

# Technische Weiterentwicklung und Anwendung quasirelativistischer Allelektronenmethoden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Patrik Pollak

1. Referent: PD Dr. F. Weigend
2. Referent: Prof. Dr. W. Klopper

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 2017



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische und technische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1. Nichtrelativistische Quantenmechanik . . . . .	4
2.1.1. Hartree-Fock-Methode . . . . .	4
2.1.2. Dichtefunktionaltheorie . . . . .	8
2.2. Relativistische Quantenmechanik . . . . .	11
2.2.1. Klein-Gordon-Gleichung . . . . .	12
2.2.2. Diracgleichung . . . . .	13
2.2.3. Entkopplungsmethoden für den Diracoperator . . . . .	14
2.2.4. Eigenschaften der Diracwellenfunktion . . . . .	18
2.3. Technische Realisierung . . . . .	21
2.3.1. Basissätze . . . . .	21
2.3.2. <i>Resolution-of-the-Identity</i> -Näherung für den Coulomboperator . . . . .	26
<b>3. Entwicklung fehlerkonsistenter Allelektronenbasissätze</b>	<b>28</b>
3.1. Motivation und Zielsetzung . . . . .	28
3.2. Modell eines endlichen Atomkerns . . . . .	30
3.3. Entwicklung und Test der Orbital- und Auxiliärbasissätze . . . . .	37
3.3.1. Technische Einstellungen und Hilfsmittel . . . . .	37
3.3.2. Werkzeuge zur Durchführung . . . . .	39
3.3.3. Allelektronenbasissätze für quasirelativistische Rechnungen . . . . .	41
3.3.4. Dokumentation der Genauigkeit . . . . .	49
<b>4. Binäre Blei-Bismut-Cluster: Eine systematische Studie</b>	<b>63</b>
4.1. Untersuchung binärer Cluster mit modifizierten genetischen Algorithmen . . . . .	63
4.2. Formulierung von Stabilitätskriterien für binäre Cluster . . . . .	66
4.3. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	68
4.4. Stabilitätsbetrachtung und Identifikation von Bauprinzipien . . . . .	74
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>79</b>

A. Molekültestsatz	81
B. Abdruckgenehmigungen	83
C. Abkürzungsverzeichnis	84
Literaturverzeichnis	86
Veröffentlichungen	94
Danksagung	95

# 1. Einleitung

In der Quantenchemie spielen insbesondere bei schweren Elementen und deren Verbindungen relativistische Effekte eine entscheidende Rolle<sup>[1]</sup>. Um solche Effekte exakt zu beschreiben, muss für das jeweilige System die Diracgleichung gelöst werden. Diese vierkomponentige Wellengleichung ist das relativistische Analogon zur (nichtrelativistischen einkomponentigen) Schrödingergleichung. Sie beschreibt nicht nur Elektronen, sondern auch Positronen<sup>[2,3]</sup>. Da für quantenchemische Untersuchungen aber nur elektronische Lösungen relevant sind und die positronischen Lösungen zusätzlich zu einem höheren Rechenaufwand führen, beschränkt man sich in der Quantenchemie meist auf den elektronischen Anteil. So ist es ratsam die Diracgleichung in zwei zweikomponentige Gleichungen (jeweils für Elektronen und Positronen)<sup>[4]</sup> zu entkoppeln, um zu einer "quasirelativistischen" zweikomponentigen Beschreibung zu gelangen. Die nichtrelativistische einkomponentige Schrödingergleichung ergibt sich dann unter Vernachlässigung der Kopplung von Bahndrehimpuls und Spin der Elektronen sowie der Annahme eines unendlich großen Wertes für die Lichtgeschwindigkeit.

In der quantenchemischen Praxis hat sich in den letzten Jahrzehnten der umgekehrte Weg etabliert: Die kernnahen Orbitale werden durch effektive Kernpotentiale beschrieben (ECPs<sup>[5]</sup>), die die Auswirkungen relativistischer Effekte berücksichtigen. Die aus dieser Modellierung resultierenden Beiträge werden dem Einelektronenteil des Hamiltonoperators hinzuaddiert. Für die äußeren Elektronen wird die Schrödingergleichung wie im nichtrelativistischen Fall gelöst, zumeist unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Auf diese Weise wird der Einfluss der Relativistik auf die für die Chemie relevanten Teile der elektronischen Struktur, die Valenzelektronen, erfasst. Diese Technik ist kaum aufwändiger als die nichtrelativistische Beschreibung und für große Teile der Chemie völlig ausreichend. Auch Effekte der Spin-Bahn-Wechselwirkung lassen sich durch entsprechende ECPs modellieren. Die resultierende Wellengleichung ist dann zweikomponentig und zu ihrer selbstkonsistenten Lösung müssen die Verfahren entsprechend erweitert werden. Eine solche selbstkonsistente zweikomponentige Prozedur wurde beispielsweise im Programmpaket TURBOMOLE<sup>[6-8]</sup> vor einigen Jahren implementiert. Diese Technik zur Beschreibung relativistischer Effekte hat jedoch folgende Nachteile: Relativistische Effekte werden nur an denjenigen Atomen berücksichtigt, deren innere Schalen mit effektiven Potentialen beschrieben werden. Dies sind i.A. nur schwere Elemente ab der fünften Periode (Rubidium und folgende). Dies bedeutet eine Inkonsistenz

in der Erfassung der Relativistik für Systeme, die sowohl aus schweren als auch aus leichten Elementen bestehen. Zudem setzt diese Technik die Existenz sorgfältig und in konsistenter Weise optimierter Kernpotentiale zumindest für alle schweren Elemente voraus. Schließlich sind die inneren elektronischen Schalen einschließlich ihrer Energie nicht zugänglich, wenn sie durch effektive Potentiale ersetzt werden.

Eine Alternative stellt die tatsächliche Entkopplung der vierkomponentigen Diracgleichung dar. Eine vergleichsweise kostengünstige Lösung ist die für den Eielektronenteil exakte Entkopplungstechnik “X2C” (*Exact-Two-Component-Decoupling*) von Jensen<sup>[9]</sup>, Kutzelnigg und Liu<sup>[10–14]</sup>. Auf diese Weise wird eine von - eventuell fehlerbehafteten - Modellierungen unabhängige und konsistente Beschreibung erhalten, die Dank der Erfassung aller Elektronen auf quasirelativistischem Niveau Zugang zur vollständigen elektronischen Struktur unter voller Berücksichtigung der relativistischen Effekte und der Spin-Bahn-Wechselwirkung liefert. Dies ist z.B. für die Spektroskopie von Übergängen aus kernnahen Orbitalen (*core-level spectroscopy*) nötig.

Bei der technischen Realisierung ist den meisten quantenchemischen Methoden die Tatsache gemein, dass Orbitale in eine atomzentrierte Basis entwickelt werden. Da der Basissatz nicht unendlich groß gewählt werden kann, wird neben dem Fehler der Methode ein Fehler für den verwendeten Basissatz erhalten. Für die Entwicklung solcher Basissätze ist in der Praxis also ein Kompromiss aus Genauigkeit und Rechenzeit entscheidend<sup>[4,15]</sup>. In den letzten Jahren wurde in Karlsruhe ein System sogenannter fehlerkonsistenter, segmentiert kontrahierter Basissätze verschiedener Qualitäts- und Größenstufen entwickelt. Sie haben zum Ziel, bei Verbindungen von Elementen des gesamten Periodensystems möglichst ähnliche Fehler aufzuweisen und so für die Praxis eine hohe Verlässlichkeit zu erzielen. Sie existieren als Allelektronenbasissätze für nichtrelativistische Rechnungen bis Kr<sup>[16]</sup>. Für die darauf folgenden Elemente sind sie für die Nutzung mit ECPs optimiert. Die Basissätze dieses Systems wurden aus historischen Gründen “def2-Basissätze” genannt<sup>[16]</sup>. Für die Elemente ab Rb wurden diese Basissätze später für neuere ECPs nachoptimiert und kleinere Fehler ausgebessert. Die resultierenden Basissätze heißen dhf-Basissätze<sup>[17]</sup>.

Erstes Ziel dieser Arbeit war die Bereitstellung eines Systems von Allelektronenbasissätzen für quasirelativistische Rechnungen von gleicher Verlässlichkeit wie die Systeme der def2- bzw. dhf-Basissätze für die Chemie und eben solcher Verlässlichkeit für die inneren Orbitale, sowohl für ein- als auch für zweikomponentige Methoden. Zusätzlich zur Entwicklung dieser Allelektronenbasissätze sollten außerdem passende Auxiliarbasissätze für die genäherte Coulombwechselwirkung<sup>[18–20]</sup> entwickelt werden.

Nach ausführlicher Überprüfung der Qualität wurde die Praxistauglichkeit der Basissätze im Rahmen einer Anwendung auf binäre Cluster schwerer Elemente überprüft<sup>[21]</sup>. Ziel dieser Anwendung war die Identifizierung von Bauprinzipien von neutralen und kationischen Blei-

Bismut-Clustern  $\text{Pb}_{N-n}\text{Bi}_n$  und  $(\text{Pb}_{N-n}\text{Bi}_n)^+$  durch systematische Suche günstiger Isomere für  $N = 3 - 13$  und  $n = 0 - N$ . Das umfangreiche Datenmaterial wurde zunächst unter Verwendung von ECPs generiert und dann mit der X2C-Methode und den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Basissätzen überprüft.

## 2. Theoretische und technische Grundlagen

In der vorliegenden Arbeit wurden ein- und zweikomponentige Hartree-Fock- (HF) sowie Dichtefunktionaltheorie-Methoden (DFT) verwendet. Außerdem wurde mittels eines exakten Entkopplungsschemas für den relativistischen Fockoperator relativistische Effekte berechnet. Im Folgenden werden deshalb die Grundlagen von HF, DFT und der relativistischen Quantenmechanik sowie deren technische Realisierung dargelegt.

### 2.1. Nichtrelativistische Quantenmechanik

Die folgende Beschreibung der Methoden stellt eine kurze Zusammenfassung gängiger Lehrbücher dar<sup>[22-25]</sup>.

#### 2.1.1. Hartree-Fock-Methode (HF)

Elektronen können aufgrund ihrer geringen Masse nicht mehr durch die klassische Mechanik beschrieben werden. Dies gelingt nur mit Hilfe der Quantenmechanik, bei der für Moleküle die zeitunabhängige Schrödingergleichung näherungsweise gelöst wird.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  lässt sich in Terme der kinetischen Energie für Kerne und Elektronen ( $T_n$  und  $T_e$ ) sowie in Terme für die Kern-Elektron-, Elektron-Elektron- und Kern-Kern-Wechselwirkung ( $V_{ne}$ ,  $V_{ee}$  und  $V_{nn}$ ) aufteilen.

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.2)$$

Da sich die Elektronen durch ihre deutliche geringere Masse viel schneller als die Kerne bewegen, werden die Kerne als festgehalten angenommen (Born-Oppenheimer-Näherung<sup>[26]</sup>).



Es verbleibt nur der elektronische Hamiltonoperator  $\hat{H}_e$ .

$$\hat{H}_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} = - \sum_{I=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_I^2 - \sum_{A=1}^{N_n} \sum_{I=1}^{N_e} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_I|} + \sum_{I=1}^{N_e} \sum_{J>I}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_I - \vec{r}_J|} + V_{nn} \quad (2.3)$$

Die Kern-Elektron-Wechselwirkung  $V_{ne}$  beinhaltet zwar weiterhin sowohl Kern- als auch Elektronenkoordinaten, allerdings gehen die Kernkoordinaten nur noch als Parameter und nicht mehr als Variablen in die Gleichung ein. Die Kern-Kern-Wechselwirkung  $V_{nn}$  ist dadurch eine Konstante. Um Mehrelektronensysteme effizienter beschreiben zu können, wird ein Modell eingeführt, bei dem die Bewegung eines Elektrons als unabhängig von der der anderen Elektronen angenommen wird. Auf diese Weise kann die Elektron-Elektron-Wechselwirkung genähert werden. Die Näherung, die die Bewegung eines Elektrons im gemittelten Feld der übrigen Elektronen annimmt, nennt sich Hartree-Fock-Näherung<sup>[27–29]</sup>. Sie führt zu einem Fehler in der Absolutenergie in der Größenordnung von  $\approx 1\%$ , aber zu größeren Fehlern bei Moleküleigenschaften. So erhält man z.B. für die Atomisierungsenergie des  $N_2$ -Moleküls im Rahmen dieser Näherung nur etwa die Hälfte des experimentell bestimmten Wertes<sup>[24]</sup>. Die Differenz zwischen der HF-Energie  $E_{HF}$  und dem exakten Ergebnis  $E_0$  wird als Korrelationsenergie  $E_c$  bezeichnet<sup>[22]</sup>.

Zur Herleitung des HF-Verfahrens wird das Variationsprinzip verwendet. Dieses besagt, dass der Energieerwartungswert einer beliebigen Wellenfunktion  $\psi$  (geteilt durch deren Norm) immer größer oder gleich dem exakten Ergebnis  $E_0$  ist.

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.4)$$

Durch die Minimierung des Energieerwartungswertes wird die bestmögliche Lösung im Rahmen des vorgegebenen Ansatzes für Gleichung (2.4) gefunden. Um Elektronen (Fermionen) beschreiben zu können wird für die Wellenfunktion eine Slaterdeterminante als Ansatz verwendet. Sie erfüllt die Forderung nach einer antisymmetrischen Wellenfunktion bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen und damit das Pauli-Prinzip, bei dem es keine zwei Elektronen geben kann, die in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \phi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}; \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.5)$$

Wird sie als Ansatz für die Wellenfunktion in Gleichung (2.4) eingesetzt und der elektronische

Hamiltonoperator aus Gleichung (2.3) mit folgenden Definitionen

$$\langle ij || ij \rangle = \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \quad (2.6)$$

$$\langle ij | kl \rangle = \int \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_k(\vec{r}_1) \phi_l(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (2.7)$$

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \hat{h} \phi_i(\vec{r}_1) d^3 r_1 \quad (2.8)$$

verwendet, so wird der Energieerwartungswert für das HF-Verfahren erhalten.

$$E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | \hat{H}_e | \Phi_{SD} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \langle ij || ij \rangle + V_{nn} \quad (2.9)$$

Bei dem ersten Term handelt es sich um den jeweiligen Einteilchen-Hamiltonoperator  $\hat{h}$ , der die Bewegung eines Elektrons im Feld aller Kerne beschreibt. Der zweite Term beschreibt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Durch die Minimierung dieses Energieerwartungswertes werden die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen mit dem Fockoperator  $\hat{F} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K}$  erhalten.

$$\hat{F} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.10)$$

Hierbei sind  $\varepsilon_i$  die Energieeigenwerte der Orbitale,  $\hat{J}$  und  $\hat{K}$  der Coulomb- bzw. Austauschoperator<sup>[23]</sup>.

$$\hat{J}_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) = \left( \int \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_j(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right) \phi_i(\vec{r}_1) \quad (2.11)$$

$$\hat{K}_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) = \left( \int \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_i(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right) \phi_j(\vec{r}_1) \quad (2.12)$$

Um diese Gleichungen effizient lösen zu können, werden die Orbitale nach vorgegebenen Basisfunktionen entwickelt. Dies stellt eine Näherung dar, ermöglicht aber eine Umformulierung der Methode, bei der nur noch Integrale über Basisfunktionen berechnet und Matrixoperationen durchgeführt werden müssen<sup>[15]</sup>. Die Orbitale  $\phi_p$  werden dabei als Linearkombination von Basisfunktionen (Atomorbitalen, AOs)  $\chi_\mu$  ausgedrückt (MO-LCAO-Ansatz). Der Index  $p$  bezeichnet ein beliebiges Molekülorbital (MO).

$$\phi_p = \sum_{\mu}^{M_{basis}} C_{\mu p} \chi_{\mu} \quad (2.13)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.13) in (2.10) und Projektion auf  $\chi_\mu$  werden mit dem MO-LCAO-Ansatz die Roothaan-Hall-Gleichungen<sup>[30,31]</sup> mit dem Matrixelement des Fockoperators  $\mathbf{F} = F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{F} | \chi_\nu \rangle$ , den Koeffizientenmatrizen  $\mathbf{C} = C_{\mu p}$  und der Überlappungsmatrix

$\mathbf{S} = S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$  erhalten<sup>[22]</sup>.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (2.14)$$

Eingesetzt in die Gleichung für den Energieerwartungswert (2.9) ergibt sich Folgendes.

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\mu,\nu}^{M_{basis}} C_{\mu i} C_{\nu i} \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_e} \sum_{\mu,\nu,\kappa,\lambda}^{M_{basis}} C_{\mu i} C_{\nu j} C_{\kappa i} C_{\lambda j} \langle \chi_\mu \chi_\nu || \chi_\kappa \chi_\lambda \rangle + V_{nn} \quad (2.15)$$

Besetzte MOs werden mit  $i$  und  $j$  bezeichnet. Mit Hilfe der Roothaan-Hall-Gleichungen lassen sich die Eigenwerte der Fockmatrix bestimmen. Diese wird zuerst diagonalisiert, um die Koeffizienten der MOs zu erhalten. Da allerdings die Fockmatrix von der Koeffizientenmatrix  $C_{\mu i}$  abhängt, muss zu Beginn ein Satz an Startorbitalen (z.B. durch die Extended-Hückel-Theorie<sup>[32]</sup>) generiert werden, durch den dann die Fockmatrix aufgestellt werden kann. Diese wird daraufhin diagonalisiert, um so neue Koeffizienten zu erhalten, mit denen eine neue Fockmatrix aufgestellt werden kann. Diese Prozedur wird bis zur Selbstkonsistenz durchgeführt, d.h. so lange bis sich die Koeffizienten zwischen zwei Schritten nicht um mehr als einen vorher festgelegten Wert unterscheiden. Die so erhaltene Lösung wird analog zur durchgeführten Prozedur als *Self-Consistent-Field*-Lösung (SCF) bezeichnet<sup>[22,23]</sup> und die HF-Energie durch Einsetzen von Gleichung (2.13) in Gleichung (2.9) als Gleichung (2.15) erhalten.

**Unrestricted Hartree-Fock (UHF)** Offenschalige Moleküle haben im Allgemeinen räumlich unterschiedliche Lösungen für Elektronen verschiedener Spins. Dafür müssen die Einelektronenwellenfunktionen nach  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Spin aufgeteilt werden. Es werden dann zwei Sätze von Gleichungen erhalten.

$$\hat{F}^\alpha \phi_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha \phi_i^\alpha \quad (2.16)$$

$$\hat{F}^\beta \phi_i^\beta = \varepsilon_i^\beta \phi_i^\beta \quad (2.17)$$

Aus diesem Ansatz werden schließlich die Pople-Nesbet-Gleichungen (analog zu den Roothaan-Hall-Gleichungen 2.14) erhalten<sup>[23]</sup>.

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \varepsilon^\alpha \quad (2.18)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \varepsilon^\beta \quad (2.19)$$

Nachteil dieser Methode ist, dass die Wellenfunktionen nicht mehr Eigenfunktionen des  $\hat{S}^2$ -Operators sind. Das hat zur Folge, dass ein Singulett-Zustand Beiträge angeregter Zustände (Triplet, Quintett usw.) enthalten kann. Für den Dublett-Zustand sind analog dazu Beiträge von Quartett, Sextett usw. möglich. Die resultierende sogenannte Spinkontamination lässt sich durch die Abweichung des Erwartungswerts von  $\hat{S}^2$  vom tatsächlichen Wert,

$S(S + 1)$ , quantifizieren<sup>[22]</sup>.

**Restricted Hartree-Fock (RHF)** Bei der RHF-Methode gibt es unabhängig vom Spin nur einen Satz an Orbitalen. Bei abgeschlossenschaligen Systemen führen RHF und UHF zum gleichen Ergebnis. Offenschalige Systeme lassen sich mit einer modifizierten Form des RHF-Formalismus behandeln, dem *Restricted Open-Shell* Hartree-Fock-Formalismus (ROHF). Wie bei RHF existiert nur ein Satz von Koeffizienten. Beiträge teilbesetzter Schalen werden mit Gewichtungsfaktoren zur Fockmatrix addiert. Diese Gewichtungsfaktoren werden als Root-haan-Parameter bezeichnet. Es handelt sich dabei um numerische Konstanten, die abhängig von der jeweiligen Elektronenkonfiguration sind<sup>[33]</sup>.

In Abbildung 2.1 sind die Unterschiede von RHF, ROHF und UHF schematisch dargestellt. Die Energie ist für eine ROHF-Rechnung immer größer als für eine UHF-Rechnung. Allerdings sind die bei dieser Methode verwendeten Wellenfunktionen Eigenfunktionen des  $\hat{S}^2$ -Operators<sup>[23]</sup>.

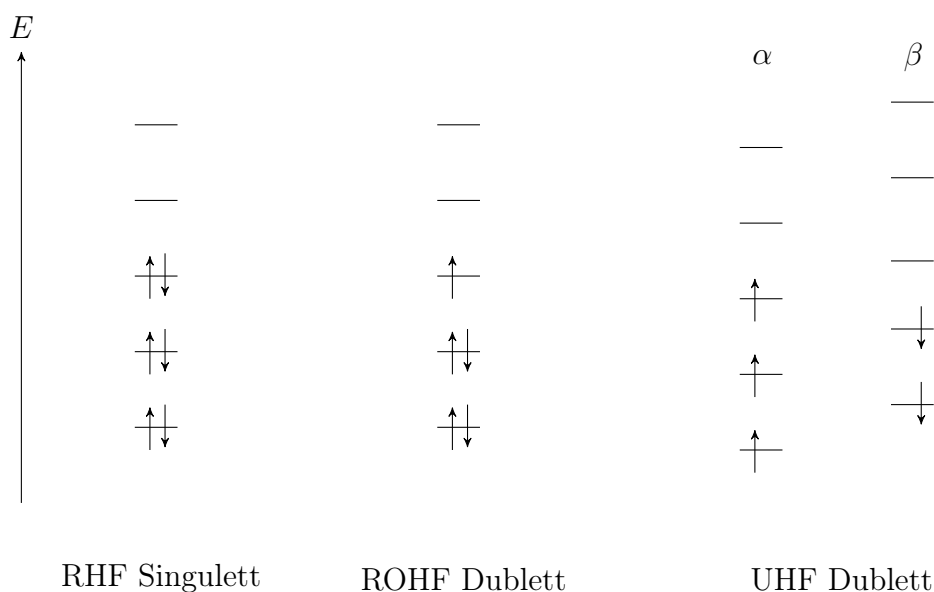


Abbildung 2.1.: Darstellung eines Singulett-Zustands für RHF und eines Dublett-Zustands für ROHF bzw. UHF<sup>[22]</sup>.

### 2.1.2. Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Im Gegensatz zum HF-Verfahren, das die Wellenfunktion  $\psi$  benötigt, um Energien zu berechnen und Moleküleigenschaften zu bestimmen, verwendet die DFT die Elektronendichte  $\rho$ . Der große Vorteil hierbei ist, dass die Energie nicht mehr wie bei HF von drei Raum- und einer Spinkoordinate pro Elektron abhängt, sondern nur von der Elektronendichte, also einer einzigen Funktion von drei Raumkoordinaten sowie bei offenschaligen Systemen von

der Differenzdichte von Elektronen mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin<sup>[22,25]</sup>. Die Elektronendichte  $\rho$  eines Systems aus  $N$  Elektronen ist wie folgt definiert.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\phi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N)|^2 ds_1 \dots ds_N d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (2.20)$$

Sie ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Volumenelement  $d^3r$  anzutreffen. Wird nun die Elektronendichte über den gesamten Raum integriert, so wird die Anzahl der Elektronen des gesamten Systems erhalten.

$$N = \int \rho(\vec{r}) d^3r \quad (2.21)$$

Als Legitimation für die Verwendung der Dichte an Stelle der Wellenfunktion gelten die sogenannten Hohenberg-Kohn-Theoreme<sup>[34]</sup>. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass das externe Potential  $V_{ne}$  durch die Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  bestimmt wird. Die Energie kann als Funktional von  $\rho$  geschrieben und analog zu HF in drei Teile aufgeteilt werden (ein Funktional  $F$  ordnet einer Funktion  $f$  den Wert  $F[f]$  zu).

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.22)$$

Hierbei ist  $V_{ne}[\rho]$  die Kern-Elektron-Wechselwirkung,  $T[\rho]$  die kinetische Energie und  $V_{ee}[\rho]$  die Elektron-Elektron-Wechselwirkung.  $V_{ee}[\rho]$  kann ebenfalls wie bei HF in einen Coulomb- ( $J[\rho]$ ) und in einen Austausch-Anteil ( $E_x[\rho]$ ) aufgeteilt werden. Die Abstoßung der Kerne ( $V_{nn}$ ) ist durch die Born-Oppenheimer-Näherung<sup>[26]</sup> nur noch eine Konstante und wurde deshalb ausgespart. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem sagt aus, dass das Energiefunktional  $E[\rho]$  bei Veränderung der Elektronendichte mit einer Testelektronendichte  $\bar{\rho}(\vec{r})$  sein Minimum bei der Grundzustandselektronendichte  $\rho_0(\vec{r})$  annimmt.

$$E[\rho_0] \leq E[\bar{\rho}] \quad (2.23)$$

Für die Praxis entscheidend ist aber, dass dieser Zusammenhang für die Chemie recht gut modelliert werden kann, da er zumindest für das freie Elektronengas exakt hergeleitet wurde. Im Thomas-Fermi-Dirac-Modell (TFD) ist das Energiefunktional durch die folgende Gleichung gegeben.

$$E_{TFD}[\rho] = T_{TFD}[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_x[\rho] \quad (2.24)$$

Für die kinetische Energie  $T_{TFD}[\rho]$  und den Austausch-Anteil  $E_x[\rho]$  werden dabei

$$T_{TFD}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d^3r \quad (2.25)$$

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (2.26)$$

erhalten<sup>[25,35,36]</sup>. Zwar ist die Beschreibung als freies Elektronengas zutreffend für die Valenzelektronen einiger metallischer Festkörper, jedoch nicht korrekt für Atome und Moleküle. Letztere ergeben sich dabei als nicht gebunden, deshalb ist die Methode in dieser Form für die Chemie zunächst unbrauchbar. Problem hierbei ist hauptsächlich die kinetische Energie  $T[\rho]$ , für die die Beschreibung nach Gleichung (2.25) bei stark variierenden Dichten nicht mehr richtig ist. Eine breite Anwendung dieses Modells ist somit ausgeschlossen.

**Kohn-Sham-Formalismus** Die größte Schwäche der frühen, orbitalfreien Modelle lag in der mangelhaften Beschreibung der kinetischen Energie bei Molekülen. Um dies zu beheben, führten Kohn und Sham Orbitale in die DFT ein<sup>[37]</sup>. Dadurch verkompliziert sich das Problem von drei auf  $3N$  Variablen und wird somit dem HF-Verfahren sehr ähnlich. Der Gedanke hinter dem Kohn-Sham-Formalismus steckt darin, das Funktional der kinetischen Energie zweizuteilen. Der größte Teil wird über Orbitale exakt berechnet, der andere ist ein kleiner Korrekturterm. Die  $N$  Elektronen eines realen, wechselwirkenden Systems der Dichte  $\rho(\vec{r})$  werden durch  $N$  Elektronen in  $N$  Orbitalen  $\phi_i$  eines fiktiven, nicht-wechselwirkenden Systems gleicher Dichte  $\rho(\vec{r})$  ersetzt<sup>[22]</sup>.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.27)$$

Für dieses System lässt sich die kinetische Energie  $T_S$  wie bei HF als

$$T_S = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (2.28)$$

berechnen. Somit wird im Kohn-Sham-Formalismus die kinetische Energie unter Verwendung eines Referenzsystems nicht-wechselwirkender Elektronen berechnet. Der Unterschied zwischen dieser und der exakten kinetischen Energie ist klein und wird innerhalb des Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}$  aufgefangen. Daraus ergibt sich für die Energie der DFT<sup>[22,36]</sup>.

$$E_{DFT} = T_S + V_{ne} + J + E_{xc} \quad (2.29)$$

Das Austausch-Korrelations-Funktional enthält neben dem Energiebeitrag  $E_x$  (Gleichung 2.26) auch die Korrelationsenergie als Funktional der Dichte, deren funktionaler Zusammenhang z.B. von Vosko, Wilk und Nusair<sup>[38]</sup> modelliert wurde, sowie (implizit) die eben erwähnte Korrektur zur kinetischen Energie.

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.30)$$

Aus dem exakten Austausch-Korrelations-Funktional ließe sich die exakte Grundzustandsenergie eines wechselwirkenden Systems berechnen. Dieses Funktional ist aber nicht bekannt. Es existieren jedoch zahlreiche Modelle hierfür. In der Chemie haben sich Modelle bewährt, bei denen Austausch- und Korrelationsenergie als Funktionale der Elektronendichte und zusätzlich deren erster Ableitung modelliert werden (*Generalized-Gradient-Approximation*, GGA).

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = C \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) F(x) d^3r \quad (2.31)$$

$$x = \frac{|\vec{\nabla}\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (2.32)$$

Im Rahmen dieses Ansatzes wurden eine Vielzahl von Austausch- und Korrelations-Funktionalen aufgestellt. Ein in der Chemie weit verbreitetes Funktional ist das BLYP-Funktional: Es kombiniert das Austausch-Funktional von Becke<sup>[39]</sup> mit dem Korrelations-Funktional von Lee, Yang und Parr<sup>[40]</sup>. Die Parameter dieser Funktionale wurden durch Anpassung an empirische Daten von Edelgasatomen bestimmt.

Für die quantenchemischen Rechnungen an Atomen und Verbindungen in dieser Arbeit (siehe Abschnitt 3.3) wurde das BP86-<sup>[39,41]</sup> und für die Rechnungen an homo- und heteroatomaren Blei-Bismut-Clustern (siehe Kapitel 4) zusätzlich das TPSS-Funktional<sup>[42]</sup> verwendet. Letzteres beinhaltet zusätzlich die zweite Ableitung der Elektronendichte.

## 2.2. Relativistische Quantenmechanik

Der Hauptgedanke der Relativitätstheorie ist die konstante Lichtgeschwindigkeit  $c$  in allen Inertialsystemen. Eine Konsequenz hiervon ist, dass die Masse  $m$  eines Teilchens zunimmt, je schneller es sich bewegt. Im Grenzfall der Lichtgeschwindigkeit wird die Masse unendlich groß.

$$m = m_0 \left( \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right)^{-1} \quad (2.33)$$

Hierbei ist  $m_0$  die Ruhemasse und  $v$  die Geschwindigkeit des Teilchens. Bei Atomen führt dies zur räumlichen Kontraktion der s- und p-Orbitale, wie man sich folgendermaßen plausibel machen kann: Die Energie eines 1s-Elektrons in einem System, das aus einem Kern und einem Elektron besteht, ist  $-\frac{Z^2}{2}$ . In der klassischen Mechanik sind die potentielle und die kinetische Energie über das Virial-Theorem verknüpft.

$$E = -T = \frac{1}{2}V \quad (2.34)$$

Wird in atomaren Einheiten ( $m_e = 1$ ) gerechnet und für die kinetische Energie  $\frac{1}{2}m_e v^2$  eingesetzt, so folgt, dass die klassische Geschwindigkeit eines 1s-Elektrons  $\frac{\sqrt{2}}{2}Z$  ist und die relativistische Masse entsprechend mit  $Z$  zunimmt<sup>[2]</sup>. Dies hat zur Folge, dass das 1s-Orbital um den gleichen Faktor in seiner radialen Ausdehnung abnimmt, mit dem die Masse zunimmt, da beide Größen durch den Bohrschen Radius  $a_0$  miteinander verknüpft sind.

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e q_e^2} \quad (2.35)$$

Hierbei ist  $q_e$  die Ladung des Elektrons. Aufgrund der Orthogonalität der Orbitale werden die höheren s-Orbitale ebenfalls kompakter. Dies gilt im geringeren Maße auch für die p-Orbitale. Durch diese erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Atomkern, schirmen die s- und p-Orbitale die Kernladung zusätzlich ab. Dies hat eine Größenzunahme der d- und f-Orbitale zur Folge<sup>[22]</sup>.

Die Schrödingergleichung ist aufgrund ihrer unterschiedlichen Ordnung in zeitlichen und räumlichen Ableitungen nicht Lorentz-kovariant. Beim Übergang zwischen zwei Inertialsystemen ändert sie folglich ihre Struktur<sup>[2]</sup>. Deshalb muss eine andere Wellengleichung als Ausgangspunkt für eine relativistische Theorie dienen.

### 2.2.1. Klein-Gordon-Gleichung

Beim ersten Versuch einer Formulierung der relativistischen Quantenmechanik wurde die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi(\vec{r}, t) \quad (2.36)$$

mittels des Korrespondenzprinzips verändert. Hierzu wurde der Ausdruck des Hamiltonoperators durch den der Energie-Impuls-Beziehung

$$E = \sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2} \quad (2.37)$$

ausgetauscht. Die sich daraus ergebende Wellengleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) = \sqrt{m_e^2 c^4 - \hbar^2 c^2 \nabla^2}\psi(\vec{r}, t) \quad (2.38)$$

führt aufgrund der Wurzel der räumlichen Ableitung bei der Entwicklung zu unendlich hohen Ableitungen. Deshalb wird von der quadrierten Form der Energie-Impuls-Beziehung (Gleichung 2.37) ausgegangen und so die Klein-Gordon-Gleichung erhalten<sup>[3]</sup>.

$$-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2}\psi(\vec{r}, t) = (m_e^2 c^4 - \hbar^2 c^2 \nabla^2)\psi(\vec{r}, t) \quad (2.39)$$



Bei der Aufstellung der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (2.40)$$

für die Klein-Gordon-Gleichung wird folgender Ausdruck für die Dichte  $\rho$  erhalten.

$$\rho = \frac{i\hbar}{2m_e c^2} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) \quad (2.41)$$

Da die Klein-Gordon-Gleichung eine Differentialgleichung zweiter Ordnung in  $t$  ist, können die Anfangswerte von  $\psi$  und  $\frac{\partial \psi}{\partial t}$  unabhängig vorgegeben werden. Deshalb ist  $\rho$  nicht positiv definit. Dies führt dazu, dass  $\rho$  nicht die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsdichte haben kann. Des Weiteren kann mit der Klein-Gordon-Gleichung der Spin nicht beschrieben werden<sup>[2]</sup>.

### 2.2.2. Diracgleichung

Mithilfe der Ergebnisse der Klein-Gordon-Gleichung wurde versucht eine Wellengleichung zu formulieren, die eine positiv definite Dichte ermöglicht. Daher wurde von einer Differentialgleichung erster Ordnung in  $t$  ausgegangen. Damit die Wellengleichung Lorentz-kovariant ist, müssen auch die räumlichen Ableitungen von erster Ordnung sein. Ausgehend von diesen Überlegungen wurde die eindimensionale Diracgleichung erhalten<sup>[3]</sup>.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left( \frac{\hbar c}{i} \boldsymbol{\alpha} \vec{\nabla} + \boldsymbol{\beta} m_e c^2 \right) \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.42)$$

In dieser Gleichung ist der Hamiltonoperator linear im Impulsoperator und in der Ruhemasse. Die Koeffizienten ( $\boldsymbol{\alpha}$  und  $\boldsymbol{\beta}$ ) müssen hermitesche Matrizen sein, damit auch der Hamiltonoperator hermitesch ist und eine positiv definite Wahrscheinlichkeitsdichte existiert. Aus dem Vergleich der quadrierten Dirac- mit der Klein-Gordon-Gleichung (Gleichung 2.39) lassen sich die Eigenschaften der Koeffizienten  $\boldsymbol{\alpha}$  und  $\boldsymbol{\beta}$  bestimmen<sup>[2,3]</sup>.

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(\vec{r}, t) &= -\hbar^2 c^2 \sum_{i,j=1}^3 \frac{1}{2} (\boldsymbol{\alpha}^i \boldsymbol{\alpha}^j + \boldsymbol{\alpha}^j \boldsymbol{\alpha}^i) \frac{\partial}{\partial i} \frac{\partial}{\partial j} \psi(\vec{r}, t) \\ &\quad + \frac{\hbar m_e c^3}{i} \sum_{i=1}^3 (\boldsymbol{\alpha}^i \boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\beta} \boldsymbol{\alpha}^i) \frac{\partial}{\partial i} \psi(\vec{r}, t) + \boldsymbol{\beta}^2 m_e^2 c^4 \psi(\vec{r}, t) \\ &= (m_e^2 c^4 - \hbar^2 c^2 \nabla^2) \psi(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (2.43)$$

Dieser Vergleich führt zu folgenden drei Bedingungen (der Index “4” deutet an, dass es sich um 4x4-Matrizen handelt).

$$\boldsymbol{\alpha}^i \boldsymbol{\alpha}^j + \boldsymbol{\alpha}^j \boldsymbol{\alpha}^i = 2\delta_{ij} \mathbf{1}_4 \quad (2.44)$$

$$\boldsymbol{\alpha}^i \boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\beta} \boldsymbol{\alpha}^i = \mathbf{0}_4 \quad (2.45)$$

$$(\boldsymbol{\alpha}^i)^2 = \boldsymbol{\beta}^2 = \mathbf{1}_4 \quad (2.46)$$

Die Matrizen  $\boldsymbol{\alpha}^i$  und  $\boldsymbol{\beta}$  sind dabei wie folgt definiert.

$$\boldsymbol{\alpha}^i = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_2 & \boldsymbol{\sigma}^i \\ \boldsymbol{\sigma}^i & \mathbf{0}_2 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_2 & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & -\mathbf{1}_2 \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

Die Matrizen  $\boldsymbol{\sigma}^i$  sind die Paulimatrizen, die Matrix  $\boldsymbol{\alpha}^i$  ist somit eine 4x4-Matrix. Demnach ist die Diracgleichung eine vierkomponentige Wellengleichung<sup>[2,3]</sup>.

### 2.2.3. Entkopplungsmethoden für den Diracoperator

Die vierkomponentige Diracgleichung beschreibt sowohl Zustände positiver als auch negativer Energie. Im Rahmen der Quantenelektrodynamik (QED) werden die Zustände negativer Energie als positronische Zustände interpretiert<sup>[43]</sup>. In vielerlei Hinsicht ist es für quantenchemische Untersuchungen wünschenswert, diese Zustände von den elektronischen zu trennen. Zum einen führen Rechenmethoden, die auf der Diracgleichung basieren, zu einer erheblichen Steigerung der Rechenzeit. Zum anderen treten durch die Anwesenheit der positronischen Zustände Probleme (u.a.<sup>[44]</sup>) auf. Des Weiteren ist aus chemischer Sicht weder die Erzeugung von Elektron-Positron-Paaren noch deren Annihilation von Interesse, da solche Paarungsprozesse sowie die Anregung positronischer Freiheitsgrade weit über der Energieskala der Valenzschale liegen. So ist es also nicht verwunderlich, dass über die Jahre eine Vielzahl an Entkopplungsmethoden des Diracoperators entwickelt wurden, mithilfe derer die positronischen von den elektronischen Zustände getrennt und zusätzlich alle QED-Korrekturterme vernachlässigt werden können<sup>[45]</sup>.

