{eff} = 15.0$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	16.00000000	-1	3.72075632
	59.53210107	1	3.92321272
	-68.75847841	0	3.89595440
V_s	112.92561163	0	10.42343546
V_p	52.55882759	0	8.41664076

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Fe(0) 4s2 3d6	-122.96037647	-122.95993385	-0.00044262	0.0000	0.0000	0.0000
Fe(8+) 3s2 3p6	-102.90035078	-102.90035287	0.00000209	545.8955	545.8834	0.0121
Fe(9+) 3s2 3p5	-94.33062593	-94.33066009	0.00003417	779.1043	779.0913	0.0130
Fe(1+) 4s1 3d6	-122.70774776	-122.70713687	-0.00061089	6.8748	6.8794	-0.0046
Fe(3+) 4s0 3d5	-120.99314094	-120.99370250	0.00056156	53.5346	53.5073	0.0273
Fe(2+) 4s0 3d6	-122.16013671	-122.15930509	-0.00083162	21.7770	21.7876	-0.0106
Fe(2+) 4s0 3d5 4f1	-121.27561627	-121.27624608	0.00062981	45.8475	45.8184	0.0292
Fe(1+) 4s0 3d6 4f1	-122.28529890	-122.28449888	-0.00080002	18.3710	18.3807	-0.0097
Fe(-) 4s2 3d7	-122.93603452	-122.93676934	0.00073482	0.6624	0.6304	0.0320
Fe(2+) 4s1 3d5	-121.93225415	-121.93258784	0.00033369	27.9784	27.9573	0.0211
Fe(0) 4s1 3d7	-122.93499012	-122.93570409	0.00071397	0.6908	0.6594	0.0315
m.a.A.			0.00051775			0.0191

	Exp.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.
s	25.882657	-0.010318	0.000341	-0.030967	0.429968	1.274830
	14.037755	0.230364	-0.047646	-0.034192	-1.786544	-6.369131
	9.007794	-0.566551	0.136465	0.383443	1.482641	7.265762
	2.068350	0.544437	-0.153371	-1.259192	2.684004	-4.893384
	0.993498	0.540001	-0.288555	-0.098913	-6.152490	4.859963
	0.471151	0.143115	-0.044212	1.194321	4.806621	-1.939411
	0.102489	0.007386	0.704768	0.555024	-2.134831	-0.429262
	0.036902	0.001869	0.415407	-1.077563	0.805728	1.856456
p	16.659389	0.007223	-0.005560	0.008185	0.037533	-0.348881
	10.450653	-0.070315	0.063506	-0.125348	0.089805	0.672826
	4.183289	0.229161	-0.276956	0.657186	-1.569597	1.674870
	2.117962	0.393199	-0.321479	0.505908	1.106861	-3.923602
	1.064494	0.361596	-0.004808	-0.773757	1.129157	2.917359
	0.514743	0.154139	0.330833	-0.592779	-1.167998	0.019595
	0.210442	0.016498	0.357095	0.185315	-0.795499	-1.965905
d	10.232413	0.081591	-0.086500	-0.101424	-0.233647	-
	4.841151	0.263190	-0.339738	-0.548492	-0.793234	-
	2.039827	0.342856	-0.328882	-0.002091	1.273621	-
	0.840565	0.338326	0.130025	0.828457	-0.201388	-
	0.328485	0.240730	0.494941	-0.088206	-0.821928	-
	0.116926	0.088375	0.365933	-0.590958	0.641824	-

	vqz	vtz
s	0.017500	0.017500
p	0.105000	0.105000
d	0.058000	0.058000
f	0.817020	1.340407
f	2.413470	4.502410
f	6.141057	-
g	1.926033	3.599562
g	4.951166	-
h	4.344918	-
$E_{SA-MCSCF}$	-122.88110704	-122.88052031
E_{CISD}	-123.47196008	-123.41294331

Tabelle A.26: Fe-Pseudopotential, $Z_{\text{eff}} = 16.0$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	17.00000000	-1	4.18819322
	71.19928469	1	4.42968808
	-77.65278252	0	4.39800669
V_s	113.90484511	0	10.86075441
V_p	56.10698766	0	9.05202771

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Co(0) 4s2 3d7	-144.83472261	-144.83457108	-0.00015153	0.0000	0.0000	0.0000
Co(9+) 3s2 3p6	-117.27824502	-117.27823933	-0.00000569	749.8972	749.8932	0.0040
Co(10+) 3s2 3p5	-107.18233222	-107.18234808	0.00001586	1024.6383	1024.6337	0.0046
Co(1-) 4s2 3d8	-144.81844700	-144.81940371	0.00095671	0.4429	0.4128	0.0302
Co(1+) 4s1 3d7	-144.57377608	-144.57315060	-0.00062548	7.1012	7.1141	-0.0129
Co(1+) 4s0 3d8	-144.59009248	-144.59031688	0.00022440	6.6571	6.6469	0.0102
Co(2+) 4s0 3d7	-144.00826605	-144.00699263	-0.00127342	22.4904	22.5210	-0.0305
Co(3+) 4s0 3d6	-142.78919636	-142.78950581	0.00030945	55.6651	55.6526	0.0125
Co(2+) 4s1 3d6	-143.75914904	-143.75935275	0.00020371	29.2697	29.2600	0.0097
Co(2+) 4s0 3d6 4f1	-143.07156854	-143.07193751	0.00036897	47.9809	47.9667	0.0142
Co(1+) 4s0 3d6 6s1	-143.04451333	-143.04466688	0.00015355	48.7171	48.7088	0.0083
m.a.A.			0.00038989			0.0137

	Exp.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.
s	27.936522	-0.007474	-0.000439	-0.033770	0.089581	1.142456
	14.938011	0.211936	-0.040887	0.003260	-0.217837	-6.271663
	9.769645	-0.533263	0.123856	0.314156	-0.222945	7.343849
	2.251871	0.534471	-0.148786	-1.179802	2.575928	-5.069640
	1.088580	0.536750	-0.279173	-0.118347	-2.608916	5.070030
	0.516218	0.148044	-0.040667	1.122775	-0.032275	-2.018487
	0.106962	0.006975	0.707853	0.645616	1.752589	-0.410536
	0.038033	0.001213	0.405219	-1.134673	-1.413735	1.924104
p	16.310172	0.017617	-0.013146	0.018811	0.104869	-0.800761
	12.545701	-0.067242	0.059393	-0.108632	-0.044141	1.207028
	4.409154	0.253781	-0.315138	0.716760	-1.507678	1.360752
	2.172600	0.411786	-0.308179	0.369047	1.329327	-3.724264
	1.075832	0.341583	0.062335	-0.842825	0.865088	3.262418
	0.516678	0.127173	0.340591	-0.484736	-1.274437	-0.581920
	0.205354	0.011320	0.413074	0.342593	-0.486830	-1.520883
d	11.521032	0.083231	-0.093570	-0.106734	-0.232471	-
	5.442077	0.265686	-0.352010	-0.533766	-0.773720	-
	2.289843	0.343942	-0.326266	0.015711	1.237684	-
	0.941792	0.336784	0.155939	0.816938	-0.167961	-
	0.366714	0.239213	0.494779	-0.104448	-0.841484	-
	0.129496	0.088039	0.346994	-0.595625	0.644330	-

	vqz	vtz
s	0.019000	0.019000
p	0.100000	0.100000
d	0.065000	0.065000
f	0.746956	1.323864
f	6.544415	4.794396
f	2.403119	-
g	1.815736	3.912260
g	5.269943	-
h	4.168072	-
$E_{SA-MCSCF}$	-144.94261745	-144.94245107
E_{CISD}	-145.63134650	-145.56178655

Tabelle A.27: Co-Pseudopotential, $Z_{\text{eff}} = 17.0$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	18.00000000	-1	4.22878924
	76.11820629	1	4.46202418
	-82.85330412	0	4.44960456
V_s	120.84003628	0	11.62700064
V_p	58.54148726	0	9.57327085

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Ni(0) 4s2 3d8	-169.21128347	-169.21082972	-0.00045375	0.0000	0.0000	0.0000
Ni(10+) 3s2 3p6	-132.57049165	-132.57049110	-0.00000055	997.1095	997.0972	0.0123
Ni(11+) 3s2 3p5	-120.83411391	-120.83412291	0.00000900	1316.4928	1316.4802	0.0126
Ni(1+) 4s1 3d8	-168.94196738	-168.94099847	-0.00096891	7.3289	7.3429	-0.0140
Ni(2+) 4s0 3d8	-168.35867312	-168.35694994	-0.00172318	23.2022	23.2367	-0.0345
Ni(3+) 4s0 3d7	-167.08853675	-167.08898866	0.00045191	57.7665	57.7419	0.0246
Ni(1+) 4s0 3d9	-168.96723602	-168.96737778	0.00014176	6.6413	6.6251	0.0162
Ni(-) 4s2 3d9	-169.20227344	-169.20315243	0.00087899	0.2452	0.2089	0.0363
Ni(1+) 4s1 3d7	-168.08861997	-168.08918083	0.00056086	30.5512	30.5235	0.0276
Ni(2+) 4s0 3d7 4f1	-167.37079630	-167.37131248	0.00051618	50.0854	50.0590	0.0264
Ni(0) 4s1 3d9	-169.20124328	-169.20202277	0.00077949	0.2732	0.2397	0.0336
m.a.A.			0.00054038			0.0216

	Exp.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.
s	30.258290	-0.006754	-0.000711	-0.028867	0.077232	-0.371856
	15.329562	0.285782	-0.052825	-0.026894	-0.172441	2.115572
	10.827340	-0.617275	0.134235	0.325312	-0.285653	-1.875080
	2.529540	0.528687	-0.135340	-1.017838	2.483551	-2.731699
	1.212611	0.546651	-0.276025	-0.263044	-2.236910	6.025353
	0.569930	0.153300	-0.041762	1.078192	-0.309581	-4.432439
	0.111595	0.006357	0.712058	0.768498	1.731936	1.719811
	0.039214	0.000559	0.395186	-1.218367	-1.354586	-0.504806
p	17.542947	0.018554	-0.010625	0.009328	-0.142759	-0.896533
	13.493407	-0.069837	0.056656	-0.094785	0.103869	1.362048
	4.676387	0.282703	-0.349026	0.767269	1.485555	1.146521
	2.262485	0.422489	-0.282173	0.264838	-1.470537	-3.542611
	1.104951	0.325854	0.094042	-0.879272	-0.668792	3.411034
	0.524422	0.107669	0.364373	-0.391378	1.308684	-0.954567
	0.201013	0.008076	0.428117	0.416768	0.316027	-1.262489
d	12.226319	0.083677	-0.097977	-0.112487	-0.244385	-
	5.865728	0.274473	-0.364843	-0.533716	-0.758147	-
	2.498731	0.342297	-0.311735	0.049232	1.242338	-
	1.032777	0.331910	0.173709	0.800619	-0.172956	-
	0.402547	0.234937	0.495418	-0.113290	-0.841311	-
	0.141517	0.086590	0.335459	-0.599733	0.639784	-

	vqz	vtz
s	0.020000	0.020000
p	0.100000	0.100000
d	0.070000	0.070000
f	0.815699	1.467198
f	7.146715	5.312151
f	2.646736	-
g	1.982205	4.394273
g	5.841060	-
h	4.638902	-
$E_{SA-MCSCF}$	-169.26694865	-169.26670592
E_{CISD}	-170.01998887	-169.93948607

Tabelle A.28: Ni-Pseudopotential, $Z_{\text{eff}} = 18.0$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	19.00000000	-1	6.25149628
	118.77842940	1	6.72725326
	-105.89982403	0	6.61024592
V_s	127.35069424	0	12.36568715
V_p	71.22984900	0	11.16072939

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Cu(0) 4s2 3d9	-196.22715559	-196.22738046	0.00022487	0.0000	0.0000	0.0000
Cu(12+) 3s2 3p6	-148.77801326	-148.77801723	0.00000397	1291.2383	1291.2443	-0.0060
Cu(13+) 3s2 3p5	-135.28696873	-135.28699969	0.00003096	1658.3714	1658.3767	-0.0053
Cu(-) 4s2 3d10	-196.22605561	-196.22675131	0.00069570	0.0299	0.0171	0.0128
Cu(0) 4s1 3d10	-196.22513400	-196.22555786	0.00042386	0.0550	0.0496	0.0054
Cu(+) 4s1 3d9	-195.94988947	-195.94930906	-0.00058041	7.5453	7.5672	-0.0219
Cu(2+) 4s0 3d9	-195.34921128	-195.34772938	-0.00148190	23.8916	23.9380	-0.0464
Cu(2+) 4s1 3d8	-195.06080377	-195.06052565	-0.00027812	31.7400	31.7537	-0.0137
Cu(3+) 4s0 3d8	-194.02994818	-194.03051301	0.00056483	59.7928	59.7836	0.0093
Cu(1+) 4s0 3d8 4f1	-194.31213865	-194.31273597	0.00059732	52.1135	52.1034	0.0101
m.a.A.			0.00048819			0.0145

