RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM
FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND BIOCHEMIE
LEHRSTUHL FÜR THEORETISCHE CHEMIE

RUB

Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Stickoxiden und H_2O_2 auf der Rutil-(110)-TiO_2-Oberfläche

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

von

Dorothee Stodt

Das Volumen des Festkörpers wurde von Gott geschaffen, seine Oberfläche aber wurde vom Teufel gemacht.

Wolfgang Pauli

Zu Beginn gillt mein Dank meinem Doktorvater Professor Christof Hättig für die Möglichkeit im Bereich der theoretischen Oberflächenchemie zu promovieren, für die Geduld bis zum Erreichen vernünftiger Ergebnisse und die Unterstützung beim Lösen von Problemen.
Professor Volker Staemmler danke ich für das erste Heranführen an die Theoretische Chemie. Besonders bedanke ich mich bei ihm für die Übernahme des Zweitgutachtens.
Meinen Arbeitskollegen aus der Arbeitsgruppe Hättig danke ich für das gute und freundschaftliche Arbeitsklima danken. Besonderer Dank gilt hierbei Nina Winter, Jörg Kossmann, Guido Rossmüller und Daniel Friese, die mir während der Promotion zu sehr guten Freunden geworden sind. Auch bei den Mitgliedern der anderen Arbeitsgruppen des Lehrstuhls der Theoretischen Chemie, sowie Mitgliedern der Physikalischen und Anorganischen Chemie gilt mein Dank für den freundschaftlichen Umgang.
Bei dem Sonderforschungsbereich 558 für Metall-Substrat Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung bedanken. Den Mitgliedern des SFBs, besonders H. Noei und Y. Wang, danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit und aufschlussreichen Diskussionen.
Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung jeglicher Art. Ohne sie wäre ich nicht der Mensch der ich jetzt bin und hätte es niemals geschafft mein Studium zu beenden.
Zum Schluss sei noch meinem Freund, Marcel Hemmer, dafür gedankt, dass er mir durch seine Bereitschaft, immer ein offenes Ohr für meine Probleme zu haben, geholfen hat, die Dinge immer positiv zu sehen.

Bochum, Dezember 2012

Im Zusammenhang mit dieser Dissertation sind folgende Publikationen entstanden:

- Stodt, D.; Hättig, Ch.:
  „ Embedded cluster density functional and second-order Møller-Plesset perturbation theory study on the adsorption of N_2 on the rutile (110) surface“,
  J. Chem. Phys. **137**, 114705 (2012).

- Stodt, D.; Noei, H.; Hättig, Ch.; Wang, Y.:
  „A combined experimental and computational study on the adsorption and reactions of NO on rutile TiO2“,
  Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 466 (2013).
  (H. Noei und Y. Wang lieferten hierzu den experimentellen Beitrag)

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Technische Details der Rechnungen **5**

2.1 Oberflächenbeschreibung 5

2.2 Aufbau des Untersuchungssystems 6

2.3 Schwingungsspektren und Bindungsenergien 10

2.4 Rechentechnische Details 12

3 Systematische Untersuchung des Modellaufbaus **15**

3.1 Modell der Einbettung 16

3.2 Oberflächenrelaxation 25

3.3 Einfluss von Methode und Basissatz 27

3.4 Vergleich mit dem Experiment 28

3.5 Zusammenfassung 30

4 Adsorptionsverhalten von NO **31**

4.1 Clustermodelle 32

4.2 Anlagerungsstrukturen 35

4.3 Zusammenfassung 52

5 Adsorptionsverhalten von H_2O_2 **55**

5.1 Bestimmung von H_2O_2-Anlagerungsgeometrien 56

5.2 Zusammenfassung 64

6 Dimermethode **65**

6.1 Conjugate-Gradient-Methode 69

6.2 Newton-Methode zur Rotation des Dimers 70

6.3 Translation 72

6.4 Variationsmöglichkeiten der implementierten Dimermethode 73

7 Zusammenfassung und Ausblick **81**

8 Anhang **85**

8.1 Skalierungsfaktoren 85

8.2 Bilder der π^*-d_z-Orbitalwechselwirkung bei einer Anlagerung von NO dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluser 86

8.3 Geometrien der berechneten Strukturen 87

8.3.1 Clustergeometrien 87

8.3.2 Moleküle in der Gasphase 139

8.3.3 N_xO_y-Spezies als Adsorbat 141

8.3.4 H_2O_2 als Adsorbat 211

Abbildungsverzeichnis

2.2.1 Einheitszelle der Rutilmodifikation des Titandioxids 6
2.2.2 Ideale Rutil-Modifikation des Titandioxids 7
2.2.3 Aufbau des Untersuchungssytems mit PEECM 8
2.4.1 Erstellung des gemischten SVP- bzw. TZVP-Basissatzes 12

3.1.1 Strukturen der mit Wasserstoffatomen abgesättigten Cluster 17
3.1.2 Graphische Aufzeichnung der Ergebnisse zur Konvergenzstudie des mit Wasserstoffatomen abgesättigten Clustermodells 19
3.1.3 Strukturen der fünf elektrostatisch eingebetteten Cluster 20
3.1.4 Untersuchungen des Konvergenzverhaltens elektrostatisch eingebetteter Cluster unter Variation der Ladung 22
3.1.5 Ti_9O_{18}-Cluster mit invertierter Geometrie 23
3.2.1 Geometrie des relaxierten $Ti_{40}O_{80}$-Quantenclusters 26

4.1.1 Der $Ti_{40}O_{79}$-Cluster. 33
4.1.2 $Ti_{47}O_{93}$-Cluster zur Beschreibung von Defektstellen. 34
4.2.1 Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsstrukturen von NO auf der Rutil-(110)-Oberfläche. 36
4.2.2 Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsstrukturen von NO auf der Rutil-(110)-Oberfläche mit Defekt. 38
4.2.3 Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsgeometrien von $(NO)_2$ auf der defektfreien Rutil (110) Oberfläche. 41
4.2.4 Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsgeometrien von $(NO)_2$ auf der Rutil-(110)-Oberfläche mit Defekt. 42
4.2.5 Mit DFT/B3LYP bestimmte Übergangzustände auf der Rutil-(110)-Oberfläche. 46
4.2.6 Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsgeometrien von N_2O auf der Rutil-(110)-Oberfläche. 47

4.2.7 Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsgeometrien von N_2O auf der Rutil-(110)-Oberfläche mit Defekt. 47
4.2.8 Mit DFT/B3LYP bestimmte Anlagerungsgeometrien für NO_2 auf der Rutil-(110)-Oberfläche. 50
4.2.9 Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsgeometrien von $(NO)_2$ auf der Rutil-(110)-Oberfläche mit Defekt. 50

5.1.1 Anlagerungsstruktur der nicht dissoziierten H_2O_2-Spezies $H_2O_2(O_{ad.})$ . . . 57
5.1.2 Anlagerungsstrukturen der einfach dissoziierten H_2O_2-Spezies 59
5.1.3 Anlagerungsstrukturen der zweifach dissoziierten H_2O_2-Spezies 62
5.1.4 Anlagerungsstrukturen der vollständig dissoziierten H_2O_2-Spezies O-$H_2O(O_{ad.})$ 63

6.0.1 Darstellung der Positionen und Kraftvektoren in der Dimermethode 67
6.2.1 Darstellung der verschiedenen Parameter im Rotationsschritt 71
6.4.1 Skizzierung des Ablaufs der implementierten Dimermethodenvariante . . . 74
6.4.2 Mit der Dimermethode bestimmter Übergangszustand 79

Abbildung 2.2.1 grob aus Ref. 68 entnommen.
Abbildung 2.2.2, 2.2.3, 3.1.5, 4.1.1 entsprechen den Abbildungen aus Ref. 69.
Abbildung 3.1.1 - 3.2.1 sind ebenfalls in Ref. 84 zu finden.
Abbildung 4.1.1, 4.2.1, 4.2.3, 4.2.5, 4.2.6 und 4.2.8 wurden zuvor in Ref. 93 veröffentlicht.

Tabellenverzeichnis

3.1.1 Konvergenzbetrachtung der Bindungsenergie in Bezug auf die Länge der periodischen Einbettung 20
3.1.2 Vergleich der Konvergenz von Bindungsenergie und Abstand in Bezug auf die Clustergröße 24
3.4.1 Beste Abschätzungen für die MP2- und SCS-MP2-Adsorptionsenergien . . 29

4.2.1 Adsorptionsenergien und charakteristische Vibrationsschwingungen für die Anlagerung von N_xO_y-Spezies auf der (110)-Oberfläche 37
4.2.2 Adsorptionsenergien und charakteristische Vibrationsschwingungen für die Anlagerung von N_xO_y-Spezies auf der Oberfläche mit Defekt 39

5.1.1 Bindungsenergien der H_2O_2-Anlagerungsspezies 57

8.1.1 Die Skalierungsfaktoren zur Bestimmung der Schwinungsfrequenzen. 85

Tabelle 3.1.1, 3.1.2 und 3.4.1 sind ebenfalls in Ref. 84 veröffentlicht.
Tabelle 4.2.1 ist ähnlich zu der in Ref. 93 veröffentlichten Tabelle.

Kapitel 1

Einleitung

Titandioxid (TiO_2) ist ein häufig verwendetes Material, [1–7] das seit 1908 als Pigment verwendet wird. [8] TiO_2 wird u.a. auch zum Bau von Solarzellen, selbstreinigenden Oberflächen und Anti-Nebelbeschichtungen verwendet und Farben und Babypudern beigemischt. [9] Die meisten punblizierten Anwendungsmöglichkeiten von Titandioxid liegen im Bereich der (Photo-)Katalyse. [1–4]

Nach zunächst mäßigem Interesse rückte TiO_2 ab den 80er Jahren immer mehr in den Fokus wissenschaftlicher Forschung, [1] so dass bisher über 127,000 Publikationen zum Thema TiO_2 verfasst wurden[1], über 12,000 allein im Jahr 2012.[1]. Der Vergleich mit dem Jahr 2011 (10,000 Publikationen[1]) zeigt, dass sich dieses Übergangsmetalloxid weiterhin wachsender Aufmerksamkeit erfreut. Da experimentelle Arbeiten die in der Natur am häufigsten vorkommenden Kristallstrukturen, die Anatas- und die Rutilstruktur, favorisieren, konzentrieren sich die Aktivitäten der Theoretischen Chemie ebenfalls auf diese Strukturen. [1]

Die vorliegende Arbeit ist im Bereich des Sonderforschungsbereichs 558 mit dem Thema „Metall-Substrat-Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse“ entstanden. Da katalytische Prozesse in der Regel an der Oberfläche des Katalysators stattfinden, ist es für die theoretische Behandlung von Beudeutung ein gutes Oberflächenmodell zur Beschreibung der langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Adsorbat zu finden. Dafür gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die Oberfläche kann z.B. durch eine sich wiederholende Einheitszelle (periodische Randbedingungen) [10–12] dargestellt werden. Eine andere Möglichkeit ist die Beschreibung durch einen endlichen Cluster, der entweder mit Wasserstoffatomen abgesättigt [13] oder elektrostatisch eingebettet [14–16] ist. Schon in den 90er Jahren wurden zahlreiche quantenchemische Untersuchungen zur Kristall-

[1] web of knowledge Stand 27.2.2013

und Oberflächenstruktur von TiO_2 unter Verwendung der o.g. Methoden durchgeführt. Hierbei wurden sowohl endliche Clustermodelle als auch periodische Randbedingungen verwendet. [14, 16–27]

Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen auf Anlagerungstrukturen im Limit eines niedrigen Bedeckungsgrads. Die große Zahl an möglichen Kombinationen an Anlagerungstrukturen auf den verschiedenen Oberflächen der am häufigsten vorkommenden TiO_2-Modifikationen Rutil und Anatas macht es nötig sich auf einen klar umrissenen Bereich zu beschränken. In der vorliegenden Arbeit wird daher ausschließlich die (110)-Oberfläche der Rutilstruktur behandelt.

Da bei periodischen Rechnungen der Kostenaufwand der Rechnungen auf Grund der anwachsenden Größe der Einheitszelle, die für Untersuchungen im Limi eines niedrigen Bedeckungsgrad notwendig ist, stark ansteigt, wurden endliche Clustermodelle verwendet. Eine der ersten und weitreichendsten Arbeiten mit endlichen Clustern war die Studie von Rittner *et al.* [27] aus dem Jahr 1998. Jedoch war diese durch die Technologien ihrer Zeit begrenzt, so dass nur eine kleine Variation an Clustern mit einer unrelaxierten Geometrie untersucht werden konnten. Nachfolgende Arbeiten [28–30] sind nur auf wenige Untersuchungsaspekte beschränkt. In diesen wurde nur eine kleine Anzahl von Clustern, die eine ähnliche Größe besitzen, untersucht und die Einbettung nur in geringem Maße variiert. Daher wurde zu Beginn dieser Arbeit nach einem optimalen Modell zur Beschreibung der Adsorption von kleinen, schwach bindenden Molekülen auf der Rutil-(110)-Oberfläche gesucht. Sie ist die stabilste im Rutil vorkommende Oberfläche und daher für die Untersuchungen im Rahmen der Katalyseforschung primär von Interesse. [1] Strukturen an anderen Oberflächen treten in experimentellen Untersuchungen nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit auf.

Zur Bestimmung des optimalen Modells der TiO_2-(110)-Oberfläche wurden mit Wasserstoff abgesättigte Cluster bis zu einer Größe von 144 Atomen und elektrostatisch eingebettete Cluster mit bis zu 342 Atomen untersucht. Diese Cluster besitzen nicht nur für ein endliches Modell der Rutil-(110)-Oberfläche eine sehr große Ausdehnung, sondern übersteigen die Bandbreite der in früheren Studien untersuchten Strukturmodellen um ein Vielfaches. Zudem wurden die Methoden und Basissätze in früheren Untersuchungen in der Regel nicht in dem Maße wie in der aktuellen Arbeit variiert. In der vorliegenden Arbeit wurden Rechnungen mit Hartree-Fock, Dichtefunktionaltheorie mit verschiedenen Funktionale (PBE [31–34], B3LYP [31, 32, 35–37]) und Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung durchgeführt und die Basissätze SV(P) [38], TZVP [39], TZVPP [40] und QZVP [41] verwendet. Zudem wurde der direkte Einfluss der Relaxation auf die Bindungsenergie untersucht. Als Testsystem für die Bestimmung eines optimalen Untersuchungssystem wurde, wie bei Rittner *et. al.* [27], die Anlagerung von N_2 auf der (110)-Oberfläche verwendet, da

Stickstoff ein kleines symmetrisches Molekül ohne Dipolmoment ist, welches nur schwach an die Oberfläche binden kann.
Ziel dieser Arbeit ist zudem die Bestimmung von Anlagerungstrukturen und die Untersuchung von Reaktionen kleiner Moleküle auf der (110)-Oberfläche. Als Untersuchungsobjekte wurden NO und H_2O_2 gewählt. Das erste Untersuchungssystem war hierbei das Reaktionsverhalten von NO auf Rutil (110), da die Fähigkeit von TiO_2 als photokatalytisches Reduktionsmittel zu wirken, dazu genutzt werden kann, die Luftverschmutzung durch N_xO_y-Moleküle aus Verbrennungen fossiler Brennstoffe zu verringern. [42, 43] Im Rahmen des SFB 558 kam es hierbei zu einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Wang der Technischen Chemie. Ziel dieser Zusammenarbeit war die Aufklärung von Strukturen durch das Zusammenspiel von experimenteller und theoretischer IR-Spektroskopie. IR-Spektroskopie ist eine der wenigen Spektroskopiearten, die Strukturinformationen für kleine Moleküle auf Oxidoberflächen liefert, ohne dabei Einkristalloberflächen voraussetzen.
Den experimentellen Grundstein für die Untersuchungen des Anlagerungverhaltens von NO auf Rutil (110) legten Boccuzzi *et al.* im Jahre 1992, indem sie feststellten, dass Pulverproben von TiO_2 NO zu N_2O reduzieren können. [44] Basierend auf diesen Ergebnissen wurden weitere Experimente zur Untersuchung dieses Sachverhaltes experimenteller und theoretischer Art durchgeführt. [45–47] Während es der Theorie gelang, mögliche Anlagerungsgeometrien an der defektfreien Oberfläche vorzuschlagen, [46, 48–50] war auf Grund von nicht berechneten Schwingungsmoden keine eindeutige Zuordnung dieser Geometrien zu experimentellen Strukturen möglich. Dies soll im Rahmen dieser Arbeit behoben werden. Zudem werden die Untersuchungen auf die defektbehaftete Oberfläche ausgeweitet, da kommerzielle Katalysatoren in der Regel viele Defekte aufweisen oder gar Pulver sind.
Auf Grund der oxidativen Wirkung finden sauerstoffreiche H_xO_y-Spezies (OH, O_2, H_2O_2) häufig in photokatalytischen Prozessen Verwendung, um die Verschmutzung von Wasser und Luft zu reduzieren. Hierbei wird vermutet, dass H_2O_2 die wichtigste Rolle einnimmt. [51–55] Frühere computergestützte Untersuchungen [53, 56, 57] zu H_2O_2-Adsorbaten oder deren Fragmenten beruhten jedoch alle auf periodischen Rechnungen und ließen die Untersuchungen im Limit einer niedrigen Bedeckung nicht zu. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit nachgeholt.
Jedoch sind für das Verständnis von Prozessen an Oberflächen nicht nur Anlagerungstrukturen, sondern auch Übergangzustände von Bedeutung. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit die Dimermethode [58–60] zur Verwendung an Oberflächen in das TURBOMOLE-Programmpaket [61] implementiert. Hierbei handelt es sich um eine effiziente Methode zur Bestimmung von Übergangszuständen. [58–60] Ein großer Vorteil der Dimermethode ist es, dass sie im Gegensatz zu vielen anderen Methoden bei der Suche nach Übergangszuständen

keine zweiten Ableitungen benötigt. Dadurch kommt es bei großen Systemen zu einer großen Ersparnis an Rechenzeit.

Diese Arbeit beginnt mit einer Erläuterung der verwendeten Methoden und Modelle. Kapitel 2 beschreibt hierbei die technischen Details der durchgeführten Rechnungen und allgemeine Methoden. In Kapitel 3 wird zunächst nach einem optimalen Modell zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von schwach wechselwirkenden Molekülen auf der defektfreien Oberfläche gesucht. Dazu wurde in counterpoisekorrigierten Rechnungen die Anlagerung von N_2 auf mit Wasserstoffatomen abgesättigten und elektrostatisch eingebetteten Clustern mit verschiedenen Methoden und Basissätzen untersucht. Das Anlagerungs- und Reaktionsverhalten von NO auf der defektfreien Oberfläche und einer Oberfläche mit Defekt wird in Kapitel 4 beschrieben. In Kapitel 5 wird das Anlagerungsverhalten von Adsorbaten verschiedener H_2O_2-Spezies untersucht. Hierbei war es möglich Strukturen vier verschiedener Dissoziationsgrade zu lokalisieren. Kapitel 6 befasst sich mit den theoretischen Hintergründen und der Implementierung der Dimermethoide sowie der Anwendung zur Bestimmung eines Übergangzustandes zwischen zwei Anlagerungsgeometrien von H_2O_2. Kapitel 7 gibt schließlich eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit und einen Ausblick auf mögliche weiterführende Projekte.

Kapitel 2

Technische Details der Rechnungen

2.1 Oberflächenbeschreibung

Um Oberflächen darzustellen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die Oberfläche kann einerseits durch periodische Randbedingungen [10–12, 62], andererseits durch endliche Cluster beschrieben werden. Bei den endlichen Clustern können Ungenauigkeiten aufgrund fehlender Bindungspartner entweder durch Absättigung mit Wasserstoffatomen [13] oder durch eine Einbettung z.B. in ein elektrostatisches Punktladungsfeld [14–16] minimiert werden. Mit der Entwicklung des Cyclic-Cluster-Ansatzes durch Bredow *et al.* [63] wurde eine kostengünstige Näherung an periodische Randbedingungen entwickelt. In diesem Ansatz entspricht die Einheitszelle der Rechnungen dem Gesamtsystem. Zudem werden die Wechselwirkungen mit Atomen von benachbarten Einheitszellen im Realraum bestimmt.

In dieser Arbeit wurden endliche Clustermodelle verwendet, um Wechselwirkungen im Limit einer niedrigen Bedeckung bestimmen zu können. Dazu wurden einerseits das abgesättige Clustermodell, in dem freie Bindungen, die beim Ausschneiden des Clusters aus der Oberfläche entstehen, mit Wasserstoffatomen abgesättigt werden, als auch die Einbettung eines Clusterausschnitts in ein elektrostatisches Punktladungsfeld verwendet. Bei letzterem Verfahren wird der Oberflächenausschnitt in eine Umgebung aus positiven und negativen Punktladungen, deren Positionen den An- und Kationen im Kristall entsprechen, gesetzt. Um zu verhindern, dass die Elektronen des quantenmechanisch zu untersuchenden Cluster von den bloßen positiven Punktladungen angezogen werden, wird jeder Clusterausschnitt mit zwei Lagen an effektiven Kernpotentialen (ECP), die die Atomrümpfe simulieren, umgeben.

Frühere Untersuchungen [64] haben gezeigt, dass für hinreichend große Cluster die Art der elektrostatischen Einbettung, d.h. in ein periodisches oder endliches Punktladungsfeld,

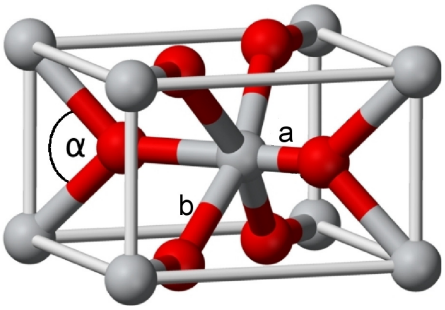


Abbildung 2.2.1: Einheitszelle der Rutilmodifikation des Titandioxids. In dieser Abbildung sind die Sauerstoffatome, wie in allen nachfolgenden Abbildungen, rot gekennzeichnet, während die Titanatome grau sind. Die Abstände a und b sind nach Referenz 27 1.981 Å und 1.948 Å lang und α spannt einen Winkel von 98.88° auf. Diese Abbildung ist grob aus Ref. 68 entnommen.

keine Rolle spielt, sofern ein endliches Punktladungsfeld hinreichend groß genug und so konstruiert ist, dass das Potential am Ort des Clusters konvergiert. Die Grundlagen für diese Vorgehensweise beruhen auf der Evjens-Methode [65], welche eine Variation der Punktladungen an den Enden des Punktladungsfeldes vorsieht, um elektrostatische Effekte zu minimieren. Auf Grund der einfacheren Handhabung wird daher das periodische elektrostatische Einbettungsmodell (PEECM) für Cluster [66,67] verwendet. Hierbei wird ein Ausschnitt aus der Oberfläche, der sog. Quantencluster, in ein Punktladungsfeld eingebettet, das durch eine sich periodisch wiederholende Einheitszelle (EZ) aus Punktladungen (q_k) aufgebaut wird. Die Coulombenergie aus der Wechselwirkung aller N Elektronen mit einem periodischen Feld von Punktladungen an den Positionen $\overrightarrow{R}_k$ kann mit

$$J = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \sum_{k}^{N\in\mathrm{EZ}} \sum_{\overrightarrow{L}\in\mathrm{O}}^{\infty} q_k \int \frac{\mu(\overrightarrow{r})\nu(\overrightarrow{r})}{\mid \overrightarrow{r} - \overrightarrow{R}_k - \overrightarrow{L} \mid} \, d\overrightarrow{r}. \tag{2.1.1}$$

bestimmt werden. In Gleichung 2.1.1 werden mit $D_{\mu\nu}$ die Dichtematrixelemente zu den Basisfunktionen $\mu(\overrightarrow{r})$ und $\nu(\overrightarrow{r})$ beschrieben. Die Gittervektoren des Punktladungsfeldes (O) werden mit $\overrightarrow{L}$ angegeben.

2.2 Aufbau des Untersuchungssystems

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen, wie bereits in einer Masterarbeit [69], an der Rutilmodifikation des TiO_2 durchgeführt, die eine der zwei am weitesten

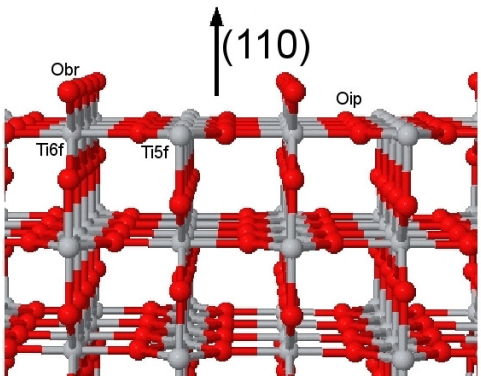


Abbildung 2.2.2: Ideale Rutilmodifikation des Titandioxids. Es ist die zu untersuchende (110)-Oberfläche zu erkennen. Die Kürzel Ti5f und Ti6f stehen im Folgenden für fünffach- bzw. sechsfachkoordinierte Titanatome. Die verbrückenden bzw. Brückensauerstoffatome werden mit Obr abgekürzt; Oip steht für die Sauerstoffatome in den Ebenen parallel zur (110)-Oberfläche.

verbreiteten Kristallstrukturen des Titandioxids ist. [1, 69] Die andere häufig vorkommende Kristallstruktur wird Anatas genannt. [1] In der Rutilstruktur des Titandioxids ist jedes Titanatom in Bezug auf die Sauerstoffatome näherungsweise oktaedrisch koordiniert. Die Geometrie der Einheitszelle ist Abbildung 2.2.1 zu entnehmen. Dort findet auch die Definition der Bindungslängen zwischen Titan- und Sauerstoffatomen statt.

Der Aufbau der idealen Cluster, die u.a. in dieser Arbeit untersucht werden, wurde nach dem Modell von Abbildung 2.2.1 und in Anlehnung an Rittner et al. [27] erstellt. Der Titan-Sauerstoff-Bindungsabstand beträgt 1.981 Å bzw. 1.948 Å. Die Untersuchungen in dieser Arbeit beschränken sich, wie bereits in Referenz 69, wegen der Menge an möglichen Anlagerungsstrukturen auf die (110)-Oberfläche des Rutils. Sie ist laut Referenz 1 die stabilste Oberfläche der Rutilmodifikation. Der Aufbau einer idealen (110)-Oberfläche ist in dem Kristallausschnitt in Abbildung 2.2.2 zu erkennen.

Um eine eindeutige Zuordnung zu ermöglichen, sollen im Folgenden alle fünffach koordinierten Titanatome Ti5f (s. Abb.2.2.2) genannt werden und die verbrückenden Sauerstoffatome mit Obr abgekürzt werden. Die Titanatome, die selbst an der Oberfläche sechsfach koordiniert sind, werden als Ti6f bezeichnet.

In Abbildung 2.2.3, entnommen aus Referenz 69, ist am Beispiel eines Ti_5O_{10}-Clusters der Aufbau des Periodic embedded cluster-Modells (PEECM) basierend auf obigen Gegebenheiten gezeigt. In Abbildungsteil 2.2.3 A ist der Quantencluster, der in ein periodisches Punktladungsfeld eingebettet werden soll, gezeigt. Die Einheitszelle für dieses Punktladungsfeld ist in Abbildungsteil 2.2.3 C zusehen. Abbildungsteil 2.2.3 B zeigt das Quantensystem, das den um ECPs erweiterten Quantencluster darstellt. Der Zusammenschluss der Abbil-

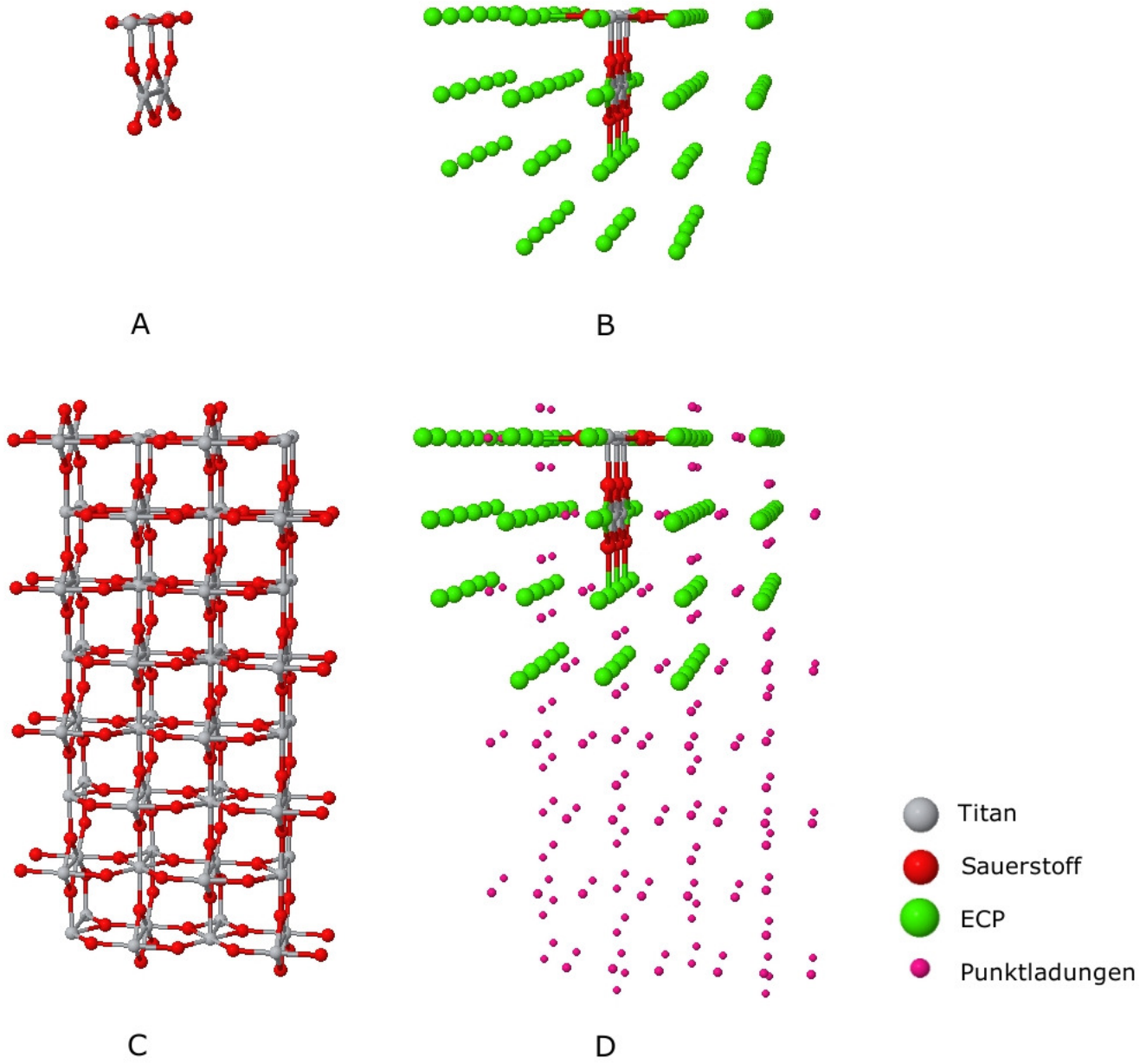


Abbildung 2.2.3: Aufbau des Untersuchungssytems mit PEECM: In Abbildungsteil **A** ist ein beispielhafter Quantencluster dargestellt. Abbildungsteil **B** zeigt den zu untersuchende Quantencluster mit einer Ummantelung von ECPs. Der Zusammenschluss von Quantencluster und ECPs soll im Folgenden als Quantensystem bezeichnet werden. In Abbildungsteil **C** ist die Einheitszelle abgebildet, aus der das periodische Punktladungsfeld aufgebaut wurde. Abbildungsteil **D** zeigt den Zusammenschluss von Quantensystem und Einheitszelle. [69] Die Abbildung wurde Referenz 69 entnommen.

dungsteile 2.2.3 B und 2.2.3 C ist in Abbildungsteil 2.2.3 D gezeigt. Die Positionen der Punktladungen, die zum Aufbau des Punktladungsfeldes periodisch wiederholt werden, sind pink eingefärbt.

Formal gesehen ist eine Oberfläche ein Querschnitt durch einen Kristall. Folglich kommt es zum Bruch von Bindungen und die fehlenden Bindungspartner bewirken Strukturänderungen in der Oberfläche. In den der Oberfläche am nächsten liegenden Atomlagen relaxieren die Atome, indem sich Bindungsabstände und -winkel den neuen Gegebenheiten anpassen. Dieser Effekt tritt in der Regel jedoch nur in den oberesten ein bis zwei Kristallebenen auf. [69]

Die Untersuchung der Strukturen mit Oberflächenrelaxation basieren auf der von Kowalski und Meyer [70] mit periodischen PBE/DFT-Rechnungen relaxierten Oberflächenstruktur, die schon während einer Masterarbeit [69] verwendet wurde. Basis für die Berechnung der Oberfläche ist die ebenfalls von Kowalski und Meyer berechneten Kristallstruktur für Rutil. [70] „In der berechneten Kristallstruktur betragen die Titan-Sauerstoff-Abstände 2.006 Å und 1.960 Å und weichen damit etwa 0.02 Å von der experimentellen Kristallstruktur aus Abbildung 2.2.2 ab.“ [69] Wie in Referenz 69 erläutert, nehmen die Winkel in der von Kowalski und Meyer optimierten Kristallstruktur fast dieselben Werte wie in der experimentellen Kristallstruktur an. Sie weichen maximal ± 0.5 Grad voneinander ab. Bei der Wahl ihrer Einhietszelle gingen Kowalski und Meyer davon aus, dass Geometrieänderungen nur die obersten beiden Atomeben der Rutilstruktur betreffen. Es wurden daher in ihren Rechnungen nur die Atome in den obersten zwei Atomeneben optimiert. Die Atome der verbleibenden dritten und vierten Atomebene wurden nicht relaxiert. Zudem wurde die vierte Atome des Systems mit Wasserstoffatomen abgesättigt, um freie Bindungsstellen, die das elektrostatische Potential stark beinflussen können, zu vermeiden. [69] Die genauen Werte für die Geometrieänderungen unter Verwendung von PBE/DFT im Vergleich zur geometrieoptimierten Bulkstruktur können in Referenz 69 nachgelesen werden. Weitere Informationen sind zudem der Originalliteratur von Kowalski *et al.* [70] zuentnehmen.

Für diese Arbeit wurden die Startstrukturen der relaxierten Systeme analog zu den idealen mit dieser Geometrien bestimmt, wobei jedoch der Slab auf der Bulkunterseite erweitert wurde. Wie Referenz 69 zu entnehmen ist, fielen die Änderungen zwischen der aus den Untersuchungen Kowalski *et al.* stammenden Startstruktur und einer in einer Geometrieoptimierung mit dem PEECM auf HF-SCF-Niveau bestimmten Struktur dabei gering aus.

2.3 Schwingungsspektren und Bindungsenergien

Um einen besseren Vergleich mit dem Experiment sowie eine eindeutige Zuordnung von experimentell vorliegenden Spezies zu erhalten, werden häufig Schwingungsspektren verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurde zu deren Bestimmung eine halbnumerische Berechnung im Rahmen der harmonische Näherung gewählt. Die Schwingungen wurden alle mit B3LYP/DFT und dem SVP-Basissatz [38] für Strukturen am $Ti_{40}O_{80}$- und $Ti_{47}O_{93}$-Cluster bestimmt. Im Fall des $Ti_{40}O_{80}$-Clusters wurden die Verrückungen für die innersten 32 Atome des Oberflächenclusters plus jeweils die Atome des Adsorbates berechnet. Für den $Ti_{47}O_{03}$-Cluster waren es die innersten 37 Atome des Quantenclusters.
Der Fehler, der durch Faktoren wie Anharmonizäten und Wahl des Basissatzes und Funktionals entsteht, kann durch einen Skalierungsfaktor $f_{\text{Korrekturfaktor}}$ bestimmt werden, indem der Quotient aus experimenteller Schwingungsfrequenz, $\nu_{\text{experimentell,gas}}$, und berechneter Schwingungsfrequenz, $\nu_{\text{berechnet,gas}}$, gebildet wird:

$$f_{\text{Korrekturfaktor}} = \frac{\nu_{\text{experimentell,gas}}}{\nu_{\text{berechnet,gas}}} \tag{2.3.1}$$

Die skalierten Frequenzen werden dann ermittelt, indem die berechnete Frequenzen des Oberflächensystems mit dem Skalierungsfaktor multipliziert werden. Die Bindungsenergien werden durch

$$\mathrm{E_{ad}} = \mathrm{E_{Produkt}} - \sum_i \mathrm{E_{Edukt,i}} \tag{2.3.2}$$

berechnet. Mit den erhaltenden Nullpunktsschwingungsenergien (NPS) werden die berechneten Energien korrigiert, so dass ebenfalls ein besserer Vergleich mit experimentellen Adsorptionsenergien möglich ist. Die Bindungsenergie unter Berücksichtigung der NPS-Korrektur ergibt sich durch

$$\mathrm{E_{ad}^{NPS\text{-}korrigiert}} = \mathrm{E_{Produkt}} + \mathrm{NPS_{Produkt}} - \sum_i (\mathrm{E_{Edukt},i} + \mathrm{NPS_{Edukt},i}) \ . \tag{2.3.3}$$

Da die Verwendung vollständiger Basissätze nicht möglich ist, werden für molekulare Rechnungen kompakte, an den Kernen fixierte Basisfunktionen verwendet. Diese sind folglich nicht über den ganzen Raum verteilt. Aus diesem Grund kommt es bei einer Annäherung zweier Teilchen aus dem Unendlichen zu einem systematischen Fehler. Beide Teilchen können ab einem gewissen Abstand die Basis des jeweils anderen zur Minimierung ihrer eigenen Energie mitbenutzen. Der aus diesem Grund auftretende Fehler wird

Basissatzsuperpositionsfehler oder auch Basisüberlagerungsfehler [71, 72] (BSSE) genannt. Bei schwach wechselwirkenden Systemen ist dieser Effekt besonders groß im Vergleich zur Bindungsenergie.
Der BSSE kann mit der Counterpoise(CP)-Korrektur nach Boys und Bernardi verringert werden. [73, 74] Dazu wird von zwei Strukturen A und B ausgegangen, die die am Kern zentrierten Basissätze a und b besitzen. Es wird die Energie der Monomere A und B sowohl in ihrer jeweils eigenen Basis $\mathrm{E(X)}_x$, als auch in der Basis des Dimers, $\mathrm{E(X)}_{ab}$ berechnet. Die Counterpoise-Korrektur $\Delta \mathrm{E}_{\mathrm{ad}}^{\mathrm{CP}}$

$$\Delta \mathrm{E}_{\mathrm{ad}}^{\mathrm{CP}} = \mathrm{E(A)}_{\mathrm{ab}} + \mathrm{E(B)}_{\mathrm{ab}} - \mathrm{E(A)}_{\mathrm{a}} - \mathrm{E(B)}_{\mathrm{b}} \tag{2.3.4}$$

wird zur Bindungsenergie E_{ad} für ein aus A und B gebildetes Dimer hinzugefügt, um die CP-korrigierte Bindungsenergie eines Moleküls, in dem A und B im Dimer die gleichen Strukturen haben wie im Monomer, zu erhalten. Die counterpoisekorrigierte Bindungsenergie $\mathrm{E}_{\mathrm{ad}}^{\mathrm{CP}}$ für ein solches Molekül ergibt sich demnach durch

$$\mathrm{E}_{\mathrm{ad}}^{\mathrm{CP}} \quad = \quad \mathrm{E(AB)}_{\mathrm{ab}} - \mathrm{E(A)}_{\mathrm{ab}} - \mathrm{E(B)}_{\mathrm{ab}}. \tag{2.3.5}$$

Die Variable E(AB) aus Gleichung (2.3.5) entspricht somit $\mathrm{E}_{\mathrm{Produkt}}$ aus Gleichung (2.3.2) bzw. (2.3.3). Wenn sich die Geometrien von A und B im Dimer deutlich von den Geometrien in den Monomeren unterscheiden, muss die momomerdeformationskorrigierte Bindungsenergie $\mathrm{E}_{\mathrm{ad}}^{\mathrm{DF}}$

$$\mathrm{E}_{\mathrm{ad}}^{\mathrm{DF}} = \mathrm{E}(AB)_{\mathrm{ad}} - \mathrm{E(A)}_{\mathrm{a}}^{\mathrm{a}} - \mathrm{E(B)}_{\mathrm{b}}^{\mathrm{b}} + \mathrm{E(A)}_{\mathrm{a}}^{\mathrm{ab}} + \mathrm{E(B)}_{\mathrm{a}}^{\mathrm{ab}} - \mathrm{E(A)}_{\mathrm{ab}}^{\mathrm{ab}} - \mathrm{E(B)}_{\mathrm{ab}}^{\mathrm{ab}} \tag{2.3.6}$$

berechnet werden. [74, 75] In den Energien $\mathrm{E(X)}_{\mathrm{y}}^{\mathrm{z}}$ aus Gleichung (2.3.6) steht der Index X, wie in Gleichung (2.3.5), für die Energie des Monomers oder Dimers. Analog zu Gleichung (2.3.5) ist ebenfalls der tiefgestellte Index y. Er beschreibt auch in Gleichung (2.3.6) die Basis, in der $\mathrm{E(X)}_{\mathrm{y}}$ berechnet wird. Der hochgestellte Index z beschreibt die Geometrie, in welcher die Energie bestimmt wird. Folglich bedeutet ein hochgestellter Index ab, dass die Energie $\mathrm{E(X)}^{\mathrm{ab}}$ in der Geometrie des Dimers berechnet wird.
Die CP-Deformationskorrektur zur Bindungsenergie aus Gleichung (2.3.2) bzw. (2.3.3) lautet demnach

$$\Delta \mathrm{E}_{\mathrm{ad}}^{\mathrm{DF}} = \sum_i \mathrm{E(i)}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{ab}} - \mathrm{E(i)}_{\mathrm{ab}}^{\mathrm{ab}} \ . \tag{2.3.7}$$

Sie wird zur Bindungsenergie addiert.

2.4 Rechentechnische Details

Die Rechnungen dieser Arbeit wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE [61] durchgeführt. Dabei wurde hauptsächlich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit dem B3LYP-Dichtefunktional [31,32,35–37] verwendet. Geometrieoptimierungen und die Berechnung der Schwingungsspektren wurden mit dem SVP- bzw. SV(P)-Basissatz [38] durchgeführt. Die Adsorptionsenergien wurden unter Verwendung des TZVPP-Basissatzes [39,76] berechnet. Bei der Berechnung der Übergangszustände wurde auf dieselbe Weise verfahren. Für diese Rechnungen wurde entweder das dscf-Programm [77] oder das Programm ridft [78] des TURBOMOLE-Pakets verwendet.
Es wurden Quantencluster folgender Zusammensetzungen untersucht: TiO_4H_4, TiO_5H_6, $Ti_3O_{11}H_{10}$, Ti_5O_{10}, $Ti_5O_{13}H_6$, Ti_9O_{18}, $Ti_9O_{25}H_{14}$, $Ti_{40}O_{79}$, $Ti_{40}O_{80}$, $Ti_{40}O_{88}H_{16}$, $Ti_{47}O_{93}$, $Ti_{96}O_{192}$ und $Ti_{114}O_{228}$. Im Fall der elektrostatisch eingebetteten Cluster wurden die positiven Punktladungen, die dem Clusterausschnitt am nächsten sind, mit effektiven Kernpotentialen umgeben. Dabei handelt es sich um 97 positive Punktladungen im Fall des Ti_5O_{10}- und um 264 Punktladungen für Ti_9O_{18}-Cluster. Der $Ti_{40}O_{80}$- und der $Ti_{40}O_{79}$-Cluster wurde mit 219 ECPs umgeben, und im Fall des $Ti_{96}O_{192}$-Clusters wurden 408 ECPs verwendet. Der größte in dieser Arbeit untersuchte Cluster ($Ti_{114}O_{228}$) wurde mit 247 ECPs umgeben. Für den $Ti_{47}O_{93}$-Cluster wurden 123 ECPs verwendet. In allen Fällen wurden effektive Ca^{2+}-Kernpotentiale aus Ref. 79 als effektive Kernpotentiale verwendet, um die Pauli-Abstoßung der Titankationen zu simulieren.

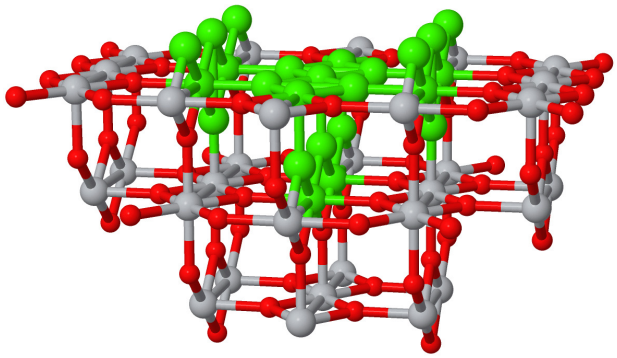


Abbildung 2.4.1: Erstellung des gemischten SVP- bzw. TZVP-Basissatzes: An den grün markierten Positionen wurden statt des SVP- bzw. TZVP-Basissatz der TZVPP- bzw. QZVP- Basissatz verwendet.

Um ein hinreichend genaues Modell der Oberfläche zu erhalten und die Genauigkeit der Rechnungen bewerten zu können, wurden zudem Untersuchungen mit der Hartree-Fock self-consistent field (HF-SCF) Methode und der Møller-Plesset Störungstheorie zweiter

Ordnung (MP2) durchgeführt. In den HF-SCF-Untersuchungen wurde ebenfalls der SVP-Basissatz sowie ein gemischter SVP-Basissatz, bei dem in einem Bereich von 22 Atomen (sieben Titanatome und 15 Sauerstoffatome) um das Adsorptionszentrum der SVP-Basissatz durch den TZVPP-Basissatz ersetzt wurden (vgl. Abb. 2.4.1). Auf Grund der größeren Basissatzabhängigkeit von MP2- und SCS-MP2-Rechnungen [80, 81] wurden diese ebenfalls mit dem o.g. gemischten Basissatz, sowie einer Mischung des TZVP-Basissatzes [39] mit dem QZVP-Basissatz [41] durchgeführt. Diese Rechnungen wurden mit der parallelen RI-MP2-Implementierung unter Verwendung von SVP [40]-, TZVP [40]-, TZVPP [40]- und QZVP [82]- Auxiliarbasen durchgeführt. Es wurden die $1s^2$-und $2s^22p^6$-Schalen aller Titanatome sowie die $1s^2$-Schalen aller weiteren Atome eingefroren. Zudem wurden DFT-Rechnungen einerseits mit dem PBE-Funktional [31–34] und anderseits mit dem B3LYP-Funktional unter Verwendung der Disperionskorrektur von Grimme und Mitarbeitern [83] durchgeführt. Um den Superpositionsfehler, der vor allem bei schwach wechselwirkenden Systemen stark ausfallen kann, zu minimieren, wurden in den Untersuchungen zum N_2 die Ergebnisse counterpoisekorrigiert.

Kapitel 3

Systematische Untersuchung des Modellaufbaus

Zur Untersuchung von Oberflächen gibt es verschiedene Möglichkeiten, um die langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Oberfläche zu beschreiben. Dabei handelt es sich einerseits Untersuchungen mit periodischen Randbedingungen und anderseits um Studien mit endlichen Clustersystemen. Für erstere gibt es abhängig von der Methode unterschiedliche kommerzielle Programme, die häufig mit einem semi-lokalen GGA-Funktional verwendet werden. Implementierungen eines periodischen MP2-Codes wurden von Maschio *et al.* [62] erstellt. Marsman *et al.* [10] programmierten zudem einen periodischen CCSD-Code im VASP-Programmpaket [11, 12]. Die benötigen Ressourcen an Rechenzeit sind jedoch sehr hoch. Eine Verringerung des Aufwands für periodische Rechnungen wurde von Bredow *et al.* [63] durch ihren Cyclic-Cluster-Ansatz erreicht. Bei dieser Methode ist die Einheitszelle das Gesamtsystem und wird nicht periodisch wiederholt. Jedoch ist dieser Ansatz noch nicht für alle Methoden implementiert worden.