Im Folgenden werden Matrizen in der Basis spinfreier Basisfunktionen mit  $M$ , Matrizen im zweikomponentigen (2c) Spinorraum mit  $\mathbf{M}$  und Matrixdarstellungen vierkomponentiger (4c) Operatoren mit  $\mathbb{M}$  gekennzeichnet. Der Einteilchen-Diracoperator  $\mathbb{D}$  für punktförmige Atomkerne mit der Ladung  $Z$  im Coulombpotential  $V_{ne}(r)$  ist durch

$$\mathbb{D}|\Psi\rangle = E_D \mathbb{S}|\Psi\rangle, \quad \mathbb{D} = \begin{pmatrix} V_{ne} & c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} & V_{ne} - 2c^2\mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

$$\mathbb{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{V}_{ne} = \begin{pmatrix} V_{ne}(r) & 0 \\ 0 & V_{ne}(r) \end{pmatrix}, \quad V_{ne}(r) = -\frac{Z}{r} \quad (2.49)$$

gegeben. Bei  $\mathbb{S}$  handelt es sich um die vierkomponentige Überlappungsmatrix. Durch das Verschieben um den Faktor  $-2c^2$  wird die selbe Nullpunktenergie wie für Methoden erhalten, die auf der Schrödingergleichung basieren. Grundsätzlich sind für die Entkopplung von  $\mathbb{D}$  zwei Herangehensweisen möglich. Bei der ersten Möglichkeit werden die positronischen Zustände durch einen Projektionsoperator  $\hat{P}^{(+)}$  entfernt.

$$\hat{P}^{(+)} = \sum_i \left| \varphi_i^{(+)} \right\rangle \left\langle \varphi_i^{(+)} \right| \quad (2.50)$$

In der Praxis ist diese allerdings nicht zu gebrauchen, da der Projektionsoperator ebenfalls von den positronischen Zuständen abhängt. Die zweite Möglichkeit besteht darin, den Diracoperator durch eine unitäre Transformation auf eine blockdiagonale Form zu bringen<sup>[43]</sup>. Eines der ersten Verfahren hierzu wurde von Foldy und Wouthuysen<sup>[46]</sup> entwickelt. Dabei wurde versucht, die Transformationsmatrizen  $U_i$  so zu konstruieren, dass die Terme mit niedrigster Ordnung in  $c^{-1}$  eliminiert werden. So wird in zweiter Ordnung (Anzahl ausgeführter unitärer Transformationen) unter bestimmten Voraussetzungen an das Potential  $V$  der Pauli-Hamiltonoperator erhalten. Allerdings weist die Methode einige Schwachstellen auf. So ist z.B. die verwendete Entwicklung in  $c^{-1}$  nicht gültig<sup>[3]</sup>.

Aufbauend auf der Foldy-Wouthuysen-Transformation (FW) wurde die Douglas-Kroll-Hess-Methode (DKH)<sup>[47-49]</sup> entwickelt. Im Unterschied zur FW werden die unitären Transformationen in  $V$  entwickelt. Dies stellt das einzig gültige analytische Verfahren zur Entkopplung des Diracoperators dar<sup>[3]</sup>. Je nach Ordnung werden die unterschiedlichen DKH-Methoden bezeichnet (z.B. DKH2, DKH4 usw.). Bei der DKH2-Methode handelt es sich um eine der am häufigsten verwendeten DKH-Methoden<sup>[43]</sup>. Ausgehend von DKH6 wurde eine Formulierung für Transformationen unendlicher Ordnung<sup>[50-55]</sup> entwickelt.

$$U_{DKH} = \prod_{k=0}^{\infty} U_k \quad (2.51)$$

Mit ihr kann der Diracoperator  $\mathbb{D}$  (Gleichung 2.48) exakt entkoppelt werden, wenn das gesamte HF-Potential  $V = V_{ne} + V_{ee}$  als Entwicklungsparameter verwendet wird. In der Praxis wird allerdings die Näherung eingeführt, dass die Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $V_{ee}$  vernachlässigt wird. So muss der Entkopplungsoperator lediglich einmal berechnet werden, da er sich während dem SCF-Zyklus nicht mehr ändert<sup>[43]</sup>.

Bei der Entkopplung des Diracoperators müssen die Matrixdarstellungen der Operatoren vom vierkomponentigen Diracbild in das zweikomponentige DKH-Bild transformiert werden. Die Vernachlässigung dieses zwingend erforderlichen Schrittes führt zu dem sogenannten *Picture-*

*Change-Error*<sup>[3,56,57]</sup>. Dieser Fehler wird neben DKH auch bei den verwandten ZORA-<sup>[58-60]</sup> (*Zeroth-Order Regular Approximation*) und BSS-Methoden<sup>[61-64]</sup> (benannt nach Barysz, Sadlej und Snijders) gemacht.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Methode handelt es sich um die effizienteste Möglichkeit den Diracoperator zu entkoppeln, da nur eine einzige Transformation benötigt wird. Sie basiert auf dem NESV-Verfahren<sup>[65-69]</sup> (*Normalized-Elimination-of-the-Small-Component*), das von Dyllal entwickelt wurde und wird als X2C-Methode<sup>[9-14,43,45]</sup> (*Exact-Two-Component-Decoupling*) bezeichnet. Auch bei ihr wird der *Picture-Change-Error* gemacht. Aufgrund ihrer großen Bedeutung für diese Arbeit wird sie im kommenden Abschnitt genauer beschrieben.

**X2C-Methode** Die Herleitung sowie die Notation wurden hierbei von der Arbeit über die Implementierung der X2C-Methode in das Programmpaket TURBOMOLE<sup>[70]</sup> übernommen. Ziel der Entkopplung ist der Erhalt eines elektronischen 2c Hamiltonoperators. Für diesen muss die 4c Einteilchen-Diracgleichung blockdiagonalisiert werden. Sie ist hier in atomaren Einheiten (a.u.) angegeben.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \frac{1}{4c^2}\mathbf{W} - \mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_L^+ & \mathbf{C}_L^- \\ \mathbf{C}_S^+ & \mathbf{C}_S^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{1}{2c^2}\mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_L^+ & \mathbf{C}_L^- \\ \mathbf{C}_S^+ & \mathbf{C}_S^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon^+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \epsilon^- \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

Bei  $\mathbf{V}$  handelt es sich um die Matrixdarstellung des Einteilchenoperators der Kern-Elektron-Wechselwirkung  $V$  für 2c Spinorfunktionen,  $\mathbf{T}$  ist die Matrix der nichtrelativistischen kinetischen Energie,  $\mathbf{S}$  die Überlappungsmatrix und  $\mathbf{W}$  die Matrix für die relativistisch veränderte Kern-Elektron-Wechselwirkung. Die Indizes  $L$  und  $S$  der Koeffizientenmatrizen  $\mathbf{C}$  geben an, ob es sich um die große (*large*) oder kleine (*small*) Komponente handelt. Diese Bezeichnung für elektronische (*large*) und positronische (*small*) Komponenten ist in der Literatur häufig zu finden. Sie geht auf die Größe der Spinorkomponenten zurück, deren Unterschied im nichtrelativistischen Grenzfall in der Größenordnung von  $\frac{v}{c}$  ( $\frac{\sigma\mathbf{p}}{2mc}$ , unter Annahme der klassischen Beziehung  $p = mv$ ) liegt<sup>[2]</sup>. Bei der in (2.52) angegebenen Gleichung handelt es sich um die sogenannte modifizierte Diracgleichung. Die 2c Spinorfunktionen werden dabei so gewählt, dass nur die gewöhnlichen reellen  $S$ -,  $T$ - und  $V$ -Matrizen benötigt werden.

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S & 0 \\ 0 & S \end{pmatrix}, \quad \mathbf{T} = \begin{pmatrix} T & 0 \\ 0 & T \end{pmatrix}, \quad \mathbf{V} = \begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix} \quad (2.53)$$

Aus Gleichung (2.52) wird eine elektronische (Superskript "+") 2c Gleichung erhalten, die keine Lösungen negativer (positronischer) Energien mehr enthält.

$$\mathbf{H}^+\mathbf{C}^+ = \mathbf{S}\mathbf{C}^+\epsilon^+ \quad (2.54)$$

Die Matrix der relativistisch veränderten Kern-Elektron-Wechselwirkung  $\mathbf{W}$  ist im Allgemeinen eine komplexe Matrix folgender Form.

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} W^0 + iW^z & W^y + iW^x \\ -W^y + iW^x & W^0 - iW^z \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

$W^0$  ist eine symmetrische Matrix;  $W^x$ ,  $W^y$  und  $W^z$  sind antisymmetrische Matrizen.

$$\begin{aligned} W_{ij}^0 &= \langle \lambda_i | p_x V p_x + p_y V p_y + p_z V p_z | \lambda_j \rangle \\ W_{ij}^x &= \langle \lambda_i | p_y V p_z - p_z V p_y | \lambda_j \rangle \\ W_{ij}^y &= \langle \lambda_i | p_z V p_x - p_x V p_z | \lambda_j \rangle \\ W_{ij}^z &= \langle \lambda_i | p_x V p_y - p_y V p_x | \lambda_j \rangle \end{aligned} \quad (2.56)$$

Im skalarrelativistischen Fall werden die Matrizen  $W^x$ ,  $W^y$  und  $W^z$ , die sich aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung ergeben, vernachlässigt. Mithilfe der Matrix  $\mathbb{U}_{\mathbf{X}2\mathbf{C}}$  wird nun eine unitäre Transformation durchgeführt, bei der der Diracoperator  $\mathbb{D}$  blockdiagonalisiert wird.

$$\mathbb{U}_{\mathbf{X}2\mathbf{C}}^\dagger \mathbb{D} \mathbb{U}_{\mathbf{X}2\mathbf{C}} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{LL} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D}_{SS} \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

Der so erhaltene elektronische 2c Hamiltonoperator  $\mathbf{D}_{\mathbf{X}2\mathbf{C}} = \mathbf{D}_{LL}$  wird dann für relativistische quantenchemische 2c Berechnungen verwendet. Die Transformationsmatrix  $\mathbb{U}_{\mathbf{X}2\mathbf{C}}$  wird in  $\mathbf{X}$ -Operatorschreibweise<sup>[10–12]</sup> angegeben.

$$\mathbb{U}_{\mathbf{X}2\mathbf{C}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{1+\mathbf{X}^\dagger \mathbf{X}}} & -\mathbf{X}^\dagger \frac{1}{\sqrt{1+\mathbf{X}^\dagger \mathbf{X}}} \\ \mathbf{X}^\dagger \frac{1}{\sqrt{1+\mathbf{X}^\dagger \mathbf{X}}} & \frac{1}{\sqrt{1+\mathbf{X}^\dagger \mathbf{X}}} \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

Die Entkopplungsmatrix  $\mathbf{X}$  ist durch die elektronischen Komponenten der Koeffizientenmatrizen  $\mathbf{C}$  gegeben.

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}_S^{(+)} \left( \mathbf{C}_L^{(+)} \right)^{-1} \quad (2.59)$$

Da die in quantenchemischen Methoden verwendeten atomzentrierten Slater- und Gaußbasisfunktionen nicht orthogonal sind ( $\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = S_{\mu\nu}$ ), muss das 4c Eigenwertproblem mit Metrik gelöst werden<sup>[3]</sup>.

$$TK = SKt \quad (2.60)$$

$K$  sind die Eigenfunktionen und  $t$  die Diagonalmatrix der Eigenwerte. Sie ist über die Beziehung  $p = \sqrt{2}t$  mit der Eigenwertmatrix  $p$  des Impulsoperators  $\mathbf{p}$  im Eigenraum  $K$  verknüpft.

Durch diesen Wechsel der Darstellung muss auch der Diracoperator transformiert werden.

$$\tilde{\mathbb{D}} = \mathbb{K}^\dagger \mathbb{D} \mathbb{K} = \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{V}} & c\mathbf{p} \\ c\mathbf{p} & \tilde{\mathbf{W}} - 2c^2 \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

Dabei sind  $\tilde{\mathbf{V}}$  und  $\tilde{\mathbf{W}}$  wie folgt definiert.

$$\tilde{\mathbf{V}} = \mathbf{K}^\dagger \mathbf{V} \mathbf{K} \quad (2.62)$$

$$\tilde{\mathbf{W}} = \mathbf{p}^{-1} \mathbf{K}^\dagger \mathbf{W} \mathbf{K} \mathbf{p}^{-1} \quad (2.63)$$

Nach dem Wechsel in eine orthonormale Darstellung lässt sich der Diracoperator mit einem Standardverfahren diagonalisieren. Dadurch wird analog zu Gleichung (2.59) die Entkoppelungsmatrix  $\mathbf{X}'$  in orthonormaler Darstellung

$$\mathbf{X}' = \mathbf{C}_{S'}^{(+)} \left( \mathbf{C}_{L'}^{(+)} \right)^{-1} \quad (2.64)$$

und somit auch der endgültige elektronische  $2c$  Hamiltonoperator  $\mathbf{D}_{X2C}$

$$\mathbf{D}_{X2C} = (\mathbf{R}' \mathbf{K}^{-1})^\dagger \left( \tilde{\mathbf{V}} + c\mathbf{p} \mathbf{X}' + c\mathbf{X}'^\dagger \mathbf{p} + \mathbf{X}'^\dagger (\tilde{\mathbf{W}} - 2c^2) \mathbf{X}' \right) \mathbf{R}' \mathbf{K}^{-1} \quad (2.65)$$

mit der Reorthonormierungsmatrix  $\mathbf{R}'$

$$\mathbf{R}' = (\mathbf{1} + \mathbf{X}'^\dagger \mathbf{X}')^{-\frac{1}{2}} \quad (2.66)$$

erhalten. Durch die Multiplikation mit  $\mathbf{R}'$  und  $\mathbf{K}^{-1}$  in Gleichung (2.65) wird der erhaltene Operator schließlich reorthonormiert und in die ursprüngliche Darstellung zurücktransformiert.

## 2.2.4. Eigenschaften der Diracwellenfunktion

Wird bei der Herleitung der Diracgleichung (siehe Abschnitt 2.2.2) von einem festgehaltenen punktförmigen Atomkern ausgegangen, so lässt sich die Wechselwirkung der Elektronen mit einem Atomkern der Kernladung  $Z$  durch das Coulombpotential  $V_{ne}(r)$  beschreiben<sup>[3]</sup>.

$$V_{ne}(r) = -\frac{Z}{r} \quad (2.67)$$

Für ein wasserstoffähnliches System mit Kernladung  $Z$  wird eine zweifach entartete Grundzustandswellenfunktion

$$\Psi_{n=1, j=\frac{1}{2}, m_j=+\frac{1}{2}}^{(\omega=-1)}(r, \theta, \phi) = N(2kr)^{s-1} e^{-kr} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ i\nu \cos \theta \\ i\nu \sin \theta e^{i\phi} \end{pmatrix} \quad (2.68)$$

$$\Psi_{n=1, j=\frac{1}{2}, m_j=-\frac{1}{2}}^{(\omega=-1)}(r, \theta, \phi) = N(2kr)^{s-1} e^{-kr} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ i\nu \sin \theta e^{-i\phi} \\ -i\nu \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.69)$$

mit

$$N = \frac{(2k)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{1+s}{2\Gamma(1+2s)}}, \quad k = \frac{m_e c Z \alpha}{\hbar}, \quad s = \sqrt{1 - (Z\alpha)^2}, \quad \nu = \frac{1-s}{Z\alpha}, \quad \alpha = \frac{1}{c} \approx \frac{1}{137} \quad (2.70)$$

erhalten<sup>[2,3,71]</sup>.

Im Folgenden wird nur der Radialteil der Grundzustandswellenfunktion (Gleichungen 2.68 und 2.69) genauer betrachtet. Dazu wird die Definition für  $s$  (Gleichung 2.70) eingesetzt und die Reihenfolge der Faktoren geändert.

$$\Psi_{n=1, j=\frac{1}{2}, m_j=\pm\frac{1}{2}}^{(\omega=-1)}(r, \theta, \phi) \sim N(2k) \sqrt{1 - (Z\alpha)^2}^{-1} e^{-kr} r \sqrt{1 - (Z\alpha)^2}^{-1} \quad (2.71)$$

Da bei chemisch relevanten Atomkernen die Kernladung deutlich kleiner als  $\frac{1}{\alpha} \approx 137$  ist, kann die Wurzelfunktion im Exponenten des letzten Faktors wie folgt genähert werden<sup>[2,71]</sup>.

$$r \sqrt{1 - (Z\alpha)^2}^{-1} \approx r \frac{-Z^2 \alpha^2}{2} \quad (2.72)$$

Daraus folgt, dass die Grundzustandswellenfunktion für kleine Werte von  $r$  (d.h. am Atomkern) gegen unendlich strebt. Außerdem beschränkt die Verwendung eines punktförmigen Atomkerns die Diractheorie auf Atome mit  $Z \leq 137$ <sup>[3]</sup>. Für Atomkerne mit  $Z > 137$  wird  $s$  imaginär ( $Z\alpha > 1$ ). Dabei kommt es zu oszillierenden Lösungen<sup>[2]</sup>. Dieses offensichtlich unphysikalische Verhalten liegt in der Annahme punktförmiger Atomkerne begründet. Beschreibt man im Rahmen eines solchen Modells die Orbitale mit einer Linearkombination aus Gaußfunktionen gleichmäßig steigender Exponenten (*Even-Tempered* Basissatz, siehe Abschnitt 2.3.1), so wird beim Hinzufügen von Funktionen mit immer größeren Exponenten keine Sättigung (wie im nichtrelativistischen Fall) erreicht, sondern immer weiter auf eine unphysikalische Singularität hin entwickelt. Dies wird nun am Beispiel des Xe-Atoms

illustriert.

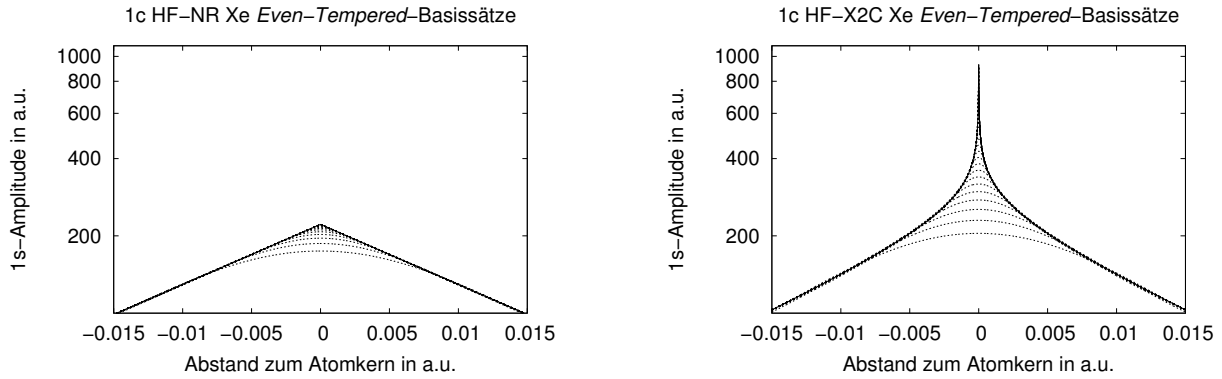


Abbildung 2.2.: 1s-Amplituden des Xe-Atoms in der Nähe des Atomkerns für verschieden große *Even-Tempered*-Basissätze auf 1c HF-NR- und 1c HF-X2C-Niveau unter Verwendung eines punktförmigen Atomkernmodells (pNuc).

In Abbildung 2.2 sind die 1s-Amplituden des Xe-Atoms in der Nähe des Atomkerns für verschieden große *Even-Tempered*-Basissätze auf nichtrelativistischem (1c HF-NR) und skalarrelativistischem (1c HF-X2C) HF-Niveau unter Verwendung eines punktförmigen Atomkernmodells (pNuc) gezeigt. Dabei wurden die verwendeten *Even-Tempered*-Basissätze (siehe Abschnitt 2.3.1) sukzessiv um steile s-Funktionen erweitert, um so das Basissatzlimit zu erreichen. Jede Linie in Abbildung 2.2 steht für die Amplitude eines solchen Basissatzes. Während beim Hinzufügen steiler Funktionen auf 1c HF-NR-Niveau das physikalisch sinnvolle Verhalten ( $\sim e^{-r}$ ) erreicht wird, strebt im skalarrelativistischen Fall die 1s-Amplitude am Kernort gegen unendlich. Dies hat zur Folge, dass auch die Gesamtenergie beim Hinzufügen von steilen Funktionen nicht gegen einen bestimmten Wert konvergiert und somit keine Referenzenergie definiert werden kann. Das Modell punktförmiger Atomkerne ist daher sowohl für die Konstruktion von Referenzbasissätzen als auch für die Optimierung von Basissätzen für relativistische Allelektronenmethoden, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt werden soll, nicht zweckmäßig<sup>[72–74]</sup>.

Diese Probleme können durch die Verwendung eines Atomkernmodells mit endlicher Ausdehnung gelöst werden. Die aus der veränderten Kern-Elektron-Wechselwirkung resultierende Grundzustandswellenfunktion weist am Atomkern keine schwache Singularität mehr auf. Sie ist somit analytisch differenzierbar<sup>[73]</sup>. Des Weiteren verschiebt sich die Grenze für die Anwendung der Diractheorie für Atome ( $Z > 137$ ) nach oben<sup>[2]</sup>. In der Literatur<sup>[72–74]</sup> wurden einige dieser endlichen Atomkernmodelle vorgeschlagen. Das in dieser Arbeit verwendete Modell basiert auf einer Gaußverteilung der Atomkernladung. Details zu diesem Modell, eine Beschreibung der veränderten Kern-Elektron-Wechselwirkung sowie dessen Implementierung in das Programmpaket TURBOMOLE finden sich in Abschnitt 3.2.



## 2.3. Technische Realisierung

Im folgenden Abschnitt werden die für die Arbeit relevanten Aspekte der technischen Realisierung quantenchemischer Methoden erläutert. Insbesondere wird dabei auf die bereits erwähnte Basissatzentwicklung (siehe Kapitel 1) eingegangen.

### 2.3.1. Basissätze

In Molekülen werden die Orbitale  $\phi_i(\vec{r})$  durch Linearkombinationen von im Allgemeinen atomzentrierten Basisfunktionen dargestellt. Durch diese Basissatzentwicklung können Operatoren als Matrizen und Eigenzustände als Vektoren ausgedrückt werden. Dies führt dazu, dass quantenchemische Methoden so formuliert werden können, dass sie nur noch aus Matrix-Vektor-Operationen bestehen, mit denen es dann möglich ist, die Koeffizienten zu bestimmen<sup>[22]</sup>. Diese Operationen können mit den gegenwärtigen Computerarchitekturen effizient durchgeführt werden<sup>[15,75]</sup>.

Aufgrund der quantenchemischen Lösung des H-Atoms läge es nahe, Slaterfunktionen ( $\sim e^{-r}$ ) als Basisfunktionen anzusetzen. Da jedoch Integrale über Slaterfunktionen numerisch schwer zu berechnen sind, werden stattdessen meist Gaußfunktionen (*Gaussian Type Functions*, GTFs) verwendet<sup>[22]</sup>.

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}^{(GTF)}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad (2.73)$$

Für  $l_x = 1$  wird z.B. ein  $p_x$ -Orbital erhalten. GTFs sind aufgrund ihrer  $r^2$ -Abhängigkeit im Exponentialterm nicht in der Lage, den Verlauf am Kern (Unstetigkeit der ersten Ableitung) zu beschreiben. Außerdem fallen sie in weiter Entfernung zum Kern schneller ab als Slaterfunktionen. Um diese schlechte Beschreibung zu kompensieren, werden mehrere GTFs linear kombiniert (kontrahiert)<sup>[76]</sup>. Die Qualität der Lösung nimmt mit der Zahl an Basisfunktionen zu. Das Limit wird mit einem vollständigen Basissatz erreicht. Der Rechenaufwand für die in der Quantenchemie üblicherweise benötigten Elektron-Elektron-Wechselwirkungsintegrale skaliert formell mit der vierten Potenz der Anzahl an Basisfunktionen ( $M_{basis}^4$ )<sup>[22]</sup>. Das reale Skalierungsverhalten ist aber durch Integralabschätzungen (siehe Abschnitt 2.3.2) deutlich niedriger<sup>[4]</sup>.

**Basissatzklassifizierung** Je nach Anzahl der Basisfunktionen pro besetzter Schale des jeweiligen Atoms werden die Basissätze klassifiziert. Ein Basissatz mit nur einer Basisfunktion wird als *Single-Zeta* (SZ) bezeichnet. Basissätze mit mehreren Basisfunktionen analog dazu *Double-Zeta* (DZ), *Triple-Zeta* (TZ), *Quadruple-Zeta* (QZ) usw. Basissätze mit mehreren Basisfunktionen werden benötigt, um unterschiedliche Bindungsarten in Molekülen zu beschreiben<sup>[22]</sup>. In der Praxis werden die kernnahen Orbitale getrennt von den Valenzorbitalen behandelt. So werden die kernnahen Orbitale durch einen SZ-Basissatz dargestellt, während

für die Valenzorbitale ein DZ-, TZ- oder noch höherer Basissatz verwendet wird. Diese Basissätze werden z.B. für den Fall eines TZ-Basissatzes für die Valenzorbitale als *Triple-Zeta-Valence* (TZV) bezeichnet. Funktionen höherer Drehimpulsquantenzahlen werden zusätzlich als sogenannte Polarisationsfunktionen (P) benötigt. Sie beschreiben zum einen den Effekt, dass in Molekülen die Elektronendichte im Vergleich zum freien Atom verzerrt ist, zum anderen sind sie zur Beschreibung der elektronischen Struktur in korrelierten Rechnungen entscheidend.

Für letzteren Zweck existiert ein Schema zur konsistenten Erweiterung des Valenzbasissatzes<sup>[77]</sup>: Für die DZV-Basissätze wird genau eine Funktion der nächsthöheren Drehimpuls-Quantenzahl hinzugefügt, also z.B. eine d-Funktion beim C-Atom. Für den TZV-Basissatz werden zwei Funktionen der nächsthöheren und eine der übernächsten Drehimpuls-Quantenzahl hinzugefügt, also zwei d- und eine f-Funktion beim C-Atom. Für QZV-Basissätze geht es analog dazu weiter. Dies ist durch die jeweils ähnlichen Beiträge zur Korrelationsenergie motiviert. Im Allgemeinen beschreiben diese Funktionen auch Polarisierungseffekte in geeigneter Weise, jedoch ist hierauf nicht immer Verlass und in der Praxis ist eine Änderung oder Ergänzung nach Testrechnungen an Verbindungen oft angebracht. Die so erhaltenen Basissätze werden als DZVP, TZVP usw. bezeichnet<sup>[4]</sup>. Historisch bedingt werden bei den in Karlsruhe entwickelten Basissätzen die DZ-Basissätze als *Split-Valence*-Basissätze (SV) bezeichnet.

**Even-Tempered-Basissätze** Wird bei der Konstruktion eines Basissatzes ein konstanter Faktor zwischen den Exponenten verwendet, so wird von sogenannten *Even-Tempered*-Basissätzen gesprochen. Mit diesem Faktor, dem Wert für den kleinsten Exponenten und der Anzahl an Basisfunktionen (separat für jede Drehimpulsquantenzahl) ist ein solcher *Even-Tempered*-Basissatz vollständig spezifiziert<sup>[22]</sup>. Sie haben den Vorteil, dass sie einfach zu erzeugen sind und die Konvergenz der Entwicklung garantiert ist. Allerdings ist dieses Konvergenzverhalten langsam. Für die Praxis sind sie daher viel zu groß. In dieser Arbeit wurden große *Even-Tempered*-Basissätze als Referenzbasissätze (siehe Abschnitt 3.3.3) verwendet, um die Qualität der entwickelten Basissätze zu überprüfen.

**Kontrahierte Basissätze** Um effizienter auszuwertende Basissätze zu konstruieren, werden mehrere GTFs so zusammengefasst (kontrahiert), dass die kernnahen Orbitale durch eine festgelegte Linearkombination mehrerer Basisfunktionen beschrieben werden. Diese Kontraktionskoeffizienten werden einmalig z.B. am Atom bestimmt und später bei den Rechnungen an Molekülen nicht mehr variiert. Diese Näherung ist durch die geringe Änderung der kernnahen Orbitale in Abhängigkeit der Bindungssituation gerechtfertigt. Auf diese Weise verringert sich die Anzahl an Basisfunktionen, ohne dass ein Verlust bei der Beschreibung

der kernnahen Orbitale, die für die Absolutenergie bestimmend sind, auftritt. Diese geringere Anzahl hat eine Rechenzeiterparnis und oft auch ein besseres Konvergenzverhalten zur Folge. Die so erhaltenen Basisfunktionen werden kontrahierte GTFs (CGTFs) genannt. Im Gegensatz dazu werden Basisfunktionen, die nur einen Exponenten besitzen, als primitive GTFs (PGTFs) bezeichnet<sup>[4]</sup>.

$$\chi^{(CGTF)} = \sum_{i=1}^k a_i \chi_i^{(PGTF)} \quad (2.74)$$

Es gibt zwei Möglichkeiten, wie die PGTFs zu CGTFs kontrahiert werden können: Das generelle und das segmentierte Kontraktionsschema. Beim generellen Kontraktionsschema treten mehrere PGTFs in jeder CGTF auf. Es unterscheiden sich lediglich die Kontraktionskoeffizienten, hier an einem Beispiel von zehn PGTFs verdeutlicht.

$$\chi_1^{(CGTF)} = \sum_{i=1}^{10} a_i \chi_i^{(PGTF)} \quad (2.75)$$

$$\chi_2^{(CGTF)} = \sum_{i=1}^{10} b_i \chi_i^{(PGTF)} \quad (2.76)$$

$$\chi_3^{(CGTF)} = \sum_{i=1}^{10} c_i \chi_i^{(PGTF)} \quad (2.77)$$

Die Kontraktionskoeffizienten  $a_i$ ,  $b_i$  und  $c_i$  werden aus Rechnungen an Atomen erhalten. Diese Basissätze können also nach einem vergleichsweise einfachen, zweistufigen Verfahren ermittelt werden: 1. Optimierung der Exponenten, 2. Bestimmung der Kontraktionskoeffizienten aus den LCAO-Koeffizienten am Atom. In der Praxis werden die flachsten Funktionen i.A. nicht kontrahiert, da sie zur Beschreibung der Valenzschale dienen, d.h. die Summe von  $\chi_1^{(CGTF)}$  und  $\chi_2^{(CGTF)}$  geht nur bis  $i = 9$  und  $\chi_3^{(CGTF)} = \chi_{10}^{(PGTF)}$ . Abschließend werden noch Polarisationsfunktionen hinzugefügt<sup>[4]</sup>. Ein Vorteil generell kontrahierter Basissätze ist, dass es auf HF-Niveau beim Kontrahieren keinen Energieunterschied zum unkontrahierten Basissatz gibt. Der große Nachteil liegt darin, dass quantenchemische Computerprogramme (wie z.B. TURBOMOLE) nicht in der Lage sind, generell kontrahierte Basissätze effizient auszuwerten<sup>[75]</sup>.

Beim segmentierten Kontraktionsschema wird der Satz an PGTFs in CGTFs aufgeteilt. Im folgenden wird exemplarisch gezeigt, wie ein Satz aus zehn PGTFs mit dem segmentierten Kontraktionsschema in einen Satz aus drei CGTFs kontrahiert werden kann.

$$\chi_1^{(CGTF)} = \sum_{i=1}^6 a_i \chi_i^{(PGTF)} \quad (2.78)$$

$$\chi_2^{(CGTF)} = \sum_{i=7}^9 b_i \chi_i^{(PGTF)} \quad (2.79)$$

$$\chi_3^{(CGTF)} = \chi_{10}^{(PGTF)} \quad (2.80)$$

Hierbei besteht die erste CGTF aus sechs, die zweite aus drei und die dritte aus nur einer PGTF. Dieses Beispiel könnte z.B. die s-Orbitale in SV-Qualität am C-Atom darstellen.  $\chi_1^{(CGTF)}$  beschreibt die 1s-Schale,  $\chi_2^{(CGTF)}$  und  $\chi_3^{(CGTF)}$  den äußeren Teil der 2s-Schale (nach dem radialen Knoten). Der innere Teil der 2s-Schale wird ebenfalls durch  $\chi_1^{(CGTF)}$  beschrieben<sup>[75]</sup>. Diese doppelte Nutzung von  $\chi_1^{(CGTF)}$  führt dazu, dass die  $a_i$  nicht mehr als LCAO-Koeffizienten gewählt werden können, sondern optimiert werden müssen. Problematisch sind die Koeffizienten der flachsten Funktionen in  $\chi_1^{(CGTF)}$ : Diese Funktionen haben ihr Maximum in der Nähe des radialen Knotens des 2s-Orbitals und tragen deshalb zu diesem kaum bei, wohl aber zum 1s-Orbital.

Die strikte Anwendung des Kontraktionsschemas auf einen Satz von PGTFs mit monoton kleiner werdenden Exponenten führt daher zu Energieverlusten. Dies wird vermieden, indem  $\chi_2^{(CGTF)}$  eine (oder mehrere) Funktion mit einem Exponenten ähnlicher Größe wie der des flachsten aus  $\chi_1^{(CGTF)}$  hinzugefügt wird. Der zugehörige Koeffizient  $b_i$  ist dann negativ. Dadurch wird der unpassende Beitrag aus  $\chi_1^{(CGTF)}$  kompensiert. Auf diese Weise lassen sich die Fehler durch Kontraktion zumindest bis  $Z = 36$  auf deutlich unter  $1 \text{ mE}_h$  ( $1 \text{ E}_h \approx 27.211 \text{ eV} \approx 2625.5 \text{ kJ/mol}$ ) beschränken.

Die Verwendung von segmentiert kontrahierten Basissätzen ist in Programmpaketen wie TURBOMOLE, bei denen die Gleichheit von Exponenten in verschiedenen kontrahierten Funktionen nicht ausgenutzt wird, viel effizienter als die von generell kontrahierten Basissätzen<sup>[4]</sup>. Allerdings ist die Optimierung dieser Basissätze oft nicht einfach<sup>[22]</sup>. Die Kontraktionskoeffizienten  $a_i$  werden gleichzeitig mit den Exponenten durch eine variationelle Optimierung bestimmt. Die zugehörige Potentialhyperfläche besitzt eine Vielzahl von Minima.

Beispiele für Basissätze mit segmentiertem Kontraktionsschema sind die 4-31G-<sup>[78]</sup> und 6-311G-Basissätze<sup>[79]</sup> von Pople et al. und die Karlsruher def2-Basissätze<sup>[16]</sup>. Basissätze mit generellem Kontraktionsschema sind z.B. die (*correlation consistent*) cc-pVXZ-Basissätze (X=D, T, Q, 5, 6 usw.) von Dunning und Peterson et al.<sup>[80–82]</sup> sowie die ANO-RCC-Basissätze von Roos et al.<sup>[83–86]</sup>

**Fehlerkonsistente Basissätze** Die Einführung von Basissätzen bringt Fehler mit sich, die für jede chemische Verbindung unterschiedlich sind. Ein für die Praxis wünschenswertes Ziel ist es, diese Unterschiede in den Fehlern über das gesamte Periodensystem möglichst klein zu halten (“Fehlerkonsistenz”). Ein striktes (segmentiertes oder generelles) Kontraktionsschema mit strikter “konsistenter” Erweiterung um Funktionen höherer Drehimpulsquantenzahlen

(s.o.) ist abgesehen von H, He und den p-Elementen der zweiten Periode nicht geeignet, um dieses Ziel zu erreichen. Beispielsweise treten schon in Verbindungen von Elementen der dritten Periode deutliche Polarisierungseffekte bei der inneren p-Schale auf, die schon auf HF-Niveau zu signifikanten Fehlern führen, sofern nicht eine geeignete (steile) d-Funktion hinzugefügt wird<sup>[87]</sup>. In Verbindungen der (Erd-)Alkalimetalle sind die p-Orbitale (d-, f-) oft teilbesetzt und müssen im Basissatz berücksichtigt werden.

Für die def2-Basissätze<sup>[16]</sup> wurden die Fehler an einem Molekültestsatz austariert, bei dem fast jedes Element in seinen gängigsten Oxidationsstufen durch mindestens eine Verbindung repräsentiert war. Als Richtwert für den Fehler in der Atomisierungsenergie wurden für SV(P)- bzw. TZVP-Basissätze 20 bzw. 5 kJ/(mol · Atom) und für Dipolmomente 0.5 bzw. 0.1 D erreicht<sup>[75]</sup>. Die Fehler in den Absolutenergien am Atom im Vergleich zu einem Referenzbasissatz liegen für SV(P)- bzw. TZVP-Basissätze bei  $\approx 1000$  bzw.  $\approx 100$  mE<sub>h</sub><sup>[4]</sup>.

**Basissatzüberlagerungsfehler** In der Praxis verwendete Basissätze sind nicht vollständig. Da Moleküle dadurch schlechter beschrieben werden als Atome (für die die Basissätze optimiert wurden) hat dies zunächst eine Unterschätzung von Bindungsenergien zur Folge, die aber teilweise vom sogenannten Basissatzüberlagerungsfehler (*Basis Set Superposition Error*, BSSE) kompensiert oder gar überkompensiert wird. Er ist bei schwachen Bindungen besonders relevant und wird hier am Beispiel des H<sub>2</sub>O-Dimers erklärt.

Beim H<sub>2</sub>O-Dimer wird die Unvollständigkeit des Basissatzes der einen H<sub>2</sub>O-Einheit durch die Basisfunktionen der anderen Einheit teilweise ausgeglichen. Bei der Bildung der Atomisierungsenergie als Differenz zwischen Dimer und Monomer fällt diese "Hilfe" bei der Beschreibung des Monomers weg. Es wird also schlechter beschrieben als das Dimer, die Bindungsenergie wird überschätzt<sup>[4]</sup>. Insgesamt tritt also eine teilweise Kompensation der Unterschätzung durch Unvollständigkeit und der Überschätzung durch den BSSE auf. Dies bedeutet auch, dass ein Basissatz, der eine höhere Bindungsenergie ergibt, nicht notwendigerweise besser ist. Die Qualität lässt sich in der Praxis nur durch einen Vergleich mit einem sehr großen, ausreichend polarisierten Referenzbasissatz messen, für den die beiden Fehler sehr gering sind.