	Exp.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.
s	30.258290	-0.006754	-0.000711	-0.028867	0.077232	-0.371856
	15.329562	0.285782	-0.052825	-0.026894	-0.172441	2.115572
	10.827340	-0.617275	0.134235	0.325312	-0.285653	-1.875080
	2.529540	0.528687	-0.135340	-1.017838	2.483551	-2.731699
	1.212611	0.546651	-0.276025	-0.263044	-2.236910	6.025353
	0.569930	0.153300	-0.041762	1.078192	-0.309581	-4.432439
	0.111595	0.006357	0.712058	0.768498	1.731936	1.719811
	0.039214	0.000559	0.395186	-1.218367	-1.354586	-0.504806
p	17.542947	0.018554	-0.010625	0.009328	-0.142759	-0.896533
	13.493407	-0.069837	0.056656	-0.094785	0.103869	1.362048
	4.676387	0.282703	-0.349026	0.767269	1.485555	1.146521
	2.262485	0.422489	-0.282173	0.264838	-1.470537	-3.542611
	1.104951	0.325854	0.094042	-0.879272	-0.668792	3.411034
	0.524422	0.107669	0.364373	-0.391378	1.308684	-0.954567
	0.201013	0.008076	0.428117	0.416768	0.316027	-1.262489
d	12.226319	0.083677	-0.097977	-0.112487	-0.244385	-
	5.865728	0.274473	-0.364843	-0.533716	-0.758147	-
	2.498731	0.342297	-0.311735	0.049232	1.242338	-
	1.032777	0.331910	0.173709	0.800619	-0.172956	-
	0.402547	0.234937	0.495418	-0.113290	-0.841311	-
	0.141517	0.086590	0.335459	-0.599733	0.639784	-

	vqz	vtz
s	0.020000	0.020000
p	0.100000	0.100000
d	0.070000	0.070000
f	0.815699	1.467198
f	7.146715	5.312151
f	2.646736	-
g	1.982205	4.394273
g	5.841060	-
h	4.638902	-
$E_{SA-MCSCF}$	-169.26694865	-169.26670592
E_{CISD}	-170.01998887	-169.93948607

Tabelle A.29: Cu-Pseudopotential, $Z_{\text{eff}} = 19.0$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	20.00000000	-1	5.25282726
	105.05654526	1	5.85433298
	-105.08806248	0	5.80452897
V_s	123.87006927	0	12.52174964
V_p	72.33499364	0	11.56019052

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Zn(0) 4s2 3d10	-226.02288021	-226.02289073	0.00001052	0.0000	0.0000	0.0000
Zn(12+) 3s2 3p6	-165.90200085	-165.90202396	0.00002311	1636.0755	1636.0752	0.0003
Zn(13+) 3s2 3p5	-150.54218196	-150.54221508	0.00003312	2054.0638	2054.0632	0.0006
Zn(2+) 4s0 3d10	-225.11758253	-225.11790741	0.00032488	24.6360	24.6274	0.0086
Zn(1+) 4s1 3d10	-225.73680179	-225.73671796	-0.00008383	7.7851	7.7876	-0.0026
Zn(3+) 4s0 3d9	-223.75249597	-223.75250450	0.00000853	61.7842	61.7842	-0.0001
Zn(1+) 4s0 3d10 4f1	-225.24267915	-225.24302264	0.00034349	21.2317	21.2226	0.0091
Zn(1+) 4s0 3d10 5p1	-225.30939052	-225.30848368	-0.00090684	19.4163	19.4412	-0.0250
Zn(1+) 4s0 3d10 6s1	-225.25283119	-225.25300049	0.00016930	20.9554	20.9511	0.0043
Zn(1+) 4s0 3d10 5d1	-225.23819831	-225.23849323	0.00029492	21.3536	21.3459	0.0077
m.a.A.			0.00021985			0.0065

	Exp.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.	Koeff.
s	22.307721	-0.035476	-0.005048	0.215443	0.787030	3.214221
	17.159785	0.368381	-0.052386	-0.424470	-1.868246	-8.896761
	13.199835	-0.613613	0.128796	0.062047	0.890400	6.274343
	2.677376	0.613159	-0.195106	0.883307	2.170779	1.007908
	1.184813	0.520106	-0.277562	-0.198460	-2.194257	-3.786367
	0.467852	0.064820	-0.006175	-0.488003	-0.370226	4.143892
	0.148337	-0.003007	0.714318	-0.980381	1.610223	-2.434650
	0.051068	0.002372	0.425003	1.126140	-0.780105	0.540521
p	21.442521	0.015147	-0.008913	0.002837	0.122936	-0.783495
	16.493675	-0.059821	0.056732	-0.076615	-0.075150	1.165359
	5.884905	0.248797	-0.378364	0.684701	-1.440238	1.423092
	2.911305	0.405926	-0.323737	0.341587	1.250002	-3.725499
	1.449559	0.344426	0.120265	-0.832886	0.855954	3.049883
	0.699905	0.132627	0.390628	-0.415762	-1.113359	-0.269493
	0.276113	0.011440	0.317217	0.243662	-0.781070	-1.793060
d	16.423495	0.069648	-0.096634	-0.091934	-0.199538	-
	8.076103	0.254450	-0.394295	-0.582693	-0.755426	-
	3.561545	0.331895	-0.368146	0.115688	1.161486	-
	1.522508	0.336792	0.225925	0.873563	-0.089947	-
	0.618350	0.249702	0.518695	-0.287109	-0.907980	-
	0.226736	0.092431	0.251161	-0.552124	0.607735	-

	vqz	vtz
s	0.025000	0.025000
p	0.140000	0.140000
d	0.114000	0.114000
f	1.100364	1.898865
f	3.449349	6.762493
f	9.118726	-
g	2.458936	5.417927
g	7.197913	-
h	5.710068	-
$E_{SA-MCSCF}$	-226.02229473	-226.02220271
E_{CISD}	-226.92149406	-226.82521785

Tabelle A.30: Zn-Pseudopotential, $Z_{\text{eff}} = 20.0$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	3.00000000	-1	1.22544253
	3.67632759	1	5.71065133
	-11.23828733	0	1.33931968
V_s	57.88512249	0	2.48772664
V_p	43.67871044	0	2.12489462
V_d	17.97137628	0	1.27124173

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Ga(0) 4s2 4p1	-1.97806102	-1.97772319	-0.00033783	0.0000	0.0000	0.0000
Ga(++) 4d1	-0.46345862	-0.46419709	0.00073847	41.2170	41.1877	0.0293
Ga(0) 4p3	-1.49278548	-1.49360179	0.00081631	13.2059	13.1744	0.0314
Ga(+) 4s1 4d1	-1.31152249	-1.31060095	-0.00092154	18.1386	18.1545	-0.0159
Ga(0) 4s1 4d2	-1.38466967	-1.38355035	-0.00111932	16.1480	16.1693	-0.0213
Ga(+) 4s1 4f1	-1.21388941	-1.21371715	-0.00017226	20.7955	20.7910	0.0045
Ga(0) 4s1 4p2	-1.77339231	-1.77270158	-0.00069073	5.5697	5.5793	-0.0096
Ga(+) 4s1 5d1	-1.21311426	-1.21276825	-0.00034601	20.8166	20.8168	-0.0002
Ga(+) 4s2	-1.77708431	-1.77763039	0.00054608	5.4692	5.4451	0.0241
Ga(0) 4s2 4f1	-1.80834614	-1.80889192	0.00054578	4.6185	4.5944	0.0240
Ga(-) 4s2 4p2	-1.96613113	-1.96517643	-0.00095470	0.3246	0.3414	-0.0168
Ga(0) 4s2 5s1	-1.87650085	-1.87757220	0.00107135	2.7638	2.7254	0.0383
Ga(0) 4s2 4d1	-1.83384477	-1.83459315	0.00074838	3.9246	3.8950	0.0296
Ga(++) 4f1	-0.28270087	-0.28204634	-0.00065453	46.1360	46.1446	-0.0086
m.a.A.			0.00069024			0.0195

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.253171	0.054628	0.759400	0.029207
0.598295	0.123743	-0.022059	0.064420
0.356909	0.280299	0.368252	0.142086
-0.056544	0.634926	0.051142	0.313389
-0.411266	1.438218	0.036655	0.691221
0.156079	3.257814	-0.078589	1.524577
-0.025142	7.379514	0.017781	3.362652
0.004089	16.715879	-0.002498	7.416764
-0.000622	37.864367	0.000386	16.358632

	vtz	vdz
s	0.0697028115	0.0318984799
s	0.3419940472	-
p	0.0273087639	0.0271545127
p	0.0640289709	-
d	0.1050921157	0.1823109686
d	0.2663787007	-
f	0.2975539267	-
E_{RHF}	-1.97753820	-1.97523651
$E_{RCCSD(T)}$	-2.02832188	-2.01907307

Tabelle A.31: Ga-Pseudopotential, $Z_{eff} = 3.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	4.00000000	-1	1.88492329
	7.53969315	1	9.98137268
	-13.13622589	0	1.98008364
V_s	61.26369269	0	3.03315885
V_p	55.52495744	0	2.76564031
V_d	23.49168485	0	1.66026543

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Ge(0) 4s2 4p2	-3.63170737	-3.63184989	0.00014252	0.0000	0.0000	0.0000
Ge(++) 4s1 4d1	-2.12571624	-2.12601461	0.00029837	40.9827	40.9784	0.0042
Ge(++) 4s1 4p2	-3.09238772	-3.09222744	-0.00016028	14.6766	14.6848	-0.0082
Ge(0) 4s1 4p3	-3.34742866	-3.34721359	-0.00021507	7.7361	7.7458	-0.0097
Ge(++) 4s2	-2.82264645	-2.82261006	-0.00003639	22.0171	22.0219	-0.0049
Ge(+) 4s2 4d1	-3.05302909	-3.05268543	-0.00034366	15.7476	15.7609	-0.0132
Ge(0) 4s2 4d2	-3.12659208	-3.12606925	-0.00052283	13.7458	13.7639	-0.0181
Ge(+) 4s2 4f1	-2.94809523	-2.94807182	-0.00002341	18.6032	18.6077	-0.0045
Ge(+) 4s2 4p1	-3.37886272	-3.37919358	0.00033086	6.8807	6.8756	0.0051
Ge(0) 4s2 4p1 5d1	-3.41141853	-3.41168550	0.00026697	5.9947	5.9914	0.0034
Ge(-) 4s2 4p3	-3.63808848	-3.63771233	-0.00037615	-0.1736	-0.1595	-0.0141
Ge(+) 4s2 5d1	-2.95054241	-2.95053240	-0.00001001	18.5366	18.5408	-0.0042
Ge(+) 4s2 5f1	-2.90299236	-2.90296665	-0.00002571	19.8306	19.8352	-0.0046
Ge(0) 4s2 4p1 4f1	-3.41013104	-3.41046183	0.00033079	6.0298	6.0247	0.0051
Ge(0) 4s2 4p1 5f1	-3.39887761	-3.39920841	0.00033080	6.3360	6.3309	0.0051
m.a.A.			0.00022759			0.0075

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.213230	0.066287	0.098680	0.036511
0.605570	0.150128	0.372290	0.080524
0.413442	0.340013	0.443836	0.177593
-0.106356	0.770064	0.232585	0.391677
-0.364579	1.744049	0.000058	0.863832
0.127448	3.949940	-0.108282	1.905157
-0.017166	8.945864	0.021894	4.201772
0.002454	20.260687	-0.001911	9.266892
-0.000355	45.886614	0.000181	20.437873

	vtz	vdz
s	0.0910485014	0.0437808856
s	0.4456757605	-
p	0.0404118896	0.0747255012
p	0.0924503878	-
d	0.1301471591	0.2342776358
d	0.3238260448	-
f	0.3528140485	-
E_{RHF}	-3.65156618	-3.65151170
$E_{RCCSD(T)}$	-3.72224965	-3.71109904

Tabelle A.32: Ge-Pseudopotential, $Z_{\text{eff}} = 4.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	5.00000000	-1	1.21796059
	6.08980295	1	9.96302171
	-14.92625816	0	1.86158567
V_s	73.75553709	0	3.54546456
V_p	68.03580909	0	3.28664249
V_d	23.32540737	0	1.95862616

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
As(0) 4s2 4p3	-5.97375793	-5.97388037	0.00012244	0.0000	0.0000	0.0000
As(+) 4s1 4p3	-5.29719447	-5.29710986	-0.00008461	18.4114	18.4170	-0.0056
As(0) 4s1 4p4	-5.60438546	-5.60445173	0.00006627	10.0518	10.0533	-0.0015
As(++) 4s2 4d1	-4.53358069	-4.53383151	0.00025082	39.1917	39.1882	0.0035
As(+) 4s2 4d2	-4.80690176	-4.80676213	-0.00013963	31.7538	31.7609	-0.0071
As(++) 4s2 4f1	-4.30934626	-4.30924085	-0.00010541	45.2938	45.3000	-0.0062
As(++) 4s2 4p1	-5.03084345	-5.03081831	-0.00002514	25.6596	25.6636	-0.0040
As(+) 4s2 4p1 4d1	-5.27503084	-5.27446628	-0.00056456	19.0145	19.0332	-0.0187
As(+) 4s2 4p1 4f1	-5.15649329	-5.15649762	0.00000433	22.2403	22.2435	-0.0032
As(+) 4s2 4p2	-5.66662485	-5.66675721	0.00013236	8.3580	8.3578	0.0003
As(0) 4s2 4p2 4f1	-5.69789193	-5.69802442	0.00013249	7.5072	7.5069	0.0003
As(-) 4s2 4p4	-6.00448041	-6.00433229	-0.00014812	-0.8361	-0.8287	-0.0074
As(++) 4s2 5d1	-4.30606180	-4.30648392	0.00042212	45.3832	45.3750	0.0082
As(0) 4s2 4p2 5f1	-5.68663883	-5.68677129	0.00013246	7.8134	7.8131	0.0003
As(++) 4s2 5f1	-4.20739896	-4.20721463	-0.00018433	48.0681	48.0765	-0.0083
m.a.A.			0.00016767			0.0053

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.192043	0.079412	0.105058	0.050626
0.611682	0.178687	0.361819	0.108692
0.439261	0.402068	0.452107	0.233354
-0.110280	0.904702	0.231243	0.500995
-0.394179	2.035691	-0.009549	1.075603
0.145632	4.580555	-0.121767	2.309248
-0.021379	10.306811	0.028648	4.957802
0.003205	23.191593	-0.002941	10.644071
-0.000469	52.183937	0.000293	22.852115

	vtz	vdz
s	0.1130882502	0.0514804237
s	0.5401591063	-
p	0.6123261452	0.0956229046
p	0.1008510217	-
d	0.1657900512	0.2976522617
d	0.4120632708	-
f	0.4252897203	-
E_{RHF}	-6.04221249	-6.04221254
$E_{RCCSD(T)}$	-6.13341563	-6.11260458