Wie in Kapitel 1 erwähnt, werden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen, deren Augenmerk auf dem Adsorptionsverhalten von kleinen Molekülen bei einem niedrigen Bedeckungsgrad liegt, durchgeführt. Deshalb werden in die Oberfläche eingebette Clustermodelle untersucht. Bei der Einbettung gibt es zwei Möglichkeiten zur Minimierung von Randeffekten, die wegen der Bindungsbrüche auftreten, und zur Beschleunigung der Konvergenz mit der Clustergröße: Der Cluster kann entweder mit Wasserstoffatomen abgesättigt [13, 27] oder in ein ionisches Punktladungsfeld eingebettet werden [14–16, 27]. Welches der beiden Modelle vorzuziehen ist, hängt von der Beschaffenheit des Untersuchungssystems ab. Rein ionisch aufgebaute Systeme wie z.B. Kochsalz konvergieren schneller bei Einbettung in ein Punktladungsfeld. Bei Kristallen, die auf kovalenten Bindungen basieren, ist es sinnvoller,

den Ausschnitt mit Wasserstoffatomen abzusättigen. Im Fall von TiO_2 ist eine eindeutige Zuordnung zu den beiden Alternativen nicht möglich. Daher versuchten Rittner *et al.* [27] im Jahre 1998 die optimale Darstellungsform zu bestimmen. Jedoch waren die damaligen Untersuchungen durch die geringere Rechnerleistung limitiert. Deshalb wurden schon im Rahmen einer Masterarbeit [69] Untersuchungen zu beiden Systemen auf Basis der Studie von Rittner *et al.* [27] am Beispiel der Adsorption von N_2 auf der Rutil (110)-Oberfläche durchgeführt. Es wurden Untersuchungen auf der unrelaxierten Oberfläche an sechs mit Wasserstoffatomen abgesättigten Clustern und an drei elektrostatisch eingebetteten Clustern durchgeführt. Als Methoden wurden HF-SCF, PBE/DFT und MP2 verwendet. Im Rahmen dieser Dissertation wurden die Ergebnisse vervollständigt und die Clusterausschnitte für beide Systeme vergrößert. Des Weiteren wurde sowohl der Einfluss von Relaxationseffekten des Clusters auf die Bindungsenergie, als auch der Einfluss des Basissatzes untersucht. Dazu wurden auf Wellenfunktionen basierten Methoden (MP2 und SCS-MP2) und DFT mit verschiedenen Dichtefunktionale (PBE und B3LYP) verwendet. Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse sind auch in Ref. 84 zu finden.

3.1 Modell der Einbettung

Die Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Clustergröße wurde für beide Clustermodelle nach der Vorgehensweise von Rittner *et al.* an den in Abbildung 3.1.1 und 3.1.3 gezeigten Clustern untersucht. Sie sind analog zur Referenz 27 symmetrisch um das fünffach koordinierte Titanatom (Ti5f) aufgebaut, das das Adsorptionszentrum für die Anlagerung von N_2 ist. Einige untersuchte Cluster entsprechen den in Referenz 27 und einer Masterarbeit [69] gezeigten und untersuchten Clustern. (Genauere Informationen hierzu sind in den jeweiligen Unterkapiteln zu finden.) Die langen und kurzen Abstände zwischen Titan- und Sauerstoffatomen entsprechen bei allen Clustern zur Untersuchung der idealen Einbettung der Bulkgeometrie und nehmen daher, wie es von Restori *et al.* [85] bestimmt wurde, Werte von 1.981 Å und 1.948 Å an (s. Kapitel 2.4). Da die Ladungen von Titan- und Sauerstoffatomen im TiO_2 nicht genau definiert sind, sind die Cluster so gewählt worden, dass sie elektrisch neutral sind, um eventuell fraktionelle Elektronenzahlen zu vermeiden.

In einem ersten Schritt wurden die Clustergeometrien konstant gehalten, damit alleinig die Auswirkung der Clustergröße untersucht werden kann. Demnach ist einzig der Bindungsabstand, respektive die Bindungsenergie von Interesse. Für beide Einbettungsmodelle wurden daher CP-korrigierte HF-SCF/SVP-Potentialkurven für die end-on Adsorption von N_2 analog zu Referenz 27 erstellt, indem die Bindungsenergien für verschiedene Abstände

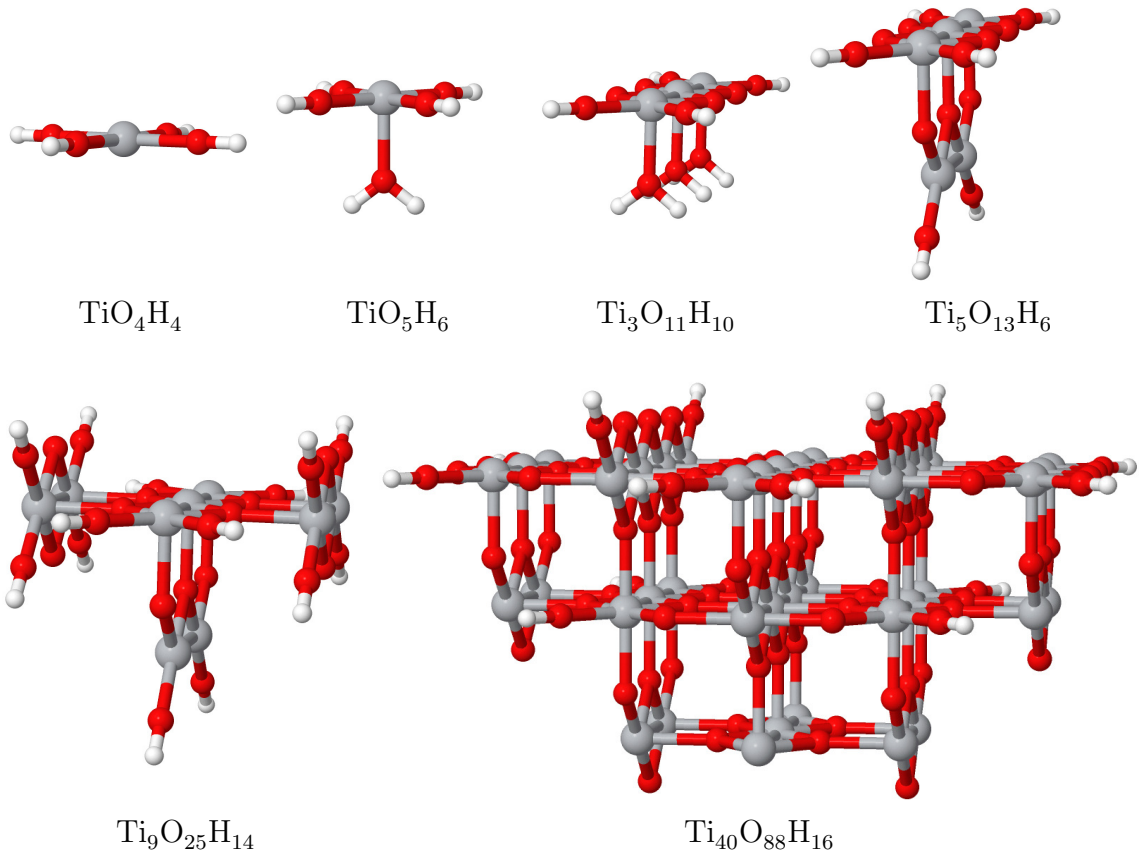


Abbildung 3.1.1: Strukturen der sechs mit Wasserstoffatomen abgesättigten Cluster.

zwischen dem zentralen Titan- und dem angelagerten Stickstoffatom gegen eben diesen Abstand aufgetragen wurde. Hierbei wurde der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen des adsorbierten N_2 fest bei 1.098 Å [86] gehalten. Die Bindungsenergie und der Gleichgewichtsabstand wurden durch die Interpolation mit einer quadratischen Funktion zwischen den drei energetisch niedrigsten Strukturen erhalten.

Das abgesättige Clustermodell

Für die Untersuchungen zum abgesättigten Clustermodell wurden die in Abbildung 3.1.1 gezeigten Geometrien TiO_4H_4, TiO_5H_6, $Ti_3O_{11}H_{10}$, und $Ti_9O_{25}H_{14}$ von Referenz 27 übernommen. Zusätzlich wurden für die vorliegende Arbeit zwei weitere Cluster, $Ti_5O_{13}H_6$ und $Ti_{40}O_{88}H_{16}$, nach dem Aufbauschema aus Referenz 27 entwickelt, um einen besseren Vergleich mit den elektrostatisch eingebetteten Clustern zu ermöglichen.

Hierbei zeigte sich, wie es bereits aus der Arbeit von Rittner *et al.* [27] bekannt ist, dass sowohl eine vollständige Koordinationsschale um das zentrale Titanatom als auch die Wechselwirkung mit den verbrückenden Sauerstoffatomen notwendig sind, um die elektrostatische Situation an der (110)-Oberfläche qualitativ zu beschreiben. Beide Effekte spiegeln sich in Abbildung 3.1.2 wieder.

Die Absättigung der Koordinationsschale des Ti5f bewirkt beim Übergang von TiO_4H_4- zum TiO_5H_6-Cluster eine Verringerung der Bindungsenergie um mehr als 10 kJ/mol. Durch Hinzufügen einer benachbarten Reihe von verbrückenden Sauerstoffatomen an den $Ti_5O_{13}H_6$-Cluster hingegen vergrößert sich die Bindungsenergie wiederum um fast 25 kJ/mol. Eine weitere Vergrößerung des $Ti_9O_{18}H_{14}$-Clusters zum $Ti_{40}O_{88}H_{16}$-Cluster bewirkt jedoch eine erneute Verringerung der Bindungsenergie. Diese Änderung fällt mit 6 kJ/mol unter Berücksichtigung der Tatsache, dass eine zweite Doppelreihe an verbrückenden Sauerstoffatomen noch nicht in das Modell mit einbezogen wurde, abermals recht groß aus. Da die erste Doppelreihe an verbrückenden Sauerstoffatomen einen starken Einfluss auf die Bindungsenergie hat, ist davon auszugehen, dass der Effekt bei Hinzufügung einer zweiten Doppelreihe ähnlich stark ausfällt. Folglich ist es eher schwer mit abgesättigten Clustern die Bindungsenergie zu konvergieren.

Die Änderungen des Bindungsabstands fallen im Vergleich zur Energie etwas geringer aus. Wie Abbildung 3.1.2 zu entnehmen ist, variiert der N−Ti-Abstand zwischen 2.4 Å und 2.6 Å. Zudem ist eine deutliche Kopplung von Energie und Bindungsabstand erkennbar.

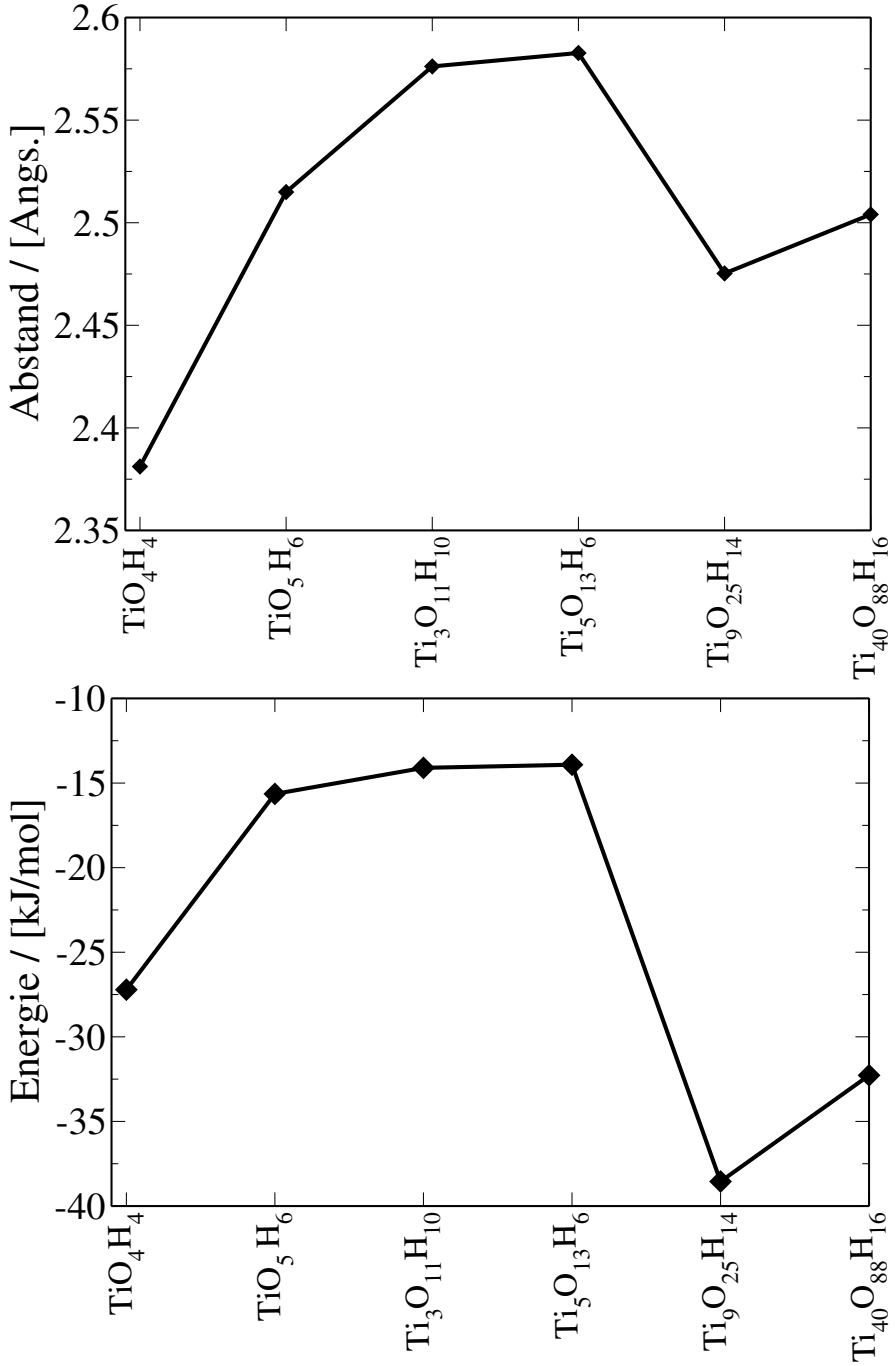


Abbildung 3.1.2: Graphische Aufzeichnung der Ergebnisse zur Konvergenzstudie des mit Wasserstoffatomen abgesättigten Clustermodells. Oben: Änderung des N-Ti-Abstandes zwischen Adsorbat (N_2) und dem zentralen Ti5f mit zunehmender Clustergröße. Unten: Änderung der Bindungsenergie mit zunehmender Clustergröße.

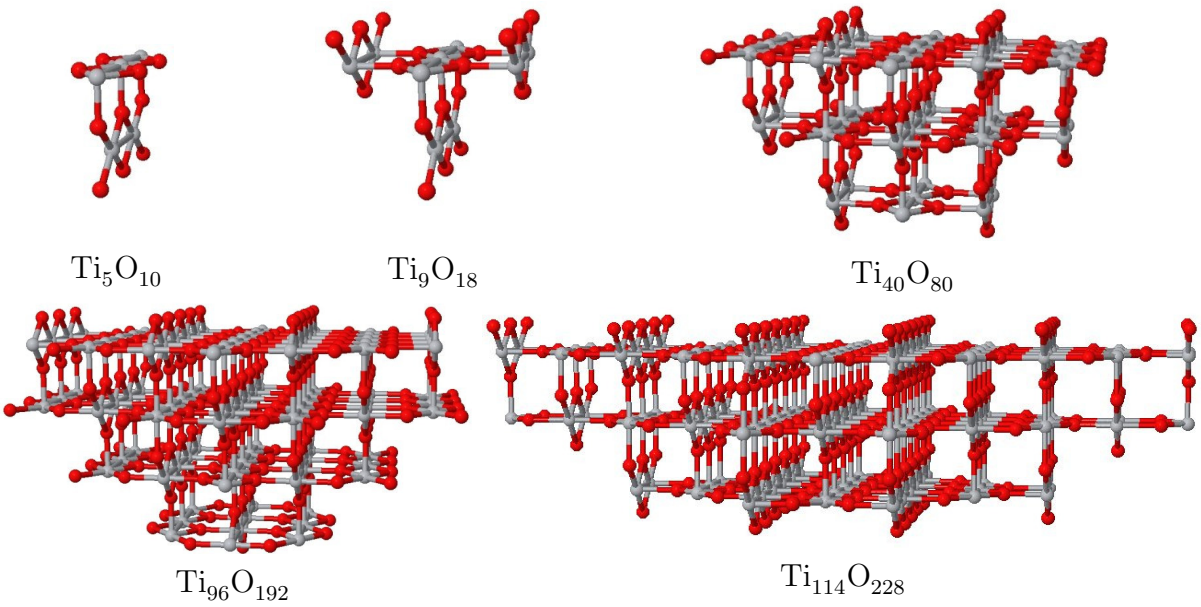


Abbildung 3.1.3: Strukturen der fünf elektrostatisch eingebetteten Cluster.

Elektrostatische Einbettung

Für die Untersuchungen zur elektrostatischen Einbettung wurden die in Abbildung 3.1.3 gezeigten Cluster verwendet. Hierbei ist zu beachten, dass der Ti_9O_{18}-Cluster ähnlich dem größten von Rittner *et al.* [27] untersuchten Cluster ist und der Ti_5O_{10}-Cluster seinem Vorbild aus Referenz 27 entspricht. Der $Ti_{40}O_{80}$-Cluster wurde aus Referenz 69 entnommen. Für die vorliegende Arbeit wurden die Cluster mit mehr als 120 Atomen zusätzlich erstellt. Da die Bindungsenergie von Molekülen auf einer Oberflächen von der Ausdehnung der Einbettung in z-Richtung abhängt, wurde zunächst die Konvergenz des HOMO-LUMO-Gaps in Bezug auf die Ausdehnung des Punktladungsfeldes untersucht, [64] da durch

Tabelle 3.1.1: Konvergenzbetrachtung der Bindungsenergie von N_2 bei einer Anlagerung auf einen TiO_4-Cluster in Bezug auf die Länge d_z der periodischen Einbettung. ΔE_{ad} ist der Unterschied in der Bindungsenergie im Vergleich zu einem Referenzsystem mit 14 TiO_2-Schichten. Die Ergebnisse wurden auf HF-SCF/SVP-Niveau unter Verwendung der formalen Ladungen von +4.0 und −2.0 für die einbettenden Potentiale erhalten.

Anzahl an TiO_2-Schichten	Länge der Einheitszelle d_z in [Å]	ΔE_{ad} in [kJ/mol]
2	6.95	+0.96
3	9.74	−0.06
4	12.99	−0.01

das HOMO-LUMO-Gap die Bandlücke gut abgeschätzt werden kann. Die Auflistung der Bindungsenergien mit zunehmender Ausdehnung der Einheitszelle in z-Richtung in Tabelle 3.1.1 zeigt, dass die Bindungsenergie von N_2 auf einem eingebetteten TiO_4-Cluster schnell mit der Größe der Einheitszelle konvergiert: Schon nach drei Schichten an TiO_2-Einheiten beträgt der Unterschied in der Bindungsenergie zu einem Referenzsystem mit 14 Schichten an TiO_2-Einheiten nur noch 0.1 kJ/mol, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Bindungsenergie in Bezug auf die Ausdehnung der Einbettung konvergiert ist. Das Ergebnis ist somit dasselbe wie bei der Betrachtung des HOMO-LUMO-Gaps in Referenz 64. Da die Einheitszelle selbst für große Clustersysteme ausreichend groß genug für die Einbettung von Clustern mit 120 oder mehr Atomen sein muss, wurde in den nachfolgenden Rechnungen ein Cluster mit acht Schichten an TiO_2-Einheiten verwendet.
Eine weitere Herausforderung ist es, die richtigen Werte für die Punktladungen der elektrostatischen Einbettung zu bestimmen. Um diese feststellen zu können, wurde die Konvergenz der Bindungsenergie und des N−Ti-Bindungsabstands auf den unterschiedlichen Clustern untersucht, wobei die Ladungen für die Titankationen in insgesamt neun Schritten zwischen +2.0 und +4.0 variiert wurden. Für die Ladungen der Sauerstoffanionen waren die Werte dem entsprechend immer halb so groß wie die der Titankationen und besaßen ein negatives Vorzeichen. Für den Ti_5O_{10}-, Ti_9O_{18}- und $Ti_{40}O_{80}$-Cluster sind die Ergebnisse aus einer Masterarbeit entnommen. [69] Die in Abbildung 3.1.4 gezeigten Ergebnisse für fünf Clustergrößen machen deutlich, dass Ladungen zwischen +2.75 und +3.0 für die Titankationen und −1.375 und −1.5 für die Sauerstoffanionen nicht nur am schnellsten zur Konvergenz führen, sondern auch den glattesten Verlauf in der Bindungsenergie in Bezug auf die Clustergröße aufweisen. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus dem Jahre 1998 [27] sind die so bestimmten optimalen Werte für die Madelungpotentiale etwas größer. Um mögliche unphysikalische gebrochenzahlige Gesamtladungen zu vermeiden, wurden, wie in Referenz 69, die Ladungen von +3.0 und −1.5 zur Beschreibung der Kat- und Anionen verwendet.
Abbildung 3.1.4 macht zudem deutlich, dass sich die Bindungsenergie zunächst scheinbar schrittweise verändert und bestätigt damit die schon bei den abgesättigten Clustern getätigte Vermutung. Das Hinzufügen einer Doppelreihe an verbrückenden Sauerstoffatomen führt jedes Mal zu größeren Änderungen in der Energie, wie beim Übergang vom Ti_5O_{10}- zum Ti_9O_{18}-Cluster und vom $Ti_{40}O_{80}$- zum $Ti_{96}O_{192}$-Cluster sichtbar ist. Einzig beim Übergang vom $Ti_{96}O_{192}$- zum nächstgrößeren $Ti_{114}O_{228}$-Cluster ist der Unterschied in der Adsorptionsenergie mit 0.3 kJ/mol relativ gering. Die Beobachtungen von Rittner *et al.* [27] bzgl. des großen Einfluss der verbrückenden Sauerstoffatome auf die Bindungsenergie von Molekülen auf der Rutil (110)-Oberfläche konnten demnach verifiziert werden. Rittner *et al.* testeten ihre Hypothese, indem sie die Adsorptionsenergie eines Ti_9O_{18}-Clusters,

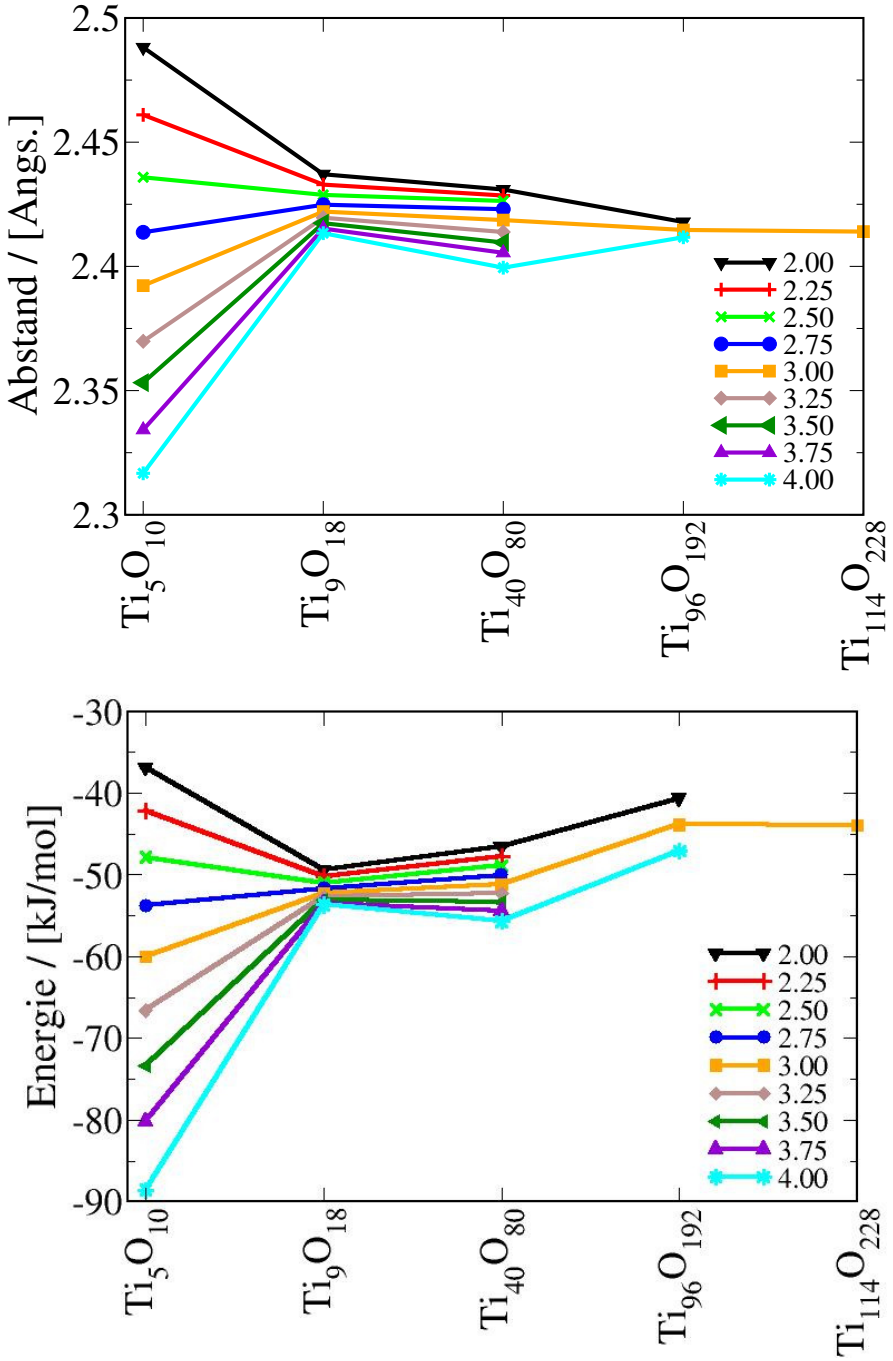


Abbildung 3.1.4: Untersuchungen des Konvergenzverhaltens elektrostatisch eingebetteter Cluster unter Variation der Ladung der in Schritten von 0.25 zwischen +2.0 und +4.0. Die Ladung der Sauerstoffanionen entspricht jeweils dem negativen halben Wert der Titankationen. Oben: Konvergenz des N−Ti-Abstandes mit der Clustergröße. Unten: Konvergenz der Bindungsenergie.

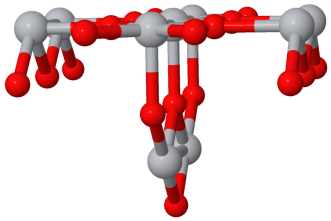


Abbildung 3.1.5: Ti_9O_{18}-Cluster mit invertierter Geometrie, wie er von Rittner *et al.* [27] vorgeschlagen wurde.

der dem Cluster in Abbildung 3.1.3 ähnlich ist, mit einem Ti_9O_{18}-Cluster der gleichen Zusammensetzung, aber sog. invertiertem Aufbau (s. Abb. 3.1.5), verglichen. Im Cluster mit invertierter Geometrie sind im Vergleich zum normalen Ti_9O_{18}-Cluster die verbrückenden Sauerstoffatome oberhalb der ersten Schicht von Titanatomen durch Punktladungen und effektive Kernpotentiale (ECPs) ersetzt worden, während die verbrückenden Sauerstoffatome unterhalb dieser Schicht von Titanatomen quantenchemisch beschrieben wurden. Bei Verwendung eines solchen Modells wird die Adsorptionsenergie von N_2 stark überschätzt. Im vorliegenden Fall mit dem SVP-Basissatz und Punktladungen von +3.0 und −1.5 beträgt die HF-SCF-Bindungsenergie −64.7 kJ/mol und ist fast 12 kJ/mol größer als die des ursprünglichen Ti_9O_{18}-Cluster.
Als dritte wichtige Information ist Abbildung 3.1.4 zu entnehmen, dass die Bindungsenergie mit zunehmender Clustergröße weniger von der Madelungladung des Punktladungsfeldes abhängt. Im Falle des $Ti_{96}O_{192}$-Clusters beträgt die Bindungsenergie −44.0 kJ/mol für die mittleren Ladungswerte von +3.0 und −1.5 für Kat- respektive Anionen. Der Unterschied dieser mittleren Ladungswerte zu den formalen Ladungen und den untersuchten minimalen Ladungen von +2.0 und −1.0 für Kat- und Anionen beträgt nur ± 3.2 kJ/mol. Der Tendenz aus Abbildung 3.1.4 zur Folge wird diese Abhängigkeit von den Ladungen der Madelungpotentiale bei der Verwendung des $Ti_{114}O_{228}$-Clusters kleiner.
Im Vergleich zur Bindungsenergie konvergiert der N−Ti-Bindungsabstand deutlich schneller. Bereits für den Ti_5O_{10}-Cluster wird ein Bindungsabstand von 2.39 Å erhalten, der nur 2 pm von dem Bindungsabstand des größten Clusters, $Ti_{114}O_{228}$, abweicht (241pm).

Vergleich der Einbettungsmodelle

Tabelle 3.1.2 zeigt den Vergleich von Bindungsenergien und -abständen zwischen abgesättigten und periodisch eingebetteten Clustern. Die Ergebnisse der abgesättigten Clustern sowie der eingebetten Clustern bis 120 Atomen sind hierbei den Referenzen 64 und 69 entnommen. Sowohl Bindungsenergie als auch -abstand konvergieren schneller mit der

Clustergröße, wenn sie elektrostatisch eingebettet sind. Bereits der Unterschied in der Bindungsenergie zwischen den kleinen $Ti_5O_{13}H_6$- und $Ti_9O_{18}H_{14}$-Clustern ist bei den abgesättigten Clustern deutlich größer als bei gleichgroßen Clustern der elektrostatischen Einbettung bei der Verwendung von Ladungen von +3.0 und −1.5 für Kat- bzw. Anionen des Punktladungsfeldes. Aus diesem Ergebnis können aber noch keine stichhaltigen Schlüsse gezogen werden, da die Adsorptionsenergie im Falle des elektrostatisch eingebetteten Ti_5O_{10}-Clusters von den Ladungen der Madelungpotentiale abhängig ist. Bei größeren Clustern ist jedoch ein ähnliches Verhalten, d.h. schnellere Konvergenz mit der Clustergröße, zu erkennen. Für die nächstgrößeren Clustermodelle beträgt die Differenz zwischen den beiden elektrostatisch eingebetteten Clustern (Ti_9 und Ti_{40}) nur ≈ 1 kJ/mol. Im Fall des abgesättigten Clustermodells ist der energetische Unterschied mit mehr als 6 kJ/mol ca. 5 kJ/mol größer als bei der periodischen Einbettung. Obwohl der N−Ti-Bindungsabstand weniger von der Art der Einbettung abhängig ist, zeigt Tabelle 3.1.2, dass auch diese Eigenschaft für die elektrostatische Einbettung schneller konvergiert.

Zusammenfassend kann analog zu Referenz 69 festgehalten werden, dass die elektrostatische Einbettung für die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens kleiner Moleküle auf der TiO_2-(110)-Oberfläche besser als das abgesättige Clustermodell geeignet ist. Dieses Ergebnis unterscheidet sich von den Untersuchungen von Rittner *et al.*, da die damaligen Untersuchungen an kleineren Clustern nicht die Überlegenheit der Einbettung mit Madelungpotentialen im Vergleich zu wasserstoffabgesättigten Clustern zeigen. Für die nachfolgende Untersuchungen wurde daher nur das PEECM mit ionischen Ladungen von +3.0 und −1.5 zur Beschreibung der Einbettung verwendet.

2010 untersuchten Ammal *et al.* [28] ebenfalls die Abhängigkeit von mit PEECM eingebetteten TiO_2-Clustern in Bezug auf die Clustergröße für die formalen Ladungen unter Verwendung PBE/TZVP. Dazu verwendeten sie die Adsorption eines Platinatoms auf

Tabelle 3.1.2: Vergleich der Konvergenz von Bindungsenergie und N−Ti-Abstand in Bezug auf die Clustergröße für das mit Wasserstoffatomen abgesättigte und elektrostatisch eingebettete Clustermodell mit ionischen Ladungen von +3.0 und −1.5. Die Abweichungen in Bindungsabstand und -energie liegen auf Grund der zur Interpolatiion gewählten Schrittgröße bei ±1 pm bzw. 0.2 kJ/mol.

	Einbettung	Ti_3	Ti_5	Ti_9	Ti_{40}	Ti_{96}	Ti_{144}
E_{ad} in kJ/mol	H-Absättigung	−14.1	−13.9	−38.6	−32.3	–	–
	PEECM	–	−60.0	−52.2	−51.1	−43.7	−44.0
$d_{\text{N-Ti}}$ in Å	H-Absättigung	2.57	2.58	2.47	2.51	–	–
	PEECM	–	2.39	2.42	2.40	2.41	2.41

der Rutil (110)-Oberfläche für Clustergrößen zwischen den in dieser Arbeit untersuchten Ti_9O_{18}- und $Ti_{40}O_{80}$-Cluster. Im Bereich dieser Clusterzusammensetzung waren, wie im vorliegenden Fall, keine größeren Änderungen in der Bindungsenergie für unterschiedliche Clustergrößen zu beobachten. Des Weiteren untersuchten Ammal *et al.* die Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Punktladung. Dazu führten sie Untersuchungen mit reduzierten Ladungen von $+2.0$ und -1.0 für Kat- bzw. Anionen im Madelungfeld durch. Obwohl die Energie für die formalen Ladungen langsamer als für die reduzierten Ladungen konvergiert, empfehlen Ammal *et al.* ihre Verwendung, da das HOMO-LUMO-Gap der so erhaltenen Ergebnisse besser mit der von ihnen in periodischen GGA-Untersuchungen ermittelten Bandlücke übereinstimmen.

Da Probleme, die wegen einer unter Umständen zu geringen Bandlücke auftreten können, bei Verwendung von Hybridfunktionalen verschwinden, muss auf eine Übereinstimmung der Bandlücke in den periodischen mit dem HOMO-LUMO-Gap aus endlichen Rechnungen keine Rücksicht genommen werden. Unter Verwendung von Hybridfunktionalen entspricht die durch das HOMO-LUMO-Gap abgeschätzte Bandlücke dem Halbleitercharakter des Rutils. Deshalb wurden in dieser Arbeit die von uns optimierten Punktladungen verwendet, um die Konvergenz der Bindungsenergie mit der Clustergröße für die empfindliche N_2-Rutil-Wechselwirkung zu verbessern.

3.2 Oberflächenrelaxation

In den vorherigen Untersuchungen wurden Cluster und Einbettung mit einer fixierten Geometrie, die nach dem Abbild des Bulks erstellt wurden, verwendet. Bei einem Oberflächenmodell, das es nicht erlaubt, dass sich die Atome der Situation an der Oberfläche anpassen und damit die Geometrie des reinen Bulks besitzen, kann die Bindungsenergie jedoch stark überschätzt werden. Auf Grund der fehlenden Relaxation kann es zu einer Umverteilung der Elektronendichte an der Oberfläche bei einer idealen Oberfläche im Vergleich zur „wirklichen“ Oberfläche kommen. So können die fünffach koordinierten Titanatome eine geringere Elektronendichte auf der idealen Oberfläche aufweisen, und so eine stärke Bindung zu einem elektronenreichen Adsorbat vorgeben.

Deshalb wurde ein $Ti_{40}O_{80}$-Quantencluster in einer Masterarbeit [69] mit der Geometrie nach der von Kowalski *et al.* [70] relaxierten Oberflächengeometrie und Werten von $+3.0$ und -1.5 für die Punktladungen auf HF/SVP-Niveau für die innersten Atome (das N_2 sowie die nächsten sieben benachbarten Titanatome und 15 Sauerstoffatome) optimiert. Lediglich die Position derjenigen Atome, die ein ECP oder eine Punktladung als nächsten

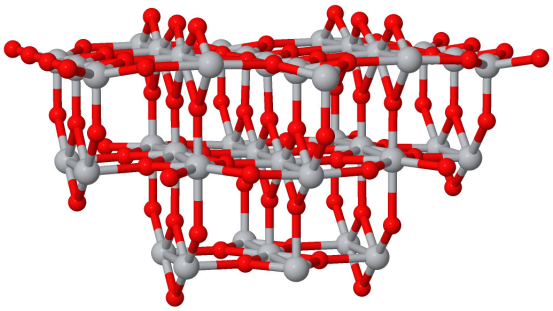


Abbildung 3.2.1: Geometrie des relaxierten $Ti_{40}O_{80}$-Quantenclusters.

Nachbarn besitzen, wurden weiterhin fixiert. Die anderen 24 Atome durften relaxieren. Auf HF/SVP-Niveau wurden so in eimer Masterarbeit [69] nur geringe Unterschiede zu der Startgeometrie aus Referenz 70 erhalten. Der $Ti_{40}O_{80}$-Cluster ist demnach groß genug, um die Adsorption von N_2 beschreiben zu können. Referenz 69 listet zudem die Unterschiede zwischen der idealen und relaxierten Oberfläche auf.

Die Unterschiede in der Geometrie im Vergleich zu der relaxierten Oberfläche von Kowalski *et al.* fallen relativ gering aus. Der Bindungsabstand des N_2 zum fünffach koordinierten Titanatom ist mit 2.47 Å 0.07 Å länger als an der idealen Oberfläche. Die kurzen O−Ti-Bindungen an den Ti5f, die optimiert werden, weichen im Schnitt 0.05 Å von denen vom Modell von Kowalski *et al.* ab, während die langen Bindungen mit Ausnahme des Ti−O-Abstandes direkt unterhalb des abdsorbierten N_2 in etwa gleich bleiben. Dieser ist circa 0.05 Å länger als als ohne Adsorbat und die einzige größer als 0.03 Å Adsorbat-induzierte Relaxation im Cluster. Weiterhin bewirkt die Adsorption von N_2 an der (110)-Oberfläche gringfügige Änderungen des N−N-Abstandes. Dieser beträgt im Adsorbat 1.1 Å. Beim Titanatom eine Lage unterhalb der nachrelaxierten Ti5f sind die kurzen Ti−O-Bindungen fast gleich denen des Modells aus Referenz 70. In dieser Lage beträgt der Unterschied für die langen Bindungsabstände etwa 0.05 Å. Am Ti6f direkt an der Oberfläche sind die langen Ti−O-Bindunsabstände etwa 0.1 Å größer als im Modell von Kowalski *et al.*. Die Abstände zu den verbrückenden Sauerstoffatomen ist nahe zu gleich. Der Bindungsabstand zu dem darunter liegenden Titanatom ist 0.1 Å verkürzt. Da die Adsorptionsenergie auf der relaxierten Clusteroberfläche mit −37.1 kJ/mol ungefähr 14 kJ/mol geringer als auf der unrelaxierten ist, ist die Relaxation notwendig, um die Bindungssituation akkurat beschreiben zu können.

3.3 Einfluss von Methode und Basissatz

Um die Bedeutung von Methoden- und Basissatzeffekten bestimmen zu können, wurde erneut der relaxierte $Ti_{40}O_{80}$-Cluster mit Ladungen von +3.0 und −1.5 für das Madelungpotential verwendet. Es wurden Rechnungen mit HF-SCF und einem für das Stickstoffmolekül sowie seine 22 nächsten Nachbarn auf TZVPP erweiterten Basissatz sowie Rechnungen mit PBE/DFT, B3LYP/DFT, MP2 und SCS-MP2 durchgeführt. Für die DFT-Rechnungen wurde der SVP Basissatz verwendet, während für die MP2- und SCS-MP2-Rechnungen zwei erweiterte Basissätze eingesetzt wurden. Dazu wurde einerseits ein gemischter SVP-Basissatz (TZVPP/SVP) und andererseits ein gemischter TZVP-Basissatz (QZVP/TZVP) verwendet. Der Aufbau dieser gemischten Basissätze ist in Kapitel 2.4 zu finden. Zusätzlich wurden, um einen besseren Vergleich zu erzielen, Rechnungen zur Bestimmung der empirischen Dispersionskorrektur unter Verwendung der DFT-D3-Methode nach Grimme *et al.* [83] durchgeführt.

In früheren Untersuchungen [69] wurde eine starke Überschätzung der Bindungsenergie auf Grund der Korrelationseffekte für die unrelaxierte Oberfläche festgestellt, indem CP-korrigierte Adsorptionskurven analog zu denen aus Kapitel 3.1 für HF-SCF, PBE/DFT und MP2 an der idealen Oberfläche und für MP2 zusätzlich an der relaxierten Oberfläche durchgeführt wurden. Eine weitere wichtige Erkenntnis war die ungenügende Abschätzung der Bandlücke über das HOMO-LUMP-Gap mit DFT/PBE. In den Untersuchungen mit PBE an der unrelaxierten Oberfläche verschwand das HOMO-LUMO-Gap mit ungefähr 0.02 eV bzw. 2 kJ/mol fast vollständig. [69] Für die relaxierte Oberfläche ergaben sich die folgenden Ergebnisse.

Unter Verwendung des PBE-Funktionals wurde eine um circa 8 kJ/mol zu geringere Adsorptionsenergie von N_2 auf Rutil (110) auf dem relaxierten Cluster im Vergleich zur idealen Oberfläche bestimmt. Die Bindungsenergie beträgt −39.8 kJ/mol. Mit dem B3LYP-Funktional wurde nach der Geometreoptimierung der inneren Clusteratome eine Bindungsenergie von −35.2 kJ/mol erhalten, die damit um 2 kJ/mol günstiger als die mit HF-SCF/SVP erhaltene Bindungsenergie aus Referenz 69 ist. B3LYP liefert zudem eine Momomerdeformationsenergie von ca. 5.4 kJ/mol, so dass sich ein Wert von −29.7 kJ/mol für die Adsorptionsenergie auf B3LYP/SVP-Niveau ergibt. Unter Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkungen wird eine zusätzliche Korrektur von −29.1 kJ/mol zur Adsorptionsenergie erhalten. Der Unterschied dieser Korrektur zwischen dem $Ti_{114}O_{228}$- und $Ti_{40}O_{80}$-Cluster beträgt nur −0.2 kJ/mol, so dass sich mit B3LYP/SVP eine Bindungsenergie von −59.0 kJ/mol ergibt.

Im Fall der konventionellen MP2-Rechnungen, unter Verwendung des erweiterten SVP-Basissatzes (TZVPP/SVP), wurde auf der mit B3LYP/SVP relaxierten Oberfläche eine Bindungsenergie von −58.7 kJ/mol erhalten, welche der mit B3LYP/DFT bestimmten Adsorptionsenergie sehr nahe kommt. Mit −52.2 kJ/mol ist die Bindungsenergie für SCS-MP2 etwas niedriger als mit konventionellem MP2. Eine Vergrößerung des Basissatzes auf das gemischte QZVP/TZVP-Niveau bewirkt eine Vergrößerung der Bindungsenergie von ca. 4 kJ/mol, so dass die Adsorptionsenergie −64.1 kJ/mol für konventionelles MP2 und −52.2 kJ/mol für SCS-MP2 beträgt. Um den verbleibenden Basissatzfehler in der Korrelationsenergie zu bestimmen, wurden die Korrelationsanteile der Bindungsenergien aus den Ergebnissen auf TZVPP/SVP- und QZVP/TZVP-Niveau mit der von Helgaker *et al.* [87] vorgestellten Zwei-Punkte-Formel

$$\mathrm{E_X} = \mathrm{E_{Limit}} - \mathrm{A} \cdot \mathrm{X}^{-3} \tag{3.3.1}$$

extrapoliert. In dieser Gleichung steht X für die Kardinalzahl des jeweiligen Basissatzes. $\mathrm{E_X}$ ist die entsprechende Korrelationsenergie und $\mathrm{E_{Limit}}$ die Korrelationsenergie im Basissatzlimit. Es wurden die Werte X=3 für TZVPP/SVP und X = 4 für QZVP/TZVP verwendet. Die extrapolierte Korrelationsenergie im Basissatzlimit wird zu der mit HF-SCF berechneten Bindungsenergie auf QZVP/TZVP-Niveau addiert, so dass sich für konventionelles MP2 eine Bindungsenergie von −68.9 kJ/mol und für SCS-MP2 eine von −60.5 kJ/mol ergibt.

3.4 Vergleich mit dem Experiment

Um die quantenmechanischen Rechnungen mit dem Experiment vergleichen zu können, muss die Nullpunktschwingung berücksichtigt werden. Sie liefert einen wichtigen Beitrag zur Adsorptionsenergie. Eine deswegen notwendige Korrektur wurde mit harmonischer Näherung für den relaxierten $Ti_{40}O_{80}$-Cluster mit B3LYP berechnet und bewirkt eine Begünstigung der Adsorptionsenergie um 5.0 kJ/mol. In einer früheren Studie wurde von Kunat *et al.* [88] mit 4.9 kJ/mol eine ähnliche Nullpunktschwingungskorrektur (NPS-Korrektur) bei Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von CO auf der Rutil (110)-Oberfläche gefunden.
Um einen besseren Vergleich mit dem Experiment zu ermöglichen, wurde zudem die energetische Differenz zwischen dem $Ti_{40}O_{80}$- und dem $Ti_{114}O_{228}$-Cluster mit B3LYP/SVP berechnet. Sie beträgt +9.2 kJ/mol und ist damit 2 kJ/mol größer als auf HF-SCF-Niveau. Um eine mit dem Experiment vergleichbare Adsorptionsenergie zu erhalten, muss diese Differenz, die Nullpunktschwingungskorrektur und die Korrektur zur Deformation der

Tabelle 3.4.1: Beste Abschätzungen für die MP2- und SCS-MP2-Adsorptionsenergien (in kJ/mol). Die Korrektur für die nicht vollständige Konvergenz mit der Clustergröße, $E^{\mathrm{B3LYP}}_{ad,\mathrm{Ti_{114}O_{228}}} - E^{\mathrm{B3LYP}}_{ad,\mathrm{Ti_{40}O_{80}}}$, wurde aus den B3LYP/SVP Ergebnisse von der unrelaxierten Oberfläche verwendet. Die Nullpunktsschwingungskorrektur (NPS-Korrektur) und der Deformationsbetrag zu der Counterpoisekorrektur (CP-Deformationskorrektur) wurden ebenfalls auf B3LYP/SVP-Niveau ermittelt.

	MP2	SCS-MP2
E_{ad} auf dem relaxierten $Ti_{40}O_{80}$ Cluster	−68.9	−60.5
$E^{\mathrm{B3LYP}}_{ad,\mathrm{Ti_{114}O_{228}}} - E^{\mathrm{B3LYP}}_{ad,\mathrm{Ti_{40}O_{80}}}$	+9.2	
NPS-Korrektur	+5.0	
CP-Deformationskorrektur	+5.4	
Beste Abschätzung für E_{ad}	−49.3	−40.9

Monomere zu den mit MP2 bzw. SCS-MP2 berechneten Ergebnissen auf der relaxierten Oberfläche addiert werden.