Eine Methode den BSSE näherungsweise abzuschätzen, ist die *Counterpoise*-Korrektur<sup>[88]</sup> (CP). Dabei wird zuerst die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{int}$  des Dimers  $AB$  bestimmt.

$$\Delta E_{int} = E(AB)_{ab}^* - E(A)_a - E(B)_b \quad (2.81)$$

Die Indizes  $a$ ,  $b$  bzw.  $ab$  stehen für die Basissätze der Monomere  $A$  und  $B$  bzw. dem des Dimers, das Superskript "\*" gibt die Geometrie des Dimers an. Der CP-Korrekturterm wird ermittelt, indem zusätzlich die Energien der Monomere in Dimergeometrie zuerst mit dem

jeweiligen Monomerbasissatz und dann mit dem Dimerbasissatz berechnet werden.

$$\Delta E_{CP} = E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^* - E(A)_a^* - E(B)_b^* \quad (2.82)$$

Daraus lässt sich dann die korrigierte Wechselwirkungsenergie

$$\Delta E_{korr} = \Delta E_{int} - \Delta E_{CP} \quad (2.83)$$

berechnen<sup>[22]</sup>.

### 2.3.2. Resolution-of-the-Identity-Näherung für den Coulomboperator (RI)

Die RI-Näherung<sup>[20]</sup> ist ein Näherungsverfahren zur effizienten Berechnung von Zweielektronenintegralen. Sie basiert auf den Arbeiten von Whitten<sup>[18]</sup> und Dunlap<sup>[19]</sup>. Bei DFT-Methoden wird diese Technik insbesondere bei reinen (nicht-Hybrid-) Funktionalen inzwischen sehr verbreitet eingesetzt, da damit der zeitbestimmende Schritt, die Berechnung der Coulombmatrix  $J_{\nu\mu} = \sum_{\kappa,\lambda} (\nu\mu|\kappa\lambda) D_{\kappa\lambda}$ , stark verkürzt werden kann. Bei der RI-Näherung werden die Produkte von Basisfunktionen  $\rho_{\nu\mu}(\vec{r}) = \phi_\nu(\vec{r})\phi_\mu(\vec{r})$  durch eine lineare Entwicklung nach sogenannten Auxiliärbasisfunktionen  $P(\vec{r})$  genähert.

$$\rho_{\nu\mu}(\vec{r}) = \phi_\nu(\vec{r})\phi_\mu(\vec{r}) \approx \tilde{\rho}_{\nu\mu}(\vec{r}) = \sum_P c_{\nu\mu}^P P(\vec{r}) \quad (2.84)$$

Bei  $c_{\nu\mu}^P$  handelt es sich um Entwicklungskoeffizienten. Um sie zu bestimmen, wird zuerst eine Fehlerfunktion definiert.

$$R_{\nu\mu}(\vec{r}) = \rho_{\nu\mu}(\vec{r}) - \tilde{\rho}_{\nu\mu}(\vec{r}) \quad (2.85)$$

Anschließend wird ein geeignetes Funktional  $L[R_{\nu\mu}]$  minimiert. Eine gängige Wahl für  $L[R_{\nu\mu}]$  ist die Coulombselbstwechselwirkung des Fehlers.

$$L[R_{\nu\mu}] = \int R_{\nu\mu}(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} R_{\nu\mu}(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 = (\nu\mu|\nu\mu) - 2 \sum_Q c_{\nu\mu}^Q (Q|\nu\mu) + \sum_{P,Q} c_{\nu\mu}^P c_{\nu\mu}^Q (P|Q) \quad (2.86)$$

Dabei wurden die Definitionen für  $\rho_{\nu\mu}(\vec{r})$  (Gleichung 2.84) und  $R_{\nu\mu}(\vec{r})$  (Gleichung 2.85) eingesetzt<sup>[89]</sup>. Unter der Forderung, dass  $L[R_{\nu\mu}]$  stationär bezüglich der Variation von  $c_{\nu\mu}^P$  ist, wird folgender Ausdruck erhalten.

$$\delta L[R_{\nu\mu}] = -2 \sum_P \delta c_{\nu\mu}^P (P|\nu\mu) + 2 \sum_{P,Q} c_{\nu\mu}^P \delta c_{\nu\mu}^Q (P|Q) \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.87)$$

Da  $\delta c_{\nu\mu}^P$  beliebig ist, lässt sich

$$\sum_Q (\nu\mu|Q) = \sum_{P,Q} c_{\nu\mu}^P (P|Q) \quad (2.88)$$

schreiben. Dies führt unter Multiplikation mit  $(Q|S)^{-1}$  zu einem Ausdruck für die Entwicklungskoeffizienten  $c_{\nu\mu}^S$ .

$$c_{\nu\mu}^S = \sum_Q (\nu\mu|Q) (Q|S)^{-1} \quad (2.89)$$

Somit ergibt sich für das genäherte Integral  $(\nu\mu|\kappa\lambda)_{\text{RI}}$

$$(\nu\mu|\kappa\lambda) \approx (\nu\mu|\kappa\lambda)_{\text{RI}} = \sum_P c_{\nu\mu}^P (P|\kappa\lambda) = \sum_{Q,P} (\nu\mu|Q) (Q|P)^{-1} (P|\kappa\lambda) \quad (2.90)$$

und für die Coulombmatrix  $J_{\nu\mu}^{\text{RI}} = \sum_{\kappa,\lambda} (\nu\mu|P)(P|Q)^{-1}(Q|\kappa\lambda)D_{\kappa\lambda}$ . Die Berechnung skaliert formell wie  $M_{\text{basis}}^3$ : Zunächst wird die  $(P|Q)$ -Matrix berechnet ( $M_{\text{basis}}^2$ ) und - im einfachsten Fall - invertiert ( $M_{\text{basis}}^3$ ). In den Iterationen werden die Integrale  $(Q|\kappa\lambda)$  berechnet ( $M_{\text{basis}}^3$ ) und mit  $D_{\kappa\lambda}$  kontrahiert ( $M_{\text{basis}}^3$ ). Der resultierende Vektor  $\Gamma_Q$  wird mit  $(P|Q)^{-1}$  multipliziert ( $M_{\text{basis}}^2$ ), der daraus resultierende Vektor  $\Gamma_P$  mit den Integralen  $(\nu\mu|P)$  ( $M_{\text{basis}}^3$ ). Die formelle Ähnlichkeit zur Zerlegung einer Einheitsmatrix (*Resolution-of-the-Identity*) wird in Gleichung (2.90) deutlich.

**Auxiliarbasissätze** Ausschlaggebend für die Effizienz und die Genauigkeit der Näherung ist die Wahl geeigneter Auxiliarbasisfunktionen<sup>[89]</sup>. Beim Coulomboperator werden durch die RI-Näherung Elektronendichten genähert. Dies hat zur Folge, dass bei einem Atom (dessen Dichte totalsymmetrisch ist) nur s-artige Auxiliarfunktionen beitragen und nur diese an den Atomen bestimmt werden können. In Molekülen hingegen werden auch Funktionen höherer Drehimpulsquantenzahlen benötigt, da hier die Kugelsymmetrie des einzelnen Atoms gestört ist. Eine Möglichkeit zur Bestimmung dieser Funktionen ist die Betrachtung des jeweiligen Monohydrids<sup>[90]</sup>. Höhere Drehimpulsquantenzahlen werden ebenfalls bei Atomen mit nicht abgeschlossenen Schalen im Rahmen der UHF-Näherung benötigt. Beispielsweise erfordert die Elektronenkonfiguration  $s^2d^1$  d-Funktionen für das Produkt s·d und g-Funktionen für das Produkt d·d<sup>[89]</sup>.

In früheren Arbeiten über Auxiliarbasissätze<sup>[90–93]</sup> im Programmpaket TURBOMOLE wurden Gütekriterien hierfür festgelegt. So soll der durch die RI-Näherung gemachte Fehler an Atomen  $20 \mu\text{E}_h$  und für Verbindungen  $100 \mu\text{E}_h$  pro Atom nicht überschreiten. Er ist also deutlich geringer als der Fehler der von den Basissätzen ausgeht (siehe Abschnitt 2.3.1).

# 3. Entwicklung fehlerkonsistenter Orbital- und Auxiliärbasisätze für quasirelativistische Allelektronenmethoden

In diesem Kapitel wird die Entwicklung der Basisätze (Abschnitt 3.1) motiviert, die Implementierung eines endlichen Atomkernmodells (Abschnitt 3.2) erläutert, die Entwicklung der Basisätze beschrieben und die aus ihrer Verwendung resultierenden Fehler dokumentiert (Abschnitt 3.3).

## 3.1. Motivation und Zielsetzung

Ein zentraler Aspekt relativistischer Allelektronenmethoden ist die Zugänglichkeit innerer Orbitale unter Erfassung der relativistischen Effekte. Hierfür sind allerdings geeignete Basisätze von Nöten, die den im Vergleich zur nichtrelativistischen (NR) Beschreibung geänderten radialen Verlauf (Kontraktion von s-, p- und Expansion von d-, f-Orbitalen) richtig beschreiben. Basisätze, die in NR Rechnungen optimiert wurden, erfüllen diesen Zweck zumindest für schwere Elemente nicht, wie für die s-Orbitale des Kr-Atoms in Tabelle 3.1 gezeigt. Dabei handelt es sich um das Element mit der höchsten Ordnungszahl für das in TURBOMOLE noch fehlerkonsistente NR Allelektronenbasisätze zur Verfügung stehen.

Tabelle 3.1.: Energieunterschied  $\Delta E_{Orb}$  zwischen zwei def2-Basisätzen und dem Referenzbasisatz in eV für ausgewählte Orbitale des Kr-Atoms auf 1c HF-NR- und 1c HF-X2C-Niveau.

Orbital	$\Delta E_{Orb}$ 1c HF-NR		$\Delta E_{Orb}$ 1c HF-X2C	
	def2-SV(P)	def2-TZVP	def2-SV(P)	def2-TZVP
1s	1.64	0.12	53.39	54.65
2s	0.82	0.05	4.05	6.52
3s	0.28	0.03	2.12	1.87
4s	0.23	0.03	0.41	0.19



Während die Fehler in den Orbitalenergien ( $\Delta E_{Orb}$ ) der bestehenden def2-SV(P)- bzw. def2-TZVP-Basissätze bei der NR Rechnung im Bereich von  $\approx 1$  bzw.  $\approx 0.1$  eV liegen, betragen sie für eine einkomponentige X2C-Rechnung (mit endlichem Kernradius, siehe Abschnitt 3.2) bis zu  $\approx 50$  eV. Für Elemente der fünften und sechsten Periode werden durch die zunehmende Bedeutung relativistischer Effekte deutlich größere Fehler beobachtet. Allein schon aus diesem Grund ist eine Überarbeitung der NR Basissätze nötig. Diese Unzulänglichkeit gilt auch für die atomaren Absolutenergien. Bei der NR Rechnung liegen die Fehler bei  $\approx 0.4$  bzw.  $\approx 0.05 E_h$ , bei der einkomponentigen X2C-Rechnung sind es  $\approx 8.9$  bzw.  $\approx 8.5 E_h$ . Zwar sind diese Fehler auf die inneren Orbitale zurückzuführen, welche für die Chemie nicht relevant sind, aber da deren Fehler durch die Orthogonalität der Orbitale bis in die Valenzschale hineinwirken können, ist auch für die Verlässlichkeit von Atomisierungsenergien eine Überarbeitung sinnvoll. Im Falle der Basissätze der fünften und sechsten Periode ist eine reine Nachoptimierung nicht ausreichend. Erstere<sup>[94]</sup> wurden bei ihrer Entwicklung keinen systematischen Tests an Molekülen unterworfen und müssen daher auf eine in diesem Sinne fehlerkonsistente Beschreibung hin verbessert werden. Für Zweitere existieren in TURBOMOLE keine entsprechenden NR Allelektronenbasissätze.

Es ist zu erwähnen, dass durchaus Basissätze für relativistische Allelektronenrechnungen existieren. Beispiele für generell kontrahierte relativistische Allelektronenbasissätze sind die von Roos et al.<sup>[83–86]</sup>, Balabanov und Peterson<sup>[95]</sup>, Nakajima und Hirao<sup>[96,97]</sup>, Watanabe et al.<sup>[98]</sup> und Dyllal et al.<sup>[99–105]</sup>. Letztere wurden für das 4c Dirac-Hartree-Fock-Verfahren (DHF)<sup>[106,107]</sup> mit Fokus auf der Wellenfunktion am jeweiligen Atom optimiert. Hierfür wurde ebenfalls ein endliches Atomkernmodell auf Basis einer Gaußladungsverteilung verwendet. Da es sie erst ab den 4s-Elementen gibt, kommt es bei Molekülen, die auch aus leichten Elementen bestehen, zu einer Mischung verschiedener Basissatztypen. Dies ist für eine fehlerkonsistente Beschreibung besonders ungünstig. In einem Programmpaket wie TURBOMOLE, in dem die Gleichheit von Exponenten in verschiedenen Kontraktionen nicht ausgenutzt wird, führt die Verwendung solcher generell kontrahierten Basissätze zu sehr großen Rechenzeiten, auch weil deutlich mehr PGTFs als bei den def2-Basissätzen verwendet werden. Schließlich sind sie nicht fehlerkonsistent im o.g. Sinn.

Es gibt jedoch auch einige Beispiele für segmentiert kontrahierte relativistische Allelektronenbasissätze. So wurden von der Gruppe in Sapporo<sup>[108–110]</sup> und von Jorge et al.<sup>[111–113]</sup> skalarrelativistische Allelektronenbasissätze entwickelt. Erstere sind vergleichsweise groß und wurden auf 1c HF-DKH3-Niveau unter Verwendung eines endlichen Atomkernmodells optimiert; Zweitere auf 1c HF-DKH2-Niveau unter Verwendung eines punktförmigen Atomkernmodells. Beide wurden allerdings nicht an einem großen Molekültestsatz überprüft (im Falle der Sapporo-Basissätze wurden lediglich einige Testrechnungen an Lanthanoidfluoriden durchgeführt). Ein Vergleich zwischen diesen beiden Basissätzen und denen in dieser

Arbeit entwickelten findet sich in Abschnitt 3.3.4. Des Weiteren gibt es nur sehr schwach kontrahierte Basissätze von Neese et al.<sup>[114–116]</sup>. Eine verbesserte Variante - allerdings nur für Lanthanoide - wurde von Dolg<sup>[117]</sup> bereitgestellt.

Somit ergibt sich die Notwendigkeit einer Entwicklung segmentiert kontrahierter Basissätze für relativistische Allelektronenrechnungen für Elemente ab der 2. Periode. Die Fehler dieser Basissätze sollen im gleichen Bereich der Richtwerte für Absolut- und Atomisierungsenergien liegen wie die der def2-Basissätze<sup>[16]</sup> (siehe Abschnitt 2.3.1). Aufgrund der niedrigen Absolutenergiedifferenzen zwischen dem Referenzbasissatz auf 1c HF-NR- und HF-X2C-Niveau für die Elemente H ( $6.66 \mu E_h$ ) und He ( $101 \mu E_h$ ) wurde mit der Nachoptimierung der NR Allelektronenbasissätze erst ab der 2. Periode begonnen. Im Falle von 2c X2C-Rechnungen sind des Weiteren Basissatzerweiterungen nötig, um die durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung auftretende Aufspaltung der Orbitalniveaus zu beschreiben. Um relativistische RI-Methoden verwenden zu können, ist außerdem die Entwicklung passender Auxiliärbasissätze notwendig. Wie bereits in Kapitel 1 und in Abschnitt 2.2.4 erwähnt, ist für die Entwicklung dieser Basissätze die Implementierung eines endlichen Atomkernmodells basierend auf einer Gaußladungsverteilung unverzichtbar.

## 3.2. Modell eines endlichen Atomkerns

Die Notwendigkeit der Verwendung eines endlichen Atomkernmodells für relativistische Allelektronenmethoden wurde bereits in Abschnitt 2.2.4 erläutert. In diesem Abschnitt wird daher nur das verwendete endliche Atomkernmodell vorgestellt, dessen Konsequenz für die Optimierung von Basissätzen besprochen, die resultierende veränderte Kern-Elektron-Wechselwirkung beschrieben und dessen Implementierung vorgestellt.

**Wahl und Eigenschaften des Modells** In der Literatur<sup>[72–74]</sup> wurden unterschiedliche Modelle eines endlichen Atomkerns vorgeschlagen. Visser et al.<sup>[72]</sup> erwähnen z.B. die Verwendung einer Fermiladungsverteilung für schwere Kerne. Aus technischer Sicht ist es jedoch sinnvoller eine Gaußladungsverteilung als Modell anzusetzen, da dies die Implementierung erleichtert. Dieses Modell wird auch in Dyllals 4c DHF-Programm<sup>[107]</sup> verwendet. Die Verwendung einer Gaußladungsverteilung für den Atomkern führt zu einer veränderten Kern-Elektron-Wechselwirkung und somit zu einer anderen Form von Kern-Elektron-Anziehungsintegralen<sup>[72]</sup>. Die Kernladungsdichte  $\rho^P(\vec{R})$  eines wasserstoffähnlichen Systems mit Kernladung  $Z$  für ein punktförmiges Atomkernmodell ist durch folgenden Ausdruck gegeben.

$$\rho^P(\vec{R}) = Z\delta(\vec{R}) \quad (3.1)$$

Im Falle eines Systems, das aus mehreren Atomkernen besteht, muss über die Kernladungsdichten der einzelnen Atomkerne  $N_k$  summiert werden  $\left(\sum_{k=1}^{N_k} \rho^P(\vec{R}_k)\right)$ . Damit lassen sich die Kern-Elektron-Anziehungsintegrale  $V_{\mu\nu}^P$  für zwei Basisfunktionen  $\phi_\mu(\vec{r})$  und  $\phi_\nu(\vec{r})$  sowohl für ein wasserstoffähnliches System

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu}^P &= -Z \int_r \int_R \phi_\mu(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \delta(\vec{R}) \phi_\nu(\vec{r}) d^3R d^3r \\ &= -Z \int_r \phi_\mu(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \phi_\nu(\vec{r}) d^3r \end{aligned} \quad (3.2)$$

als auch für ein System aus  $N_k$  Atomkernen

$$V_{k,\mu\nu}^P = -Z \sum_{k=1}^{N_k} \int_r \phi_\mu(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_k|} \phi_\nu(\vec{r}) d^3r \quad (3.3)$$

formulieren. Analog dazu wird nun zuerst der Ausdruck für die Kernladungsdichte  $\rho^G(\vec{R})$  eines wasserstoffähnlichen Systems unter Verwendung einer Gaußladungsverteilung

$$\rho^G(\vec{R}) = \underbrace{Z \left(\frac{\zeta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}}_{\rho_0^G} \underbrace{e^{-\zeta \vec{R}^2}}_{\phi_G(\vec{R})} \quad (3.4)$$

angegeben, für den auch im Fall eines  $N_k$ -Atomkernsystems die Kernladungsdichten der einzelnen Atomkerne summiert werden müssen  $\left(\sum_{k=1}^{N_k} \rho_0^{G_k} \phi_{G_k}(\vec{R})\right)$ . Damit lassen sich wieder die Kern-Elektron-Anziehungsintegrale  $V_{\mu\nu}^G$  und  $V_{k,\mu\nu}^G$  aufstellen.

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu}^G &= -\rho_0^G \int_r \int_R \phi_\mu(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \phi_\nu(\vec{r}) \phi_G(\vec{R}) d^3R d^3r \\ &= -\rho_0^G(\mu\nu|G) \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$V_{k,\mu\nu}^G = -\sum_{k=1}^{N_k} \rho_0^{G_k}(\mu\nu|G_k) \quad (3.6)$$

Der letzte Ausdruck in Gleichung (3.5) wird erhalten, indem die Reihenfolge von  $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|}$  und  $\phi_\nu(\vec{r})$  vertauscht wird. Dieser weist hohe Ähnlichkeit zu den Dreizentrenintegralen der RI-Näherung (siehe Abschnitt 2.3.2) auf, da sowohl für die Ladungsverteilung des Atomkerns als auch für die Auxiliarbasisfunktionen GTFs verwendet werden. Dies ist der Grund für die bereits erwähnte erleichterte Implementierung, da zur Berechnung der Kern-Elektron-Anziehungsintegrale bereits vorhandene RI-Integralroutinen verwendet werden können. Diese müssen lediglich modifiziert werden. Somit können sowohl die Integrale der Kern-Elektron-Anziehung als auch die der Elektron-Elektron-Abstoßung durch die gleichen Integralroutinen

ausgewertet werden<sup>[73]</sup>. Der in Gleichung (3.4) auftretende Parameter  $\zeta$  ist wie folgt definiert.

$$\zeta = \frac{3}{2\langle R^2 \rangle} \quad (3.7)$$

Der quadratische Mittelwertsradius  $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$  wird dabei über eine empirische Formel mithilfe der Massenzahl  $A$  des jeweiligen Atoms berechnet.

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = \left(0.836A^{\frac{1}{3}} + 0.570\right) \text{ fm} \quad (3.8)$$

Sie stellt sicher, dass der Unterschied zum Experiment  $\leq 0.05$  fm ist<sup>[73]</sup>. Für das Ar-Atom ( $A = 40$ ) ergibt sich mit Gleichung (3.8) ein quadratischer Mittelwertsradius von  $\approx 3.429$  fm. Der experimentelle quadratische Mittelwertsradius liegt bei  $\approx 3.423$  fm<sup>[118]</sup>. Bei der Verwendung eines endlichen Atomkernmodells werden im Vergleich zu einem punktförmigen Atomkernmodell aufgrund der veränderten Kern-Elektron-Wechselwirkung höhere Absolutenergien erhalten<sup>[73]</sup>. In der X2C-Theorie (siehe Abschnitt 2.2.3) beschreiben die Matrizen  $\mathbf{V}$  und  $\mathbf{W}$  (siehe Gleichung 2.52) sowohl die NR als auch die relativistisch veränderte Kern-Elektron-Wechselwirkung. Somit muss deren Berechnung im Programmpaket TURBOMOLE verändert werden.

**Implementierung** Das Modell des endlichen Atomkerns wurde in die Routine `symstandv_dkh` implementiert. Diese dient zur Auswertung relativistischer Eielektronenintegrale. Innerhalb der Routine `symstandv_dkh` werden die Routinen `stvpvp` bzw. `stvpvp_so` aufgerufen. Diese berechnen (wie die Namensgebung bereits andeutet) in primitiver kartesischer AO-Basis ( $\text{CAO}_p$ ) die Matrizen  $S$ ,  $T$ ,  $V$  und  $W^0$  bzw.  $W^x$ ,  $W^y$  und  $W^z$  (siehe Gleichungen 2.53, 2.55 und 2.56 in Abschnitt 2.2.3). Im skalarrelativistischen Fall wird also nur die Routine `stvpvp` aufgerufen, im 2c Fall (unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung, *spin-orbit coupling*, “so”) `stvpvp` und `stvpvp_so`. Danach werden die Matrizen in eine symmetrieadaptierte AO-Basis (SAO) transformiert und anschließend die eigentliche Entkopplung nach der DKH-, BSS- oder X2C-Methode durchgeführt.

Bisher wurden in den Routinen `stvpvp` und `stvpvp_so` die Matrizen  $S$ ,  $T$ ,  $V$ ,  $W^0$ ,  $W^x$ ,  $W^y$  und  $W^z$  numerisch mittels einer Gauß-Rys-Quadratur<sup>[119]</sup> berechnet. Dabei treten bei der Berechnung der  $W^0$ -,  $W^x$ -,  $W^y$ - und  $W^z$ -Integrale aufgrund des Impulsoperators (siehe Gleichung 2.56 in Abschnitt 2.2.3) zusätzliche Funktionen mit erhöhten und erniedrigten Indizes für die Drehimpulsquantenzahlen auf, die aufgrund ihrer Struktur in die bekannten  $V$ -Integrale entwickelt werden können. Nach der Routine `stvpvp` wird jetzt im skalarrelativistischen Fall die neue Routine `mkfinnuc` (“*make finite nucleus*”) zur Berechnung der  $V$ - und  $W^0$ -Integrale aufgerufen. Sie basiert auf der Routine `lpdrec` zur Berechnung von Dreizentrenintegralen, die für die Berechnung der Kernladungsverteilung sowie der  $V$ - und

$W^0$ -Integrale modifiziert wurde.

Innerhalb der Routine `mkfinnuc` werden zuerst  $\zeta$  und  $\rho_0^G$  (siehe Gleichung 3.4) berechnet. Diese sind die Analoga zu den Exponenten und Kontraktionskoeffizienten der Auxiliärbasisfunktionen der ehemaligen Routine `lpdrec`. Um sie zu bestimmen, müssen die Massen- sowie die Kernladungszahl des jeweiligen Elements eingelesen werden. Erstere ist auf der Variablen `sstruct%wmass` gespeichert. Zweitere könnte durch Einlesen der Variablen `sstruct%charge` erhalten werden. Allerdings wäre es so nicht mehr möglich Rechnungen zur Ermittlung des BSSE mit dem endlichen Atomkernmodell durchzuführen, da hierbei die Kernladung  $Z$  einzelner Elemente auf Null gesetzt wird, um so den Einfluss der Basissätze dieser Elemente auf andere Elemente mit  $Z > 0$  zu untersuchen. Für die Elemente mit  $Z = 0$  würde  $\rho_0^G$  falsch berechnet und so eine falsche Atomkernladungsverteilung erhalten werden. Aus diesem Grund wird die Kernladungszahl über die Routine `nugrep` bestimmt, die diese nur anhand des Namens des Elements ermittelt. Nun werden innerhalb einer dreifachen Schleifenstruktur (zwei über Basisfunktionen und eine über die Atomkernladungsverteilung) zuerst die Routinen `ishlls` und `ijshel` aufgerufen, die Informationen zur Drehimpulsquantenzahl  $l_i$  bzw.  $l_j$  der jeweiligen Basisfunktion  $i$  bzw.  $j$  sowie der der Atomkernladungsverteilung ermitteln. Die Funktion, die die kugelsymmetrische Atomkernladungsverteilung beschreibt, ist eine s-Funktion. Danach werden erst mithilfe der RI-Dreizentrenintegral-Routine `asram` die  $V$ -Integrale (siehe Gleichung 3.6) berechnet und anschließend die  $W^0$ -Integrale mit der neuen Routine `pvp_finnuc` ausgewertet. Im letzten Schritt werden die berechneten  $V$ - und  $W^0$ -Integrale analog zur Routine `stvpvp` auf eine Dreiecksmatrix geschrieben und zur anschließenden SAO-Transformation weitergegeben.

Die Routine `pvp_finnuc` basiert auf der Routine `lp3dpt`, deren eigentliche Verwendung die Berechnung von skalarrelativistischen Dreizentrenintegralen über Auxiliärbasisfunktionen ist. Dazu verwendet sie die Routine `hasra`, die zur Berechnung abgeleiteter Zweielektronenintegrale mithilfe des Obara-Saika-Schemas<sup>[120,121]</sup> dient und diese anschließend mithilfe der Routine `formpgp` linear kombiniert. Sie wurde so umgeschrieben, dass sie in der Lage war, die  $W^0$ -Integrale auszuwerten. Dazu mussten mit der Routine `hasra` nicht wie üblich Quadrupel an Basisfunktionen betrachtet werden, da es sich bei der Atomkernladungsverteilung ausschließlich um eine s-Funktion handelt. So müssen nur Tripel über die erhöhten bzw. erniedrigten Drehimpulsquantenzahlen  $l_i$  und  $l_j$  der beiden Basisfunktionen  $i$  und  $j$  und die Atomkernladungsverteilung bestimmt werden. Aus diesem Grund können in der Routine `hasra` alle Felder bei denen erhöhte bzw. erniedrigte Drehimpulsquantenzahlen für die dritte und vierte Basisfunktion des Quadrupels auftauchen auf Null gesetzt werden. Die verbliebenen Felder werden mit der neuen Routine `formpgp_finnuc` linear kombiniert. Sie stellt eine nur noch auf die relevanten Felder komprimierte Variante der Routine `formpgp` dar. Innerhalb dieser Routine werden die Beiträge zur veränderten  $W^0$ -Matrix (siehe Gleichung

2.56 in Abschnitt 2.2.3) wie folgt zusammengesetzt.

$$(ij|W^0|s) = (ij|p_x V p_x|s) \oplus (ij|p_y V p_y|s) \oplus (ij|p_z V p_z|s) \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} (ij|p_x V p_x|s) &= (i + l_x, i + l_x|s) \ominus (i - l_x, i + l_x|s) \ominus (i + l_x, i - l_x|s) \oplus (i - l_x, i - l_x|s) \\ (ij|p_y V p_y|s) &= (i + l_y, i + l_y|s) \ominus (i - l_y, i + l_y|s) \ominus (i + l_y, i - l_y|s) \oplus (i - l_y, i - l_y|s) \\ (ij|p_z V p_z|s) &= (i + l_z, i + l_z|s) \ominus (i - l_z, i + l_z|s) \ominus (i + l_z, i - l_z|s) \oplus (i - l_z, i - l_z|s) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Für den 2c Fall wurden entsprechende Routinen geschrieben, die in analoger Weise die Integrale  $W^x$ ,  $W^y$  und  $W^z$  berechnen. Diese Routinen heißen `mkfinnuc_so`, `pvpso_finnuc` und `formpgpso_finnuc`. Da die Berechnung der durch das endliche Atomkernmodell veränderten Integrale vor der Entkopplung des Diracoperators stattfindet<sup>[70]</sup>, kann dieses in TURBOMOLE für Berechnungen mit X2C-, DKH- und BSS-Methoden verwendet werden. Wird in der Datei `control` das *keyword* `$finnuc` gesetzt, wird in Kombination mit einer relativistischen Allelektronenmethode (*keyword* `$rx2c`, `$rbss` bzw. `$rdkh n`) das endliche Atomkernmodell basierend auf einer Gaußladungsverteilung verwendet. Dies funktioniert auf skalarrelativistischem und auf 2c Niveau (*keyword* `$soghf`). In Abbildung 3.1 ist die Hierarchie der aufgerufenen Routinen in Abhängigkeit der gewählten *keywords* dargestellt.

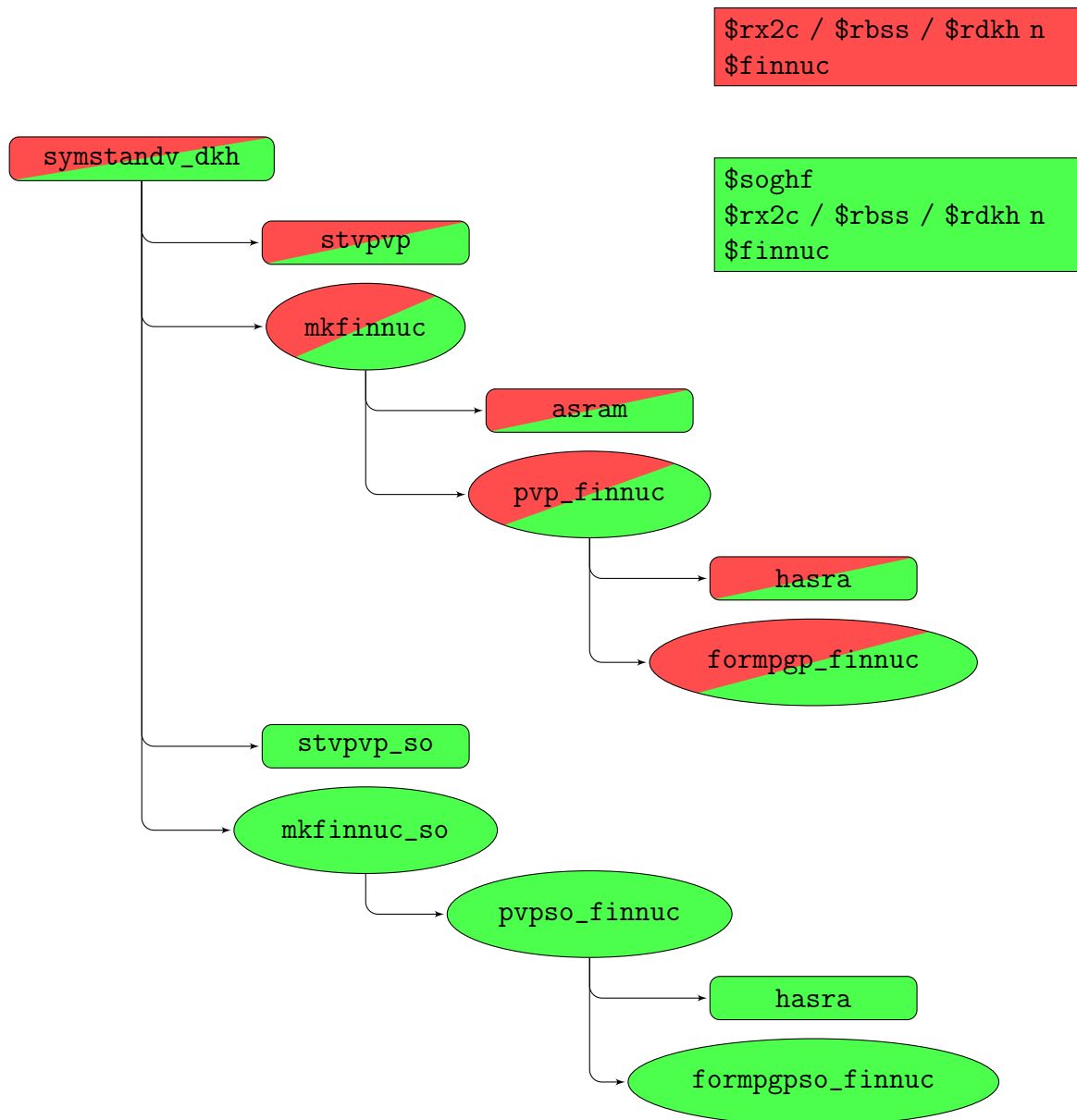


Abbildung 3.1.: Aufgerufene Routinen in Abhängigkeit der gewählten *keywords* (rote bzw. grüne Einfärbung). Bereits vorhandene Routinen werden durch rechteckige, neue bzw. modifizierte Routinen durch elliptische Felder gekennzeichnet.

Es ist nun zu überprüfen, ob die 1s-Amplituden am Atomkern jetzt einen endlichen Wert aufweisen und ob ein Basissatzlimit definiert werden kann. Hierzu wurden analog zu Abbildung 2.2 in Abschnitt 2.2.4 die Ergebnisse auf 1c HF-X2C-Niveau aufgetragen.

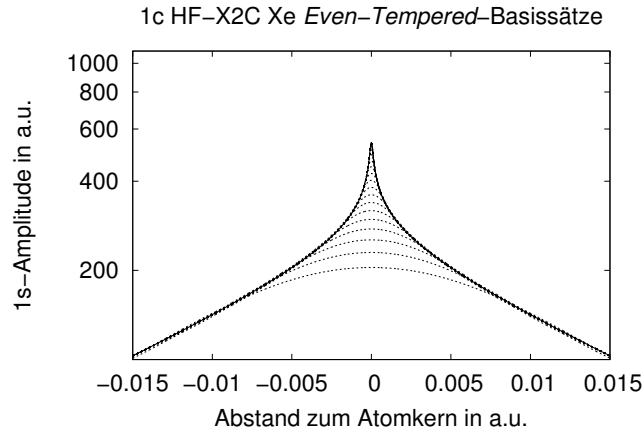


Abbildung 3.2.: 1s-Amplituden des Xe-Atoms in der Nähe des Atomkerns für verschieden große *Even-Tempered*-Basissätze auf 1c HF-X2C-Niveau.

Im Vergleich zu Abbildung 2.2 in Abschnitt 2.2.4 fällt auf, dass die 1s-Amplitude in der Tat im Unterschied zu der auf 1c HF-X2C-pNuc-Niveau einen endlichen Wert besitzt, der sich beim Hinzufügen weiterer steiler s-Funktionen nicht ändert. In Folge dessen ist es möglich, ein Basissatzlimit auf 1c HF-X2C-Niveau zu definieren. Dies zeigt auch der Vergleich in Abbildung 3.3, bei dem für die in Abbildung 2.2 verwendeten *Even-Tempered*-Basissätze des Xe-Atoms die Werte der größten s-Exponenten gegen die Absolutenergie auf 1c HF-X2C-Niveau unter Verwendung eines punktförmigen (pNuc) und eines endlichen Atomkernmodells aufgetragen sind.

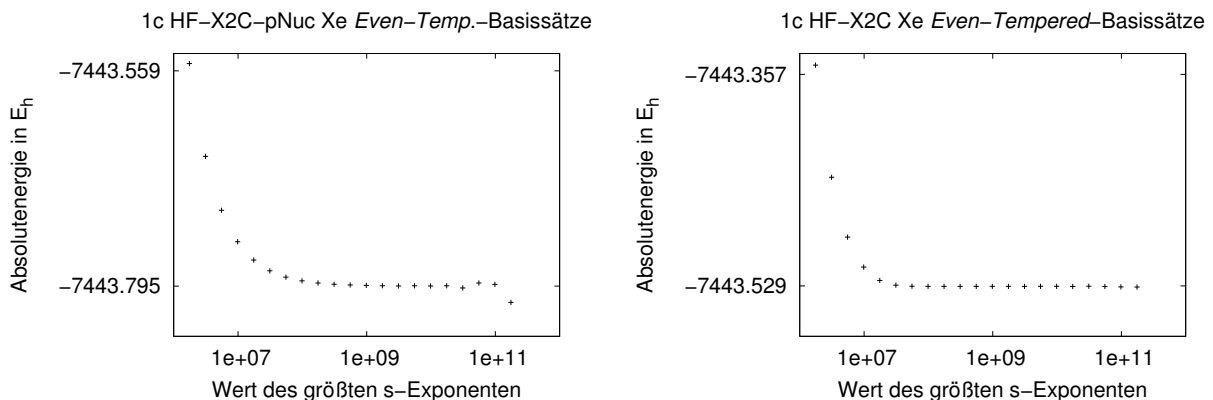


Abbildung 3.3.: Absolutenergie in  $E_h$  gegen den Wert des größten s-Exponenten für verschieden große *Even-Tempered*-Basissätze des Xe-Atoms auf 1c HF-X2C-pNuc (links) und 1c HF-X2C-Niveau (rechts).



## 3.3. Entwicklung und Test der Orbital- und Auxiliärbasissätze

In diesem Abschnitt werden zuerst die in TURBOMOLE gewählten Einstellungen und die Elektronenkonfigurationen für die Berechnungen an Atomen dokumentiert (Abschnitt 3.3.1) sowie die Werkzeuge zur Basissatzoptimierung (Abschnitt 3.3.2) vorgestellt. Danach wird die Entwicklung der Referenzbasissätze, der segmentiert kontrahierten skalarrelativistischen Allelektronenbasissätze, der 2c Basissatzerweiterungen und der Auxiliärbasissätze für die Berechnung der Coulombwechselwirkung im Rahmen der RI-Näherung (Abschnitte 3.3.3) beschrieben. Abschließend werden die Fehler, die im Vergleich zu den Referenzbasissätzen gemacht werden, dokumentiert und mit literaturbekannten skalarrelativistischen Allelektronenbasissätzen verglichen (Abschnitt 3.3.4).