Tabelle A.33: As-Pseudopotential, $Z_{eff} = 5.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	6.00000000	-1	1.73494732
	10.40968393	1	6.91632737
	-17.83199463	0	3.10551681
V_s	85.94238004	0	4.67503354
V_p	78.84838432	0	4.34256579
V_d	30.92151589	0	2.61905005

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Se(0) 4s2 4p4	-9.10503014	-9.10515050	0.00012036	0.0000	0.0000	0.0000
Se(++) 4s2 4p2	-8.02376988	-8.02370341	-0.00006647	29.4244	29.4295	-0.0051
Se(+) 4s2 4p2 4d1	-8.28044050	-8.28053791	0.00009741	22.4396	22.4403	-0.0006
Se(0) 4s2 4p2 4d2	-8.35547464	-8.35532292	-0.00015172	20.3977	20.4051	-0.0074
Se(+) 4s2 4p2 4f1	-8.14945635	-8.14943912	-0.00001723	26.0041	26.0079	-0.0037
Se(+) 4s2 4p2 5d1	-8.16174675	-8.16191491	0.00016816	25.6697	25.6684	0.0013
Se(+) 4s2 4p3	-8.74097669	-8.74109116	0.00011447	9.9070	9.9072	-0.0002
Se(0) 4s2 4p3 5d1	-8.77431314	-8.77438185	0.00006871	8.9998	9.0012	-0.0014
Se(0) 4s2 4p3 5p1	-8.82241408	-8.82217219	-0.00024189	7.6909	7.7007	-0.0099
Se(0) 4s2 4p3 5s1	-8.86389934	-8.86371310	-0.00018624	6.5619	6.5703	-0.0083
Se(-) 4s2 4p5	-9.16487389	-9.16477001	-0.00010388	-1.6285	-1.6224	-0.0061
Se(+) 4s2 4p2 5f1	-8.10429933	-8.10427554	-0.00002379	27.2330	27.2369	-0.0039
Se(0) 4s2 4p3 4f1	-8.77224088	-8.77235560	0.00011472	9.0562	9.0564	-0.0002
Se(0) 4s2 4p3 5f1	-8.76098837	-8.76110304	0.00011467	9.3624	9.3626	-0.0002
m.a.A.			0.00011355			0.0037

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.200965	0.096883	0.073504	0.056147
0.615093	0.217674	0.334692	0.122259
0.462636	0.489067	0.473323	0.266220
-0.204179	1.098828	0.276571	0.579694
-0.307584	2.468828	-0.032356	1.262286
0.109895	5.546920	-0.103709	2.748631
-0.012288	12.462726	0.020181	5.985152
0.001205	28.001040	-0.001095	13.032685
-0.000132	62.912258	0.000019	28.378708

	vtz	vdz
s	0.1303870380	0.0624674372
s	0.5847551227	-
p	0.0696827173	0.1073806658
p	0.1412313282	-
d	0.1952351332	0.3486492336
d	0.4710512161	-
f	0.4662463665	-
E_{RHF}	-9.13237491	-9.13064562
$E_{RCCSD(T)}$	-9.25888086	-9.22118720

Tabelle A.34: Se-Pseudopotential, $Z_{eff} = 6.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	7.00000000	-1	1.86793881
	13.07557164	1	5.30536536
	-18.79056037	0	3.32134623
V_s	88.58537968	0	5.17694821
V_p	79.43718432	0	4.80714881
V_d	29.35463757	0	3.03534088

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Br(0) 4s2 4p5	-13.12430968	-13.12442152	0.00011184	0.0000	0.0000	0.0000
Br(+) 4s2 4p2 4d2	-11.56040108	-11.56061004	0.00020896	42.5588	42.5562	0.0026
Br(++) 4s2 4p3	-11.89946004	-11.89950980	0.00004976	33.3320	33.3336	-0.0017
Br(+) 4s2 4p3 4d1	-12.17007066	-12.16946655	-0.00060411	25.9678	25.9873	-0.0195
Br(+) 4s2 4p3 4f1	-12.02512393	-12.02522240	0.00009847	29.9123	29.9126	-0.0004
Br(+) 4s2 4p3 5d1	-12.04245653	-12.04244170	-0.00001483	29.4406	29.4440	-0.0034
Br(+) 4s2 4p4	-12.70052248	-12.70066461	0.00014213	11.5326	11.5317	0.0008
Br(0) 4s2 4p4 4d1	-12.76018633	-12.76019601	0.00000968	9.9089	9.9117	-0.0028
Br(0) 4s2 4p4 4f1	-12.73178261	-12.73192623	0.00014362	10.6819	10.6810	0.0009
Br(0) 4s2 4p4 5p1	-12.78518318	-12.78520976	0.00002658	9.2287	9.2310	-0.0023
Br(0) 4s2 4p4 5s1	-12.82968280	-12.82936978	-0.00031302	8.0177	8.0293	-0.0116
Br(-) 4s2 4p6	-13.21735308	-13.21727531	-0.00007777	-2.5320	-2.5268	-0.0052
Br(0) 4s2 4p3 5f1	-12.72053083	-12.72067423	0.00014340	10.9881	10.9872	0.0009
Br(+) 4s2 4p3 5f1	-11.97997846	-11.98007065	0.00009219	31.1408	31.1413	-0.0005
m.a.A.			0.00014545			0.0040

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.199832	0.114626	0.107992	0.067990
0.605806	0.253024	0.331860	0.145507
0.486414	0.558520	0.442871	0.311403
-0.208964	1.232866	0.283256	0.666441
-0.328448	2.721403	-0.026045	1.426267
0.118471	6.007171	-0.111323	3.052389
-0.013112	13.260109	0.021712	6.532494
0.001206	29.270100	-0.001188	13.980353
-0.000121	64.610234	0.000022	29.919703

	vtz	vdz
s	0.1544006467	0.0747117177
s	0.6606175900	-
p	0.0786547810	0.1296543628
p	0.1640433073	-
d	0.2349804044	0.4172956347
d	0.5680174828	-
f	0.5557106137	-
E_{RHF}	-13.12597856	-13.12461165
$E_{RCCSD(T)}$	-13.28843224	-13.23535234

Tabelle A.35: Br-Pseudopotential, $Z_{eff} = 7.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	8.00000000	-1	1.72397711
	13.79181690	1	6.70510242
	-22.77215308	0	2.75463922
V_s	92.78570269	0	4.85045356
V_p	80.37767796	0	4.52350391
V_d	31.36172413	0	3.04556109

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Kr(0) 4s2 4p6	-18.12875485	-18.12891948	0.00016463	0.0000	0.0000	0.0000
Kr(+) 4s2 4p5	-17.64254551	-17.64255685	0.00001134	13.2313	13.2354	-0.0042
Kr(++) 4s2 4p4	-16.75488596	-16.75507685	0.00019089	37.3872	37.3865	0.0007
Kr(0) 4s2 4p5 5s1	-17.77723103	-17.77689390	-0.00033713	9.5661	9.5797	-0.0137
Kr(0) 4s2 4p5 6s1	-17.69988387	-17.69979376	-0.00009011	11.6709	11.6778	-0.0069
Kr(0) 4s2 4p5 5p1	-17.73017645	-17.73013302	-0.00004343	10.8466	10.8522	-0.0057
Kr(0) 4s2 4p5 6p1	-17.68532466	-17.68531447	-0.00001019	12.0671	12.0719	-0.0048
Kr(0) 4s2 4p5 4d1	-17.70219175	-17.70225453	0.00006278	11.6081	11.6109	-0.0028
Kr(0) 4s2 4p5 5d1	-17.67618307	-17.67622902	0.00004595	12.3159	12.3191	-0.0032
Kr(0) 4s2 4p5 4f1	-17.67380450	-17.67381608	0.00001158	12.3806	12.3848	-0.0042
m.a.A.			0.00009680			0.0051

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.183453	0.129911	0.096705	0.079314
0.596016	0.282220	0.312567	0.167216
0.506410	0.613098	0.448237	0.352539
-0.150926	1.331901	0.298640	0.743252
-0.423611	2.893437	-0.003641	1.566988
0.162644	6.285735	-0.138798	3.303659
-0.023284	13.655203	0.029989	6.965055
0.003157	29.664719	-0.002578	14.684325
-0.000422	64.443973	0.000205	30.958748

	vtz	vdz
s	0.1793490499	0.6346194744
s	0.7554363608	-
p	0.0946852937	0.1499023736
p	0.1899909377	-
d	0.2797307968	0.4879320264
d	0.6753472686	-
f	0.6856386065	-
E_{RHF}	-18.12872807	-18.12872804
$E_{RCCSD(T)}$	-18.32138046	-18.25297881

Tabelle A.36: Kr-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 8.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	1.00000000	-1	4.38377252
	4.38377252	1	3.19763054
	-14.25890642	0	0.92493011
V_s	120.87192624	0	1.14964523
V_p	110.02656159	0	0.75675227
V_d	22.44443305	0	1.97938422

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Rb(0) 5s1	-0.13958123	-0.13960396	0.00002273	0.0000	0.0000	0.0000
Rb(+) 4d1	-0.05959499	-0.05977323	0.00017824	2.1767	2.1724	0.0042
Rb(0) 4f1	-0.03125373	-0.03125730	0.00000357	2.9479	2.9484	-0.0005
Rb(+) 5d1	-0.03400763	-0.03377522	-0.00023241	2.8730	2.8799	-0.0069
Rb(0) 5f1	-0.02000319	-0.02000608	0.00000289	3.2541	3.2546	-0.0005
Rb(+) 5p1	-0.09032360	-0.09026677	-0.00005683	1.3405	1.3426	-0.0022
Rb(0) 6p1	-0.04357375	-0.04369605	0.00012230	2.6127	2.6100	0.0027
Rb(0) 6s1	-0.05877527	-0.05870880	-0.00006647	2.1990	2.2014	-0.0024
Rb(0) 7p1	-0.02582508	-0.02590707	0.00008199	3.0957	3.0940	0.0016
Rb(0) 7s1	-0.03246465	-0.03243804	-0.00002661	2.9150	2.9163	-0.0013
m.a.A.			0.00007940			0.0025

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.483651	0.015824	0.130254	0.009962
0.682975	0.036041	0.223104	0.023857
-0.024815	0.082088	-0.295955	0.057128
-0.191050	0.186966	0.122174	0.136803
-0.214531	0.425839	0.000501	0.327596
0.147399	0.969902	-0.005930	0.784480
-0.038358	2.209071	0.001091	1.878563
0.007363	5.031431	-0.000097	4.498517
-0.001094	11.459706	-0.000002	10.772413

	vtz	vdz
s	0.0462234169	0.0171246752
s	0.1508896351	-
p	0.0179754179	0.0141402800
p	0.1395931244	-
d	0.0483160801	0.0379530676
d	0.5114687681	-
f	0.0615408011	-
E_{RHF}	-0.13956756	-0.13956755

Tabelle A.37: Rb-Pseudopotential, $Z_{eff} = 1.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	2.00000000	-1	4.38393876
	8.76787753	1	3.19649834
	-14.25524313	0	0.98991497
V_s	146.87160520	0	1.28683494
V_p	140.02622842	0	1.94831654
V_d	24.44548775	0	1.94831654

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Sr(0) 5s2	-0.55850082	-0.55814353	-0.00035729	0.0000	0.0000	0.0000
Sr(+) 4d1	-0.31178032	-0.31151456	-0.00026576	6.7140	6.7115	0.0025
Sr(+) 5p1	-0.28186665	-0.28279725	0.00093060	7.5281	7.4930	0.0350
Sr(0) 5p2	-0.40548343	-0.40530383	-0.00017960	4.1641	4.1592	0.0048
Sr(+) 5s1	-0.38348142	-0.38362879	0.00014737	4.7628	4.7491	0.0137
Sr(0) 5s1 4d1	-0.47982232	-0.48021007	0.00038775	2.1411	2.1208	0.0203
Sr(0) 5s1 4f1	-0.41483962	-0.41498377	0.00014415	3.9095	3.8958	0.0136
Sr(0) 5s1 5f1	-0.40356566	-0.40371033	0.00014467	4.2163	4.2026	0.0137
Sr(0) 5s1 5p1	-0.50297236	-0.50181423	-0.00115813	1.5111	1.5329	-0.0218
Sr(0) 5s1 6p1	-0.43304637	-0.43313256	0.00008619	3.4140	3.4019	0.0121
Sr(+) 6s1	-0.18103661	-0.18184642	0.00080981	10.2720	10.2402	0.0318
Sr(0) 6s2	-0.26181709	-0.26275952	0.00094243	8.0737	8.0383	0.0354
Sr(+) 4f	-0.12580108	-0.12550926	-0.00029182	11.7751	11.7733	0.0018
Sr(+) 5f	-0.08071119	-0.08041145	-0.00029974	13.0021	13.0006	0.0016
m.a.A.			0.00038408			0.0139

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.044654	0.019429	0.079015	0.027297
0.138301	0.043476	0.109563	0.055025
0.169624	0.097283	0.096798	0.110920
-0.093894	0.217685	-0.047473	0.223593
-0.247613	0.487102	-0.171028	0.450721
0.160101	1.089961	0.104848	0.908566
-0.043595	2.438947	-0.029516	1.831493
0.008684	5.457499	0.006196	3.691937
-0.001296	12.211949	-0.000955	7.442231

	vtz	vdz
s	0.0587716550	0.0914809463
s	0.3991315067	-
p	0.2832641900	0.0986777246
p	0.1038737148	-
d	0.1198059618	0.4334164262
d	0.5282688141	-
f	0.1645459086	-
E_{RHF}	-1.67576491	-1.67213877
E_{RCCSD}	-1.74500263	-1.73761434

Tabelle A.38: Sr-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 2.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	3.00000000	-1	0.84508372
	2.53525117	1	5.66019931
	-7.66579852	0	0.85764327
V_s	58.16918845	0	1.87837596
V_p	43.63891951	0	1.51547534
V_d	17.93363847	0	0.83917399