Die experimentellen Ergebnisse der Adsorptionsenergie von N_2 auf Rutil liegen zwischen −28 und −30 kJ/mol [89, 90]. Furlong *et al.* [89] erhielten ihre Ergebnisse mit Hilfe von Pulverproben, während Dohnálek *et al.* [90] die Adsorption von N_2 auf einer vollständig oxidierten TiO_2 Oberfläche bei 32 K untersuchten. Die experimentellen Bindungsenergien [89, 90] weichen damit ca. 10 kJ/mol von den mit SCS-MP2 und B3LYP-D3 berechneten Bindungsenergien inkl. aller Korrekturen ab. Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten von Experiment und Rechnungen stimmen die Bindungsenergien daher in einem akzeptablen Rahmen überein. Während konventionelles MP2 die Anteile der Korrelation an der Bindungsenergie an den unterkoordinierten Titanzentren auf Grund von starken Korrelationseffekten stark überschätzt, ist SCS-MP2 weniger anfällig für solche Effekte. [91] Trotzdem überschätzt es die Bindungsenergie etwas. Im Falle des B3LYP ohne Berücksichtigung der Dispersionskorrektur wird die Adsorptionsenergie um 17.5 kJ/mol unterschätzt. Die mit D3 dispersionskorigierte B3LYP-Bindungsenergie von −39.4 kJ/mol überschätzt demnach die Bindungsenergie ähnlich wie das extrapolierte Basissatztlimit mit SCS-MP2. Dieses Verhalten von der standardmäßig parametrisierten D3-Methode bei Berechnung der Bindungsenergie auf ionischen Oberflächen ist jedoch bekannt, da diese Parametrisierung die C_6-Koeffizienten für die Wechselwirkungen der Titanatome überschätzt. [92]

3.5 Zusammenfassung

Um ein gutes Modell zur Beschreibung der Anlagerung von schwach wechselwirkenden Molekülen auf der Rutil (110)-Oberfläche bestimmen zu können, wurden für eine Absättigung von Clustermodellen mit Wasserstoffatomen oder eine elektrostatische Einbettung in ein Punktladungsfeld Konvergenzuntersuchungen der Bindungsenergie von N_2 auf der Rutil (110)-Oberfläche in Bezug auf die Clustergröße, sowie detaillierte Berechnungen der Adsorptionsenergie von N_2 mit verschiedenen Methoden und Basissätze an der relaxierten Oberfläche durchgeführt, um die Auswirkungen von Methode und Relaxation abschätzen zu können. Es ergab sich hierbei, dass Bindungsenergie und -abstand unter Verwendung einer elektrostatischen Einbettung (im vorliegenden Fall PEECM) schneller mit der Clustergröße konvergieren als unter Verwendung von durch Wasserstoffatome abgesättigter Cluster. Daher wurden die weiteren Untersuchungen mit der elektrostatischen Einbettung durchgeführt. Des Weiteren zeigte sich bei der Untersuchung des Konvergenzverhaltens unter Berücksichtigung verschiedener einbettender Punktladungen, dass für Ladungen von $+3.0$ für die Titankationen und -1.5 für die Sauerstoffanionen die Bindungsenergie am schnellsten mit der Clustergröße konvergiert.

Es konnte festgestellt werden, dass sowohl der Ti_9O_{18}- als auch der $Ti_{40}O_{80}$-Cluster gut geeignet sind, um weitere Untersuchungen durchzuführen. Sie beschreiben einen Kompromiss zwischen der Genauigkeit und den Kosten für die Rechenzeit bei der Untersuchung des Adsorptionsverhalten kleiner Moleküle auf Rutil (110). Zudem hat die Relaxation der Oberfläche große Auswirkungen auf die Adsorptionsenergie, da durch erstere die unterkoordinierten zentralen Titanatome stabilisiert werden. Folglich werden dadurch ihre Reaktivität und Adsorptionsstärke reduziert.

Darüber hinaus zeigten die Untersuchungen, dass sowohl HF-SCF als auch DFT/PBE die Adsorptionsenergien von schwach wechselwirkenden Systemen nicht akkurat beschreiben. Mit B3LYP werden zwar zuverlässige Geometrien bestimmt, jedoch bei einer genauen Bestimmung der Adsorptionsenergie versagt selbst die zweite Ordnung Störungstheorie ohne Spinskalierung auf Grund der relativ starken Korrelationseffekte an den nur fünffach koordinierten Titanatomen. Nur die spinskalierte MP2-Variation sowie dispersionskorrigiertes B3LYP-D3 sind in der Lage diese Effekte einigermaßen zu beschreiben, so dass die Bindungsenergien von -40.9 bzw. -39.4 kJ/mol für die Adsorption von N_2 auf TiO_2-(110) eine akzeptable Übereinstimmung mit dem Experiment erreichen konnten.

Kapitel 4

Adsorptionsverhalten von NO

Als Reduktionsmittel spielt TiO_2 in photokatalytischen Reaktionen eine wichtige Rolle. [42, 43] Es wird verwendet, um die Luftverschmutzung durch NO, das u.a. bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen freigesetzt wird, zu kontrollieren. [93] Dabei nimmt TiO_2 die Rolle eines Katalysators ein, der den Abbau von N_xO_y-Molekülen beschleunigt. 1992 stellten Boccuzzi *et al.* fest, dass TiO_2-Pulverproben NO zu N_2O reduzieren können. [44] In ihren Untersuchungen an (110)-Einkristall-Oberflächen des Rutils beobachteten Lu *et al.* dieselbe Reaktion in einem thermisch aktivierten Prozess. [44] Sorescu *et al.* verglichen temperaturprogrammierte Desorption-, Auger-Elektronen-Spektroskopie und Niedrigenergiestreuungsexperimente mit periodischen DFT/PBE-Rechnungen. Dabei stellten sie fest, dass während der Adsorption von NO, in der Folge von NO$\cdots$NO Wechselwirkungen, ein NO-Dimer, d.h. N_2O_2, entsteht. [46] Aufgrund der bisher fehlenden berechneten Schwingungsspektren war jedoch keine eindeutige Zuordnung von experimentellen Schwingungen zu berechneten Anlagerungsgeometrien möglich.

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 558 bestimmten Xu et al. [47] mit Fouriertransformierten-Infrarotspektroskopie im Ultrahochvakuum (UHV-FTIR) auf (110)-Einkristalloberflächen die Schwingungsfrequenzen der Adsorbate und Zwischenprodukte der Reduktion von NO. Dadurch war es ihnen möglich, die Vermutung zu untermauern, dass NO auf der Rutiloberfläche N_2O_2 bildet, das anschließend zu N_2O reduziert wird.

In Zusammenarbeit mit H. Noei und Y. Wang [93] wurden im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 558 diese Ergebnisse bestätigt und weiter verifiziert. Dazu wurden in dieser Arbeit mögliche Anlagerungsgeometrien von NO, N_2O_2, N_2O und NO_2 und die dazu gehörigen Schwingungsmoden auf der defektfreien (110)-Oberfläche des TiO_2 mit B3LYP/DFT bestimmt. Die berechneten Schwingungen wurden mit Ergebnissen von schwingungsspektroskopischen UHV-Untersuchungen an Pulverproben verglichen. Die Übereinstimmung

von Experiment und Theorie ermöglichte einen tieferen Einblick in den mikroskopischen Reaktionsmechanismus, der die Disproportionierung von N_2O_2 zu N_2O und NO_2 beschreibt. Da Pulverproben einen hohen Grad an Defekten aufweisen, wurde zudem eine Auswahl von Anlagerungsgeometrien auf einer Oberfläche mit Defekt in der Reihe der verbrückenden Sauerstoffatome untersucht, um die Auswirkungen auf die Schwingungsfrequenzen bestimmen zu können.

4.1 Clustermodelle

In einem ersten Schritt wurde das Anlagerungsverhalten von NO auf der defektfreien Oberfläche untersucht. Als Modell für diese Untersuchungen wurde der in Kapitel 3 beschriebene relaxierte $Ti_{40}O_{80}$-Cluster aus Abbildung 3.2.1 verwendet. Für alle untersuchten Adsorbate (NO, N_2O_2, N_2O, NO_2) stellte sich heraus, dass sich diese auf der defektfreien Oberfläche bevorzugt an fünffachkoordinierte Titankationen (Ti5f) anlagern. Andere Adsorptionsplätze traten nur in Kombination mit dieser Bindungsstelle auf.

Auf der Rutil-(110)-Oberfläche ist ein Defekt in der Reihe der verbrückenden Sauerstoffatome der stabilste Defekt und damit der am meisten Vorkommende. [1] Da Adsorptionsplätze mit einer geringen Vorkommensdichte in einem experimentellen Spektrum kaum sichtbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Untersuchungen auf diesen Defekt beschränkt werden können.

Alle Rechnungen wurden mit DFT/B3LYP durchgeführt. Für die Untersuchungen auf der defektfreien Oberfläche wurde dabei in den Geometrieoptimierungen für alle Atome der SVP-Basissatz verwendet. Die Bindungsenergien wurden für die Strukturen an der defektfreien Oberfläche mit dem TZVPP-Basissatz für alle Atome verbessert. Da das Augenmerk im Rahmen der Untersuchungen an der Oberfläche mit Defekt auf der Verschiebung der Schwingungsbanden liegt, sind für die Anlagerungsstrukturen auf den Clustern mit Defekt alle Bindungsenergien nur auf SVP-Niveau berechnet worden. Aufgrund der Existens von elektrostatisch unterschiedlichen Adsorptionsplätzen für die verschiedenen Spezies (NO, N_2O_2, N_2O und NO_2) gibt deutlich es mehr inequivalente Strukturen als auf der defektfreien Oberfläche. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit nur eine kleine Auswahl an möglichen Anlagerungsstrukturen untersucht.

Die erste Wahl für einen Cluster mit Defekt ist der in Kapitel 3 vorgeschlagene $Ti_{40}O_{80}$-Cluster aus Abbildung 3.2.1 mit einem Defekt in der Reihe der verbrückenden Sauerstoffatome, weil er sich als eine gute Basis für die Untersuchungen an der defektfreien Oberfläche erwiesen hat. Abbildung 4.1.1 zeigt, dass er analog zum Cluster aus Referenz 69 aufgebaut

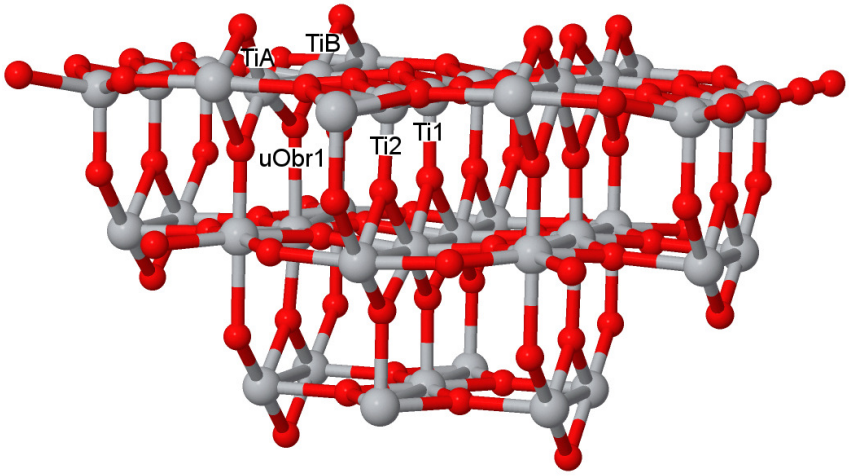


Abbildung 4.1.1: Der $Ti_{40}O_{79}$-Cluster zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von kleinen Molekülen auf einer (110)-Oberfläche mit einem Defekt in der Reihe der verbrückenden Sauerstoffatome.

ist. Die Adsorptionsplätze auf dem Ti5f am Defekt (Position Ti1), neben dem Defekt (Position Ti2) oder in der Defektstelle (Position zwischen TiA und TiB) werden in ihrem Namen mit dem Zusatz d, d+1 bzw. id gekennzeichnet.

Die energetischen Unterschiede zwischen dem $Ti_{40}O_{80}$- und $Ti_{40}O_{79}$-Cluster lassen jedoch eine nur unzureichende Beschreibung der elektrostatischen Situation an der Oberfläche mit Defekt vermuten. Ein Indiz dafür ist die geringere Stabilität von Adsorbaten an und nahe der Defektstelle. Beispielhaft dafür stehen die Adsorptionsenergien der N_2O_2-Spezies. Sie sind im Vergleich zur defektfreien Oberfläche auf SVP-Niveau zwischen 40 und über 100 kJ/mol ungünstiger, so dass alle N_2O_2-Anlagerungsgeometrien der Oberfläche mit Defekt demnach in einem stark endothermen Prozess gebildet werden. Die geometrischen Details und Energien der auf dem $Ti_{40}O_{79}$-Cluster gefunden Strukturen sind im Anhang 8.3.3 zu finden. Als Folge dieser Ergebnisse kam es zu der Vermutung, dass der $Ti_{40}O_{79}$-Cluster die energetische Situation an der Defektstelle nicht gut beschreiben kann.

Die Untersuchungen in Kapitel 3 zum Adsorptionsverhalten von N_2 als inertes Modellsystem auf der defektfreien Oberfläche zeigen, dass die verbrückenden Sauerstoffatome einen großen Einfluss auf Energie und Geometrie haben. Die Divergenz in der Energie bei den Untersuchungen an den Ti_{40}-Clustern liegt daher vermutlich an der nur ungenauen Beschreibung der Defektstelle in der Reihe der verbrückenden Sauerstoffatome. Um eine akkurate Beschreibung von Adsorptionsgeometrien zu erhalten, ist als Folgerung aus Kapitel 3 mindestens eine symmetrische Lage an verbrückenden Sauerstoffatomen, d.h. eine Reihe zu

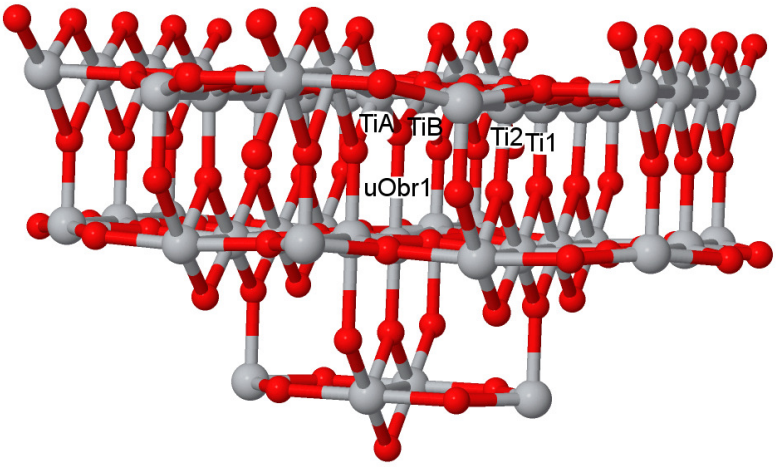


Abbildung 4.1.2: $Ti_{47}O_{93}$-Cluster zur Beschreibung von Defektstellen.

beiden Seiten des Adsorptionszentrums notwendig. Bei den Adsorptionsgeometrien auf dem $Ti_{40}O_{79}$-Cluster ist zwar das Adsorptionszentrum zwischen zwei Reihen an verbrückenden Sauerstoffatomen lokalisiert, die Defektstelle jedoch nicht. Um herauszufinden, ob die schlechte Übereinstimmung zwischen der defektfreien und der defektbehaften Oberfläche von der Beschreibung der Defektstelle abhängt, wurde ein weiterer relaxierter Cluster nach den Vorgaben aus Referenz 27 erstellt, bei dem der Defekt im Clustermittelpunkt liegt. Das Ergebnis ist der in Abbildung 4.1.2 gezeigte $Ti_{47}O_{93}$-Cluster.

Die Untersuchungen mit dem SVP-Basissatz an dem $Ti_{47}O_{93}$-Cluster für die zuvor gefundenen Strukturen bestätigen die Vermutung, dass der $Ti_{40}O_{79}$-Cluster die elektrostatische Situation an der Oberfläche nur unzureichend beschreiben kann, da alle Adsorptionsenergien auf dem $Ti_{47}O_{93}$-Cluster niedriger als für die Geometrien auf dem $Ti_{40}O_{79}$-Cluster sind. Dies ist erstaunlich, da es sich zumeist nur um geringe strukturelle Veränderungen in den Anlagerungsgeometrien handelt. Es kann auf Grund der Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von N_2 davon ausgegangen werden, dass eine akkurate Beschreibung der Adsorptionsgeometrie auf dem $Ti_{47}O_{93}$-Cluster möglich ist.

Wie auch in Referenz 94 festgestellt wurde, besitzt die Oberfläche mit einem Defekt in der Reihe der verbrückenden Sauerstoffatome einen Triplett-Grundzustand. Im Vergleich zum defektfreien $Ti_{40}O_{80}$-Cluster treten beim $Ti_{47}O_{93}$-Cluster einige geometrische Veränderungen auf. Das Sauerstoffatom unter dem nun fehlenden Obr ist auf der Oberfläche mit Defekt stark angehoben, so dass sich die Bindungen von TiA und TiB zu dem uObr1 auf 1.89 bzw. 1.85 Å verkürzen und sich die Bindung von uObr1 zu TiuObr1 um 0.77 Å auf 2.62 Å

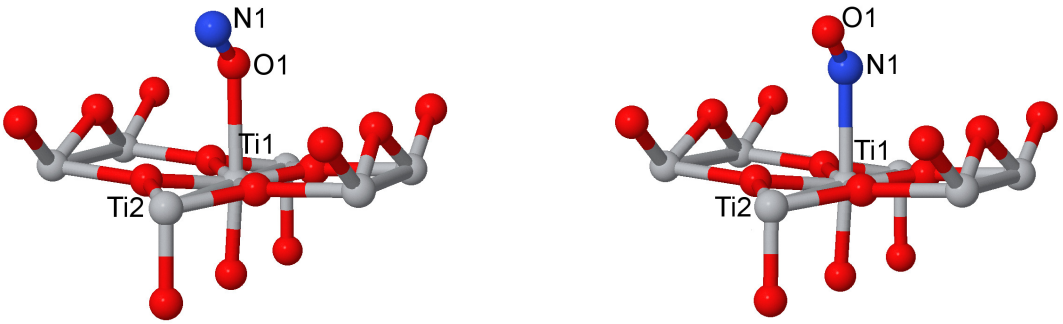
verlängert. Zudem vergrößert sich der Abstand zwischen den beiden Titanatomen TiA und TiB am Defekt von 2.97 Å auf 3.40 Å, wodurch sich der Abstand zu den jeweils nächsten Titanatomen in dieser Reihe auf 2.83 bzw. 2.84 Å verkleinert. Der Bindungsabstand zu den Sauerstoffatomen in der Oberflächenebene Oip (vgl. Abb. 2.2.2) bleibt im Vergleich zur defektfreien Oberfläche recht konstant. Die Änderungen betragen weniger als 0.1 Å. Durch die Verschiebung von TiA und TiB am Defekt ändert sich die Bindungslänge der Oip zu den Ti5f. Der Abstand von den Oip am TiA bzw. am TiB zu Position Ti1 verkürzt sich um 0.04 bzw. 0.02 Å auf 1.92 bzw. 1.94 Å und der Abstand der Oip am TiB zu Position Ti2 vergrößert sich auf 1.99 Å. Des Weiteren vergrößern sich die Abstände der Oip auf der anderen Seite von Ti1 auf 2.0 Å.

Diese geometrischen Änderungen und das Fehlen eines verbrückenden Sauerstoffatoms haben Auswirkungen auf die Ladungen von die Ti1- und Ti2-Atome. Die Ti1 sind auf der Oberfläche mit Defekt im Rahmen einer Mulliken-Populations-Analyse um 0.04 e weniger geladen als auf der Defektfreien. An Position Ti2 ist allerdings kein allzu großer Unterschied zwischen beiden Clustern zu erkennen. Hier ist die Ladung auf der Oberfläche mit Defekt nur ca. 0.01 e größer als auf der Defektfreien. Demnach ist Position Ti2 in der Oberfläche mit Defekt etwas stärker geladen als Position Ti1 und somit ein besser Lewis-Akzeptor.

Die unterschiedliche geometrische Umgebung von TiA und TiB ist ebenfalls bei Betrachtung der Ladungen zu erkennen. Während TiA um 0.13 e stärker geladen ist als ein normales Ti6f, ist TiB um 0.04 e weniger geladen. Eine ähnliche Ladungsverteilung wurde auch in Ref. 94 festgestellt. Nur eines der beiden Elektronen, die bei der Entfernung eines Sauerstoffatoms zurückbleiben, verweilt im Defekt an einem der beiden ehemaligen Ti6f. Das andere konnte jeweils zu Teilen den d_{xy}-Orbitalen der Ti1-Atomen zugeordnet werden. Betrachtungen der Spindichte zeigen zudem, dass ein geringer Anteil dieses Elektron auch an Teilen der Kanten des Quantenclusters zu finden ist. Die Verteilung der Gesamtdichte unterscheidet sich jedoch nicht maßgeblich von der des defektfreien Clusters.

4.2 Anlagerungsstrukturen

Um den Grundzustand aller in diesem Kapitel gezeigten Strukturen mit einer geraden Anzahl an Elektronen zu bestimmen, wurden sowohl closed shell-Singulett- als auch open shell-Triplett-Rechnungen durchgeführt. Es ergab sich, dass die Anlagerungsstrukturen auf der defektfreien Oberfläche mit einer geraden Anzahl an Elektronen einen Sigulett-Grundzustand aufweisen, während die Adsorptionsgeometrien auf der Oberfläche mit einem Defekt einen Triplettgrundzustand besitzen.



$NO(O_{ad.})$ $NO(N_{ad.})$

Abbildung 4.2.1: Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsstrukturen von NO auf der Rutil-(110)-Oberfläche.

Für die ungeradzahligen Systeme, wie z.B. die Anlagerung von NO, wurden nur die tiefsten Dublett-Zustände berechnet. Auf Abweichungen von diesem Prinzip wird in den nachfolgenden Unterkapiteln explizit hingewiesen. Zudem werden in dieser Arbeit nur die Grundzustände diskutiert. Die Geometrien und Energien der anderen Strukturen sind im Anhang zu finden.

NO

Für die Adsorption eines einzelnen NO-Moleküls auf der defektfreien (110)-Oberfläche konnten in Übereinstimmung mit Referenz 46 schon in einer Masterarbeit [69] zwei Anlagerungsmöglichkeiten mit PBE/DFT bestimmt werden. In dieser Arbeit konnten die Ergebnisse mit B3LYP verifiziert werden. Wie Abbildung 4.2.1 zeigt, kann NO sowohl mit dem Sauerstoffatom ($O_{ad.}$) als auch mit dem Stickstoffatom ($N_{ad.}$) an die Rutiloberfläche binden. Der Bindungsabstand zwischen Ti1 und O1 bzw. Ti1 und N1 beträgt 2.49 bzw. 2.47 Å und der Winkel zwischen der N−O-Bindung und der Bindung an das Ti5f beträgt bei beiden Strukturen ca. 130°. Die in Tabelle 4.2.1 aufgelisteten Bindungsenergien zeigen, dass eine Adsorption über das Stickstoffatom mit dem TZVPP-Basissatz ungefähr 11 kJ/mol günstiger ist als die Anlagerungsstruktur über das Sauerstoffatom. Die Bindungsenergie von $NO(N_{ad.})$ stimmt mit −34.6 kJ/mol gut mit der experimentell über Desorptionskinetik erster Ordnung erhaltenen Bindungsenergie von −35.2 kJ/mol aus Referenz 46 überein.
Auf der defektbehafteten Oberfläche wurde ebenfalls je eine Anlagerungsstruktur über das Sauerstoffatom und das Stickstoffatom gefunden. Im Gegensatz zur defektfreien Oberfläche lagert das NO mit dem Stickstoffatom an einen anderen Adsorptionsplatz an als über den Sauerstoffterminus. Während $NO(O_{ad.,d})$ an einem fünffachkoordinierten Titanatom an der Fehlstelle adsorbiert, ist es für $NO(N_{ad.,d+1})$ erst möglich eine Position weiter, neben der

Strukturen	E_{ad} SV(P)	E_{ad} TZVPP	Mode	ν in cm^{-1}			
				Ref. 93	Ref. 47	Ref. 49, 50	diese Arbeit
$NO(N_{ad.})$	−74.7	−34.6	ν_{NO}	1873	1875	–	1893
$NO(O_{ad.})$	−52.9	−13.6	ν_{NO}	1732	–	–	1755
$N_2O_2(NN_{ad.})$	−190.6	−62.7	$\nu_{s,O\text{-}NN\text{-}O}$	1903	1875	–	1877
			$\nu_{a,O\text{-}NN\text{-}O}$	1755	1850	–	1763
$N_2O_2(N_{ad.})$	−179.4	−77.7	$\nu_{s,O\text{-}NN\text{-}O}$	1922	–	–	1951
			$\nu_{a,O\text{-}NN\text{-}O}$	1852	–	–	1823
N_2O_2(rec.)	−113.5	−59.3	$\nu_{N\text{-}O2}$	–	–	–	2051
			$\nu_{N\text{-}O1}$	–	–	–	1759
$N_2O(N_{ad.})$	−81.3	−32.8	$\nu_{N\text{-}N}$	2258	–	2262/2297	2289
			$\nu_{NN\text{-}O}$	–	–	1324/1324	1366
$N_2O(O_{ad.})$	−73.2	−29.8	$\nu_{N\text{-}N}$	2240	2243	2237/2245	2250
			$\nu_{NN\text{-}O}$	1254	–	1251/1234	1227
$NO_2(O_{ad.})$	−60.5	−39.1	$\nu_{N\text{-}O2}$	1598	–	–	1629
			$\nu_{N\text{-}O1}$	1254	–	–	1249
$NO_2(OO_{ad.})$	−57.4	−32.2	$\nu_{a,O\text{-}N\text{-}O}$	1566	–	–	1611
			$\nu_{s,O\text{-}N\text{-}O}$	1298	–	–	1310

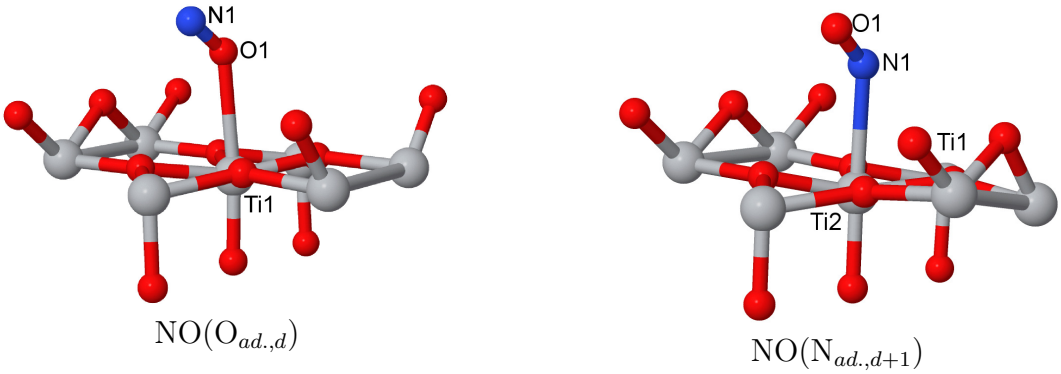
Tabelle 4.2.1: Adsorptionsenergien (E_{ad} in kJ/mol) auf SVP- und TZVPP-Niveau und charakteristische Vibrationsschwingungen (in cm^{-1}) für die Anlagerung verschiedener N_xO_y-Spezies auf der defektfreien TiO_2(110) Oberfläche im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen. Die experimentellen Schwingungsfrequenzen stammen aus Untersuchungen von H. Noei [93], M. Xu [47] und Rusu *et al.* [49, 50]. Der Grund für die Nennung von jeweils zwei Frequenzen pro Schwingung im Fall der Ergebnisse von Rusu *et al.* liegt dran, dass Rusu *et al.* die Frequenzen keiner genauen Adsorptionstelle zuordnen konnten. Die jeweils zuerst aufgelisteten Frequenzen sind diejeningen mit der höhreren Intensität. Die Adsorptionsenergie der N_2O_2-Spezies sind relativ zu der Energie zweier einzelner Monomere bestimmt worden. In der Gasphase beträgt die experimentelle Dimerisierungsenergie von NO 10.5 kJ/mol. [95]

Fehlstelle, zu adsorbieren. Ähnliche Beobachtungen wurden schon bei der Anlagerung von CO auf Rutil-(110) gemacht. [96, 97] Bei einer Anlagerung von CO auf einer Oberfläche mit Defekt in der Reihe der verbrückenden Sauerstoffatome wurde Position Ti1 vermieden. In der vorliegenden Studie war es jedoch möglich, eine NO($O_{ad.,d+1}$)-Geometrie zukonvergieren.

Die Bindungsenergien betragen auf der Oberfläche mit Defekt −48.5 kJ/mol für NO($N_{ad.,d+1}$) und − 32.6 kJ/mol für NO($O_{ad.,d}$). Sie sind damit, wie Tabelle 4.2.2 zeigt, 17.2 bzw. 15.8 kJ/mol ungünstiger als auf der defektfreien Oberfläche auf SVP-Niveau. Auch nach Referenz 96 und 97 weisen alle Anlagerungsgeometrien auf der Oberfläche mit Defekt eine geringere Bindungsenergie auf als an der defektfreien Oberfläche. Zhao *et al.* [96] vermuteten als Grund eine negative Ladung der CO-Adsorbate auf Grund einer Rückdonation von Elektronen. Die Verringerung der formalen Partialladung von NO bei Anlagerung an einen Defekt der Oberfläche konnte bestätigt werden. Während im NO($N_{ad.,d+1}$) sowohl N1 als auch O1 um nur 0.01-0.02 e weniger stark positiv und somit nicht signifikant anders geladen sind, ändert sich bei NO($O_{ad.,d}$) nur die Ladung von N1 von 0.24 e auf 0.19 e. Die Ladung von O1 bleibt bei −0.04 e.

Auch der energetische Unterschied zwischen den beiden Strukturen ist am Defekt mit ca. 16 kJ/mol etwas kleiner als auf der defektfreien Oberfläche (s. Tab. 4.2.2). Die Gründe dafür sind vermutlich der nur 0.06 Å kürzere Ti−N-Abstand von NO($N_{ad.,d}$) im Vergleich zu NO($N_{ad.}$), während der Ti−O-Abstand im NO($O_{ad.,d}$) 0.11 Å geringer als bei NO($O_{ad.}$) ist, und die unterschiedliche elektrostatische Situation an den Adsorptionsplätzen Ti1 und Ti2. Der Bindungsabstand der beiden Strukturen auf der defektbehafteten Oberfläche ist also nahezu gleich. Im NO($N_{ad.,d+1}$) ist er nur 0.02 Å größer. Die Winkel zwischen dem Molekül und der Oberfläche betragen, wie bei der defektfreien Oberfläche, circa 130°.

Für die Adsorptionsgeometrie bei Bindung über das Stickstoffatom auf der defektfreien



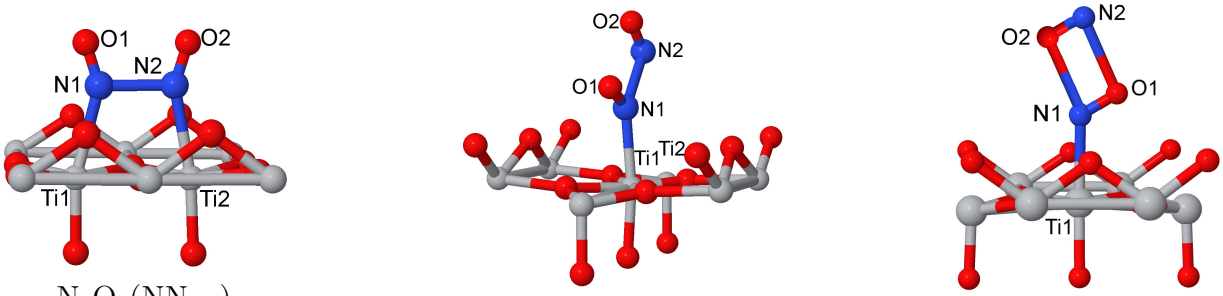
NO($O_{ad.,d}$) NO($N_{ad.,d+1}$)

Abbildung 4.2.2: Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsstrukturen von NO auf der Rutil-(110)-Oberfläche mit Defekt.

Strukturen	E_{ad}	Mode	ν_{DFT}	$\Delta\nu$
$NO(N_{ad.,d+1})$	-48.5	ν_{NO}	1895	$+2$
$NO(O_{ad.,d})$	-32.6	ν_{NO}	1819	$+64$
$N_2O_2(NN_{ad.,d})$	-75.0	$\nu_{s,O\text{-}NN\text{-}O}$	1978	$+1$
		$\nu_{a,O\text{-}NN\text{-}O}$	1742	-21
$N_2O_2(N_{ad.,d})$	-13.1	$\nu_{s,O\text{-}NN\text{-}O}$	1902	-49
		$\nu_{a,O\text{-}NN\text{-}O}$	1825	$+2$
$N_2O_2(O_{ad.,d})$	-53.6	$\nu_{s,O\text{-}NN\text{-}O}$	2216	$-$
		$\nu_{a,O\text{-}NN\text{-}O}$	1468	-
$N_2O_2(N_{ad.,id})$	-62.5	$\nu_{s,O\text{-}NN\text{-}O}$	1906	$-$
		$\nu_{a,O\text{-}NN\text{-}O}$	1771	$-$
$N_2O_2(O_{ad.,id})$	-77.6	$\nu_{s,O\text{-}NN\text{-}O}$	2072	$-$
		$\nu_{a,O\text{-}NN\text{-}O}$	1503	$-$
$N_2O(N_{ad.,d})$	-46.1	$\nu_{N\text{-}N}$	2266	-13
		$\nu_{NN\text{-}O}$	1340	-26
$N_2O(O_{ad.,d})$	-61.4	$\nu_{N\text{-}N}$	2258	$+8$
		$\nu_{NN\text{-}O}$	1223	-4
$NO_2(O_{ad.,d})$	-51.7	$\nu_{N\text{-}O2}$	1660	$+31$
		$\nu_{N\text{-}O1}$	1242	-7
$NO_2(OO_{ad.,d})$	-54.3	$\nu_{a,O\text{-}N\text{-}O}$	1605	-6
		$\nu_{s,O\text{-}N\text{-}O}$	1312	$+2$

Tabelle 4.2.2: Adsorptionsenergien (E_{ad} in kJ/mol) auf SVP-Niveau und charakteristische Vibrationsschwingungen (in cm^{-1}) für die Anlagerung verschiedener N_xO_y-Spezies auf der TiO_2-(110)-Oberfläche mit Defekt. $\Delta\nu$ bezeichnet hierbei die Verschiebung der Frequenz zu einer analogen Struktur auf der defektfreien Oberfläche. Die Adsorptionsenergie der N_2O_2-Spezies sind relativ zu der Energie zweier einzelner Monomere bestimmt worden. In der Gasphase beträgt die experimentelle Dimerisierungsenergie von NO 10.5 kJ/mol. [95]

Oberfläche, NO($N_{ad.}$), ist die N−O-Streckschwingung mit 1893 cm^{-1} der Schwingung in der Gasphase (1867 cm^{-1} [86]) sehr ähnlich. Beim NO($O_{ad.}$) hingegen tritt jedoch eine starke Rotverschiebung um über 100 cm^{-1} auf, so dass sie nur noch 1755 cm^{-1} beträgt (vgl. Tab. 4.2.1). Diese Frequenzverschiebungen wirken im ersten Moment sonderbar, da der Shift von NO($N_{ad.}$), der Struktur mit der stärkeren Bindungsenergie, kleiner ist als der von NO($O_{ad.}$). Der Grund für dieses Phänomen ist der gemischte π^*-d_z und 5σ-d_z Charakter der Bindung zwischen dem NO und dem Ti5f. Eine Koordination über das halb besetzen π^*-Orbital bewirkt eine Blauverschiebung von ν_{NO}, während die Koordination über das 5σ-Orbitals seitens des Ti5f eine Rotverschiebung bewirkt. Die daraus resultierende Verschiebung von $\nu_{N\text{-}O}$ hängt von dem Wechselspiel dieser beiden Beiträge ab. Im NO-Molekül ist das π^*-Orbital in Richtung des Stickstoffatoms polarisiert, so dass der π^*-d_z-Beitrag in NO($N_{ad.}$) größer als in NO($O_{ad.}$) ist. Es kommt zu einer signifikanten Rotverschiebung von $\nu_{N\text{-}O}$ im Fall von NO($O_{ad.}$), die im Fall von NO($N_{ad.}$) durch die Blauverschiebung auf Grund des stärkeren π^*-d_z-Beitrages kompensiert wird.
Im Fall von NO($N_{ad.,d+1}$) ist die N−O-Streckschwingung mit 1895 cm^{-1} im Vergleich zu NO($N_{ad.}$) nur zwei Wellenzahlen verschoben. Damit sind die beiden Strukturen im Experiment nicht zu unterscheiden (vgl. Tab. 4.2.2). Bei NO($O_{ad.,d}$) kommt es zu einer starken Blauverschiebung von 64 cm^{-1} im Vergleich zur defektfreien Oberfläche, da die Defektstelle direkte Auswirkungen auf den Adsorptionsplatz hat. Das teilweise besetzte d_{xz}-Orbital am Ti1 wecheslwirkt mit dem d_z-Orbital, so dass kein optimaler Überlapp mit den Orbitalen des Moleküls mehr möglich ist. Es ist folglich keine 5σ-d_z-Wechselwirkung mehr möglich, welche die Frequenz zu niedrigen Wellenzahlen verschiebt. Dadurch ist keine Anlagerung über das Stickstoffatom an Position Ti1 auf einem Cluster mit Defekt möglich. Die Bindung über das Stickstoffatom ist stark von der Wechselwirkung mit dem d_z-Orbital abhängig. Da diese im Vergleich zur defektfreien Oberfläche gestört ist, kann keine Anlagerung an Ti1 über das Stickstoffatom stattfinden.
In 2010 fanden Xu *et al.* [47] für die N−O-Streckschwingung eine Bande bei 1875 cm^{-1} für das NO-Monomer. Diese ist den mit DFT bestimmten Frequenzen von NO($N_{ad.}$) und NO($N_{ad.,d}$) sehr ähnlich. Gleiches gilt für die von H. Noei [93] gemessene Bande an TiO_2-Pulverproben, da diese Frequenz mit 1873 cm^{-1} kaum von der an der Einkristalloberfläche bestimmten Frequenz abweicht.
Die mit DFT berechnete Frequenz für NO($O_{ad.}$) von 1755 cm^{-1} stimmt gut mit der experimentellen Frequenz an Pulverproben von 1745 cm^{-1} [93] überein, so dass angenommen werden kann, dass beide Strukturen an Pulverkatalysatoren gebildet werden. Für die N−O-Streckschwingung von NO($O_{ad.,d}$) konnte kein Äquivalent im experimentellen Spektrum gefunden werden.



$N_2O_2(NN_{ad.})$ $N_2O_2(N_{ad.})$ $N_2O_2(rec.)$

Abbildung 4.2.3: Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsgeometrien von $(NO)_2$ auf der defektfreien Rutil (110) Oberfläche.

Schon im Jahr 2000 untersuchten Sorescu *et al.* [46] mit periodischen DFT-Rechnungen verschiedene Adsorptionsgeometrien für NO auf der defektfreien Rutil-(110)-Oberfläche und fanden ebenfalls die Adsorption über das Stickstoffatom als stabilste Anlagerungsstruktur. Bei 50% Bedeckung bestimmten sie zudem eine weitere Minimumsstruktur für die Anlagerung über das Stickstoffatom, bei der das NO−Molekül ähnlich zu Abbildung 4.2.1 senkrecht zur $(\bar{1}10)$ Ebene liegt. Die Adsorptionsenergie dieser Struktur ist nur ca. 0.1 kJ/mol geringer für als die in Abbildung 4.2.1 gezeigte Struktur. Der Grund dafür, dass im Rahmen dieser Arbeit nur eine über das Stickstoffatom gebundene Anlagerungsstruktur für die defektfreie Oberfläche bestimmt werden konnte, liegt vermutlich an dem aktuellen Untersuchungsschwerpunkt, der eine Studie im Limit einer niedrigen Bedeckung vorsieht. Etwa ein Jahr nach den Untersuchungen von Sorescu *et al.* bestimmten Rodriguez *et al.* [48] in einer Testrechnung für einen Modellaufbau zum Verhalten von NO_2 auf TiO_2-(110) ebenfalls die Adsorptionsenergie von NO auf der defektfreien Oberfläche. Mit −48.3 kJ/mol für die Bindungsenergie ist die Bindungsenergie aus Referenz 48 um 40% höher als in dieser Arbeit und weicht ca. 13 kJ/mol von dem experimentellen Wert aus Referenz 46 ab.

N_2O_2

Zusätzlich zur Adsorption von NO als Monomer wurde auch die Bildung von $(NO)_2$-Dimeren auf der Oberfläche untersucht. Dabei war es möglich drei stabile Adsorptionsgeometrien auf der defektfreien Oberfläche zu lokalisieren. Zwei dieser Strukturen wurden zuvor in einer Masterarbeit [69] mit PBE/DFT bestimmt ($N_2O_2(NN_{ad.})$ und $N_2O_2(N_{ad.})$). Von den in Abbildung 4.2.3 gezeigten Strukturen sind zwei, $N_2O_2(NN_{ad.})$ und $N_2O_2(N_{ad.})$, *cis*-artig. Die dritte Struktur, N_2O_2(rec.), ist eher *trans*-artig. Sie besitzt sowohl zwei kurze (1.11 und 1.16 Å) als auch zwei lange (2.24 und 2.42 Å) N−O-Bindungen. N_2O_2 ($NN_{ad.}$) bezeichnet eine bidentate Struktur, die an zwei Ti5f-Zentren bindet (d_{N-Ti} = 2.41 Å) und aus zwei schwach

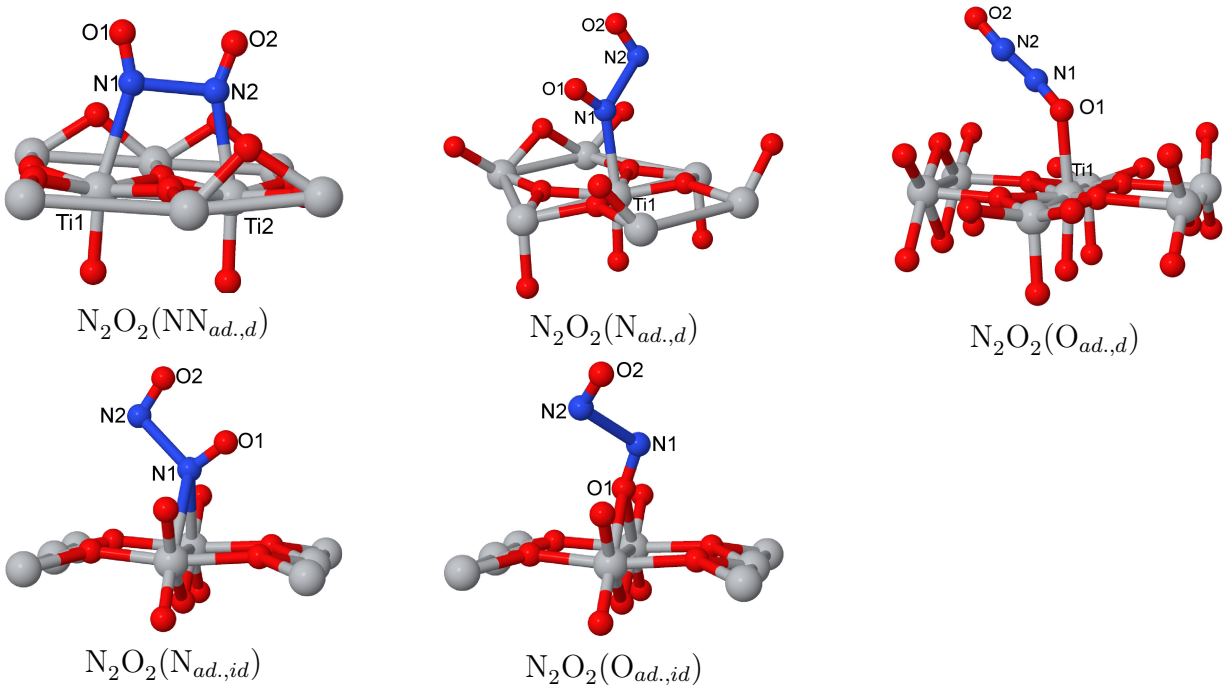


Abbildung 4.2.4: Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsgeometrien von $(NO)_2$ auf der Rutil-(110)-Oberfläche mit Defekt.

mit einander wechselwirkenden und nebeneinander liegenden NO-Monomeren besteht. Beide O−N−N-Winkel im $N_2O_2(NN_{ad.})$ betragen 107°. Im Gegensatz zu diesem Molekül sind die N−Ti-Bindungsabstände der monodentat gebundenen Strukturen, N_2O_2(rec.) und $N_2O_2(N_{ad.})$, ca. 0.1 Å kürzer. Sie betragen circa 2.3 Å. $N_2O_2(N_{ad.})$ entspricht einer monodentaten Anlagerung eines $(NO)_2$-Dimers.

Zusätzlich zu den Analoga der Strukturen $N_2O_2(NN_{ad.,d})$ und $N_2O_2(N_{ad.,d})$ der defektfreien Oberfläche wurden drei zusätzliche Adsorptionsgeometrien auf dem $Ti_{47}O_{93}$-Cluster gefunden. Alle fünf Strukturen sind in Abbildung 4.2.4 zu sehen. Allgemein lässt sich die Auswahl an Anlagerungsgeometrien für N_2O_2-Adsorbate in der Nähe des Defektes in zwei Gruppen unterteilen, und zwar in Adsorption an und in der Defektstelle.

Als Anlagerungsgeometrien an einer Defektstelle wurden $N_2O_2(NN_{ad.,d})$, $N_2O_2(N_{ad.,d})$ und $N_2O_2(O_{ad.,d})$ bestimmt. Die Ti−N-Bindungsabstände für $N_2O_2(NN_{ad.,d})$ betragen 2.42 und 2.51 Å für die Bindungen von N2 und N1 zu dem jeweiligen Ti5f. Im Vergleich zur Anlagerungsstruktur am defektfreien Cluster ist nur die Bindung zum N1, am Defekt, stärker (um 0.1 Å) geweitet. Der Unterschied in der N2−Ti5f-Bindung ist hingegen mit nur 0.01 Å vernachlässigbar klein. Die O−N−N-Winkel betragen beide ca. 106° und weichen von dem Winkeln im $N_2O_2(NN_{ad.})$ nur 1° ab.