### 3.3.1. Technische Einstellungen und Hilfsmittel

Alle Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE<sup>[6]</sup> entweder auf Hartree-Fock- (HF) oder auf Dichtefunktionaltheorie-Niveau (DFT) durchgeführt. Bei letzterem wurde das BP86-Funktional<sup>[39,41]</sup> mit der Gittergröße `m5` eingesetzt. Für die relativistischen Berechnungen wurde die ein- (1c) sowie zweikomponentige (2c) X2C-Methode<sup>[70]</sup> verwendet. Die Optimierung der Basissätze erfolgte auf 1c HF-NR-, 1c HF-X2C- und 2c HF-X2C-Niveau, die der Auxiliärbasissätze auf 1c HF-X2C-Niveau unter Verwendung der RI-Näherung für die Coulombwechselwirkung (1c RI-HF-X2C). Für Atome wurden Testrechnungen auf 1c HF-NR-, 1c BP86-NR-, 1c HF-X2C-, 1c BP86-X2C-, 1c RI-HF-X2C-, 1c RI-BP86-X2C-, 2c HF-X2C-, 2c BP86-X2C-, 2c RI-HF-X2C- und 2c RI-BP86-X2C-Niveau, für Verbindungen auf 1c HF-NR-, 1c BP86-NR-, 1c HF-X2C-, 1c BP86-X2C-, 1c RI-HF-X2C- und 1c RI-BP86-X2C-Niveau durchgeführt. Die Basissätze wurden für die Elemente Li-La sowie Lu-Rn mit dem ROHF- (für abgeschlossenschalige Systeme mit dem RHF-) und für die Elemente Ce-Yb mit dem UHF-Verfahren optimiert. Dabei wurde in den meisten Fällen  $I_h$ -Symmetrie ausgenutzt. Ausgenommen hiervon sind die Elemente Ti, V, Co, Ni, Zr, Nb, Rh, Pd, Hf, Ta, Ir und Pt ( $O_h$ -Symmetrie) sowie die Elemente Ce-Yb ( $D_{5d}$ -Symmetrie). Für Testrechnungen an Atomen ( $C_1$ -Symmetrie) und Verbindungen (Ausnutzung unterschiedlicher Punktgruppen) wurde das UHF- bzw. UKS-Verfahren (*Unrestricted* Kohn-Sham) verwendet. Für Basissatzoptimierungen auf 1c Niveau wurde das Konvergenzkriterium für Absolutenergien typischerweise auf  $10^{-10} E_h$  gesetzt, bei Testrechnungen an Atomen und Verbindungen (auf HF- und BP86-Niveau) wurden  $10^{-8} E_h$  (bis zur vierten Periode) bzw.  $10^{-7} E_h$  (fünfte und sechste Periode) gewählt.

Die Optimierung der Orbitalbasissätze für skalarrelativistische Rechnungen erfolgte bei je-

dem Atom für eine feste Elektronenkonfiguration. Gleiches galt für die Optimierung der zusätzlichen Funktionen für 2c Rechnungen, die Optimierung der Auxiliarbasissätze und die Testrechnungen an Atomen. Für s- und p-Elemente wurde durchweg der jeweilige Grundzustand ( $s^1, s^2, s^2p^1, \dots, s^2p^6$ ) gewählt. Bei den d- und f-Elementen wurden für die Basissätze für 1c Rechnungen aus Konsistenzgründen die gleichen Zustände wie für die vorhandenen Karlsruher Basissätze<sup>[16,17,122]</sup> gewählt<sup>[75]</sup>. Bis auf wenige Ausnahmen sind dies ebenfalls die Grundzustände der Atome. Die einzelnen Elektronenkonfigurationen sind in Tabelle 3.2 (Spalte “1c Optimierung”) aufgelistet. Auch die Auxiliarbasissätze wurden für diese Zustände optimiert.

Rechnungen an Atomen auf 2c Niveau wurden ohne Ausnutzung von Symmetrie ( $C_1$ ) durchgeführt, da auf 2c Niveau die entsprechenden Punktgruppen nicht implementiert sind. Dabei wurden die Elektronenkonfigurationen verwendet, die sich sowohl auf HF- als auch auf BP86-Niveau unter Erfüllung des Aufbauprinzips realisieren ließen. Sie unterscheiden sich teilweise von den Zuständen, die für die 1c Optimierungen verwendet wurden und sind ebenfalls in Tabelle 3.2 (Spalte “2c Optimierung”) aufgelistet.

Tabelle 3.2.: Atomare Elektronenkonfigurationen der d- und f- Elemente, die den Optimierungen zu Grunde gelegt wurden. Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

Schale	1c Optimierung	2c Optimierung
3d	$s^2d^n$ ( $n = 1 - 10$ ) Cu $s^1d^{10}$	$s^2d^n$ ( $n = 1 - 10$ ) V $s^1d^4$ Cr $s^1d^5$ Cu $s^1d^{10}$
4d	$s^2d^n$ ( $n = 1 - 10$ ) Ag $s^1d^{10}$	$s^2d^n$ ( $n = 1 - 10$ ) Nb $s^1d^4$ Mo $s^1d^5$ Ru $s^1d^7$ Rh $s^1d^8$ Pd $s^0d^{10}$ Ag $s^1d^{10}$
5d	$s^2f^{14}d^n$ ( $n = 1 - 10$ ) Au $s^1f^{14}d^{10}$	$s^2f^{14}d^n$ ( $n = 1 - 10$ ) W $s^1f^{14}d^5$ Ir $s^1f^{14}d^8$ Pt $s^1f^{14}d^9$ Au $s^1f^{14}d^{10}$
4f	$s^2d^1f^n$ ( $n = 0 - 13$ )	$s^2d^0f^n$ ( $n = 1 - 14$ ) La $s^2d^1$ Ce $s^2d^1f^1$ Gd $s^2d^1f^7$

### 3.3.2. Werkzeuge zur Durchführung

Um die Entwicklung skalarrelativistischer Allelektronenbasissätze und 2c Basissatzerweiterungen (siehe Abschnitt 3.3.3) zu erleichtern, wurden einige *Shell*-Skripte geschrieben. Sie werden in diesem Abschnitt vorgestellt. Ausgangspunkt für die Entwicklung der skalarrelativistischen Allelektronenbasissätze in dieser Arbeit waren NR Allelektronenbasissätze<sup>[75]</sup>. Durch diese Vorgehensweise sollte die Beschreibung relativistisch veränderter Orbitale mit den Kontraktionsschemata bewährter Basissätze sichergestellt werden. Auch für die sechste Periode, für die keine NR Allelektronenbasissätze vorlagen, wurde dieser Weg gewählt, hauptsächlich aus technischen Gründen: Während auf NR Niveau analytische Ableitungen nach Basissatzparametern einfach zu implementieren sind und von Anfang an im Programmpaket TURBOMOLE vorhanden waren, ist die analytische Ableitung des X2C-Teils nach Basissatzparametern aufwändig. Diese Ableitungen wurden nicht implementiert und die Größen stattdessen numerisch abgeleitet, was allerdings einen höheren Rechenaufwand bedeutete. Um ausgehend von NR Allelektronenbasissätzen skalarrelativistische Allelektronenbasissätze zu entwickeln, mussten die Exponenten und Kontraktionskoeffizienten modifiziert werden. Hierfür wurden durch die in diesem Abschnitt beschriebenen Skripte gute Startwerte erhalten.

**exp\_scal** Dieses Skript skaliert die Exponenten aller Funktionen einer bestimmten Drehimpulsquantenzahl eines Basissatzes mit einem gegebenen Faktor. Diese Eigenschaft fand in zwei unterschiedlichen Situationen eine Anwendung. Zum einen wurden als Startwerte für die Exponenten skalarrelativistischer Allelektronenbasissätze die Exponenten NR Allelektronenbasissätze auf 1c HF-X2C-Niveau skaliert. Die Faktoren wurden dabei so gewählt, dass die Absolutenergie minimiert wird. Beispielsweise ergaben sich für die fünfte (sechste) Periode Faktoren von  $\approx 1.2$  ( $\approx 1.6$ ) für die s- und  $\approx 1.07$  ( $\approx 1.21$ ) für die p-Funktionen. Zum anderen wurde das Skript bei der Entwicklung NR Allelektronenbasissätze für die Elemente der sechsten Periode verwendet, um ausgehend von einem zuvor optimierten Basissatz für ein Element einen möglichst guten Startpunkt für den des Nachbarelements zu erhalten.

**getcont** Mit diesem Skript ist es möglich die Kontraktionskoeffizienten einer einzelnen CGTF durch die Koeffizienten des jeweiligen Atomorbitals zu ersetzen. Hierfür muss neben der Drehimpulsquantenzahl und der irreduziblen Darstellung des jeweiligen Atomorbitals in der gewählten Punktgruppe angegeben werden, für die wievielte CGTF innerhalb der Drehimpulsquantenzahl der Austausch durchgeführt werden soll. Beim Aufruf des Skripts wird zur Ermittlung der AO- bzw. Spinorkoeffizienten zuerst die ausgewählte CGTF aufgelöst (in PGTFs zerlegt) und anschließend eine Rechnung auf 1c HF- bzw. 2c HF-Niveau durchgeführt<sup>[75]</sup>. Schließlich werden im Rahmen des Skripts die alten Kontraktionskoeffizienten durch die neuen in der Datei **basis** ersetzt. Diese Methode der Kontraktionskoeffizienten-

bestimmung ist für generell kontrahierte Basissätze exakt, für die Optimierung segmentiert kontrahierter Basissätze stellt sie einen guten Startwert dar. Durch die Kombination der Skripte `exp_scal` und `getcont` kann die Anzahl an Basissatzoptimierungszyklen gering gehalten werden, da die Exponenten und Kontraktionskoeffizienten denen des vollständig optimierten skalarrelativistischen Allelektronenbasissatzes im Vergleich zum NR Basissatz bereits sehr ähnlich sind. So liegt z.B. für das Rn-Atom die Absolutenergiedifferenz auf 1c HF-X2C-Niveau zwischen dem Referenz- und einem NR SV(P)-Basissatz bei  $\approx 860 E_h$ . Die Verwendung von `exp_scal` und `getcont` reduziert diese Differenz um fast zwei Größenordnungen auf  $\approx 10 E_h$ .

Die voroptimierten Basissätze wurden dann der eigentlichen Optimierung unterzogen. In den meisten Fällen ist es nicht möglich, bei simultaner Optimierung aller Exponenten und Kontraktionskoeffizienten eine solche Optimierung zur Konvergenz zu bringen. Oft ist es nützlich, im Wechsel Exponenten und Kontraktionskoeffizienten zu optimieren und/oder sich zunächst auf eine bestimmte Drehimpulsquantenzahl zu beschränken. Die entsprechenden Eintragungen in die Dateien `basis` und `control` werden vom Skript `opt_prep` durchgeführt, wenn man die zu optimierenden Objekte in Form zweier Argumente spezifiziert hat. Das erste gibt die Drehimpulsquantenzahl der Funktionen an, die optimiert werden sollen. Für den Fall, dass Funktionen aller Drehimpulsquantenzahlen optimiert werden sollen, muss das Argument "a" an `opt_prep` übergeben werden. Das zweite Argument dient dazu anzugeben, ob für Funktionen innerhalb der gewählten Drehimpulsquantenzahl Exponenten und oder Kontraktionskoeffizienten optimiert werden sollen. Hierfür müssen die Argumente "e" (nur Exponenten), "c" (nur Kontraktionskoeffizienten) oder "a" (Exponenten und Kontraktionskoeffizienten) an `opt_prep` übergeben werden. Sollen also z.B. nur die Kontraktionskoeffizienten der d-Funktionen eines Basissatzes optimiert werden, muss der Befehl `opt_prep d c` verwendet werden. Des Weiteren setzt `opt_prep`, wenn nicht anders durch das dritte Argument im Aufruf spezifiziert, den Faktor um den der zu optimierende Basissatzparameter relaxiert werden darf (`$dqmax`) auf einen Wert von 0.0001. Dieser vergleichsweise kleine Wert ermöglicht auch in den ersten Zyklen der Optimierung eine stabile Konvergenz.

`opt_jx` Innerhalb dieses Skripts findet die Basissatzoptimierung statt. Dabei wird nach jeder Aktualisierung der optimierten Basissatzparameter überprüft, ob der Faktor zwischen zwei benachbarten Exponenten  $> \sqrt[4]{10}$  ist. Dabei handelt es sich um den Faktor, mit dem die Referenzbasissätze (siehe Abschnitt 3.3.3) entwickelt wurden. Dadurch wird die numerische Stabilität des entwickelten Basissatzes garantiert. Das Konvergenzkriterium für die Basissatzoptimierung liegt bei  $10^{-4} E_h$ , kann aber beim Aufruf des Skripts `opt_jx` durch das zweite Argument verändert werden. Zur besseren Konvergenz wird der Wert von `$dqmax` während der Optimierung erhöht. Durch dieses Vorgehen ist sichergestellt, dass die Basis-

satzoptimierung zum einen zu Beginn der Optimierung (bei großen Gradientenwerten) durch die Wahl kleiner Relaxierungsschritte stabil und erfolgreich verläuft und andererseits zum Ende hin das Erreichen des Minimums nicht durch zu kleine Schrittweiten erschwert wird. Bei Optimierungen auf NR-Niveau wird das Modul `grad` zur Berechnung der analytischen Basissatzgradienten aufgerufen. Auf X2C-Niveau werden diese numerisch mit dem Skript `numgrd` berechnet. Innerhalb dieses Skripts wird der zu optimierende Basissatzparameter zuerst um 0.01 % vergrößert und mit diesem dann die Absolutenergie berechnet. Danach wird der zu optimierende Basissatzparameter um 0.01 % verkleinert und ebenfalls eine Absolutenergieberechnung durchgeführt. So werden pro Basissatzparameter drei Absolutenergien erhalten aus denen der Gradient numerisch berechnet wird. Auf diese Weise werden die Gradienten aller zu optimierenden Basissatzparameter ermittelt. Diese werden abschließend so formatiert, dass sie zur Relaxierung mit dem Modul `relax` verwendet werden können. Um die Rechenzeit zu verkürzen, können die numerischen Gradienten der einzelnen Basissatzparameter parallel berechnet werden, ihre Anzahl kann im ersten Argument von `opt_jx` spezifiziert werden. Für die im folgenden Abschnitt beschriebene Entwicklung von Basissätzen wurden die Optimierungen mit `opt_prep` vorbereitet und mit `opt_jx` durchgeführt.

#### 3.3.3. Allelektronenbasissätze für quasirelativistische Rechnungen

**Referenzbasissätze** Um ein Maß für die Qualität der in dieser Arbeit entwickelten Basissätze angeben zu können, musste eine Referenz definiert werden. Hierfür bietet sich die Verwendung der in Abschnitt 2.3.1 erwähnten *Even-Tempered*-Basissätze aus den dort genannten Gründen an. Diese Art von Basissätzen wurde bereits bei der Entwicklung der ECP-Basissätze für Lanthanoide<sup>[122]</sup> verwendet. Der aus dieser Arbeit stammende Faktor  $\sqrt[4]{10}$  zwischen den einzelnen PGTFs wurde dabei übernommen. Er stellt einen guten Kompromiss aus Basissatzvollständigkeit und numerischer Stabilität dar. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Referenzbasissätze sind der Bezugspunkt für die Fehlerbestimmung aller in dieser Arbeit aufgezeigten Größen.

Als Ausgangspunkt für die Bestimmung der steilsten bzw. flachsten Exponenten der jeweiligen Drehimpulsquantenzahl eines Elements dienten bei der ersten bis fünften Periode die vorhandenen NR Allelektronenbasissätze in TZVPP-Qualität. Für die erste bis vierte Periode handelt es sich dabei um den def2-TZVPP-Basissatz<sup>[16]</sup>, für die Elemente der fünften Periode um den TZVPPall-Basissatz<sup>[94]</sup>. Bei diesen Basissätzen handelte es sich um den größten Allelektronenbasissatztyp der bis Xe konsistent in TURBOMOLE vorhanden war. Ausgehend von diesen Basissätzen wurden die steilsten Funktionen für jede Drehimpulsquantenzahl mit dem Faktor  $\sqrt[4]{10}$  nach oben bzw. die flachsten Funktionen nach unten erweitert. Dies wurde auf 1c HF-NR-Niveau für die einzelnen Elemente so oft wiederholt bis der Absolutenergieunterschied  $< 10 \mu E_h$  war. Nach Erfüllung dieses Kriteriums wurde überprüft, ob die flachsten

Exponenten jeder Drehimpulsquantenzahl kleiner waren als die des jeweiligen dhf-QZVPP-Basissatzes<sup>[17]</sup>. War dies nicht der Fall, wurden der Basissatz so lange nach unten erweitert, bis die flachsten Exponenten kleiner als die der dhf-QZVPP-Basissätze waren. Danach wurden die vorläufigen Referenzbasissätze noch um die Polarisationsfunktionen des jeweiligen dhf-QZVPP-Basissatzes erweitert. Mit den so erhaltenen Basissätzen wurde nun Rechnungen auf 1c HF-X2C-Niveau durchgeführt. Dabei wurde überprüft, ob durch das weitere Hinzufügen flacher und steiler PGTFs ein Energiegewinn  $> 10 \mu E_h$  erreicht werden konnte. Dies war bei keinem Element der Fall. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Referenzbasissätze weisen ca. einen um den Faktor 2000, 500 bzw. 10 größeren Exponenten für die s-, p- bzw. d-Funktionen auf als die jeweiligen TZVPP-Basissätze.

Für die 6. Periode, für die es keine Allelektronenbasissätze in TURBOMOLE gab, wurden die Referenzbasissätze nacheinander jeweils ausgehend vom Vorgängerelement (startend von Xe für den Cs-Referenzbasissatz) entwickelt, indem die einzelnen PGTFs analog zu den niedrigeren Perioden nach oben bzw. unten erweitert wurden bis das Kriterium für die Absolutenergie (Änderung  $< 10 \mu E_h$ ) erreicht wurde. Für die Elemente Cs, Ba und La wurden die Polarisationsfunktionen des Xe-Referenzbasissatzes verwendet, für die Elemente Ce bis Lu die des jeweiligen Referenzbasissatzes aus der Arbeit über die Entwicklung der ECP-Basissätze<sup>[122]</sup> und für Hf bis Rn die des Lu-Referenzbasissatzes. Grund hierfür ist, dass die in der Arbeit<sup>[122]</sup> verwendeten Sätze an Polarisationsfunktionen deutlich größer sind als die der jeweiligen dhf-QZVPP-Basissätze. Die resultierenden Kontraktionsschemata aller Referenzbasissätze sind in Tabelle 3.3 angegeben. Die mit diesen Referenzbasissätzen erhaltenen Absolutenergien am Atom wurden mit denen aus<sup>[123]</sup> verglichen. Dabei wurde bei der Verwendung identischer Elektronenkonfigurationen das HF-Basissatzlimit jedes Elements richtig wiedergegeben.

Tabelle 3.3.: Anzahl der PGTFs pro Drehimpulsquantenzahl für die Referenzbasissätze. Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

Element	s/p/d/f/g
H	27/3/2/1
He	35/3/2/1
Li	37/3/2/1
Be	36/3/2/1
B-O	35/23/3/2/1
F-Ne	36/23/3/2/1
Na	40/28/4/2
Mg	39/27/5/2
Al	39/28/4/2/1
Si-Ar	38/28/4/2/1
K	43/31/4/3
Ca	43/31/3/3
Sc-Cr	43/31/18/3/2
Mn-Ni, Zn	43/31/18/4/2
Cu	44/31/18/4/2
Ga	43/31/18/4/1
Ge-Kr	42/31/18/4/1
Rb	46/35/23/3/2
Sr	46/34/22/3/2
Y-Mo	45/34/21/3/2
Tc-Ag	45/34/21/4/2
Cd	45/33/22/4/2
In-Xe	44/33/21/4/1
Cs-Ba	47/33/21/4/1
La	47/33/23/4/1
Ce-Tb	47/33/24/16/10
Dy-Lu	47/33/26/18/10
Hf-Hg	47/33/25/18/8
Tl-Rn	47/35/25/18/8

**Entwicklung skalarrelativistischer Allelektronenbasissätze** In diesem Abschnitt wird die Entwicklung skalarrelativistischer Allelektronenbasissätze in SV(P)-, SVP-, TZVP- und TZVPP-Qualität beschrieben. Dafür wurde wie bereits in Abschnitt 3.3.2 erklärt von entsprechenden NR Allelektronenbasissätzen ausgegangen mit dem Ziel eine ähnlichen Genauigkeit, d.h. ähnliche Fehler in Absolut- und Atomisierungsenergien wie für die entsprechenden def2-Basissätze zu erhalten.

Für die Elemente der zweiten bis vierten Periode dienten die def2-SV(P)- bzw. def2-TZVP-Basissätze<sup>[16]</sup> als Ausgangspunkt. Ausgenommen hiervon sind die 3d-Elemente, bei denen eine flache d-PGTF hinzugefügt werden musste, um kovalente und schwache ionische Bin-

dungen korrekt zu beschreiben (def2-SV(P)d-Basissätze). Für die Elemente der fünften Periode wurde von den SVPall- bzw. TZVPPall-Basissätzen<sup>[94]</sup> ausgegangen. Da diese jedoch nicht an einem Testsatz austariert wurden, sind sie nicht fehlerkonsistent. So fehlen im Vergleich zu den def2-Basissätzen den Basissätzen der s- und d-Elemente z.B. je eine flache p- und d-PGTF. Außerdem ist der Satz an p-Funktionen nur schwach kontrahiert und lässt sich somit nur schwer mit der formalen Definition eines *Double-* oder *Triple-Zeta Valence* Basissatzes in Einklang bringen. Aus diesen Gründen wurde zuerst eine verbesserte Variante der NR SVPall- bzw. TZVPPall-Basissätze entwickelt, die sich hauptsächlich im Kontraktionsschema des p-Satzes und durch eine zusätzliche flache d-PGTF von der bisherigen unterscheidet. Das schwach kontrahierte Schema der s-Funktionen musste allerdings beibehalten werden, da der große Beitrag der inneren s-Orbitale zur Absolutenergie im Falle eines strikt kontrahierten Schemas zu nicht tolerablen Fehlern führte. Zusätzliche Polarisationsfunktionen wurden den vorhandenen Karlsruher ECP-Basissätzen entnommen. Ausgehend von diesen NR Basissätzen für die Elemente der fünften Periode wurde mit der Optimierung auf 1c HF-X2C-Niveau mit den bereits beschriebenen Werkzeugen begonnen. Allerdings war eine reine Nachoptimierung wie bei den Elementen der zweiten bis vierten Periode nicht mehr ausreichend, um die veränderte radiale Ausdehnung der s- und p-Orbitale zu beschreiben. Aus diesem Grund wurde die erste s- und die erste p-CGTF um je eine steile PGTF erweitert. Im Falle der Elemente der sechsten Periode war die Neuentwicklung NR Allelektronenbasissätze in SV- und TZV-Qualität notwendig. Dabei wurden ausgehend vom Ag-Atom NR Basissätze für das Au-Atom entwickelt. Die Anzahl der PGTFs innerhalb der ersten CGTF einer jeden Drehimpulsquantenzahl wurde so gewählt, dass die Kontraktionskoeffizienten aller PGTFs das gleiche Vorzeichen besitzen. Die folgenden CGTFs bestehen oft aus drei PGTFs. Dabei beschreiben zwei PGTFs die jeweilige Schale, während die dritte PGTF Abweichungen im Bereich des radialen Knotens korrigiert. Der Exponent dieser PGTF liegt typischerweise zwischen denen der beiden flachsten PGTFs der vorherigen CGTF, während sich der Kontraktionskoeffizient von denen der PGTFs der gleichen CGTF im Vorzeichen unterscheidet. Auf diese Weise wurde für das Au-Atom ein {8433311/7433/53211/51}-Schema für den SV- und ein {(10)5111111111/854311/631111/61}-Schema für den TZV-Basissatz erhalten. Hierbei handelt es sich bereits um die Kontraktionsschemata der skalarrelativistischen Allelektronenbasissätze, die sich im Vergleich zu den NR Allelektronenbasissätzen um je eine zusätzliche steile PGTF innerhalb der ersten s- und p-CGTF (aus oben beschriebenen Gründen) und um zusätzliche flache p- und d-PGTFs unterscheiden. Die Notwendigkeit letzterer ergab sich durch unzureichende Ergebnisse für Atomisierungsenergien (siehe Abschnitt 3.3.4). Für die restlichen Elemente der sechsten Periode waren weitere kleine Veränderungen notwendig. So benötigen Lanthanoide eine höhere Flexibilität im Satz der f-Funktionen (SV: {511}, TZV: {5111}), während bei den s-Elementen ein {4}-Schema für beide Basissatztypen



ausreichend war. Bei den p-Elementen musste der Satz an p-Funktionen vergrößert werden, da hier eine höhere Flexibilität zur Beschreibung der Valenz-p-Schale benötigt wurde. Im Gegenzug konnte für diese Elemente der Satz an d-Funktionen verkleinert werden<sup>[75]</sup>.

Tabelle 3.4.: Kontraktionsschemata der x2c-SV(P)all/SVPall/TZVPall/TZVPPall-Basisätze. Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

El.	SV	(P)	P	TZV	P	PP
	s/p/d/f	p/d/f	p/d/f	s/p/d/f	p/d/f	p/d/f/g
Li	511	21	21	62111	111	111/1
Be	511	31	31	62111	121	121/1
B-Ne	511/31	-/1	-/1	62111/411	-/11/1	-/11/1
Na	533/5	1/1	1/1	73211/51	11/111	11/111
Mg	533/5	11/1	11/1	73211/51	11/111	11/111
Al-Ar	533/511	-/1	-/1	73211/51111	-/21/1	-/111/1
K	63311/53	1/11	1/11	842111/631	1/111	1/111
Ca	63311/53	1/31	1/31	842111/631	11/211	11/211
Sc-Cu	63311/53/41	1/1	1/1/1	842111/631/411	11/1/1	11/1/11/1
Zn	63311/53/41	1/1	1/1/1	842111/631/411	11/1/11/1	11/1/11/1
Ga,Ge	63311/5311/41	-/1	-/1	842111/63111/51	-/11/1	-/11/1
As-Kr	63311/5311/41	-/1	-/1	842111/64111/51	-/11/1	-/11/1
Rb,Sr	733311/633/ 5211	1/1	1/1	94211111/9531/ 62111	11/11/1	11/11/11/1
Y-Ag	733311/6331/ 5211	1/1	1/1/1	94211111/95311/ 62111	1/1/1	1/1/11/1
Cd	733311/6331/ 5211	11/1	11/1/1	94211111/9531/ 62111	11/1/1	11/1/11/1
In-Xe	733311/63311/ 53	-/1	-/1	94211111/953111/ 631	-/1/11	-/1/11
Cs,Ba	8433311/7433/ 5211/4	1/1	1/1	(10)5111111111/ 854311/63111/4	1/1	1/1/1/1
La	8433311/7433/ 53211/4	1/1	1/1	(10)5111111111/ 854311/631111/41	1/1	1/1/1/1
Ce-Yb	8433311/74321/ 53211/511	1/1	1/1/-/1	(10)5111111111/ 854311/631111/5111	1/1/-/1	1/1/-/21
Lu	8433311/74321/ 53211/51	1/1	1/1/-/1	(10)5111111111/ 854311/631111/61	1/1/-/1	1/1/-/21
Hf-Au	8433311/7433/ 53211/51	1/1	1/1	(10)5111111111/ 854311/631111/61	1/1	1/1/1/1
Hg	8433311/74331/ 53211/51	1/1	1/1	(10)5111111111/ 854311/631111/61	1/1	1/1/1/1
Tl-Rn	8433311/ 7432111/533/51	-/1	-/1	(10)5111111111/ 8543111/64111/61	-/1/1	-/1/1

Sämtliche eben beschriebene Basissätze wurden in Abwesenheit von Polarisationsfunktionen vorhandener Karlsruher Basissätze<sup>[16,17]</sup> optimiert und diese anschließend wieder hin-

zugefügt. Aus Konsistenzgründen tragen sie die Bezeichnungen  $x2c\text{-SV(P)all}$ ,  $x2c\text{-SVPall}$ ,  $x2c\text{-TZVPall}$  und  $x2c\text{-TZVPPall}$ <sup>[75]</sup>. Ihre Kontraktionsschemata sind in Tabelle 3.4 gezeigt.

**2c Basissatzerweiterungen** Bei Miteinbeziehung der Spin-Bahn-Wechselwirkung durch die Verwendung von 2c Methoden kommt es zu einer energetischen sowie räumlichen Aufspaltung in eine kompaktere Unterschale für  $j=1-s$  und eine verbreiterte Unterschale für  $j=1+s$ . Um diese Aufspaltung beschreiben zu können, werden Erweiterungen in Form zusätzlicher Basisfunktionen benötigt, da sonst die Energieänderung durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung falsch wiedergegeben wird. Für die Optimierung solcher Funktionen ist es günstig, ein 2c Verfahren zu verwenden, das den Coulombteil exakt, d.h. nicht im Rahmen der RI-Näherung berechnet, insbesondere wenn noch keine entsprechenden Auxiliarbasissätze zur Verfügung stehen. Eine solche Technik wurde im Rahmen dieser Arbeit in das Programmpaket TURBOMOLE implementiert. Wird in der Datei `control` das *keyword* `$coulex` gesetzt, so wird in Kombination mit der Verwendung des *keywords* `$soghf` (2c SCF-Verfahren) die Coulombwechselwirkung durch die Routine `shloop` in exakter Weise berechnet, ansonsten wie bisher mit der Routine `colaux` im Rahmen der RI-Näherung. Zusätzlich wurde noch die Möglichkeit implementiert die Zweielektronenintegrale vor dem Start des SCF-Verfahrens auf die Festplatte abspeichern zu können. Zur Speicherung der Zweielektronenintegrale muss innerhalb des Schlagworts `$scfintunit` der Wert für `size > 0` gesetzt werden. Er gibt (in MB) an, wie groß die Zweielektronenintegraldatei gewählt werden soll. Ferner ist die exakte Berechnung der Coulombenergie für die Bestimmung des Fehlers der RI-Näherung (siehe Abschnitt 2.3.2) nötig.

In früheren Arbeiten zu ECP-Basissätzen zeigte sich, dass vor allem die kompaktere Unterschale ( $p_{1/2}$ ,  $d_{3/2}$ ) falsch beschrieben wird<sup>[7]</sup>. Aus diesem Grund wurde damals eine zusätzliche PGTF für jede p- und d-Schale hinzugefügt, die nicht Teil der Valenzschale war und nicht bereits durch das ECP erfasst wurde. Analog zu dieser Vorgehensweise wurde auch mit den relativistischen Allelektronenbasissätzen dieser Arbeit verfahren. So wurde für Elemente der dritten bis fünften Periode je eine PGTF pro p- und d-Schale hinzugefügt, die nicht Teil der Valenzschale war. Diese PGTFs wurden auf 2c HF-X2C-Niveau durch Minimierung der Absolutenergie am Atom optimiert. Es zeigte sich allerdings, dass dieses Verfahren nicht ausreichend war, um die Aufspaltung der 2p-Schale zu beschreiben. Aus diesem Grund wurde statt einer PGTF die erste p-CGTF des skalarrelativistischen Basissatzes verwendet und deren Kontraktionskoeffizienten erst (als Startwert) aus den MO-Koeffizienten des  $2p_{1/2}$ -Spinors übernommen und anschließend auf 2c HF-X2C-Niveau nachoptimiert. Dabei zeigte sich, dass für die Elemente der fünften Periode eine PGTF innerhalb dieser CGTF ohne signifikanten Genauigkeitsverlust eingespart werden konnte. Für die Elemente der sechsten Periode musste eine zusätzliche steile d-PGTF und innerhalb der CGTF der

2p-Schale eine steile PGTF hinzugefügt werden.

Die Basissatzerweiterungen wurden dabei ausgehend vom jeweiligen x2c-TZVPall-Basissatz auf 2c HF-X2C-Niveau entwickelt und können auch für die x2c-SV(P)all-, x2c-SVPall- und x2c-TZVPPall-Basissätze verwendet werden. Die (p/d)-Kontraktionsschemata der 2c Basissatzerweiterungen sind {5} für die Elemente der dritten, {61} für die Elemente der vierten, {811/1} für die Elemente der fünften und {9111/111} für die Elemente der sechsten Periode. Relativistische Allelektronenbasissätze, die mit dieser Erweiterung ausgestattet wurden, tragen den Zusatz “-2c” in der Namensbezeichnung (z.B. x2c-SV(P)all-2c)<sup>[75]</sup>.

**RI-Auxiliarbasissätze** Die Verwendung der RI-Näherung für das Coulombpotential ist mittlerweile zum Standard in vielen quantenchemischen Programmpaketen geworden. Vor allem Berechnungen auf DFT-Niveau mit Funktionalen, die keinen HF-Austausch enthalten, werden dadurch signifikant beschleunigt. In früheren Arbeiten<sup>[90–93]</sup> wurden NR Auxiliarbasissätze entwickelt, deren Fehler für Rechnungen am Atom  $< 20 \mu E_h$  und für Rechnungen an Verbindungen  $< 100 \mu E_h$  pro Atom waren. Diese Fehler sind gering im Vergleich zu den Fehlern, die die Qualitätskriterien für SV(P)- und TZVP-Basissätze (siehe Abschnitt 2.3.1) definieren.

Auxiliarbasissätze für den Coulombteil sind vergleichsweise einfach zu modellieren, da hier nur die Gesamtdichte modelliert werden muss, also nicht die Dichtematrix wie beim Austauschteil und nicht die Produkte von besetzten und virtuellen Orbitalen wie bei Auxiliarbasissätzen für korrelierte Methoden. Es existieren deshalb inzwischen sogar Ansätze zur automatisierten Erzeugung<sup>[124]</sup>. Solche automatisiert erzeugten Sätze sind allerdings deutlich größer und deshalb wurden für die relativistischen Allelektronenbasissätze ausgehend von denen für die def2-Basissätze neue Auxiliarbasissätze entwickelt. Diese wurden wie folgt modifiziert: Die s-Funktionen, die bei totalsymmetrischen Systemen den einzigen Beitrag darstellen, wurden durch  $n$  PGTFs ersetzt, die folgender Regression folgen<sup>[91–93]</sup>.

$$\eta_{i+1} = \eta_i \beta \left( 1 + \gamma \frac{i^2}{(n+1)^2} \right); \quad i = 0, \dots, n-2 \quad (3.11)$$

Für die Anzahl an Auxiliarbasisfunktionen  $n$  wurde für die Elemente Li bis Ne ein Wert von 12, für Na bis Ar ein Wert von 14, für K bis Kr ein Wert von 19, für Rb bis Cd ein Wert von 25, für In bis Xe ein Wert von 26 und für Cs bis Rn ein Wert von 34 gewählt. Die Parameter  $\beta$  und  $\gamma$  wurden durch Maximierung der Coulombwechselwirkung der Atome für Orbitale auf 1c UHF-X2C-Niveau ohne die Ausnutzung von Symmetrie ( $C_1$ ) mit dem x2c-TZVPall-Basissatz erhalten. Anschließend wurden die CGTFs höherer Drehimpulsquantenzahlen aufgelöst. Die so erhaltenen Auxiliarbasissätze erfüllten für einige Elemente mit teilweise besetzten Schalen die o.g. Qualitätskriterien nicht, da diese Schalen zu Abweichun-

gen von der Totalsymmetrie der Elektronendichte von Atomen führen. Diese Abweichungen müssen mithilfe zusätzlicher PGTFs modelliert werden. So benötigt z.B. das B-Atom, das ein einfach besetztes  $p_z$ -Orbital (oder  $p_x$ - bzw.  $p_y$ -Orbital) besitzt, eine d-Funktion. Grund für diese Abweichungen von der Totalsymmetrie ist die Behandlung mit UHF in  $C_1$ -Symmetrie (an Stelle einer ROHF-Behandlung in  $O_h$ - oder  $I_h$ -Symmetrie mit teilbesetzter dreifach entarteter irreduzibler Darstellung). Da Atomisierungsenergien jedoch häufig auf diese Weise (Rechnung am Atom mit UHF/ $C_1$ -Symmetrie) ermittelt werden, wurde den beschriebenen Abweichungen durch Modifikation der d-Funktionen für p-Elemente, der g-Funktionen für d-Elemente und der i-Funktionen für f-Elemente (wenn nötig) Rechnung getragen; entweder durch das Hinzufügen einer steilen PGTF oder bei weiterhin zu großem Fehler durch die in Gleichung (3.11) beschriebene Regression<sup>[75]</sup>. Tabelle 3.5 zeigt neben den Kontraktionsschemata der entwickelten Auxiliärbasissätze die durch die RI-Näherung eingeführten Fehler für Berechnungen der Absolutenergie am Atom. Die Fehler liegen sowohl auf 1c RI-HF-X2C- als auch auf 2c RI-HF-X2C-Niveau im Bereich früherer NR Auxiliärbasissätze.

Tabelle 3.5.: Zahl der PGTFs pro Drehimpulsquantenzahl für die Auxiliärbasissätze (Spalte “s/p/d/f/g/h/i”) sowie durch die RI-Näherung eingeführte Fehler (Durchschnittswert  $\pm$  Standardabweichung) in den Absolutenergien am Atom in  $\mu E_h$  bei der Verwendung der x2c-TZVPall-Basissätze auf 1c HF-X2C-Niveau (Spalte “1c”) bzw. der x2c-TZVPall-2c-Basissätze auf 2c HF-X2C-Niveau (Spalte “2c”). Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

Element	s/p/d/f/g/h/i	1c	2c
Li-Ne	12/5/4/2/1	1.98 $\pm$ 2.03	1.28 $\pm$ 1.19
Na-Ar	14/5/5/2/1	4.19 $\pm$ 2.97	3.35 $\pm$ 2.12
K-Ca,Ga-Kr	19/5/5/3/1	4.85 $\pm$ 3.69	3.36 $\pm$ 2.47
Sc-V,Fe-Ni	19/5/5/3/4	6.93 $\pm$ 4.94	6.10 $\pm$ 3.95
Cr-Mn,Cu-Zn	19/5/5/3/3		
Rb-Sr	25/5/5/3/1	3.86 $\pm$ 3.56	1.53 $\pm$ 1.00
In-Xe	26/5/5/3/1		
Y-Nb	25/5/6/3/5	4.17 $\pm$ 4.53	4.11 $\pm$ 6.52
Mo-Cd	25/5/5/3/5		
Cs-Ba,Tl-Rn	34/5/5/3/1	5.89 $\pm$ 4.99	3.09 $\pm$ 1.83
La,Hf-Hg	34/5/5/3/5	11.54 $\pm$ 8.39	8.86 $\pm$ 8.33
Ce-Lu	34/7/6/6/6/3/5	10.07 $\pm$ 7.19	7.81 $\pm$ 8.24

Die entwickelten Basissätze wurden dem *TURBOMOLE-Repository* übergeben und sind im Zusatzmaterial (*Supporting Information*) von<sup>[75]</sup> sowie in der *TURBOMOLE-Basissatzbibliothek*<sup>[125]</sup> zu finden. Außerdem werden sie in der Basissatzbibliothek des *Environmental Molecular Sciences Laboratory* (EMSL)<sup>[126,127]</sup> veröffentlicht.