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
In(0) 5s2 5p1	-1.79174228	-1.79176142	0.00001914	0.0000	0.0000	0.0000
In(++) 5d1	-0.43209379	-0.43248469	0.00039090	37.0003	36.9901	0.0101
In(0) 5p3	-1.35907425	-1.35985829	0.00078404	11.7742	11.7534	0.0208
In(+) 5d2	-0.67555535	-0.67530088	-0.00025447	30.3749	30.3824	-0.0074
In(0) 5s2 6d1	-1.63494304	-1.63505914	0.00011610	4.2670	4.2644	0.0026
In(+) 5s2 5f1	-1.62314595	-1.62340697	0.00026102	4.5880	4.5814	0.0066
In(0) 5s1 5p2	-1.60966130	-1.60867064	-0.00099066	4.9550	4.9825	-0.0275
In(+) 5s1 4f1	-1.10501147	-1.10361692	-0.00139455	18.6881	18.7265	-0.0385
In(+) 5s2	-1.60312774	-1.60338881	0.00026107	5.1328	5.1262	0.0066
In(0) 5s2 4f1	-1.63440004	-1.63466104	0.00026100	4.2818	4.2752	0.0066
In(-) 5s2 5p2	-1.78479530	-1.78426865	-0.00052665	0.1890	0.2039	-0.0149
In(0) 5s2 6s1	-1.69628066	-1.69710654	0.00082588	2.5978	2.5759	0.0220
In(0) 5s2 5d1	-1.65984247	-1.65981766	-0.00002481	3.5894	3.5906	-0.0012
In(++) 4f1	-0.28609931	-0.28611535	0.00001604	40.9732	40.9733	-0.0001
m.a.A.			0.00043760			0.0127

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.266560	0.048513	0.739358	0.024898
0.595345	0.104327	-0.048330	0.052455
0.377654	0.224354	0.414377	0.110513
-0.036404	0.482469	0.046307	0.232832
-0.581005	1.037542	0.047980	0.490534
0.270265	2.231217	-0.124316	1.033468
-0.053715	4.798193	0.037471	2.177331
0.008961	10.318430	-0.006011	4.587245
-0.001283	22.189605	0.000835	9.664500

	vtz	vdz
s	0.0610258579	0.0240112116
s	0.2546536624	-
p	0.0238356758	0.0228867624
p	0.0471830294	-
d	0.0922385976	0.1362127364
d	0.1901164800	-
f	0.2557505965	-
E_{RHF}	-1.79129779	-1.78916818
$E_{RCCSD(T)}$	-1.83593630	-1.82807273

Tabelle A.39: In-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 3.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	4.00000000	-1	0.61334103
	2.45336413	1	5.67826592
	-9.33070594	0	0.86945138
V_s	58.04190484	0	2.01380769
V_p	43.68447157	0	1.63883815
V_d	17.95660523	0	0.92346533

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Sn(0) 5s2 5p2	-3.22616790	-3.22635130	0.00018340	0.0000	0.0000	0.0000
Sn(++) 5s1 5d1	-1.89461808	-1.89493699	0.00031891	36.2356	36.2319	0.0037
Sn(++) 5s1 5p2	-2.74202928	-2.74172405	-0.00030523	13.1749	13.1882	-0.0133
Sn(0) 5s1 5p3	-2.97766250	-2.97762951	-0.00003299	6.7626	6.7685	-0.0059
Sn(++) 5s2	-2.49136475	-2.49156185	0.00019710	19.9963	19.9959	0.0004
Sn(+) 5s2 5d1	-2.71324338	-2.71296803	-0.00027535	13.9583	13.9708	-0.0125
Sn(0) 5s2 5d2	-2.78701720	-2.78648959	-0.00052761	11.9507	11.9700	-0.0193
Sn(+) 5s2 4f1	-2.61743723	-2.61773337	0.00029614	16.5654	16.5624	0.0031
Sn(+) 5s2 5p1	-2.99242411	-2.99270622	0.00028211	6.3609	6.3582	0.0027
Sn(0) 5s2 5p1 5d1	-3.05098051	-3.05103194	0.00005143	4.7674	4.7710	-0.0036
Sn(-) 5s2 5p3	-3.23811928	-3.23784299	-0.00027629	-0.3252	-0.3127	-0.0125
Sn(+) 5s2 6d1	-2.61470658	-2.61488255	0.00017597	16.6398	16.6400	-0.0002
Sn(+) 5s2 5f1	-2.57220351	-2.57157454	-0.00062897	17.7964	17.8185	-0.0221
Sn(0) 5s2 5p1 4f1	-3.02371086	-3.02399327	0.00028241	5.5095	5.5068	0.0027
Sn(0) 5s2 5p1 5f1	-3.01245388	-3.01273627	0.00028239	5.8158	5.8131	0.0027
m.a.A.			0.00027442			0.0075

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.238882	0.059000	0.083958	0.030513
0.598806	0.124327	0.340660	0.063306
0.422531	0.261986	0.458257	0.131342
-0.035727	0.552065	0.257950	0.272497
-0.631790	1.163330	0.020922	0.565351
0.294297	2.451407	-0.189121	1.172938
-0.057592	5.165685	0.054068	2.433504
0.009333	10.885303	-0.007013	5.048810
-0.001298	22.937872	0.000749	10.474808

	vtz	vdz
s	0.0782096982	0.0311985519
s	0.3084243834	-
p	0.0648923442	0.0583846234
p	0.3766189814	-
d	0.1078445017	0.1703476757
d	0.2234504968	-
f	0.2812563777	-
E_{RHF}	-3.24433148	-3.24427732
$E_{RCCSD(T)}$	-3.30861253	-3.29718052

Tabelle A.40: Sn-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 4.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	5.00000000	-1	0.74773404
	3.73867018	1	5.79307847
	-13.88202267	0	1.07909250
V_s	57.56076138	0	2.04356327
V_p	43.88817098	0	1.70062095
V_d	17.82275877	0	1.00414410

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Sb(0) 5s2 5p3	-5.22171260	-5.22177873	0.00006613	0.0000	0.0000	0.0000
Sb(+) 5s1 5p3	-4.62363343	-4.62370658	0.00007315	16.2756	16.2754	0.0002
Sb(0) 5s1 5p4	-4.90342699	-4.90406794	0.00064095	8.6615	8.6459	0.0156
Sb(++) 5s2 4f1	-3.78499385	-3.78558849	0.00059464	39.0976	39.0832	0.0144
Sb(++) 5s2 5d1	-3.96436367	-3.96469334	0.00032967	34.2164	34.2092	0.0072
Sb(+) 5s2 5d2	-4.22518911	-4.22516446	-0.00002465	27.1185	27.1210	-0.0025
Sb(++) 5s2 5p1	-4.37659924	-4.37638563	-0.00021361	22.9982	23.0058	-0.0076
Sb(+) 5s2 5p1 4f1	-4.50333726	-4.50317102	-0.00016624	19.5492	19.5555	-0.0063
Sb(+) 5s2 5p1 5d1	-4.61297434	-4.61205740	-0.00091694	16.5657	16.5924	-0.0268
Sb(+) 5s2 5p2	-4.94204571	-4.94196946	-0.00007625	7.6106	7.6145	-0.0039
Sb(0) 5s2 5p2 4f1	-4.97333404	-4.97325782	-0.00007622	6.7592	6.7630	-0.0039
Sb(-) 5s2 5p4	-5.25684296	-5.25668664	-0.00015632	-0.9560	-0.9500	-0.0061
Sb(++) 5s2 6d1	-3.75653894	-3.75699848	0.00045954	39.8719	39.8612	0.0107
Sb(0) 5s2 5p2 5f1	-4.96207703	-4.96200081	-0.00007622	7.0655	7.0694	-0.0039
Sb(+) 5s2 5p1 5f1	-4.45796017	-4.45778951	-0.00017066	20.7841	20.7905	-0.0064
m.a.A.			0.00026941			0.0083

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.217459	0.069280	0.081712	0.040092
0.599932	0.143940	0.322605	0.080679
0.459407	0.299056	0.464722	0.162356
-0.042472	0.621332	0.277088	0.326720
-0.650362	1.290905	0.009090	0.657481
0.298333	2.682040	-0.194825	1.323093
-0.056893	5.572320	0.054392	2.662550
0.009102	11.577290	-0.006455	5.358030
-0.001255	24.053472	0.000629	10.782327

	vtz	vdz
s	0.0950574949	0.0379423834
s	0.3819605410	-
p	0.4447611570	0.0736291111
p	0.0832273141	-
d	0.1324312687	0.2106038183
d	0.2773566842	-
f	0.3352421224	-
E_{RHF}	-5.28321188	-5.28321221
$E_{RCCSD(T)}$	-5.36489463	-5.34531235

Tabelle A.41: Sb-Pseudopotential, $Z_{eff} = 5.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	6.00000000	-1	1.28872858
	7.73237146	1	5.81046154
	-13.65642757	0	1.55436985
V_s	57.52907325	0	2.39157624
V_p	43.70165092	0	1.96781367
V_d	18.64325026	0	1.13849722

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Te(0) 5s2 5p4	-7.84943627	-7.84960387	0.00016760	0.0000	0.0000	0.0000
Te(++) 5s2 5p2	-6.89135548	-6.89108713	-0.00026835	26.0723	26.0842	-0.0119
Te(+) 5s2 5p2 4f1	-7.01811454	-7.01824282	0.00012828	22.6228	22.6239	-0.0011
Te(+) 5s2 5p2 5d1	-7.14105703	-7.14119462	0.00013759	19.2772	19.2780	-0.0008
Te(0) 5s2 5p2 5d2	-7.21887027	-7.21873254	-0.00013773	17.1597	17.1680	-0.0083
Te(+) 5s2 5p2 6d1	-7.02447778	-7.02454317	0.00006539	22.4497	22.4525	-0.0028
Te(+) 5s2 5p3	-7.52215914	-7.52219596	0.00003682	8.9062	8.9098	-0.0036
Te(0) 5s2 5p3 4f1	-7.55344305	-7.55348126	0.00003821	8.0549	8.0584	-0.0035
Te(0) 5s2 5p3 6d1	-7.55634904	-7.55630924	-0.00003980	7.9758	7.9815	-0.0056
Te(0) 5s2 5p3 6p1	-7.59860761	-7.59838168	-0.00022593	6.8258	6.8365	-0.0107
Te(0) 5s2 5p3 6s1	-7.63518325	-7.63524758	0.00006433	5.8305	5.8333	-0.0028
Te(-) 5s2 5p5	-7.91128962	-7.91120170	-0.00008792	-1.6832	-1.6763	-0.0070
Te(0) 5s2 5p2 5f1	-6.97271597	-6.97281760	0.00010163	23.8583	23.8601	-0.0018
Te(0) 5s2 5p3 5f1	-7.54218698	-7.54222503	0.00003805	8.3612	8.3647	-0.0035
m.a.A.			0.00010983			0.0049

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.172506	0.075142	0.059581	0.044821
0.588177	0.157584	0.289200	0.089826
0.542659	0.330475	0.467423	0.180021
-0.103930	0.693051	0.331776	0.360780
-0.570963	1.453424	0.005406	0.723040
0.239627	3.048032	-0.191721	1.449048
-0.037900	6.392144	0.045538	2.904042
0.005057	13.405211	-0.003600	5.820001
-0.000643	28.112581	0.000205	11.663885

	vtz	vdz
s	0.1047590598	0.0451930389
s	0.4093414843	-
p	0.0830676854	0.0800582767
p	0.4685396850	-
d	0.1568555534	0.2385663986
d	0.3102181554	-
f	0.3552178442	-
E_{RHF}	-7.87362575	-7.87222003
$E_{RCCSD(T)}$	-7.98876987	-7.95092358

Tabelle A.42: Te-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 6.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	7.00000000	-1	1.01780923
	7.12466460	1	3.60136147
	-29.18419372	0	1.68345378
V_s	108.68417388	0	2.80278521
V_p	99.35380694	0	2.51494051
V_d	41.32653157	0	1.56672279

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
I(0) 5s2 5p5	-11.17857793	-11.17869795	0.00012002	0.0000	0.0000	0.0000
I(0) 5s2 5p4 6d1	-10.83682033	-10.83675459	-0.00006574	9.3003	9.3053	-0.0051
I(++) 5s2 5p3	-10.10409604	-10.10402603	-0.00007001	29.2400	29.2452	-0.0052
I(+) 5s2 5p3 4f1	-10.23142739	-10.23142133	-0.00000606	25.7749	25.7783	-0.0034
I(+) 5s2 5p3 5d1	-10.36903806	-10.36901846	-0.00001960	22.0301	22.0339	-0.0038
I(+) 5s2 5p3 6d1	-10.24202910	-10.24220214	0.00017304	25.4864	25.4850	0.0014
I(+) 5s2 5p4	-10.80191203	-10.80196472	0.00005269	10.2502	10.2521	-0.0018
I(0) 5s2 5p4 4f1	-10.83319281	-10.83324582	0.00005301	9.3990	9.4008	-0.0018
I(0) 5s2 5p4 5d1	-10.86458461	-10.86436624	-0.00021837	8.5447	8.5539	-0.0092
I(0) 5s2 5p4 6p1	-10.88120761	-10.88120353	-0.00000408	8.0924	8.0957	-0.0034
I(0) 5s2 5p4 6s1	-10.92027187	-10.92024952	-0.00002235	7.0293	7.0332	-0.0039
I(-) 5s2 5p6	-11.26990931	-11.26987950	-0.00002981	-2.4854	-2.4813	-0.0041
I(+) 5s2 5p3 5f1	-10.18602036	-10.18600509	-0.00001527	27.0106	27.0143	-0.0037
I(0) 5s2 5p4 5f1	-10.82193753	-10.82199049	0.00005296	9.7053	9.7071	-0.0018
m.a.A.			0.00006450			0.0037