Die $N_2O_2(N_{ad.,d})$-Anlagerungsgeometrie am Defekt ist die einzige auf dem $Ti_{47}O_{93}$-Cluster

gefundene Struktur, die einen Singulett-Grundzustand besitzt. Der Ti−N-Bindungsabstand ist mit 2.36 Å nur ca. 0.07 Å größer als an der defektfreien Oberfläche. Jedoch ist die Anlagerungsstruktur nicht mehr parallel zur Achse der Ti5f-Atome ausgerichtet, sondern um ca. 7° in Richtung der defektfreien Reihe an verbrückenden Sauerstoffatome gedreht.
Bei einer Anlagerung über das Sauerstoffatom wird ebenfalls an die Position Ti1 gebunden, so dass der Bindungsabstand zwischen $N_2O_2(O_{ad.,d})$ und dem Ti1 der Oberfläche 2.25 Å beträgt (s. Abb. 4.2.4). Die intramolekularen O−N−N-Winkel dieser *trans*-artigen Struktur betragen 146° (O1−N−N) bzw. 160° (O2−N−N). Im Vergleich zu den anderen Strukturen, die intra-molekulare N−O-Bindungsabstände von 1.15 ±0.01 Å besitzen, sind die N−O-Abstände mit 1.17 Å (N2−O2) und 1.25 Å(N1−O1) in $N_2O_2(O_{ad.,d})$ etwas aufgeweitet. Die Entfernung des N2-Atoms zu dem nächst benachbarten Obr beträgt 2.95 Å. Zudem liegt das Molekül nicht in einer Ebene, sondern ist um ca. 7° verdrillt. Der Ti1−O1−N1-Winkel beträgt 127°. Das verbrückende Sauerstoffatom unter dem Defekt ist um 0.55 Å angehoben, während das Titanatom eine weitere Lage tiefer in der Oberfläche um 0.31 Å abgesenkt wurde. Demnach vergrößert sich der Abstand zwischen diesen zwei Atomen auf ca. 2.7 Å.
Für eine Anlagerung im Defekt wurden zwei stabile N_2O_2-Spezies gefunden: $N_2O_2(N_{ad.,id})$ und $N_2O_2(O_{ad.,id})$ (s. Abb. 4.2.4). $N_2O_2(N_{ad.,id})$ ist eine *cis*-N_2O_2-Struktur, in der das anlagernde Stickstoffatom ca. 0.82 Å höher als die entsprechenden Sauerstoffatome liegt. Jedoch ist diese Struktur nicht senkrecht zu Reihe der verbrückenden Sauerstoffatome ausgerichtet, sondern ist um 7° verkippt.
$N_2O_2(O_{ad.,id})$ ist wiederum eine *trans*-artige Struktur. Im Vergleich zu den anderen verbrückenden Sauerstoffatomen liegt O1 um ca. 0.39 Å höher und die N−O-Abstände sind mit 0.11 Å und 0.12 Å relativ kurz im Vergleich zu anderen N_2O_2-Strukturen, während der N−N-Abstand auf 2.18 Å geweitet ist. Das Molekül ist um ca. 44° zur Reihe der verbrückenden Sauerstoffatome gewinkelt.

Die Adsorptionsenergien betragen auf TZVPP-Niveau −62.7 kJ/mol für $N_2O_2(NN_{ad.})$ und −59.3 kJ/mol für N_2O_2(rec.). Der Unterschied zwischen den beiden Strukturen ist daher mit weniger als 4 kJ/mol nur gering. Mit einer Bindungsenergie von −77.7 kJ/mol ist die $N_2O_2(N_{ad.})$-Anlagerungsgeometrie im Limit einer niedrigen Bedeckung die mit Abstand stabilste Struktur auf der defektfreien Oberfläche (vgl. Tab. 4.2.1).
Auf der Oberfläche mit Defekt sind die Bindungsenergien der verschiedenen Anlagerungsstrukturen mehr als 35 kJ/mol ungünstiger als auf der defektfreien Oberfläche bei Verwendung des SVP-Basissatzes (s. Tab. 4.2.2). Das Analogon $N_2O_2(N_{ad.,d})$ zu der auf der defektfreien Oberfläche günstigsten Anlagerungsstruktur, $N_2O_2(N_{ad.})$, ist auf der Oberfläche mit Defekt die mit Abstand ungünstigste Struktur. Das liegt vermutlich an der Anlage-

rungsposition (Ti1). Wie sich bereits bei der Anlagerung von NO auf der Oberfläche mit Defekt zeigte, kommt es auf Grund der veränderten elektrostatischen Umgebung zu anderen Bindungsmechanismen. Für NO konnte wegen der teilweisen Besetzung des d_{xy}-Orbitals an Position Ti1 keine Anlagerungsgeometrie an eben diesem Ti5f bestimmt werden. Eine Adsorption war erst an Ti2 möglich.

Die Anlagerung über das Sauerstoffatom in der Defektstelle, $N_2O_2(O_{ad.,id})$, ist mit einer Bindungsenergie von -77.6 kJ/mol am günstigsten. Für eine zweite Anlagerung an Position Ti1, $N_2O_2(O_{ad.,d})$, ergibt sich eine um 24 kJ/mol ungünstigere Struktur, während $N_2O_2(NN_{ad.,d})$ und $N_2O_2(N_{ad.,id})$ nur 2.6 bzw. 15.1 kJ/mol ungünstiger sind (s. Tab. 4.2.2). Die drei Strukturen auf der defektfreien Oberfläche wurden auch von Sorescu *et al.* [46] bestimmt, jedoch mit einer anderen energetischen Reihenfolge. In ihrer DFT/GGA-Studie besitzen diese drei Strukturen ebenfalls einen Singulett-Grundzustand. Bei diesen Untersuchungen von Sorescu *et al.* mit periodischen Randbedingungen ist $N_2O_2(NN_{ad.})$ mit einer Bindungsenergie von -57.3 kJ/mol die energetisch stabilste Struktur, gefolgt von N_2O_2(rec.) mit einer Bindungsenergie von -48.4 kJ/mol. Des Weiteren wurde für die mit B3LYP/DFT in dieser Arbeit am energetisch günstigsten befundene Struktur $N_2O_2(N_{ad.,d})$ in Referenz 46 nur eine Bindungsenergie von -44.2 kJ/mol berechnet. Diese Bindungsenergie ist somit fast 26 kJ/mol niedrigerer als die aktuelle Bindungsenergie mit B3LYP/DFT. Die Ursache für diesen Unterschied ist nicht eindeutig auszumachen. Sie kann entweder durch die Verwendung von verschiedenen Dichtefunktionalen und der unterschiedlichen Beschreibung der Oberfläche (periodische Randbedingungen und PEECM) liegen oder durch die unterschiedlichen Bedeckungsgrade entstehen. Während die hier vorliegenden DFT-Bindungsenergien im Limit einer niedrigen Bedeckung bestimmt wurden, stammen die Daten von Sorescu *et al.* aus Untersuchungen mit 100% Bedeckungsgrad, wodurch repulsive laterale Wechselwirkungen die Bindungsenergie verändern. Die geometrischen Unterschiede zwischen den Strukturen beider Studien sind jedoch gering und betragen nur einige Picometer. Die einzige Ausnahme ist der Unterschied in der N−N-Bindungslänge. Während die vorliegenden Rechnungen einen Wert von 2.41 Å vorhersagen, bestimmten Sorescu *et al.* einen um 5 pm kürzeren Bindungsabstand.

In den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen mit DFT/B3LYP auf SVP-Niveau ergaben sich, wie in Tabelle 4.2.1 gezeigt, für $N_2O_2(N_{ad.})$ die skalierten Frequenzen von 1951 cm^{-1} für die symmetrische sowie 1828 cm^{-1} für die antisymmetrische O−NN−O-Streckschwingungen des adsorbierten Moleküls. Im Fall von $N_2O_2(N_{ad.,d})$ betragen die Frequenzen für diese Schwingungen 1978 und 1742 cm^{-1}. Damit sind sie im Vergleich zur defektfreien Oberfläche stärker aufgespalten (s. Tab. 4.2.2). Während die symmetrische Streckschwingung zu höheren Wellenzahlen verschoben ist, ist die antisymmetrische zu

niedrigen Wellenzahlen verschoben. Der Grund dafür ist, wie bei der Bindungsenergie dieser Struktur, die unterschiedliche elektrostatische Situation. Den berechneten Frequenzen des Moleküls an der defektfreien Oberfläche konnten experimentelle Banden von 1922 und 1852 cm^{-1} zugeordnet werden. [93] Damit sind beide Frequenzen im Vergleich zu den berechneten jeweils ca. 30 Wellenzahlen verschoben (s. Tab. 4.2.1). $N_2O_2(N_{ad.,d})$ wird vermutlich wegen der geringen Bindungsenergie nicht bevorzugt gebildet und ist daher im Experiment nicht sichtbar.

Im Fall des bidentaten $N_2O_2(NN_{ad.})$ wurden auf der defektfreien Oberfläche O−NN−O-Streckschwingungen von 1877 und 1763 cm^{-1} gefunden. Trotz der recht ähnlichen Struktur auf defektfreier Oberfläche und dem System mit Defekt kommt es zu einer teils starken Veränderung der Schwingungsfrequenzen bei $N_2O_2(NN_{ad.,d})$. Während auf der defektfreien Oberfläche entkoppelte N−O-Streckschwingungen gefunden wurden, sind an der Ti1/Ti2-Position auf der Oberfläche mit Defekt gekoppelt. Hier liegt die Frequenz der symmetrischen O−NN−O-Streckschwingung bei 1978 cm^{-1} und die der antisymmetrischen Streckschwingung bei 1742 cm^{-1}. Folglich ist $N_2O_2(NN_{ad.,d})$ ein adsorbiertes $(NO)_2$-Dimer, während $N_2O_2(NN_{ad.})$ vielmehr eine Struktur aus zwei miteinander wechselwirkenden Monomeren ist. Den Frequenzen von $N_2O_2(NN_{ad.})$ konnten die experimentellen Frequenzen von 1903 und 1763 cm^{-1} zugeordnet werden. Es war jedoch nicht möglich den berechneten Frequenzen der Oberfläche experimentelle Analoga zu zuordnen. Der Grund hierfür ist in diesem Fall vermutlich die geringe Bindungsenergie von $N_2O_2(NN_{ad.,d})$ im Vergleich zu $N_2O_2(NN_{ad.})$. Gleiches gilt für die berechneten Streckschwingungen der rechteckigen N_2O_2(rec.)-Spezies (s. Tab.4.2.1). Diese Struktur wird demnach vermutlich nicht während der Reaktion von NO auf TiO_2 gebildet.

Für die Adsorption über das Sauerstoffatom an Position Ti1 betragen die Schwingungsfrequenzen 2216 und 1468 cm^{-1} für die symmetrische und antisymmetrische O−NN−O-Streckschwingung. Auch ihnen konnten keine experimentellen Banden, die während der Reaktion von NO auf TiO_2 auftreten, zugeordnet werden. Gleiches gilt für die oben genannten Streckschwingungen des $N_2O_2(O_{ad.,id})$. Im Vergleich zu den Frequenzen von $N_2O_2(O_{ad.,d})$ sind die Frequenzen von $N_2O_2(O_{ad.})$ jedoch stark verschoben. Sie betragen 2072 bzw. 1503 cm^{-1}. Bei einer Anlagerung über das Stickstoffatom in der Defektstelle kommt es erneut zu einer starken Verschiebung der nur noch wenig gekoppelten symmetrischen und antisymmetrischen O−NN−O-Streckschwingungen. Mit 2072 und 1503 cm^{-1} liegen sie in einem komplett anderen Frequenzbereich als die berechneten Frequenzen der anderen Anlagerungsspezies.

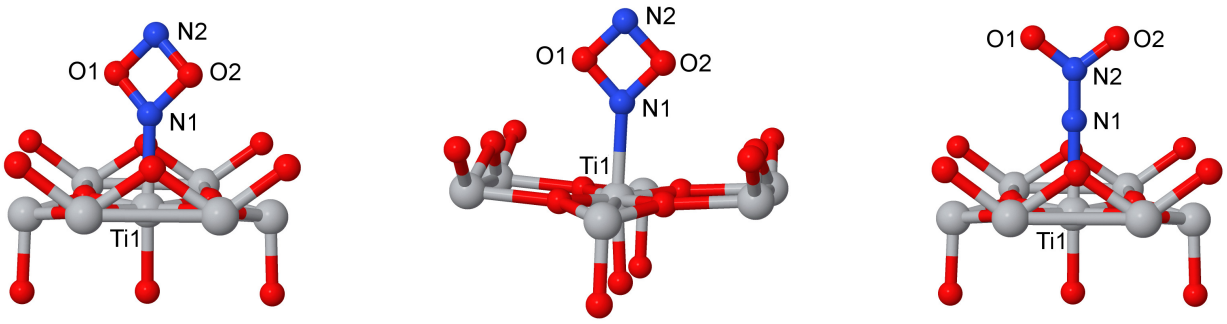


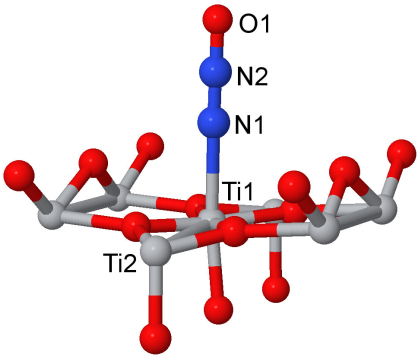
Abbildung 4.2.5: Mit DFT/B3LYP bestimmte Übergangzustände auf der Rutil-(110)-Oberfläche.

Übergangzustände

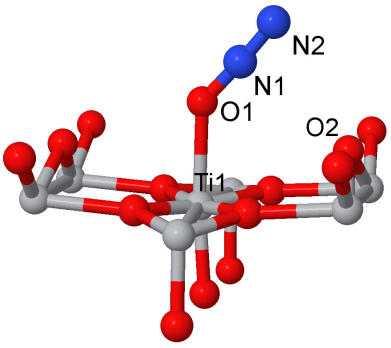
Es war möglich, drei weitere Strukturen mit N_2O_2-Zusammensetzung auf der defektfreien Oberfläche zu lokalisieren. Die Schwingungsanalyse ergab jedoch, dass diese Strukturen imaginäre Frequenzen besitzen und somit Übergangszustände sind. Diese Übergangszustände sind in Abbildung 4.2.5 zu sehen. Während TS1 und TS2 einen Singulett-Grundzustand haben, hat TS3 einen Triplett-Grundzustand. In den quadratischen Strukturen TS1 und TS2 betragen die N−O-Abstände alle 1.34 ± 0.1 Å, so dass die Winkel in den Vierecken ca. 90° betragen. TS1 ist im Vergleich zu TS2 um ca. 70° um die N−Ti-Achse gedreht, sowie um 8° in Richtung der verbrückenden Sauerstoffatome verkippt. TS3 ist aus zwei miteinander verbundenen Stickstoffatomen sowie zwei Sauerstoffatomen aufgebaut, die mit gleichem Abstand an dasselbe Stickstoffatom binden. Die N−Ti-Abstände sind im Vergleich zu den in Abbildung 4.2.3 gezeigten Strukturen bei allen drei Übergangszuständen eher klein. TS1 und TS3 binden mit 2.26 Å und TS2 mit 2.32 Å an das jeweilige Ti5f. Alle drei Übergangszustände zerfallen zu N_2O_2 (rec.), wenn sie aus dem stationären Punkt ausgelenkt werden.

N_2O

Für das reduzierte Stickoxid, N_2O, wurden in den vorliegenden DFT-Untersuchungen je zwei stabile Strukturen auf der defektfreien (s. Abb. 4.2.6) sowie auf der defektbehafteten Oberfläche (s. Abb. 4.2.7) gefunden. Es wurden zwei Strukturen lokalisiert, die über das Stickstoffatom an ein Ti5f binden, $N_2O(N_{ad.})$ und $N_2O(N_{ad.,d})$, und zwei Strukturen, die mit dem Sauerstoffterminus an ein Ti5f binden, $N_2O(O_{ad.})$ und $N_2O(O_{ad.,id})$. $N_2O(N_{ad.})$ wurde dabei aus der mit PBE/DFT bestimmten Struktur aus einer Masterarbeit [69] optimiert. Während $N_2O(N_{ad.})$ sich nahezu linear mit einem N−N−O-Winkel von 179° und einem

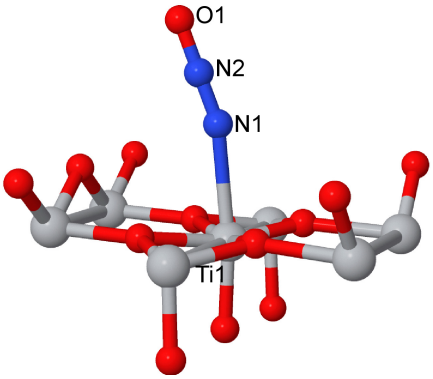


$N_2O(N_{ad.})$

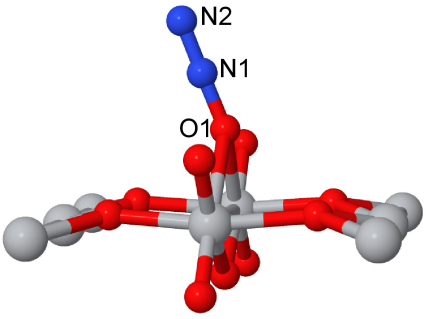


$N_2O(O_{ad.})$

Abbildung 4.2.6: Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsgeometrien von N_2O auf der Rutil-(110)-Oberfläche.



$N_2O(N_{ad.,d})$

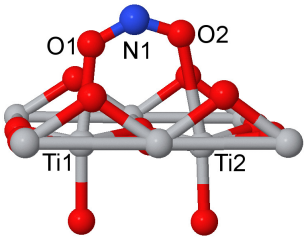


$N_2O(O_{ad.,d})$

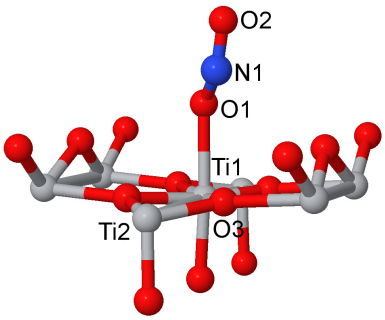
Abbildung 4.2.7: Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsgeometrien von N_2O auf der Rutil-(110)-Oberfläche mit Defekt.

N−Ti-Bindungsabstand von 2.27 Å an die Oberfläche anlagert, ist $N_2O(O_{ad.})$ stärker gewinkelt (ca. 40°) und liegt senkrecht zur Reihe der Ti5f Adsorptionszentren. In dieser Struktur beträgt der Ti−O-Abstand, wie der Ti−N-Abstand der N-bindenden Struktur, 2.27 Å.
Der Ti1−N-Abstand ist für $N_2O(N_{ad.,d})$ mit 2.45 Å etwa 0.2 Å länger als bei der defektfreien Anlagerungsgeometrie und das Molekül ist mit einem Ti−N−N-Winkel von 163° in Richtung der von der Defektstelle abgewandten Seite verkippt und steht nicht mehr nahezu senkrecht auf der Oberfläche. Der Abstand zum nächstliegenden verbrückenden Sauerstoffatom beträgt 3.42 Å.
Die Anlagerung über das Sauerstoffatom bei Struktur $N_2O(O_{ad.,id})$ erfolgt leicht gewinkelt zur Oberfläche in der Defektstelle. Der Winkel zwischen dem Sauersstoffatom direkt unterhalb von O1, dem anlagernden Sauerstoffatom (O1) und N1 beträgt ca. 22°. Dabei ist das Sauerstoffatom O1 im Vergleich zu den regulären verbrückenden Sauerstoffatomen um 0.44 Å angehoben, so dass der Abstand zwischen O1 und TiA/TiB auf 2.42 Å vergrößert ist.
Die Adsorptionsenergien (s. Tab. 4.2.1) betragen −32.8 kJ/mol und −29.8 kJ/mol für $N_2O(N_{ad.})$ und $N_2O(O_{ad.})$ auf TZVPP-Niveau, so dass sich die beiden Strukturen energetisch sehr ähnlich sind. Auf der Oberfläche mit Defekt betragen die Adsorptionsenergien −46.1 kJ/mol für die Anlagerung von $N_2O(N_{ad.,d})$ und −61.4 kJ/mol für die Anlagerung über das Sauerstoffatom, $N_2O(O_{ad.,id})$. Damit sind sie 26.8 und 6.7 kJ/mol ungünstiger als auf der defektfreien Oberfläche bei Verwendung des SVP-Basissatzes (vgl. Tab. 4.2.2). Der Grund für die geringere Bindungsenergie von $N_2O(N_{ad.,d})$ ist die elektrostatische Situation auf der Oberfläche mit Defekt.
Die N−N- und (NN)−O-Schwingungsfrequenzen für $N_2O(N_{ad.})$ betragen in den DFT-Rechnungen 2289 cm^{-1} und 1366 cm^{-1} und sind im Vergleich zur Gasphase (2224 cm^{-1} und 1285 cm^{-1}) zu höheren Wellenzahlen verschoben. Im Vergleich zu den Schwingungsmoden auf der defektfreien Oberfläche sind die Frequenzen für die NN−O- und N−N-Streckschwingung von $N_2O(N_{ad.,d})$ um ca. 25 cm^{-1} verschoben (s. Tab. 4.2.2) und betragen 2266 bzw. 1340 cm^{-1}. Hierbei ist zu beachten, dass die Intensität der (NN)−O-Schwingungen für beide Strukturen weniger als 3% der Intensität der entsprechenden N−N-Streckschwingung beträgt.
Im Fall des $N_2O(O_{ad.})$ beträgt die DFT-Vorhersage für die beiden höchsten Schwingungsmoden 2250 cm^{-1} und 1227 cm^{-1}, so dass die Werte ähnlich denen des experimentellen UHV-FTIR-Spektrums von H. Noei (2240 und 1254 cm^{-1}) [93] sind (vgl. Tab. 4.2.1). Die (NN)−O- und N−N-Streckschwingungen an der Oberfläche mit Defekt betragen 2258 bzw. 1223 cm^{-1} und sind damit den berechneten Frequenzen an der defektfreien Oberfläche sehr ähnlich. Im Experiment sind sie daher kaum zu unterscheiden. In ihren Experimenten be-

stimmten Xu *et al.* [47] mit UHV-FTIR-Spektroskopie auf TiO_2-(110)-Einkristalloberflächen ebenfalls die Frequenz der N−N-Schwingungsmode. Deren Wert von 2243 cm^{-1} stimmt gut mit dem berechneten Wert für $N_2O(O_{ad.})$ und $N_2O(O_{ad.,d})$ überein.
Den N−N-Streckschwingungen von $N_2O(O_{ad.})$ und $N_2O(O_{ad.,d})$ konnte in der Studie von H. Noei [93] eine Schwingung bei 2258 cm^{-1} zugeordnet werden. Die Frequenz für die (NN)−O-Schwingung konnte vermutlich aufgrund der niedrigen Intensität in der experimentellen Studie von H. Noei [93] nicht aufgelöst werden.
Rusu *et al.* [49,50] bestimmten in ihrer Studie zum Adsorptionsverhalten von N_2O auf TiO_2 je zwei über den N- und über den O-Terminus gebundene Spezies. Sie ordneten den Adsorbaten unterschiedliche Adsorptionsplätze zu. Die Banden der Hauptfrequenzpaare liegen bei 2262 und 1313 cm^{-1} sowie 2237 und 1251 cm^{-1}, während die der Nebenfrequenzpaare bei 2297 und 1324 cm^{-1} sowie 2245 und 1234 cm^{-1} zu finden sind. Hierbei stimmen die Hauptfrequenzpaare gut mit den Werten von H. Noei aus Tabelle 4.2.1 bzw. Ref. 93 überein. Zudem stellten Noei und Wang fest, dass sich bei zunehmender Bedeckung die Schwingungsfrequenzen von N_2O-Adsorbaten auf TiO_2 verschieben. [98] Ein ähnlicher Effekt könnte auch in Referenz 50 aufgetreten sein, so dass obige Zuordnung nur unter Vorbehalt möglich ist. Auf jeden Fall kann die von Rusu *et al.* getätigte Vermutung nicht durch die beiden in dieser Arbeit auf der Oberfläche mit Defekt bestimmten Anlagerungsstrukturen bestätigt werden.
Sorescu *et al.* [46] fanden in ihren DFT/GGA-Untersuchungen bei einem Bedeckungsgrad von 50% dieselbe energetische Reihenfolge für N_2O ($N_{ad.}$) und $N_2O(O_{ad.})$ wie in den vorliegenden DFT/B3LYP-Rechnungen. In ihren Rechnungen bestimmten Sorescu *et al.* einen größeren energetischen Unterschied (15 kJ/mol) zwischen den beiden Strukturen. Während die Adsorptionsenergien für $N_2O(N_{ad.})$ in beiden Studien nahezu gleich sind, beträgt die Adsorptionsenergie für $N_2O(O_{ad.})$ in der GGA-Studie nur −17.5 kJ/mol und ist somit 12 kJ/mol geringer als in der aktuellen Arbeit. Dieser energetische Unterschied liegt vermutlich an der anderen Adsorptionsgeometrie dieser Spezies. Während die mit B3LYP bestimmte $N_2O(O_{ad.})$-Struktur für das Limit von 0% Bedeckung leicht gekippt ist, steht die von Sorescu *et al.* bestimmte Struktur senkrecht zur $(\bar{1}10)$ Ebene. Zudem zeigten Sorescu *et al.* in ihrer Studie, dass die Bindungsenergie der über das Stickstoffatom gebundenen Struktur stark vom Bedeckungsgrad abhängig ist. Mit ansteigendem Bedeckungsgrad sinkt die Adsorptionsenergie, so dass im Vergleich zur halben Bedeckung im Fall einer vollständigen Bedeckung die Bindungsenergie um fast 50% reduziert wird und nur noch −15.8 kJ/mol beträgt. Durch den unterschiedlichen Bedeckungsgrad bedingt, sind die Bindungsabstände der Adsorbate aus den Anlagerungsgeometrien $N_2O(N_{ad.})$ und $N_2O(O_{ad.})$ zum fünffach koordinierten Titanatom in der Studie von Sorescu *et al.* 10 bzw. 60 pm größer

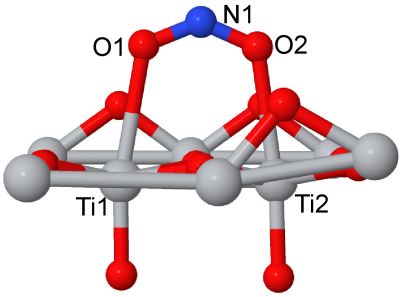


$NO_2(OO_{ad.})$

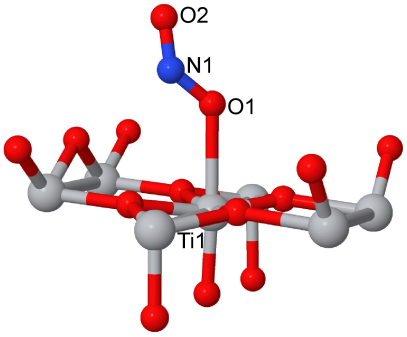


$NO_2(O_{ad.})$

Abbildung 4.2.8: Mit DFT/B3LYP bestimmte Anlagerungsgeometrien für NO_2 auf der Rutil-(110)-Oberfläche.



$NO_2(OO_{ad.,d})$



$NO_2(O_{ad.,d})$

Abbildung 4.2.9: Mit DFT/B3LYP bestimmte Adsorptionsgeometrien von $(NO)_2$ auf der Rutil-(110)-Oberfläche mit Defekt.

als in der aktuellen mit DFT/B3LYP.

NO_2

Im Fall der oxidierten NO-Spezies, NO_2, war es möglich zwei Absorptionsstrukturen auf der defektfreien Oberfläche zu lokalisieren, deren Bindungsenergien sich auf TZVPP-Niveau nur um 7 kJ/mol unterscheiden (s. Tab. 4.2.1): Eine monodentate Struktur, $NO_2(O_{ad.})$, und eine bidentate Struktur, $NO_2(OO_{ad.})$. Die monodentate Struktur bindet mit einem Bindungsabstand von 2.27 Å über das Sauerstoffatom an Ti5f und in der Bidentate betragen die Ti−O-Abstände 2.39 Å und 2.76 Å.

Nur diese Strukturen wurden auch auf dem $Ti_{47}O_{93}$-Cluster untersucht. Die gefundenen Strukturen $NO_2(OO_{ad.,d})$ und $NO_2(O_{ad.,d})$ aus Abbildung 4.2.9 sind den Strukturen auf der defektfreien Oberfläche sehr ähnlich. Die Ti−O-Bindungsabstände betragen in $NO_2(OO_{ad.,d})$

2.60 Å (N2) und 2.64 Å (N1). Im Vergleich zur defektfreien Oberfläche sind sich die Bindungsabstände des Moleküls zur Oberfläche damit trotz unterschiedlicher elektrostatischer Umgebung der Bindungsstellen am $Ti_{47}O_{93}$-Cluster um einiges ähnlicher. Die monodentate Struktur $NO_2(O_{ad.,d})$ bindet mit einen O−Ti-Abstand von 2.40 Å an die Oberfläche. Damit ist dieser Abstand um 0.13 Å größer als auf der defektfreien Oberfläche. $NO_2(O_{ad.,d})$ liegt zudem parallel zur Verbindungsachse zwischen dem Adsorptionsplatz Ti5f und einem Sauerstoffatom in der gleichen Ebene.

Im Gegensatz zu den vorliegenden Ergebnissen auf der defektfreien Oberfläche, die nur Anlagerungsgeometrien über das Sauerstoffatom zeigen, bestimmten Sorescu *et al.* [46] eine Struktur, die über das Stickstoffatom gebunden ist. Es war jedoch nicht möglich diese Struktur mit dem aktuellen Modellansatz eines eingebetteten Clusters als Gleichgewichtsgeometrie zu reproduzieren, da jeder Vorschlag zu $NO_2(O_{ad.})$ konvergierte. In ihren Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von NO_2 auf Rutil-(110) fanden Rodriguez *et al.* [48] ebenfalls zwei über die Sauerstoffatome gebundene NO_2-Spezies. Deren geometrischer Aufbau ist der Geometrie der in dieser Arbeit beschriebenen Strukturen ($NO_2(OO_{ad.})$ und $NO_2(O_{ad.})$ aus Abb. 4.2.8) ähnlich, obwohl die mit DFT/GGA und periodischen Randbedingungen erhaltenen Adsorptionsenergien etwa doppelt so hoch wie die B3LYP-Ergebnisse aus Tabelle 4.2.1 sind. Die energetische Reihenfolge ist in beiden Studien jedoch gleich.

Auf der Oberfläche mit Defekt ergeben sich mit dem SVP-Basissatz Adsorptionsenergien von −54.3 kJ/mol ($NO_2(OO_{ad.,d})$) und −51.7 kJ/mol ($NO_2(O_{ad.,d})$). Damit sind sie jeweils ca. 20 kJ/mol ungünstiger als auf der defektfreien Oberfläche unter Verwendung desselben Basissatzes (vgl. Tab. 4.2.2). Zudem ist die energetische Reihenfolge auf der Oberfläche mit Defekt umgekehrt zu der auf der defektfreien. Das liegt vermutlich an der Anlagerungsposition von $N_2O(N_{ad.,d})$. Wie schon die Untersuchungen am NO gezeigt haben, ist eine Anlagerung über das Stickstoffatom an Position Ti2 auf Grund der höheren Ladung und der Veränderung Orbitalwechselwirkungen günstiger.

Die N−O-Schwingungsfrequenzen von $NO_2(O_{ad.})$ sind nahezu entkoppelt und betragen 1629 cm^{-1} für die N−O1- bzw. 1249 cm^{-1} für die N−O2-Streckschwingung, wobei die Bande bei 1629 cm^{-1} nahe am Gasphasenwert liegt, während die andere um 40 cm^{-1} rot verschoben ist. Die Frequenzen der monodentaten Struktur an der Oberfläche mit Defekt liegen für die symmetrische und antisymmetrische O−N−O-Streckschwingungen bei 1242 bzw. 1660 cm^{-1} und sind damit deutlich stärker gesplittet als bei der Anlagerungsstruktur auf der defektfreien Oberfläche. Im Vergleich zur defektfreien Oberfläche sind die Frequenzen der Adsorbate auf dem $Ti_{47}O_{93}$-Cluster gekoppelt. Für sie konnten keine Frequenzen im experimentellen Spektrum gefunden werden.

Im Fall der bidentaten Struktur auf der defektfreien Oberfläche sind die Schwingungsmoden

stark gekoppelt. Mit Wellenzahlen von 1611 cm^{-1} und 1310 cm^{-1} für die antisymmetrische und symmetrische O−N−O-Streckschwingung sind beide Frequenzen den Gasphasenwerten für NO_2 ähnlich. Die O−N−O-Streckschwingungsfrequenzen von $NO_2(OO_{ad.,d})$ sind den Moden an der defektfreien Oberfläche sehr ähnlich. Die symmetrische Streckschwingung beträgt 1605 cm^{-1} und die antisymmetrische 1312 cm^{-1}. Damit sind auch die beiden Strukturen im Experiment kaum zu unterscheiden. Im Fall der monodentaten Struktur an der Oberfläche mit Defekt liegen für die symmetrische und antisymmetrische O−N−O-Streckschwingungen bei 1242 bzw. 1660 cm^{-1} und sind damit deutlich stärker gesplittet als bei der Anlagerungsstruktur auf der defektfreien Oberfläche. Im Gegensatz zur defektfreien Oberfläche sind die Frequenzen auf der Oberfläche mit Defekt gekoppelt. In ihrer Untersuchung bestimmte H. Noei [93] eine breite Bande bei 1598 cm^{-1} und zwei weitere bei 1298 und 1254 cm^{-1}, die den beiden mit DFT/B3LP bestimmten NO_2-Spezies auf der defektfreien und der Oberfläche mit Defekt zugeordnet werden konnten.

4.3 Zusammenfassung

Es wurden in diesem Kapitel Anlagerungsstrukturen von N_xO_y-Spezies auf der defektfreien und auf der defekten Oberfläche untersucht. Hierbei war vor allem das schwingungsspektroskopische Verhalten der einzelnen Spezies von Interesse. Insgesamt wurden 22 Spezies verschiedener Zusammensetzungen betrachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Frequenzen von Adsorbaten verglichen werden, die auf der defektfreien und der Oberfläche mit Defekt ähnliche intramolekulare Geometrien und Anlagerungspositionen aufweisen. Die Frequenzverschiebung zwischen den Strukturen auf der defektfreien und der Oberfläche mit Defekt fällt um so größer aus, je näher das Adsorbat auf der defekten Oberfläche am Defekt angelagert wurde. Energetisch kann aufgrund des kleinen Basissatzes, der in den Rechnungen für die defekte Oberfläche verwendet wurde, keine wirklich zuverlässige Aussage getroffen werden, jedoch ist es möglich einige Trends zu beobachten:

Alle Anlagerungstrukturen auf der defektfreien Oberfläche sind bei Verwendung des SVP-Basissatzes energetisch günstiger als auf der defekten Oberfläche, so dass die Anlagerung an Positionen ohne eine Einwirkung von Defekten bevorzugt wird. Grund dafür ist die Änderung der Bindungssituation aufgrund des Defektes. Der schon in Referenz 93 aufgestellte Vergleich von experimentellen UHV-FTIR-Schwingungen an Pulverproben mit berechneten Schwingungen konnte somit bestätigt werden. Aus demselben Grund ist eine Anlagerung über das Stickstoffatom auf der defekten Oberfläche an Position Ti2 günstiger als an Position

Ti1.
Zudem ist es durch die in dieser Arbeit bestimmten Frequenzen möglich, den experimentellen Banden von H. Noei, die bei der Anlagerung von NO auf einem Rutilpulverkatalysator entstehen, neun verschiedene Reaktionsprodukte zuzuordnen.

Kapitel 5

Adsorptionsverhalten von H_2O_2

Als sauerstoffreiche Spezies spielen Adsorbate wie H_2O_2, O_2, OH und H_2O auf der Rutil-(110)-Oberfläche eine wichtige Rolle bei der photokatalytischen Zersetzung und Mineralisation von Abgasen in der Luft. [57] Während das Verhalten von Wasser-, Sauerstoff- und OH-Spezies als Adsorbate mit quantenchemischen Methoden relativ häufig untersucht wurde [4, 24, 56, 99–103], wurde H_2O_2 weniger intensiv behandelt.

Molekulardynamische Untersuchungen zum Verhalten von O_2 auf einer hydroxylierten (110)-TiO_2-Oberfläche wurden zum ersten Mal 2005 durchgeführt. [56] Hierbei wurden u.a. Anlagerungstrukturen verschiedener H_2O_2-Spezies mit unterschiedlichem Dissoziationsgrad gefunden. Ein Jahr später wurde die gleichzeitige Adsorption eines Triplettsauerstoffatoms und eines Wassermolküls untersucht. [53] Die Ergebnisse sind denen von Ref. 56 sehr ähnlich. Zudem wurde die photokatalytische Reaktivität der Bildung von O_2 und OH-Radikalen als Funktion der Zeit untersucht. [104,105] Die Zersetzung von H_2O_2 zu Radikalen durch sichtbares Licht, um sie zur Photooxidation organischer Stoffe zu verwenden, wurde ebenfalls studiert. [106] In einer periodischen DFT-Studie wurde das Adsorptionsverhalten verschiedener Moleküle mit einem OH-Terminus untersucht. [107] Hierbei wurden halbe und ganze Monolagen von Molekülen mit einem GGA-Funktional unter Anwendung des Car-Parrinello-Ansatz [108] untersucht, um herauszufinden, ob eine molekulare oder dissoziative Adsorption günstiger ist. Bei einem der dabei untersuchten Moleküle handelt es sich um H_2O_2.

Experimentelle Ergebnisse zur Anlagerungsstruktur wurden u.a. von Du *et al.* [109] veröffentlicht. Sie beobachteten die Reaktion von molekularem Sauerstoff mit einer teilweise hydroxylierten (110)-Oberfläche mit der Rastertunnelmikroskopie und untermauerten ihre Ergebnisse mit PBE/DFT-Rechnungen. Dabei gelang es ihnen u.a. Bilder von Wassereinheiten und HO_2-Spezies mit einem nahe liegenden Wasserstoffatom aufzunehmen, deren

Zusammensetzung formal einer H_2O_2-Einheit entspricht.
2011 wurde eine Studie über das Reaktionsverhalten von H_2O_2 auf TiO_2-(110) mit periodischer Randbedingungen veröffentlicht. [57] Huang *et al.* untersuchten in dieser Studie Anlagerungstrukturen von H_2O_2 und dessen Fragmenten sowie mögliche Übergangszustände. Diese Studie, wie andere computergestützte Vorgänger, verwendete das PBE-Funktional und periodische Einheitszellen. Zudem wurden Rechnungen mit dem PW11- und dem rev-PBE-Funktional durchgeführt. [57] Für die Bestimmung von Reaktionspfaden verwendeten Huang *et al.* [57] in ihrer Arbeit das PW111-Funktional.
Die vorliegenden Ergebnisse aus einer Masterarbeit [69] ermöglichten einen einfachen Einstieg in die Bestimmung dieser Strukturen. Mögliche Adsorbatstrukturen wurden in Referenz 69 mit PBE/DFT bzw. HF-SCF auf SV(P)-Niveau bestimmt. Damals zeigte sich jedoch, wie schon in Kapitel 3 angedeutet, dass die Verwendung eines PBE-Funktionals zu einer starken Unterschätzung der Bandlücke des TiO_2 führt. Dies begünstigt die Bildung von Strukturen, die unter chemisch intuitiven Gegebenheiten nicht stabil sein sollten. Folglich sollte ein B3LYP-Funktional verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Untersuchungen zu Anlagerungsgeometrien von H_2O_2-Spezies auf der defektfreien Oberfläche mit einem B3LYP-Funktional wiederholt. Dabei wurden die Bindungsenergien auf TZVPP-Niveau verbessert und weitere, zuvor noch nicht berechnete Strukturen bestimmt. Als Modell diehnte erneut der $Ti_{40}O_{80}$-Cluster aus Kapitel 3.

5.1 Bestimmung von H_2O_2-Anlagerungsgeometrien

Bei der Bestimmung möglicher Anlagerungsstrukturen von H_2O_2-Spezies auf der defektfreien Rutil-(110)-Oberfläche stellte sich, wie bei den N_xO_y-Spezies, heraus, dass die fünffach koordinierten Titanatome die bevorzugten Adsorptionsplätze sind.
Die gefundenen Strukturen sind in den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 5.1.1-5.1.4) gezeigt. Sie lassen sich vier Gruppen zuordnen, wobei die Aufteilung anhand des Dissoziationsgrades erfolgt: nicht dissoziierte, einfach dissoziierte und zweifach dissoziierte Strukturen sowie Strukturen, bei denen es zur Bildung einer Wassereinheit kam. Die zu den einzelnen Strukturen gehörenden Bingungsenergien sind in Tabelle 5.1.1 aufgeführt.
Als einzige nicht dissoziierte Adsorbatstruktur wurde die schon in Ref. 69 mit HF-SCF und PBE/DFT lokalisierte Struktur $H_2O_2(O_{ad.})$ aus Abbildung 5.1.1 gefunden. Sie ist der B3LYP/DFT-Gasphasengeometrie des Wasserstoffperoxids sehr ähnlich und lagert sich mit einem Sauerstoffatom an die Oberfläche. Struktur $H_2O_2(O_{ad.})$ besitzt eine Bindungsenergie von circa -120.9 kJ/mol in einem Singulett-Grundzustand. Damit liegt sie im unteren

Tabelle 5.1.1: Bindungsenergien der H_2O_2-Anlagerungsspezies verschiedener theoretischer Studien (Bates *et al.* [107] und Huang *et al.* [57]) im Vergleich mit den aktuellen B3LYP/DFT-Ergebnissen. Die gefundenen Strukturen sind in den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 5.1.1-5.1.4) gezeigt.

Struktur	Bindungsenergien in kJ/mol		
	Ref. 107	Ref. 57	diese Arbeit
$H_2O_2(O_{ad.})$	−95.5	−78.3	−120.9
H-O_2H($OO_{ad.,2Ti}$)	–	–	−158.9
O_2H($OO_{ad.,1Ti}$)-H	−215.3	–	−138.4
H-O_2H($OO_{ad.,1Ti}$)	–	−85.4	−167.9
O_2H($OO_{ad.,2Ti}$)-H	–	−77.0	−152.1
O_2($OO_{ad.,1Ti}$)-H-H	–	–	−118.4
O_2($OO_{ad.,2Ti}$)-H-H	−229.7	−90.0	−116.1
H-O_2($OO_{ad.,1Ti}$)-H	–	–	−165.5
O-H_2O($O_{ad.}$)	–	−97.1	−111.5

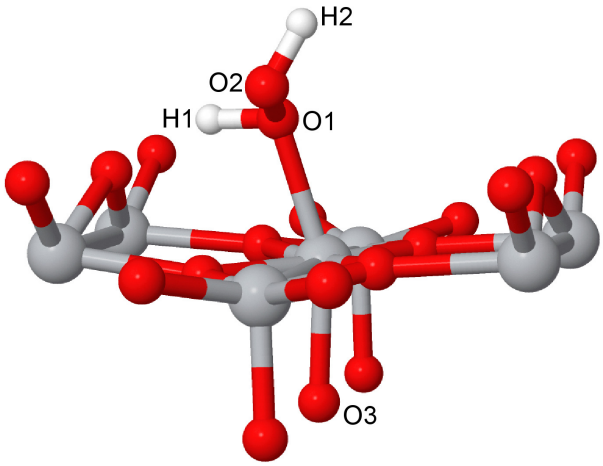


Abbildung 5.1.1: Anlagerungsstruktur der nicht dissoziierten H_2O_2-Spezies $H_2O_2(O_{ad.})$. Die Adsorption erfolgt über das Sauerstoffatom O1.

Energiebereich der gefundenen Adsorbatstrukturen (s. Tab. 5.1.1). Der Abstand von O1 zum Adsorptionsplatz Ti1 beträgt 2.17 Å. Die Änderungen von Struktur $H_2O_2(O_{ad})$ im Vergleich zur optimierten Gasphasengeometrie fallen gering aus. Einzig der O1−H2-Abstand ist minimal um 0.04 Å auf 1.02 Å aufgeweitet und der O1−O2-Abstand um 0.01 Å auf 1.43 Å verkürzt.

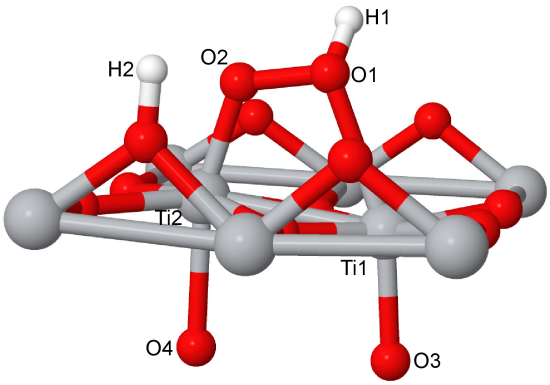
In Ref. 57 wurde eine $H_2O_2(O_{ad})$ ähnliche Struktur gefunden. Im Vergleich zur Struktur der aktuellen Arbeit treten in Ref. 57 fast nur geringe geometrische Abweichungen von ein paar Hundertsteln Å auf. Die einzigen Ausnahmen sind der O1−O2- und der O1−Ti1-Abstand. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Untersuchungsmethoden und Funktionale sind die Differenzen von +0.04 und +0.31 Å im Vergleich zu der aktuellen Arbeit immer noch gering. In den früheren Untersuchungen [69] dieser Struktur wurde für die O1−Ti1-Bindung kein Unterschied zu dem mit B3LYP bestimmten Abstand gefunden. Der Abstand zwischen O1 und O2 ist minimal um 0.02 Å aufgeweitet.

Die Bindungsenergie dieser Struktur in Referenz 57 ist über 40 kJ/mol ungünstiger als in der aktuellen Studie (s. Tab. 5.1.1). Grund dafür können Wechselwirkungen mit Molekülen aus benachbarten Zellen oder die Verwendung unterschiedlicher Funktionale sein. Huang *et al.* [57] bestimmten eine weitere, nicht dissoziierte Anlagerungsstruktur, bei der beide Wasserstoffatome an die verbrückenden Sauerstoffatome binden. In der aktuellen Arbeit konnte diese Struktur nicht reproduziert werden, weil sie an einer Seite an einer Ecke des $Ti_{40}O_{80}$-Cluster liegen würde. Fehlende Effekte von eigentlich benachbarten Atomen würden die Beschreibung deutlich verfälschen. (Für einen genauen Aufbau dieser Struktur siehe Ref. 57.)

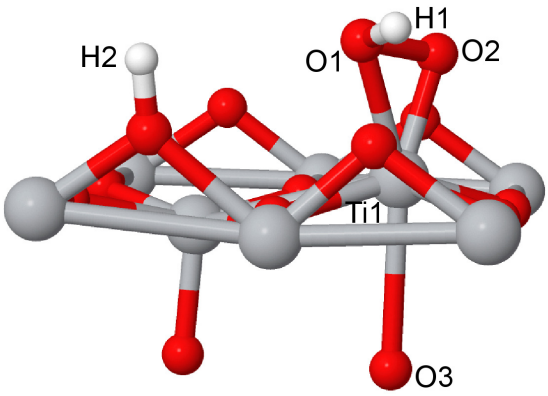
In Referenz 107 wurden ebenfalls zwei nicht dissoziierte Strukturen bei 100% Bedeckung bestimmt. Eine von diesen ist ebenfalls Struktur $H_2O_2(O_{ad})$ ähnlich. Mit einer Bindungsenergie von −95 kJ/mol ist die Struktur von Bates *et al.* [107] deutlich ungünstiger als in der aktuellen Studie aber günstiger als in den Rechnungen von Huang *et al.* [57]. Die zweite Struktur, eine *cis*-Anlagerung an ein Ti5f-Atom, konnte nicht lokalisiert werden. Sie ist ähnlich zu der einfach dissoziierten Struktur H-O_2H($OO_{ad.,1Ti}$) aus Abbildung 5.1.2 aufgebaut.

Tilocca *et al.* [56] fanden ebenfalls eine zu $H_2O_2(O_{ad})$ ähnliche Struktur. Ein energetischer Vergleich mit dem Ergebnis der aktuellen Studie ist jedoch auf Grund einer Berechnung der Bindungsenergie in Ref. 56 aus der Differenz eines Sauerstoffmoleküls und einer hydroxlierten Oberfläche mit dem Reaktionsprodukt nicht möglich. Der geometrische Vergleich der Ergebnisse aus Referenz 56 und 107 mit den Bindungsabständen und -winkeln der aktuellen Studie ist auf Grund fehlender Angaben in diesen Arbeiten nicht möglich.