### 3.3.4. Dokumentation der Genauigkeit

In diesem Abschnitt wird die Qualität der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Basissätze dokumentiert und diskutiert. Dabei werden für Rechnungen an Atomen Absolut- und Orbital- bzw. Spinorenergien ( $\Delta E_{Abs}$  und  $\Delta E_{Orb}$ ) und für Rechnungen an Verbindungen Atomisierungsenergien, Dipolmomente und HOMO-Energien ( $\Delta E_{At}$ ,  $\Delta DM$  und  $\Delta E_{HOMO}$ ) betrachtet. Die Unterschiede im Vergleich zu Rechnungen mit den Referenzbasissätzen (siehe Abschnitt 3.3.3) werden im folgenden als Fehler bezeichnet. Zusätzlich werden für ausgewählte Moleküle die hier vorgestellten mit literaturbekannten Basissätzen<sup>[108–113]</sup> verglichen.

**Absolut- und Orbitalenergien von Atomen** In Tabelle 3.6 sind die Fehler in den Absolutenergien gegen den entsprechenden Referenzbasissatz für die Basissätze in SV(P)- und TZVP-Qualität auf 1c und 2c HF-X2C-Niveau aufgetragen. Hierbei wird jede Gruppe von Elementen (2s, 2p usw.) exemplarisch durch ein Element repräsentiert. Ergebnisse für jedes einzelne Element sowie für Basissätze mit den größeren Sätzen an Polarisationsfunktionen sind im Zusatzmaterial (*Supporting Information*) von<sup>[75]</sup> zu finden.

Tabelle 3.6.:  $\Delta E_{Abs}$  in  $mE_h$  im Vergleich zum Referenzbasissatz für x2c-SV(P)all- und x2c-TZVPall-Basissätze auf 1c HF-X2C- und für x2c-SV(P)all-2c- und x2c-TZVPall-2c-Basissätze auf 2c HF-X2C-Niveau. Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

Element	$\Delta E_{Abs}$ 1c HF-X2C		$\Delta E_{Abs}$ 2c HF-X2C	
	x2c-SV(P)all	x2c-TZVPall	x2c-SV(P)all-2c	x2c-TZVPall-2c
Be	19.34	0.46	19.34	0.46
N	68.42	1.87	68.42	1.87
Mg	85.13	9.01	83.22	8.94
P	134.56	11.21	134.48	11.10
Ca	116.71	16.63	102.17	16.68
Mn	216.55	33.22	194.21	33.32
As	465.56	78.09	445.40	78.64
Sr	331.05	39.27	397.24	41.10
Tc	453.74	59.70	478.73	57.31
Sb	785.44	93.15	822.99	107.06
Ba	377.82	69.92	395.29	80.12
Eu	461.76	90.81	510.08	111.29
Re	1012.81	195.49	1320.69	295.14
Bi	1500.20	299.76	1944.56	523.20

Erwartungsgemäß steigt der Fehler für den x2c-SV(P)all-Basissatz mit der Anzahl zu beschreibender Elektronen bzw. Schalen von  $\approx 19 mE_h$  für Be über  $\approx 466 mE_h$  für As bis hin zu  $\approx 1500 mE_h$  für Bi; gleiches gilt für den x2c-TZVPall-Basissatz:  $\approx 0.5 mE_h$  (Be),  $\approx 78 mE_h$

(As) und  $\approx 300 \text{ mE}_h$  (Bi). Bei der Berechnung auf 2c HF-X2C-Niveau werden typischerweise leicht höhere Fehler (insbesondere bei schwereren Elementen) beobachtet. Diese liegen jedoch im Bereich der def2-Basissätze auf 1c HF-NR-Niveau: z.B.  $\approx 322$  bzw.  $\approx 44 \text{ mE}_h$  für den def2-SV(P)- bzw. def2-TZVP-Basissatz für As.

Ein weitaus wichtigeres Kriterium bei der Berechnung von Atomen sind die Fehler in den Orbitalenergien ( $\Delta E_{Orb}$ ), insbesondere die der inneren Schalen, da diese überhaupt erst durch die Verwendung von Allelektronenmethoden zugänglich sind und die hier vorgestellten Basissätze zu diesem Zweck entwickelt wurden. Dabei werden für die 1s-, 2s- und 2p-Orbitale die größten Fehler erhalten. Ihre Mittelwerte (für jede Periode) sind in Tabelle 3.7 angegeben. Im Falle von Basissätzen für 2c Methoden werden zusätzlich die Fehler in der Spin-Bahn-Aufspaltung aufgeführt.

Tabelle 3.7.:  $\Delta E_{Orb}$  der 1s-, 2s- und 2p- ( $2p_{1/2}$ -) Orbitale/Spinoren sowie die Spin-Bahn-Aufspaltung zwischen dem  $2p_{1/2}$ - und dem  $2p_{3/2}$ -Spinor in eV. Angegeben sind Durchschnittswerte über die jeweilige Periode. Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

Element	$\Delta E_{Orb}$ HF-X2C				$\Delta E_{Orb}$ BP86-X2C			
	1c		2c		1c		2c	
	SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP
Li-Ne,1s	0.21	0.02	0.21	0.02	0.26	0.11	0.26	0.11
Na-Ar,1s	1.11	0.12	1.61	0.11	0.66	0.27	1.79	0.17
2s	0.31	0.03	0.43	0.04	0.30	0.09	0.65	0.08
2p	0.20	0.03	0.32	0.04	0.18	0.08	0.59	0.07
$2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$			0.02	0.01			0.02	0.03
K-Kr,1s	1.51	0.15	3.11	0.14	0.65	1.48	2.40	0.54
2s	0.39	0.06	0.62	0.03	0.79	0.88	0.32	0.57
2p	0.32	0.06	0.34	0.04	1.13	0.97	0.51	0.62
$2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$			0.09	0.09			0.06	0.06
Rb-Xe,1s	2.25	0.68	4.38	0.62	1.93	1.61	4.95	0.77
2s	1.01	0.34	1.80	0.23	1.29	1.10	2.01	0.27
2p	1.25	0.22	0.88	0.11	2.00	1.32	1.08	0.16
$2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$			0.17	0.12			0.41	0.05
Cs-Rn,1s	3.78	0.59	4.82	0.59	2.49	2.04	5.60	0.74
2s	1.30	0.40	1.55	0.25	1.23	1.33	1.34	0.27
2p	0.98	0.38	1.26	0.38	1.58	1.44	1.11	0.31
$2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$			0.28	0.32			0.40	0.31

Für die Basissätze in TZVP-Qualität liegen die Fehler durchweg unterhalb von 1 eV. Für die Basissätze in SV(P)-Qualität liegen die Fehler für die 2s- und 2p-Orbitale im Bereich von 1 eV, während für die Fehler der 1s-Orbitale höhere Werte (bis zu  $\approx 5 \text{ eV}$  für schwere Elemente) beobachtet werden. Fehler in der Spin-Bahn-Aufspaltung liegen für beide Basissatztypen unterhalb von 0.5 eV. Im Allgemeinen werden Standardabweichungen erhalten, die um einen

Faktor 4 bis 10 kleiner sind als die aufgeführten Mittelwerte. Bei der Verwendung auf 1c und 2c BP86-X2C-Niveau (für die die Basissätze nicht optimiert wurden) werden etwas größere Fehler bei den 2s- und 2p-Orbitalen (bis zu 2 eV) beobachtet. Die Fehler der 1s-Orbitale liegen dabei überraschenderweise im gleichen Bereich. Um die Größe dieser Fehler einschätzen zu können, müssen diese mit den Absolutwerten ins Verhältnis gesetzt werden. So ergibt sich z.B. für das Bi-Atom eine 1s-Orbitalenergie von  $\approx -90000$  eV sowie eine Spin-Bahn-Aufspaltung der 2p-Schale von  $\approx 2400$  eV. Des Weiteren führt der Wechsel der Methode (HF zu BP86) für dieses Element zu einem Unterschied in der 1s-Orbitalenergie von  $\approx 735$  eV. Der Unterschied zwischen einem punktförmigen und dem implementierten endlichen Atomkernmodell beträgt hierfür  $\approx 70$  eV.

In Tabelle 3.8 sind exemplarisch für das Element Krypton die Fehler in den Energien der s-Schalen aufgelistet, links für eine NR Rechnung mit den dafür optimierten def2-Basissätzen, rechts für eine (1c) relativistische Rechnung mit den hier vorgestellten Basissätzen. Die jeweiligen Kombinationen zeigen ähnliche Fehler. Das Ausmaß der erzielten Verbesserungen im Vergleich zu einer relativistischen Rechnung mit den def2-Basissätzen lässt sich durch einen Vergleich mit Tabelle 3.1 (in Abschnitt 3.1) ersehen.

Tabelle 3.8.:  $\Delta E_{Orb}$  in eV im Vergleich zum Referenzbasissatz für Kr auf 1c HF-NR-Niveau mit def2-SV(P)- und def2-TZVP-Basissatz bzw. auf 1c HF-X2C-Niveau mit x2c-SV(P)all- und x2c-TZVPall-Basissatz.

Orbital	$\Delta E_{Orb}$ 1c HF-NR		$\Delta E_{Orb}$ 1c HF-X2C	
	def2-SV(P)	def2-TZVP	x2c-SV(P)all	x2c-TZVPall
1s	1.64	0.12	3.46	0.40
2s	0.82	0.05	0.98	0.09
3s	0.28	0.03	0.33	0.05
4s	0.23	0.03	0.23	0.04

Die Verwendung von RI hat nur eine sehr geringe Auswirkung auf die Energien (besetzter) Orbitale. Der durch sie eingeführte Fehler liegt typischerweise in der Größenordnung von  $10^{-3}$  eV. Auf 1c HF-X2C-Niveau wird für das 2p-Orbital des Te-Atoms mit dem x2c-SV(P)all-Basissatz der größte Fehler (0.03 eV) beobachtet<sup>[75]</sup>.

**Atomisierungsenergien, Dipolmomente und HOMO-Energien von Verbindungen** Um sicherzustellen, dass die entwickelten Basissätze für den praktischen Gebrauch geeignet sind, wurden sie an einem großen Molekültestsatz (siehe Anhang A) im Bezug auf Atomisierungsenergien ( $\Delta E_{At}$ ), Dipolmomente ( $\Delta DM$ ) und HOMO-Energien ( $\Delta E_{HOMO}$ ) überprüft. Dieser enthält nahezu alle Elemente bis Rn (mit Ausnahme der Edelgase) in ihren gängigsten Oxidationsstufen. Er stellt eine Kombination der Testsätze früherer Arbeiten<sup>[16,17,122]</sup> dar. Sämtliche Rechnungen hierzu wurden entweder auf 1c HF-X2C- oder auf 1c-BP86-X2C-Niveau

durchgeführt, da die Spin-Bahn-Wechselwirkung auf den für die chemische Bindung relevanten Valenzbereich nur einen geringen Einfluss hat. Statistische Auswertungen von  $\Delta E_{At}$ ,  $\Delta DM$  bzw.  $\Delta E_{HOMO}$  finden sich in den Tabellen 3.9 und 3.10, 3.11 und 3.12 bzw. 3.13 und 3.14. Für unterschiedliche Verbindungstypen werden jeweils Mittelwerte, Standardabweichungen und die Verbindung mit dem größten Fehler präsentiert.

Insgesamt sind die Ergebnisse denen der def2-Basissätze für NR Rechnungen bzw. denen der ECP-basierten Basissätze sehr ähnlich. So werden für Basissätze in TZVP- und TZVPP-Qualität deutlich kleinere Fehler als für Basissätze in SV(P)- und SVP-Qualität erhalten. Dabei handelt es sich um eine systematische Verbesserung. Außerdem sind die Fehler über das ganze Periodensystem hinweg ähnlich. Es ist zumindest kein systematischer Zusammenhang zwischen Fehlern und unterschiedlichen Elementgruppen zu beobachten.

Tabelle 3.9.:  $\Delta E_{At}$  in kJ/(mol · Atom) im Vergleich zum Referenzbasissatz für x2c-SV(P)all/SVPall/TZVPall/TZVPPall-Basissätze auf 1c HF-X2C-Niveau. Angegeben sind Durchschnittswerte (“ $\emptyset$ ”), Standardabweichungen (“ $\sigma$ ”), die Verbindung mit dem größten Fehler (“Max”) und die Anzahl an Verbindungen pro Verbindungstyp (“N”). Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

		$\Delta E_{At}$ 1c HF-X2C							
N		x2c-SV(P)all		x2c-SVPall		x2c-TZVPall		x2c-TZVPPall	
		$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max
2s	19	4.1±4.2	14.6,BeF <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.9±3.2	12.5,Li <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>	3.3±2.1	10.5,Be <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	2.4±2.2	10.5,Be <sub>2</sub> F <sub>4</sub>
2p	40	6.2±6.3	27.1,HF	4.0±2.7	14.9,N <sub>4</sub>	1.4±0.8	3.9,N <sub>4</sub>	0.7±0.4	2.1,N <sub>4</sub>
3s	12	1.8±1.8	6.0,NaF	1.4±1.6	6.0,NaF	1.5±1.6	4.8,MgF <sub>2</sub>	1.4±1.6	4.8,MgF <sub>2</sub>
3p	31	15.3±9.2	37.0,H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13.1±9.3	28.5,H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.7±1.1	3.6,AlF <sub>3</sub>	1.4±1.1	3.5,AlF <sub>3</sub>
4s	10	5.6±4.0	15.0,KF	5.4±4.0	15.0,KF	3.4±1.8	7.5,CaF <sub>2</sub>	3.2±1.9	7.5,CaF <sub>2</sub>
3d	47	13.0±8.7	37.8,CrO <sub>3</sub>	9.0±6.6	25.2,FeO	3.3±2.7	10.0,NiF <sub>3</sub>	1.9±1.9	7.2,NiF <sub>3</sub>
4p	24	7.8±5.5	25.2,SeO <sub>2</sub>	6.4±6.3	25.2,SeO <sub>2</sub>	1.4±1.0	3.5,SeO <sub>2</sub>	1.2±1.0	3.5,SeO <sub>2</sub>
5s	8	8.0±4.4	14.0,RbF	4.0±5.0	12.0,RbF	3.3±1.3	5.2,SrO	1.3±0.7	2.6,SrO
4d	34	18.4±16.3	54.0,RuO <sub>4</sub>	6.1±5.6	23.6,RuO <sub>4</sub>	6.0±3.8	14.6,RhF <sub>6</sub>	2.1±1.7	6.9,RhF <sub>4</sub>
5p	20	13.7±10.5	38.9,TeO <sub>2</sub>	12.0±11.9	38.9,TeO <sub>2</sub>	2.6±2.3	8.3,TeF <sub>3</sub>	2.5±2.4	8.3,TeF <sub>3</sub>
6s	8	12.9±7.3	28.3,BaO	12.6±7.6	28.3,BaO	3.8±1.8	6.3,BaF <sub>2</sub>	1.1±0.8	2.4,BaF <sub>2</sub>
4f	58	4.0±3.2	12.5,Eu <sub>2</sub>	4.5±3.2	12.4,Eu <sub>2</sub>	1.6±1.8	11.0,EuF <sub>3</sub>	1.1±1.0	4.4,Eu <sub>2</sub>
5d	33	13.6±9.4	34.8,IrF <sub>6</sub>	13.1±9.6	34.8,IrF <sub>6</sub>	4.7±2.8	10.3,IrF <sub>6</sub>	0.9±0.9	3.7,IrF <sub>6</sub>
6p	17	10.5±9.3	32.4,PoO <sub>2</sub>	9.6 ±10.0	32.4,PoO <sub>2</sub>	2.8±2.2	6.6,BiF <sub>3</sub>	2.8±2.2	6.6,BiF <sub>3</sub>

Zuerst werden die Fehler in den Atomisierungsenergien ( $\Delta E_{At}$ ) besprochen. Dabei wurden sämtliche Ionen ausgelassen, da zum einen ein sehr großer Fehler erhalten wird, wenn die Zerlegung in  $n - 1$  Atome und ein atomares Ion berechnet wird (dieser Fehler wird hauptsächlich am atomaren Ion und nicht am ionischen Molekül gemacht) und zum anderen die Vernachlässigung der Ladung bei den Produkten (Atomen) zu einer Verletzung des Ladungsgleichgewichts führen würde und deshalb nicht von praktischer Bedeutung ist<sup>[75]</sup>. Der Vollständigkeit halber ist zu erwähnen, dass aus Konsistenzgründen zu vorherigen Arbeiten<sup>[16,17,122]</sup> von der Spalte “1c Optimierung” in Tabelle 3.2 (siehe Abschnitt 3.3.1) abweichende Elektronenkonfi-



gurationen für die Elemente Cr, Mo, W (jeweils  $s^1d^5$ ), Nd ( $s^2d^0f^4$ ), Sm ( $s^2d^0f^6$ ), Eu ( $s^2d^0f^7$ ) und Yb ( $s^2d^0f^{14}$ ) zur Berechnung der Atomisierungsenergien verwendet wurden.

Auf HF-X2C-Niveau werden mit dem x2c-SVPall-Basissatz Mittelwerte von 1 bis 13 kJ/(mol · Atom) und Standardabweichungen von 2 bis 12 kJ/(mol · Atom) erreicht. Im Folgenden wird dafür die Schreibweise  $(1\dots13)\pm(2\dots12)$  kJ/(mol · Atom) eingeführt. Für die Verbindungen der 2s- und 3s-Elemente werden kleinere Fehler beobachtet:  $(1\dots3)\pm(2..3)$  kJ/(mol · Atom). Dieses Verhalten weisen auch die def2-Basissätze auf<sup>[16]</sup>. Hier wurden  $6\pm9$  kJ/(mol · Atom) für Verbindungen der s-,  $8\pm12$  kJ/(mol · Atom) für Verbindungen der p- und  $12\pm10$  kJ/(mol · Atom) für Verbindungen der d-Elemente erhalten. Es gilt allerdings zu beachten, dass die Fehler bei den def2-Basissätzen auf die Unterschiede zu den def2-QZVPP- und nicht wie hier zu den deutlich größeren Referenzbasissätzen definiert sind. Besonders bei den Verbindungen der 3d- und 4d-Elemente zeigt sich der Unterschied zum weniger polarisierten x2c-SV(P)all-Basissatz, für den Fehler außerhalb des gewünschten Qualitätskriteriums erhalten werden ( $13\pm9$  bzw.  $18\pm16$  kJ/(mol · Atom)). Dies zeigt die schon früher festgestellte<sup>[16]</sup> Notwendigkeit der f-Polarisationsfunktion bei den *Double-Zeta* Basissätzen für d-Elemente bei der Berechnung von Atomisierungsenergien mit dem HF-Verfahren. Für Verbindungen anderer Elemente ergeben sich bei diesem Vergleich kleinere Unterschiede, die in den meisten Fällen auf die p-Polarisationsfunktion des H-Atoms (im x2c-SVPall-Basissatz) zurückzuführen sind.

Tabelle 3.10.:  $\Delta E_{At}$  in kJ/(mol · Atom) im Vergleich zum Referenzbasissatz für x2c-SV(P)all/SVPall/TZVPall/TZVPPall-Basissätze auf 1c BP86-X2C-Niveau. Angegeben sind Durchschnittswerte (“ $\emptyset$ ”), Standardabweichungen (“ $\sigma$ ”), die Verbindung mit dem größten Fehler (“Max”) und die Anzahl an Verbindungen pro Verbindungstyp (“ $N$ ”). Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

		$\Delta E_{At}$ 1c BP86-X2C							
	$N$	x2c-SV(P)all		x2c-SVPall		x2c-TZVPall		x2c-TZVPPall	
		$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max
2s	19	$3.7\pm3.7$	12.2,BeF <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$2.3\pm3.1$	11.4,Li <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>	$3.0\pm1.9$	8.8,Be <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	$2.1\pm1.9$	8.8,Be <sub>2</sub> F <sub>4</sub>
2p	40	$6.8\pm7.2$	30.8,HF	$4.1\pm3.9$	16.2,CF <sub>4</sub>	$1.3\pm1.1$	4.9,HF	$0.5\pm0.5$	1.9,HF
3s	12	$2.5\pm2.5$	10.1,NaF	$2.3\pm2.6$	10.1,NaF	$1.3\pm1.4$	4.1,MgF <sub>2</sub>	$1.3\pm1.5$	4.1,MgF <sub>2</sub>
3p	31	$10.5\pm6.8$	29.6,H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$8.8\pm6.1$	22.7,H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1.3\pm0.8$	2.9,H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1.0\pm0.7$	2.6,AlF <sub>3</sub>
4s	10	$7.8\pm6.8$	24.6,KF	$7.7\pm6.9$	24.6,KF	$3.4\pm2.0$	7.3,CaF <sub>2</sub>	$3.3\pm2.1$	7.3,CaF <sub>2</sub>
3d	47	$4.9\pm3.3$	13.0,Cu <sub>2</sub> O	$5.5\pm3.6$	12.0,TiF <sub>4</sub>	$1.9\pm1.6$	5.4,CuF	$1.2\pm1.1$	4.2,CuF
4p	24	$3.6\pm2.9$	10.8,SeO <sub>2</sub>	$2.6\pm2.6$	10.8,SeO <sub>2</sub>	$1.1\pm0.8$	2.6,SeO <sub>2</sub>	$1.1\pm0.8$	2.6,SeO <sub>2</sub>
5s	8	$5.2\pm5.3$	15.1,RbF	$6.0\pm4.8$	13.4,RbF	$2.5\pm1.2$	3.7,SrF <sub>2</sub>	$1.1\pm0.7$	2.3,SrO
4d	34	$6.0\pm4.7$	15.9,RuO <sub>4</sub>	$5.7\pm3.3$	11.4,ZrF <sub>3</sub>	$3.5\pm1.8$	6.8,RhF <sub>6</sub>	$0.8\pm0.7$	3.2,CdF <sub>2</sub>
5p	20	$8.0\pm6.1$	23.3,TeO <sub>2</sub>	$7.1\pm6.7$	23.3,TeO <sub>2</sub>	$1.5\pm1.3$	5.1,TeF <sub>3</sub>	$1.6\pm1.3$	5.1,TeF <sub>3</sub>
6s	8	$10.5\pm5.7$	18.2,BaO	$10.4\pm5.8$	18.2,BaO	$1.8\pm1.3$	3.4,CsF	$0.7\pm0.6$	1.6,BaS
4f	58	$7.2\pm4.9$	27.2,Dy <sub>2</sub>	$7.9\pm5.1$	27.4,Dy <sub>2</sub>	$1.4\pm1.3$	4.7,YbCl	$1.3\pm1.4$	4.7,YbCl
5d	33	$4.3\pm2.9$	11.7,PtO <sub>2</sub>	$4.0\pm2.9$	11.7,PtO <sub>2</sub>	$2.5\pm1.2$	5.2,HgF <sub>2</sub>	$0.8\pm0.5$	2.5,HgF <sub>2</sub>
6p	17	$6.3\pm5.5$	20.3,PoO <sub>2</sub>	$6.1\pm5.8$	20.3,PoO <sub>2</sub>	$1.9\pm1.3$	4.1,BiF <sub>3</sub>	$2.0\pm1.2$	4.1,BiF <sub>3</sub>

Auf BP86-X2C-Niveau sind die Fehler im Vergleich zu HF kleiner und weniger abhängig von der Wahl des Satzes an Polarisationsfunktionen. Hier ist es bereits mit dem x2c-SV(P)all-Basissatz möglich das Qualitätskriterium zu erfüllen:  $(3...11) \pm (3...7)$  kJ/(mol · Atom). Auch für die Basissätze in TZVP- und TZVPP-Qualität werden sehr ähnliche Ergebnisse wie für die entsprechenden def2-Basissätze erhalten. So ergeben sich z.B. für den x2c-TZVPPall-Basissatz auf HF-X2C-Niveau Fehler von  $(0.7...3.2) \pm (0.4...2.4)$  kJ/(mol · Atom). Diese Werte weichen nur minimal von denen auf BP86-X2C-Niveau ab. Im Vergleich zum x2c-TZVPall-Basissatz zeigt sich erneut (vor allem bei den Verbindungen der d-Elemente) die Abhängigkeit von der Wahl des Satzes an Polarisationsfunktionen auf HF-X2C-Niveau. So wird für die Verbindungen der 4d-Elemente ein Fehler von  $6.0 \pm 3.8$  kJ/(mol · Atom) beobachtet.

Als nächstes werden die Fehler in den Beträgen der Dipolmomente ( $\Delta DM$ ) betrachtet. Anhand von ihnen ist es möglich die Qualität von Basissätzen zur Beschreibung von Elektronendichten grob abzuschätzen. Es wurden nur Verbindungen mit einem von Null verschiedenen Dipolmoment berücksichtigt und außerdem sichergestellt, dass der Vektor des Dipolmoments für alle Basissätze in die gleiche Richtung zeigt.

Tabelle 3.11.:  $\Delta DM$  in  $10^{-2}$  D im Vergleich zum Referenzbasissatz für x2c-SV(P)all/SVPall/TZVPall/TZVPPall-Basissätze auf 1c BP86-X2C-Niveau. Angegeben sind Durchschnittswerte ("Ø"), Standardabweichungen (" $\sigma$ "), die Verbindung mit dem größten Fehler ("Max") und die Anzahl an Verbindungen pro Verbindungstyp (" $N$ "). Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

		$\Delta DM$ 1c BP86-X2C							
$N$		x2c-SV(P)all		x2c-SVPall		x2c-TZVPall		x2c-TZVPPall	
		Ø ± $\sigma$	Max	Ø ± $\sigma$	Max	Ø ± $\sigma$	Max	Ø ± $\sigma$	Max
2s	7	36±24	76,LiF	34±27	76,LiF	10±8	21,BeS	8±8	21,BeS
2p	23	17±12	44,BNH <sub>6</sub>	11±8	35,BNH <sub>6</sub>	7±6	19,H <sub>2</sub> O	3±2	BNH <sub>6</sub>
3s	6	42±32	86,NaF	42±32	86,NaF	11±7	18,NaCl	11±7	18,NaCl
3p	15	29±17	64,H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	25±14	57,Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	7±5	17,H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5±3	10,SF <sub>2</sub>
4s	7	68±40	130,K <sub>2</sub> S	69±39	130,K <sub>2</sub> S	17±12	37,K <sub>2</sub> S	17±12	37,K <sub>2</sub> S
3d	19	12±10	30,TiO	11±9	30,CuCN	4±3	14,MnS	4±4	15,MnS
4p	14	24±20	55,GaO	24±20	55,GaO	5±4	12,GaO	5±4	12,GaO
5s	8	52±42	127,RbO	53±41	126,RbO	10±9	27,SrS	9±9	27,SrS
4d	19	7±7	24,ZrO <sub>2</sub>	7±9	30,ZrO <sub>2</sub>	9±6	24,RuF	5±4	13,RuF
5p	15	26±18	62,SnO	27±18	62,SnO	5±4	14,InO	5±4	14,InO
6s	8	58±34	118,CsO	58±34	118,CsO	25±19	56,BaS	23±16	53,BaS
4f	46	15±15	87,CeH <sub>2</sub>	16±11	66,Lu <sub>2</sub> N	6±5	29,Lu <sub>2</sub> N	6±6	29,Lu <sub>2</sub> N
5d	15	10±9	31,HfO <sub>2</sub>	9±9	31,HfO <sub>2</sub>	4±2	7,TaO <sub>2</sub> F	3±3	10,AuCl
6p	11	33±20	66,TlCl	33±20	66,TlCl	6±6	16,TlCl	6±6	16,TlCl

Für die Basissätze in SV(P)-Qualität werden auf 1c BP86-X2C-Niveau für Verbindungen der

s-Elemente vergleichsweise große Fehler erhalten:  $(0.36...0.68)\pm(0.24...0.42)$  D im Vergleich zu  $(0.07...0.33)\pm(0.07...0.20)$  D für die restlichen Verbindungen. Diese Beobachtung ist unabhängig von der Methode und dem Satz an Polarisationsfunktionen und zeigte sich bereits in<sup>[16]</sup>. Dort wurden  $0.42\pm 0.30$  D für Verbindungen der s-,  $0.09\pm 0.23$  D für Verbindungen der p- und  $0.00\pm 0.19$  D für Verbindungen der d-Elemente erhalten. Der Grund hierfür ist allerdings eher in den Basissätzen der Bindungspartner der s-Elemente zu suchen. Diese sind meist nicht flexibel genug, um den Ladungsüberschuss durch die ionischen Bindung zu beschreiben<sup>[16]</sup>. Diese unausgewogene Beschreibung ist (wie bei den def2-Basissätzen) für Basissätze in TZVP- und TZVPP-Qualität viel weniger ausgeprägt. So werden für den TZVP-Basissatz  $(0.10...0.25)\pm(0.08...0.19)$  D für die Verbindungen der s- und  $(0.04...0.09)\pm(0.02...0.06)$  D für die restlichen Verbindungen erhalten. Auch auf HF-X2C-Niveau führt der Basissatz mit dem größeren Satz an Polarisationsfunktionen nicht zu wesentlichen Verbesserungen.

Tabelle 3.12.:  $\Delta DM$  in  $10^{-2}$  D im Vergleich zum Referenzbasissatz für x2c-SV(P)all/SVPall/TZVPall/TZVPPall-Basissätze auf 1c HF-X2C-Niveau. Angegeben sind Durchschnittswerte (“ $\emptyset$ ”), Standardabweichungen (“ $\sigma$ ”), die Verbindung mit dem größten Fehler (“Max”) und die Anzahl an Verbindungen pro Verbindungstyp (“ $N$ ”). Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

		$\Delta DM$ 1c HF-X2C							
	$N$	x2c-SV(P)all		x2c-SVPall		x2c-TZVPall		x2c-TZVPPall	
		$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max
2s	7	21±10	38,BeS	18±12	38,BeS	11±7	20,PLi <sub>3</sub>	8±8	20,PLi <sub>3</sub>
2p	23	17±11	42,BNH <sub>6</sub>	13±8	34,BNH <sub>6</sub>	5±4	15,H <sub>2</sub> O	2±2	6,BNH <sub>6</sub>
3s	6	27±18	54,Na <sub>3</sub> P	26±19	54,Na <sub>3</sub> P	12±12	28,Na <sub>3</sub> N	12±12	28,Na <sub>3</sub> N
3p	15	30±19	69,H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	28±16	64,Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	7±4	15,H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5±4	12,SF <sub>2</sub>
4s	7	38±31	92,K <sub>2</sub> S	39±30	92,K <sub>2</sub> S	13±11	29,KI	13±11	29,KI
3d	19	30±32	106,MnO <sub>3</sub> F	27±27	100,MnO <sub>3</sub> F	7±5	18,MnO <sub>3</sub> F	5±4	14,NiO
4p	14	16±10	32,GeO	16±10	32,GeO	4±3	10,AsCl <sub>3</sub>	3±2	9,AsCl <sub>3</sub>
5s	8	31±18	62,SrS	27±19	62,SrS	10±7	23,SrS	6±8	24,SrS
4d	19	39±32	148,MoO <sub>2</sub>	21±12	49,ZrF	15±11	40,RuF	7±6	21,RuF
5p	15	16±12	42,SnO	17±11	42,SnO	5±3	12,SbF	5±4	12,SbF
6s	8	23±13	43,BaH <sub>2</sub>	22±12	36,CsO	13±13	43,BaS	15±12	41,BaS
4f	46	22±19	62,YbCl	20±17	61,YbCl	8±6	30,CeH <sub>2</sub>	8±7	29,CeH <sub>2</sub>
5d	15	26±17	65,WO <sub>2</sub>	25±16	65,WO <sub>2</sub>	8±5	23,OsOF <sub>5</sub>	4±3	14,OsOF <sub>5</sub>
6p	11	22±18	63,PoO	22±19	63,PoO	7±6	20,PoO	7±6	20,PoO

Abschließend werden die Fehler in den Energien des höchst besetzten Molekülorbitals ( $\Delta E_{HOMO}$ ) dokumentiert. Sie sind ein wichtiges Merkmal, da die Abstände des höchst besetzten (HOMO) und des niedrigst unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) aufgrund der Beteiligung virtueller Orbitale, die nicht explizit in die Basissatzoptimierung eingehen, mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet sind. Außerdem ist die HOMO-Energie auf HF-Ni-

veau nach Koopmans' Theorem gleich der Ionisierungsenergie<sup>[22]</sup>. Für  $\Delta E_{HOMO}$  wurde der vollständige Molekültestsatz herangezogen.

Tabelle 3.13.:  $\Delta E_{HOMO}$  in  $10^{-2}$  eV im Vergleich zum Referenzbasissatz für x2c-SV(P)all/SVPall/TZVPall/TZVPPall-Basissätze auf 1c HF-X2C-Niveau. Angegeben sind Durchschnittswerte (" $\emptyset$ "), Standardabweichungen (" $\sigma$ "), die Verbindung mit dem größten Fehler ("Max") und die Anzahl an Verbindungen pro Verbindungstyp (" $N$ "). Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

	$N$	$\Delta E_{HOMO}$ 1c HF-X2C							
		x2c-SV(P)all		x2c-SVPall		x2c-TZVPall		x2c-TZVPPall	
		$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max
2s	19	14±15	55,LiF	13±16	55,LiF	4±4	13,LiF	3±3	7,LiSLi
2p	40	9±9	42,N <sub>4</sub>	11±11	43,HF	2±2	8,HF	2±2	7,HF
3s	12	17±18	62,NaF	17±19	62,NaF	3±3	10,NaF	3±3	10,NaF
3p	31	11±10	32,Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12±10	34,HCl	3±2	7,S <sub>2</sub>	3±2	7,S <sub>2</sub>
4s	10	34±23	83,KF	34±23	83,KF	8±5	17,KF	8±5	17,KF
3d	48	16±14	60,TiF <sub>3</sub>	15±13	53,VOF <sub>3</sub>	3±3	13,Cu <sub>2</sub> O	2±3	9,FeF <sub>2</sub>
4p	26	11±9	39,BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	12±9	39,BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4±3	11,BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4±3	11,BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
5s	8	23±29	72,RbF	22±27	68,RbF	5±5	15,RbF	4±3	10,RbF
4d	34	13±12	41,NbF <sub>3</sub>	10±8	34,AgCl	4±4	18,MoF <sub>3</sub>	3±2	8,NbF <sub>3</sub>
5p	22	13±12	52,IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	13±12	52,IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4±3	13,IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4±3	13,IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
6s	8	29±28	79,CsF	29±28	79,CsF	5±5	15,CsF	3±3	8,CsF
4f	58	9±9	43,DyF <sub>2</sub>	9±9	48,DyF <sub>2</sub>	3±4	22,DyF <sub>2</sub>	2±3	12,Eu <sub>2</sub>
5d	34	15±13	46,OsOF <sub>5</sub>	15±13	46,OsOF <sub>5</sub>	4±4	13,OsO <sub>2</sub>	2±2	7,WF <sub>3</sub>
6p	18	17±12	40,PoO	17±12	40,PoO	4±4	11,PoO <sub>2</sub>	4±4	11,PoO <sub>2</sub>

Für Basissätze in SV(P)- und SVP-Qualität liegen die Fehler für beide Methoden bei  $(0.1...0.4)\pm(0.1...0.3)$  eV. Die größten Fehler werden für anionische Verbindungen und für Verbindungen mit Bindungspartner O und F beobachtet. Auch hierfür sind wahrscheinlich (wie schon bei den Dipolmomenten) die unflexibleren Basissätze dieser Bindungspartner verantwortlich. Für Basissätze in TZVP- und TZVPP-Qualität werden deutlich kleinere Fehler festgestellt. Sie sind zum Großteil wieder unabhängig von der Wahl der Methode und des Satzes an Polarisationsfunktionen und betragen etwa  $(0.02...0.10)\pm(0.01...0.12)$  eV.

Tabelle 3.14.:  $\Delta E_{HOMO}$  in  $10^{-2}$  eV im Vergleich zum Referenzbasissatz für x2c-SV(P)all/SVPall/TZVPall/TZVPPall-Basissätze auf 1c BP86-X2C-Niveau. Angegeben sind Durchschnittswerte (“ $\emptyset$ ”), Standardabweichungen (“ $\sigma$ ”), die Verbindung mit dem größten Fehler (“Max”) und die Anzahl an Verbindungen pro Verbindungstyp (“ $N$ ”). Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

	$N$	$\Delta E_{HOMO}$ 1c BP86-X2C							
		x2c-SV(P)all		x2c-SVPall		x2c-TZVPall		x2c-TZVPPall	
		$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max	$\emptyset \pm \sigma$	Max
2s	19	18±20	69,LiF	18±20	69,LiF	6±5	19,LiF	4±4	14,BeF <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
2p	40	37±30	133,NH <sub>4</sub> F	38±29	128,NH <sub>4</sub> F	7±6	24,HF	6±5	22,HF
3s	12	15±19	57,NaF	15±19	57,NaF	3±5	14,NaF	3±5	14,NaF
3p	31	29±17	56,HCl	29±17	58,HCl	7±3	13,HCl	7±3	13,HCl
4s	10	36±29	85,KF	37±29	85,KF	10±7	22,KF	10±7	22,KF
3d	48	18±14	75,CoF <sub>2</sub>	17±14	73,CoF <sub>2</sub>	5±12	86,CoF <sub>2</sub>	4±12	83,CoF <sub>2</sub>
4p	26	28±21	100,BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	28±20	100,BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7±5	23,BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7±5	23,BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
5s	8	18±20	51,RbF	17±19	50,RbF	5±6	18,RbF	4±5	12,RbF
4d	34	10±9	33,AgCl	9±9	31,AgCl	3±3	10,RhF <sub>6</sub>	2±2	6,RhF <sub>6</sub>
5p	22	31±23	108,IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	31±23	108,IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7±5	24,IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7±5	24,IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
6s	8	20±25	61,BaF <sub>2</sub>	20±26	61,BaF <sub>2</sub>	5±4	13,CsF	3±3	9,CsF
4f	58	13±14	83,Yb <sub>2</sub>	14±14	83,Yb <sub>2</sub>	6±10	65,Yb <sub>2</sub>	5±10	65,Yb <sub>2</sub>
5d	34	11±6	19,HgF <sub>2</sub>	11±6	19,HgF <sub>2</sub>	3±2	8,WF <sub>3</sub>	2±1	4,WF <sub>3</sub>
6p	18	28±19	63,BiCl <sub>6</sub> <sup>-</sup>	28±19	63,BiCl <sub>6</sub> <sup>-</sup>	6±5	19,BiCl <sub>6</sub> <sup>-</sup>	6±5	19,BiCl <sub>6</sub> <sup>-</sup>

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Für Atomisierungsenergien werden typischerweise Fehler von  $\approx 20$  bzw.  $\approx 5$  kJ/(mol · Atom) für Basissätze in SVP- bzw. TZVP-Qualität erhalten, wenn auf HF-X2C- der größere und auf BP86-X2C-Niveau der kleinere Satz an Polarisationsfunktionen verwendet wird. Die Fehler in den Dipolmomenten und HOMO-Energien weisen keine starke Abhängigkeit von der Wahl des Satzes an Polarisationsfunktionen auf. Typische Fehler für Dipolmomente liegen bei der Verwendung der Basissätze in SV(P)- und SVP-Qualität bei  $\approx 0.5$  D, wobei für Verbindungen von s-Elementen größere Fehler aufgrund der unflexibleren Basissätze der Bindungspartner, die zu einer schlechten Beschreibung des Ladungsüberschusses führen, beobachtet werden. Mit Basissätzen in TZVP- und TZVPP-Qualität werden Fehler von  $\approx 0.1$  D erhalten. Die Fehler in den HOMO-Energien belaufen sich auf  $\approx 0.5$  eV für Basissätze in SV(P)- und SVP sowie auf  $\approx 0.1$  eV für Basissätze in TZVP- und TZVPP-Qualität.