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.205902	0.093293	0.112792	0.056487
0.623144	0.193211	0.317009	0.113038
0.491788	0.400142	0.456514	0.226204
-0.113418	0.828698	0.284746	0.452663
-0.678442	1.716243	-0.012076	0.905837
0.356660	3.554356	-0.230182	1.812697
-0.078676	7.361107	0.082214	3.627439
0.013475	15.244927	-0.012492	7.258973
-0.001859	31.572396	0.001285	14.526139

	vtz	vdz
s	0.1309550554	0.0474063866
s	0.3526101410	-
p	0.1079317108	0.0889784172
p	0.5874267220	-
d	0.1898322552	0.2694075704
d	0.3466325998	-
f	0.4304863811	-
E_{RHF}	-11.18008125	-11.17877738
$E_{RCCSD(T)}$	-11.32550115	-11.27090015

Tabelle A.43: I-Pseudopotential, $Z_{eff} = 7.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	8.00000000	-1	1.22029027
	9.76232213	1	5.14625292
	-32.16318995	0	2.10563577
V_s	110.93633943	0	3.20320603
V_p	99.49007680	0	2.86062806
V_d	41.81892440	0	1.74523568

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Xe(0) 5s2 5p6	-15.27608813	-15.27622231	0.00013418	0.0000	0.0000	0.0000
Xe(+) 5s2 5p5	-14.84827460	-14.84828904	0.00001444	11.6421	11.6454	-0.0033
Xe(++) 5s2 5p4	-14.08182777	-14.08198177	0.00015400	32.4995	32.4990	0.0005
Xe(0) 5s2 5p5 6s1	-14.97166479	-14.97144116	-0.00022363	8.2843	8.2940	-0.0097
Xe(0) 5s2 5p5 7s1	-14.90222825	-14.90216359	-0.00006466	10.1739	10.1793	-0.0054
Xe(0) 5s2 5p5 6p1	-14.93026022	-14.93022894	-0.00003128	9.4110	9.4156	-0.0045
Xe(0) 5s2 5p5 7p1	-14.88900350	-14.88899885	-0.00000465	10.5338	10.5376	-0.0038
Xe(0) 5s2 5p5 5d1	-14.91188682	-14.91187823	-0.00000859	9.9110	9.9149	-0.0039
Xe(0) 5s2 5p5 6d1	-14.88373428	-14.88375287	0.00001859	10.6772	10.6803	-0.0031
Xe(0) 5s2 5p5 4f1	-14.87954951	-14.87956601	0.00001650	10.7910	10.7942	-0.0032
m.a.A.			0.00006705			0.0042

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.191464	0.102640	0.098971	0.064650
0.622770	0.213839	0.311502	0.128837
0.534309	0.445507	0.460882	0.256753
-0.198001	0.928158	0.309078	0.511669
-0.566409	1.933703	-0.040260	1.019678
0.286498	4.028632	-0.202851	2.032062
-0.056363	8.393159	0.067000	4.049587
0.008649	17.486112	-0.008468	8.070204
-0.001133	36.430159	0.000710	16.082675

	vtz	vdz
s	0.1412709355	0.4760263860
s	0.5253541470	-
p	0.1292114705	0.4048247039
p	0.6554176211	-
d	0.2262142748	0.2994316518
d	0.3973753452	-
f	0.4968363345	-
E_{RHF}	-15.27604641	-15.27604639
$E_{RCCSD(T)}$	-15.44555854	-15.36714640

Tabelle A.44: Xe-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 8.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	1.00000000	-1	4.56591654
	4.56591654	1	3.44071226
	-10.05901330	0	0.53597632
V_s	80.60678398	0	0.75497262
V_p	38.41951903	0	0.45697820
V_d	34.36421109	0	1.21638889

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Cs(0) 6s1	-0.12769165	-0.12772551	0.00003386	0.0000	0.0000	0.0000
Cs(+) 5d1	-0.06458623	-0.06482216	0.00023593	1.7173	1.7118	0.0055
Cs(0) 4f1	-0.03135938	-0.03127338	-0.00008600	2.6215	2.6248	-0.0033
Cs(+) 6d1	-0.03659825	-0.03616604	-0.00043221	2.4789	2.4916	-0.0127
Cs(0) 5f1	-0.02010958	-0.02001958	-0.00009000	2.9276	2.9310	-0.0034
Cs(+) 6p1	-0.08442338	-0.08436610	-0.00005728	1.1775	1.1799	-0.0025
Cs(0) 7p1	-0.04145571	-0.04157288	0.00011717	2.3467	2.3445	0.0023
Cs(0) 7s1	-0.05529079	-0.05519535	-0.00009544	1.9703	1.9738	-0.0035
Cs(0) 8p1	-0.02482924	-0.02490955	0.00008031	2.7992	2.7979	0.0013
Cs(0) 8s1	-0.03099189	-0.03095078	-0.00004111	2.6315	2.6335	-0.0020
m.a.A.			0.00012693			0.0041

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.303329	0.011442	0.107173	0.008763
0.824883	0.025922	0.250585	0.019961
0.058011	0.058728	-0.348843	0.045467
-0.209752	0.133054	0.160806	0.103563
-0.290149	0.301446	-0.011956	0.235895
0.194247	0.682952	-0.001447	0.537318
-0.052400	1.547285	-0.000973	1.223896
0.010597	3.505507	0.000658	2.787774
-0.001633	7.942027	-0.000179	6.349954

	vtz	vdz
s	0.0305540431	0.0314251130
s	0.1138472185	-
p	0.0143895280	0.1871141493
p	0.1161113158	-
d	0.0555885024	0.1057998091
d	0.2418318838	-
f	0.1804135293	-
E_{RHF}	-0.12767411	-0.12767411

Tabelle A.45: Cs-Pseudopotential, $Z_{eff} = 1.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	2.00000000	-1	4.56523866
	9.13047731	1	3.44590138
	-11.09995006	0	0.73875795
V_s	84.60641087	0	0.87685449
V_p	42.41929187	0	0.55569714
V_d	35.35527943	0	1.68654278

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Ba(0) 6s2	-0.50141093	-0.50132490	-0.00008603	0.0000	0.0000	0.0000
Ba(0) 5d1	-0.31523413	-0.31447166	-0.00076247	5.0664	5.0849	-0.0184
Ba(0) 6p1	-0.25578576	-0.25661553	0.00082977	6.6842	6.6593	0.0249
Ba(0) 6p2	-0.36952298	-0.36941821	-0.00010477	3.5891	3.5896	-0.0005
Ba(+) 6s1	-0.34404622	-0.34408096	0.00003474	4.2824	4.2791	0.0033
Ba(+) 4f1	-0.12866244	-0.12864315	-0.00001929	10.1436	10.1418	0.0018
Ba(+) 6s1 5d1	-0.46127866	-0.46230843	0.00102977	1.0921	1.0618	0.0304
Ba(0) 5f1	-0.08386232	-0.08376070	-0.00010162	11.3628	11.3632	-0.0004
Ba(0) 6s1 6p1	-0.45426539	-0.45316915	-0.00109624	1.2830	1.3105	-0.0275
Ba(0) 6s1 7p1	-0.39087338	-0.39086047	-0.00001291	3.0081	3.0061	0.0020
Ba(0) 7s1	-0.16752022	-0.16794459	0.00042437	9.0862	9.0723	0.0139
Ba(0) 7s2	-0.24236892	-0.24281539	0.00044647	7.0493	7.0348	0.0145
Ba(0) 6s1 4f1	-0.37550284	-0.37553912	0.00003628	3.4263	3.4230	0.0033
Ba(0) 6s1 5f1	-0.36420765	-0.36424371	0.00003606	3.7337	3.7304	0.0033
m.a.A.			0.00031380			0.0096

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.124528	0.026951	0.001465	0.004072
0.149294	0.061991	-0.008152	0.009364
0.000545	0.142589	0.082879	0.021535
-0.296677	0.327978	0.134238	0.049525
0.159361	0.754402	0.044910	0.113895
-0.038868	1.735248	-0.204506	0.261930
0.007982	3.991352	0.071512	0.602371
-0.001801	9.180759	-0.012600	1.385297
0.000323	21.117236	0.001672	3.185823

	vtz	vdz
s	0.0460357405	0.0744069666
s	0.3580013812	-
p	0.1791769564	0.0827227533
p	0.1083510667	-
d	0.0835006535	0.2904334664
d	0.3361889124	-
f	0.1665627658	-
E_{RHF}	-1.61423708	-1.61016966
E_{RCCSD}	-1.68283602	-1.67530426

Tabelle A.46: Ba-Pseudopotential, $Z_{\text{eff}} = 2.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	3.00000000	-1	1.34540299
	4.03620897	1	1.80622564
	-21.68751419	0	0.88272932
V_s	91.69120822	0	1.55008480
V_p	85.52036047	0	1.34656124
V_d	62.00124014	0	0.92193030
V_f	45.59483689	0	0.95782546

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Tl(0) 6s2 6p1	-1.88983509	-1.88985466	0.00001957	0.0000	0.0000	0.0000
Tl(++) 6d1	-0.41580919	-0.41634042	0.00053123	40.1128	40.0989	0.0139
Tl(+) 6d2	-0.65281532	-0.65243377	-0.00038155	33.6631	33.6741	-0.0109
Tl(0) 6p3	-1.34700138	-1.34851380	0.00151242	14.7722	14.7316	0.0406
Tl(0) 6s1 6p2	-1.65536338	-1.65409703	-0.00126635	6.3807	6.4157	-0.0350
Tl(+) 6s1 6p1	-1.46578699	-1.46446686	-0.00132013	11.5397	11.5761	-0.0365
Tl(+) 6s2	-1.70985141	-1.71042573	0.00057432	4.8979	4.8828	0.0151
Tl(0) 6s2 5f1	-1.74111449	-1.74169594	0.00058145	4.0471	4.0319	0.0153
Tl(0) 6s2 6d1	-1.76582569	-1.76597146	0.00014577	3.3747	3.3712	0.0034
Tl(0) 6s2 6f1	-1.72986197	-1.73044239	0.00058042	4.3534	4.3381	0.0153
Tl(-) 6s2 6p2	-1.87992036	-1.87927095	-0.00064941	0.2698	0.2880	-0.0182
Tl(0) 6s2 7d1	-1.74127706	-1.74163410	0.00035704	4.0427	4.0335	0.0092
Tl(++) 6g1	-0.12536311	-0.12507356	-0.00028955	48.0168	48.0252	-0.0084
Tl(+) 6s1 5f1	-1.16088530	-1.16066447	-0.00022083	19.8370	19.8435	-0.0065
Tl(+) 6s1 6f1	-1.11583736	-1.11543557	-0.00040179	21.0629	21.0743	-0.0115
m.a.A.			0.00058879			0.0171

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.342000	0.062145	0.849514	0.026802
0.545081	0.123848	-0.193930	0.054580
0.349532	0.246813	0.480000	0.111148
0.191962	0.491866	-0.014563	0.226344
-1.133349	0.980226	0.099645	0.460933
0.667322	1.953465	-0.202294	0.938656
-0.183402	3.893007	0.080577	1.911505
0.036089	7.758267	-0.016631	3.892639
-0.005048	15.461238	0.002321	7.927075

	vtz	vdz
s	0.0686753839	0.0933838114
s	0.2243206203	-
p	0.0280463304	0.0223995466
p	0.1414236896	-
d	0.1490506828	0.1187005341
d	0.5947490931	-
f	0.2316182256	-
E_{RHF}	-1.88296031	-1.88509202
$E_{RCCSD(T)}$	-1.92059551	-1.91432154

Tabelle A.47: Tl-Pseudopotential, $Z_{eff} = 3.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	4.00000000	-1	1.33905502
	5.35622008	1	3.57680327
	-25.11165802	0	1.08584447
V_s	121.69447681	0	1.89957262
V_p	114.36466627	0	1.64009233
V_d	49.32959048	0	0.93051806
V_f	45.59434323	0	1.07638351

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Pb(0) 6s2 6p2	-3.28970227	-3.28995190	0.00024963	0.0000	0.0000	0.0000
Pb(+) 6s1 6p2	-2.75146960	-2.75117983	-0.00028977	14.6470	14.6617	-0.0147
Pb(0) 6s1 6p3	-2.98106002	-2.98129782	0.00023780	8.3991	8.3994	-0.0003
Pb(+) 6s2 5f1	-2.71300643	-2.71354097	0.00053454	15.6937	15.6859	0.0078
Pb(+) 6s2 6d1	-2.79901236	-2.79912147	0.00010911	13.3532	13.3570	-0.0038
Pb(0) 6s2 6d2	-2.87177802	-2.87163907	-0.00013895	11.3730	11.3836	-0.0106
Pb(+) 6s2 6f1	-2.66789944	-2.66827277	0.00037333	16.9212	16.9178	0.0034
Pb(+) 6s2 6p1	-3.06775500	-3.06779285	0.00003785	6.0399	6.0456	-0.0058
Pb(0) 6s2 6p1 5f1	-3.09903985	-3.09908476	0.00004491	5.1885	5.1941	-0.0056
Pb(0) 6s2 6p1 6f1	-3.08778285	-3.08782684	0.00004399	5.4949	5.5004	-0.0056
Pb(-) 6s2 6p3	-3.29773509	-3.29743804	-0.00029705	-0.2186	-0.2037	-0.0149
Pb(+) 6s2 7d1	-2.70620111	-2.70629864	0.00009753	15.8789	15.8830	-0.0041
Pb(++) 6s2	-2.58767794	-2.58716601	-0.00051193	19.1043	19.1250	-0.0207
Pb(+) 6s2 6g1	-2.64324781	-2.64273395	-0.00051386	17.5920	17.6128	-0.0208
m.a.A.			0.00023202			0.0084