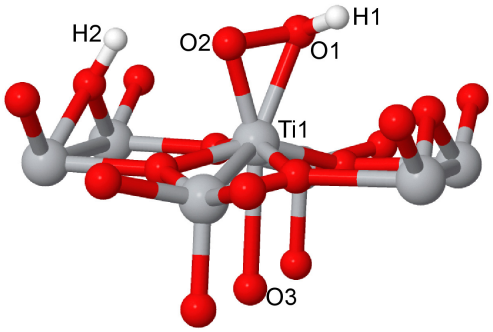
Die Gruppe der einfach dissoziierten Strukturen aus Abbildung 5.1.2 setzt sich aus H-



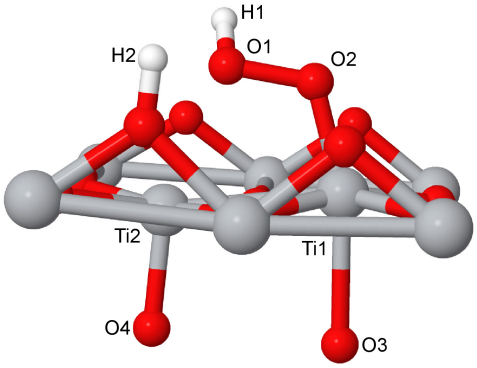
H-O_2H($OO_{ad.,2Ti}$)



O_2H($OO_{ad.,1Ti}$)-H



H-O_2H($OO_{ad.,1Ti}$)

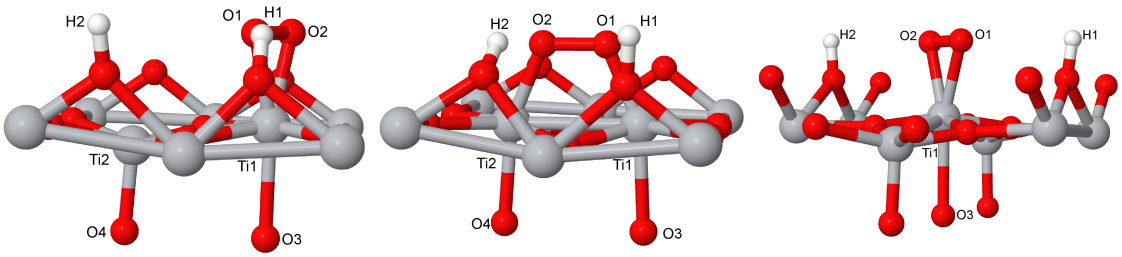


O_2H($OO_{ad.,2Ti}$)-H

Abbildung 5.1.2: Anlagerungsstrukturen der einfach dissoziierten H_2O_2-Spezies. Bei allen Strukturen ist ein Wasserstoffatom, welches als H2 bezeichnet wird, von der formalen H_2O_2-Einheit abgetrennt.

$O_2H(OO_{ad.,2Ti})$ und $O_2H(OO_{ad.,1Ti})$-H, die schon aus einer Masterarbeit [69] bekannt sind, sowie H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ und $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H zusammen. Bei allen vier Strukturen ist ein Wasserstoffatom, welches im Weiteren als H2 bezeichnet wird, von der formalen H_2O_2-Einheit abgetrennt worden. Zudem ist bei allen vier Strukturen der tiefste Singulettzustand energetisch niedriger als der tiefste Triplettzustand.
Sowohl bei Struktur H-$O_2H(OO_{ad.,2Ti})$ als auch bei Struktur $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H dienen zwei benachbarte fünffach koordinierte Titanatome als Adsorptionsplätze für die Sauerstoffatome der OOH-Untereinheit, während in Struktur $O_2H(OO_{ad.,1Ti})$-H und H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ beide Sauerstoffatome an dasselbe Ti5f-Atom koordinieren. Dadurch kommt es in Struktur $O_2H(OO_{ad.,1Ti})$-H und H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ zu einer starken Anhebung des Ti1 im Vergleich zu den anderen Ti5f-Atomen der Oberfläche um 0.73 bzw. 0.69 Å, während das darunter liegende Sauerstoffatom seine Position weitestgehend beibehält. Folglich werden die Ti1−O3-Bindungen auf 2.70 bzw. 2.64 Å aufgeweitet. Bei den Strukturen H-$O_2H(OO_{ad.,2Ti})$ und $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H wurde die Position von Ti1 weitestgehend beibehalten, so dass Ti2 um maximal um $\approx$ 0.05 Å verschoben wurde. Dagegen ist in den Strukturen H-$O_2H(OO_{ad.,2Ti})$ und $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H Ti2 um 0.45 bzw. 0.55 Å angehoben und die Ti2−O4-Bindungen auf 2.32 bzw. 2.42 Å aufgeweitet.
Die Strukturen H-$O_2H(OO_{ad.,2Ti})$ und $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H unterscheiden sich maßgeblich in der Position des H2. Im Vergleich zur Struktur H-$O_2H(OO_{ad.,2Ti})$ ist H1 in Struktur $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H um eine Position verschoben. Anstelle direkt neben H1 und O1 zu sitzen wie in Struktur $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H, ist H2 in Struktur H-$O_2H(OO_{ad.,2Ti})$ neben O2 angelagert. Laut Referenz 70 und 109 ist eine Migration von einem verbrückenden Sauerstoffatom zu einem Sauerstoffatom in der Ebene und wieder zurück auf Grund eines energetisch niedrigen Überganszustandes recht einfach. Dieses Verhalten sollte sich nicht sonderlich durch die Anlagerung von anderen Atomen ändern.
Der Unterschied zwischen Struktur $O_2H(OO_{ad.,1Ti})$-H und H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ ist ebenfalls eine Verschiebung des H2-Atoms. In Struktur $O_2H(OO_{ad.,1Ti})$-H liegen H1 und H2 auf der selben Seite der Peroxogruppe, während sie in Struktur H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ auf den gegenüberliegenden Seiten angelagert sind. Zudem ist in Struktur $O_2H(OO_{ad.,1Ti})$-H auf Grund der geringeren Verdrillung in Bezug auf die Reihe der fünffach koordinierten Titanatome und den spitzeren O2−O1−H1-Winkel H2 um einen Platz verschoben.
Die Abstände in allen vier Strukturen zwischen O1 und H1 sowie H2 und dem nächstgelegenen verbrückenden Sauerstoffatom betragen 0.98 bzw 0.99 Å. Auch die O−O-Bindungen und O2−Ti2-Bindungen sind sich mit 1.42 $\pm$ 0.02 Å bzw. 1.84 $\pm$ 0.02 Å sehr ähnlich. Bei den Abständen von O1 der jeweiligen Struktur zu Ti1 ist folgender Trend zu beobachten: Bei Ausbildung beider Sauerstoffbindungen des Adsorbats an dasselbe Titanatom, wie es

bei den Strukturen $O_2H(OO_{ad.,1Ti})$-H und H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ der Fall ist, ergibt sich ein Bindungsabstand von 2.15 ± 0.01 Å. Werden jedoch Bindungen zu zwei verschiedenen Titanatomen ausgebildet, ist der O−Ti-Abstand um ca. 0.4 Å größer.
Die stabilste von diesen vier Strukturen ist H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ mit −167.9 kJ/mol, welche auch in den rastertunnelmikroskopischen Experimenten von Du *et al.* [109] gefunden wurde. Die Strukturen H-$O_2H(OO_{ad.,2Ti})$ und $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H liegen 9 bzw. fast 16 kJ/mol ungünstiger. Mit −138.4 kJ/mol ist Struktur $O_2H(OO_{ad.,1Ti})$-H die ungünstigste der einfach dissoziierten H_2O-Spezies. Damit ist sie jedoch immer noch stabiler als die anderen in dieser Arbeit gefundenen Strukturen. Im Vergleich zur Referenz 57 sind $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H und H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ in der aktuellen Arbeit um ca. 100 kJ/mol günstiger. Dies liegt vermutlich an den schon zuvor erwähnten Effekten durch unterschiedliche Untersuchungsmethoden und Funktionale. Die energetische Reihenfolge der Strukturen ist in Referenz 57 zwar dieselbe wie in der aktuellen, aber die in der aktuellen Arbeit als energetisch ungünstiger bestimmte Struktur $H_2O_2(O_{ad})$ ist in Referenz 57 energetisch stabiler als H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ und $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H. Das hängt vermutlich damit zusammen, dass Struktur H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ und $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H in beiden Studien geometrisch sehr ähnlich aufgebaut sind, während Struktur $H_2O_2(O_{ad})$ aus den aktuellen Rechnungen im Vergleich mit den Arbeiten von Huang *et al.* leichte geometrische Unterschiede aufweist.
Die Strukturen $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H und H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ unterscheiden sich in der Regel maximal um 0.1 Å von den Geometrien in Referenz 57. Größere Abweichungen zwischen der aktuellen Arbeit und Referenz 57 kommen nur in den Abständen zwischen den verbrückenden Sauerstoffatomen und den fünffachkoordinierten Titanatomen vor. Der O3−Ti1-Abstand in Struktur H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ sowie der O4−Ti2-Abstand in Struktur $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H sind in der aktuellen Studie je ca. 0.3 Å größer als in Ref. 57. Ein Äquivalent zu den Strukturen H-$O_2H(OO_{ad.,2Ti})$ und $O_2H(OO_{ad.,1Ti})$-H wurde in Ref. 57 nicht bestimmt.
In der Studie von Bates *et al.* [107] wurde eine Struktur mit einem zu $O_2H(OO_{ad.,1Ti})$-H ähnlichen Grundgerüst und eine, die H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ ähnlich ist, lokalisiert. Die Bindungsenergien betragen bei vollständiger Bedeckung −102.3 bzw. −114.8 kJ/mol. Sie sind damit deutlich ungünstiger (um 36 bzw. 53 kJ/mol) als in der aktuellen Studie. Tilocca *et al.* [56] bestimmten ebenfalls eine zu $O_2H(OO_{ad.,1Ti})$-H ähnliche Struktur, deren Bindungsenergie im Gegensatz zu der aktuellen Arbeit und der Studie von Bates *et al.* ungünstiger als $H_2O_2(O_{ad})$ ist. Grund dafür ist vermutlich die Wahl unterschiedlicher Methoden und Modelle.
Strukturen, in denen beide Wasserstoffatome vom Wasserstoffperoxid abgespalten wurden, sind $O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H-H, $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H und H-$O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H aus Abbildung 5.1.3. Während die Strukturen $O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H-H und $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H schon zuvor in



$O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H-H $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H H-$O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H

Abbildung 5.1.3: Anlagerungsstrukturen der zweifach dissoziierten H_2O_2-Spezies. In diesen Strukturen sind beide Wassestoffatome von der formalen H_2O_2-Einheit abgetrennt worden.

einer Masterarbeit [69] mit HF-SCF und PBE/DFT lokalisiert werden konnten, wurde Struktur H-$O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H nur mit PBE/DFT gefunden. Struktur $O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H-H und $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H binden beide mit der Peroxogruppe zweifach an dasselbe Ti5f-Atom und unterscheiden sich nur durch die Lage ihrer Wasserstoffatome. In Struktur $O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H-H sind beide Wasserstoffatome auf derselben Reihe verbrückender Sauerstoffatome, während sie in Struktur H-$O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H an von der Peroxogruppen sehen gegenüber liegenden verbrückende Sauerstoffatome adsorbiert sind. In Struktur $O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H-H binden beide Sauerstoffatome an unterschiedliche Ti5f-Atome, so dass sich Struktur H-$O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H nur durch die Lage der Peroxogruppe von Struktur $O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H-H unterscheidet. Selbst die Abstände der Sauerstoffatome zu den jeweiligen Titanatomen unterscheiden sich um maximal 0.02 Å und schwanken um den Bindungsabstand von 2.01 Å. Während das Ti1-Atom in Struktur $O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H-H jedoch um 0.83 Å in seiner Position im Vergleich zu den herkömmlichen fünfachkoordinierten Titanatomen erhöht ist, ist Ti1 in Struktur H-$O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H um 0.05 Å weniger stark angehoben. In Struktur $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H sind sowohl Ti1 als auch Ti2 in ihrer Position erhöht. Ti2 ist um 0.28 Å und Ti1 um 0.39 Å im Vergleich zu den anderen Ti5f-Atomen angehoben. Zudem ist der O−O-Abstand mit 1.38 Å in Struktur $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H ca. 0.1 Å größer als in Struktur $O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H-H und H-$O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H. Während der Abstand von H1 bzw. H2 mit jeweils 0.98 Å derselbe wie bei den anderen beiden zweifach dissoziierten Strukturen ist, sind der O1−Ti1- und O2−Ti2-Abstand in $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H mit 1.89 ± 0.01 Å etwas mehr als 0.1 Å kleiner.

Energetisch ist Struktur H-$O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H mit einem Triplett-Grundzustand und einer Bindungsenergie von −165.5 kJ/mol die günstigste der drei gefundenen zweifach dissoziierten Strukturen. Der Singulett-Grundzustand von Struktur $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H ist über 49 kJ/mol ungünstiger. Struktur $O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H-H besitzt wie Struktur H-$O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H einen Triplett-Grundzustand. Jedoch ist dieser nur geringfügig (ca. 2 kJ/mol) günstiger als $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H. Das Vorhandensein von jeweils einem Wasserstoffatom zu beiden Seiten

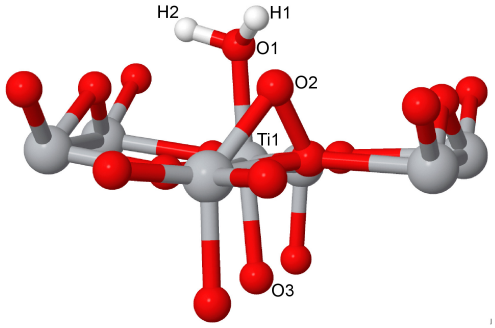


Abbildung 5.1.4: Anlagerungsstrukturen der vollständig dissoziierten H_2O_2-Spezies O-$H_2O(O_{ad.})$. In ihr wurde eine H_2O-Einheit gebildet.

der Peroxogruppe scheint Struktur H-$O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H stark zu stabilisieren.

Struktur $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H ist die einzige der drei zweifach dissoziierten Strukturen, die in Referenz 57 ebenfalls beschrieben wird. Jedoch unterscheiden sich die Strukturen aus der aktuellen Arbeit und Referenz 57 häufig um mehr als 0.1 Å. Zudem ist die Auslenkung von H2 in den beiden Studien unterschiedlich. In dieser Arbeit steht das H2-Atom nahe zu senkrecht auf dem verbrückenden Sauerstoffatom, während es in der Studie von Huang *et al.* [57] von der Peroxogruppe abgewinkelt ist. Zudem ist die Peroxogruppe in Referenz 57 leicht über Ti2 hinaus verschoben, während sie in der aktuellen Arbeit zwischen T1 und Ti2 positioniert ist. Dies spiegelt sich auch im energetischen Vergleich wider. In Referenz 57 ist Struktur $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H stabiler als die nicht oder einfach dissoziierten Strukturen, während sie in der aktuellen Arbeit zu den energetisch weniger günstigen Strukturen gehört (s. Tab. 5.1.1).

In Referenz 57 gibt es zudem eine Struktur, die $O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H-H ähnlich ist. Auch bei der Struktur aus Ref. 57 ist die Auslenkung der Wasserstoffatome anders als in dieser Arbeit, da H2 von der OOH-Gruppe abgewandt ist. Energetisch ist sie über 30 kJ/mol ungünstiger als in den aktuellen Rechnungen. In der Studie von Tilocca *et al.* [57] wurde eine Struktur gefunden, die ebenfalls der Anlagerungsgeometrie von Struktur $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H aus dieser Arbeit ähnlich ist. Aufgrund der Wahl eines anderen Untersuchungsmodells ist sie stabiler als Struktur $H_2O_2(O_{ad})$ und $O_2H(OO_{ad.,2Ti})$-H. In den Experimenten von Du *et al.* [109] konnte eine Struktur lokalisiert werden, die $O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H-H sehr ähnlich ist, in welcher aber H2 um eine Position auf den verbrückenden Sauerstoffatomen verschoben ist. Eine solche Migration ist aber laut Referenz 70 und 109 sehr leicht möglich.

In dieser Arbeit wurde, wie bereits in Referenz 69, eine stabile Struktur gefunden, bei der sich eine Wassergruppe auf der Oberfläche gebildet hat. Sie ist in Abbildung 5.1.4 gezeigt. Die Rechnungen ergaben weiterhin, dass Struktur O-$H_2O(O_{ad.})$ einen stabilen Singulett-

Grundzustand mit einer Bindungsenergie von -111.5 kJ/mol hat. Die Bindungsenergie einer ähnlichen Struktur wurde in Referenz 56 um ca. 50 kJ/mol günstiger bestimmt. In dieser steht O2 jedoch senkrecht auf der Oberfläche. In den aktuellen Untersuchungen wurde ebenfalls eine zu O-$H_2O(O_{ad.})$ ähnliche Struktur gefunden, die jedoch eine positive Bindungsenergie aufweist. Da sie daher nicht das Kriterium einer stabilen und im Experiment untersuchbaren Spezies aufweist, wird sie sowie zwei weitere Strukturen mit positiver Bindungsenergie nur im Anhang gezeigt.
Die Autoren von Referenz 57 konnten eine weitere zu O-$H_2O(O_{ad.})$ ähnliche Struktur lokalisieren. Es ist die stabilste von Huang *et al.* bestimmte Struktur. Im Vergleich zur Struktur der aktuellen Arbeit sind die Abstände von O1 und O2 zu den Ti5f-Atomen um etwa 0.1 Å vergrößert und der Ti1$-$O4- und Ti2$-$O5-Abstand um ca. 0.2 bzw. 0.1 Å aufgeweitet. Die Stabilisierung geht vermutlich, wie schon in Referenz 69 vermutet, von der unterschätzten Bandlücke aus.
Du *et al.* [109] zeigten, dass Wasser gebildet wird, demnach ist die Bestimmung einer solchen eine Struktur wichtig. O-$H_2O(O_{ad.})$ wurde ebenfalls in der Studie von Qu *et al.* [53] gefunden. Dort entsteht sie aber durch gleichzeitige Anlagerung von Wasser und Triplett-Sauerstoff. Aufgrund der unterschiedlichen Berechnungsweisen ist jedoch kein Vergleich der Bindungsenergien möglich.

5.2 Zusammenfassung

Es war möglich, neun verschiedene Anlagerungsstrukturen für H_2O_2-Spezies verschiedener Dissoziationsgrade zu bestimmen. Hierbei stellte sich heraus, dass einfach dissoziierte H_2O_2-Spezies mit Bindungsenergien von über -130 kJ/mol am stabilsten sind. Die Anlagerung als zweifach dissoziierte Spezies ist ebenfalls energetisch günstiger als die Anlagerung eines nicht dissoziierten Moleküls. Die instabilste Struktur ist die Anlagerungsgeometrie O-$H_2O(O_{ad.})$, die eine Wassergruppe ausbildet. Das liegt vermutlich an der Zerstörung der Oberflächengeometrie durch Ausbildung einer Peroxogruppe des verbleibenden Sauerstoffatoms mit den Teilchen der Oberfläche und/oder dem freien Sauerstoffatom. Andere Arbeiten [53, 56, 57, 107] erhielten für die energetische Stabilität andere Ergebnisse. Grund dafür sind vermutlich ein anderer Untersuchungsschwerpunkt bzw. Grad der Bedeckung und die Verwendung unterschiedlicher Funktionale und Untersuchungsmodelle. Die stabilste Struktur H-$O_2H(OO_{ad.,1Ti})$ konnte in den Experimenten von Du *et al.* beobachtet werden.

Kapitel 6

Dimermethode

Um eine Vorstellung von den Reaktionen von Molekülen an Oberflächen zu bekommen, ist es notwendig, zusätzlich zu den stabilen Anlagerungsstrukturen Übergangszustände zu bestimmen, die bei der Bildung der stabilen Strukturen durchlaufen werden. Während es für die Adsorbate als Minima der Potentialhyperfläche recht einfach ist, die Gleichgewichtsstruktur z.B. mit einem Steepest-Descent-Algorithmus [110] zu bestimmen, ist die Suche nach Übergangszuständen deutlich schwieriger. Bei diesen handelt es sich um Sattelpunkte erster Ordnung auf der Potentialenergiefläche, d.h. um Strukturen, bei denen ein Eigenwert der Hessematrix negativ ist.

Zur Berechnung von Übergangszuständen wurde in dieser Arbeit die Dimermethode [58–60] verwendet. Sie wurde ausgewählt, da sie im Gegensatz zu vielen anderen Methoden keine zweiten Ableitungen benötigt. Dadurch kommt es bei großen Systemen, wie Oberflächensystemen, zu einer Ersparnis an Rechenzeit. Dafür wurde der Programmaufbau der Dimermethode nach Heyden *et al.* [59] zur Verwendung von periodischen Punktladungsfeldern und fixierten Koordinaten erweitert.

Die Dimermethode (DM) [58–60] ist ein iteratives Verfahren zur Bestimmung von Übergangszuständen. Voraussetzung für ihre Anwendung ist eine grobe Näherung der Geometrie eines Sattelpunktes (Übergangszustandes) sowie eine Vorstellung der Reaktionskoordinate. Ist beides bekannt, kann entlang des Pfades mit der niedrigsten Krümmung auf der Potentialhyperfläche der energetisch am höchsten liegende Sattelpunkt erreicht werden.

Dazu wird zu Beginn ein Hilfskonstrukt aus zwei Strukturen

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R} + |\Delta \mathrm{R}|\mathbf{N} \text{ und} \tag{6.0.1}$$

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R} - |\Delta \mathrm{R}|\mathbf{N} \, , \tag{6.0.2}$$

die leicht von der Geometrie des Übergangszustands $\mathbf{R}$ abweichen, verwendet. $\mathbf{R}_1$ und $\mathbf{R}_2$ bilden zusammen das sog. Dimer. In den Gleichungen (6.0.1) und (6.0.2) wird mit ΔR der Abstand von $\mathbf{R}_1$ und $\mathbf{R}_2$ zu $\mathbf{R}$ bezeichnet, während der Vektor $\mathbf{N}$ für den normierten Verbindungsvektor zwischen $\mathbf{R}_1$ und $\mathbf{R}_2$, die Reaktionskoordinate, steht. Die Strukturen $\mathbf{R}_1$ und $\mathbf{R}_2$ können auf verschiedene Weise gewählt werden. In Kapitel 6.4 werden die in dieser Arbeit in das Programmpaket TURBOMOLE implentierten Möglichkeiten zur Wahl von $\mathbf{R}_1$ und $\mathbf{R}_2$ aufgelistet.

Jeder Optimierungszyklus in der DM ist grundlegend aus zwei Schritten aufgebaut: Im ersten Schritt wird das Dimer so rotiert, dass die Verbindungsachse der beiden Strukturen parallel zum Vektor der niedrigsten Steigung ausgerichtet wird. Der Winkel für diese Drehung wird aus den auf die beiden Teile des Dimers wirkenden Kräfte berechnet. Dieser Schritt wird als Rotationsschritt bezeichnet. Danach wird das Dimer im zweiten, dem Translationsschritt, in Richtung des Sattelpunktes verschoben. Die Schrittlänge wird hier ebenfalls mit Hilfe der Kräfte berechnet. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die mathematischen Hintergründe für die einzelnen Schritte genauer erläutert. Zudem wird die im Rahmen dieser Arbeit neu implementierte Modifikation zur Berechnung von Übergangzuständen auf einer Oberfläche und anderen Systemen mit fixierten Koordinaten beschrieben.

Bevor die DM angewendet werden kann, muss während der Initialisierung der Verbindungsvektor $\mathbf{N}$ bestimmt werden. Die in dieser Arbeit implementierten Möglichkeiten für dessen Bestimmung zu Beginn der DM sind in Kapitel 6.4 aufgelistet. In den folgenden Programmzyklen wird $\mathbf{N}$ nach jeder Änderung der Koordinaten des Dimers durch die Subtraktion der beiden Dimerteile berechnet.

In der ersten Iteration der DM sowie in jedes Mal, wenn das Dimer auf eine neue Position verschoben wird, werden die Energien und Kräfte, die auf das Dimer wirken, berechnet (siehe Abb. 6.0.1). Während die Energien zur Bestimmung der Konvergenz benutzt werden, werden die Kräfte zur Berechnung von Rotationswinkel und Translationsschritt verwendet. Die Kräfte, die auf die beiden Strukturen des Dimers $\mathbf{R}_1$ und $\mathbf{R}_2$ wirken, werden $\mathbf{F}_1$ und $\mathbf{F}_2$ genannt. Sie bezeichnen den negativen Gradienten von $\mathbf{R}_1$ und $\mathbf{R}_2$. Die Energien von $\mathbf{R}_1$ und $\mathbf{R}_2$ werden mit E_1 und E_2 gekenzeichnet. Der im jeweiligen Schritt abgeschätzte Übergangszustand $\mathbf{R_0}$ besitzt die Energie E_0 und die Kraft $\mathbf{F_R}$. In der DM werden die zum Verbindungsvektor orthogonalen Kräfte $\mathbf{F}_1^{\perp}$ und $\mathbf{F}_2^{\perp}$ verwendet (siehe Abb. 6.0.1). Sie werden aus den negativen Gradienten an den jeweiligen Position durch Projektion auf den Verbindungsvektor gebildet:

$$\mathbf{F^{\perp}}_i = \mathbf{F}_i - (\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{N})\mathbf{N}. \tag{6.0.3}$$

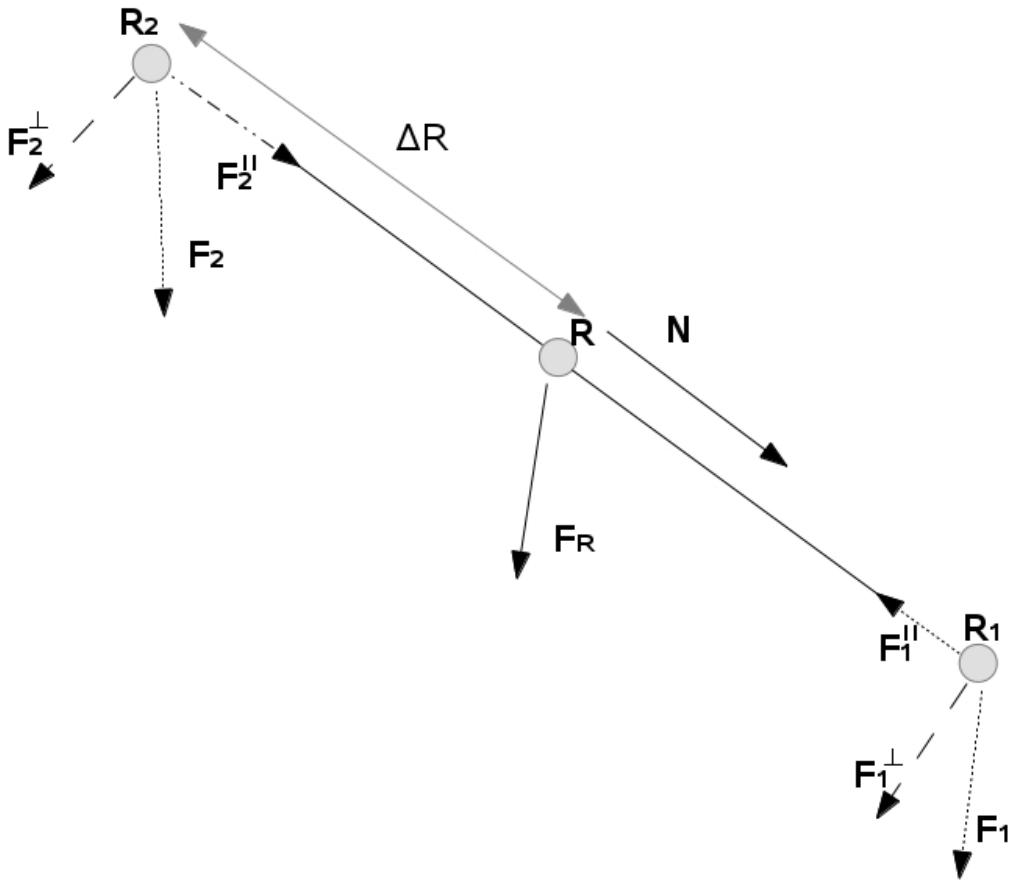


Abbildung 6.0.1: Darstellung der Positionen und Kraftvektoren, die im Verlauf der Dimermethode verwendet werden. Auf den durch z.B. die Growing-String-Methode oder im vorherigen Zyklus abgeschätzten Übergangszustand $\mathbf{R}$, der von den beiden Bestandteile des Dimers, $\mathbf{R}_1$ und $\mathbf{R}_2$, abhängt (siehe. Gl. (6.0.1) und (6.0.2)), wirkt die Kraft $\mathbf{F}_\mathbf{R}$. Auf $\mathbf{R}_1$ und $\mathbf{R}_2$ wirken die entsprechenden Kräfte $\mathbf{F}_i$. Der normierte Verbindungsvektor zwischen $\mathbf{R}_1$ und $\mathbf{R}_2$ ist mit $\mathbf{N}$ gekennzeichnet und ΔR steht für den Abstand zwischen den beiden Dimerteilen zum Übergangszustand. Mit dem Index $\perp$ werden auf die Verbidungsachse orthogonalisierte Kräfte bezeichnet. Die parallelen Anteile dieser Aufsplittung werden mit dem Kürzel $^\parallel$ gekennzeichnet.

Jedoch ist zu beachten, dass bei einem Gasphasenmolekül in diesem Schritt die externen Freiheitsgrade aus den Gradienten und damit aus den Kräften heraus projiziert werden müssen, damit die Energie invariant gegenüber Rotation und Translation des ganzen Moleküls ist. Dies erfolgt mit Hilfe von massegewichteten Koordinaten [111] und sechs Projektoren. Für das Herausprojizieren der Translationsfreiheitsgrade muss nicht zwischen „normalen“ und massegewichteten Koordinaten unterschieden werden. Im Fall der Rotation ist es jedoch wichtig, dass der Masseschwerpunkt gleich bleibt, da es sonst zu Unstimmigkeiten in den höheren Ableitungen kommt. [111] In der Hessematrix z.B. sind Schwingungs-Rotationsblöcke nur nach einem Herausprojizieren durch massegewichtete Projektoren gleich Null. Kommt es zu einer Verschiebung des Schwerpunktes, können sie ungleich Null sein. Die Hessematrix wird zwar in der DM nicht explizit berechnet, sie wird jedoch abgeschätzt und daher indirekt verwendet. Das Gleichbleiben des Masseschwerpunktes ist nur bei einer Verwendung von Rotationsprojektoren in massegewichteten koordinaten gegeben.

Jeder der sechs Projektoren entspricht einem der sechs Freiheitsgrade für Rotation und Translation. Die drei Translationsprojektoren $\mathbf{T}_x$, $\mathbf{T}_y$ und $\mathbf{T}_z$ beschreiben die Verschiebungen entlang der drei kartesischen Achsen (x, y und z). Drei weitere Projektoren, $\mathbf{R}_i$, beschreiben die Rotationen um die drei kartesichen Achsen. Der Aufbau der jeweiligen Projektoren ist am Beispiel der x-Achse gezeigt:

$$\mathbf{T}_x = \begin{pmatrix} \sqrt{m_1} & 0 & 0 \\ \sqrt{m_2} & 0 & 0 \\ \dots & & \\ \sqrt{m_N} & 0 & 0 \end{pmatrix}; \tag{6.0.4}$$

$$\mathbf{R}_x = \begin{pmatrix} 0 & (z_1 - S_z) * \sqrt{m_1} & (y_1 - S_y) * \sqrt{m_1} \\ 0 & (z_2 - S_z) * \sqrt{m_2} & (y_2 - S_y) * \sqrt{m_2} \\ \dots & & \\ 0 & (z_N - S_z) * \sqrt{m_N} & (y_N - S_y) * \sqrt{m_N} \end{pmatrix}. \tag{6.0.5}$$

Die Koordinaten der einzelnen Atome werden mit x_i, y_i und z_i bezeichnet. Die Koordinaten des Schwerpunktes des Moleküls in x-, y- und z-Richtung werden mit S_x, S_y und S_z bezeichnet und m_i stellt in den Projektionsvektoren die Masse eines Atoms i dar. Im Fall der x-Achse und des zugehörigen Rotationsvektors sind alle Einträge, die x_i betreffen, gleich Null gesetzt. Die analog zu Gleichung (6.0.5) aufgebauten Rotationsvektoren müssen normiert und gegenseitig orthogonalisiert werden. Dies erfolgt analog zur Orthogonalisierung

der Kräften $\mathbf{F}_i$ auf den Verbindungsvektor zu $\mathbf{F}^{\perp}{}_{\mathbf{i}}$ aus Gleichung 6.0.3

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{\text{vor Projektion}} - (\mathbf{F}_i^{\text{vor Projektion}} \cdot \mathbf{P}_i)\mathbf{P}_i \tag{6.0.6}$$

Die sechs Projektoren $\mathbf{P}_i$ werden nacheinander auf $\mathbf{F}_i$ angewendet.

6.1 Conjugate-Gradient-Methode

Die Conjugate-Gradient-Methode (CG-Methode) [110] ist eine sehr effiziente Methode, um Minima von Funktionen, deren analytische Form nicht bekannt ist, zu bestimmen. Sie wird sowohl im Rotations- als auch im Translationsschritt verwendet. Ziel der CG-Methode bei der DM ist es, die Koordinaten des Moleküls entlang der Potentialhyperfläche zu verschieben, bis ein Maximum in der Energie erreicht ist. Um die Änderung der Koordinaten des Moleküls zu berechnen, wird der negative Gradient, d.h. die Kraft $\mathbf{F}_i$, verwendet.
In der CG-Methode wird die Richtung für die Verschiebung, entlang der die Energie maximiert wird, durch $\mathbf{G}_i$, einer Linearkomination aus der aktuellen Kraft $\mathbf{F}_i$ und der Vorherigen $\mathbf{F}_{i-1}$ bestimmt:

$$\mathbf{G}_i = \mathbf{F}_i + \gamma_i \mathbf{G}_{i-1} \text{ mit } \gamma_i = \frac{(\mathbf{F}_i - \mathbf{F}_{i-1}) \cdot \mathbf{F}_i}{\mathbf{F}_{i-1} \cdot \mathbf{F}_{i-1}} \ , \tag{6.1.1}$$

Die Gewichtung der Terme $\mathbf{F}_i$ und $\mathbf{G}_{i-1}$ erfolgt über den Wert γ_i. Im ersten Schritt wird γ_0 auf Null gesetzt und $\mathbf{G}_0$ ist gleich $\mathbf{F}_0$. Der erste Schritt der CG-Methode ist somit ein einfacher Steepest-Descent-Schritt.
Auf diese Weise ist die CG-Methode effektiver als eine auf einem einfachen Steepest-Descent-Algorithmus beruhende Methode. Diese allgemeine Art der CG-Methode kann jedoch in der DM nicht verwendet werden, da der Mittelpunkt des Dimers festgehalten werden muss. Um dieser Zwangsbedingung zu entsprechen, entwickelten Henkelmann *et al.* die so genannte modifizierte CG-Methode [58].

Modifizierte Conjugate-Gradient-Methode

Bei der modifizierten Conjugate-Gradient-Methode nach Ref. 58 wird jede Minimierungsrichtung $\mathbf{G}_i$ durch eine Verschiebungsebene bestimmt. Diese Ebene wird in der Dimermethode durch einen normierten Verschiebungsvektor $\mathbf{\Theta}_i$ und die Dimerachse $\mathbf{N}$ aufgespannt. $\mathbf{\Theta}_i$ bezeichnet hierbei einen Vektor, der parallel zu $\mathbf{G}_i^{\perp}$ liegt. Im ersten Schritt der CG-Methode ist $\mathbf{\Theta}_0$ parallel zu $\mathbf{F}_0^{\perp}$. Danach werden die normierten Verschiebungsvektoren betrachtet.

Da in der DM die Verbindungsachse des Dimers zweimal je Zyklus gedreht und verschoben wird (vgl. Abb. 6.2.1 für die Rotation und Kapitel 6.3 für die Translation), werden ebenfalls zwei Rotations- und Translationsvektoren erhalten. Diese werden als $\mathbf{\Theta}_i^*$ (1. Rotation/Translation) und $\mathbf{\Theta}_i^{**}$ (2. Rotation/Translation) bezeichnet. Aus Gleichung 6.1.1 wird

$$\mathbf{G}_i^\perp = \mathbf{F}_i^\perp + \gamma_i |\mathbf{G}_{i-1}^\perp| \mathbf{\Theta}_{i-1}^{**} \text{ mit } \gamma_i = \frac{(\mathbf{F}_i^\perp - \mathbf{F}_{i-1}^\perp) \cdot \mathbf{F}_i^\perp}{\mathbf{F}_{i-1}^\perp \cdot \mathbf{F}_{i-1}^\perp}. \tag{6.1.2}$$

Im ersten Schritt (i gleich Null) gilt, wie schon bei der allgemeinen CG-Methode,

$$\mathbf{G}_0^\perp = \mathbf{F}_0^\perp \text{ , da } \gamma_0 = 0 \tag{6.1.3}$$

ist. Der Wert γ_i bestimmt in Gleichung (6.1.2) den Gewichtungsfaktor zwischen der Rotationskraft $\mathbf{F}_i^\perp$ und dem alten modifizierten Kraftvektor $\mathbf{G}_i^\perp$. Es wird außerdem das Produkt aus $\mathbf{\Theta}_{i-1}^{**}$ und $|\mathbf{G}_{i-1}^\perp|$ anstatt des einfachen $\mathbf{G}_{i-1}^\perp$ verwendet. Da die Länge des normierten Rotationsvektors $\mathbf{\Theta}_{i-1}^{**}$ immer Eins beträgt und für die CG-Methode eine durch die vorherige Rechnung definierte Länge in der selben Größenordnung wie $\mathbf{F}_i^\perp$ benötigt wird, wird ein Vorfaktor aus dem Betrag von $\mathbf{G}_{i-1}^\perp$, dem Vektor parallel zu $\mathbf{\Theta}_{i-1}^{**}$, verwendet.

6.2 Newton-Methode zur Rotation des Dimers

Die von Henkelmann *et al.* [58] beschriebene modifizierte Newton-Methode ist notwendig, um im Rotationsschritt der DM das Dimer um seinen Mittelpunkt drehen zu können, so dass der Verbindungsvektor in Richtung der niedrigsten Steigung auf der Potentialhyperfläche zu liegen kommt. Dazu wird das Dimer in Richtung der Rotationskraft $\mathbf{F}^\perp$ um einen Winkel dΘ gedreht. Die Rotationskraft $\mathbf{F}^\perp$ wird hierbei durch die Summe der Einzelkräfte bestimmt:

$$\mathbf{F}^\perp = \mathbf{F}_\mathbf{1}^\perp + \mathbf{F}_\mathbf{2}^\perp \tag{6.2.1}$$

Die Rotation für den ersten Dimerteil an Position $\mathbf{R_1}$ um den Winkel dΘ kann durch die Summe der Einzelkräfte bestimmt:

$$\mathbf{R}_\mathbf{1}^* = \mathbf{R_0} + (\mathbf{N}\cos(d\Theta) + \mathbf{\Theta}\sin(d\Theta))\Delta R \tag{6.2.2}$$

$\mathbf{\Theta}$ ist der Rotationsvektor aus dem vorherigen Kapitel. $\mathbf{R}_\mathbf{2}^*$ kann entweder durch

$$\mathbf{R}_\mathbf{2}^* = \mathbf{R_0} - \mathbf{N}^* \Delta R \text{ ,} \tag{6.2.3}$$

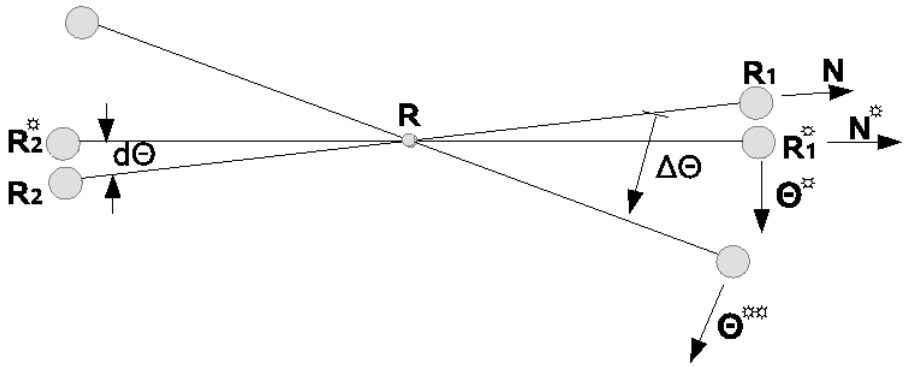


Abbildung 6.2.1: Darstellung der verschiedenen Parameter [58] im Rotationsschritt der DM. Um eine Abschätzung für die Ableitung der Rotationskraft F' (vgl. Gl. 6.2.7) zu erhalten, wird im ersten Rotationsschritt das Dimer um einen kleinen Winkel dΘ gedreht. Anschließend wird das Dimer um den berechneten Winkel $\Delta\Theta$ gedreht, so dass die Kraft innerhalb der Rotationsebene Null wird. Die Positionen $\mathbf{R}_\mathrm{i}^{**}$ sind diejenigen nach Durchführung des Rotationsschritts. Alle eingezeichneten Vektoren liegen in der Rotationsebene.

wobei $\mathbf{N}^*$ der normierte Verbindungsvektor ist, der aus $\mathbf{R_0}$ und $\mathbf{R_1^*}$ gebildet wird, oder durch die Subtraktion der beiden Terme von $\mathbf{R_0}$ in Gleichung 6.2.2 bestimmt werden. Henkelmann *et al.* [58] zeigten, dass die skalare Rotationskraft F

$$F = \frac{\mathbf{F}^\perp \cdot \mathbf{\Theta}}{\Delta R} \tag{6.2.4}$$

in einem 2D-Unterrraum zur Bestimmung von dΘ über eine Taylorentwicklung bis zur zweiten Ordnung für die Energie E

$$E = 2E_0 + \frac{1}{2}(\Delta R)^2(C_x - C_y)\cos[2(\Theta - \Theta_0)] + (C_x + C_y) \tag{6.2.5}$$

bestimmt werden kann. C_x und C_y stehen für die Krümmungen entlang der jeweiligen Achse. Die negative Ableitung der Energie in Bezug auf den Winkel Θ kann durch

$$-\frac{\delta E}{\delta \Theta} = F \approx (C_x - C_y)\sin[2(\Theta - \Theta_0)] \tag{6.2.6}$$

ausgedrückt werden. Der Entwicklungspunkt Θ_0 kann als derjenige Winkel interpretiert werden, der die Kraft, die auf das Dimer innerhalb der Rotationsebene wirkt, auf Null bringt. Damit die Differenz zwischen Θ_0 und Θ dem Winkel $d\Theta$ entspricht, muss Θ definitionsgemäß

gleich Null sein. Formal wird die Ableitung von F, d.h. F' durch

$$F' = \frac{dF}{d\Theta} = 2(C_x - C_y)\cos[2(\Theta - \Theta_0)] \tag{6.2.7}$$

gebildet. Bei einer Auflösung des Quotienten von F durch F' nach Θ_0 und dem Setzen von Θ gleich Null, ergibt sich nach einigen Umformungen:

$$\Theta_0 = -\frac{1}{2}\arctan\frac{2F}{F'}. \tag{6.2.8}$$

6.3 Translation

Definitionsgemäß ist ein Übergangszustand ein Sattelpunkt erster Ordnung, d.h. er besitzt einen negativen Eigenwert in der Hessematrix. Dieser Eigenwert ist das Maximum entlang der Mode mit der geringsten Krümmung. Durch den Rotationsschritt wird das Dimer entlang dieser Mode orientiert. Die Kraft $\mathbf{F}^{\perp}$ aus Abbildung 6.0.1 zeigt in Richtung eines Minimums. Es kann dafür eine invertierte Kraft $\mathbf{F}_{inv}$

$$\mathbf{F}_{inv} = \mathbf{F}^{\perp} - 2\mathbf{F}^{\parallel} \tag{6.3.1}$$

berechnet werden, entlang der es möglich ist, den Achsenmittelpunkt des Dimers zum Übergangszustand zu verschieben. Bei einer solchen Definition können jedoch Probleme auftreten, z. B. wenn ein Minimum zu flach ist. Dann kann es passieren, dass der Algorithmus sehr lange braucht, um dieses zu verlassen. Im schlimmsten Fall kann er dort sogar „gefangen“ bleiben.
Um dies zu verhindern, wird Gleichung (6.3.1) nur für Bereiche nahe des Übergangszustandes, d.h. für konvexe Regionen in der Funktion der Kraft, verwendet, so dass mindestens eine Mode negativ ist. In Regionen, in denen alle Moden positive Steigungen haben, wie es z.B. in der Nachbarschaft von Minima auf der Potentialhyperfläche der Fall ist, wird $\mathbf{F}_{inv}$ allein durch $\mathbf{F}^{\parallel}$ bestimmt. Es gilt demnach:

$$\mathbf{F}_{inv} = -\mathbf{F}^{\parallel} \ . \tag{6.3.2}$$

In Untersuchungen von Heyden *et al.* [59] war unter Verwendung der CG-Methode im Translationsschritt häufig nur noch die Hälfte der Zyklen im Vergleich zur ursprünglichen DM notwendig, um einen konvergierten Übergangszustand zu erhalten. In jedem Fall wird zu Beginn eines Translationsschrittes das System entlang der durch die Anfangskraft definierten

Richtung minimiert. Dann wird bei der ursprünglichen DM nach Henkelmann *et al.* [58] analog zur Rotation verfahren. Diese Vorgehensweise wird im Folgenden kurz beschrieben. Nachdem das Dimer ein kleines (Test-) Stück entlang der Steigung verschoben wurde, wird die Größenordnung des Gradienten an dieser Position bestimmt. Das ist notwendig, um mit der Newton-Methode den Punkt berechnen zu können, an dem der negative Gradient, die Kraft, gleich Null ist, damit das Dimer dort hin verschoben werden kann.
Eine weitere Modifikation von Heyden *et al.* [59] im Translationsschritt ist die Bestimmung der Schrittlänge d im ersten Teil der Translation durch

$$d = 0.5 \frac{\mathbf{F}_{inv} \cdot \mathbf{G}_{inv.norm}}{\mid C_x \mid} \ . \tag{6.3.3}$$

Die Steigung C_x wird hierbei nun nicht mehr entlang der modifizierten Kraft, sondern entlang der Dimerachse berechnet. Um die modifizierte Kraft zu finden, wird eine lineare Extrapolation durchgeführt, so dass sich für die letztendliche Schrittgröße

$$d = d_{alt} \frac{\mathbf{F}_{inv} \cdot \mathbf{G}_{inv.norm}}{(\mathbf{F}_{inv} \cdot \mathbf{G}_{inv.norm})_{alt} - (\mathbf{F}_{inv} \cdot \mathbf{G}_{inv.norm})_{neu}} \tag{6.3.4}$$

ergibt.

6.4 Variationsmöglichkeiten der implementierten Dimermethode

In dieser Arbeit wurden die von Heyden *et al.* [59] in Rotations- und Translationsschritt modifizierte Dimermethode implementiert. Zudem wurde die Möglichkeit zur Berechnung von Strukturen in Einbettungen, d.h. mit fixierten Koordinaten, wie es z.B. bei Oberflächenmodellen vorkommt, eingeführt. Der Ablauf eines so modifizierten Dimermethodezyklus ist in Abbildung 6.4.1 gezeigt.
Während der Initialisierung kann der Verbindungsvektor auf folgende Weisen bestimmt werden.

1. Der Verbindungsvektor kann aus der Differenz zweier Positionen nahe des Übergangszustandes gebildet und normiert werden. Es ist dann möglich, den Abstand ΔR entweder als Abstand zwischen den zwei eingelesenen Positionen $\mathbf{R}_1$ und $\mathbf{R}_2$ zu wählen oder diesen auf einen vorgegebenen Wert zu setzen.

