

Kurzzusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Qualität von *5f-in-core*-Pseudopotentialen für die dreiwertigen Actinoide An^{3+} an Rechnungen von Modellkomplexen der Form $An^{3+}L^{n-}$ für drei ausgewählte Actinoide ($An^{3+} = Ac^{3+}, Cm^{3+}, Lr^{3+}$) untersucht. Zu diesem Zweck werden einfache Liganden, welche ausschließlich Atome aus den ersten drei Reihen des Periodensystems enthalten ($L^{n-} = F^{-}, Cl^{-}, OH^{-}, SH^{-}, CO, NH_2^{-}, H_2O, H_2S, NH_3$) verwendet.

Als rechnerische Methoden werden die Hartree-Fock-Näherung und der Coupled-Cluster-Ansatz mit Einfach-, Zweifach- und störungstheoretischen Dreifachanregungen genutzt. Die Rechnungen wurden mit Basissätzen von quadruple-zeta Qualität durchgeführt und mit Ergebnissen aus genaueren, skalar-relativistischen, energie-konsistenten *5f-in-valence-small-core*-Pseudopotentialrechnungen verglichen.

Die Einbeziehung von Rumpf-Polarisations-Potentialen bei *5f-in-core*-Pseudopotentialrechnungen und Korrekturen des Basissatzsuperpositionsfehlers mittels *counterpoise correction* führt zu einer sehr guten Übereinstimmung zwischen den *5f-in-valence*- und *5f-in-core*-Pseudopotentialergebnissen für Bindungslängen, -winkel und -energien.

Ergebnisse aus Rechnungen mit *5f-in-core*- und *5f-in-valence*-Pseudopotentialen mit jeweils fünf verschiedenen Dichtefunktionalen zeigen ebenfalls gute Übereinstimmungen mit den genaueren Coupled-Cluster-Ergebnissen. Innerhalb der *5f-in-valence*-Pseudopotentialrechnungen wurden zudem zwei Arten von Basissätzen verwendet: segmentiert-kontrahierte- und *atomic natural orbital*-Basissätze.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Dichtefunktionalrechnungen in Kombination mit *5f-in-core*-Pseudopotentialen für trivalente *f*-Elemente in verschiedene Komplexen von Eu^{3+} , Am^{3+} und Cm^{3+} mit Bis(2,4,4-trimethylpenthyl)dithiophosphonsäure (bekannt als Cyanex 301[®]). Der Schwerpunkt liegt in der Bestimmung der exakten Geometrie, Stöchiometrie und somit der Koordinationszahl der postulierten Komplexe ML_3 , HML_4 , $ML_3(H_2O)$ und $HML_4(H_2O)$. Des Weiteren wurden Gibbs-Enthalpien und Komplexbildungsenergien unter Berücksichtigung von Solvatationseffekten und Nullpunktschwingungskorrekturen bestimmt. Zusätzlich wurde innerhalb des Solvatationsmodells COSMO die *outlying-charge*-Korrektur berücksichtigt. Um den Fehler zu minimieren, der innerhalb des COSMO-Modells für Wasserstoffbrückenbindungen in wässriger Lösung auftritt, wurde ein Korrekturterm über verschiedene Reaktionen zur Bildung von Wasserclustern bestimmt. Es wird gezeigt, dass alle drei Kationen mit Cyanex 301[®] dieselben, bevorzugten Komplexe der Zusammensetzung ML_3 bilden.