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.324264	0.073981	0.171402	0.036515
0.571155	0.147087	0.355473	0.072248
0.374051	0.292431	0.438265	0.142946
0.124749	0.581400	0.182315	0.282828
-1.112721	1.155914	0.038526	0.559594
0.681231	2.298139	-0.295227	1.107191
-0.191716	4.569061	0.129708	2.190647
0.037806	9.084013	-0.025877	4.334333
-0.005225	18.060446	0.003106	8.575748

	vtz	vdz
s	0.0937379599	0.0270528253
s	0.2162944078	-
p	0.3640490770	0.0503326394
p	0.0643855259	-
d	0.1723232865	0.1439031214
d	0.6072930098	-
f	0.2384043336	-
E_{RHF}	-3.30707651	-3.30708012
$E_{RCCSD(T)}$	-3.35986619	-3.34779571

Tabelle A.48: Pb-Pseudopotential, $Z_{eff} = 4.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	5.00000000	-1	1.32337887
	6.61689433	1	3.57500194
	-25.11872438	0	1.26988106
V_s	121.69346942	0	2.17897203
V_p	114.36404033	0	1.85248885
V_d	59.32816833	0	1.10815262
V_f	55.59430794	0	1.13749297

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Bi(0) 6s2 6p3	-5.20607229	-5.20643373	0.00036144	0.0000	0.0000	0.0000
Bi(+) 6s1 6p3	-4.55082903	-4.55060060	-0.00022843	17.8312	17.8473	-0.0161
Bi(0) 6s1 6p4	-4.82173821	-4.82207853	0.00034032	10.4589	10.4595	-0.0006
Bi(++) 6s2 6d1	-4.00437295	-4.00449099	0.00011804	32.7020	32.7086	-0.0066
Bi(+) 6s2 6d2	-4.25320108	-4.25306354	-0.00013754	25.9306	25.9442	-0.0136
Bi(++) 6s2 6p1	-4.40341020	-4.40251246	-0.00089774	21.8429	21.8772	-0.0343
Bi(+) 6s2 6p1 5f1	-4.52920775	-4.52979100	0.00058325	18.4196	18.4135	0.0060
Bi(0) 6s2 6p2 6d1	-5.00068079	-5.00018363	-0.00049716	5.5893	5.6127	-0.0234
Bi(+) 6s2 6p2	-4.94140399	-4.94132993	-0.00007406	7.2024	7.2143	-0.0119
Bi(0) 6s2 6p2 5f1	-4.97268792	-4.97262731	-0.00006061	6.3511	6.3626	-0.0115
Bi(-) 6s2 6p4	-5.23652545	-5.23650055	-0.00002490	-0.8287	-0.8182	-0.0105
Bi(++) 6s2 7d1	-3.81251960	-3.81275353	0.00023393	37.9229	37.9264	-0.0035
Bi(+) 6s2 6p1 5f1	-4.48394674	-4.48432076	0.00037402	19.6513	19.6509	0.0003
Bi(0) 6s2 6p2 5f1	-4.96143108	-4.96136865	-0.00006243	6.6574	6.6690	-0.0115
m.a.A.			0.00026626			0.0107

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.282386	0.082248	0.143664	0.044793
0.593494	0.164490	0.347153	0.087289
0.424216	0.328968	0.460130	0.170104
0.038472	0.657912	0.210922	0.331490
-0.999227	1.315777	0.005175	0.645988
0.598472	2.631462	-0.293261	1.258866
-0.160394	5.262739	0.131047	2.453207
0.030465	10.525107	-0.025394	4.780671
-0.004168	21.049473	0.002893	9.316301

	vtz	vdz
s	0.1068210006	0.0332315117
s	0.3026853800	-
p	0.4181671739	0.0610712878
p	0.0807493478	-
d	0.2026067525	0.1685336977
d	0.7744120359	-
f	0.2564487755	-
E_{RHF}	-5.26544250	-5.26544639
$E_{RCCSD(T)}$	-5.33111096	-5.31249166

Tabelle A.49: Bi-Pseudopotential, $Z_{eff} = 5.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	6.00000000	-1	1.12915012
	6.77490072	1	3.57645639
	-27.15687722	0	1.43566151
V_s	123.68767392	0	2.45166968
V_p	116.36047985	0	2.06261668
V_d	81.32822758	0	1.28212112
V_f	80.59441478	0	1.32883356

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Po(0) 6s2 6p4	-7.69739034	-7.69776376	0.00037341	0.0000	0.0000	0.0000
Po(++) 6s2 6p2	-6.79245646	-6.79133469	-0.00112177	24.6261	24.6667	-0.0407
Po(+) 6s2 6p2 5f1	-6.91862778	-6.91929419	0.00066641	21.1925	21.1846	0.0080
Po(+) 6s2 6p2 6d1	-7.02701099	-7.02726688	0.00025588	18.2431	18.2463	-0.0032
Po(0) 6s2 6p2 6d2	-7.10385855	-7.10376572	-0.00009283	16.1518	16.1645	-0.0127
Po(+) 6s2 6p2 7d1	-6.91944933	-6.91925039	-0.00019895	21.1702	21.1858	-0.0156
Po(+) 6s2 6p3	-7.38906292	-7.38888744	-0.00017548	8.3905	8.4055	-0.0149
Po(0) 6s2 6p3 5f1	-7.42034508	-7.42018408	-0.00016101	7.5393	7.5538	-0.0145
Po(0) 6s2 6p3 7d1	-7.42264566	-7.42239678	-0.00024888	7.4767	7.4936	-0.0169
Po(0) 6s2 6p3 7p1	-7.46364560	-7.46331854	-0.00032706	6.3609	6.3800	-0.0191
Po(0) 6s2 6p3 7s1	-7.50485771	-7.50505593	0.00019822	5.2394	5.2442	-0.0048
Po(-) 6s2 6p5	-7.75314041	-7.75330867	0.00016826	-1.5171	-1.5115	-0.0056
Po(0) 6s2 6p3 6f1	-7.40909337	-7.40892585	-0.00016752	7.8455	7.8602	-0.0147
Po(+) 6s2 6p2 6f1	-6.87327531	-6.87373055	0.00045524	22.4267	22.4245	0.0022
m.a.A.			0.00032935			0.0133

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.231892	0.088283	0.081132	0.044924
0.604604	0.178248	0.312154	0.089086
0.486838	0.359891	0.485758	0.176659
-0.020877	0.726636	0.289954	0.350319
-0.915693	1.467111	-0.005099	0.694690
0.530287	2.962164	-0.290284	1.377585
-0.134624	5.980742	0.120724	2.731780
0.024651	12.075388	-0.021788	5.417177
-0.003353	24.380753	0.002411	10.742374

	vtz	vdz
s	0.1215396300	0.0377676152
s	0.2941300571	-
p	0.0854740962	0.0624662563
p	0.4477191269	-
d	0.2233206183	0.1803170741
d	0.7668007016	-
f	0.2601777315	-
E_{RHF}	-7.72013103	-7.71917288
$E_{RCCSD(T)}$	-7.81155378	-7.77680375

Tabelle A.50: Po-Pseudopotential, $Z_{\text{eff}} = 6.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	7.00000000	-1	1.03089969
	7.21629781	1	3.69262441
	-29.19452905	0	1.45693225
V_s	128.68209352	0	2.56609159
V_p	119.35613288	0	2.15280178
V_d	80.33152157	0	1.37630746
V_f	80.58962589	0	1.47835294

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
At(0) 6s2 6p5	-10.81892900	-10.81929634	0.00036734	0.0000	0.0000	0.0000
At(++) 6s2 6p3	-9.80968432	-9.80847795	-0.00120637	27.4647	27.5075	-0.0428
At(+) 6s2 6p3 5f1	-9.93618235	-9.93700638	0.00082403	24.0223	24.0098	0.0124
At(+) 6s2 6p3 6d1	-10.05633008	-10.05651648	0.00018640	20.7527	20.7576	-0.0049
At(+) 6s2 6p3 6f1	-9.89077186	-9.89142601	0.00065415	25.2580	25.2502	0.0078
At(+) 6s2 6p3 7d1	-9.94076483	-9.94046431	-0.00030052	23.8976	23.9157	-0.0182
At(+) 6s2 6p4	-10.46554546	-10.46549306	-0.00005240	9.6167	9.6281	-0.0114
At(0) 6s2 6p4 5f1	-10.49682490	-10.49678658	-0.00003832	8.7655	8.7765	-0.0110
At(0) 6s2 6p4 6d1	-10.52715821	-10.52683239	-0.00032582	7.9400	7.9589	-0.0189
At(0) 6s2 6p4 6f1	-10.48556931	-10.48552915	-0.00004016	9.0718	9.0828	-0.0111
At(0) 6s2 6p4 7d1	-10.49978538	-10.49963199	-0.00015339	8.6849	8.6991	-0.0142
At(0) 6s2 6p4 7p1	-10.54268425	-10.54272677	0.00004252	7.5175	7.5263	-0.0088
At(0) 6s2 6p4 7s1	-10.58705594	-10.58715964	0.00010370	6.3100	6.3172	-0.0072
At(-) 6s2 6p6	-10.90281374	-10.90275279	-0.00006095	-2.2828	-2.2711	-0.0117
m.a.A.			0.00031115			0.0139

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.225290	0.100143	0.126224	0.053678
0.601541	0.199361	0.308300	0.104254
0.515609	0.396881	0.458455	0.202485
-0.010167	0.790095	0.283998	0.393270
-0.996102	1.572891	0.007241	0.763818
0.588717	3.131250	-0.319237	1.483503
-0.152415	6.233573	0.136193	2.881292
0.028000	12.409558	-0.024849	5.596107
-0.003759	24.704472	0.002680	10.868879

	vtz	vdz
s	0.1263171881	0.0427007191
s	0.3486251235	-
p	0.5057722926	0.0745699406
p	0.0984939337	-
d	0.2510723174	0.2047793716
d	0.8123898506	-
f	0.3034687638	-
E_{RHF}	-10.82009291	-10.81901571
$E_{RCCSD(T)}$	-10.93676861	-10.88942971

Tabelle A.51: At-Pseudopotential, $Z_{eff} = 7.00$.

	Koeff.	r^n	Exp.
V_{loc}	8.00000000	-1	1.09138091
	8.73104728	1	3.03187023
	-29.28994938	0	1.65026568
V_s	128.63606138	0	2.92260183
V_p	119.39674828	0	2.42144059
V_d	80.33096401	0	1.49781359
V_f	80.58961959	0	1.47976575

Konf.	E_{ps}	E_{ref}	$E_{ps}-E_{ref}$	EX_{ps}	EX_{ref}	$EX_{ps}-EX_{ref}$
Rn(0) 6s2 6p6	-14.62433692	-14.62434180	0.00000488	0.0000	0.0000	0.0000
Rn(+) 6s2 6p5	-14.22431798	-14.22429825	-0.00001973	10.8858	10.8864	-0.0007
Rn(++) 6s2 6p4	-13.50685288	-13.50685727	0.00000439	30.4102	30.4102	0.0000
Rn(0) 6s2 6p5 7s1	-14.35112430	-14.35112867	0.00000437	7.4350	7.4350	0.0000
Rn(0) 6s2 6p5 8s1	-14.27896164	-14.27894356	-0.00001808	9.3987	9.3994	-0.0006
Rn(0) 6s2 6p5 7p1	-14.30397758	-14.30400679	0.00002921	8.7180	8.7173	0.0007
Rn(0) 6s2 6p5 8p1	-14.26418593	-14.26418378	-0.00000215	9.8008	9.8010	-0.0002
Rn(0) 6s2 6p5 6d1	-14.28678525	-14.28677785	-0.00000740	9.1858	9.1862	-0.0003
Rn(0) 6s2 6p5 7d1	-14.25903586	-14.25905119	0.00001533	9.9410	9.9407	0.0003
Rn(0) 6s2 6p5 5f1	-14.25559261	-14.25558820	-0.00000441	10.0347	10.0349	-0.0003
Rn(0) 6s2 6p5 6f1	-14.24433802	-14.24433159	-0.00000643	10.3409	10.3413	-0.0003
m.a.A.			0.00001058			0.0003

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.206817	0.107979	0.115991	0.061896
0.608890	0.216651	0.305963	0.119480
0.544015	0.434692	0.465939	0.230636
-0.082252	0.872173	0.298902	0.445207
-0.878709	1.749941	-0.018422	0.859401
0.506465	3.511108	-0.304231	1.658936
-0.124315	7.044740	0.129646	3.202311
0.021988	14.134673	-0.022935	6.181551
-0.002930	28.360021	0.002383	11.932499

	vtz	vdz
s	0.1399082690	0.4599867165
s	0.4072569013	-
p	0.5714858174	0.3656791151
p	0.1163526401	-
d	0.2824436724	0.2266036123
d	0.8268989325	-
f	0.3435603082	-
E_{RHF}	-14.62418341	-14.62418335
$E_{RCCSD(T)}$	-14.75899181	-14.69278878

Tabelle A.52: Rn-Pseudopotential, $Z_{\mathrm{eff}} = 8.00$.

Anhang B

Basissätze für die Potentiale von Trail und Needs

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.013451	0.010718	-0.002068	0.003640
0.275858	0.024650	0.002961	0.009463
0.420783	0.056690	-0.033540	0.024601
0.149437	0.130376	-0.065685	0.063952
-0.065951	0.299840	-0.061643	0.166250
-0.137176	0.689573	-0.013123	0.432186
0.044027	1.585882	-0.003167	1.123517
-0.007570	3.647218	0.000901	2.920710
0.001024	8.387884	-0.000164	7.592715

	v5z
s	0.0231857989
s	0.1143688858
s	0.4635786712
s	3.6348826885
p	0.0327245370
p	0.0778602958
p	0.4097776115
p	2.9186744690
d	0.2649980187
d	0.0476977900
d	0.1140465960
d	0.2181715518
f	0.1089707837
f	0.2242366821
f	0.4616973698
g	0.2317081839
g	0.3520064056
E_{RHF}	-0.19630978

Tabelle B.1: Li-Basis, $Z_{eff} = 1.00$.