2. Der Verbindungsvektor kann mit Hilfe von Zufallszahlen bestimmt und anschließend

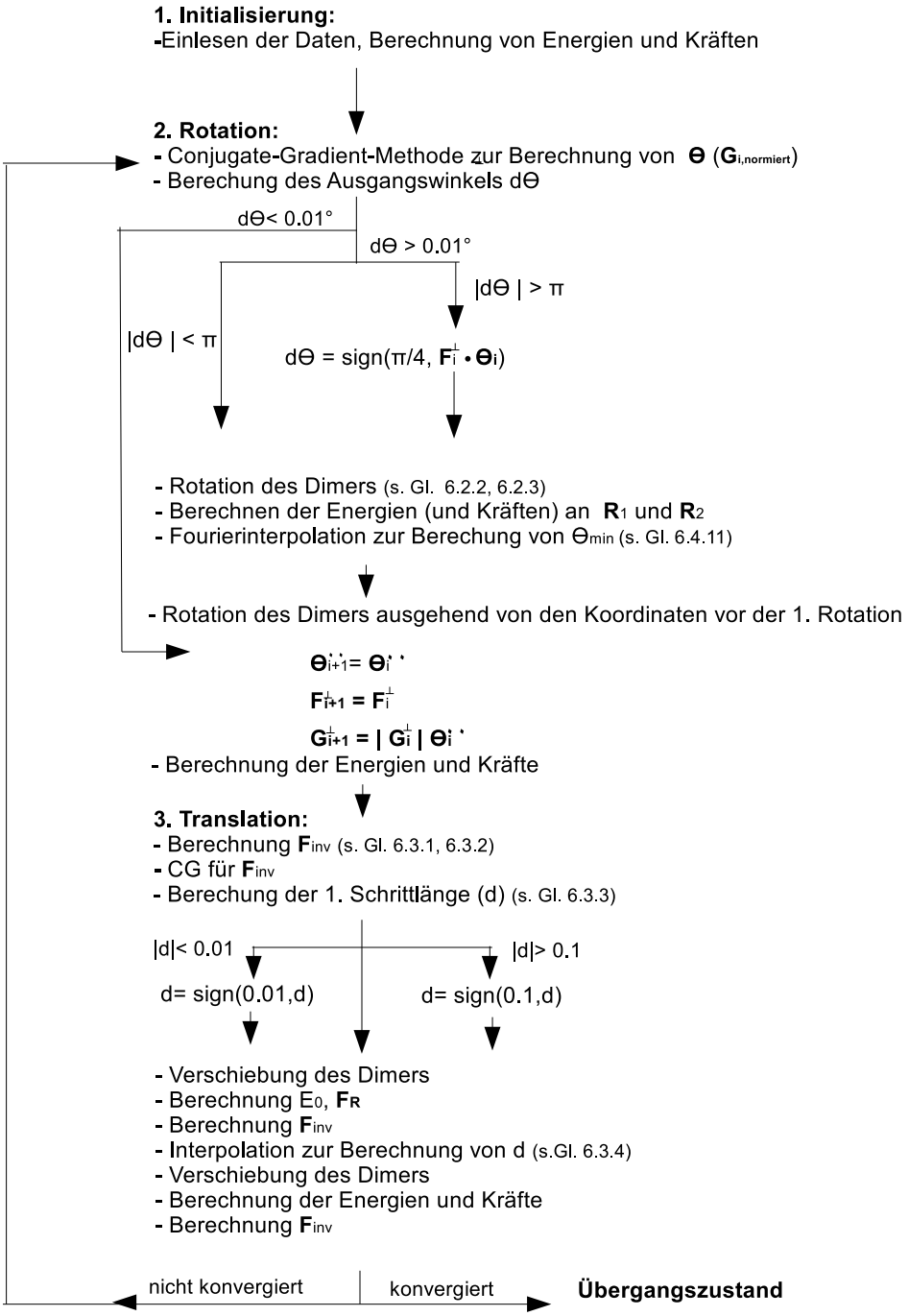


Abbildung 6.4.1: Skizzierung des Ablaufs der Dimermethodenvariation, die im Rahmen dieser Arbeit ins TURBOMOLE-Programmpacket implementiert wurde.

ebenfalls normiert werden. Dabei kann sich der zufällig generierte Verbindungsvektor so stark von dem wirklichen Verbindungsvektor unterscheiden, dass der Optimierungsalgorithmus divergiert.

3. Der Verbindungsvektor kann durch chemische Intuition abgeschätzt werden. Dabei sollte er die Reaktionskoordinate gut wiedergeben können, um eine Divergenz des Optimierungsalgorithmus, wie bei der Bestimmung mit Zufallszahlen, zu verhindern.

Nach der Initialisierung werden die Rotations- und Translationsschritte skuzessive bis zum Erreichen eines Konvergenzkriteriums durchgeführt. Hierzu wird das Dimer um einen kleinen Winkel gedreht und anschließend verschoben. In dem Fall, dass im Rotationsschritt bei der ersten Winkelberechung (zur Abschätzung des endgültigen Winkels) der Winkel Θ kleiner als 0.01 Grad ist, ist keine weitere Rotation notwendig. [59] Nach dieser Rotation ist die Dimerachse schon in der niedrigsten Steigungsmode ausgerichtet und die zweite Rotation kann optional übersprungen werden. Der Gewinn an Rechenzeit beträgt bei Wahl dieser Option durch die Vernachlässigung von zwei Energie- und Gradientenberechnungen 2/9 für diesen Zyklus. Für die Rotation ist zudem zu beachten, dass beide Drehungen in einem einzigen Rotationsschritt von derselben Startgeometrie ausgehen.
Des Weiteren kann die Energie in allen Fällen z.B. in der Nähe des Überganszustandes mit Hilfe einer Taylorentwinklung berechnet werden. [58] Bei Verwendung von Termen bis maximal zur zweiten Ordnung kann E_o durch

$$E_0 = \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{\Delta R}{4} (\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2) \cdot \mathbf{N} \tag{6.4.1}$$

beschrieben werden. Durch Umformung von Gl. 6.4.1 ergibt sich

$$E_2 = 2[E_0 - \frac{1}{4} \Delta R (\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2) \cdot \mathbf{N}] - E_1 \ . \tag{6.4.2}$$

Der dazugehörige Gradient wird mit Hilfe einer linearen Extrapolation gebildet, so dass

$$\mathbf{F}_2 = 2 \ \mathbf{F}_\mathbf{R} - \mathbf{F}_1 \tag{6.4.3}$$

gilt. Es müssen demnach nur Energie und Gradient an einem der beiden Teilen des Dimers sowie dem Mittelpunkt ($\mathbf{F}_\mathbf{R}$) berechnet werden. Die Genauigkeit in der Steigung wird durch diese Modifikation von O(ΔR^2) nach O(ΔR) herabgesetzt. Allerdings ergibt sich durch sie eine enorme Zeiteinsparung von (fast) einem Drittel der ursprünglichen Gesamtzeit. Diese Vorgehensweise wird „forward difference“ genannt, während im Gegensatz dazu die ursprüngliche Berechnungsweise von Energien und Gradienten an beiden Teilen des Dimers

und dem Mittelpunkt als „central difference“ bezeichnet wird. [59]

Zudem gibt es ein optionales Verfahren [59], bei dem die Neuberechnung der Gradienten bei der Rotation an einem der beiden Teilen des Dimers vernachlässigt wird. Diese Möglichkeit wird zwar nicht empfohlen, aber vor allem bei großen Systemen, wie sie bei Oberflächen vorkommen, kann sie viel Rechenzeit einsparen.

In der ursprünglichen Dimermethode wird die Krümmung C_x mit

$$C_x \approx \frac{(E_1 - E_0 + E_2 - E_0)}{\Delta R^2} \tag{6.4.4}$$

bestimmt. Krümmung und Energie müssen in dem Fall, dass die Näherung durch Gleichung 6.4.2 und 6.4.3 anstatt der exakten Berechnung für den zweiten Teil des Dimers verwendet werden soll, anders berechnet werden. Für die Energie gilt dann

$$E_2 \approx 2E_1 - E_0 + 2\Delta R(\mathbf{F}_R \cdot \mathbf{N}), \tag{6.4.5}$$

so dass sich

$$C_x \approx \frac{2}{\Delta R^2}[E_1 - E_0 + (\mathbf{F}_R \cdot \mathbf{N}(\Theta_{1.\text{Rotation}}))\Delta R] \tag{6.4.6}$$

ergibt.

In dem Verfahren von Heyden *et al.* [59] wird davon ausgegangen, dass die zweite Ableitung entlang der Richtung $\mathbf{x}$ einer bekannten Hessematrix $\mathbf{H}$ durch

$$C_x = \mathbf{x}^T\mathbf{H}\mathbf{x} \tag{6.4.7}$$

gegeben ist. Bei einer Entwicklung des Richtungsvektors in der orthonormalen Eigenvektorbasis der Hessematrix $\mathbf{u_i}$ und unter Verwendung von

$$\mathbf{x} = \mathbf{N}\cos\Theta + \mathbf{\Theta}\sin\Theta \tag{6.4.8}$$

kann C_x durch folgende Fourierreihe

$$\begin{aligned} C_x &= \cos^2\Theta\left(\Sigma_i\lambda_i(\mathbf{N}^T\mathbf{u_i})^2\right) + 2\sin\Theta\cos\Theta\left(\Sigma_i\lambda_i(\mathbf{N}^T\mathbf{u_i})(\mathbf{\Theta}^T\mathbf{u_i})\right) \\ &\quad + \sin^2\Theta\left(\Sigma_i\lambda_i(\mathbf{\Theta}^T\mathbf{u_i})^2\right) \qquad (6.4.9) \\ &= \frac{a_0}{2} + a_1\cos(2\Theta) + b_1\sin(2\Theta) \qquad (6.4.10) \end{aligned}$$

entwickelt werden. Mit λ_i werden in Gleichung 6.4.10 die Eigenwerte zu den Eigenvektoren

$\mathbf{u_i}$ beschrieben. Die Werte a_0, a_1 und b_1 sind Konstanten, die durch die Eigenwerte und Eigenvektoren der Hessematrix bestimmt werden. Folglich ist Gleichung (6.4.10) nur eine andere Schreibweise von Gleichung (6.4.9).
Diese Konstanten können zur Bestimmung des Winkels Θ_{min}, der das Dimer in die Mode der minimalen Steigung rotiert, verwendet werden:

$$\Theta_{min} = \frac{1}{2}\arctan\left(\frac{b_1}{a_1}\right). \tag{6.4.11}$$

Unter Verwendung von Gleichung (6.4.3) und einer Taylorentwicklung von E ergeben sich für die Konstante a_0, a_1 und b_1 folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned}
a_1 &= \frac{C_x\mid_{\Theta=0} - C_x\mid_{\Theta=\Theta_{1.\text{Rotation}}} + 0.5(\delta C_x \delta\Theta)\mid_{\Theta=0} \sin(2\Theta_{1.\text{Rotation}})}{1 - cos(2\Theta_{1.\text{Rotation}})} && (6.4.12)\\
&= \frac{\frac{\delta C_x}{\delta x}\mid_{\Theta=0} \cos(2\Theta_{min}) - \frac{\delta C_x}{\delta x}\mid_{\Theta=\Theta_{1.\text{Rotation}}}}{2\sin(2\Theta_{1.\text{Rotation}})} && (6.4.13)\\
b_1 &= 0.5\frac{\frac{\delta C_x}{\delta\Theta}\mid_{\Theta=0} \cos(2\Theta_{1.\text{Rotation}}) - \frac{\delta C_x}{\delta\Theta}\mid_{\Theta=\Theta_{1.\text{Rotaion}}}}{2\sin(2\Theta_{1.\text{Rotation}})} && (6.4.14)\\
a_0 &= 2(C_x\mid_{\Theta=0} - a_1) && (6.4.15)
\end{aligned}$$

Die Vereinfachung von Gleichung (6.4.12) zu Gleichung (6.4.13) ist möglich, da bei die Ableitung der Steigung aus Gleichung (6.4.6) durch

$$\frac{\delta C_x}{\delta\Theta}\mid_{\Theta=\Theta_{1.\text{Rotation}}} \approx \frac{1}{\Delta R}(\mathbf{F}_2(\Theta_{1.\text{Rotation}}) - \mathbf{F}_1(\Theta_{1.\text{Rotation}}))^T \mathbf{\Theta}(\Theta_{1.\text{Rotation}}) \tag{6.4.16}$$

gegeben ist.
Im Fall der Translation ist $\mathbf{G}_i$ die normierte Suchrichtung und C_x wird entlang der Dimerachse und nicht der modifizierten Kraft bestimmt. Auf diese Weise ist die Methode robuster [59], was für die Berechnung von Übergangszuständen an einer Oberfläche wichtig ist.
Da für diese Arbeit vor allem Prozesse an Oberflächen interessant sind, wurde auch eine Option für Einbettungen implementiert. Bei dem Rotationsschritt der vorherigen Versionen der DM wird das komplette Molekül rotiert, so dass es bei der Verwendung einer Einbettung der eingebette Cluster aus aus eben dieser Einbettung heraus gedreht wird. Um dies zu verhindern, werden die Gradienten, und damit die Kräfte und Verschiebungsvektoren, an den fixierten Positionen gleich Null gesetzt. Durch diese Fixierung ist es des Weiteren möglich, die DM für die Übergangszustandssuche bei Molekülausschnitten großer Systeme, wie z.B. Wasserstoff-Übergänge bei DNA-Fragmenten, zu verwenden.

Konvergenztest des Programms

Um zu testen, ob die Konvergenz des Übergangszustandes nach dem Durchlauf eines Programmzyklus erreicht worden ist, müssen verschiedene Testkriterien festgelegt werden. Es zeigte sich in der Programmversion von Heyden, dass folgende Testkriterien sinnvoll sind: Die Änderung der Energie von einem Schritt zum nächsten muss kleiner als ein vorgegebener Wert sein. Diese Differenz in der Energie sollte kleiner als 10^{-6} a.u. sein. Ebenfalls gut geeignet sind die Werte des betragsmäßig größten Eintrags des Kraftvektor $\mathbf{F}_R$ sowie den des Produkt aus der Translationsschrittlänge und dem normierten invertierten Kraftvektor $\mathbf{G}_i$. Diese sollten kleiner als 3x10^{-4} a.u. für den größten Eintrag des Kraftvektor und dem oben genannten Produkt sein.

Test des Programms an einem Bezugssystem

Um die implementierte Programmversion auf seine Funktionsweise und Stabilität zu testen, wurden einige Übergangzustände aus dem Testsatz von Zheng *et al.* [112] verwendet und mit den Ergebnissen des Programms von Heyden [59] sowie dem statpt-Programm des TURBOMOLE-Paketes [61], verglichen. Das stapt-Programm ist ein Programm, das u.a. Übergangszustände mit Hilfe einer Hessematrix bestimmen kann.
Der verwendete Testsatz von Zheng weist eine Vielzahl von unterschiedlichen Übergangszuständen auf. Bei Vergleich der mit dem statpt-Programm und mit der Dimermehtode bestimmten Strukturen wurde eine Übereinstimmung der erhaltenen Geometrien mit Abweichungen von weniger als 0.01 Å erhalten. Die Abweichung der Energien zwichen dem statpt-Programm und der ins TURBOMOLE implementierten Dimermethode ist kleiner als 0.01 kJ/mol. Für diese kleinen Systeme ist die Berechnung mit dem statpt-Programm zwar schneller, der Aufwand für die Berechnung einer Hessematrix steigt jedoch mit der Größe des Systems stark an. So kostet die Berechnung der Hessematrix ca. die dreifach Anzahl der Atome mehr als eine Energie- und Gradientenberechnung. Folglich wird die Verwendung der DM somit umso attraktiver, je größer das System ist.
Zudem wurde der Übergangszustand untersucht, welcher den Wasserstofftransfer bei der Umwandlung von Struktur $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H in H-$O_2(OO_{ad.,1Ti})$-H beschreibt. Beide Ausgangsstrukturen sind in Abbildung 5.1.3 aus Kapitel 5 zu sehen: Um Startgeometrien für die Dimermethode zu erhalten, wurden die zwei Strukturen durch einen rudimentären Reaktionspfad mit der Growing-String-Methode [113, 114] verbunden. Die Bindungslängen im Übergangszustand aus Abbildung 6.4.2 zwischen Struktur H-O_2H($OO_{ad.,2Ti}$) und $O_2(OO_{ad.,2Ti})$-H-H sind fast alle etwa beiden Strukturen gleich ähnlich, d.h. die Bin-

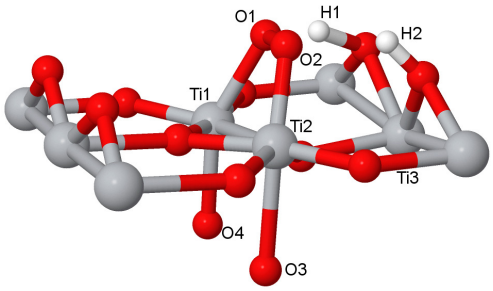


Abbildung 6.4.2: Mit der Dimermethode bestimmter Übergangszustand zwischen Struktur H-O_2H($OO_{ad.,2Ti}$) aus Abbildung 5.1.2 und O_2($OO_{ad.,2Ti}$)-H-H aus Abbildung 5.1.3.

dungsabstände liegen in der Regel zwischen denen von H-O_2H($OO_{ad.,2Ti}$) und O_2($OO_{ad.,2Ti}$)-H-H. Jedoch gibt es ein paar Ausnahmen. Ti1 ist im Gegensatz zu H-O_2H($OO_{ad.,2Ti}$) und O_2($OO_{ad.,2Ti}$)-H-H im Vergleich zu den anderen fünffach koordinierten Titanatomen nicht angehoben, sondern um 0.18 Å abgesenkt. Zudem ist der Abstand zwischen O2 und Ti2 mit 1.94 Å länger als in den beiden Minimumsstrukturen. Auch ist im Übergangszustand Ti3, das Titanatom unter den beiden angelagerten Wasserstoffatomen, stark abgesenkt, so dass der Abstand von Ti3 zu dem verbrückenden Sauerstoffatomen unterhalb von H1 bzw. H2 auf 1.89 bzw. 1.86 Å verkürzt wird. In Referenz 57 wurde ein ähnlicher Übergangszustand bestimmt. Die geometrischen Unterschiede zwischen den Strukturen beider Arbeiten sind mit maximal 0.1 Å für einen Übergangszustand eher gering.
Für die Reaktion H-O_2H($OO_{ad.,2Ti}$) $\rightleftharpoons$ O_2($OO_{ad.,2Ti}$)-H-H beträgt die Reaktionenthalpie 42.8 kJ/mol. Demnach ist die Reaktion endotherm. Die Aktivierungsenthalphie ist mit 94.7 kJ/mol relativ hoch. Für die Rückreaktion liegt die Aktivierungsenthalphie bei etwa 42.8 kJ/mol. Folglich liegt das Gleichgewicht stark auf der Seite des einfach dissoziierten Moleküls.
Ein direkter Vergleich mit der Studie von Huang *et al.* ist auf Grund des Fehlens von H-O_2H($OO_{ad.,2Ti}$) in Referenz 57 nicht möglich. Huang *et al.* bestimmten jedoch Übergangszustände mit Aktivierungsenthalphien zwischen 37 und 119 kJ/mol. Folglich liegen die Barrieren für die in der vorliegenden Arbeit berechneten Hin- und Rückreaktion in dem von Huang *et al.* vorgeschlagenen Bereich.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde zuerst nach einem optimalen Modell zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von kleinen Molekülen auf der Rutil-(110)-Oberfläche im Limit einer niedrigen Bedeckung gesucht. Hierbei wurde sowohl untersucht, mit welcher Einbettung die Bindungsenergien und Abstände am schnellsten konvergieren, als auch die Clustergröße und die Methoden und Basissätze variiert um herauszufinden, welche Genauigkeit sich mit welcher Kombination erreichen läßt. Als Modellsystem wurde dazu die Anlagerung von N_2 auf TiO_2 (110) betrachtet. Im Rahmen der Untersuchungen zum Systemaufbau für ein Modell der TiO_2-(110)-Oberfläche konnte festgestellt werden, dass die Bindungsenergie als Funktion der Clustergröße bei Einbettung in ein Punktladungsfeld schneller konvergiert als bei einer Absättigung mit Wasserstoffatomen. Zudem zeigte sich, dass Ladungen von $+3.0$ und -1.5 für die Positionen von Titan- und Sauerstoffatomen im Punktladungsfeld die Konvergenz der Bindungsenergie mit der Clustergröße weiter beschleunigen. Zwar zeigte sich in den counterpoisekorrigierten Rechnungen zur Untersuchung des Anlagerungsverhaltens von N_2, dass die Konvergenz in der Adsorptionsenergie erst bei einer Clustergröße von 96 Titan- und 192 Sauerstoffatomen erreicht ist. Die Konvergenz in der Geometrie konnte dagegen schon bei Verwendung eines $Ti_{40}O_{80}$-Clusters erreicht werden. Auf Basis der vorliegenden Arbeit wird daher die Verwendung eines $Ti_{40}O_{80}$-Clusters in zukünftigen Studien empfohlen. Zudem hat die Relaxation der Oberfläche einen wichtigen Einfluss auf die Bindungsenergie und darf keinesfalls vernachlässigt werden. Um eine genaue Abschätzung der Bindungsenergie zu erhalten, sollte auch die Nullpunktschwingungsenergie berücksichtigt werden.

Als beste Untersuchungsmethode zeigte sich SCS-MP2 bei Verwendung eines gemischten TZVP/QZVP-Basissatzes und Berücksichtigung aller Korrekturen mit einer Bindungsenergie von -40.9 kJ/mol. Bei der Verwendung von konventionellem MP2 kam es hingegen zu einer starken Überschätzung der Bindungsenergie. Bei B3LYP/DFT-D3 zeigte sich, dass

die Kombination aus Hybridfunktionalen und Dispersionskorrektur D3 von Grimme und Mitarbeitern [83] ebenfalls eine akzeptable Alternative zur Bestimmung von Geometrien und Energien von Anlagerungstrukturen ist. Die Bindungsenergien sollten sich bei der Verwendung der kürzlich von Möllmann *et al.* [92] optimierten C_6-Koeffizienten zur Berechnung der Dispersionskorrektur verbessern. Es zeigte sich mit B3LYP/DFT, dass eine Optimierung der Geometrie auf SV(P)-Niveau mit einer nachfolgenden Erweiterung des Basissatzes auf TZVPP-Niveau in einer Einzelpunktrechnung für die Energie ausreichend ist, um akzeptable Ergebnisse für die Bindungsenergie zu erhalten. Im Fall von schwachwechselwirkenden Systemen sollte SCS-MP2 allerdings mit einem gemischten TZVP/QZVP-Basissatz verwendet werden.

Anwendung fanden diese Ergebnisse zur Bestimmung des optimalen Modells zur Beschreibung des Anlagerungsverhaltens von kleinen Molekülen auf TiO_2-(110) bei der Untersuchung der Anlagerung von NO und H_2O_2. Die Untersuchungen zum Anlagerungs- und Reaktionsverhalten von NO auf der Rutil-(110)-Oberfläche konnte durch Vergleich mit experimentellen UHV-FTIRS-Untersuchungen zeigen, dass aus NO über Dimerisierung zu N_2O_2 und anschließende Disproportinierung sowohl N_2O, als auch NO_2 gebildet wurden. Es war durch einen Vergleich von experimentellen Ergebnissen mit den berechneten Schwingungsfrequenzen von dsorbierten NO, N_2O_2, N_2O und NO_2 möglich, neun Anlagerungstrukturen zu bestimmen. Da viele Katalysatoren Defekte aufweisen, wurde im Rahmen der Untersuchungen zum Anlagerungsverhalten von NO ein Modell zur Beschreibung einer Oberfläche mit Defekt bestimmt. Für die Untersuchungen wurde ein Cluster mit einem Defekt in der Reihe der verbrückenden Sauerstoffatome gewählt. Dabei stellte sich heraus, dass es notwendig ist, einen Modellcluster zu wählen, der symmetrisch zum Defekt aufgebaut ist und je eine zusätzliche Reihe von verbrückenden Sauerstoffatomen an beiden Seiten des Defekts aufweist.

Bei diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass eine Adsorption je nach Positionierung zu einer Defektstelle die Schwingungsfrequenzen mehr oder weniger stark verschieben kann. Eine Anlagerung direkt neben der Defektstelle bewirkte eine starke Verschiebung der Schwingungsfrequenzen. Gleichzeitig wird durch eine Anlagerung in der Nähe einer Defektstelle die Bindungsenergie stark erniedrigt.

Bei den Untersuchungen zum Anlagerungsverhalten von H_2O_2 war es möglich, neun Strukturen mit vier unterschiedlichen Dissoziationsgraden zu bestimmen. Die stabilste der untersuchten Strukturen, eine einfach dissozierte Struktur, deren OOH-Gruppe zweizähnig an ein fünffach koordiniertes Titanatom der Oberfläche bindet, konnte zudem in einem Experiment von Du *et al.* [109] bestätigt werden.

Im Zusammenhang mit dieser Dissertation wurde die Dimermethode zur Bestimmung

von Übergangszuständen auf Oberflächen in das Programmpaket TURBOMOLE [61] implementiet. Durch deren Verwendung war es zudem möglich, einen Übergangszustand zwischen zwei stabilen Anlagerungstrukturen des Wasserstoffperoxids zu bestimmen.
In zukünftigen Untersuchungen könnte die Dimermethode auch auf Übergangszustände zwischen den anderen H_2O_2-Spezies angewendet werden. Des Weiteren könnten für die Anlagerungsgeometrien des Wasserstoffperoxids auch die Frequenzen berechnet werden, um eine Identifikation mit dem Experiment wie im Fall des NO zu ermöglichen. Auch könnte die Dimermethode angewendet werden, um mögliche Übergangzustände für die Umwandlung von den Spezies verschiedener Zusammensetzungen wie z.B. $N_2O_2(NN_{ad.})$ in $N_2O_2(N_{ad.})$ zu bestimmen. In diesem speziellen Fall könnte sogar ein weiterer Hinweis für die geringe Bildung der stabileren $N_2O_2(N_{ad.})$-Spezies gebracht werden.
Die Untersuchungen für das Anlagerungsverhalten von NO auf der (110)-Oberfläche mit einem Defekt könnten fortgeführt werden, um eine vollständige Auflistung aller möglichen Anlagerungstrukturen zu erhalten. Zudem könnte die Annahme, dass die Bindungsenergie für Anlagerungstrukturen auf einer Oberfläche mit Defekt geringer ist, überprüft werden, indem die Bindungsenergien auf TZVPP-Niveau verbessert werden.
Das in Kapitel 3 aufgestellte Modell zur Beschreibung des Anlagerungsverhaltens von kleinen Molekülen auf der (110)-Oberfläche des Rutils bietet zudem die Möglichkeit, viele weitere kleine Moleküle auf ihr Anlagerungsverhalten auf der Rutil-(110)-Oberfläche zu untersuchen. Auf Grund der Untersuchungen in Kapitel 4 können diese Untersuchungen ebenfalls auf einer Oberfläche mit Defekt durchgeführt werden. Mit der in dieser Arbeit ins TURBOMOLE implementierten Dimermethode zur Bestimmung von Übergangszuständen auf Oberflächen können drüber hinaus kostengünstiger Reaktionspfade berechnet werden.

Kapitel 8

Anhang

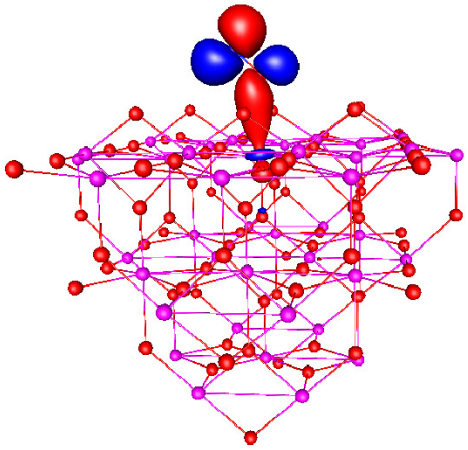
8.1 Skalierungsfaktoren

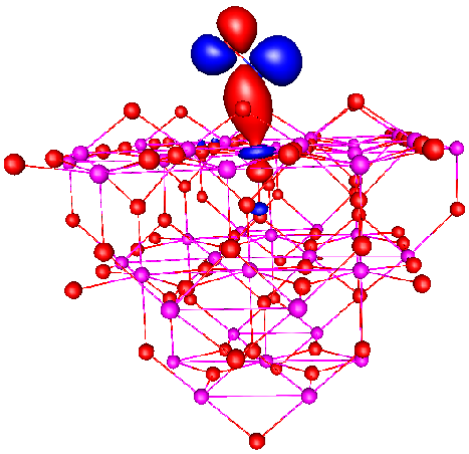
Tabelle 8.1.1: Die Skalierungsfaktoren zur Bestimmung der Schwinungsfrequenzen. Die Faktoren wurden an Hand des Quotienten aus experimentellen und berechneten Frequenzen für Gasphasenspezies bestimmt. Die experimentellen Frequenzen stammen aus den Referenzen 86, 115–117 und die harmonischen Gasphasenfrequenzen wurden mit B3LYP/SVP berechnet.

Struktur	Mode	Faktor
NO	$\nu_{\text{N-O},str}$	0.92
cis-O-NN-O	$\nu_{\text{N-O},sym}$	0.92
cis-O-NN-O	$\nu_{\text{N-O},as}$	0.98
trans-O-NN-O	$\nu_{\text{N-O},sym}$	0.95
trans-O-NN-O	$\nu_{\text{N-O},as}$	0.96
N_2O	$\nu_{\text{N-N}}$	0.92
N_2O	$\nu_{\text{N-O}}$	0.93
NO_2	$\nu_{\text{N-O},as}$	0.89
NO_2	$\nu_{\text{N-O},sym}$	0.91

8.2 Bilder der π^*-d_z-Orbitalwechselwirkung bei einer Anlagerung von NO dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluser

Im linken Bild ist die Anlagerung über das Sauerstoffatom gezeigt, während die rechte Abbildung die Anlagerung über das Stickstoffatom zeigt. Es ist eine deutlich Polarisation des π^*-Orbitals in Richtung des Stickstoffatoms zu erkennnen.





8.3 Geometrien der berechneten Strukturen

Zusätzlich sind in diesem Kapitel die absouluten B3LYP/DFT-Energien für die geometrieoptimierten Strukturen mit dem SVP-Basissatz zu finden.

8.3.1 Clustergeometrien

$Ti_{40}O_{80}$-Cluster

Atom	x	y	z
O	-6.172203002750	-0.004052241899	9.972259949149
O	-6.009743408145	0.000823061800	14.776537039486
O	0.004981774163	-5.668095120075	8.583508868893
O	0.000354230343	-0.002160887709	3.505944664751
O	-0.024159614553	0.000971495396	8.628051260035
O	6.116639690595	0.019594647569	9.965302632180
O	5.954881316573	0.004666289774	14.777319373595
O	0.016604767911	5.667766910152	8.582720492983
TI	-6.419343473729	-2.811878616207	12.886116344466
TI	-6.415813433045	2.817365475751	12.884462727246
TI	-6.120193134587	0.010333296293	6.631293672854
TI	0.031748631439	-5.522343341514	12.111619233042
TI	-0.005173809252	-2.801129063956	6.187099102597
TI	-0.178048930087	0.017603904792	12.119511431457
TI	0.022992323554	2.810265944685	6.195756672874
TI	6.415321754431	2.808584778150	12.882176340386
TI	6.136697938362	-0.009854005955	6.631715860785
TI	0.087830761641	5.516910456753	12.120905808646
O	-3.631103897400	-2.698241689503	6.252805509168
O	-9.950989540273	-2.682392810606	12.718566990880
O	-2.304530156377	-2.828576556897	12.597715200709
O	-3.642535344674	2.695349105434	6.256440590284
O	-9.949496294939	2.681528210413	12.714893779596
O	-2.305720817706	2.823954270909	12.591923157777
O	3.633439261786	-2.691380294035	6.254220694638
O	2.256312683689	-2.862758168307	12.613559025841

O	9.889585775546	-2.646663600292	12.657537664477	SVP/B3LYP-Energie: -50236.67280920
O	3.623200230391	2.695814362248	6.241623902130	
O	2.259270621954	2.854746212294	12.612731705777	
O	9.934587770304	2.699891472941	12.716894709563	

$Ti_{40}O_{79}$-Cluster Singulett-Grundzustand

Atom	x	y	z
O	-6.094072803031	-0.002427056515	10.509393159453
O	-0.036504090743	-5.680154644392	8.688163255646
O	-0.038525321310	-0.000604858300	3.702102304340
O	-0.072868468800	0.002594684302	8.735577177563
O	6.164644989633	0.017745327910	9.946072988560
O	5.942664739148	0.010171988129	14.760809754768
O	-0.025670381559	5.679969354714	8.685392737719
TI	-6.331852554470	-3.090954329279	12.363902688502
TI	-6.329161615815	3.093412094873	12.365878660442
TI	-5.973863458651	0.000786889290	6.200997792089
TI	0.029857317625	-5.538745366798	12.126623051087
TI	0.220919292480	-2.755870786643	6.102347283702
TI	-0.149731159310	0.016998757227	12.136127287751
TI	0.225996871211	2.760697022705	6.104511722516
TI	6.416325826068	2.814879064481	12.863772969481
TI	6.273687207615	-0.001736933696	6.597087529736
TI	0.071519820554	5.536683954682	12.131879057918
O	-3.814671200137	-2.672506801587	6.366101772349
O	-9.847767240587	-2.654197943663	12.760460899609
O	-2.449060222011	-2.812373622946	12.779662270035
O	-3.815670046026	2.672275256192	6.366053731826
O	-9.847244088633	2.651466920392	12.759589575599
O	-2.456392420777	2.801001579806	12.776879295953
O	3.687614091704	-2.688694008403	6.297033892423
O	2.194814513987	-2.826830616249	12.650212411005
O	9.889047720655	-2.646880938529	12.667952312464
O	3.688572671892	2.692272135771	6.285241526999
O	2.186872534576	2.820759611293	12.647468064016
O	9.933611489817	2.700706044553	12.720318120697

SVP/B3LYP-Energie: -50161.51048893

$Ti_{40}O_{79}$-Cluster Triplett-Grundzustand

Atom	x	y	z
O	-6.070245360779	-0.002598416560	10.592549525694
O	-0.037621204880	-5.668897394860	8.646725929334
O	-0.031857489625	-0.002923246946	3.766144332849
O	-0.074501171653	0.001387510294	8.683278148025
O	6.162625474772	0.019524963073	9.926573901476
O	5.927347098193	0.013278234498	14.750393744410
O	-0.027258893319	5.666095433273	8.643514433722
TI	-6.340264274548	-3.092151802467	12.365429416496
TI	-6.333841796892	3.095447629051	12.367965891676
TI	-5.958458178073	0.001492175095	6.088124841047
TI	0.029579786654	-5.526619659549	12.110522481420
TI	0.222989061205	-2.828561977445	5.999871638742
TI	-0.151879532680	0.015423026689	12.051140108880
TI	0.233297291345	2.836322032949	6.005526894975
TI	6.417044281740	2.818529745141	12.855600598061
TI	6.283815744894	-0.005020360410	6.577621596571
TI	0.073880950959	5.522962566869	12.117001231775
O	-3.811670388713	-2.675127028741	6.351929512274
O	-9.858041845399	-2.659301941291	12.755050403966
O	-2.425698604395	-2.835640798176	12.752042402789
O	-3.812246762399	2.673720378776	6.351937504515
O	-9.856290582133	2.655756066205	12.753384290926
O	-2.430543458047	2.824910707824	12.750295157922
O	3.672230271341	-2.692781578992	6.277215088188
O	2.202560253236	-2.831809630592	12.606189656686
O	9.886276777554	-2.644627646939	12.667387682406
O	3.671174072127	2.696541124164	6.262623002110
O	2.198828477696	2.826302948459	12.596969571308
O	9.931951364792	2.699671754212	12.717691725344

SVP/B3LYP-Energie: -50161.54480092

$Ti_{47}O_{93}$-Cluster Singulett-Grundzustand

Atom	x	y	z
O	-12.408090321001	-5.744376837581	8.655186439726
O	-12.424246723547	-11.210003385834	8.728491373064
O	-12.424246723547	11.210003385834	8.728491373064
O	-6.194265638790	-5.688776748381	10.054098728432
O	-18.636360447717	-5.605001787403	10.029454054043
O	-18.636360447717	5.605001787403	10.029454054043
O	-18.636360447717	0.000000000000	10.029454054043
O	-6.212113913143	-11.210003385834	10.029454054043
O	-6.212113913143	16.815005173237	10.029454054043
O	-6.212113913143	-16.815005173237	10.029454054043
O	-6.212113913143	11.210003385834	10.029454054043
O	-6.209420486486	-5.405486203047	14.890292650727
O	-18.636379344978	-5.605001787403	14.898067550956
O	-18.636379344978	11.210003385834	14.898067550956
O	-18.636379344978	-11.210003385834	14.898067550956
O	-18.636379344978	5.605001787403	14.898067550956
O	-18.636379344978	0.000000000000	14.898067550956
O	-6.212682909681	-10.997889375295	15.120661604683
O	-6.212113913143	-16.815005173237	14.898067550956
O	-6.212113913143	16.815005173237	14.898067550956
O	-6.215444366479	10.998394877035	15.119307048991
O	-12.424246723547	0.000000000000	3.856495266373
O	-12.424246723547	-5.605001787403	3.856495266373
O	-12.424246723547	5.605001787403	3.856495266373
O	-12.403391516972	-0.009025709956	8.727357159439
O	-6.203664380685	-0.000403078584	10.741887987100
O	-12.377018688034	5.720498069193	8.629689120905
O	-6.222030817943	5.681505082222	10.058532970803
O	-6.208574078151	5.405862447520	14.893466067822
O	0.000000000000	-11.210003385834	8.728491373064
O	0.000000000000	-5.605001787403	3.856495266373
O	-0.030308561555	-5.733988824056	8.656070264638
O	6.212132810404	-5.605001787403	10.029454054043
O	6.212132810404	-5.605001787403	14.898067550956
O	0.000000000000	0.000000000000	3.856495266373

O	-0.038234828847	-0.000110926924	8.731901194898
O	6.212132810404	0.000000000000	10.029454054043
O	6.212132810404	0.000000000000	14.898067550956
O	0.000000000000	5.605001787403	3.856495266373
O	-0.032954745059	5.752272869254	8.655319476445
O	6.212132810404	5.605001787403	10.029454054043
O	6.212132810404	5.605001787403	14.898067550956
O	6.212132810404	11.210003385834	14.898067550956
O	6.212132810404	-11.210003385834	14.898067550956
O	0.000000000000	11.210003385834	8.728491373064
TI	-6.196239457736	-8.522519350402	13.148250693825
TI	-12.495531161704	-5.668609780064	12.150754975129
TI	-12.424246723547	-2.802500893702	6.095328838130
TI	-6.190700481468	-3.199964156642	12.345312862976
TI	-6.212113913143	-5.605001787403	6.499767836118
TI	-12.336971989771	-0.010262913655	12.126415680483
TI	-12.424246723547	2.802500893702	6.095328838130
TI	-6.212246382945	3.195544465163	12.351787442653
TI	-6.214892377476	0.001278021784	6.062303795260
TI	-12.512031872351	5.652529722454	12.112738031706
TI	-6.203118627778	8.520462950424	13.148997135648
TI	-6.212113913143	5.605001787403	6.499767836118
TI	0.000000000000	-11.210003385834	12.158721304615
TI	0.000000000000	-8.407502681105	6.095328838130
TI	6.212132810404	-8.407502681105	12.870675436207
TI	0.094988028933	-5.662736511243	12.137475113703
TI	0.000000000000	-2.802500893702	6.095328838130
TI	6.212132810404	-2.802500893702	12.870675436207
TI	6.212132810404	-5.605001787403	6.499767836118
TI	-0.066963579354	0.009015694407	12.126377130070
TI	0.000000000000	2.760563902388	6.095328838130
TI	6.212132810404	2.802500893702	12.870675436207
TI	6.212132810404	0.000000000000	6.499767836118
TI	0.087260560830	5.671078140338	12.129028982752
TI	0.000000000000	8.407502681105	6.095328838130
TI	6.212132810404	8.407502681105	12.870675436207
TI	6.212132810404	5.605001787403	6.499767836118
TI	0.000000000000	11.210003385834	12.158721304615
CA	12.424246723547	-5.605001787403	12.158721304615
CA	12.424246723547	-2.802500893702	6.095328838130

CA	12.424246723547	0.000000000000	12.158721304615
CA	12.424246723547	2.802500893702	6.095328838130
CA	12.424246723547	5.605001787403	12.158721304615
O	-14.748571316583	-8.407502681105	12.797183986899
O	-14.748571316583	-2.802500893702	12.797183986899
O	-14.790976771005	2.834234875679	12.683284712664
O	-14.793869752742	8.346140250008	12.620948694664
O	-8.693247980686	-8.407502681105	6.273794574120
O	-16.155245277435	-8.407502681105	6.273794574120
O	-16.155245277435	8.407502681105	6.273794574120
O	-16.155245277435	2.688733522351	6.273794574120
O	-16.155245277435	-2.688733522351	6.273794574120
O	-21.117494704233	-2.688733522351	6.273794574120
O	-21.117494704233	2.688733522351	6.273794574120
O	-10.099921941538	14.012504279535	12.797183986899
O	-10.099921941538	-14.012504279535	12.797183986899
O	-2.324324782009	14.012504279535	12.797183986899
O	-2.324324782009	-14.012504279535	12.797183986899
O	-3.730998553888	-8.407502681105	6.273794574120
O	-10.099921941538	-8.407502681105	12.797183986899
O	-2.324324782009	-8.407502681105	12.797183986899
O	-8.667980452563	-2.770116467990	6.395953652309
O	-3.780001042240	-2.753116680671	6.375161562587
O	-10.090902278706	-2.827475514274	12.699597962479
O	-2.300538799174	-2.811069667879	12.733179907641
O	-8.665197452887	2.752516881596	6.382489731558
O	-3.782243769215	2.760794826921	6.392567829997
O	-10.107916616916	2.799578621210	12.729593018469
O	-2.306174151475	2.816095205556	12.726982550789
O	-8.693247980686	8.407502681105	6.273794574120
O	-3.730998553888	8.407502681105	6.273794574120
O	-10.099921941538	8.407502681105	12.797183986899
O	-2.324324782009	8.407502681105	12.797183986899
O	3.730998553888	-8.407502681105	6.273794574120
O	2.324324782009	-8.407502681105	12.797183986899
O	3.730998553888	-2.688733522351	6.273794574120
O	8.693247980686	-2.688733522351	6.273794574120
O	2.374515719126	-2.832471005306	12.691634089637
O	3.730998553888	2.688733522351	6.273794574120
O	8.693247980686	2.688733522351	6.273794574120

CA	0.000000000000	5.605001787403	0.000000000000
O	-6.242728610331	-0.001883867982	2.414971921042
O	-6.212132810404	5.605001787403	2.420738420336
CA	0.000000000000	-5.605001787403	0.000000000000
O	-2.420738420336	-2.802500893702	0.000000000000
O	-10.099921941538	2.802500893702	0.000000000000
O	-10.099921941538	-2.802500893702	0.000000000000
O	-2.420738420336	2.802500893702	0.000000000000
TI	-6.212132810404	-2.802500893702	0.000000000000
TI	-6.212132810404	2.802500893702	0.000000000000
CA	6.212132810404	-2.802500893702	0.000000000000
CA	6.212132810404	2.802500893702	0.000000000000
O	-6.212132810404	0.000000000000	-2.420738420336
CA	-18.636369896348	-8.407502681105	0.000000000000
CA	-18.636369896348	-2.802500893702	0.000000000000
CA	-18.636369896348	-5.605001787403	-6.212132810404
CA	-18.636369896348	2.802500893702	0.000000000000
CA	-18.636369896348	0.000000000000	-6.212132810404
CA	-18.636369896348	8.407502681105	0.000000000000
CA	-18.636369896348	5.605001787403	-6.212132810404
CA	-6.212123361773	-14.012504279535	0.000000000000
CA	-6.212123361773	-8.407502681105	0.000000000000
CA	-12.424246723547	-11.210003385834	0.000000000000
CA	-12.424246723547	-8.407502681105	-6.212132810404
CA	-12.424246723547	-5.605001787403	0.000000000000
CA	-6.212123361773	-5.605001787403	-6.212132810404
CA	-12.424246723547	-2.802500893702	-6.212132810404
CA	-6.212123361773	-2.802500893702	-12.424265620808
TI	-12.424246723547	0.000000000000	0.000000000000
CA	-6.212123361773	0.000000000000	-6.212132810404
CA	-12.424246723547	2.802500893702	-6.212132810404
CA	-6.212123361773	2.802500893702	-12.424265620808
CA	-6.212123361773	8.407502681105	0.000000000000
CA	-12.424246723547	5.605001787403	0.000000000000
CA	-6.212123361773	5.605001787403	-6.212132810404
CA	-12.424246723547	8.407502681105	-6.212132810404
CA	-6.212123361773	14.012504279535	0.000000000000
CA	-12.424246723547	11.210003385834	0.000000000000
CA	6.212123361773	-8.407502681105	0.000000000000
CA	0.000000000000	-11.210003385834	0.000000000000

CA	0.000000000000	-8.407502681105	-6.212132810404
CA	6.212123361773	-5.605001787403	-6.212132810404
CA	0.000000000000	-2.802500893702	-6.212132810404
CA	0.000000000000	-5.605001787403	-12.424265620808
CA	6.212123361773	0.000000000000	-6.212132810404
CA	0.000000000000	2.802500893702	-6.212132810404
CA	0.000000000000	0.000000000000	-12.424265620808
CA	6.212123361773	8.407502681105	0.000000000000
CA	6.212123361773	5.605001787403	-6.212132810404
CA	0.000000000000	8.407502681105	-6.212132810404
CA	0.000000000000	5.605001787403	-12.424265620808
CA	0.000000000000	11.210003385834	0.000000000000
CA	12.424246723547	-5.605001787403	0.000000000000
CA	12.424246723547	0.000000000000	0.000000000000
CA	12.424246723547	5.605001787403	0.000000000000
CA	-18.636360447717	-19.617506066939	12.870675436207
CA	-18.636360447717	-14.012504279535	12.870675436207
CA	-18.636360447717	-16.815005173237	6.499767836118
CA	-24.848493258121	-8.407502681105	6.095328838130
TI	-18.636360447717	-8.407502681105	12.870675436207
CA	-31.060607171264	8.407502681105	12.870675436207
CA	-31.060607171264	-8.407502681105	12.870675436207
CA	-31.060607171264	-2.802500893702	12.870675436207
CA	-31.060607171264	2.802500893702	12.870675436207
CA	-18.636360447717	-11.210003385834	6.499767836118
CA	-24.848493258121	-5.605001787403	12.158721304615
CA	-24.848493258121	-2.802500893702	6.095328838130
TI	-18.636360447717	-2.802500893702	12.870675436207
TI	-18.636360447717	-5.605001787403	6.499767836118
CA	-31.060607171264	-5.605001787403	6.499767836118
CA	-31.060607171264	0.000000000000	6.499767836118
CA	-31.060607171264	5.605001787403	6.499767836118
CA	-24.848493258121	0.000000000000	12.158721304615
CA	-24.848493258121	2.802500893702	6.095328838130
TI	-18.636360447717	2.802500893702	12.870675436207
TI	-18.636360447717	0.000000000000	6.499767836118
CA	-24.848493258121	5.605001787403	12.158721304615
CA	-24.848493258121	8.407502681105	6.095328838130
TI	-18.636360447717	8.407502681105	12.870675436207
TI	-18.636360447717	5.605001787403	6.499767836118