Für korrelierte Methoden wurden keine Tests durchgeführt. Es ist aber zu erwarten, dass - zumindest bei Verwendung der *frozen-core* Näherung - Ergebnisse ähnlicher Qualität wie für die entsprechenden Rechnungen mit def2-Basissätzen erhalten werden, da sich die in dieser Arbeit entwickelten Basissätze hauptsächlich in der Beschreibung der inneren Schalen unterscheiden. Für korrelierte Rechnungen ohne *frozen-core* Näherung sind höchstwahrscheinlich weitere Ergänzungen in Form von Polarisationsfunktionen für die inneren Schalen nötig<sup>[75]</sup>.

**Vergleich mit anderen Allelektronenbasissätzen** Bis jetzt wurde gezeigt, dass die in dieser Arbeit entwickelten Basissätze eine konsequente Anpassung bzw. Erweiterung der vorhandenen Karlsruher Basissätze darstellen. Nun werden die Ergebnisse der x2c-SV(P)all- und x2c-TZVPall-Basissätze mit drei weiteren segmentiert kontrahierten relativistischen Allelektronenbasissätzen verglichen. Dabei handelt es sich um die Basissätze von Jorge et al.<sup>[111–113]</sup> in DZVP-Qualität (“DKH-DZP”) und die von der Gruppe aus Sapporo<sup>[108–110]</sup> in DZVP- und TZVP-Qualität (“Sapporo-DZP” und “Sapporo-TZP”). Der Vergleich erfolgt exemplarisch für das Au-Atom sowie für die Verbindungen Au<sub>2</sub>, AuCl, PbO und PbO<sub>2</sub>. In Tabelle 3.15 sind die Kontraktionsschemata sowie die Anzahl an Basisfunktionen für die entsprechenden Basissätze zusammengestellt.

Tabelle 3.15.: Kontraktionsschemata (“s/p/d/f/g”) und Anzahl an sphärisch harmonischen Basisfunktionen (“*N*”) der DKH-DZP-, x2c-SV(P)all-, Sapporo-DZP-, x2c-TZVPall- und Sapporo-TZP-Basissätze für die Elemente O, Cl, Au und Pb. Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

El.	DKH-DZP		x2c-SV(P)all		Sapporo-DZP		x2c-TZVPall		Sapporo-TZP	
	s/p/d/f/g	<i>N</i>	s/p/d/f/g	<i>N</i>	s/p/d/f/g	<i>N</i>	s/p/d/f/g	<i>N</i>	s/p/d/f/g	<i>N</i>
O	4/2/1	15	3/2/1	14	5/4/2	27	5/3/2/1	31	7/5/3/2	51
Cl	7/4/1	24	4/3/1	18	6/5/3	36	5/5/2/1	37	8/7/5/3	75
Au	8/7/4/2	63	7/5/6/2	66	9/7/6/3	81	11/7/7/2	81	11/9/7/4/2	119
Pb	8/7/4/2	63	7/7/4/2	62	9/8/7/3	89	11/7/6/3	83	11/10/8/5/2	134

Der Sapporo-TZP-Basissatz ist dabei mit Abstand der größte Basissatz und der Form nach eher (mindestens) ein *Quadruple-Zeta* Basissatz. Dies wird z.B. beim Basissatz für das O-Atom deutlich, bei dem die 2p-Schale von fünf PGTFs beschrieben wird. Außerdem besitzt dieser einen {3d2f}-Satz an Polarisationsfunktionen. Vergleichbare Basissätze anderer Gruppen enthalten meist nur drei p-PGTFs und einen {2d1f}-Satz. Bei den x2c-SV(P)all- und DKH-DZP-Basissätzen handelt es sich um die kleinsten Basissätze. Sie sind etwa gleich groß und besitzen nur ungefähr halb so viele Basisfunktionen wie die Sapporo-TZP-Basissätze. Die x2c-TZVPall- und Sapporo-DZP-Basissätze liegen mit etwa zwei Drittel der Anzahl an Basisfunktionen der Sapporo-TZP-Basissätze in der Mitte.

Kurz zusammengefasst werden für die x2c-SV(P)all- deutlich kleinere Fehler als für die DKH-DZP-Basissätze erhalten. Die x2c-TZVPall- und Sapporo-DZP-Basissätze weisen ähnliche Fehler auf, die deutlich kleiner sind als die der x2c-SV(P)all-Basissätze. Für die vorliegenden Testfälle führen die Sapporo-TZP-Basissätze zu keiner wesentlichen Verbesserung im Vergleich zu den Sapporo-DZP-Basissätzen.

Im Einzelnen: Für das Au-Atom wurden die Elektronendichte, die Spindichte, das elektrostatische Potential der Elektronen am Kernort und die Energien der inneren (1s- bis 4p-)

Orbitale auf 1c HF-X2C- und BP86-X2C-Niveau berechnet (siehe Tabelle 3.16).

Tabelle 3.16.: Elektronendichte  $\rho = \rho_a + \rho_b$  und Spindichte  $\sigma = \rho_a - \rho_b$  in a.u., elektrostatisches Potential  $V$  der Elektronen am Kernort in  $E_h/q_e$  sowie Energien der inneren Orbitale (“ $\varepsilon$ ”) in eV auf 1c HF-X2C- und BP86-X2C-Niveau. In der Spalte (“Referenz”) sind Absolutwerte in den folgenden Spalten Abweichungen zum Au-Referenzbasissatz angegeben. In der Zeile (“Größe”) wird die Anzahl an Basisfunktionen mit der des Sapporo-TZP-Basissatzes ins Verhältnis gesetzt. Außerdem werden Durchschnittswerte (“ $\emptyset$ ”) für die Abweichungen in den Energien innerer Orbitale abgesehen vom 1s-Orbital gewichtet nach der Entartung der jeweiligen Schale präsentiert. Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

	Referenz	DKH-DZP	x2c-SV(P)all	Sapporo-DZP	x2c-TZVPall	Sapporo-TZP
Größe	3.941	0.529	0.554	0.681	0.681	1.000
1c HF-X2C						
$\rho \cdot 10^6$	6.9554	-1.8555	-1.4088	-1.1708	-0.3896	-1.1800
$\sigma$	395.69	-105.70	-84.14	-79.38	-30.24	-81.24
$V$	-629.95	6.23	0.12	-2.30	0.02	-2.25
$\varepsilon(1s)$	-81164.91	-155.72	5.73	21.05	0.68	21.23
$\varepsilon(2s)$	-14475.30	-95.48	1.36	2.14	0.35	2.59
$\varepsilon(2p)$	-12567.70	-114.16	0.44	0.01	0.34	0.57
$\varepsilon(3s)$	-3483.68	-40.60	0.46	0.22	0.20	0.61
$\varepsilon(3p)$	-2918.11	4.59	0.03	-0.22	0.01	0.24
$\varepsilon(3d)$	-2286.31	-61.17	0.23	-0.48	0.02	-0.01
$\varepsilon(4s)$	-792.61	-11.39	0.07	-0.06	0.09	0.14
$\varepsilon(4p)$	-603.15	5.86	-0.07	-0.20	-0.03	0.01
$\emptyset$		48.66	0.27	0.36	0.11	0.34
1c BP86-X2C						
$\rho \cdot 10^6$	7.0637	-1.9587	-1.5170	-1.2789	-0.4827	-1.2860
$\sigma$	439.16	-138.79	-88.89	-81.30	-36.34	-86.50
$V$	-630.70	6.34	0.39	-2.02	0.16	-1.94
$\varepsilon(1s)$	-80479.10	-158.54	2.84	19.79	-2.06	18.85
$\varepsilon(2s)$	-14197.20	-99.61	-1.19	-0.47	-1.38	-0.83
$\varepsilon(2p)$	-12333.40	-117.15	-2.26	-2.92	-1.47	-3.26
$\varepsilon(3s)$	-3351.78	-43.25	-0.97	-1.29	-0.10	-1.36
$\varepsilon(3p)$	-2807.03	0.35	-1.51	-1.89	-0.35	-1.94
$\varepsilon(3d)$	-2199.15	-62.50	-1.44	-2.30	-0.49	-2.35
$\varepsilon(4s)$	-727.52	-10.76	-0.29	-0.24	0.59	-0.24
$\varepsilon(4p)$	-547.75	6.64	-0.42	-0.36	0.45	-0.34
$\emptyset$		49.32	1.31	1.71	0.66	1.81

Hier werden die größten Fehler für den DKH-DZP-Basissatz beobachtet. Vor allem die vergleichsweise hohen Fehler der Orbitale 2s bis 4p von  $\approx 50$  eV sind auffällig. Diese liegen bei den Sapporo- und den x2c-SV(P)all-Basissätzen nur bei  $\approx 1$  eV. Für den x2c-TZVPall-Basissatz sind die Fehler nochmals deutlich kleiner (Faktor  $\approx 3$ ). Beim 1s-Orbital zeigen auch die Sapporo-Basissätze recht große Fehler ( $\approx 20$  eV). Dies deutet daraufhin, dass vor allem das

1s-Orbital nur mit Basissätzen, die auf die jeweilige Methode hin optimiert wurden, gut zu beschreiben ist. Ähnliches gilt für das elektrostatische Potential, für das mit dem DKH-DZP-Basissatz ein Fehler von  $\approx 6 E_h/q_e$ , für die Sapporo-Basissätze Fehler von  $\approx 2 E_h/q_e$  und für den x2c-SV(P)all-Basissatz auf 1c BP86-X2C-Niveau ein Fehler von  $\approx 0.4 E_h/q_e$  beobachtet wird. Auf 1c HF-X2C-Niveau für den x2c-SV(P)all- und auf 1c HF-X2C- sowie BP86-X2C-Niveau für den x2c-TZVPall-Basissatz liegt dieser bei  $\approx 0.1 E_h/q_e$ . Bei der Betrachtung von Elektronen- und Spindichten weist der DKH-DZP- den größten und der x2c-TZVPall-Basissatz den kleinsten Fehler auf. Diese unterscheiden sich um einen Faktor  $> 3$ . Die restlichen drei Basissätze besitzen in etwa ähnlich große Fehler zwischen diesen Extremen.

In Tabelle 3.17 sind  $\Delta E_{At}$ ,  $\Delta DM$  und  $\Delta E_{HOMO}$  für vier ausgewählte Verbindungen gezeigt. Dabei werden für die DKH-DZP-Basissätze mit  $\approx 30 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{Atom})$  die größten Fehler in den Atomisierungsenergien beobachtet. Die x2c-SV(P)all-Basissätze weisen bei ähnlicher Größe des Basissatzes einen um Faktor drei (1c HF-X2C-Niveau) bzw. einen um Faktor 6 (1c BP86-X2C-Niveau) kleineren Fehler auf. Die x2c-TZVPall-Basissätze besitzen Fehler von  $\approx 3 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{Atom})$ , die Sapporo-Basissätze einen Fehler von  $\approx 1\text{-}2 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{Atom})$ . Eine genauere Untersuchung zeigt, dass sich die etwas kleineren Fehler der Sapporo-Basissätze auf einen vergleichsweise großen BSSE zurückführen lassen, der in den meisten Fällen sogar zu einer Überschätzung der Atomisierungsenergie und zu etwas größeren Fehlern in den Absolutenergien als für die kleineren Sapporo-DZP-Basissätze führt. Auf 1c BP86-X2C-Niveau beträgt der BSSE für das  $\text{Au}_2$ -Molekül unter der Verwendung des x2c-TZVPall-Basissatzes 0.99 und unter Verwendung des Sapporo-DZP- bzw. TZVP-Basissatzes 2.07 bzw. 2.64 kJ/(mol · Atom). Nach einer entsprechenden Korrektur wird also für alle drei Basissätze fast das gleiche Ergebnis erhalten. Bemerkenswert ist, dass der BSSE bei den Sapporo-Basissätzen vom kleineren zum größeren Basissatz nicht abnimmt. Entsprechende BSSE-Werte liegen für den x2c-SV(P)all-Basissatz bei 3.35 kJ/(mol · Atom). Der DKH-DZP-Basissatz zeigt einen BSSE von 74.42 kJ/(mol · Atom). Dies spiegelt eine fehlende Balance innerhalb des Basissatzes wider, die eine Verwendung in quantenchemischen Rechnungen als wenig ratsam erscheinen lässt. Die Betrachtung der HOMO-Energien zeigt ein ähnliches Bild: Wieder werden für die DKH-DZP-Basissätze die größten Fehler erhalten, die der x2c-SV(P)all-Basissätze sind etwas kleiner. Für die drei anderen Basissatztypen werden Fehler erhalten, die um etwa eine Größenordnung kleiner sind (die großen Sapporo-TZP-Basissätze zeigen etwas bessere Ergebnisse als die anderen beiden).



Tabelle 3.17.:  $\Delta E_{At}$  in kJ/(mol · Atom),  $\Delta DM$  in D und  $\Delta E_{HOMO}$  in eV für vier ausgewählte Verbindungen auf 1c HF-X2C- und BP86-X2C-Niveau. In der Spalte (“Referenz”) sind Absolutwerte in den folgenden Spalten Abweichungen zu den entsprechenden Referenzbasissätzen angegeben. In der Zeile (“Größe”) wird die Summe der Basisfunktionen über alle vier Verbindungen mit der der Sapporo-TZP-Basissätze ins Verhältnis gesetzt. Außerdem werden Durchschnittswerte (“ $\emptyset$ ”) für die Abweichungen in den Atomisierungs- und HOMO-Energien präsentiert. Reprinted (adapted) with permission from<sup>[75]</sup>. Copyright (2017) American Chemical Society.

	Referenz	DKH-DZP	x2c-SV(P)all	Sapporo-DZP	x2c-TZVPall	Sapporo-TZP
Größe	3.456	0.448	0.448	0.631	0.631	1.000
$\Delta E_{At}$ 1c HF-X2C						
AuCl	-82.82	-28.74	6.90	0.33	3.22	-1.59
Au <sub>2</sub>	-39.24	-68.28	3.01	-0.51	1.92	-2.96
PbO	-43.42	5.97	16.83	2.02	4.30	-1.45
PbO <sub>2</sub>	4.45	7.36	18.11	2.09	3.88	-1.60
$\emptyset$		27.59	11.20	1.13	3.20	1.90
$\Delta E_{At}$ 1c BP86-X2C						
AuCl	-142.96	-44.06	5.71	1.60	3.04	-1.21
Au <sub>2</sub>	-110.15	-98.60	4.58	-0.08	3.43	-2.31
PbO	-265.83	-3.22	7.36	1.53	2.08	-1.08
PbO <sub>2</sub>	-251.91	-2.29	9.28	2.34	2.16	-1.05
$\emptyset$		36.79	6.73	1.39	2.68	1.41
$\Delta DM$ 1c HF-X2C						
AuCl	5.48	0.001	-0.036	0.049	0.050	-0.003
PbO	5.94	-0.193	-0.416	-0.038	-0.084	0.030
$\Delta DM$ 1c BP86-X2C						
AuCl	3.16	-0.027	-0.278	0.028	-0.050	-0.002
PbO	4.31	-0.435	-0.634	-0.064	-0.125	0.031
$\Delta E_{HOMO}$ 1c HF-X2C						
AuCl	-10.87	0.361	0.176	0.005	0.039	-0.008
Au <sub>2</sub>	-7.87	-0.030	0.020	-0.017	-0.001	-0.013
PbO	-10.04	0.197	0.125	-0.027	0.034	0.001
PbO <sub>2</sub>	-11.89	0.218	0.302	-0.063	0.046	-0.007
$\emptyset$		0.202	0.156	0.028	0.030	0.007
$\Delta E_{HOMO}$ 1c BP86-X2C						
AuCl	-6.92	0.699	0.132	-0.006	0.017	-0.010
Au <sub>2</sub>	-6.47	1.347	-0.137	-0.043	-0.059	-0.016
PbO	-6.36	0.274	0.203	-0.034	0.080	0.001
PbO <sub>2</sub>	-7.03	0.349	0.343	0.001	0.078	-0.003
$\emptyset$		0.667	0.204	0.021	0.059	0.008

Bei Fehlern in den Dipolmomenten lassen sich die fünf Basissatztypen in zwei Gruppen aufteilen: x2c-SV(P)all und DKH-DZP auf der einen und die anderen Basissätze auf der anderen Seite. Allerdings führen innerhalb dieser Gruppen die x2c-SV(P)all-Basissätze zu leicht schlechteren Ergebnissen als die DKH-DZP-Basissätze und die x2c-TZVPall-Basissätze zu leicht schlechteren Ergebnissen als die Sapporo-Basissätze. Grund hierfür sind -

wie bereits bei der Überprüfung am großen Molekültestsatz diskutiert - die vergleichsweise kleinen Basissätze für das O- und das Cl-Atom, deren Kontraktionsschemata aus Konsistenzgründen zu den def2- und dhf-Basissätzen beibehalten wurden. Werden diese im Falle der x2c-SV(P)all-Basissätze durch die x2c-TZVPall-Basissätze ersetzt, so verringern sich die vergleichsweise großen Fehler auf 1c BP86-X2C-Niveau von -0.278 zu -0.010 D für AuCl und von -0.634 zu -0.090 D für PbO. Nichtsdestoweniger kann eine solche unausgeglichene Wahl an Basissatztypen zu anderen Problemen (wie z.B. BSSE) führen. Für verlässliche Aussagen sollten deshalb in solchen Fällen besser durchgehend die x2c-TZVPall-Basissätze verwendet werden<sup>[75]</sup>.

## 4. Binäre Blei-Bismut-Cluster: Eine systematische Studie

Eine erste praktische Anwendung erfuhren die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Basissätze bei einer systematischen Studie binärer Cluster der Elemente Pb und Bi. Durch die vollständige Untersuchung der Systeme  $\text{Pb}_{N-n}\text{Bi}_n$  und  $(\text{Pb}_{N-n}\text{Bi}_n)^+$  für  $N = 3 - 13$  und  $n = 0 - N$ , sollten typische Strukturmerkmale identifiziert und die Gültigkeit chemischer Konzepte (Wade-Regeln<sup>[128]</sup>, Pseudoelementkonzept) für diese Systeme festgestellt werden<sup>[21]</sup>. Der Vollständigkeit halber ist zu erwähnen, dass es sich bei den in diesem Kapitel verwendeten 2c relativistischen Allelektronenbasissätzen in TZVP-Qualität nicht um die finale Form der in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Basissätze handelt, da nach den Ergebnissen am Molekültestsatz, welche vollständig erst nach der Studie der binären Cluster vorlagen, noch einige kleine Änderungen erfolgten. Die im Rahmen dieser Anwendung für die beiden Elemente verwendeten Basissätze sind dem Zusatzmaterial (*Supplemental*) von<sup>[21]</sup> zu entnehmen. Eine exemplarische Überprüfung unter Verwendung der finalen Basissätze ergab aber keine signifikanten Änderungen für die hier diskutierten Größen und Systeme.

### 4.1. Untersuchung binärer Cluster mit modifizierten genetischen Algorithmen

Im Gegensatz zu homoatomaren Clustern lassen sich die Eigenschaften binärer Cluster gezielt manipulieren, da durch den Mischungsgrad der zwei Atomtypen ein zusätzlicher Freiheitsgrad eingeführt wird. Entscheidend für deren Stabilität sind u.a. eine bestimmte Anzahl an Elektronen sowie eine bestimmte Anzahl an Atomen. Erstere ist z.B. durch das Auffüllen elektronischer Schalen im Rahmen des freien Elektronengases<sup>[129]</sup> oder durch die Einhaltung der Wade-Regeln bestimmt. Zweitere ergibt sich u.a. durch das Erreichen regulärer Polyeder<sup>[130]</sup>. Bei der Verwendung homoatomarer Cluster kann die Anzahl der Elektronen und Atome nicht getrennt voneinander variiert werden, da für Cluster eines gegebenen Elements die Anzahl an Valenzelektronen durch die Anzahl der Atome bestimmt ist. Lediglich durch die Ladung des Clusters kann diese in einem Fenster weniger Elementarladungen eingestellt werden. Im Gegensatz dazu können für binäre Cluster des Typs  $\text{A}_{N-n}\text{B}_n$  ( $n = 0 - N$ ) Valenzelektronen

in einem Bereich von  $N$  Elementarladungen realisiert werden, wenn sich die Ordnungszahl der Elemente A und B um Eins unterscheidet. Zusätzlich dazu kann wie im homoatomaren Fall die Clusterladung variiert werden. Auf diese Weise können Cluster mit einer bestimmten Anzahl an Valenzelektronen gezielt entworfen werden. Im Rahmen der Wade-Regeln werden in Abhängigkeit der Summe an Gerüstelektronen unterschiedliche Clusterstrukturen erhalten<sup>[131]</sup>. Dabei trägt jedes Pb-Atom mit zwei und jedes Bi-Atom mit drei zur Summe der Gerüstelektronen bei. Zwar lässt sich die Stabilität solcher Cluster aufgrund der genannten Konzepte abschätzen, jedoch ist für quantitative Aussagen eine detaillierte Untersuchung der Potentialhyperfläche unverzichtbar. Dafür stehen unterschiedliche Verfahren<sup>[132–134]</sup> zur Verfügung. Innerhalb dieser Anwendung wurde die Potentialhyperfläche mithilfe eines genetischen Algorithmus' (GA)<sup>[135,136]</sup> untersucht.

Für homoatomare Cluster ist dies eine vergleichsweise einfache Prozedur, die im Falle reiner Pb- und Bi-Cluster<sup>[137–139]</sup> auf DFT-Niveau bereits erfolgreich durchgeführt wurde. Im Falle binärer Cluster müssen den einzelnen Atomen zusätzlich Positionen zugewiesen werden. Dies stellt allerdings ein großes Problem dar, da es für einen binären Cluster mit  $N$  Atomen  $2^N$  Möglichkeiten gibt, die Atomtypen A und B auf die einzelnen Positionen zu verteilen. Basierend auf empirischen Potentialen<sup>[140,141]</sup> wurden einige GA-Methoden zur effizienten Bestimmung der besten Besetzung vorgeschlagen<sup>[142–144]</sup>. Dabei wird in einem iterativen Verfahren die Ausgangsverteilung durch Vertauschung des Atompaars A und B, für das der größte Energiegewinn erhalten wird, verbessert. Wird im Vorfeld für jede Position der Energiegewinn durch das Ersetzen des Atoms A mit Atom B (und umgekehrt) ermittelt, können die vielversprechendsten Atompaare für eine Vertauschung bestimmt und somit Rechenzeit gespart werden. Trotzdem beherrschen diese Paarvertauschungen die Rechenzeit auch wenn sie nur einmal während einer Geometrieoptimierung durchgeführt werden. Besitzen die Atomtypen A und B ähnliche Kernladungszahlen, so können ihnen ihre Positionen mithilfe der Störungstheorie zugewiesen werden<sup>[145]</sup>. Dabei werden die elektrostatischen Potentiale an den einzelnen Positionen berechnet und miteinander verglichen. Dieses Verfahren wurde bereits erfolgreich in früheren Arbeiten<sup>[146,147]</sup> angewandt. Es treten dabei aber zwei Probleme auf: Zum einen verschlechtert sich das Konvergenzverhalten durch die Verwendung von Pseudoelementen mit nicht ganzzahligen Kernladungen und zum anderen werden diese Pseudoelemente nicht durch eigens dafür entwickelte, sondern durch Basissätze existierender Elemente beschrieben.

Aus diesen Gründen wurde für diese Anwendung ein GA-Verfahren verwendet, bei dem Atompaare ohne die Verwendung von Pseudoelementen gezielt getauscht werden können. Die Wahl der Elemente Pb und Bi ist durch die früheren Untersuchungen an homoatomaren Clustern<sup>[137,138]</sup> motiviert, bei denen experimentelle Methoden erfolgreich mit GA-Methoden auf DFT-Niveau verbunden wurden.

Um die oben beschriebenen Probleme<sup>[146,147]</sup> zu umgehen, wird nicht von einer Besetzung mit Pseudoelementen und gemittelter Kernladung ausgegangen, sondern von einer Zufallsverteilung existierender Elemente. Für diese Startbesetzung wird dann ein SCF-Verfahren durchgeführt und das elektrostatische Potential berechnet. Ist die Kernladungszahl des Elements B größer als die des Elements A, wird das Atom des Typs A mit dem niedrigsten elektrostatischen Potential durch ein Atom des Typs B ersetzt. Das Atom des Typs B mit dem höchsten elektrostatischen Potential wird durch ein Atom des Typs A ersetzt. Für den so erhaltenen Cluster wird daraufhin wieder ein SCF-Verfahren durchgeführt. Wird dabei eine niedrigere Absolutenergie als für die Ausgangsstruktur erhalten, werden analog die nächsten beiden Atome getauscht. Solange eine Verbesserung der Absolutenergie erreicht wird, wird diese Prozedur wiederholt. Durch das Verwenden der MOs der vorherigen Besetzung werden die Rechenkosten niedrig gehalten.

Um die Leistungsfähigkeit der hier vorgestellten GA-Verfahren zu messen, wurde ein Satz an 50 zufällig generierten  $\text{Pb}_6\text{Bi}_6$ -Clustern vorbereitet. Mit ihm war es neben dem Vergleich der einzelnen GA-Verfahren möglich herauszufinden, wie oft die gezielte Vertauschung von Atompaaren durchgeführt werden muss. Die dafür notwendigen Berechnungen wurden auf NR 1c-BP86-Niveau mit den def-SVP-Basissätzen<sup>[93,148]</sup> und Fermi Smearing<sup>[149,150]</sup> ausgehend von einem Triplett-Zustand, einer Starttemperatur von 500 K und einer Endtemperatur von 100 K durchgeführt. Aus den so erhaltenen 50 Ergebnissen wurde jeweils die Atomisierungsenergie pro Atom bestimmt. Insgesamt wurden vier verschiedene GA-Verfahren miteinander verglichen. Eines ohne Veränderung der Atompositionen (“ohne”), eines basierend auf der Verwendung von Pseudoelementen mit gemittelter Kernladung (Z) mit einmaliger Vertauschung (“Z gemittelt 1x”)<sup>[146]</sup>, eines mit gezielter einmaliger Vertauschung (“gezielte Vertauschung 1x”) und eines mit gezielter Vertauschung alle zehn Optimierungszyklen (“gezielte Vertauschung alle 10 Zyklen”). Als Kriterien dienten die jeweiligen Mittel- ( $E_\emptyset$ ) sowie Bestwerte ( $E_{Best}$ ) der Atomisierungsenergien und die benötigten Rechenzeiten ( $t$ ) in Minuten.

Tabelle 4.1.: Mittel- ( $E_\emptyset$ ) und Bestwerte ( $E_{Best}$ ) für Atomisierungsenergien in meV sowie durchschnittliche Rechenzeiten ( $t$ ) in Minuten für 50 zufällig generierte  $\text{Pb}_6\text{Bi}_6$ -Cluster. Reprinted from<sup>[21]</sup>, with the permission of AIP Publishing.

	ohne	Z gemittelt 1x	gezielte Vertauschung	
			1x	alle 10 Zyklen
$E_\emptyset$	4124	4137	4140	4148
$E_{Best}$	4235	4248	4243	4264
$t$	31	43	33	45

Tabelle 4.1 ist zu entnehmen, dass für das Verfahren mit gemittelter Kernladung und für das

Verfahren mit gezielter Vertauschung bei einmaligem Tauschen ähnliche Ergebnisse erhalten werden. Für letzteres wird nur geringfügig mehr Rechenzeit benötigt als für das Verfahren ohne Vertauschung. Der Unterschied in der Rechenzeit zwischen dem Verfahren mit gemittelter Kernladung und dem mit gezielter Vertauschung bei einmaligem Tauschen lässt sich auf das schlechtere Konvergenzverhalten für gemittelte Kernladungen zurückführen. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn die Vertauschung mehr als einmal (z.B. alle zehn Optimierungszyklen) ausgeführt wird. Die Rechenzeit für diese Methode ist dabei nur minimal größer als für das Verfahren mit gemittelter Kernladung. Aus diesem Grund wurden alle im Folgenden beschriebenen Ergebnisse mit dem Verfahren der gezielten Vertauschung alle zehn Optimierungszyklen ermittelt.

Für jedes der insgesamt 198 Systeme  $(\text{Pb}_{N-n}\text{Bi}_n)^{0/+}$  ( $N = 3 - 13, n = 0 - N$ ) wurde ein GA-Verfahren<sup>[151]</sup> durchgeführt. Dabei wurde für die Populationsgröße ein Wert von  $2N$ , für die Anzahl an Kinderstrukturen pro Generation ein Wert von  $N$  und für die Anzahl an Generationen ein Wert von  $4N$  festgelegt. Alle Strukturen der letzten Generation wurden auf 1c TPSS-Niveau<sup>[42]</sup> mit den dhf-TZVP-2c-Basissätzen<sup>[17]</sup> nachoptimiert. Abschließend wurden alle topologisch verschiedenen Strukturen die eine Absolutenergiedifferenz von weniger als 300 meV zum stabilsten Isomer aufwiesen auf 2c TPSS-Niveau unter der Verwendung der dhf-TZVP-2c-Basissätze nachoptimiert.

Zwar gibt es keine Garantie, dass es sich bei den auf diese Weise erhaltenen stabilsten Isomeren um die globalen Minima der Potentialhyperfläche handelt; auch dann nicht, wenn die erhaltene Struktur über mehrere Generationen hinweg die niedrigste Absolutenergie besitzt. Jedoch ist aufgrund der hohen Anzahl durchgeführter GA-Verfahren anzunehmen, dass die Ergebnisse im Bezug auf Stabilitäten und Bauprinzipien verlässlich sind<sup>[21]</sup>.

## 4.2. Formulierung von Stabilitätskriterien für binäre Cluster

Um die energetisch günstigste Zusammensetzung für die neutralen und kationischen Cluster herauszufinden, wurden mehrere Stabilitätskriterien definiert. Ein einfaches Maß für die Stabilität eines neutralen Systems aus  $N$  Atomen ( $m = N - n$ ) ist die bereits erwähnte Atomisierungsenergie pro Atom  $E_{At}$ .

$$E_{At}[A_m B_n] = -\frac{E[A_m B_n] - [mE(A) + nE(B)]}{N} \quad (4.1)$$

Eine Möglichkeit die Atomisierungsenergie pro Atom für kationische Spezies zu definieren, ist die Zerlegung in  $N - 1$  Atome und ein atomares Kation.

$$E_{At}[(A_m B_n)^+] = - \frac{E[(A_m B_n)^+] - [(m - \frac{m}{N})E(A) + (n - \frac{n}{N})E(B) + \frac{m}{N}E(A^+) + \frac{n}{N}E(B^+)]}{N} \quad (4.2)$$

Im Folgenden wird trotz unterschiedlicher Definition sowohl für neutrale als auch für kationische Cluster der Ausdruck  $E_{At}$  verwendet. Die Atomisierungsenergie pro Atom steigt typischerweise mit der Systemgröße. Sie konvergiert gegen den Wert der Massenphase des Festkörpers. Bei heteroatomaren Clustern muss zusätzlich der Mittelwert über alle Zusammensetzungen einer bestimmten Clustergröße  $\bar{E}_{At}[N]$  berücksichtigt werden. Eine überdurchschnittlich große Atomisierungsenergie pro Atom ( $E_{At}[N, n] > \bar{E}_{At}[N]$ ) deutet dabei auf eine besonders stabile Zusammensetzung hin. Daraus ergibt sich folgendes erstes Stabilitätskriterium für ein System der Zusammensetzung  $(N, n)$ .

$$\Delta E_{At}[N, n] = E_{At}[N, n] - \bar{E}_{At}[N] > 0 \quad (4.3)$$

Werden homoatomare Cluster betrachtet, so lässt sich ein lokales Stabilitätskriterium für neutrale und kationische Cluster definieren. Dabei wird die Stabilität des Systems mit dem Verhältnis aus einem System mit  $N + 1$  und einem mit  $N - 1$  Atomen verglichen.

$$\Delta_2[A_N] = - \left( E[A_N] - \frac{1}{2} (E[A_{N+1}] + E[A_{N-1}]) \right) > 0 \quad (4.4)$$

Verallgemeinert auf binäre Cluster wurde so das zweite Stabilitätskriterium für ein System der Zusammensetzung  $(N, n)$  festgelegt. Es gibt die Stabilität im Vergleich zu Clustern an, die eine um Eins erhöhte bzw. erniedrigte Anzahl an Atomen aufweisen.

$$\begin{aligned} \Delta_2[N, n] = \Delta_2[A_m B_n] = - \left( E[A_m B_n] - \frac{1}{6} (E[A_{m+1} B_n] + E[A_{m-1} B_n] \right. \\ \left. + E[A_m B_{n+1}] + E[A_m B_{n-1}] \right. \\ \left. + E[A_{m+1} B_{n-1}] + E[A_{m-1} B_{n+1}]) \right) > 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

Eine weitere Möglichkeit für ein Maß der Stabilität neutraler und kationischer heteroatomarer Cluster ist der Vergleich mit homoatomaren Clustern.

$$E_{Mix}[N, n] = E_{Mix}[A_m B_n] = - \left( E[A_m B_n] - \frac{m}{N} E[A_N] - \frac{n}{N} E[B_N] \right) \quad (4.6)$$

Werden für Mischungsenergien  $E_{Mix}$  positive Werte erhalten, so ist die gemischte Zusammensetzung für eine gegebene Clustergröße gegenüber der homoatomaren bevorzugt. Besonders

stabile Zusammensetzungen weisen dabei eine überdurchschnittlich große Mischungsenergie im Vergleich zum Mittelwert auf. Dies ist das dritte Stabilitätskriterium.

$$\Delta E_{Mix}[N, n] = E_{Mix}[N, n] - \bar{E}_{Mix}[N] > 0 \quad (4.7)$$

Als letzte Eigenschaft wurde die minimale Energie bestimmt, die notwendig ist, um einen Cluster in zwei Fragmente zu zerlegen.

$$E_{Frag}[N, n] = E_{Frag}[A_m B_n] = - \left( E[A_m B_n] - \min_{\substack{n_1+n_2=n \\ m_1+m_2=m}} (E[A_{m_1} B_{n_1}] + E[A_{m_2} B_{n_2}]) \right) \quad (4.8)$$

Bei kationischen Spezies  $(A_m B_n)^+$  müssen dabei die Zerlegungen  $(E[A_{m_1} B_{n_1}]) + (E[A_{m_2} B_{n_2}])^+$  und  $(E[A_{m_2} B_{n_2}]) + (E[A_{m_1} B_{n_1}])^+$  berücksichtigt werden. Ein positiver Wert für die Fragmentierungsenergie  $E_{Frag}$  deutet daraufhin, dass der Cluster stabil gegenüber der Zerlegung in zwei Fragmente ist. Diese Eigenschaft weisen alle in dieser Anwendung berechneten Cluster auf. Das vierte Stabilitätskriterium dient dazu besonders stabile Zusammensetzungen zu identifizieren, die eine überdurchschnittlich große Fragmentierungsenergie im Vergleich zum Mittelwert besitzen<sup>[21]</sup>.

$$\Delta E_{Frag}[N, n] = E_{Frag}[N, n] - \bar{E}_{Frag}[N] > 0 \quad (4.9)$$

### 4.3. Ergebnisse und Diskussion

In den Abbildungen 4.1, 4.2, 4.3 und 4.4 sind die im vorangegangenen Abschnitt definierten Größen zur Bestimmung der Stabilität gegen die Clustergröße aufgetragen. Es wurde jeweils nur das energetisch günstigste vom GA gefundene Isomer, also das (mutmaßlich) globale Minimum betrachtet, d.h. jeder Punkt in diesen Abbildungen ist das Ergebnis einer vollständigen GA-Prozedur. In Abbildung 4.1 sind die Atomisierungsenergien gegen die Clustergröße aufgetragen (erstes Kriterium), ihre innerhalb einer Größe über die Zusammensetzungen gemittelten Werte sind mit einer durchgezogenen Linie kenntlich gemacht. Diese mittleren Atomisierungsenergien steigen bis zu einer Clustergröße von  $N = 8$  steil an und bleiben dann bis  $N = 13$  nahezu konstant. Die Atomisierungsenergien für  $N = 13$  ( $\approx 1800$  bzw.  $\approx 1950$  meV) liegen dabei bemerkenswert nahe an denen der Massenphase des Festkörpers (Pb 2024 meV bzw. Bi 2146 meV)<sup>[152]</sup>. Die Unterschiede für die einzelnen Zusammensetzungen dieser Clustergröße betragen etwa  $\pm 100$  meV. Neutrale Cluster, die zwei bzw. vier Bi-Atome besitzen, weisen typischerweise die höchsten Atomisierungsenergien auf. Im Gegensatz dazu werden in vielen Fällen für reine Pb-Cluster die niedrigsten Atomisierungsenergien erhalten.