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.230126	0.054397	0.690059	0.012885
0.495690	0.120315	-0.383597	0.025090
0.212336	0.266109	0.472380	0.048856
-0.023673	0.588575	-0.035586	0.095133
-0.170735	1.301797	0.188770	0.185243
0.060330	2.879286	0.030792	0.360708
-0.013373	6.368340	0.036403	0.702374
0.002962	14.085353	0.026879	1.367670
-0.000496	31.153671	-0.002486	2.663140

	v5z
s	0.0107546905
s	0.1394152939
s	0.6041647792
s	0.5502795577
p	0.0826818272
p	0.7179964185
p	0.2165729702
p	2.0498287678
d	0.0874189809
d	0.8119658232
d	0.2393639833
d	0.9707892537
f	0.1645972282
f	0.3553552330
f	0.8393149972
g	0.3681661189
g	0.9292907715
h	0.7438586950
E_{RHF}	-1.91189847
E_{RCCSD}	-2.02136441

Tabelle B.2: Be-Basis, $Z_{eff} = 2.00$.

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.013927	0.035622	0.004543	0.022638
0.201559	0.071118	0.085664	0.045250
0.404521	0.141983	0.244835	0.090446
0.393389	0.283464	0.324600	0.180784
0.119266	0.565923	0.261019	0.361354
-0.001842	1.129840	0.176382	0.722280
-0.202847	2.255676	0.070985	1.443702
0.071474	4.503357	0.064391	2.885690
-0.009329	8.990754	-0.008925	5.767955

	v5z
s	0.1588641554
s	0.0681661367
s	0.4494154751
s	0.5967056751
p	0.1550287455
p	0.0606890544
p	0.4811554849
p	0.4803025424
d	0.1392275989
d	0.3975565732
d	0.7970185280
d	1.0009365082
f	0.3883064687
f	0.7999459505
f	1.0002319813
g	0.4988310039
g	0.8020338416
h	0.6031864285
E_{RHF}	-0.96101005
$E_{RCCSD(T)}$	-1.00924061

Tabelle B.3: B-Basis, $Z_{eff} = 3.00$.

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.124000	0.084989	0.062024	0.060522
0.387959	0.179938	0.215825	0.125845
0.447091	0.380962	0.330124	0.261670
0.180532	0.806569	0.287264	0.544094
-0.016351	1.707659	0.198328	1.131342
-0.186602	3.615438	0.081849	2.352414
0.066640	7.654567	0.065965	4.891406
-0.012772	16.206170	-0.011356	10.170763
0.001735	34.311536	0.001092	21.148200

	v5z
s	0.0914849043
s	0.2174489498
s	0.5120286942
s	0.9204115272
p	0.0883950517
p	0.2334035486
p	0.7201333046
p	0.8410728574
d	0.2074747980
d	0.6062403917
d	1.0014159679
d	1.5041797161
f	0.4005697668
f	1.0995005369
f	1.5010288954
g	0.7975631356
g	1.4013324976
h	1.0016926527
E_{RHF}	-5.31622593
$E_{RCCSD(T)}$	-5.41853169

Tabelle B.4: C-Basis, $Z_{eff} = 4.00$.

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.104047	0.111527	0.043624	0.078868
0.365448	0.238299	0.152847	0.151063
0.460788	0.509172	0.258821	0.289345
0.203492	1.087947	0.287989	0.554211
0.002193	2.324613	0.222973	1.061533
-0.196600	4.966996	0.156790	2.033255
0.067636	10.612970	0.060642	3.894487
-0.012976	22.676709	0.063262	7.459482
0.001797	48.453275	-0.009801	14.287855

	v5z
s	0.1185908988
s	0.2926807106
s	0.7035829425
s	1.2735000849
p	0.1222120002
p	0.3274051845
p	0.9542093277
p	1.3665419817
d	0.3039962947
d	0.8867171407
d	1.5144988298
d	2.6867837906
f	0.5792783499
f	1.5574234724
f	2.3733890057
g	1.0154767036
g	2.7562224865
h	2.2185754776
E_{RHF}	-9.64519932
$E_{RCCSD(T)}$	-9.77503799

Tabelle B.5: N-Basis, $Z_{eff} = 5.00$.

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.119117	0.156951	0.075899	0.097935
0.362094	0.333040	0.213069	0.212922
0.455150	0.706688	0.317535	0.462918
0.200262	1.499544	0.292092	1.006439
-0.000278	3.181929	0.215131	2.188118
-0.196659	6.751838	0.092707	4.757227
0.068378	14.326940	0.062826	10.342774
-0.013112	30.400791	-0.009606	22.486415
0.001800	64.508409	0.000928	48.888129

	v5z
s	0.1650443524
s	0.3978510499
s	0.9230763912
s	1.7015253305
p	0.1346687376
p	0.3861069977
p	1.3860515356
p	1.5087156296
d	0.3830572963
d	1.0945497751
d	2.6553380489
d	3.9808292389
f	0.7111948729
f	2.0273885727
f	3.1702172756
g	1.2319827080
g	3.5462744236
h	2.5518784523
E_{RHF}	-15.66721114
$E_{RCCSD(T)}$	-15.85776777

Tabelle B.6: O-Basis, $Z_{eff} = 6.00$.

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.126981	0.206787	0.070755	0.125145
0.358794	0.437780	0.208331	0.275428
0.452400	0.926806	0.317971	0.606184
0.201268	1.962100	0.299336	1.334138
-0.004853	4.153877	0.218986	2.936276
-0.193105	8.793991	0.095394	6.462388
0.067631	18.617376	0.059949	14.222935
-0.012983	39.414035	-0.009103	31.302961
0.001777	83.441736	0.000883	68.894032

	v5z
s	0.2246888429
s	0.5439506769
s	1.1811475754
s	2.2017736435
p	0.1773619950
p	0.5153834224
p	1.8344756365
p	1.9550549984
d	0.5150842667
d	1.5128797293
d	3.6527349949
d	5.1567950249
f	0.9282955527
f	2.9418630600
f	4.1164879799
g	1.6727075577
g	4.4218258858
h	2.7758007050
E_{RHF}	-23.87589783
$E_{RCCSD(T)}$	-24.12763738

Tabelle B.7: F-Basis, $Z_{eff} = 7.00$.

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.261479	0.019755	-0.007257	0.002831
0.463509	0.045438	0.005283	0.007361
0.172347	0.104507	-0.026232	0.019137
-0.065199	0.240366	-0.056922	0.049757
-0.187274	0.552842	-0.047998	0.129366
0.070451	1.271539	0.019027	0.336349
-0.016008	2.924544	-0.002918	0.874498
0.003689	6.726463	0.000372	2.273672
-0.000647	15.470891	-0.000049	5.911486

	v5z
s	0.0733775944
s	0.4330828190
s	1.2667694092
s	6.7264094353
p	0.0998393744
p	0.0550504848
p	0.3185050488
p	2.2730329037
d	0.2539564669
d	0.0523359925
d	0.1271553785
d	0.1965350658
f	0.0767530128
f	0.1510650665
f	0.4923248589
g	0.1411036551
g	0.3857307434
E_{RHF}	-0.18229611

Tabelle B.8: Na-Basis, $Z_{eff} = 1.00$.

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.233481	0.048674	0.112851	0.026436
0.374144	0.091941	0.331780	0.054041
0.493690	0.173670	0.398901	0.110473
0.053646	0.328050	0.237351	0.225833
-0.000895	0.619662	0.080528	0.461654
-0.367081	1.170494	-0.057991	0.943728
0.185252	2.210975	0.011537	1.929199
-0.042962	4.176363	-0.001704	3.943730
0.005719	7.888833	0.000214	8.061899

	v5z
s	0.0474986546
s	0.0978165492
s	0.1819884330
s	0.3293535411
p	0.0338050947
p	0.0842818543
p	0.2163871229
p	0.3453783989
d	0.0842898786
d	0.2238857001
d	0.5237508416
d	0.8673830628
f	0.1474454999
f	0.3730158806
f	0.7814148664
g	0.2504657805
g	0.5564234257
h	0.3275865614
E_{RHF}	-1.87822366
$E_{RCCSD(T)}$	-1.93766267

Tabelle B.9: Al-Basis, $Z_{eff} = 3.00$.

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.200168	0.064810	0.016478	0.025623
0.361460	0.121702	0.150115	0.049544
0.521509	0.228534	0.330165	0.095796
0.086724	0.429145	0.369636	0.185229
0.003024	0.805856	0.223644	0.358155
-0.406441	1.513250	0.072104	0.692518
0.203713	2.841606	-0.068450	1.339035
-0.046461	5.336015	0.016051	2.589124
0.006030	10.020059	-0.002038	5.006262

	v5z
s	0.0600996763
s	0.1216046289
s	0.2449045628
s	0.4319606423
p	0.0435928740
p	0.1118208542
p	0.1310134679
p	0.1627663523
d	0.1184335425
d	0.3152775466
d	0.6866136789
d	1.0263222456
f	0.1788782179
f	0.4187285006
f	0.8404432535
g	0.2979989052
g	0.6507709026
h	0.5458981395
E_{RHF}	-3.67286172
$E_{RCCSD(T)}$	-3.76035876

Tabelle B.10: Si-Basis, $Z_{eff} = 4.00$.

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.161454	0.078573	0.050043	0.044962
0.545447	0.169996	0.254216	0.092879
0.459728	0.367794	0.417333	0.191863
0.037352	0.795741	0.327709	0.396337
-0.396573	1.721626	0.112666	0.818723
0.145973	3.724823	-0.070879	1.691255
-0.032585	8.058841	0.014274	3.493667
0.007100	17.435703	-0.002369	7.216954
-0.001163	37.723012	0.000341	14.908239

	v5z
s	0.0754430294
s	0.1838116199
s	0.3578866720
s	0.7590153813
p	0.0696243867
p	0.1757960320
p	0.4570797384
p	0.6513437033
d	0.1728601605
d	0.5142802596
d	0.8605191708
d	1.1585406065
f	0.2774619758
f	0.7284204960
f	0.9792796969
g	0.3627585173
g	0.8622183204
h	0.7172841430
E_{RHF}	-6.34426757
$E_{RCCSD(T)}$	-6.46076954

Tabelle B.11: P-Basis, $Z_{eff} = 5.00$.

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.169812	0.101957	0.087538	0.058209
0.534555	0.217278	0.261715	0.119221
0.467502	0.463036	0.386096	0.244185
0.045409	0.986764	0.313477	0.500132
-0.424336	2.102868	0.133263	1.024353
0.162216	4.481367	-0.075406	2.098044
-0.037347	9.550126	0.015548	4.297144
0.008212	20.352024	-0.002649	8.801265
-0.001347	43.371670	0.000382	18.026454

	v5z
s	0.1003369018
s	0.2380301654
s	0.4567885399
s	0.9517670274
p	0.0802562535
p	0.2163624316
p	0.7133040428
p	0.6299098730
d	0.1946439743
d	0.5189232826
d	1.0937047005
d	2.0599048138
f	0.2680830956
f	0.6405869722
f	1.3366370201
g	0.4962179959
g	1.2056255341
h	0.9442617297
E_{RHF}	-9.92914453
$E_{RCCSD(T)}$	-10.10232046

Tabelle B.12: S-Basis, $Z_{eff} = 6.00$.

Koeff.	Exp.	Koeff.	Exp.
0.177757	0.128147	0.077531	0.072583
0.527535	0.269080	0.248678	0.147695
0.461110	0.565006	0.382080	0.300536
0.073739	1.186385	0.331097	0.611543
-0.464540	2.491140	0.139882	1.244394
0.184889	5.230830	-0.076205	2.532143
-0.044457	10.983558	0.015333	5.152508
0.009924	23.062983	-0.002436	10.484532
-0.001615	48.427039	0.000322	21.334354

	v5z
s	0.1251603365
s	0.3103909492
s	0.5555547476
s	1.1072740555
p	0.2810000181
p	0.1041708961
p	1.1202490330
p	0.7234202623
d	0.2187824845
d	0.5415677428
d	1.0350339413
d	2.6045768261
f	0.3660869300
f	0.8821559548
f	1.9877827168
g	0.5643755794
g	1.3630605936
h	1.1096979380
E_{RHF}	-14.68594527
$E_{RCCSD(T)}$	-14.91521154

Tabelle B.13: Cl-Basis, $Z_{eff} = 7.00$.

Anhang C

Kurzzusammenfassung

In der Arbeit werden skalarrelativistische, energiekonsistente Hartree-Fock-Pseudopotentiale für die Hauptgruppenelemente und die 3d-Übergangsmetalle vorgestellt. Die Pseudopotentiale weisen keine Singularität am Kern auf und sind daher besonders für QMC-Anwendungen geeignet. Die Transferabilität und die Genauigkeit der Pseudopotentiale wird anhand ausführlicher atomarer und molekularer Testrechnungen dokumentiert. Insbesondere werden die harmonischen Schwingungsfrequenzen und Bindungsenergien von 26 zweiatomigen Molekülen mit Post-Hartree-Fock-Methoden berechnet. Die Ergebnisse sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den entsprechenden Allelektronenrechnungen. Die Resultate sind denen anderer nichtsingulärer Pseudopotentiale deutlich überlegen. Die QMC-spezifischen Aspekte des Lokalisierungsfehlers und der Effizienz werden für die Kohlenstoff- und Siliziumpseudoatome diskutiert. Darüber hinaus werden Anwendungen mit 3d-Übergangsmetallen anhand atomarer und zweiatomiger Testsysteme präsentiert. Für die erste und zweite Reihe der Hauptgruppenelemente werden VnZ mit (n=D, T, Q, 5) Basissätze vorgestellt. Für die dritte, vierte und fünfte Reihe der Hauptgruppenelemente sind VDZ- und VTZ-Basissätze justiert und für die 3d-Übergangsmetalle werden VTZ- und VQZ-Basissätze angeboten.