CA	-18.636360447717	14.012504279535	12.870675436207
CA	-18.636360447717	11.210003385834	6.499767836118
CA	-18.636360447717	19.617506066939	12.870675436207
CA	-18.636360447717	16.815005173237	6.499767836118
CA	-6.212113913143	-25.222507854342	12.870675436207
CA	-12.424246723547	-22.420006960640	12.158721304615
CA	-12.424246723547	-19.617506066939	6.095328838130
CA	-6.212113913143	-19.617506066939	12.870675436207
CA	-6.212113913143	-22.420006960640	6.499767836118
CA	-12.424246723547	-16.815005173237	12.158721304615
CA	-12.424246723547	-14.012504279535	6.095328838130
TI	-6.212113913143	-14.012504279535	12.870675436207
CA	-6.212113913143	-16.815005173237	6.499767836118
TI	-12.424246723547	-11.210003385834	12.158721304615
TI	-12.424246723547	-8.407502681105	6.095328838130
TI	-6.212113913143	-11.210003385834	6.499767836118
TI	-12.424246723547	8.407502681105	6.095328838130
TI	-12.424246723547	11.210003385834	12.158721304615
CA	-12.424246723547	14.012504279535	6.095328838130
TI	-6.212113913143	14.012504279535	12.870675436207
TI	-6.212113913143	11.210003385834	6.499767836118
CA	-12.424246723547	16.815005173237	12.158721304615
CA	-12.424246723547	19.617506066939	6.095328838130
CA	-6.212113913143	19.617506066939	12.870675436207
CA	-6.212113913143	16.815005173237	6.499767836118
CA	-12.424246723547	22.420006960640	12.158721304615
CA	-6.212113913143	25.222507854342	12.870675436207
CA	-6.212113913143	22.420006960640	6.499767836118
CA	0.000000000000	-22.420006960640	12.158721304615
CA	0.000000000000	-19.617506066939	6.095328838130
CA	6.212132810404	-19.617506066939	12.870675436207
CA	0.000000000000	-16.815005173237	12.158721304615
CA	0.000000000000	-14.012504279535	6.095328838130
CA	6.212132810404	-14.012504279535	12.870675436207
CA	6.212132810404	-16.815005173237	6.499767836118
CA	6.212132810404	-11.210003385834	6.499767836118
CA	0.000000000000	14.012504279535	6.095328838130
CA	6.212132810404	14.012504279535	12.870675436207
CA	6.212132810404	11.210003385834	6.499767836118
CA	0.000000000000	16.815005173237	12.158721304615

CA	0.000000000000	19.617506066939	6.095328838130	
CA	6.212132810404	19.617506066939	12.870675436207	
CA	6.212132810404	16.815005173237	6.499767836118	
CA	0.000000000000	22.420006960640	12.158721304615	
CA	12.424246723547	-11.210003385834	12.158721304615	
CA	12.424246723547	-8.407502681105	6.095328838130	
CA	18.636379344978	-8.407502681105	12.870675436207	
CA	18.636379344978	-2.802500893702	12.870675436207	
CA	18.636379344978	-5.605001787403	6.499767836118	
CA	18.636379344978	2.802500893702	12.870675436207	
CA	18.636379344978	0.000000000000	6.499767836118	
CA	12.424246723547	8.407502681105	6.095328838130	
CA	18.636379344978	8.407502681105	12.870675436207	
CA	18.636379344978	5.605001787403	6.499767836118	SVP/B3LYP-Energie: -50597.65852639
CA	12.424246723547	11.210003385834	12.158721304615	
CA	-24.848493258121	5.605001787403	0.000000000000	
CA	-24.848493258121	-5.605001787403	0.000000000000	
CA	-24.848493258121	0.000000000000	0.000000000000	
CA	-24.848493258121	11.210003385834	12.158721304615	
CA	-24.848493258121	-11.210003385834	12.158721304615	
CA	-12.424246723547	5.605001787403	-12.424265620808	
CA	-12.424246723547	-5.605001787403	-12.424265620808	
CA	-12.424246723547	0.000000000000	-12.424265620808	
O	2.372781706426	2.831545606419	12.689598854592	
O	3.730998553888	8.407502681105	6.273794574120	
O	2.324324782009	8.407502681105	12.797183986899	
O	-6.212132810404	-5.605001787403	2.420738420336	
TI	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	

$Ti_{47}O_{93}$-Cluster Triplett-Grundzustand

Atom	x	y	z
O	-12.414246196813	-5.705392565379	8.657071048431
O	-6.198036182053	-5.626524453516	10.110038508390
O	-6.210096580349	-5.448423468651	14.941376134013
O	-6.212408327512	-11.000887824456	15.111877190618
O	-6.215645073477	11.010593888343	15.122528277743
O	-12.438908795503	0.031330903441	8.730953307251
O	-6.204133762887	0.024067732273	10.924118278633
O	-12.397003524950	5.735988203709	8.615687178527
O	-6.217936906701	5.718404618463	10.066579867072
O	-6.210368975879	5.418919230340	14.930037481092
O	-0.025954059047	-5.711770780243	8.657434836665
O	-0.001732719656	0.032187386741	8.739004676679
O	-0.019517234636	5.752173332079	8.648039404201
TI	-6.204935294790	-8.541589556026	13.117299149241
TI	-12.490683199327	-5.671278242381	12.155575616568
TI	-6.193367846948	-3.216518981994	12.433474467736
TI	-12.332951193379	-0.010116596055	12.137638430529
TI	-6.200424430567	3.208070085006	12.354721727832
TI	-6.216673849244	-0.073364729337	5.972128769504
TI	-12.516056823520	5.649635303077	12.117576635714
TI	-6.203719157086	8.497091364096	13.189032118415
TI	0.080752495927	-5.671780043825	12.144448085482
TI	-0.055649447702	-0.000662391915	12.141769489066
TI	0.089601216516	5.663935539847	12.135251590671
O	-14.801771616295	2.847022612401	12.689587973445
O	-14.795376697033	8.358314479359	12.623898164780
O	-8.732489531291	-2.590583883640	6.437515842991
O	-3.717333514212	-2.579658909841	6.432102724637
O	-10.111973158561	-2.810827130855	12.736363236225
O	-2.272823793520	-2.805093980515	12.772817330339
O	-8.671329743976	2.839851903816	6.403195108085
O	-3.791091396398	2.834168964513	6.412018855762
O	-10.128170210191	2.833197102302	12.734274966501

Atom	x	y	z
O	-2.285584226119	2.840194123112	12.739363589891
O	2.386186656190	-2.822767515885	12.686570969308
O	2.383383975397	2.837559944630	12.697531926152
O	-6.276712329391	0.000068709977	2.443589029462

SVP/B3LYP-Energie: -50597.68055318

$Ti_{40}O_{88}H_{16}$-Cluster

Atom	x	y	z
N	0.000000000000	0.000000000000	4.535342718926
N	0.000000000000	0.000000000000	6.610262012834
O	14.662385065060	-8.384714851614	0.000000000000
TI	12.273771233092	-5.589809901076	0.000000000000
O	12.273771233092	-5.589809901076	-3.743547469246
TI	12.273771233092	-2.794904950538	-6.136885616546
O	12.273771233092	0.000000000000	-8.530223763846
TI	12.273771233092	2.794904950538	-6.136885616546
O	8.525499448514	2.794904950538	-6.136885616546
TI	6.136885616546	0.000000000000	-6.136885616546
O	8.525499448514	-2.794904950538	-6.136885616546
TI	6.136885616546	-5.589809901076	-6.136885616546
O	8.525499448514	-8.384714851614	-6.136885616546
O	9.885157401125	-8.384714851614	0.000000000000
TI	6.136885616546	-8.384714851614	0.000000000000
O	6.136885616546	-5.589809901076	-2.393621606220
TI	6.136885616546	-2.794904950538	0.000000000000
O	6.136885616546	0.000000000000	-2.393338147300
TI	6.136885616546	2.794904950538	0.000000000000
O	2.388613831967	2.794904950538	0.000000000000
TI	0.000000000000	5.589809901076	0.000000000000
O	0.000000000000	5.589809901076	-3.743547469246
TI	0.000000000000	2.794904950538	-6.136885616546
O	-3.748271784579	2.794904950538	-6.136885616546
TI	-6.136885616546	5.589809901076	-6.136885616546
O	-8.525499448514	8.384714851614	-6.136885616546
O	9.885157401125	-2.794904950538	0.000000000000
TI	12.273771233092	0.000000000000	0.000000000000
O	14.662385065060	2.794904950538	0.000000000000
TI	12.273771233092	5.589809901076	0.000000000000
O	9.885157401125	8.384714851614	0.000000000000
TI	6.136885616546	8.384714851614	0.000000000000
O	6.136885616546	5.589809901076	-2.393338147300
TI	6.136885616546	5.589809901076	-6.136885616546
O	8.525499448514	8.384714851614	-6.136885616546
O	14.662385065060	-2.794904950538	0.000000000000

O	6.136885616546	-5.589809901076	2.393338147300
O	2.388613831967	-8.384714851614	0.000000000000
TI	0.000000000000	-5.589809901076	0.000000000000
O	2.388613831967	-2.794904950538	0.000000000000
TI	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000
O	-2.388613831967	2.794904950538	0.000000000000
TI	-6.136885616546	2.794904950538	0.000000000000
O	-6.136885616546	0.000000000000	-2.393338147300
TI	-6.136885616546	0.000000000000	-6.136885616546
O	-8.525499448514	-2.794904950538	-6.136885616546
TI	-12.273771233092	-2.794904950538	-6.136885616546
O	-12.273771233092	0.000000000000	-8.530223763846
TI	-12.273771233092	2.794904950538	-6.136885616546
O	-12.273771233092	5.589809901076	-3.743547469246
TI	-12.273771233092	5.589809901076	0.000000000000
O	-14.662385065060	2.794904950538	0.000000000000
TI	-12.273771233092	0.000000000000	0.000000000000
O	-9.885157401125	-2.794904950538	0.000000000000
TI	-12.273771233092	-5.589809901076	0.000000000000
O	-12.273771233092	-5.589809901076	-3.743547469246
O	6.136885616546	0.000000000000	2.393338147300
O	6.136885616546	5.589809901076	2.393338147300
O	9.885157401125	2.794904950538	0.000000000000
O	2.388613831967	8.384714851614	0.000000000000
TI	0.000000000000	11.179619802151	0.000000000000
O	0.000000000000	11.179619802151	-3.743547469246
TI	0.000000000000	8.384714851614	-6.136885616546
O	3.748271784579	8.384714851614	-6.136885616546
O	-2.388613831967	8.384714851614	0.000000000000
TI	-6.136885616546	8.384714851614	0.000000000000
O	-9.885157401125	8.384714851614	0.000000000000
O	-6.136885616546	5.589809901076	2.393338147300
O	-6.136885616546	5.589809901076	-2.393338147300
O	-6.136885616546	0.000000000000	2.393338147300
TI	-6.136885616546	-2.794904950538	-0.000000000000
O	-2.388613831967	-2.794904950538	-0.000000000000
O	-9.885157401125	2.794904950538	0.000000000000
O	-6.136885616546	-5.589809901076	2.393338147300
TI	-6.136885616546	-8.384714851614	-0.000000000000
O	-9.885157401125	-8.384714851614	-0.000000000000

O	-6.136885616546	-5.589809901076	-2.393338147300
TI	-6.136885616546	-5.589809901076	-6.136885616546
O	-8.525499448514	-8.384714851614	-6.136885616546
O	-2.388613831967	-8.384714851614	-0.000000000000
TI	-0.000000000000	-11.179619802151	-0.000000000000
O	-0.000000000000	-11.179619802151	-3.743547469246
TI	-0.000000000000	-8.384714851614	-6.136885616546
O	-3.748271784579	-8.384714851614	-6.136885616546
O	-6.136885616546	-5.589809901076	-9.880433085793
TI	-6.136885616546	-2.794904950538	-12.273771233092
O	-6.136885616546	0.000000000000	-14.662385065060
TI	-6.136885616546	2.794904950538	-12.272826370026
O	-2.388613831967	2.794904950538	-12.273771233092
TI	0.000000000000	5.589809901076	-12.273771233092
O	2.388613831967	2.794904950538	-12.273771233092
TI	6.136885616546	2.794904950538	-12.273771233092
O	6.136885616546	-0.000000000000	-14.662385065060
TI	6.136885616546	-2.794904950538	-12.273771233092
O	2.388613831967	-2.794904950538	-12.273771233092
TI	-0.000000000000	-5.589809901076	-12.273771233092
O	-2.388613831967	-2.794904950538	-12.273771233092
TI	-0.000000000000	0.000000000000	-12.273771233092
O	-0.000000000000	-0.000000000000	-8.530223763846
TI	-0.000000000000	-2.794904950538	-6.136885616546
O	-0.000000000000	-5.589809901076	-8.530223763846
O	-3.748271784579	-2.794904950538	-6.136885616546
O	12.273771233092	0.000000000000	-3.743547469246
O	14.662385065060	8.384714851614	0.000000000000
O	12.273771233092	5.589809901076	-3.743547469246
O	0.000000000000	-5.589809901076	-3.743547469246
O	3.748271784579	-8.384714851614	-6.136885616546
O	6.136885616546	-5.589809901076	-9.880433085793
O	3.748271784579	-2.794904950538	-6.136885616546
O	3.748271784579	2.794904950538	-6.136885616546
O	6.136885616546	5.589809901076	-9.880433085793
O	6.136885616546	0.000000000000	-9.880433085793
O	0.000000000000	0.000000000000	-3.743547469246
O	0.000000000000	5.589809901076	-8.530223763846
O	-3.748271784579	8.384714851614	-6.136885616546
O	-6.136885616546	0.000000000000	-9.880433085793

O	-8.525499448514	2.794904950538	-6.136885616546
O	-6.136885616546	5.589809901076	-9.880433085793
O	-12.273771233092	0.000000000000	-3.743547469246
O	-14.662385065060	-2.794904950538	0.000000000000
O	-14.662385065060	8.384714851614	-0.000000000000
O	-14.662385065060	-8.384714851614	0.000000000000
H	15.853290474004	9.778180004742	0.000000000000
H	15.853290474004	-9.778180004742	0.000000000000
H	-15.853290474004	-9.778180004742	0.000000000000
H	-15.853290474004	9.778180004742	-0.000000000000
H	9.716404857458	9.778180004742	-6.136885616546
H	-9.716404857458	9.778180004742	-6.136885616546
H	-9.716404857458	-9.778180004742	-6.136885616546
H	9.716404857458	-9.778180004742	-6.136885616546
O	2.388613831967	-13.974486958167	-0.000000000000
O	-2.388613831967	-13.974486958167	-0.000000000000
O	2.388613831967	13.974486958167	0.000000000000
O	-2.388613831967	13.974486958167	0.000000000000
H	-3.579424754605	-15.367971008557	-0.000000000000
H	3.579424754605	-15.367971008557	-0.000000000000
H	3.579424754605	15.367971008557	0.000000000000
H	-3.579424754605	15.367971008557	0.000000000000
O	6.136885616546	-11.179619802151	2.393338147300
O	-6.136885616546	-11.179619802151	2.393338147300
O	6.136885616546	11.179619802151	2.393338147300
O	-6.136885616546	11.179619802151	2.393338147300
H	-6.136885616546	12.571913325078	3.585566364537
H	6.136885616546	12.571913325078	3.585566364537
H	-6.136885616546	-12.571913325078	3.585566364537
H	6.136885616546	-12.571913325078	3.585566364537

$Ti_{96}O_{192}$-Cluster

Atom	x	y	z
N	0.000000000000	0.000000000000	4.724315332214
N	0.000000000000	0.000000000000	6.799234626123
TI	0.000000000000	-13.974524752689	-6.136885616546
TI	0.000000000000	-8.384714851614	-18.410656849638
TI	0.000000000000	-8.384714851614	-6.136885616546
TI	0.000000000000	-2.794904950538	-18.410656849638
TI	0.000000000000	-2.794904950538	-6.136885616546
TI	6.136885616546	-13.974524752689	0.000000000000
TI	6.136885616546	-8.384714851614	-12.273771233092
TI	6.136885616546	-8.384714851614	0.000000000000
TI	12.273771233092	-8.384714851614	-6.136885616546
TI	6.136885616546	-2.794904950538	-12.273771233092
TI	6.136885616546	-2.794904950538	0.000000000000
TI	12.273771233092	-2.794904950538	-6.136885616546
TI	18.410656849638	-8.384714851614	0.000000000000
TI	18.410656849638	-2.794904950538	0.000000000000
TI	0.000000000000	-16.769429703227	0.000000000000
TI	0.000000000000	-11.179619802151	-12.273771233092
TI	0.000000000000	-11.179619802151	0.000000000000
TI	0.000000000000	-5.589809901076	-12.273771233092
TI	0.000000000000	-5.589809901076	0.000000000000
TI	0.000000000000	0.000000000000	-12.273771233092
TI	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000
TI	12.273771233092	-11.179619802151	0.000000000000
TI	6.136885616546	-11.179619802151	-6.136885616546
TI	12.273771233092	-5.589809901076	-12.273771233092
TI	6.136885616546	-5.589809901076	-18.410656849638
TI	12.273771233092	-5.589809901076	0.000000000000
TI	6.136885616546	-5.589809901076	-6.136885616546
TI	12.273771233092	0.000000000000	-12.273771233092
TI	6.136885616546	0.000000000000	-18.410656849638
TI	12.273771233092	0.000000000000	0.000000000000
TI	6.136885616546	0.000000000000	-6.136885616546
TI	18.410656849638	-5.589809901076	-6.136885616546
TI	18.410656849638	0.000000000000	-6.136885616546
O	6.136885616546	-11.179619802151	-9.880433085793

O	9.885157401125	-13.974524752689	0.000000000000
O	14.662385065060	-13.974524752689	0.000000000000
O	2.388613831967	-13.974524752689	0.000000000000
O	6.136885616546	-11.179619802151	2.393338147300
O	6.136885616546	-11.179619802151	-2.393338147300
O	9.885157401125	-8.384714851614	-12.273771233092
O	2.388613831967	-8.384714851614	-12.273771233092
O	6.136885616546	-5.589809901076	-9.880433085793
O	6.136885616546	-5.589809901076	-14.667109380392
O	9.885157401125	-8.384714851614	0.000000000000
O	2.388613831967	-8.384714851614	0.000000000000
O	6.136885616546	-5.589809901076	2.393338147300
O	6.136885616546	-5.589809901076	-2.393338147300
O	9.885157401125	-2.794904950538	-12.273771233092
O	2.388613831967	-2.794904950538	-12.273771233092
O	6.136885616546	0.000000000000	-9.880433085793
O	6.136885616546	0.000000000000	-14.667109380392
O	9.885157401125	-2.794904950538	0.000000000000
O	2.388613831967	-2.794904950538	0.000000000000
O	6.136885616546	0.000000000000	2.393338147300
O	6.136885616546	0.000000000000	-2.393338147300
O	14.662385065060	-8.384714851614	-12.273771233092
O	14.662385065060	-8.384714851614	0.000000000000
O	18.410656849638	-5.589809901076	-2.393338147300
O	18.410656849638	-5.589809901076	2.393338147300
O	14.662385065060	-2.794904950538	-12.273771233092
O	14.662385065060	-2.794904950538	0.000000000000
O	18.410656849638	0.000000000000	-2.393338147300
O	18.410656849638	0.000000000000	2.393338147300
O	0.000000000000	-16.769429703227	-3.743547469246
O	3.748271784579	-13.974524752689	-6.136885616546
O	0.000000000000	-11.179619802151	-3.743547469246
O	0.000000000000	-11.179619802151	-8.530223763846
O	3.748271784579	-8.384714851614	-18.410656849638
O	0.000000000000	-5.589809901076	-16.017318702339
O	3.748271784579	-8.384714851614	-6.136885616546
O	0.000000000000	-5.589809901076	-3.743547469246
O	0.000000000000	-5.589809901076	-8.530223763846

O	3.748271784579	-2.794904950538	-18.410656849638
O	0.000000000000	0.000000000000	-16.017318702339
O	0.000000000000	0.000000000000	-20.803994996938
O	3.748271784579	-2.794904950538	-6.136885616546
O	0.000000000000	0.000000000000	-3.743547469246
O	0.000000000000	0.000000000000	-8.530223763846
O	8.525499448514	-13.974524752689	-6.136885616546
O	12.273771233092	-11.179619802151	-3.743547469246
O	16.022043017671	-8.384714851614	-6.136885616546
O	20.799270681606	-8.384714851614	-6.136885616546
O	8.525499448514	-8.384714851614	-6.136885616546
O	12.273771233092	-5.589809901076	-3.743547469246
O	12.273771233092	-5.589809901076	-8.530223763846
O	8.525499448514	-2.794904950538	-18.410656849638
O	16.022043017671	-2.794904950538	-6.136885616546
O	20.799270681606	-2.794904950538	-6.136885616546
O	8.525499448514	-2.794904950538	-6.136885616546
O	12.273771233092	0.000000000000	-3.743547469246
O	12.273771233092	0.000000000000	-8.530223763846
TI	0.000000000000	13.974524752689	-6.136885616546
TI	0.000000000000	8.384714851614	-18.410656849638
TI	0.000000000000	8.384714851614	-6.136885616546
TI	0.000000000000	2.794904950538	-18.410656849638
TI	0.000000000000	2.794904950538	-6.136885616546
TI	6.136885616546	13.974524752689	0.000000000000
TI	6.136885616546	8.384714851614	-12.273771233092
TI	6.136885616546	8.384714851614	0.000000000000
TI	12.273771233092	8.384714851614	-6.136885616546
TI	6.136885616546	2.794904950538	-12.273771233092
TI	6.136885616546	2.794904950538	0.000000000000
TI	12.273771233092	2.794904950538	-6.136885616546
TI	18.410656849638	8.384714851614	0.000000000000
TI	18.410656849638	2.794904950538	0.000000000000
TI	0.000000000000	16.769429703227	0.000000000000
TI	0.000000000000	11.179619802151	-12.273771233092
TI	0.000000000000	11.179619802151	0.000000000000
TI	0.000000000000	5.589809901076	-12.273771233092
TI	0.000000000000	5.589809901076	0.000000000000

TI	12.273771233092	11.179619802151	0.000000000000
TI	6.136885616546	11.179619802151	-6.136885616546
TI	12.273771233092	5.589809901076	-12.273771233092
TI	6.136885616546	5.589809901076	-18.410656849638
TI	12.273771233092	5.589809901076	0.000000000000
TI	6.136885616546	5.589809901076	-6.136885616546
TI	18.410656849638	5.589809901076	-6.136885616546
O	6.136885616546	11.179619802151	-9.880433085793
O	9.885157401125	13.974524752689	0.000000000000
O	14.662385065060	13.974524752689	0.000000000000
O	2.388613831967	13.974524752689	0.000000000000
O	6.136885616546	11.179619802151	2.393338147300
O	6.136885616546	11.179619802151	-2.393338147300
O	9.885157401125	8.384714851614	-12.273771233092
O	2.388613831967	8.384714851614	-12.273771233092
O	6.136885616546	5.589809901076	-9.880433085793
O	6.136885616546	5.589809901076	-14.667109380392
O	9.885157401125	8.384714851614	0.000000000000
O	2.388613831967	8.384714851614	0.000000000000
O	6.136885616546	5.589809901076	2.393338147300
O	6.136885616546	5.589809901076	-2.393338147300
O	9.885157401125	2.794904950538	-12.273771233092
O	2.388613831967	2.794904950538	-12.273771233092
O	9.885157401125	2.794904950538	0.000000000000
O	2.388613831967	2.794904950538	0.000000000000
O	14.662385065060	8.384714851614	-12.273771233092
O	14.662385065060	8.384714851614	0.000000000000
O	18.410656849638	5.589809901076	-2.393338147300
O	18.410656849638	5.589809901076	2.393338147300
O	14.662385065060	2.794904950538	-12.273771233092
O	14.662385065060	2.794904950538	0.000000000000
O	0.000000000000	16.769429703227	-3.743547469246
O	3.748271784579	13.974524752689	-6.136885616546
O	0.000000000000	11.179619802151	-3.743547469246
O	0.000000000000	11.179619802151	-8.530223763846
O	3.748271784579	8.384714851614	-18.410656849638
O	0.000000000000	5.589809901076	-16.017318702339
O	3.748271784579	8.384714851614	-6.136885616546
O	0.000000000000	5.589809901076	-3.743547469246

O	0.000000000000	5.589809901076	-8.530223763846
O	3.748271784579	2.794904950538	-18.410656849638
O	3.748271784579	2.794904950538	-6.136885616546
O	8.525499448514	13.974524752689	-6.136885616546
O	12.273771233092	11.179619802151	-3.743547469246
O	16.022043017671	8.384714851614	-6.136885616546
O	20.799270681606	8.384714851614	-6.136885616546
O	8.525499448514	8.384714851614	-6.136885616546
O	12.273771233092	5.589809901076	-3.743547469246
O	12.273771233092	5.589809901076	-8.530223763846
O	8.525499448514	2.794904950538	-18.410656849638
O	16.022043017671	2.794904950538	-6.136885616546
O	20.799270681606	2.794904950538	-6.136885616546
O	8.525499448514	2.794904950538	-6.136885616546
TI	-6.136885616546	-13.974524752689	0.000000000000
TI	-6.136885616546	-8.384714851614	-12.273771233092
TI	-6.136885616546	-8.384714851614	0.000000000000
TI	-12.273771233092	-8.384714851614	-6.136885616546
TI	-6.136885616546	-2.794904950538	-12.273771233092
TI	-6.136885616546	-2.794904950538	0.000000000000
TI	-12.273771233092	-2.794904950538	-6.136885616546
TI	-18.410656849638	-8.384714851614	0.000000000000
TI	-18.410656849638	-2.794904950538	0.000000000000
TI	-12.273771233092	-11.179619802151	0.000000000000
TI	-6.136885616546	-11.179619802151	-6.136885616546
TI	-12.273771233092	-5.589809901076	-12.273771233092
TI	-6.136885616546	-5.589809901076	-18.410656849638
TI	-12.273771233092	-5.589809901076	0.000000000000
TI	-6.136885616546	-5.589809901076	-6.136885616546
TI	-12.273771233092	0.000000000000	-12.273771233092
TI	-6.136885616546	0.000000000000	-18.410656849638
TI	-12.273771233092	0.000000000000	0.000000000000
TI	-6.136885616546	0.000000000000	-6.136885616546
TI	-18.410656849638	-5.589809901076	-6.136885616546
TI	-18.410656849638	0.000000000000	-6.136885616546
O	-6.136885616546	-11.179619802151	-9.880433085793

O	-9.885157401125	-13.974524752689	0.000000000000
O	-14.662385065060	-13.974524752689	0.000000000000
O	-2.388613831967	-13.974524752689	0.000000000000
O	-6.136885616546	-11.179619802151	2.393338147300
O	-6.136885616546	-11.179619802151	-2.393338147300
O	-9.885157401125	-8.384714851614	-12.273771233092
O	-2.388613831967	-8.384714851614	-12.273771233092
O	-6.136885616546	-5.589809901076	-9.880433085793
O	-6.136885616546	-5.589809901076	-14.667109380392
O	-9.885157401125	-8.384714851614	0.000000000000
O	-2.388613831967	-8.384714851614	0.000000000000
O	-6.136885616546	-5.589809901076	2.393338147300
O	-6.136885616546	-5.589809901076	-2.393338147300
O	-9.885157401125	-2.794904950538	-12.273771233092
O	-2.388613831967	-2.794904950538	-12.273771233092
O	-6.136885616546	0.000000000000	-9.880433085793
O	-6.136885616546	0.000000000000	-14.667109380392
O	-9.885157401125	-2.794904950538	0.000000000000
O	-2.388613831967	-2.794904950538	0.000000000000
O	-6.136885616546	0.000000000000	2.393338147300
O	-6.136885616546	0.000000000000	-2.393338147300
O	-14.662385065060	-8.384714851614	-12.273771233092
O	-14.662385065060	-8.384714851614	0.000000000000
O	-18.410656849638	-5.589809901076	-2.393338147300
O	-18.410656849638	-5.589809901076	2.393338147300
O	-14.662385065060	-2.794904950538	-12.273771233092
O	-14.662385065060	-2.794904950538	0.000000000000
O	-18.410656849638	0.000000000000	-2.393338147300
O	-18.410656849638	0.000000000000	2.393338147300
O	-3.748271784579	-13.974524752689	-6.136885616546
O	-3.748271784579	-8.384714851614	-18.410656849638
O	-3.748271784579	-8.384714851614	-6.136885616546
O	-3.748271784579	-2.794904950538	-18.410656849638
O	-3.748271784579	-2.794904950538	-6.136885616546
O	-8.525499448514	-13.974524752689	-6.136885616546
O	-12.273771233092	-11.179619802151	-3.743547469246
O	-16.022043017671	-8.384714851614	-6.136885616546
O	-20.799270681606	-8.384714851614	-6.136885616546

O	-8.525499448514	-8.384714851614	-6.136885616546
O	-12.273771233092	-5.589809901076	-3.743547469246
O	-12.273771233092	-5.589809901076	-8.530223763846
O	-8.525499448514	-2.794904950538	-18.410656849638
O	-16.022043017671	-2.794904950538	-6.136885616546
O	-20.799270681606	-2.794904950538	-6.136885616546
O	-8.525499448514	-2.794904950538	-6.136885616546
O	-12.273771233092	0.000000000000	-3.743547469246
O	-12.273771233092	0.000000000000	-8.530223763846
TI	-6.136885616546	13.974524752689	0.000000000000
TI	-6.136885616546	8.384714851614	-12.273771233092
TI	-6.136885616546	8.384714851614	0.000000000000
TI	-12.273771233092	8.384714851614	-6.136885616546
TI	-6.136885616546	2.794904950538	-12.273771233092
TI	-6.136885616546	2.794904950538	0.000000000000
TI	-12.273771233092	2.794904950538	-6.136885616546
TI	-18.410656849638	8.384714851614	0.000000000000
TI	-18.410656849638	2.794904950538	0.000000000000
TI	-12.273771233092	11.179619802151	0.000000000000
TI	-6.136885616546	11.179619802151	-6.136885616546
TI	-12.273771233092	5.589809901076	-12.273771233092
TI	-6.136885616546	5.589809901076	-18.410656849638
TI	-12.273771233092	5.589809901076	0.000000000000
TI	-6.136885616546	5.589809901076	-6.136885616546
TI	-18.410656849638	5.589809901076	-6.136885616546
O	-6.136885616546	11.179619802151	-9.880433085793
O	-9.885157401125	13.974524752689	0.000000000000
O	-14.662385065060	13.974524752689	0.000000000000
O	-2.388613831967	13.974524752689	0.000000000000
O	-6.136885616546	11.179619802151	2.393338147300
O	-6.136885616546	11.179619802151	-2.393338147300
O	-9.885157401125	8.384714851614	-12.273771233092
O	-2.388613831967	8.384714851614	-12.273771233092
O	-6.136885616546	5.589809901076	-9.880433085793
O	-6.136885616546	5.589809901076	-14.667109380392
O	-9.885157401125	8.384714851614	0.000000000000
O	-2.388613831967	8.384714851614	0.000000000000
O	-6.136885616546	5.589809901076	2.393338147300

O	-6.136885616546	5.589809901076	-2.393338147300
O	-9.885157401125	2.794904950538	-12.273771233092
O	-2.388613831967	2.794904950538	-12.273771233092
O	-9.885157401125	2.794904950538	0.000000000000
O	-2.388613831967	2.794904950538	0.000000000000
O	-14.662385065060	8.384714851614	-12.273771233092
O	-14.662385065060	8.384714851614	0.000000000000
O	-18.410656849638	5.589809901076	-2.393338147300
O	-18.410656849638	5.589809901076	2.393338147300
O	-14.662385065060	2.794904950538	-12.273771233092
O	-14.662385065060	2.794904950538	0.000000000000
O	-3.748271784579	13.974524752689	-6.136885616546
O	-3.748271784579	8.384714851614	-18.410656849638
O	-3.748271784579	8.384714851614	-6.136885616546
O	-3.748271784579	2.794904950538	-18.410656849638
O	-3.748271784579	2.794904950538	-6.136885616546
O	-8.525499448514	13.974524752689	-6.136885616546
O	-12.273771233092	11.179619802151	-3.743547469246
O	-16.022043017671	8.384714851614	-6.136885616546
O	-20.799270681606	8.384714851614	-6.136885616546
O	-8.525499448514	8.384714851614	-6.136885616546
O	-12.273771233092	5.589809901076	-3.743547469246
O	-12.273771233092	5.589809901076	-8.530223763846
O	-8.525499448514	2.794904950538	-18.410656849638
O	-16.022043017671	2.794904950538	-6.136885616546
O	-20.799270681606	2.794904950538	-6.136885616546
O	-8.525499448514	2.794904950538	-6.136885616546
CA	6.136885616546	2.794904950538	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	2.794904950538	-24.547542466185
CA	6.136885616546	-2.794904950538	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	-2.794904950538	-24.547542466185
CA	0.000000000000	2.794904950538	-30.684428082731
CA	0.000000000000	-2.794904950538	-30.684428082731
CA	6.136885616546	8.384714851614	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	8.384714851614	-24.547542466185
CA	6.136885616546	-8.384714851614	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	-8.384714851614	-24.547542466185
CA	0.000000000000	8.384714851614	-30.684428082731

CA	0.000000000000	-8.384714851614	-30.684428082731
CA	6.136885616546	13.974524752689	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	13.974524752689	-24.547542466185
CA	6.136885616546	-13.974524752689	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	-13.974524752689	-24.547542466185
CA	0.000000000000	13.974524752689	-30.684428082731
CA	0.000000000000	-13.974524752689	-30.684428082731
CA	6.136885616546	13.974524752689	-12.274716096159
CA	-6.136885616546	13.974524752689	-12.274716096159
CA	6.136885616546	-13.974524752689	-12.274716096159
CA	-6.136885616546	-13.974524752689	-12.274716096159
CA	0.000000000000	13.974524752689	-18.410656849638
CA	0.000000000000	-13.974524752689	-18.410656849638
CA	6.136885616546	19.564334653765	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	19.564334653765	-24.547542466185
CA	6.136885616546	-19.564334653765	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	-19.564334653765	-24.547542466185
CA	0.000000000000	19.564334653765	-30.684428082731
CA	0.000000000000	-19.564334653765	-30.684428082731
CA	6.136885616546	19.564334653765	-12.274716096159
CA	-6.136885616546	19.564334653765	-12.274716096159
CA	6.136885616546	-19.564334653765	-12.274716096159
CA	-6.136885616546	-19.564334653765	-12.274716096159
CA	0.000000000000	19.564334653765	-18.410656849638
CA	0.000000000000	-19.564334653765	-18.410656849638
CA	6.136885616546	19.564334653765	0.000000000000
CA	-6.136885616546	19.564334653765	0.000000000000
CA	6.136885616546	-19.564334653765	0.000000000000
CA	-6.136885616546	-19.564334653765	0.000000000000
CA	0.000000000000	19.564334653765	-6.136885616546
CA	0.000000000000	-19.564334653765	-6.136885616546
CA	6.136885616546	25.154144554841	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	25.154144554841	-24.547542466185
CA	6.136885616546	-25.154144554841	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	-25.154144554841	-24.547542466185
CA	6.136885616546	25.154144554841	-12.274716096159
CA	-6.136885616546	25.154144554841	-12.274716096159
CA	6.136885616546	-25.154144554841	-12.274716096159

CA	-6.136885616546	-25.154144554841	-12.274716096159
CA	0.000000000000	25.154144554841	-18.410656849638
CA	0.000000000000	-25.154144554841	-18.410656849638
CA	6.136885616546	25.154144554841	0.000000000000
CA	-6.136885616546	25.154144554841	0.000000000000
CA	6.136885616546	-25.154144554841	0.000000000000
CA	-6.136885616546	-25.154144554841	0.000000000000
CA	0.000000000000	25.154144554841	-6.136885616546
CA	0.000000000000	-25.154144554841	-6.136885616546
CA	18.410656849638	2.794904950538	-24.547542466185
CA	-18.410656849638	2.794904950538	-24.547542466185
CA	18.410656849638	-2.794904950538	-24.547542466185
CA	-18.410656849638	-2.794904950538	-24.547542466185
CA	12.274716096159	2.794904950538	-30.684428082731
CA	12.274716096159	-2.794904950538	-30.684428082731
CA	-12.274716096159	2.794904950538	-30.684428082731
CA	-12.274716096159	-2.794904950538	-30.684428082731
CA	18.410656849638	2.794904950538	-12.274716096159
CA	-18.410656849638	2.794904950538	-12.274716096159
CA	18.410656849638	-2.794904950538	-12.274716096159
CA	-18.410656849638	-2.794904950538	-12.274716096159
CA	12.274716096159	2.794904950538	-18.410656849638
CA	12.274716096159	-2.794904950538	-18.410656849638
CA	-12.274716096159	2.794904950538	-18.410656849638
CA	-12.274716096159	-2.794904950538	-18.410656849638
CA	18.410656849638	8.384714851614	-24.547542466185
CA	-18.410656849638	8.384714851614	-24.547542466185
CA	18.410656849638	-8.384714851614	-24.547542466185
CA	-18.410656849638	-8.384714851614	-24.547542466185
CA	12.274716096159	8.384714851614	-30.684428082731
CA	12.274716096159	-8.384714851614	-30.684428082731
CA	-12.274716096159	8.384714851614	-30.684428082731
CA	-12.274716096159	-8.384714851614	-30.684428082731
CA	18.410656849638	8.384714851614	-12.274716096159
CA	-18.410656849638	8.384714851614	-12.274716096159
CA	18.410656849638	-8.384714851614	-12.274716096159
CA	-18.410656849638	-8.384714851614	-12.274716096159
CA	12.274716096159	8.384714851614	-18.410656849638

CA	12.274716096159	-8.384714851614	-18.410656849638
CA	-12.274716096159	8.384714851614	-18.410656849638
CA	-12.274716096159	-8.384714851614	-18.410656849638
CA	18.410656849638	13.974524752689	-24.547542466185
CA	-18.410656849638	13.974524752689	-24.547542466185
CA	18.410656849638	-13.974524752689	-24.547542466185
CA	-18.410656849638	-13.974524752689	-24.547542466185
CA	12.274716096159	13.974524752689	-30.684428082731
CA	12.274716096159	-13.974524752689	-30.684428082731
CA	-12.274716096159	13.974524752689	-30.684428082731
CA	-12.274716096159	-13.974524752689	-30.684428082731
CA	18.410656849638	13.974524752689	-12.274716096159
CA	-18.410656849638	13.974524752689	-12.274716096159
CA	18.410656849638	-13.974524752689	-12.274716096159
CA	-18.410656849638	-13.974524752689	-12.274716096159
CA	12.274716096159	13.974524752689	-18.410656849638
CA	12.274716096159	-13.974524752689	-18.410656849638
CA	-12.274716096159	13.974524752689	-18.410656849638
CA	-12.274716096159	-13.974524752689	-18.410656849638
CA	18.410656849638	13.974524752689	0.000000000000
CA	-18.410656849638	13.974524752689	0.000000000000
CA	18.410656849638	-13.974524752689	0.000000000000
CA	-18.410656849638	-13.974524752689	0.000000000000
CA	12.274716096159	13.974524752689	-6.136885616546
CA	12.274716096159	-13.974524752689	-6.136885616546
CA	-12.274716096159	13.974524752689	-6.136885616546
CA	-12.274716096159	-13.974524752689	-6.136885616546
CA	18.410656849638	19.564334653765	-24.547542466185
CA	-18.410656849638	19.564334653765	-24.547542466185
CA	18.410656849638	-19.564334653765	-24.547542466185
CA	-18.410656849638	-19.564334653765	-24.547542466185
CA	18.410656849638	19.564334653765	-12.274716096159
CA	-18.410656849638	19.564334653765	-12.274716096159
CA	18.410656849638	-19.564334653765	-12.274716096159
CA	-18.410656849638	-19.564334653765	-12.274716096159
CA	12.274716096159	19.564334653765	-18.410656849638
CA	12.274716096159	-19.564334653765	-18.410656849638
CA	-12.274716096159	19.564334653765	-18.410656849638

CA	-12.274716096159	-19.564334653765	-18.410656849638
CA	18.410656849638	19.564334653765	0.000000000000
CA	-18.410656849638	19.564334653765	0.000000000000
CA	18.410656849638	-19.564334653765	0.000000000000
CA	-18.410656849638	-19.564334653765	0.000000000000
CA	12.274716096159	19.564334653765	-6.136885616546
CA	12.274716096159	-19.564334653765	-6.136885616546
CA	-12.274716096159	19.564334653765	-6.136885616546
CA	-12.274716096159	-19.564334653765	-6.136885616546
CA	18.410656849638	25.154144554841	-12.274716096159
CA	-18.410656849638	25.154144554841	-12.274716096159
CA	18.410656849638	-25.154144554841	-12.274716096159
CA	-18.410656849638	-25.154144554841	-12.274716096159
CA	12.274716096159	25.154144554841	-18.410656849638
CA	12.274716096159	-25.154144554841	-18.410656849638
CA	-12.274716096159	25.154144554841	-18.410656849638
CA	-12.274716096159	-25.154144554841	-18.410656849638
CA	18.410656849638	25.154144554841	0.000000000000
CA	-18.410656849638	25.154144554841	0.000000000000
CA	18.410656849638	-25.154144554841	0.000000000000
CA	-18.410656849638	-25.154144554841	0.000000000000
CA	12.274716096159	25.154144554841	-6.136885616546
CA	12.274716096159	-25.154144554841	-6.136885616546
CA	-12.274716096159	25.154144554841	-6.136885616546
CA	-12.274716096159	-25.154144554841	-6.136885616546
CA	30.684428082731	2.794904950538	-12.274716096159
CA	-30.684428082731	2.794904950538	-12.274716096159
CA	30.684428082731	-2.794904950538	-12.274716096159
CA	-30.684428082731	-2.794904950538	-12.274716096159
CA	24.547542466185	2.794904950538	-18.410656849638
CA	24.547542466185	-2.794904950538	-18.410656849638
CA	-24.547542466185	2.794904950538	-18.410656849638
CA	-24.547542466185	-2.794904950538	-18.410656849638
CA	30.684428082731	2.794904950538	0.000000000000
CA	-30.684428082731	2.794904950538	0.000000000000
CA	30.684428082731	-2.794904950538	0.000000000000
CA	-30.684428082731	-2.794904950538	0.000000000000

CA	24.547542466185	2.794904950538	-6.136885616546
CA	24.547542466185	-2.794904950538	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	2.794904950538	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	-2.794904950538	-6.136885616546
CA	30.684428082731	8.384714851614	-12.274716096159
CA	-30.684428082731	8.384714851614	-12.274716096159
CA	30.684428082731	-8.384714851614	-12.274716096159
CA	-30.684428082731	-8.384714851614	-12.274716096159
CA	24.547542466185	8.384714851614	-18.410656849638
CA	24.547542466185	-8.384714851614	-18.410656849638
CA	-24.547542466185	8.384714851614	-18.410656849638
CA	-24.547542466185	-8.384714851614	-18.410656849638
CA	30.684428082731	8.384714851614	0.000000000000
CA	-30.684428082731	8.384714851614	0.000000000000
CA	30.684428082731	-8.384714851614	0.000000000000
CA	-30.684428082731	-8.384714851614	0.000000000000
CA	24.547542466185	8.384714851614	-6.136885616546
CA	24.547542466185	-8.384714851614	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	8.384714851614	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	-8.384714851614	-6.136885616546
CA	30.684428082731	13.974524752689	-12.274716096159
CA	-30.684428082731	13.974524752689	-12.274716096159
CA	30.684428082731	-13.974524752689	-12.274716096159
CA	-30.684428082731	-13.974524752689	-12.274716096159
CA	24.547542466185	13.974524752689	-18.410656849638
CA	24.547542466185	-13.974524752689	-18.410656849638
CA	-24.547542466185	13.974524752689	-18.410656849638
CA	-24.547542466185	-13.974524752689	-18.410656849638
CA	30.684428082731	13.974524752689	0.000000000000
CA	-30.684428082731	13.974524752689	0.000000000000
CA	30.684428082731	-13.974524752689	0.000000000000
CA	-30.684428082731	-13.974524752689	0.000000000000
CA	24.547542466185	13.974524752689	-6.136885616546
CA	24.547542466185	-13.974524752689	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	13.974524752689	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	-13.974524752689	-6.136885616546
CA	24.547542466185	19.564334653765	-18.410656849638
CA	24.547542466185	-19.564334653765	-18.410656849638
CA	-24.547542466185	19.564334653765	-18.410656849638

CA	-24.547542466185	-19.564334653765	-18.410656849638
CA	30.684428082731	19.564334653765	0.000000000000
CA	-30.684428082731	19.564334653765	0.000000000000
CA	30.684428082731	-19.564334653765	0.000000000000
CA	-30.684428082731	-19.564334653765	0.000000000000
CA	24.547542466185	19.564334653765	-6.136885616546
CA	24.547542466185	-19.564334653765	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	19.564334653765	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	-19.564334653765	-6.136885616546
CA	24.547542466185	25.154144554841	-6.136885616546
CA	24.547542466185	-25.154144554841	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	25.154144554841	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	-25.154144554841	-6.136885616546
CA	0.000000000000	0.000000000000	-36.823959315863
CA	0.000000000000	0.000000000000	-24.547542466185
CA	6.136885616546	0.000000000000	-30.684428082731
CA	-6.136885616546	0.000000000000	-30.684428082731
CA	0.000000000000	5.589809901076	-24.547542466185
CA	0.000000000000	-5.589809901076	-24.547542466185
CA	6.136885616546	5.589809901076	-30.684428082731
CA	-6.136885616546	5.589809901076	-30.684428082731
CA	6.136885616546	-5.589809901076	-30.684428082731
CA	-6.136885616546	-5.589809901076	-30.684428082731
CA	0.000000000000	11.179619802151	-24.547542466185
CA	0.000000000000	-11.179619802151	-24.547542466185
CA	6.136885616546	11.179619802151	-30.684428082731
CA	-6.136885616546	11.179619802151	-30.684428082731
CA	6.136885616546	-11.179619802151	-30.684428082731
CA	-6.136885616546	-11.179619802151	-30.684428082731
CA	6.136885616546	11.179619802151	-18.410656849638
CA	-6.136885616546	11.179619802151	-18.410656849638
CA	6.136885616546	-11.179619802151	-18.410656849638
CA	-6.136885616546	-11.179619802151	-18.410656849638
CA	0.000000000000	16.769429703227	-24.547542466185
CA	0.000000000000	-16.769429703227	-24.547542466185
CA	6.136885616546	16.769429703227	-30.684428082731
CA	-6.136885616546	16.769429703227	-30.684428082731