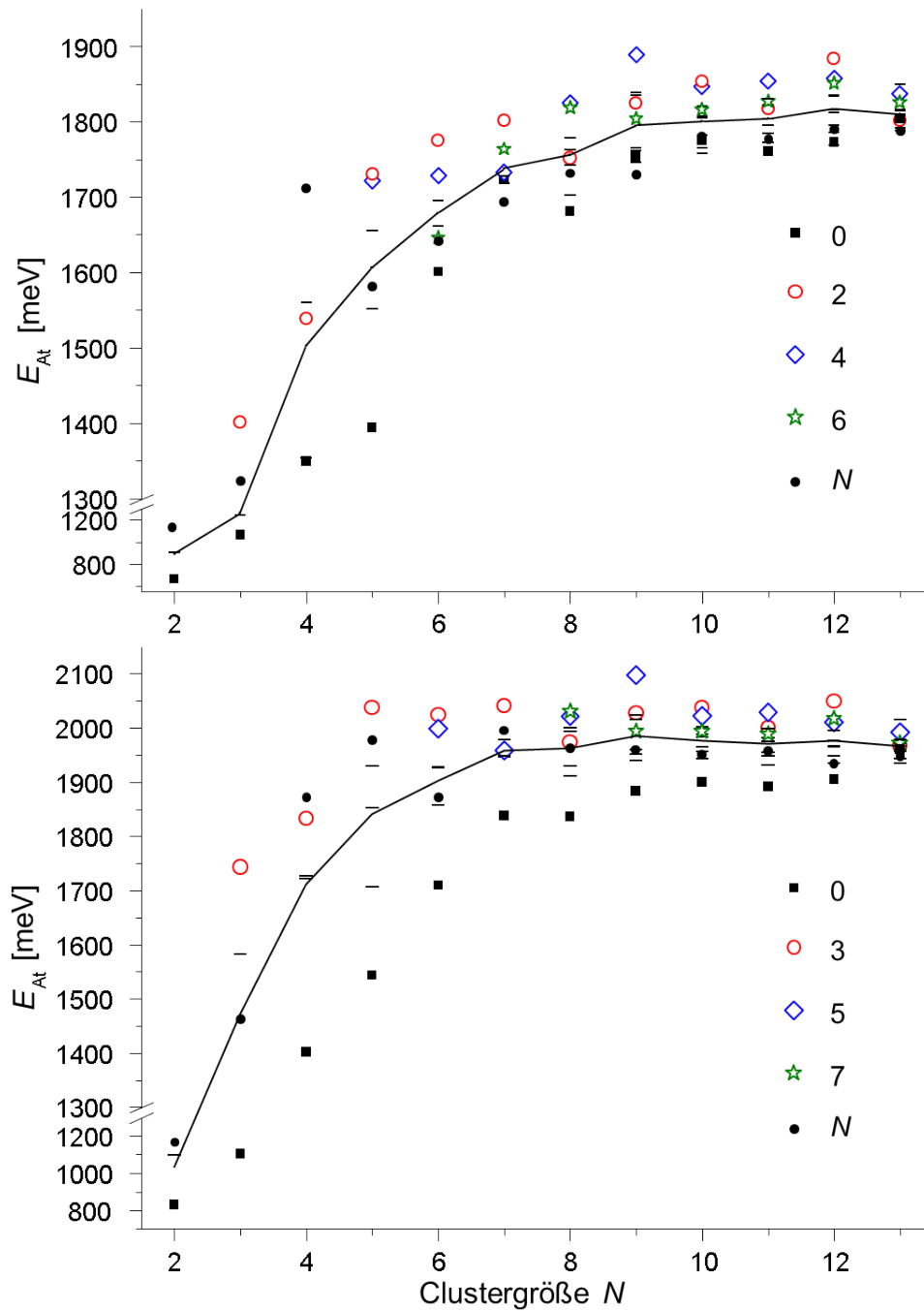


Abbildung 4.1.:  $\Delta E_{At}$  in meV (siehe Gleichungen 4.1, 4.2 und 4.3 in Abschnitt 4.2) für neutrale (oben) und kationische (unten)  $Pb_{N-n}Bi_n$  Cluster. Die Anzahl der Bi-Atome wird durch die unterschiedlichen Symbole gekennzeichnet. Cluster, deren Anzahl an Bi-Atomen bei den neutralen nicht 0, 2, 4, 6 oder  $N$  und bei den kationischen Clustern nicht 0, 3, 5, 7 oder  $N$  beträgt, werden durch “-” dargestellt. Reprinted from<sup>[21]</sup>, with the permission of AIP Publishing.

Bei der Betrachtung der kationischen Cluster ergibt sich ein ähnliches Bild. Jedoch zeigen hier Cluster mit drei bzw. fünf Bi-Atomen besonders hohe Stabilität. Die größten Atomisierungsenergien werden sowohl für die neutralen als auch für die kationischen Cluster im

Falle der neunatomigen Spezies mit 40 Valenzelektronen  $\text{Pb}_5\text{Bi}_4$  bzw.  $(\text{Pb}_4\text{Bi}_5)^+$  gefolgt von der zwölffatomigen Spezies  $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_2$  bzw.  $(\text{Pb}_9\text{Bi}_3)^+$  erhalten<sup>[21]</sup>. Bei Ersterer besetzen die 18 6s-Elektronen der Pb- und Bi-Atome die Clusterorbitale des Typs 1S, 1P und 1D und die 22 6p-Elektronen die Schalen 2S, 2P und 1F. Eine Betrachtung der hohen lokalen Stabilität (siehe Abbildung 4.2) bzw. der hohen Stabilität im Vergleich zur homoatomaren Spezies (siehe Abbildung 4.3) bestätigt die außergewöhnlich hohe Stabilität dieser beiden Spezies.

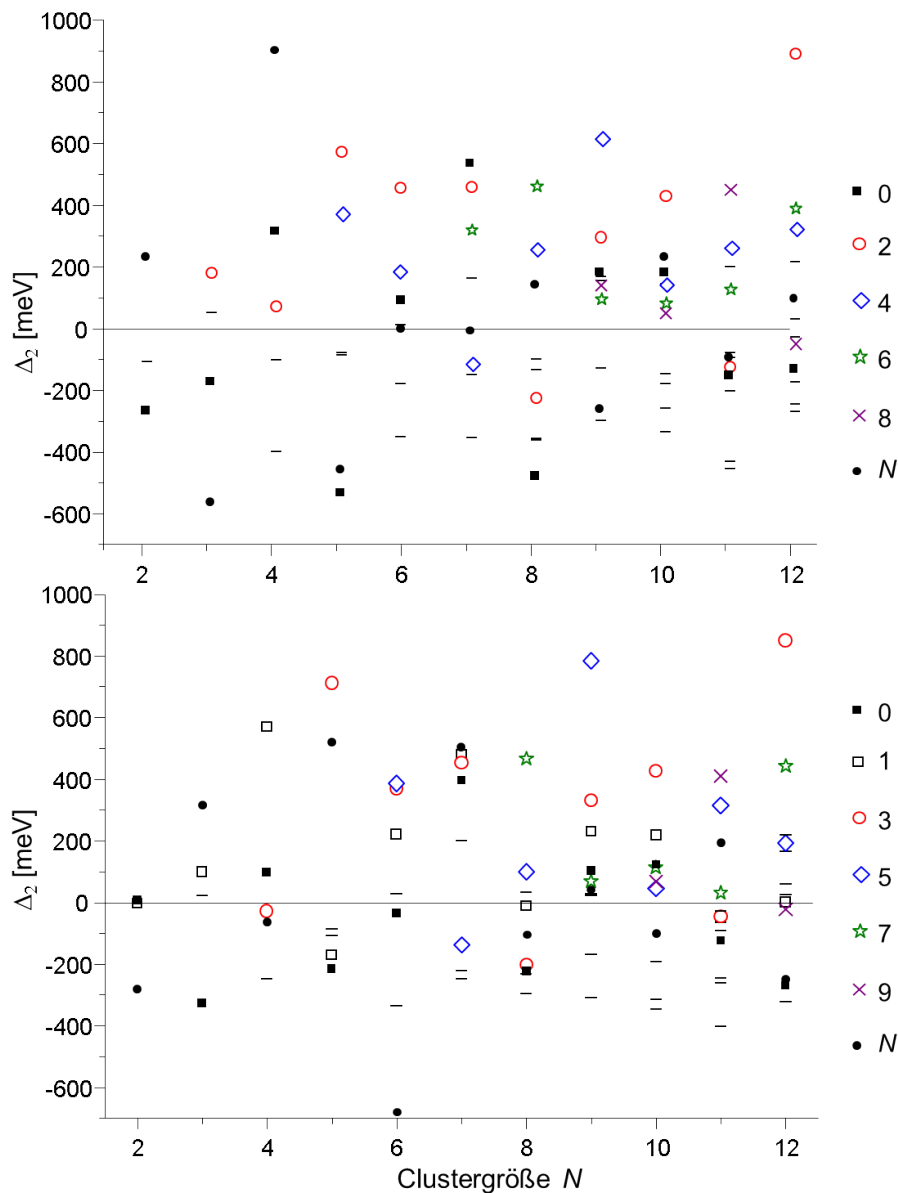


Abbildung 4.2.:  $\Delta_2$  in meV (siehe Gleichungen 4.4 und 4.5 in Abschnitt 4.2) für neutrale (oben) und kationische (unten)  $\text{Pb}_{N-n}\text{Bi}_n$  Cluster. Die Anzahl der Bi-Atome wird durch die unterschiedlichen Symbole gekennzeichnet. Cluster, deren Anzahl an Bi-Atomen bei den neutralen nicht 0, 2, 4, 6, 8 oder  $N$  und bei den kationischen Clustern nicht 0, 1, 3, 5, 7, 9 oder  $N$  beträgt, werden durch “-” dargestellt. Reprinted from<sup>[21]</sup>, with the permission of AIP Publishing.

Neben den bereits erwähnten Clustern werden für  $\text{Bi}_4$ ,  $\text{Pb}_7$ ,  $\text{Pb}_3\text{Bi}_2$  und  $(\text{Pb}_2\text{Bi}_3)^+$  ebenfalls außergewöhnlich hohe lokale Stabilitäten bzw. für  $(\text{Pb}_3\text{Bi}_3)^+$  eine besonders hohe Mischungsenergie erhalten. Die Bevorzugung neutraler Cluster mit zwei und vier bzw. kationischer Cluster mit drei und fünf Bi-Atomen wird auch durch das lokale Stabilitätskriterium sowie durch die Mischungsenergien bestätigt.

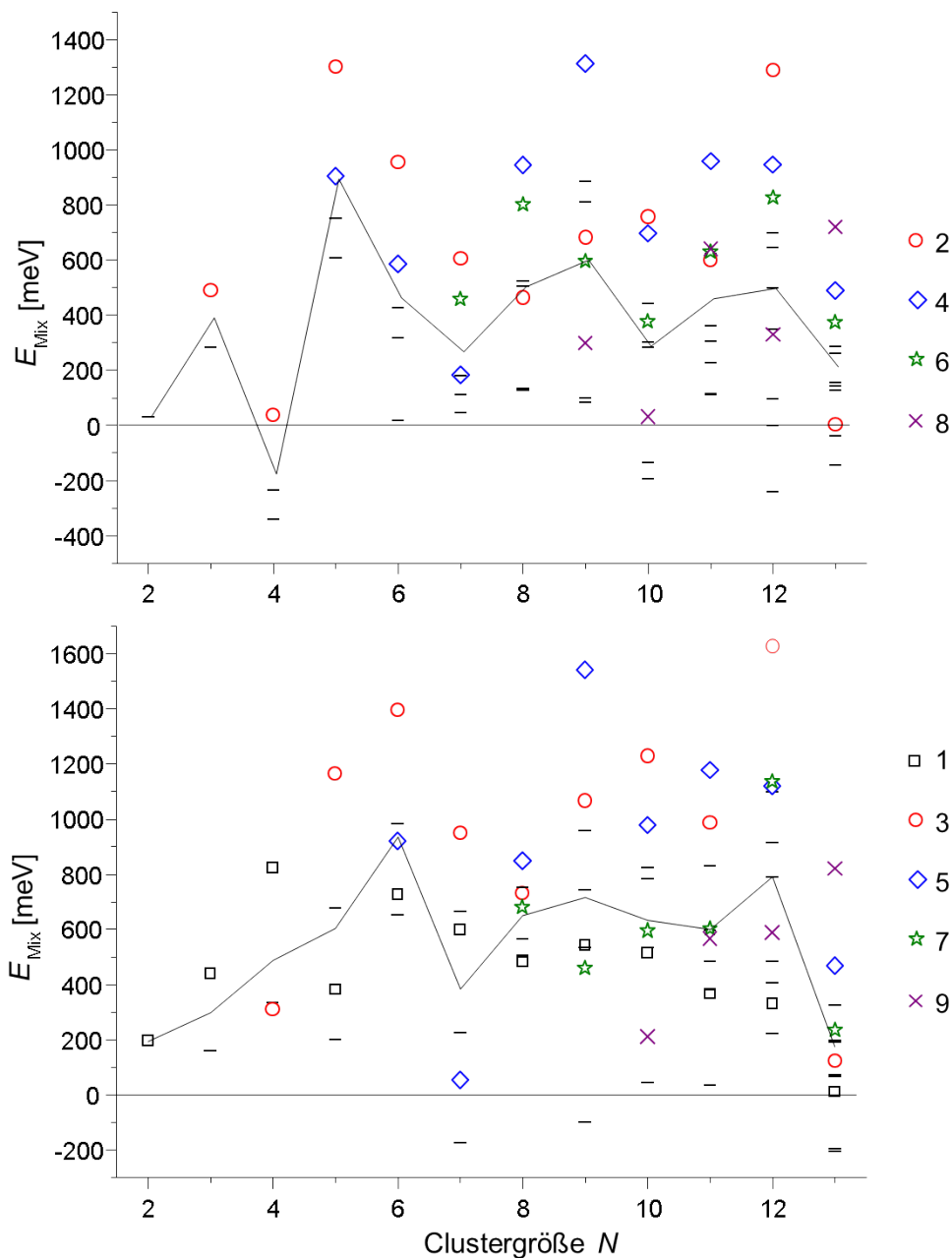


Abbildung 4.3.:  $\Delta E_{Mix}$  in meV (siehe Gleichungen 4.6 und 4.7 in Abschnitt 4.2) für neutrale (oben) und kationische (unten)  $\text{Pb}_{N-n}\text{Bi}_n$  Cluster. Die Anzahl der Bi-Atome wird durch die unterschiedlichen Symbole gekennzeichnet. Cluster, deren Anzahl an Bi-Atomen bei den neutralen nicht 2, 4, 6 oder 8 und bei den kationischen Clustern nicht 1, 3, 5, 7 oder 9 beträgt, werden durch “-” dargestellt. Reprinted from<sup>[21]</sup>, with the permission of AIP Publishing.

Da die Mischungsenergie der meisten Cluster positiv ist, ist das Mischen (sofern möglich) aus energetischen Gründen zu erwarten. Für eine gegebene Clustergröße liegt der Mittelwert der Mischungsenergie zwischen 200 und 800 meV. Ausgenommen hiervon sind die neutralen vieratomigen Cluster (-180 meV). Grund hierfür ist, dass die Bildung gemischter Cluster aufgrund der hohen Stabilität von  $\text{Bi}_4$  nicht begünstigt ist. Mit der gleichen Argumentation lassen sich die vergleichsweise niedrigen Mischungsenergien der siebenatomigen Cluster erklären.

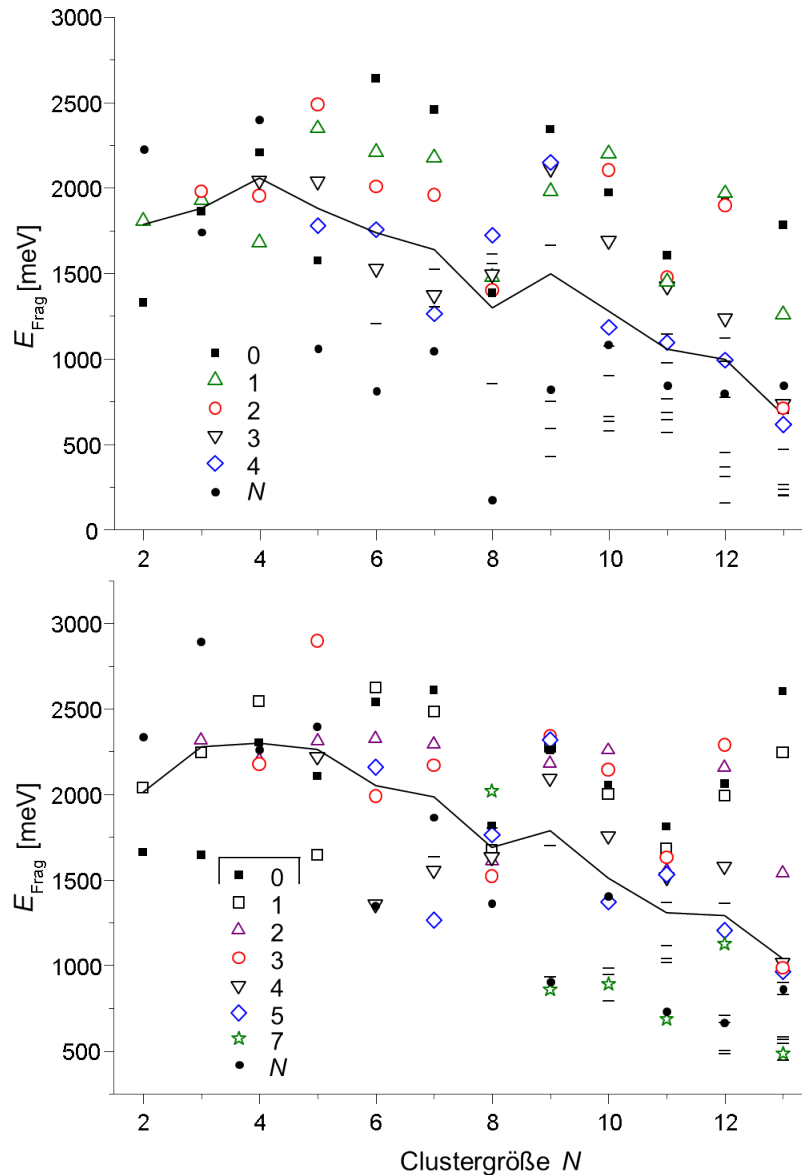


Abbildung 4.4.:  $\Delta E_{Frag}$  in meV (siehe Gleichungen 4.8 und 4.9 in Abschnitt 4.2) für neutrale (oben) und kationische (unten)  $\text{Pb}_{N-n}\text{Bi}_n$  Cluster. Die Anzahl der Bi-Atome wird durch die unterschiedlichen Symbole gekennzeichnet. Cluster, deren Anzahl an Bi-Atomen bei den neutralen nicht 0, 1, 2, 3, 4 oder  $N$  und bei den kationischen Clustern nicht 0, 1, 2, 3, 4, 5, 7 oder  $N$  beträgt, werden durch “-” dargestellt. Reprinted from<sup>[21]</sup>, with the permission of AIP Publishing.

Alle Cluster zeigen eine positive Fragmentierungsenergie (siehe Abbildung 4.4). Das bedeutet, dass sie stabil gegenüber der Zerlegung in zwei Fragmente sind. Mit zunehmender Clustergröße sinkt die durchschnittliche Fragmentierungsenergie mit der Ausnahme eines Anstiegs zwischen acht- und neunatomigen Systemen. Diese und viele weitere Eigenschaften der Fragmentierungsenergien sind wieder durch die hohe Stabilität von  $\text{Bi}_4$  begründet. So besitzen reine Bi-Cluster bestehend aus mehr als vier Atomen eine eher niedrige Stabilität gegenüber der Zerlegung in zwei Fragmente. Insbesondere zeigt sich dies für den  $\text{Bi}_8$ -Cluster, für den die Energie der Zerlegung in zwei  $\text{Bi}_4$ -Einheiten nur 200 meV beträgt. Des Weiteren führt die Stabilität des  $\text{Bi}_4$ -Clusters auch für gemischte Cluster mit vier oder mehr Bi-Atomen trotz hoher Werte für  $E_{At}$ ,  $\Delta_2$  und  $E_{Mix}$  nur zu durchschnittlichen Werten für  $E_{Frag}$ . Deutlich wird dies beim  $\text{Bi}_4\text{Pb}_7$ -Cluster, da  $\text{Pb}_7$  ebenfalls ein Cluster hoher Stabilität ist. Im Gegensatz dazu weisen einige der reinen Pb-Cluster eine sehr hohe Stabilität bezüglich der Zerlegung in zwei Fragmente auf. Dies ist allerdings im Einklang mit dem vergleichsweise großen Anstieg der Atomisierungsenergien mit der Clustergröße. Dennoch weisen alle anderen Kriterien mit Ausnahme von  $\text{Pb}_7$  nicht auf eine besonders hohe Stabilität für reine Pb-Cluster in der Anwesenheit von Bi-Atomen hin.

Ein abschließender Vergleich zwischen ECP- und X2C-Methoden zeigt die Mittelwerte aller Clustergrößen  $N$  für  $E_{At}$ ,  $E_{Mix}$  sowie  $E_{Frag}$  für neutrale Cluster der Größe  $N = 4 - 13$  (siehe Abbildung 4.5). Dabei wird deutlich, dass die Ergebnisse beider Methoden sehr ähnlich sind. Es werden Abweichungen von weniger als 30 meV ( $\approx 3 \text{ kJ/mol}$ ) pro Atom beobachtet. Somit zeigt sich nicht nur die Verlässlichkeit der beiden verwendeten Methoden, sondern auch die Qualität der in dieser Arbeit entwickelten Basissätze<sup>[21]</sup>.

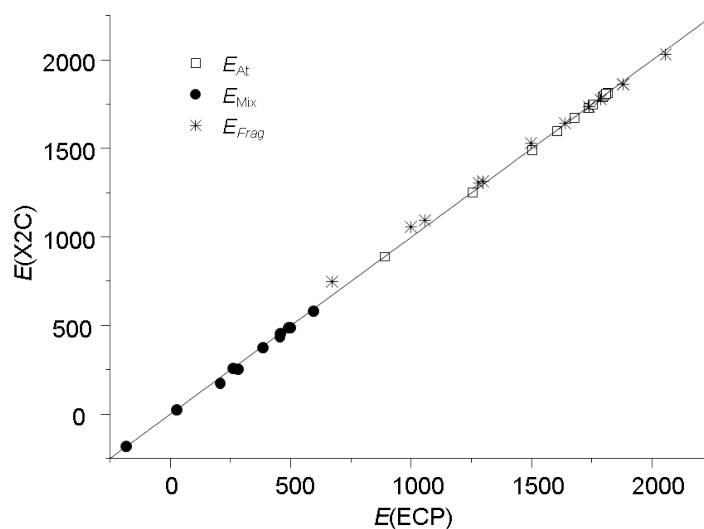


Abbildung 4.5.:  $E_{At}$ ,  $E_{Mix}$  und  $E_{Frag}$  in meV für neutrale  $\text{Pb}_{N-n}\text{Bi}_n$  Cluster auf X2C- und ECP-Niveau. Aufgetragen sind Mittelwerte für einen bestimmten Wert von  $N$ . Reprinted from<sup>[21]</sup>, with the permission of AIP Publishing.

## 4.4. Zusammenfassende Betrachtung der Stabilität und Identifikation von Bauprinzipien

Um die Identifikation von Bauprinzipien für besonders stabile Cluster zu ermöglichen, werden im Folgenden nur diejenigen Cluster betrachtet, die alle vier Kriterien ( $E_{At}$ ,  $\Delta_2$ ,  $E_{Mix}$  und  $E_{Frag}$ ) erfüllen. In Abbildung 4.6 sind alle neutralen (links) und kationischen Cluster (rechts) für  $N = 5 - 12$  aufgetragen, auf die dies zutrifft. Beim Großteil dieser Cluster handelt es sich um Deltaeder, die den Wade-Regeln gehorchen. Nach dem Konzept der Pseudoelemente sind neutrale und kationische Cluster meist durch den Austausch von Pb mit  $\text{Bi}^+$  miteinander verknüpft. Die Cluster  $\text{Pb}_{N-2}\text{Bi}_2$  und  $(\text{Pb}_{N-3}\text{Bi}_3)^+$  mit  $N = 5, 6, 7, 10, 12$  weisen dabei die höchsten Atomisierungsenergien auf. Des Weiteren besitzen sie  $2N + 2$  Gerüstelektronen. Den Wade-Regeln entsprechend werden folgende clos-Strukturen eingenommen: trigonale Bipyramide, Oktaeder, pentagonale Bipyramide, zweifach überkapptes tetragonales Antiprisma und Ikosaeder. Zum Großteil lassen sich die verbliebenen Strukturen aus den eben besprochenen erhalten, wenn ein Pb-Atom entfernt und zwei weitere durch Bi-Atome ersetzt werden. Auf diese Weise ergeben sich  $2N + 4$  Gerüstelektronen und folglich nido-Strukturen. Bei den stabilsten elfatomigen Clustern  $\text{Pb}_7\text{Bi}_4$  und  $(\text{Pb}_6\text{Bi}_5)^+$  handelt es sich somit um einfach überkappte pentagonale Antiprismen, die aus den Ikosaedern  $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_2$  und  $(\text{Pb}_9\text{Bi}_3)^+$  erhalten werden. Die stabilsten neunatomigen Cluster  $\text{Pb}_5\text{Bi}_4$  und  $(\text{Pb}_4\text{Bi}_5)^+$  sind einfach überkappte tetragonale Antiprismen, die aus den jeweiligen zweifach überkappten zehnatomigen Clustern  $\text{Pb}_8\text{Bi}_2$  und  $(\text{Pb}_7\text{Bi}_3)^+$  erzeugt werden können. Gleiches gilt auch für die zwei zweitstabilsten sechsatomigen pentagonalen Pyramiden  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4$  und  $(\text{PbBi}_5)^+$ , die aus den jeweiligen Bipyramiden erhalten werden können. Angewandt auf die einfach überkappten tetragonalen Antiprismen  $\text{Pb}_5\text{Bi}_4$  und  $(\text{Pb}_4\text{Bi}_5)^+$ , werden die Antiprismen  $\text{Pb}_2\text{Bi}_6$  und  $(\text{PbBi}_7)^+$  erzeugt. Dabei handelt es sich um den zweitstabilsten neutralen bzw. um den stabilsten kationischen achtatomigen Cluster. Werden bei den stabilsten neunatomigen Clustern zwei Bi- durch Pb-Atome ersetzt, werden  $2N + 2$  Gerüstelektronen erhalten. Den Wade-Regeln folgend wird ein Wechsel hin zum eng verwandten dreifach überkappten Prisma beobachtet.

Drei Cluster lassen sich nicht durch die bisher besprochenen Bauprinzipien beschreiben. Dabei handelt es sich um den stabilsten neutralen achtatomigen Cluster  $\text{Pb}_4\text{Bi}_4$  und die zweitstabilsten neutralen Cluster  $\text{Pb}_7\text{Bi}_5$  und  $\text{Pb}_3\text{Bi}_8$  sowie deren verwandte kationische Cluster. Die achtatomigen Cluster  $\text{Pb}_4\text{Bi}_4$  und  $(\text{Pb}_3\text{Bi}_5)^+$  können von den Oktaedern  $\text{Pb}_4\text{Bi}_2$  und  $(\text{Pb}_3\text{Bi}_3)^+$  abgeleitet werden, indem zwei flächenüberkappende Bi-Atome hinzugefügt werden. Obwohl sie  $2N + 4$  Gerüstelektronen besitzen, weisen sie so nur Dreiecksflächen auf. Der zwölffatomige  $\text{Pb}_7\text{Bi}_5$ -Cluster kann entweder als gestörter Ikosaeder oder als zwei zweifach überkappte trigonale Prismen, die sich eine Fläche teilen, beschrieben werden. Die-

ses Motiv wurde auch für die  $C_{2v}$ -symmetrischen Cluster  $Pb_8Bi_4$  und  $Pb_6Bi_6$  gefunden, die eine noch höhere Atomisierungsenergie (1858 und 1851 meV) aufweisen, aber aufgrund ihrer unterdurchschnittlichen Fragmentierungsenergie aussortiert wurden. Der elfatomige  $Pb_3Bi_8$ -Cluster wird aus dem zwölfatomige  $Pb_7Bi_5$ -Cluster erhalten, indem ein überkappendes Pb-Atom entfernt und drei weitere durch Bi-Atome ersetzt werden. Mit Ausnahme von  $Pb_8Bi_4$  handelt es sich nicht um Wade-Cluster. Dieser kann als nido-Cluster erzeugt aus einem 13-atomigen closo-Cluster betrachtet werden.

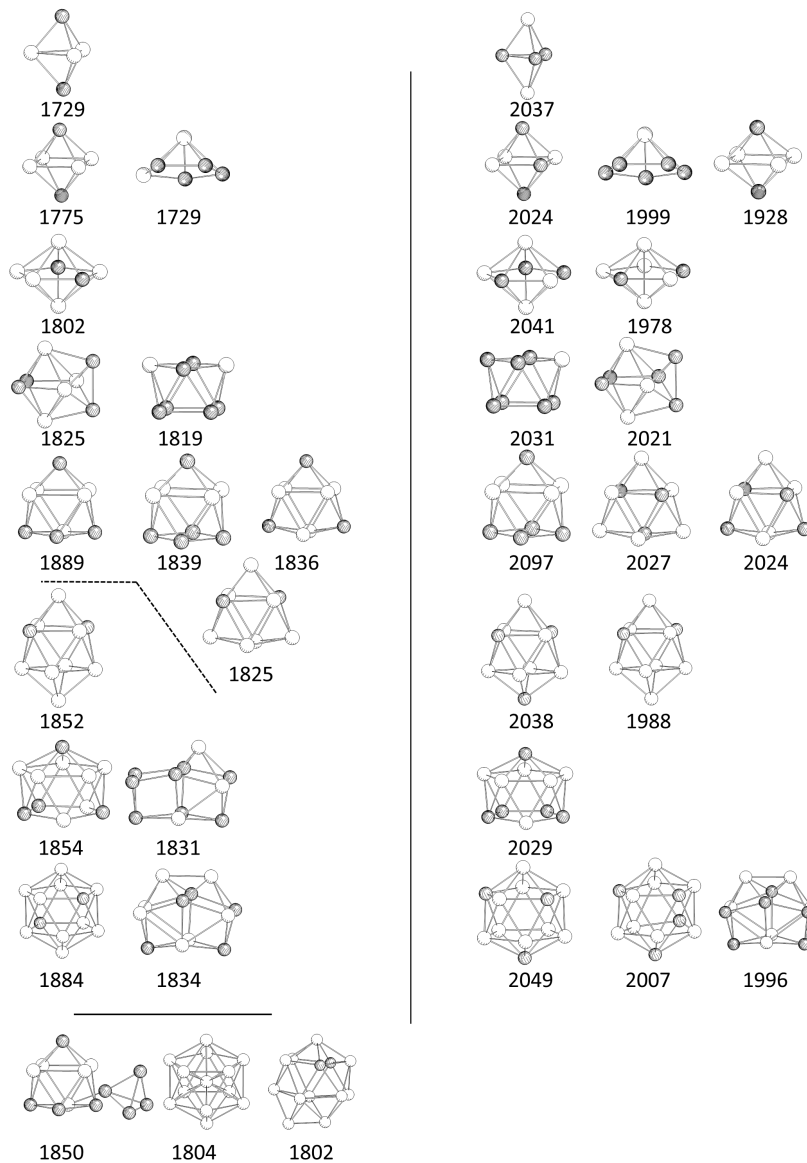


Abbildung 4.6.: Neutrale Cluster  $Pb_{N-n}Bi_n$  (links) und kationische Cluster  $(Pb_{N-n}Bi_n)^+$  (rechts), die die Stabilitätskriterien für  $E_{At}$ ,  $\Delta_2$ ,  $E_{Mix}$  und  $E_{Frag}$  erfüllen. Angegeben sind Atomisierungsenergien in meV. Des Weiteren werden ausgewählte neutrale Cluster mit  $N = 13$  gezeigt. Pb-Atome sind in weiß, Bi-Atome in grau dargestellt. Reprinted from<sup>[21]</sup>, with the permission of AIP Publishing.

In Abbildung 4.6 sind unten links drei ausgewählte 13-atomige Cluster gezeigt. Sie sind nicht von besonderer Stabilität. Außerdem konnte aufgrund der fehlenden Behandlung 14-atomiger Cluster kein lokales Stabilitätskriterium ( $\Delta_2$ ) ermittelt werden. Nichtsdestoweniger treten bei dieser Größe bemerkenswerte Eigenschaften erstmals zutage. Der Einfachheit halber wird sich hierbei auf die Diskussion der neutralen Cluster beschränkt. Für den  $\text{Pb}_5\text{Bi}_8$ -Cluster wird die höchste Atomisierungsenergie (1850 meV) erhalten. Dieser besteht aus den nahezu unverbundenen Untereinheiten  $\text{Pb}_5\text{Bi}_4$  und  $\text{Bi}_4$ . Dementsprechend ist die Fragmentierungsenergie sehr niedrig (204 meV). Für  $\text{Pb}_4\text{Bi}_9$  und  $\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}$  werden ähnliche Tendenzen beobachtet. Bei der globalen Minimumsstruktur handelt es sich um den gefüllten Ikosaeder des reinen  $\text{Pb}_{13}$ -Clusters. Dieser weist nur eine mäßige Atomisierungsenergie (1804 meV) auf. Das Ikosaedergerüst ist beim  $\text{Pb}_{11}\text{Bi}_2$ -Cluster zwar noch erhalten, jedoch bedeckt das 13. Atom eine Kante, wodurch die Ikosaedersymmetrie gestört wird. Der  $C_{2v}$ -symmetrische Cluster  $\text{Pb}_{11}\text{Bi}_2$  kann als closo-Cluster betrachtet werden. Er besitzt allerdings nur eine eher niedrige Atomisierungsenergie (1802 meV). Ausgehend von diesem Cluster kann der oben beschriebene  $\text{Pb}_8\text{Bi}_4$ -Cluster nach bekanntem Schema erzeugt werden, indem das überkappende Pb-Atom entfernt und zwei weitere durch Bi-Atome ersetzt werden.

Die Art, wie durch Variation der Zusammensetzungen die Elektronenzahl und damit die Form der Cluster kontinuierlich variiert wird, lässt sich an den zwölffatomigen Systemen ( $\text{Pb}_{12-n}\text{Bi}_n$  und  $(\text{Pb}_{12-n}\text{Bi}_n)^+$ ) besonders gut erkennen (siehe Abbildung 4.7). Im Falle der neutralen Cluster für  $n = 1-3$  wird der Ikosaeder gebildet. Diese closo-Struktur ist stabil bezüglich des Verlusts bzw. des Hinzufügens eines Elektrons. Die Struktur des reinen Pb-Clusters ist eng verwandt. Allerdings überkappt eines der Atome nicht mehr einen Fünfring, sondern befindet sich in dessen Zentrum. Für Cluster mit  $n = 4-7$  wird eine nido-Struktur angenommen und für  $n = 11$  wird die selbe Struktur wie bei dem reinen Bi-Cluster erhalten. Die Strukturen für  $n = 8-10$  sind abgesehen des für Bi typischen achtatomigen Motivs zweier Fünfringe, die sich eine Kante teilen (tritt bei  $n = 11-12$  auf), nicht mit denen von  $n = 7$  oder  $n = 11$  verwandt. Wie aus dem Konzept der Pseudoelemente erwartet, verschiebt sich das Muster für kationische Cluster von  $n$  nach  $n+1$ . Auf der Bi-reichen Seite sind die Mischungsenergien niedriger und teilweise sogar negativ.



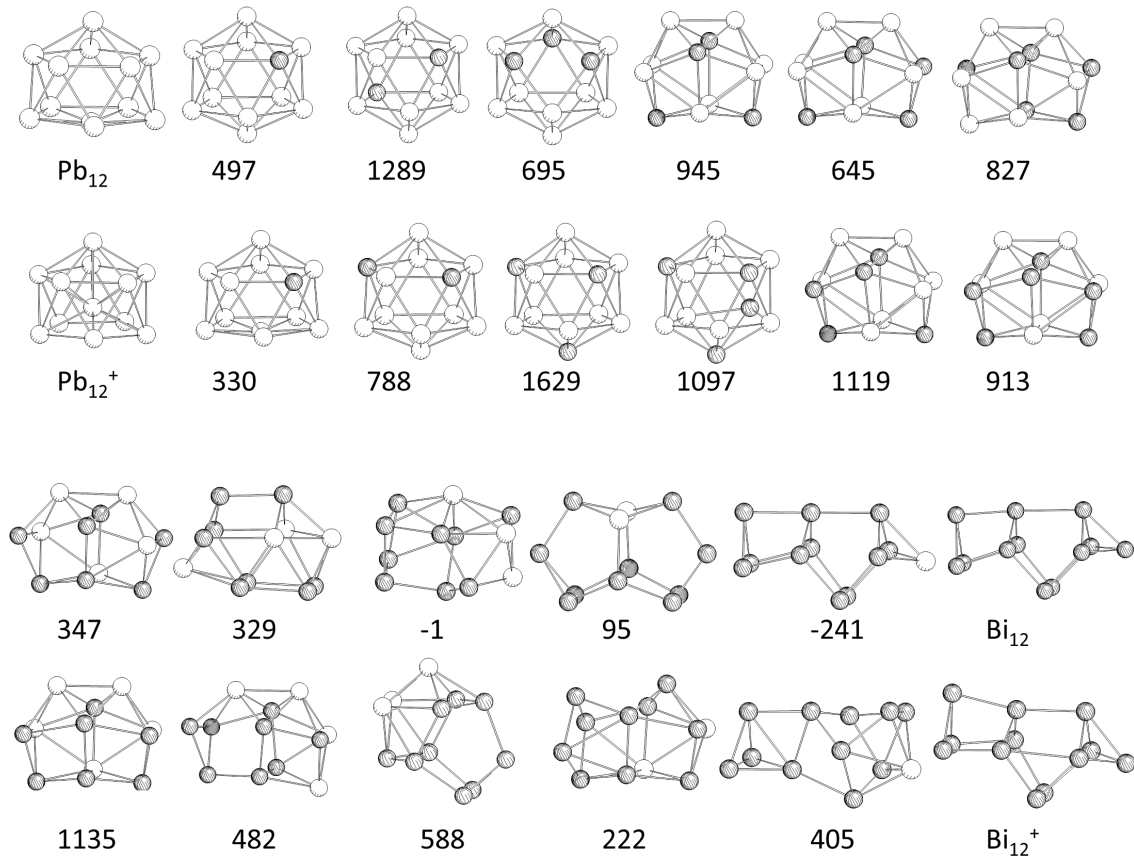


Abbildung 4.7.: Globale Minimumsstrukturen von  $\text{Pb}_{12-n}\text{Bi}_n$  und  $(\text{Pb}_{12-n}\text{Bi}_n)^+$ . In den oberen beiden Zeilen sind die Cluster  $\text{Pb}_{12}/(\text{Pb}_{12})^+$  bis  $\text{Pb}_6\text{Bi}_6/(\text{Pb}_6\text{Bi}_6)^+$ , in den unteren beiden Zeilen die Cluster  $\text{Pb}_5\text{Bi}_7/(\text{Pb}_5\text{Bi}_7)^+$  bis  $\text{Bi}_{12}/(\text{Bi}_{12})^+$  aufgetragen. Angegeben sind Mischungsenergien in meV. Pb-Atome sind in weiß, Bi-Atome in grau dargestellt. Reprinted from<sup>[21]</sup>, with the permission of AIP Publishing.