Anhang D

Abstract

The author presents scalar-relativistic energy-consistent Hartree-Fock pseudopotentials for the main-group and 3d-transition-metal elements. The pseudopotentials do not exhibit a singularity at the nucleus and are therefore suitable for quantum Monte Carlo (QMC) calculations. The author demonstrates their transferability through extensive benchmark calculations of atomic excitation spectra as well as molecular properties. In particular, the author computes the vibrational frequencies and binding energies of 26 first- and second-row diatomic molecules using post Hartree-Fock methods, finding excellent agreement with the corresponding all-electron values. The author shows that the presented pseudopotentials give superior accuracy than other existing pseudopotentials constructed specifically for QMC. The localization error and the efficiency in QMC are discussed. The author also presents QMC calculations for selected atomic and diatomic 3d-transition-metal systems. Finally, valence basis sets of different sizes (VnZ with n=D,T,Q,5 for 1st and 2nd row; with n=D,T for 3rd to 5th row; with n=D,T,Q for the 3d transition metals) optimized for the pseudopotentials are presented.

Literaturverzeichnis

[1] W. Kutzelnigg, Physica Scripta **36**, 416 (1987).

[2] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, Rev. Mod. Phys. **73**, 33 (2001).

[3] D.M. Ceperley, J. Stat. Phys. **43**, 815 (1986).

[4] B.L. Hammond, P. J. Reynolds, W. A. Lester, Jr., J. Chem. Phys. **87**, 1130 (1987).

[5] C. W. Greeff and W. A. Lester, Jr., J. Chem. Phys. **109**, 1607 (1998).

[6] I. Ovcharenko, A. Aspary-Guzik, and W. A. Lester, Jr., J. Chem. Phys. **114**, 7790 (2001).

[7] J.R. Trail and R.J. Needs, J. Chem. Phys. 122, 174109 (2005).

[8] J.R. Trail and R.J. Needs, J. Chem. Phys. 122, 014112 (2005).

[9] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys. **86**, 866 (1987).

[10] U. Wedig, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, in *Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*,A. Veillard (Hrsg.), Reidel, Dordrecht, NATO ASI Series C **176**, 79 (1986).

[11] U. Wedig, Dissertation, Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart (1986).

[12] I. Meyer, *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*, Kluwer Academic, New York, (2003).

[13] R.K. Nesbet, Phys. Rev. **109**, 1632 (1958).

[14] R.K. Nesbet, Adv. Chem. Phys. **9**, 321 (1965).

[15] F. Coester, Nucl. Phys. **7**, 421 (1958).

[16] F. Coester and H. Kümmel, Nucl. Phys. **17**, 477 (1960).

[17] J. Cizek, J. Chem. Phys. **45**, 4256 (1966).

[18] J. Paldus, X. Li, Adv. Chem. Phys. **110**, 1 (1999).

[19] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[20] `MOLPRO` Version 2002.3; `MOLPRO` ein Paket *Ab-initio*-Programme von H.-J. Werner and P. J. Knowles. The authors are R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklaß, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone R. Tarroni, T. Thorsteinsson, und H.-J. Werner.

[21] *Evolution, Money, War, and Computers - Non-Traditional Applications of Computational Statistical Physics* , S. Moss de Oliveira, P.M.C. de Oliveira, und D. Stauffer, Teubner, Stuttgart-Leipzig (1999).

[22] M. P. Mightingale, in *Quantum Monte Carlo Methods in Physics and Chemistry*, M. P. Nightingale und C. J. Umrigar (Hrsg.), NATO ASI Ser. C. **525**, 101 (1999).

[23] J. H. Hetherington, Phys. Rev. A **30**, 2713 (1984).

[24] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. M. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).

[25] C. J. Umrigar, Phys. Rev. Lett. **71**, 408 (1993).

[26] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery J. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993).

[27] CHAMP Ein Quanten-Monte-Carlo-Programmpacket geschrieben von C. J. Umrigar und C. Filippi, und Mitarbeitern; http://www.ilorentz.org/~filippi/champ.html.

[28] C. Filippi, C. J. Umrigar, J. Chem. Phys. **105**, 213 (1996).

[29] C-J Huang, C. Filippi, C. J. Umrigar, J. Chem. Phys. **108**, 8838 (1998).

[30] C. J. Umrigar, J. Toulouse, C. Filippi, S. Sorella, and R. G. Hennig, Phys. Rev. Lett. **98**, 110201 (2007).

[31] B. L. Hammond, W. A. Lester, Jr., P.J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in abinitio quantum chemistry*, World Scientific, Sigapore (1994).

[32] W. Greiner, Theoretische Physik Bd.9, Harri Deutsch, Frankfurt a.M. (1993).

[33] C. J. Umrigar, M. P. Nightingale, K.J. Runge, J. Chem. Phys. **99**, 2865 (1993).

[34] J. C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).

[35] L. F. Pacios and P. A. Christiansen, J. Chem. Phys. **82**, 2664 (1985).

[36] M. Dolg, *Effective Core Potentials* veröffentlicht in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, 2nd ed.*, **3**, 507 (2000) (John von Neumann Institute for Computing, Jülich, Deutschland).

[37] F. Schautz, *Modellpotentiale in Quanten-Monte-Carlo-Methoden*, Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme Dresden (2000).

[38] P. A. Christiansen, Y. S. Lee, and K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **71**, 4445 (1979).

[39] W. J. Stevens, H. Basch, and M. Krauss, J. Chem. Phys. **81**, 6026 (1984).

[40] W. R. Wadt and P. J. Hay, J. Chem. Phys. **82**, 284 (1985).

[41] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).

[42] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).

[43] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

[44] persönliche Mitteilung Prof. Dr. F. M. Dolg.

[45] Program MCHF77: C. Froese Fischer, Comput. Phys. Commun. **14**, 145 (1978); M. Dolg, modifizierte Version für Pseudopotentialrechungen und skalarrelativistische Rechnungen.

[46] P. Spellucci, Math. Prog. **82**, 413 (1998).

[47] P. Spellucci, Math. Meth. of Oper. Res. **47**, 355 (1998).

[48] Program DONLP2: P. Spellucci, verfügbar via `ftp://ftp.mathematik.tu-darmstadt.de/pub/department/-software/opti/`

[49] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, Mol. Phys. **80**, 1431 (1993).

[50] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **32**, 8412 (1985).

[51] N. B. Balabanov, K. A. Peterson, J. Chem. Phys. **125**, 074110 (2006).

[52] M. Dolg, U. Wedig, H.Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys. **86**, 866 (1987).

[53] L. Mitas, E. L. Shirley, D. M. Ceperley, J. Chem. Phys. **95**, 3467 (1991).

[54] M. M. Hurley, P. A. Christiansen, J. Chem. Phys. **86**, 1069 (1987).

[55] B. L. Hammond, P. J. Reynolds, W. A. Lester Jr., J. Chem. Phys. **87**, 1130 (1987).

[56] P. A. Christiansen, J. Chem. Phys. **88**, 4867 (1988).

[57] C. J. Umrigar, Phys. Rev. Lett. **71**, 408 (1993).

[58] A. Messiah, Quantenmechanik Bd.2, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin, (1990).

[59] A. A. Michelson, E. W. Morley, American Journal of Science **34**, 333-345 (1887).

[60] D. Stauffer und H. E. Stanley, From Newton to Mandelbrot, 2. Aufl., Springer, (1996).

[61] A. Einstein, Annalen der Physik **17**, 891-921 (1905).

[62] Gerthsen Physik, Dieter Meschede (Hrsg.), 21. Aufl., Springer, Berlin, (2002).

[63] W. Greiner, *Theoretische Physik* Bd.6, Harri Deutsch, Frankfurt a.M., (1981).

[64] F. Schwabl, *Quantenmechanik für Fortgeschrittene*, 4. Aufl., Springer, Berlin, (2005).

[65] W. Greiner, *Theoretische Physik* Bd.4, 5. Aufl.,Harri Deutsch, Frankfurt, (1992).

[66] http://electron6.phys.utk.edu/qm1/modules/m12/spinor.htm

[67] R. E. Stanton and S. Havriliak, J. Chem. Phys. **81**, 1910 (1984).

[68] J.-M. Lévy-Leblond, Comm.math.Phys.**6**, 286 (1967).

[69] C. Cohen-Tannoudji *et al.*, Quantum Mechanincs Bd.1+2, John Wiley & Sons, New York, (1977).

[70] G. E. Brown and D. G. Ravenhall, Proc. Roy. Soc. **A208**, 552 (1951).

[71] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., Wiley & Sons (2006).

[72] E. van Lenthe, *The Zora Equation*, Dissertation, Vrije Universiteit te Amsterdam (1996).

[73] C. van Wüllen, Vorlesungsskript *Grundlagen der relativistischen Quantenchemie*.

[74] A. Rutkowski, Phys. Rev. A **53**, 145 (1996).

[75] W. Kutzelnigg, E. Ottschoffski, R. Franke, J. Chem. Phys. **102**, 1740 (1995).

[76] W. Kutzelnigg, Z. Phys. D **11**, 15 (1989).

[77] W. L. Kennedy, J. Phys. A **21**, 3021 (1988).

[78] L. L. Foldy, S. A. Wouthuysen, Phys. Rev. **78**, 29 (1950).

[79] B. A. Hess, *Relativistic theory and applications* in *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer, P. v. R.; Allinger, N. L., Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer III, H. F.; Schreiner, P. R. (Eds.); Wiley, Chichester, (1998).

[80] M. Douglas, N. M. Kroll, Ann. Phys. **82**, 89 (1974).

[81] M. Barysz, A. J. Sadlej, THEOCHEM **573**, 181 (2001).

[82] B. A. Hess, Phys. Rev. A **32**, 756 (1985).

[83] B. A. Hess, Phys. Rev. A **33**, 3742 (1986).

[84] Ch. Chang, M. Pélissier, P. Durand, Phys. Scr. **34**, 394 (1986).

[85] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, J. Chem. Phys. **99**, 4597 (1993).

[86] R. van Leeuwen, E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, J. Chem. Phys. **101**, 1272 (1994).

[87] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, J. Chem. Phys. **101**, 9783 (1994).

[88] A. J. Sadlej, J. G. Snijders, E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. Chem. Phys. **102**, 1758 (1995).

[89] J. H. Wood, A. M. Boring, Phys. Rev. B **18** 2701 (1978).

[90] R. D. Cowan, D. C. Griffin, J. Opt. Soc. Am. **66**, 1010 (1976).

[91] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, Theoret. Chim. Acta **75**, 173 (1989).

[92] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

[93] M. Burkatzki, C. Filippi, M. Dolg, J. Chem. Phys. **126**, 234105 (2007).

[94] T. H. Dunning, Jr., K. A. Peterson, and D. E. Woon, *Correlation consistent basis sets for molecular calculations*, in Encyclopedia of Computational Chemistry, P.v.R. Schleyer (Hrsg.), Wiley & Sons, (1998).

[95] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, Mol. Phys. **80**, 1431 (1993).

[96] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **94**, 7221 (1991).

[97] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).

[98] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison, J. Chem. Phys. **96**, 6796 (1992).

[99] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **98**, 1358 (1993).

[100] K. A. Peterson, D. E. Woon, and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **100**, 7410 (1994).

[101] A. Wilson, T. van Mourik, and T. H. Dunning Jr., J. Mol. Struct. (Theochem) **388**, 339 (1997).

[102] W. A. de Jong, R. J. Harrison, and D. A. Dixon, J. Chem. Phys. **114**, 48 (2001).

[103] M. Casula, C. Filippi, and S. Sorella, Phys. Rev. Lett. **95**, 100201 (2005).

[104] R. M. Pitzer, `ATMSCF`: Atomic Electronic Structutre Code, Ohio State University, (1979).

[105] X. Cao, M. Dolg, J. Chem. Phys. **115**, 7348 (2001).

[106] A. Moritz, X. Cao, M. Dolg, Theor. Chem. Acc. **117**. 473 (2007).

[107] S. R. Langhoff, E. R. Davidson, Int J. Quantum Chem. **8**, 61 (1994).

[108] Ralchenko, Yu., Jou, F.-C., Kelleher, D. E., Kramida, A. E., Musgrove, A., Reader, J., Wiese, W. L., and Olsen, K. (2007). NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.3), [Online]. Available: http://physics.nist.gov/asd3 [2007, September 28]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

[109] M. Dolg, Theor. Chem. Acc. **114**. 297 (2005).

[110] D. E. Clemmer, J. L. Elkind, N. Aristov, P. B. Armentrout, J. Chem. Phys. **95**, 3387 (1991).

[111] J. M. Dyke, B. W. J. Gravenor, G. D. Josland, R. A. Lewis, A. Morris Mol. Phys. **53**, 465 (1984).

[112] A. J. Merer, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 407 (1989).

[113] K.P. Huber, G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure IV, Van Nostrand, New York, (1979).

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. F. M. Dolg betreut worden.

Teilpublikationen:

- M. Burkatzki, C. Filippi, M. Dolg, J. Chem. Phys. **126**, 234105 (2007).
- M. Burkatzki, C. Filippi, M. Dolg, in Vorbereitung, (2008).

Ich versichere, dass ich alle Angaben wahrheitsgemäß nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und ich verpflichte mich, jedmögliche, die den obigen Angaben betreffende Veränderung, dem Dekanat unverzüglich mitzuteilen.

_____ _____ _____

Datum Unterschrift

Lebenslauf

für Mark Thomas Burkatzki

geboren am 8.3.1978 in Köln

1984 bis 1988:	Besuch der Grundschule in Bergisch Gladbach.
1988 bis 1997:	Besuch des Gymnasiums in Herkenrath, beendet mit dem Abitur am 26.5.1997.
1997 bis 1998:	Zivildienst im ev. Krankenhaus Bergisch Gladbach.
1998 bis 2004:	Studium der Fächer Physik und Chemie für das Lehramt der Sekundarstufe I und II an der Universität zu Köln. Abschluss mit dem 1. Staatsexamen am 23.11.2004.
2005 bis 2008:	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Theoretische Chemie der Universität zu Köln bei Herrn Prof. Dr. F. M. Dolg.