Auch für die anderen Clustergrößen wurde untersucht, bei welchen Zusammensetzungen sich den Wade-Regeln entsprechende Strukturen ausbilden. Abbildung 4.8 gibt einen Überblick über die Struktur motive der neutralen und kationischen Cluster für  $N = 5 - 13$ . Diese bestätigen zum Großteil die Ergebnisse für  $N = 12$ . So werden für neutrale Cluster mit  $n = 2$  und kationische Cluster mit  $n = 3$  in den meisten Fällen closo-Strukturen erhalten. Sie sind meist stabil bezüglich des Verlusts (ein Bi-Atom wird durch ein Pb-Atom ersetzt) bzw. des Hinzufügens (ein Pb-Atom wird durch ein Bi-Atom ersetzt) eines Elektrons; oft auch stabil bezüglich des Verlusts zweier Elektronen. Eine Ausnahme stellen die elfatomigen Cluster dar. Sie weisen über eine breite Spanne an Zusammensetzungen eine Ikosaederstruktur auf, bei der ein Atom fehlt (nido-Struktur). Auf der Bi-reichen Seite werden für große Cluster ( $N \geq 10$ ) unregelmäßige Strukturen erhalten. Dabei werden für Cluster, die nur ein Pb-Atom enthalten, in den meisten Fällen die selben Strukturen wie bei reinen Bi-Clustern beobachtet.

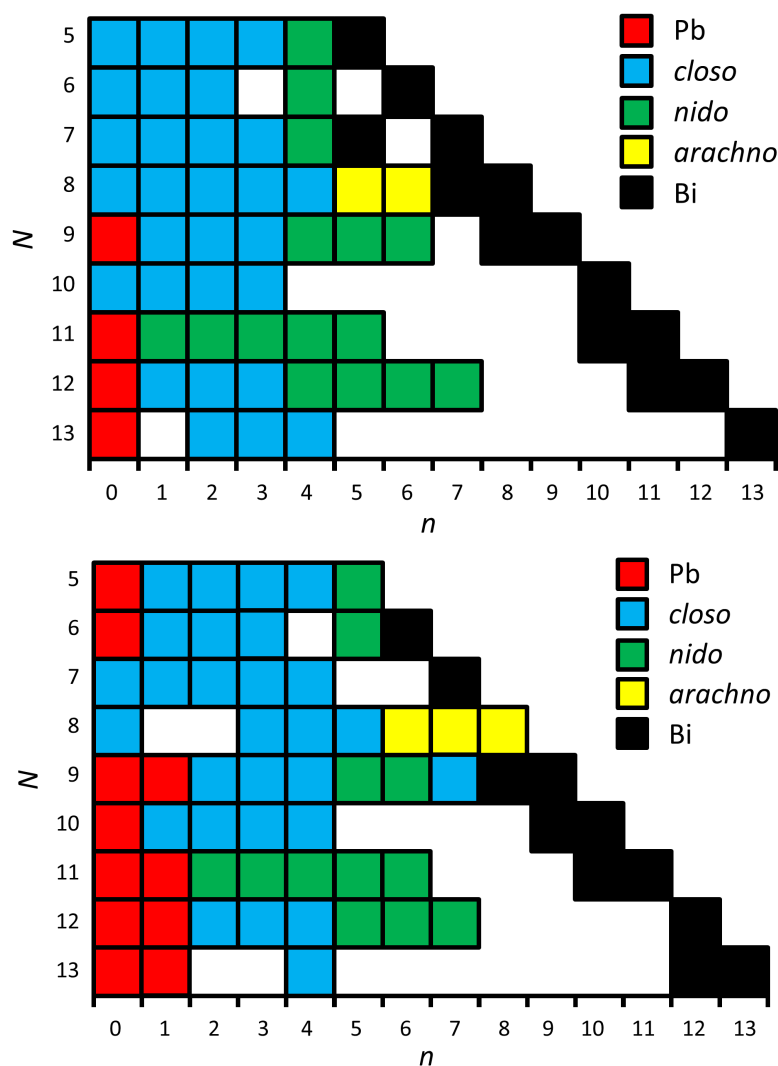


Abbildung 4.8.: Motive der globalen Minimumsstrukturen von  $Pb_{N-n}Bi_n$  (oben) und  $(Pb_{N-n}Bi_n)^+$  (unten) für  $N = 5 - 13$  und  $n = 0 - N$ . Die Muster geben an, ob die Cluster ausschließlich aus Dreiecksflächen bestehen (closo), ob sie eine (nido) oder zwei (arachno) Nichtdreiecksflächen besitzen oder ob sie die selben Strukturen wie die jeweiligen reinen Pb- bzw. Bi-Cluster (Pb, Bi) aufweisen. Reprinted from<sup>[21]</sup>, with the permission of AIP Publishing.

Es ist zu erwähnen, dass der hier vorgestellte  $(Pb_{11})^+$ -Cluster eine um 152 meV niedrigere Energie besitzt als das beste Isomer aus<sup>[137]</sup>. Für alle anderen homoatomaren Cluster konnten die Energien reproduziert werden. Der Vollständigkeit halber ist anzumerken, dass nicht ein einziger unregelmäßiger Deltaeder beobachtet wurde. Diese Art von Polyedern für Mischungen von Elementen der Gruppen 14 und 15 können offenbar nur in Fällen realisiert werden, in denen sich ein Übergangsmetall oder ein Lanthanoid (z.B.  $[La@Pb_7Bi_7]^{4-}$ ) im Zentrum befindet. Allerdings sind für Systeme mit Übergangsmetallen Deltaeder und insbesondere die neun- und zehnatomigen Cluster üblich<sup>[21]</sup>. Dies gilt zumindest für das leichtere Pb-Homolog Ge<sup>[153]</sup>.

## 5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die kürzlich in TURBOMOLE implementierte 1c und 2c X2C-Methode fehlerkonsistente, segmentiert kontrahierte Allelektronenbasissätze in SV(P)-, SVP-, TZVP- und TZVPP-Qualität für Elemente bis Rn entwickelt, die den im Vergleich zum nichtrelativistischen (NR) Fall veränderten radialen Verlauf der Elektronendichte adäquat beschreiben.

Hierfür wurden zuerst *Even-Tempered*-Referenzbasissätze für die Elemente H bis Rn entwickelt, um eine Aussage über die Güte der entwickelten relativistischen im Vergleich zu den bewährten Karlsruher (def2-) Basissätzen für NR bzw. ECP-basierte relativistische Rechnungen treffen zu können. Für die Entwicklung der relativistischen Basissätze wurde jeweils von den entsprechenden NR Basissätzen ausgegangen, diese mussten zusätzlich für die Elemente der fünften Periode im Bezug auf Fehlerkonsistenz modifiziert und für die Elemente der sechsten Periode neu entwickelt werden. Für 2c Rechnungen wurden die Basissätze um zusätzliche Funktionen erweitert, um die aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung resultierende energetische und räumliche Aufspaltung der inneren Schalen zu beschreiben. Schließlich wurden zur Rechenzeiterparnis noch passende Auxiliarbasissätze für die genäherte Berechnung der Coulombwechselwirkung im Rahmen der RI-Näherung bereitgestellt.

Um die Entwicklung dieser Basissätze zu ermöglichen, wurde ein endliches Atomkernmodell basierend auf einer Gaußladungsverteilung implementiert, da die sonst übliche Verwendung punktförmiger Atomkerne aufgrund der (hebbaren) Singularität der Diracwellenfunktionen am Kernort weder die Definition von Referenzbasissätzen und -energien noch die Optimierung steiler Funktionen erlaubt. Um die Qualität der entwickelten Auxiliarbasissätze auch für 2c Methoden überprüfen zu können, wurde außerdem die exakte Berechnung der Coulombwechselwirkung für das 2c SCF-Verfahren implementiert.

Die Qualität der Basissätze wurde analog zu den def2-Basissätzen an einem großen Molekültestsatz bestehend aus über 300 Verbindungen, der nahezu alle Elemente in ihren gängigsten Oxidationsstufen enthält, getestet. Dabei ergeben sich sehr ähnliche Fehler wie für die def2-Basissätze: Für Atomisierungsenergien werden typischerweise Fehler von 20(5) kJ/(mol · Atom) für Basissätze in SVP(TZVP)-Qualität erhalten. Fehler in den Dipolmomenten liegen bei 0.5(0.1) D, für HOMO-Energien bei 0.5(0.1) eV. Für die durch die Entwicklungen zugänglich gewordenen inneren Schalen sind die Fehler meist unter  $\approx 1$  eV. Eine Ausnahme

bilden die mit den x2c-SV(P)all/SVPall-Basissätzen berechneten 1s-Orbitale schwerer Elemente mit Fehlern von bis zu 5 eV. Im Vergleich zu den Absolutwerten und der Veränderung beim Wechsel der Methode (z.B. von HF auf BP86) sind diese Fehler jedoch klein.

Beim exemplarischen Vergleich mit literaturbekannten Basissätzen für skalarrelativistische Rechnungen zeigte es sich, dass die hier entwickelten x2c-SV(P)all-Basissätze bei der Berechnung von Atomisierungsenergien den - ähnlich großen - DKH-DZP-Basissätzen weit überlegen sind; die x2c-TZVPall-Basissätze sind von ähnlicher Qualität wie die in Sapporo entwickelten DZP-Basissätze, welche - trotz des Namens - eine sehr ähnliche Größe wie die x2c-TZVPall-Basissätze aufweisen. Allerdings zeigen die Sapporo-DZP-Basissätze einen größeren Basissatzüberlagerungsfehler. Außerdem sind für diese keine Erweiterungen für 2c Methoden verfügbar.

Die Basissätze wurden genutzt um die Qualität der Ergebnisse von ECP-Methoden einer systematischen Studie binärer Blei-Bismut-Cluster zu überprüfen. Unter der Verwendung einer GA-Methode wurden für unterschiedliche Clustergrößen die energetisch günstigsten Isomere ermittelt und für die Beurteilung ihrer Stabilität Kriterien definiert. Für diese betrugen die Unterschiede zwischen der Berechnung mit der X2C-Methode unter Verwendung der entwickelten Basissätze und der mit ECP-Methoden unter Verwendung der def- bzw. dhf-Basissätze maximal 3 kJ/(mol · Atom). Diese systematische Studie zeigte, dass sich die Stabilität und Struktur motive binärer Blei-Bismut-Cluster mit dem Pseudoelementkonzept und den Wade-Regeln verstehen lassen.

# A. Molekültestsatz

Die in Abschnitt 3.3.4 vorgestellten Größen wurden an dem Molekültestsatz ermittelt, der bereits bei der Entwicklung der def2-Basissätze<sup>[16]</sup> verwendet wurde. Er wurde um den Testsatz erweitert, der zur Überprüfung der ECP-Basissätze für Lanthanoide<sup>[122]</sup> entwickelt wurde. Da dieser jedoch keine La-Verbindungen enthielt, wurde unter Verwendung von<sup>[154]</sup> ein Testsatz bestehend aus  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{LaH}_2$ ,  $\text{LaI}_2$  und  $\text{LaI}_3$  entwickelt. Dieser wurde auf 1c BP86-Niveau unter Verwendung der def2-TZVPP-Basissätze optimiert.

Insgesamt umfasst der Molekültestsatz 368 charakteristische Verbindungen fast aller Elemente von H bis Rn (ausgenommen der Edelgase) in deren gängigsten Oxidationsstufen. Diese verteilen sich wie folgt auf die einzelnen Verbindungstypen: 2s (19), 2p (40), 3s (12), 3p (31), 4s (10), 3d (48), 4p (26), 5s (8), 4d (34), 5p (22), 6s (8), 4f (58), 5d (34) und 6p (18). Die kartesischen Koordinaten der einzelnen Verbindungen sind im Zusatzmaterial (*Supporting Information*) von<sup>[75]</sup> zu finden. Im Folgenden werden nun die einzelnen Verbindungen präsentiert.

2s:  $\text{Be}_2\text{F}_4$ ,  $\text{Be}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Be}_4$ ,  $\text{BeC}_2\text{H}_6$ ,  $\text{BeF}_2\text{O}_2\text{H}_4$ ,  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BeS}$ ,  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_4\text{C}_4\text{H}_{12}$ ,  $\text{Li}_4\text{Cl}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{H}_4$ ,  $\text{Li}_8$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiSLi}$ ,  $\text{PLi}_3$

2p:  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ,  $\text{B}_4\text{H}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{BH}_3\text{CO}$ ,  $\text{BH}_3\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNC}$ ,  $\text{HNO}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_4$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{OF}_2$

3s:  $\text{Mg}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_3\text{N}$ ,  $\text{Na}_3\text{P}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaH}$

3p:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCP}$ ,  $\text{HSH}$ ,  $\text{HSSH}$ ,  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_5$ ,  $\text{SF}_2$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiS}_2$

4s:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_3\text{P}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{KI}$

3d:  $\text{CoCl}_3$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cu}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCN}$ ,  $\text{CuF}$ ,  $\text{CuH}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{FeO}$ , Ferrocen,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_3\text{F}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnS}$ ,

Ni(CO)<sub>4</sub>, NiF<sub>2</sub>, NiF<sub>3</sub>, NiO, ScCl<sub>3</sub>, ScF<sub>3</sub>, ScH<sub>3</sub>, ScO, TiCl<sub>4</sub>, Ti(CO)<sub>4</sub>, TiF<sub>3</sub>, TiF<sub>4</sub>, TiH<sub>4</sub>, TiO, TiO<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, VH<sub>5</sub>, VO, VOF<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, ZnH<sub>2</sub>, ZnMe<sub>2</sub>

4p: As<sub>4</sub>, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, AsCl<sub>3</sub>, AsCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsH<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, BrCl, BrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, GaCl, GaCl<sub>3</sub>, GaF, GaF<sub>2</sub>, GaH<sub>3</sub>, GaO, GeCl<sub>4</sub>, GeF<sub>3</sub>, GeF<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, HBr, HCBBr<sub>3</sub>, Se<sub>8</sub>, SeH<sub>2</sub>, SeO, SeO<sub>2</sub>

5s: RbF, RbH, RbO, SrF, SrF<sub>2</sub>, SrH<sub>2</sub>, SrO, SrS

4d: Ag<sub>2</sub>, AgCl, CdF<sub>2</sub>, CdMe<sub>2</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub>, MoF<sub>3</sub>, MoH, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, NbF<sub>3</sub>, NbO, NbO<sub>2</sub>, NbO<sub>2</sub>F, Pd(CO)<sub>4</sub>, PdF, RhF, RhF<sub>4</sub>, RhF<sub>6</sub>, RhO, Ru(CO)<sub>5</sub>, RuF, RuO, RuO<sub>2</sub>, RuO<sub>4</sub>, Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, TcO, TcO<sub>3</sub>F, YF, YF<sub>3</sub>, YO, ZrF, ZrF<sub>3</sub>, ZrO, ZrO<sub>2</sub>

5p: I<sub>2</sub>, ICl, IH, InCl, InCl<sub>3</sub>, InH, InH<sub>3</sub>, InO, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF, SbF<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub>, SbO<sub>2</sub>, SnF<sub>3</sub>, SnH<sub>4</sub>, SnO, SnO<sub>2</sub>, TeF<sub>3</sub>, TeH<sub>2</sub>, TeO, TeO<sub>2</sub>

6s: BaF, BaF<sub>2</sub>, BaH<sub>2</sub>, BaO, BaS, CsF, CsH, CsO

4f: CeF, CeF<sub>3</sub>, CeH<sub>2</sub>, CeO, Dy<sub>2</sub>, DyCl<sub>3</sub>, DyF, DyF<sub>2</sub>, ErCl<sub>2</sub>, ErF<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>, EuCl, EuF<sub>2</sub>, EuF<sub>3</sub>, EuH<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>, GdF, GdF<sub>2</sub>, GdF<sub>3</sub>, GdH<sub>2</sub>, HoF<sub>3</sub>, HoO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>, LaH<sub>2</sub>, LaI<sub>2</sub>, LaI<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>, Lu<sub>2</sub>N, Lu<sub>2</sub>O, LuBr<sub>3</sub>, LuCl<sub>3</sub>, LuF, LuF<sub>2</sub>, LuF<sub>3</sub>, LuH<sub>3</sub>, LuI<sub>3</sub>, NdCl, NdF<sub>3</sub>, NdH<sub>2</sub>, NdO, PmF, PmH<sub>2</sub>, PmO, PrCl, PrF<sub>3</sub>, PrH<sub>2</sub>, SmCl<sub>3</sub>, SmF, SmH<sub>2</sub>, TbF, TmCl, TmCl<sub>3</sub>, TmF<sub>2</sub>, Yb<sub>2</sub>, YbCl, YbF<sub>3</sub>, YbH<sub>2</sub>

5d: Au<sub>2</sub>, Au<sub>3</sub><sup>-</sup>, AuCl, AuCl<sub>3</sub>, HfF, HfF<sub>3</sub>, HfO, HfO<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HgF<sub>2</sub>, HgMe<sub>2</sub>, IrF<sub>6</sub>, Os(CO)<sub>5</sub>, OsO<sub>2</sub>, OsO<sub>3</sub>, OsO<sub>4</sub>, OsOF<sub>5</sub>, Pt(CO)<sub>4</sub>, PtO, PtO<sub>2</sub>, ReH, ReO, ReO<sub>2</sub>, ReO<sub>3</sub>, ReO<sub>3</sub>F, TaF, TaF<sub>3</sub>, TaO<sub>2</sub>F, W(CO)<sub>6</sub>, WF<sub>3</sub>, WH, WO, WO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>

6p: At<sub>2</sub>, Bi<sub>4</sub>, BiCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, BiF, BiF<sub>3</sub>, BiH<sub>3</sub>, BiO<sub>2</sub>, PbF<sub>3</sub>, PbH<sub>4</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, PoO, PoO<sub>2</sub>, TlCl, TlCl<sub>3</sub>, TlH, TlH<sub>3</sub>, TlO

## B. Abdruckgenehmigungen

Diese Arbeit enthält zum Teil Material, das bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht wurde. Die Abdruckgenehmigungen dieser Inhalte wurden vom jeweiligen Rechteinhaber eingeholt.

- Kapitel 2 und 3:

Reprinted (adapted) with permission from (*Segmented Contracted Error-Consistent Basis Sets of Double- and Triple- $\zeta$  Valence Quality for One- and Two-Component Relativistic All-Electron Calculations*, P. Pollak, F. Weigend. *J. Chem. Theory Comput.* 2017, 13, 3696.). Copyright (2017) American Chemical Society.

- Kapitel 4:

Reprinted from *The chemical space of  $Pb_{N-n}Bi_n$  and  $(Pb_{N-n}Bi_n)^+$ : A systematic study for  $N = 3-13$* , C. Seifried, L. Longo, P. Pollak, F. Weigend. *J. Chem. Phys.* **146**, 034304 (2017)., with the permission of AIP Publishing.

## C. Abkürzungsverzeichnis

1c	einkomponentig
2c	zweikomponentig
4c	vierkomponentig
AO	Atomorbital
a.u.	atomare Einheiten
BSS	Methode nach Barysz, Sadlej und Snijders
BSSE	<i>Basis Set Superposition Error</i> (Basissatzüberlagerungsfehler)
CAO <sub>p</sub>	primitive kartesische AO-Basis
CGTF	kontrahierte Gaußfunktion
CP	<i>Counterpoise</i> -Korrektur
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHF	Dirac-Hartree-Fock-Verfahren
DKH	Douglas-Kroll-Hess-Methode
DKH-DZP	Basissätze von Jorge et al. in DZVP-Qualität
DZVP	<i>Double-Zeta Valence plus Polarization</i>
ECP	<i>effective core potential</i> (effektives Kernpotential)
FW	Foldy-Wouthuysen-Transformation
GA	genetischer Algorithmus
GGA	<i>Generalized-Gradient-Approximation</i>
GTF	<i>Gaussian Type Function</i> (Gaußfunktion)
HF	Hartree-Fock-Verfahren
HOMO	höchst besetztes MO
LCAO	Linearkombination von AOs
LUMO	niedrigst unbesetztes MO
MO	Molekülorbital
NESC	<i>Normalized-Elimination-of-the-Small-Component</i> -Verfahren
NR	nichtrelativistisch
PGTF	primitive Gaußfunktion
pNuc	punktförmiges Atomkernmodell
QED	Quantenelektrodynamik



QZVP	<i>Quadruple-Zeta Valence plus Polarization</i>
RHF	<i>Restricted</i> Hartree-Fock-Verfahren
RI	<i>Resolution-of-the-Identity</i> -Näherung für den Coulomboperator
ROHF	<i>Restricted Open-Shell</i> Hartree-Fock-Verfahren
SAO	symmetrieadaptiertes AO
Sapporo-DZP	Basissätze der Gruppe aus Sapporo in DZVP-Qualität
Sapporo-TZP	Basissätze der Gruppe aus Sapporo in TZVP-Qualität
SCF	<i>Self-Consistent-Field</i>
SV	<i>Split Valence</i> = DZ
SZVP	<i>Single-Zeta Valence plus Polarization</i>
TFD	Thomas-Fermi-Dirac-Modell
TZVP	<i>Triple-Zeta Valence plus Polarization</i>
UHF	<i>Unrestricted</i> Hartree-Fock-Verfahren
UKS	<i>Unrestricted</i> Kohn-Sham-Verfahren
X2C	<i>Exact-Two-Component-Decoupling</i> -Methode
ZORA	<i>Zeroth-Order Regular Approximation</i>

# Literaturverzeichnis

- [1] Pyykkö, P., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2012, **63**, 45.
- [2] Schwabl, F., *Quantenmechanik für Fortgeschrittene*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [3] Reiher, M. and Wolf, A., *Relativistic Quantum Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- [4] Pollak, P. *Entwicklung von fehlerkonsistenten, segmentiert kontrahierten Allelektronenbasissätzen für quasirelativistische ab-initio-Methoden*, Diplomarbeit, KIT, 2013.
- [5] Dolg, M. In *Relativistic Electronic Structure Theory I*, Schwerdtfeger, P., Ed.; Elsevier Science, Amsterdam, 2002; chapter 14.
- [6] TURBOMOLE V7.2, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>, 2017.
- [7] Armbruster, M. K.; Klopper, W. and Weigend, F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 4862.
- [8] Armbruster, M. K.; Weigend, F.; van Wüllen, C. and Klopper, W., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 1748.
- [9] Jensen, H. J. A., *Douglas-Kroll the Easy Way - Vortrag REHE Konferenz*, April 2005.
- [10] Kutzelnigg, W. and Liu, W., *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 241102.
- [11] Kutzelnigg, W. and Liu, W., *Mol. Phys.*, 2006, **104**, 2225.
- [12] Liu, W. and Kutzelnigg, W., *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 114107.
- [13] Peng, D.; Liu, W.; Xiao, Y. and Cheng, L., *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 104106.
- [14] Liu, W. and Peng, D., *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 031104.
- [15] Weigend, F. In *Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry*, Dolg, M., Ed.; Wiley & Sons, Chichester, 2015; chapter 7.

- [16] Weigend, F. and Ahlrichs, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297.
- [17] Weigend, F. and Baldes, A., *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 174102.
- [18] Whitten, J. L., *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 4496.
- [19] Dunlap, B. I.; Conolly, J. W. D. and Sabin, J. R., *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, 3396.
- [20] Vahtras, O.; Almlöf, J. and Feyereisen, M. W., *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **213**, 514.
- [21] Seifried, C.; Longo, L.; Pollak, P. and Weigend, F., *J. Chem. Phys.*, 2017, **146**, 034304.
- [22] Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [23] Szabo, A. and Ostlund, N. S., *Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, Mineola, New York, 1996.
- [24] Helgaker, T.; Jørgensen, P. and Olsen, J., *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley & Sons, Chichester, 2012.
- [25] Koch, W. and Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [26] Born, M. and Oppenheimer, R., *Ann. Phys.*, 1927, **389**, 457.
- [27] Hartree, D. R., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1928, **24**, 89.
- [28] Fock, V., *Z. Phys.*, 1930, **61**, 126.
- [29] Fock, V., *Z. Phys.*, 1930, **62**, 795.
- [30] Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.
- [31] Hall, G. G., *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **A205**, 541.
- [32] Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1397.
- [33] Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, 1960, **32**, 185.
- [34] Hohenberg, P. and Kohn, W., *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864.
- [35] Reinhold, J., *Quantentheorie der Moleküle*, B.G. Teubner, Wiesbaden, 2006.
- [36] Helgaker, T. In *The 13th Sostrup Summer School - Quantum Chemistry and Molecular Properties - Vorlesungsunterlagen*; Juli 2014.
- [37] Kohn, W. and Sham, L. J., *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133.

- [38] Vosko, S. H.; Wilk, L. and Nusair, M., *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200.
- [39] Becke, A. D., *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098.
- [40] Lee, C.; Yang, W. and Parr, R. G., *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
- [41] Perdew, J. P., *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822.
- [42] Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N. and Scuseria, G. E., *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 146401.
- [43] Peng, D. and Reiher, M., *Theor. Chem. Acc.*, 2012, **131**, 1081.
- [44] Brown, G. E., *Phys. Scr.*, 1987, **36**, 71.
- [45] Reiher, M. and Wolf, A., *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 2037.
- [46] Foldy, L. L. and Wouthuysen, S. A., *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 29.
- [47] Hess, B. A., *Phys. Rev. A*, 1986, **33**, 3742.
- [48] Jansen, G. and Hess, B. A., *Phys. Rev. A*, 1989, **39**, 6016.
- [49] Douglas, M. and Kroll, N. M., *Ann. Phys. (N.Y.)*, 1974, **82**, 89.
- [50] Reiher, M. and Wolf, A., *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 2037.
- [51] Reiher, M. and Wolf, A., *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 10945.
- [52] Wolf, A. and Reiher, M., *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 064102.
- [53] Wolf, A. and Reiher, M., *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 064103.
- [54] Reiher, M. and Wolf, A., *Phys. Lett. A*, 2007, **360**, 603.
- [55] Peng, D. and Hirao, K., *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 044102.
- [56] Baerends, E. J.; Schwarz, W. H. E.; Schwerdtfeger, P. and Snijders, J. G., *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, 1990, **23**, 3225.
- [57] Kellö, V. and Sadlej, A. J., *Int. J. Quantum Chem.*, 1998, **68**, 159.
- [58] Chang, C.; Pelissier, M. and Durand, P., *Phys. Scr.*, 1986, **34**, 394.
- [59] van Lenthe, E.; Baerends, E. J. and Snijders, J. G., *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 4597.
- [60] van Lenthe, E.; Baerends, E. J. and Snijders, J. G., *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 9783.

- [61] Barysz, M.; Sadlej, A. J. and Snijders, J. G., *Int. J. Quantum Chem.*, 1997, **65**, 225.
- [62] Barysz, M. and Sadlej, A. J., *J. Mol. Struct. Theochem.*, 2001, **573**, 181.
- [63] Barysz, M. and Sadlej, A. J., *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 2696.
- [64] Kędziera, D. and Barysz, M., *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **446**, 176.
- [65] Dyall, K. G., *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 9618.
- [66] Dyall, K. G., *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 4201.
- [67] Dyall, K. G. and Enevoldsen, T., *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 10000.
- [68] Dyall, K. G., *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 9136.
- [69] Dyall, K. G., *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 786.
- [70] Peng, D.; Mikkelsen, N.; Weigend, F. and Reiher, M., *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 184105.
- [71] Wachter, A., *Relativistische Quantenmechanik*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [72] Visser, O.; Aerts, P. J. C.; Hegarty, D. and Nieuwpoort, W. C., *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **134**, 34.
- [73] Visscher, L. and Dyall, K. G., *At. Data Nucl. Data Tables*, 1997, **67**, 207.
- [74] Andrae, D., *Phys. Rep.*, 2000, **336**, 413.
- [75] Pollak, P. and Weigend, F., *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, **13**, 3696.
- [76] Hehre, W. J.; Stewart, R. F. and Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 2657.
- [77] Ahlrichs, R.; Scharf, P. and Jankowski, K., *Chem. Phys.*, 1985, **98**, 381.
- [78] Ditchfield, R.; Hehre, W. and Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 724.
- [79] Krishnan, R.; Binkley, J.; Seeger, R. and Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650.
- [80] Dunning, T., *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- [81] Woon, D. and Dunning, T., *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358.
- [82] Wilson, A.; Woon, D.; Peterson, K. and Dunning, T., *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 7667.
- [83] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V. and Widmark, P.-O., *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 6575.

- [84] Roos, B. O.; Veryazov, V. and Widmark, P.-O., *Theor. Chem. Acc.*, 2004, **111**, 345.
- [85] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V. and Widmark, P.-O., *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2851.
- [86] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V. and Widmark, P.-O., *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **409**, 295.
- [87] Weigend, F.; Furche, F. and Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 12753.
- [88] van Duijneveldt, F. B.; van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M. and van Lenthe, J. H., *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1873.
- [89] Weigend, F. *RI-Methoden in der MP2-Störungsrechnung: Theorie, Implementierung und Anwendung*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1999.
- [90] Weigend, F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 1057.
- [91] Eichkorn, K.; Treutler, O.; Oehm, H.; Haeser, M. and Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **240**, 283.
- [92] Eichkorn, K.; Treutler, O.; Oehm, H.; Haeser, M. and Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **242**, 652.
- [93] Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O. and Ahlrichs, R., *Theor. Chem. Acc.*, 1997, **97**, 119.
- [94] Ahlrichs, R. and May, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 943.
- [95] Balabanov, N. B. and Peterson, K. A., *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 064107.
- [96] Tsuchiya, T.; Abe, M.; Nakajima, T. and Hirao, K., *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 4463.
- [97] Nakajima, T. and Hirao, K., *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 8270.
- [98] Watanabe, Y.; Tatewaki, H.; Koga, T. and Matsuoka, O., *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 48.
- [99] Dyall, K. G., *Theor. Chem. Acc.*, 2002, **108**, 335.
- [100] Dyall, K. G., *Theor. Chem. Acc.*, 2004, **112**, 403.
- [101] Dyall, K. G., *Theor. Chem. Acc.*, 2006, **115**, 441.
- [102] Dyall, K. G., *Theor. Chem. Acc.*, 2007, **117**, 483.
- [103] Dyall, K. G., *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 12638.

- [104] Dyall, K. G. and Gomes, A. S. P., *Theor. Chem. Acc.*, 2010, **125**, 97.
- [105] Gomes, A. S. P.; Visscher, L. and Dyall, K. G., *Theor. Chem. Acc.*, 2010, **127**, 369.
- [106] Malli, G. and Oreg, J., *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 830.
- [107] Dyall, K. G. In *Relativistic and correlation effects in molecules and solids*, Malli, G., Ed.; Plenum, New York, 1994; page 17.
- [108] Noro, T.; Sekiya, M. and Koga, T., *Theor. Chem. Acc.*, 2012, **131**, 1124.
- [109] Sekiya, M.; Noro, T. and Koga, T., *Theor. Chem. Acc.*, 2012, **131**, 1247.
- [110] Noro, T.; Sekiya, M. and Koga, T., *Theor. Chem. Acc.*, 2013, **132**, 1363.
- [111] de Berredo, R. C. and Jorge, F. E., *J. Mol. Struct. Theochem.*, 2010, **961**, 107.
- [112] Barros, C. L.; de Oliveira, P. J. P.; Jorge, F. E.; Canal Neto, A. and Campos, M., *Mol. Phys.*, 2010, **108**, 1965.
- [113] Canal Neto, A. and Jorge, F. E., *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **582**, 158.
- [114] Pantazis, D. A.; Chen, X.-Y.; Landis, C. R. and Neese, F., *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 908.
- [115] Pantazis, D. A. and Neese, F., *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 2229.
- [116] Pantazis, D. A. and Neese, F., *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 677.
- [117] Dolg, M., *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 3132.
- [118] Engfer, R.; Schneuwly, H.; Vuilleumier, J. L.; Walter, H. K. and Zehnder, A., *At. Data Nucl. Data Tables*, 1974, **14**, 509.
- [119] Dupuis, M.; Rys, J. and King, H. F., *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, 111.
- [120] Obara, S. and Saika, A., *J. Chem. Phys.*, 1985, **84**, 3963.
- [121] Ahlrichs, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 3072.
- [122] Gulde, R.; Pollak, P. and Weigend, F., *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, **8**, 4062.
- [123] Froese Fischer, C., *The Hartree-Fock method for atoms: a numerical approach*, Wiley, New York, 1977.
- [124] Stoychev, G.; Auer, A. and Neese, F., *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, **13**, 555.

- [125] <http://www.cosmologic-services.de/basis-sets/basissets.php>,  
Zugriff: 11. August 2017.
- [126] Feller, D., *J. Comp. Chem.*, 1996, **17**, 1571.
- [127] Schuchardt, K. L.; Didier, B. T.; Elsethagen, T.; Sun, L.; Gurumoorthi, V.; Chase, J.;  
Li, J. and Windus, T. L., *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47**, 1045.
- [128] Wade, K., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, **18**, 1.
- [129] de Heer, W., *Rev. Mod. Phys.*, 1993, **65**, 611.
- [130] Martin, T. P., *Phys. Rep.*, 1996, **273**, 199.
- [131] Rudolph, R. W., *Acc. Chem. Res.*, 1976, **9**, 446.
- [132] Wales, D. J. and Doye, J. P. K., *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 5111.
- [133] Cheng, L.; Feng, Y.; Yang, J. and Yang, J., *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 214112.
- [134] Lv, J.; Wang, Y.; Zhu, L. and Ma, Y., *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 084104.
- [135] Hartke, B., *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 9973.
- [136] Deaven, D. and Ho, K. M., *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**, 288.
- [137] Kelting, R.; Otterstätter, R.; Weis, P.; Drebov, N.; Ahlrichs, R. and Kappes, M. M.,  
*J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 024311.
- [138] Kelting, R.; Baldes, A.; Schwarz, U.; Rapps, T.; Schooss, D.; Weigend, F. and Kappes,  
M. M., *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 154309.
- [139] Yuan, H. K.; Chen, H.; Shi, D. N. and Wang, B. L., *Eur. Phys. J. D*, 2008, **47**, 359.
- [140] Deaven, D.; Tit, N.; Morris, J. R. and Ho, K. M., *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**, 195.
- [141] Hartke, B., *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 1752.
- [142] Schebarchov, D. and Wales, D. J., *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 221101.
- [143] Lai, X.; Xu, R. and Huang, W., *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 164109.
- [144] Ye, T.; Xu, R. and Huang, W., *J. Chem. Inf. Model.*, 2011, **51**, 572.
- [145] Weigend, F.; Schrodtr, C. and Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 10380.
- [146] Weigend, F., *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 134103.



- [147] Mitzinger, S.; Broeckaert, L.; Massa, W.; Weigend, F. and Dehnen, S., *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 10480.
- [148] Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H. and Preuss, H., *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**, 123.
- [149] Nava, P.; Sierka, M. and Ahlrichs, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 3372.
- [150] Dunlap, B. I. and Mei, W. N., *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 4997.
- [151] Sierka, M.; Döbler, J.; Sauer, J.; Santambrogio, G.; Brümmer, M.; Wöste, L.; Janssens, E.; Meijer, G. and Asmis, K. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 3372.
- [152] Cox, J. D.; Wagman, D. D. and Medvedev, V. A., *CODATA - Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, Washington, Philadelphia, London, 1989.
- [153] Korber, N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 3216.
- [154] Holleman, A. F.; Wiberg, E. and Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2007.

# Veröffentlichungen

4. **Pollak, P.** and Weigend, F., *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, **13**, 3696.  
Segmented Contracted Error-Consistent Basis Sets of Double- and Triple- $\zeta$  Valence Quality for One- and Two-Component Relativistic All-Electron Calculations
3. Seifried, C.; Longo, L.; **Pollak, P.** and Weigend, F., *J. Chem. Phys.*, 2017, **146**, 034304.  
The chemical space of  $\text{Pb}_{N-n}\text{Bi}_n$  and  $(\text{Pb}_{N-n}\text{Bi}_n)^+$ : A systematic study for  $N = 3-13$
2. Ababei, R.; Massa, W; Weinert, B.; **Pollak, P.**; Xie, X.; Clérac, R.; Weigend, F. and Dehnen, S., *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 386-394.  
Ionic-Radius-Driven Selection of the Main-Group-Metal Cage for Intermetalloid Clusters  $[\text{Ln}@\text{Pb}_x\text{Bi}_{14-x}]^{q-}$  and  $[\text{Ln}@\text{Pb}_y\text{Bi}_{13-y}]^{q-}$  ( $x/q=7/4, 6/3; y/q=4/4, 3/3$ )
1. Gulde, R.; **Pollak, P.** and Weigend, F., *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, **8**, 4062-4068.  
Error-Balanced Segmented Contracted Basis Sets of Double-zeta to Quadruple-zeta Valence Quality for the Lanthanides

# Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn PD Dr. Florian Weigend bedanken. Ohne seine intensive Betreuung und Hilfe wäre die Arbeit in dieser Form gar nicht erst möglich gewesen. Bei allen Fragen und Problemen hatte er stets ein offenes Ohr für mich. Seiner Fähigkeit Studenten für Quantenmechanik und theoretische Chemie zu begeistern, ist es zu verdanken, dass ich meinen Weg in die theoretische Chemie gefunden habe.

Herrn Prof. Dr. Willem Klopper danke ich für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe promovieren zu dürfen, für die freundliche Übernahme des Korreferats sowie für die Finanzierung während der ersten vier Monate meiner Promotion. Für die anschließende Zeit meiner Promotion bin ich der TURBOMOLE GmbH für die Finanzierung sehr dankbar.

Für die Lösung aller technischen Probleme während meiner Zeit in der Arbeitsgruppe möchte ich mich bei Michael Harding, Sebastian Kleinhans, Frank Imhoff und Nils Middendorf bedanken. Letzterem gebührt besonderer Dank für die Hilfe bei der Implementierung des endlichen Atomkernmodells.

Außerdem danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die herzliche Aufnahme, die freundliche Atmosphäre, die lehrreichen Diskussionen und die spannenden Kickerpausen. Insbesondere möchte ich hierbei meine Bürokolleginnen Sandra Ahnen und Lies Broeckaert sowie Paweł Panek, Peter Limacher, Qiang Li, Katharina Krause und Jiří Chmela hervorheben. Letzteren beiden danke ich außerdem für die moralische Unterstützung während dem Verfassen dieser Arbeit und für die Hilfe mit  $\text{\LaTeX}$  und bürokratischen Dingen.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und insbesondere bei meiner Freundin Sabine Georg für die großartige Unterstützung während meines ganzen Studiums und speziell während dieser Arbeit bedanken. Danke, dass Ihr mir vor allem gegen Ende dieser Arbeit den Rücken freigehalten habt und dafür, dass Ihr immer verständnisvoll reagiert habt, wenn Ihr deshalb auf meine Hilfe verzichten musstet!