CA	6.136885616546	-16.769429703227	-30.684428082731
CA	-6.136885616546	-16.769429703227	-30.684428082731
CA	0.000000000000	16.769429703227	-12.274716096159
CA	0.000000000000	-16.769429703227	-12.274716096159
CA	6.136885616546	16.769429703227	-18.410656849638
CA	-6.136885616546	16.769429703227	-18.410656849638
CA	6.136885616546	-16.769429703227	-18.410656849638
CA	-6.136885616546	-16.769429703227	-18.410656849638
CA	6.136885616546	16.769429703227	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	16.769429703227	-6.136885616546
CA	6.136885616546	-16.769429703227	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	-16.769429703227	-6.136885616546
CA	0.000000000000	22.359239604303	-24.547542466185
CA	0.000000000000	-22.359239604303	-24.547542466185
CA	0.000000000000	22.359239604303	-12.274716096159
CA	0.000000000000	-22.359239604303	-12.274716096159
CA	6.136885616546	22.359239604303	-18.410656849638
CA	-6.136885616546	22.359239604303	-18.410656849638
CA	6.136885616546	-22.359239604303	-18.410656849638
CA	-6.136885616546	-22.359239604303	-18.410656849638
CA	0.000000000000	22.359239604303	0.000000000000
CA	0.000000000000	-22.359239604303	0.000000000000
CA	6.136885616546	22.359239604303	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	22.359239604303	-6.136885616546
CA	6.136885616546	-22.359239604303	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	-22.359239604303	-6.136885616546
CA	0.000000000000	27.949049505379	-12.274716096159
CA	0.000000000000	-27.949049505379	-12.274716096159
CA	6.136885616546	27.949049505379	-18.410656849638
CA	-6.136885616546	27.949049505379	-18.410656849638
CA	6.136885616546	-27.949049505379	-18.410656849638
CA	-6.136885616546	-27.949049505379	-18.410656849638
CA	0.000000000000	27.949049505379	0.000000000000
CA	0.000000000000	-27.949049505379	0.000000000000
CA	6.136885616546	27.949049505379	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	27.949049505379	-6.136885616546
CA	6.136885616546	-27.949049505379	-6.136885616546

CA	-6.136885616546	-27.949049505379	-6.136885616546
CA	12.274716096159	0.000000000000	-24.547542466185
CA	-12.274716096159	0.000000000000	-24.547542466185
CA	18.410656849638	0.000000000000	-18.410656849638
CA	-18.410656849638	0.000000000000	-18.410656849638
CA	12.274716096159	5.589809901076	-24.547542466185
CA	-12.274716096159	5.589809901076	-24.547542466185
CA	12.274716096159	-5.589809901076	-24.547542466185
CA	-12.274716096159	-5.589809901076	-24.547542466185
CA	18.410656849638	5.589809901076	-18.410656849638
CA	-18.410656849638	5.589809901076	-18.410656849638
CA	18.410656849638	-5.589809901076	-18.410656849638
CA	-18.410656849638	-5.589809901076	-18.410656849638
CA	12.274716096159	11.179619802151	-24.547542466185
CA	-12.274716096159	11.179619802151	-24.547542466185
CA	12.274716096159	-11.179619802151	-24.547542466185
CA	-12.274716096159	-11.179619802151	-24.547542466185
CA	12.274716096159	11.179619802151	-12.274716096159
CA	-12.274716096159	11.179619802151	-12.274716096159
CA	12.274716096159	-11.179619802151	-12.274716096159
CA	-12.274716096159	-11.179619802151	-12.274716096159
CA	18.410656849638	11.179619802151	-18.410656849638
CA	-18.410656849638	11.179619802151	-18.410656849638
CA	18.410656849638	-11.179619802151	-18.410656849638
CA	-18.410656849638	-11.179619802151	-18.410656849638
CA	18.410656849638	11.179619802151	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	11.179619802151	-6.136885616546
CA	18.410656849638	-11.179619802151	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	-11.179619802151	-6.136885616546
CA	12.274716096159	16.769429703227	-24.547542466185
CA	-12.274716096159	16.769429703227	-24.547542466185
CA	12.274716096159	-16.769429703227	-24.547542466185
CA	-12.274716096159	-16.769429703227	-24.547542466185
CA	12.274716096159	16.769429703227	-12.274716096159
CA	-12.274716096159	16.769429703227	-12.274716096159
CA	12.274716096159	-16.769429703227	-12.274716096159
CA	-12.274716096159	-16.769429703227	-12.274716096159

CA	18.410656849638	16.769429703227	-18.410656849638
CA	-18.410656849638	16.769429703227	-18.410656849638
CA	18.410656849638	-16.769429703227	-18.410656849638
CA	-18.410656849638	-16.769429703227	-18.410656849638
CA	12.274716096159	16.769429703227	0.000000000000
CA	-12.274716096159	16.769429703227	0.000000000000
CA	12.274716096159	-16.769429703227	0.000000000000
CA	-12.274716096159	-16.769429703227	0.000000000000
CA	18.410656849638	16.769429703227	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	16.769429703227	-6.136885616546
CA	18.410656849638	-16.769429703227	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	-16.769429703227	-6.136885616546
CA	12.274716096159	22.359239604303	-24.547542466185
CA	-12.274716096159	22.359239604303	-24.547542466185
CA	12.274716096159	-22.359239604303	-24.547542466185
CA	-12.274716096159	-22.359239604303	-24.547542466185
CA	12.274716096159	22.359239604303	-12.274716096159
CA	-12.274716096159	22.359239604303	-12.274716096159
CA	12.274716096159	-22.359239604303	-12.274716096159
CA	-12.274716096159	-22.359239604303	-12.274716096159
CA	18.410656849638	22.359239604303	-18.410656849638
CA	-18.410656849638	22.359239604303	-18.410656849638
CA	18.410656849638	-22.359239604303	-18.410656849638
CA	-18.410656849638	-22.359239604303	-18.410656849638
CA	12.274716096159	22.359239604303	0.000000000000
CA	-12.274716096159	22.359239604303	0.000000000000
CA	12.274716096159	-22.359239604303	0.000000000000
CA	-12.274716096159	-22.359239604303	0.000000000000
CA	18.410656849638	22.359239604303	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	22.359239604303	-6.136885616546
CA	18.410656849638	-22.359239604303	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	-22.359239604303	-6.136885616546
CA	12.274716096159	27.949049505379	-12.274716096159
CA	-12.274716096159	27.949049505379	-12.274716096159
CA	12.274716096159	-27.949049505379	-12.274716096159
CA	-12.274716096159	-27.949049505379	-12.274716096159
CA	12.274716096159	27.949049505379	0.000000000000

CA	-12.274716096159	27.949049505379	0.000000000000
CA	12.274716096159	-27.949049505379	0.000000000000
CA	-12.274716096159	-27.949049505379	0.000000000000
CA	18.410656849638	27.949049505379	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	27.949049505379	-6.136885616546
CA	18.410656849638	-27.949049505379	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	-27.949049505379	-6.136885616546
CA	24.547542466185	0.000000000000	-12.274716096159
CA	-24.547542466185	0.000000000000	-12.274716096159
CA	24.547542466185	0.000000000000	0.000000000000
CA	-24.547542466185	0.000000000000	0.000000000000
CA	30.684428082731	0.000000000000	-6.136885616546
CA	-30.684428082731	0.000000000000	-6.136885616546
CA	24.547542466185	5.589809901076	-12.274716096159
CA	-24.547542466185	5.589809901076	-12.274716096159
CA	24.547542466185	-5.589809901076	-12.274716096159
CA	-24.547542466185	-5.589809901076	-12.274716096159
CA	24.547542466185	5.589809901076	0.000000000000
CA	-24.547542466185	5.589809901076	0.000000000000
CA	24.547542466185	-5.589809901076	0.000000000000
CA	-24.547542466185	-5.589809901076	0.000000000000
CA	30.684428082731	5.589809901076	-6.136885616546
CA	-30.684428082731	5.589809901076	-6.136885616546
CA	30.684428082731	-5.589809901076	-6.136885616546
CA	-30.684428082731	-5.589809901076	-6.136885616546
CA	24.547542466185	11.179619802151	-12.274716096159
CA	-24.547542466185	11.179619802151	-12.274716096159
CA	24.547542466185	-11.179619802151	-12.274716096159
CA	-24.547542466185	-11.179619802151	-12.274716096159
CA	24.547542466185	11.179619802151	0.000000000000
CA	-24.547542466185	11.179619802151	0.000000000000
CA	24.547542466185	-11.179619802151	0.000000000000
CA	-24.547542466185	-11.179619802151	0.000000000000
CA	30.684428082731	11.179619802151	-6.136885616546
CA	-30.684428082731	11.179619802151	-6.136885616546
CA	30.684428082731	-11.179619802151	-6.136885616546
CA	-30.684428082731	-11.179619802151	-6.136885616546
CA	24.547542466185	16.769429703227	-12.274716096159

CA	-24.547542466185	16.769429703227	-12.274716096159
CA	24.547542466185	-16.769429703227	-12.274716096159
CA	-24.547542466185	-16.769429703227	-12.274716096159
CA	24.547542466185	16.769429703227	0.000000000000
CA	-24.547542466185	16.769429703227	0.000000000000
CA	24.547542466185	-16.769429703227	0.000000000000
CA	-24.547542466185	-16.769429703227	0.000000000000
CA	30.684428082731	16.769429703227	-6.136885616546
CA	-30.684428082731	16.769429703227	-6.136885616546
CA	30.684428082731	-16.769429703227	-6.136885616546
CA	-30.684428082731	-16.769429703227	-6.136885616546
CA	24.547542466185	22.359239604303	-12.274716096159
CA	-24.547542466185	22.359239604303	-12.274716096159
CA	24.547542466185	-22.359239604303	-12.274716096159
CA	-24.547542466185	-22.359239604303	-12.274716096159
CA	24.547542466185	22.359239604303	0.000000000000
CA	-24.547542466185	22.359239604303	0.000000000000
CA	24.547542466185	-22.359239604303	0.000000000000
CA	-24.547542466185	-22.359239604303	0.000000000000

$Ti_{114}O_{228}$-Cluster

Atom	x	y	z
N	0.000000000000	0.000000000000	4.535342718926
N	0.000000000000	0.000000000000	6.610262012834
TI	-30.684428082731	-2.794904950538	0.000000000000
TI	-24.547542466185	-2.794904950538	-6.136885616546
TI	-30.684428082731	2.794904950538	0.000000000000
TI	-24.547542466185	2.794904950538	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	2.794904950538	-18.410656849638
CA	24.547542466185	-2.794904950538	-18.410656849638
CA	-24.547542466185	-2.794904950538	-18.410656849638
CA	24.547542466185	2.794904950538	-18.410656849638
TI	-18.410656849638	-8.384714851614	0.000000000000
TI	-12.273771233092	-8.384714851614	-6.136885616546
CA	-12.273771233092	-8.384714851614	-18.410656849638
CA	12.273771233092	-8.384714851614	-18.410656849638
CA	12.273771233092	8.384714851614	-18.410656849638
CA	-12.273771233092	8.384714851614	-18.410656849638
TI	-18.410656849638	-2.794904950538	-12.273771233092
TI	-18.410656849638	-2.794904950538	0.000000000000
TI	-12.273771233092	-2.794904950538	-6.136885616546
CA	-12.273771233092	-2.794904950538	-18.410656849638
CA	12.273771233092	-2.794904950538	-18.410656849638
CA	12.273771233092	2.794904950538	-18.410656849638
CA	-12.273771233092	2.794904950538	-18.410656849638
TI	-18.410656849638	2.794904950538	-12.273771233092
CA	-18.410656849638	2.794904950538	-24.547542466185
CA	18.410656849638	2.794904950538	-24.547542466185
CA	18.410656849638	-2.794904950538	-24.547542466185
CA	-18.410656849638	-2.794904950538	-24.547542466185
TI	-18.410656849638	2.794904950538	0.000000000000
TI	-12.273771233092	2.794904950538	-6.136885616546
TI	-18.410656849638	8.384714851614	0.000000000000
TI	-12.273771233092	8.384714851614	-6.136885616546
TI	-6.136885616546	-13.974524752689	-12.273771233092
TI	-6.136885616546	-13.974524752689	0.000000000000
TI	0.000000000000	-13.974524752689	-6.136885616546
CA	0.000000000000	-13.974524752689	-18.410656849638

CA	0.000000000000	13.974524752689	-18.410656849638
TI	-6.136885616546	-8.384714851614	-12.273771233092
TI	-6.136885616546	-8.384714851614	0.000000000000
TI	0.000000000000	-8.384714851614	-6.136885616546
CA	0.000000000000	-8.384714851614	-18.410656849638
CA	0.000000000000	8.384714851614	-18.410656849638
TI	-6.136885616546	-2.794904950538	-12.273771233092
TI	-6.136885616546	-2.794904950538	0.000000000000
TI	0.000000000000	-2.794904950538	-6.136885616546
TI	-6.136885616546	2.794904950538	-12.273771233092
CA	-6.136885616546	2.794904950538	-24.547542466185
CA	6.136885616546	2.794904950538	-24.547542466185
CA	6.136885616546	-2.794904950538	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	-2.794904950538	-24.547542466185
TI	-6.136885616546	2.794904950538	0.000000000000
TI	0.000000000000	2.794904950538	-6.136885616546
CA	0.000000000000	2.794904950538	-18.410656849638
CA	0.000000000000	-2.794904950538	-18.410656849638
TI	-6.136885616546	8.384714851614	-12.273771233092
CA	-6.136885616546	8.384714851614	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	-8.384714851614	-24.547542466185
CA	6.136885616546	-8.384714851614	-24.547542466185
CA	6.136885616546	8.384714851614	-24.547542466185
TI	-6.136885616546	8.384714851614	0.000000000000
TI	0.000000000000	8.384714851614	-6.136885616546
TI	-6.136885616546	13.974524752689	-12.273771233092
CA	-6.136885616546	13.974524752689	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	-13.974524752689	-24.547542466185
CA	6.136885616546	-13.974524752689	-24.547542466185
CA	6.136885616546	13.974524752689	-24.547542466185
TI	-6.136885616546	13.974524752689	0.000000000000
TI	0.000000000000	13.974524752689	-6.136885616546
CA	0.000000000000	19.564334653765	-6.136885616546
CA	0.000000000000	-19.564334653765	-6.136885616546
CA	0.000000000000	-19.564334653765	-18.410656849638
CA	0.000000000000	19.564334653765	-18.410656849638
CA	0.000000000000	25.154144554841	-6.136885616546
CA	0.000000000000	-25.154144554841	-6.136885616546
TI	6.136885616546	-13.974524752689	-12.273771233092

CA	18.410656849638	-13.974524752689	-12.273771233092
CA	-18.410656849638	-13.974524752689	-12.273771233092
CA	18.410656849638	13.974524752689	-12.273771233092
CA	-18.410656849638	13.974524752689	-12.273771233092
TI	6.136885616546	-13.974524752689	0.000000000000
CA	18.410656849638	-13.974524752689	0.000000000000
CA	-18.410656849638	-13.974524752689	0.000000000000
CA	18.410656849638	13.974524752689	0.000000000000
CA	18.410656849638	19.564334653765	0.000000000000
CA	-18.410656849638	19.564334653765	0.000000000000
CA	-18.410656849638	-19.564334653765	0.000000000000
CA	18.410656849638	-19.564334653765	0.000000000000
CA	-18.410656849638	13.974524752689	0.000000000000
TI	6.136885616546	-8.384714851614	-12.273771233092
CA	18.410656849638	-8.384714851614	-12.273771233092
CA	-18.410656849638	-8.384714851614	-12.273771233092
CA	18.410656849638	8.384714851614	-12.273771233092
CA	-18.410656849638	8.384714851614	-12.273771233092
CA	-18.410656849638	8.384714851614	-24.547542466185
CA	18.410656849638	8.384714851614	-24.547542466185
CA	18.410656849638	-8.384714851614	-24.547542466185
CA	-18.410656849638	-8.384714851614	-24.547542466185
TI	6.136885616546	-8.384714851614	0.000000000000
TI	12.273771233092	-8.384714851614	-6.136885616546
CA	24.547542466185	-8.384714851614	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	-8.384714851614	-6.136885616546
CA	24.547542466185	8.384714851614	-6.136885616546
CA	24.547542466185	13.974524752689	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	13.974524752689	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	-13.974524752689	-6.136885616546
CA	24.547542466185	-13.974524752689	-6.136885616546
CA	-24.547542466185	8.384714851614	-6.136885616546
TI	6.136885616546	-2.794904950538	-12.273771233092
TI	6.136885616546	-2.794904950538	0.000000000000
TI	12.273771233092	-2.794904950538	-6.136885616546
TI	6.136885616546	2.794904950538	-12.273771233092
TI	6.136885616546	2.794904950538	0.000000000000

TI	12.273771233092	2.794904950538	-6.136885616546
TI	6.136885616546	8.384714851614	-12.273771233092
TI	6.136885616546	8.384714851614	0.000000000000
TI	12.273771233092	8.384714851614	-6.136885616546
CA	12.273771233092	13.974524752689	-6.136885616546
CA	12.273771233092	-13.974524752689	-6.136885616546
CA	-12.273771233092	-13.974524752689	-6.136885616546
CA	-12.273771233092	-13.974524752689	-18.410656849638
CA	12.273771233092	-13.974524752689	-18.410656849638
CA	12.273771233092	13.974524752689	-18.410656849638
CA	-12.273771233092	13.974524752689	-18.410656849638
CA	-12.273771233092	13.974524752689	-6.136885616546
CA	12.273771233092	19.564334653765	-6.136885616546
CA	-12.273771233092	19.564334653765	-6.136885616546
CA	-12.273771233092	-19.564334653765	-6.136885616546
CA	12.273771233092	-19.564334653765	-6.136885616546
TI	6.136885616546	13.974524752689	-12.273771233092
CA	6.136885616546	19.564334653765	-12.273771233092
CA	6.136885616546	-19.564334653765	-12.273771233092
CA	-6.136885616546	-19.564334653765	-12.273771233092
CA	-6.136885616546	19.564334653765	-12.273771233092
CA	-6.136885616546	19.564334653765	-24.547542466185
CA	6.136885616546	19.564334653765	-24.547542466185
CA	6.136885616546	-19.564334653765	-24.547542466185
CA	-6.136885616546	-19.564334653765	-24.547542466185
CA	6.136885616546	25.154144554841	-12.273771233092
CA	-6.136885616546	25.154144554841	-12.273771233092
CA	-6.136885616546	-25.154144554841	-12.273771233092
CA	6.136885616546	-25.154144554841	-12.273771233092
TI	6.136885616546	13.974524752689	0.000000000000
CA	6.136885616546	19.564334653765	0.000000000000
CA	-6.136885616546	19.564334653765	0.000000000000
CA	6.136885616546	-19.564334653765	0.000000000000
CA	-6.136885616546	-19.564334653765	0.000000000000
CA	6.136885616546	25.154144554841	0.000000000000
CA	-6.136885616546	25.154144554841	0.000000000000
CA	6.136885616546	-25.154144554841	0.000000000000

CA	-6.136885616546	-25.154144554841	0.000000000000
TI	18.410656849638	-8.384714851614	0.000000000000
CA	30.684428082731	-8.384714851614	0.000000000000
CA	-30.684428082731	-8.384714851614	0.000000000000
CA	30.684428082731	8.384714851614	0.000000000000
CA	30.684428082731	13.974524752689	0.000000000000
CA	-30.684428082731	13.974524752689	0.000000000000
CA	30.684428082731	-13.974524752689	0.000000000000
CA	-30.684428082731	-13.974524752689	0.000000000000
CA	-30.684428082731	8.384714851614	0.000000000000
TI	18.410656849638	-2.794904950538	-12.273771233092
CA	30.684428082731	-2.794904950538	-12.273771233092
CA	-30.684428082731	-2.794904950538	-12.273771233092
CA	30.684428082731	2.794904950538	-12.273771233092
CA	-30.684428082731	2.794904950538	-12.273771233092
TI	18.410656849638	-2.794904950538	0.000000000000
TI	24.547542466185	-2.794904950538	-6.136885616546
CA	36.821313699277	-2.794904950538	-6.136885616546
CA	-36.821313699277	-2.794904950538	-6.136885616546
CA	36.821313699277	2.794904950538	-6.136885616546
CA	36.821313699277	8.384714851614	-6.136885616546
CA	-36.821313699277	8.384714851614	-6.136885616546
CA	36.821313699277	-8.384714851614	-6.136885616546
CA	-36.821313699277	-8.384714851614	-6.136885616546
CA	-36.821313699277	2.794904950538	-6.136885616546
TI	18.410656849638	2.794904950538	-12.273771233092
TI	18.410656849638	2.794904950538	0.000000000000
TI	24.547542466185	2.794904950538	-6.136885616546
TI	18.410656849638	8.384714851614	0.000000000000
TI	30.684428082731	-2.794904950538	0.000000000000
CA	42.958199315823	-2.794904950538	0.000000000000
CA	-42.958199315823	-2.794904950538	0.000000000000
CA	42.958199315823	2.794904950538	0.000000000000
CA	-42.958199315823	2.794904950538	0.000000000000
TI	30.684428082731	2.794904950538	0.000000000000
TI	-24.547542466185	-5.589809901076	0.000000000000
TI	-24.547542466185	0.000000000000	0.000000000000

CA	-24.547542466185	0.000000000000	-12.273771233092
CA	24.547542466185	0.000000000000	-12.273771233092
CA	36.821313699277	0.000000000000	0.000000000000
CA	-36.821313699277	0.000000000000	0.000000000000
TI	-30.684428082731	0.000000000000	-6.136885616546
CA	-30.684428082731	0.000000000000	-18.410656849638
CA	30.684428082731	0.000000000000	-18.410656849638
TI	-24.547542466185	5.589809901076	0.000000000000
TI	-12.273771233092	-11.179619802151	0.000000000000
TI	-12.273771233092	-5.589809901076	-12.273771233092
TI	-12.273771233092	-5.589809901076	0.000000000000
TI	-18.410656849638	-5.589809901076	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	-5.589809901076	-18.410656849638
CA	18.410656849638	-5.589809901076	-18.410656849638
CA	18.410656849638	5.589809901076	-18.410656849638
CA	-18.410656849638	5.589809901076	-18.410656849638
TI	-12.273771233092	0.000000000000	-12.273771233092
CA	-12.273771233092	0.000000000000	-24.547542466185
CA	12.273771233092	0.000000000000	-24.547542466185
TI	-12.273771233092	0.000000000000	0.000000000000
TI	-18.410656849638	0.000000000000	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	0.000000000000	-18.410656849638
CA	18.410656849638	0.000000000000	-18.410656849638
TI	-12.273771233092	5.589809901076	-12.273771233092
CA	-12.273771233092	5.589809901076	-24.547542466185
CA	-12.273771233092	-5.589809901076	-24.547542466185
CA	12.273771233092	-5.589809901076	-24.547542466185
CA	12.273771233092	5.589809901076	-24.547542466185
TI	-12.273771233092	5.589809901076	0.000000000000
TI	-18.410656849638	5.589809901076	-6.136885616546
TI	-12.273771233092	11.179619802151	0.000000000000
TI	0.000000000000	-16.769429703227	0.000000000000
CA	12.273771233092	-16.769429703227	0.000000000000
CA	-12.273771233092	-16.769429703227	0.000000000000
CA	12.273771233092	16.769429703227	0.000000000000
CA	12.273771233092	22.359239604303	0.000000000000

CA	-12.273771233092	22.359239604303	0.000000000000
CA	12.273771233092	-22.359239604303	0.000000000000
CA	-12.273771233092	-22.359239604303	0.000000000000
CA	-12.273771233092	16.769429703227	0.000000000000
TI	-6.136885616546	-16.769429703227	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	-16.769429703227	-18.410656849638
CA	6.136885616546	-16.769429703227	-18.410656849638
CA	6.136885616546	16.769429703227	-18.410656849638
CA	-6.136885616546	16.769429703227	-18.410656849638
TI	0.000000000000	-11.179619802151	-12.273771233092
CA	12.273771233092	-11.179619802151	-12.273771233092
CA	-12.273771233092	-11.179619802151	-12.273771233092
CA	12.273771233092	11.179619802151	-12.273771233092
CA	12.273771233092	16.769429703227	-12.273771233092
CA	12.273771233092	16.769429703227	-24.547542466185
CA	-12.273771233092	16.769429703227	-24.547542466185
CA	-12.273771233092	16.769429703227	-12.273771233092
CA	12.273771233092	-16.769429703227	-12.273771233092
CA	-12.273771233092	-16.769429703227	-12.273771233092
CA	-12.273771233092	11.179619802151	-12.273771233092
CA	-12.273771233092	11.179619802151	-24.547542466185
CA	-12.273771233092	-11.179619802151	-24.547542466185
CA	12.273771233092	-11.179619802151	-24.547542466185
CA	12.273771233092	11.179619802151	-24.547542466185
TI	0.000000000000	-11.179619802151	0.000000000000
TI	-6.136885616546	-11.179619802151	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	-11.179619802151	-18.410656849638
CA	6.136885616546	-11.179619802151	-18.410656849638
CA	6.136885616546	11.179619802151	-18.410656849638
CA	-6.136885616546	11.179619802151	-18.410656849638
TI	0.000000000000	-5.589809901076	-12.273771233092
TI	0.000000000000	0.000000000000	-12.273771233092
CA	0.000000000000	0.000000000000	-24.547542466185
TI	0.000000000000	-5.589809901076	0.000000000000
TI	-6.136885616546	-5.589809901076	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	-5.589809901076	-18.410656849638
CA	6.136885616546	-5.589809901076	-18.410656849638

CA	6.136885616546	5.589809901076	-18.410656849638
CA	-6.136885616546	5.589809901076	-18.410656849638
TI	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000
TI	-6.136885616546	0.000000000000	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	0.000000000000	-18.410656849638
CA	6.136885616546	0.000000000000	-18.410656849638
TI	0.000000000000	5.589809901076	-12.273771233092
CA	0.000000000000	5.589809901076	-24.547542466185
CA	0.000000000000	-5.589809901076	-24.547542466185
TI	0.000000000000	5.589809901076	0.000000000000
TI	-6.136885616546	5.589809901076	-6.136885616546
TI	0.000000000000	11.179619802151	-12.273771233092
CA	0.000000000000	11.179619802151	-24.547542466185
CA	0.000000000000	-11.179619802151	-24.547542466185
CA	0.000000000000	16.769429703227	-12.273771233092
CA	0.000000000000	16.769429703227	-24.547542466185
CA	0.000000000000	-16.769429703227	-24.547542466185
CA	0.000000000000	-16.769429703227	-12.273771233092
CA	0.000000000000	22.359239604303	-12.273771233092
CA	0.000000000000	-22.359239604303	-12.273771233092
TI	0.000000000000	11.179619802151	0.000000000000
TI	-6.136885616546	11.179619802151	-6.136885616546
TI	0.000000000000	16.769429703227	0.000000000000
CA	0.000000000000	22.359239604303	0.000000000000
CA	0.000000000000	-22.359239604303	0.000000000000
CA	0.000000000000	27.949049505379	0.000000000000
CA	0.000000000000	-27.949049505379	0.000000000000
TI	-6.136885616546	16.769429703227	-6.136885616546
TI	6.136885616546	-16.769429703227	-6.136885616546
CA	18.410656849638	-16.769429703227	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	-16.769429703227	-6.136885616546
CA	18.410656849638	16.769429703227	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	16.769429703227	-6.136885616546
TI	12.273771233092	-11.179619802151	0.000000000000
CA	24.547542466185	-11.179619802151	0.000000000000
CA	-24.547542466185	-11.179619802151	0.000000000000
CA	-24.547542466185	11.179619802151	0.000000000000

CA	24.547542466185	11.179619802151	0.000000000000
CA	24.547542466185	16.769429703227	0.000000000000
CA	-24.547542466185	16.769429703227	0.000000000000
CA	24.547542466185	-16.769429703227	0.000000000000
CA	-24.547542466185	-16.769429703227	0.000000000000
TI	6.136885616546	-11.179619802151	-6.136885616546
CA	18.410656849638	-11.179619802151	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	-11.179619802151	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	-11.179619802151	-18.410656849638
CA	18.410656849638	-11.179619802151	-18.410656849638
CA	18.410656849638	11.179619802151	-18.410656849638
CA	-18.410656849638	11.179619802151	-18.410656849638
CA	18.410656849638	11.179619802151	-6.136885616546
CA	-18.410656849638	11.179619802151	-6.136885616546
TI	12.273771233092	-5.589809901076	-12.273771233092
CA	24.547542466185	-5.589809901076	-12.273771233092
CA	-24.547542466185	-5.589809901076	-12.273771233092
CA	24.547542466185	5.589809901076	-12.273771233092
CA	-24.547542466185	5.589809901076	-12.273771233092
TI	12.273771233092	-5.589809901076	0.000000000000
TI	6.136885616546	-5.589809901076	-6.136885616546
TI	12.273771233092	0.000000000000	-12.273771233092
TI	12.273771233092	0.000000000000	0.000000000000
TI	6.136885616546	0.000000000000	-6.136885616546
TI	12.273771233092	5.589809901076	-12.273771233092
TI	12.273771233092	5.589809901076	0.000000000000
TI	6.136885616546	5.589809901076	-6.136885616546
TI	12.273771233092	11.179619802151	0.000000000000
TI	6.136885616546	11.179619802151	-6.136885616546
TI	6.136885616546	16.769429703227	-6.136885616546
CA	6.136885616546	22.359239604303	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	22.359239604303	-6.136885616546
CA	6.136885616546	-22.359239604303	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	-22.359239604303	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	-22.359239604303	-18.410656849638
CA	6.136885616546	-22.359239604303	-18.410656849638
CA	6.136885616546	22.359239604303	-18.410656849638

CA	-6.136885616546	22.359239604303	-18.410656849638
CA	6.136885616546	27.949049505379	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	27.949049505379	-6.136885616546
CA	6.136885616546	-27.949049505379	-6.136885616546
CA	-6.136885616546	-27.949049505379	-6.136885616546
TI	24.547542466185	-5.589809901076	0.000000000000
CA	36.821313699277	-5.589809901076	0.000000000000
CA	-36.821313699277	-5.589809901076	0.000000000000
CA	36.821313699277	5.589809901076	0.000000000000
CA	36.821313699277	11.179619802151	0.000000000000
CA	-36.821313699277	11.179619802151	0.000000000000
CA	36.821313699277	-11.179619802151	0.000000000000
CA	-36.821313699277	-11.179619802151	0.000000000000
CA	-36.821313699277	5.589809901076	0.000000000000
TI	18.410656849638	-5.589809901076	-6.136885616546
TI	24.547542466185	0.000000000000	0.000000000000
TI	18.410656849638	0.000000000000	-6.136885616546
TI	24.547542466185	5.589809901076	0.000000000000
TI	18.410656849638	5.589809901076	-6.136885616546
CA	30.684428082731	5.589809901076	-6.136885616546
CA	30.684428082731	11.179619802151	-6.136885616546
CA	-30.684428082731	-11.179619802151	-6.136885616546
CA	30.684428082731	-11.179619802151	-6.136885616546
CA	-30.684428082731	11.179619802151	-6.136885616546
CA	-30.684428082731	5.589809901076	-6.136885616546
CA	30.684428082731	-5.589809901076	-6.136885616546
CA	-30.684428082731	-5.589809901076	-6.136885616546
TI	30.684428082731	0.000000000000	-6.136885616546
CA	-42.958199315823	0.000000000000	-6.136885616546
CA	42.958199315823	0.000000000000	-6.136885616546
O	-30.684428082731	-5.589809901076	2.393338147300
O	-26.936156298152	-2.794904950538	0.000000000000
O	-30.684428082731	0.000000000000	2.393338147300
O	-30.684428082731	0.000000000000	-2.393338147300
O	-26.936156298152	2.794904950538	0.000000000000
O	-30.684428082731	5.589809901076	2.393338147300

O	-18.410656849638	-11.179619802151	2.393338147300
O	-18.410656849638	-5.589809901076	-9.880433085793
O	-14.662385065060	-8.384714851614	0.000000000000
O	-22.158928634217	-8.384714851614	0.000000000000
O	-18.410656849638	-5.589809901076	2.393338147300
O	-18.410656849638	-5.589809901076	-2.393338147300
O	-14.662385065060	-2.794904950538	-12.273771233092
O	-18.410656849638	0.000000000000	-9.880433085793
O	-14.662385065060	-2.794904950538	0.000000000000
O	-22.158928634217	-2.794904950538	0.000000000000
O	-18.410656849638	0.000000000000	2.393338147300
O	-18.410656849638	0.000000000000	-2.393338147300
O	-14.662385065060	2.794904950538	-12.273771233092
O	-18.410656849638	5.589809901076	-9.880433085793
O	-14.662385065060	2.794904950538	0.000000000000
O	-22.158928634217	2.794904950538	0.000000000000
O	-18.410656849638	5.589809901076	2.393338147300
O	-18.410656849638	5.589809901076	-2.393338147300
O	-14.662385065060	8.384714851614	0.000000000000
O	-22.158928634217	8.384714851614	0.000000000000
O	-18.410656849638	11.179619802151	2.393338147300
O	-6.136885616546	-16.769429703227	-9.880433085793
O	-6.136885616546	-16.769429703227	2.393338147300
O	-6.136885616546	-16.769429703227	-2.393338147300
O	-2.388613831967	-13.974524752689	-12.273771233092
O	-6.136885616546	-11.179619802151	-9.880433085793
O	-6.136885616546	-11.179619802151	-14.667109380392
O	-2.388613831967	-13.974524752689	0.000000000000
O	-9.885157401125	-13.974524752689	0.000000000000
O	-6.136885616546	-11.179619802151	2.393338147300
O	-6.136885616546	-11.179619802151	-2.393338147300
O	-2.388613831967	-8.384714851614	-12.273771233092
O	-9.885157401125	-8.384714851614	-12.273771233092
O	-6.136885616546	-5.589809901076	-9.880433085793
O	-6.136885616546	-5.589809901076	-14.667109380392
O	-2.388613831967	-8.384714851614	0.000000000000
O	-9.885157401125	-8.384714851614	0.000000000000

O	-6.136885616546	-5.589809901076	2.393338147300
O	-6.136885616546	-5.589809901076	-2.393338147300
O	-2.388613831967	-2.794904950538	-12.273771233092
O	-9.885157401125	-2.794904950538	-12.273771233092
O	-6.136885616546	0.000000000000	-9.880433085793
O	-6.136885616546	0.000000000000	-14.667109380392
O	-2.388613831967	-2.794904950538	0.000000000000
O	-9.885157401125	-2.794904950538	0.000000000000
O	-6.136885616546	0.000000000000	2.393338147300
O	-6.136885616546	0.000000000000	-2.393338147300
O	-2.388613831967	2.794904950538	-12.273771233092
O	-9.885157401125	2.794904950538	-12.273771233092
O	-6.136885616546	5.589809901076	-9.880433085793
O	-6.136885616546	5.589809901076	-14.667109380392
O	-2.388613831967	2.794904950538	0.000000000000
O	-9.885157401125	2.794904950538	0.000000000000
O	-6.136885616546	5.589809901076	2.393338147300
O	-6.136885616546	5.589809901076	-2.393338147300
O	-2.388613831967	8.384714851614	-12.273771233092
O	-9.885157401125	8.384714851614	-12.273771233092
O	-6.136885616546	11.179619802151	-9.880433085793
O	-6.136885616546	11.179619802151	-14.667109380392
O	-2.388613831967	8.384714851614	0.000000000000
O	-9.885157401125	8.384714851614	0.000000000000
O	-6.136885616546	11.179619802151	2.393338147300
O	-6.136885616546	11.179619802151	-2.393338147300
O	-2.388613831967	13.974524752689	-12.273771233092
O	-6.136885616546	16.769429703227	-9.880433085793
O	-2.388613831967	13.974524752689	0.000000000000
O	-9.885157401125	13.974524752689	0.000000000000
O	-6.136885616546	16.769429703227	2.393338147300
O	-6.136885616546	16.769429703227	-2.393338147300
O	6.136885616546	-16.769429703227	-9.880433085793
O	6.136885616546	-16.769429703227	2.393338147300
O	6.136885616546	-16.769429703227	-2.393338147300
O	2.388613831967	-13.974524752689	-12.273771233092
O	6.136885616546	-11.179619802151	-9.880433085793

O	6.136885616546	-11.179619802151	-14.667109380392
O	9.885157401125	-13.974524752689	0.000000000000
O	2.388613831967	-13.974524752689	0.000000000000
O	6.136885616546	-11.179619802151	2.393338147300
O	6.136885616546	-11.179619802151	-2.393338147300
O	9.885157401125	-8.384714851614	-12.273771233092
O	2.388613831967	-8.384714851614	-12.273771233092
O	6.136885616546	-5.589809901076	-9.880433085793
O	6.136885616546	-5.589809901076	-14.667109380392
O	9.885157401125	-8.384714851614	0.000000000000
O	2.388613831967	-8.384714851614	0.000000000000
O	6.136885616546	-5.589809901076	2.393338147300
O	6.136885616546	-5.589809901076	-2.393338147300
O	9.885157401125	-2.794904950538	-12.273771233092
O	2.388613831967	-2.794904950538	-12.273771233092
O	6.136885616546	0.000000000000	-9.880433085793
O	6.136885616546	0.000000000000	-14.667109380392
O	9.885157401125	-2.794904950538	0.000000000000
O	2.388613831967	-2.794904950538	0.000000000000
O	6.136885616546	0.000000000000	2.393338147300
O	6.136885616546	0.000000000000	-2.393338147300
O	9.885157401125	2.794904950538	-12.273771233092
O	2.388613831967	2.794904950538	-12.273771233092
O	6.136885616546	5.589809901076	-9.880433085793
O	6.136885616546	5.589809901076	-14.667109380392
O	9.885157401125	2.794904950538	0.000000000000
O	2.388613831967	2.794904950538	0.000000000000
O	6.136885616546	5.589809901076	2.393338147300
O	6.136885616546	5.589809901076	-2.393338147300
O	9.885157401125	8.384714851614	-12.273771233092
O	2.388613831967	8.384714851614	-12.273771233092
O	6.136885616546	11.179619802151	-9.880433085793
O	6.136885616546	11.179619802151	-14.667109380392
O	9.885157401125	8.384714851614	0.000000000000
O	2.388613831967	8.384714851614	0.000000000000
O	6.136885616546	11.179619802151	2.393338147300
O	6.136885616546	11.179619802151	-2.393338147300

O	2.388613831967	13.974524752689	-12.273771233092
O	6.136885616546	16.769429703227	-9.880433085793
O	9.885157401125	13.974524752689	0.000000000000
O	2.388613831967	13.974524752689	0.000000000000
O	6.136885616546	16.769429703227	2.393338147300
O	6.136885616546	16.769429703227	-2.393338147300
O	18.410656849638	-11.179619802151	2.393338147300
O	18.410656849638	-5.589809901076	-9.880433085793
O	22.158928634217	-8.384714851614	0.000000000000
O	14.662385065060	-8.384714851614	0.000000000000
O	18.410656849638	-5.589809901076	2.393338147300
O	18.410656849638	-5.589809901076	-2.393338147300
O	14.662385065060	-2.794904950538	-12.273771233092
O	18.410656849638	0.000000000000	-9.880433085793
O	18.410656849638	0.000000000000	-14.667109380392
O	-18.410656849638	0.000000000000	-14.667109380392
O	22.158928634217	-2.794904950538	0.000000000000
O	14.662385065060	-2.794904950538	0.000000000000
O	18.410656849638	0.000000000000	2.393338147300
O	18.410656849638	0.000000000000	-2.393338147300
O	14.662385065060	2.794904950538	-12.273771233092
O	18.410656849638	5.589809901076	-9.880433085793
O	22.158928634217	2.794904950538	0.000000000000
O	14.662385065060	2.794904950538	0.000000000000
O	18.410656849638	5.589809901076	2.393338147300
O	18.410656849638	5.589809901076	-2.393338147300
O	22.158928634217	8.384714851614	0.000000000000
O	14.662385065060	8.384714851614	0.000000000000
O	18.410656849638	11.179619802151	2.393338147300
O	30.684428082731	-5.589809901076	2.393338147300
O	26.936156298152	-2.794904950538	0.000000000000
O	30.684428082731	0.000000000000	2.393338147300
O	30.684428082731	0.000000000000	-2.393338147300
O	26.936156298152	2.794904950538	0.000000000000
O	30.684428082731	5.589809901076	2.393338147300
O	-24.547542466185	-5.589809901076	-3.743547469246
O	-20.799270681606	-2.794904950538	-6.136885616546

O	-28.295814250763	-2.794904950538	-6.136885616546
O	-24.547542466185	0.000000000000	-3.743547469246
O	-24.547542466185	0.000000000000	-8.530223763846
O	-20.799270681606	2.794904950538	-6.136885616546
O	-28.295814250763	2.794904950538	-6.136885616546
O	-24.547542466185	5.589809901076	-3.743547469246
O	-8.525499448514	-13.974524752689	-6.136885616546
O	-12.273771233092	-11.179619802151	-3.743547469246
O	-8.525499448514	-8.384714851614	-6.136885616546
O	-16.022043017671	-8.384714851614	-6.136885616546
O	-12.273771233092	-5.589809901076	-3.743547469246
O	-12.273771233092	-5.589809901076	-8.530223763846
O	-8.525499448514	-2.794904950538	-6.136885616546
O	-16.022043017671	-2.794904950538	-6.136885616546
O	-12.273771233092	0.000000000000	-3.743547469246
O	-12.273771233092	0.000000000000	-8.530223763846
O	-8.525499448514	2.794904950538	-6.136885616546
O	-16.022043017671	2.794904950538	-6.136885616546
O	-12.273771233092	5.589809901076	-3.743547469246
O	-12.273771233092	5.589809901076	-8.530223763846
O	-8.525499448514	8.384714851614	-6.136885616546
O	-16.022043017671	8.384714851614	-6.136885616546
O	-12.273771233092	11.179619802151	-3.743547469246
O	-8.525499448514	13.974524752689	-6.136885616546
O	0.000000000000	-16.769429703227	-3.743547469246
O	3.748271784579	-13.974524752689	-6.136885616546
O	-3.748271784579	-13.974524752689	-6.136885616546
O	0.000000000000	-11.179619802151	-3.743547469246
O	0.000000000000	-11.179619802151	-8.530223763846
O	3.748271784579	-8.384714851614	-6.136885616546
O	20.799270681606	-2.794904950538	-6.136885616546
O	24.547542466185	0.000000000000	-3.743547469246
O	24.547542466185	0.000000000000	-8.530223763846
O	28.295814250763	2.794904950538	-6.136885616546
O	20.799270681606	2.794904950538	-6.136885616546
O	24.547542466185	5.589809901076	-3.743547469246

O	-3.748271784579	-8.384714851614	-6.136885616546
O	0.000000000000	-5.589809901076	-3.743547469246
O	0.000000000000	-5.589809901076	-8.530223763846
O	3.748271784579	-2.794904950538	-6.136885616546
O	-3.748271784579	-2.794904950538	-6.136885616546
O	0.000000000000	0.000000000000	-3.743547469246
O	0.000000000000	0.000000000000	-8.530223763846
O	3.748271784579	2.794904950538	-6.136885616546
O	-3.748271784579	2.794904950538	-6.136885616546
O	0.000000000000	5.589809901076	-3.743547469246
O	0.000000000000	5.589809901076	-8.530223763846
O	3.748271784579	8.384714851614	-6.136885616546
O	-3.748271784579	8.384714851614	-6.136885616546
O	0.000000000000	11.179619802151	-3.743547469246
O	0.000000000000	11.179619802151	-8.530223763846
O	3.748271784579	13.974524752689	-6.136885616546
O	-3.748271784579	13.974524752689	-6.136885616546
O	0.000000000000	16.769429703227	-3.743547469246
O	8.525499448514	-13.974524752689	-6.136885616546
O	12.273771233092	-11.179619802151	-3.743547469246
O	16.022043017671	-8.384714851614	-6.136885616546
O	8.525499448514	-8.384714851614	-6.136885616546
O	12.273771233092	-5.589809901076	-3.743547469246
O	12.273771233092	-5.589809901076	-8.530223763846
O	16.022043017671	-2.794904950538	-6.136885616546
O	8.525499448514	-2.794904950538	-6.136885616546
O	12.273771233092	0.000000000000	-3.743547469246
O	12.273771233092	0.000000000000	-8.530223763846
O	16.022043017671	2.794904950538	-6.136885616546
O	8.525499448514	2.794904950538	-6.136885616546
O	12.273771233092	5.589809901076	-3.743547469246
O	12.273771233092	5.589809901076	-8.530223763846
O	16.022043017671	8.384714851614	-6.136885616546
O	8.525499448514	8.384714851614	-6.136885616546
O	12.273771233092	11.179619802151	-3.743547469246
O	8.525499448514	13.974524752689	-6.136885616546
O	24.547542466185	-5.589809901076	-3.743547469246
O	28.295814250763	-2.794904950538	-6.136885616546

8.3.2 Moleküle in der Gasphase

N_2 Gasphase Singulett-Grundzustand

Atom	x	y	z
N	0.000000000000	0.000000000000	-0.002420055548
N	0.000000000000	0.000000000000	2.077340235066

SVP/B3LYP-Energie: -109.3870261670

NO Gasphase Dublett-Grundzustand

Atom	x	y	z
N	0.000000000000	0.000000000000	-0.640530672625
O	0.000000000000	0.000000000000	1.530257336136

SVP/DFT-Energie: -129.7330684843

N_2O_2 Gasphase Triplett-Grundzustand

Atom	x	y	z
N	0.053739942504	0.022309333112	0.274259773869
N	0.131366905052	-0.027072939740	3.988905432380
O	2.189227681312	-0.075533805805	4.696288754589
O	2.080878440685	-0.019702587567	-0.520248020240

SVP/B3LYP-Energie: -259.4653546225

N_2O Gasphase Singulettgrundzustand

Atom	x	y	z	
N	0.016853100008	2.168003957185	-0.000000000847	SVP/B3LYP-Energie: -184.4391903985
N	-0.032943715741	0.032530648036	0.000000001419	
O	-0.083909384267	-2.200534605221	-0.000000000572	

NO_2 Gasphase Dubelttgrundzustand

Atom	x	y	z	
N	0.000000000000	0.000000000234	0.006781412280	SVP/B3LYP-Energie: -204.8326201805
O	0.000000000000	2.077967259788	0.875898863443	
O	0.000000000000	-2.077967260022	0.875898863541	

H_2O_2 Gasphase Singulett-Grundzustand

Atom	x	y	z	
O	0.026064344121	0.006176050566	0.034979333072	SV(P)/B3LYP-Energie: -151.3384428960
O	-0.031290240795	0.013120222959	2.758592121640	
H	1.835560757660	-0.169978806118	-0.271742228007	
H	-0.715343010287	1.693914030520	3.085239208367	

8.3.3 N_xO_y-Spezies als Adsorbat

auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster im Singulett-Grundzustand

$N_2O_2(N_{ad})$

Atom	x	y	z
O	-6.189273082033	-0.005952185551	9.987153054345
O	-5.969142564806	-0.001636331514	14.777180000480
O	0.008424339251	-5.668064534660	8.574857980598
O	0.001464619643	-0.002398733877	3.519591237590
O	-0.008633483296	0.000412886987	8.597136305563
O	6.136588252582	0.013359703867	9.982929597955
O	5.905668672492	0.007830355762	14.788261477251
O	0.017059241096	5.668067346114	8.575472579252
TI	-6.423289306206	-2.809805231112	12.862522203918
TI	-6.414510539342	2.819406443041	12.863542400579
TI	-6.098183865823	0.009360769103	6.624351705242
TI	0.040785705219	-5.532895821613	12.065108335493
TI	0.000817017968	-2.734437841288	6.233965084334
TI	-0.206718406997	0.004608263275	12.405664430004
TI	0.029266791748	2.764025945517	6.259094986362
TI	6.407581327114	2.810144024821	12.860176425779
TI	6.121911093954	-0.009285368814	6.631046456793
TI	0.097370650254	5.519399603116	12.094873379086
O	-3.658979851427	-2.705311256601	6.265274784950
O	-9.954578230022	-2.683805359335	12.736450448501
O	-2.317270545702	-2.870015886740	12.601970970130
O	-3.668307511601	2.701070111303	6.269559536912
O	-9.951151032113	2.679804765705	12.730970634729
O	-2.315863469280	2.853165067886	12.591058873627
O	3.663899298577	-2.701282586688	6.262675463663
O	2.269952772016	-2.906655220304	12.615018091971
O	9.893770919539	-2.649361047805	12.683717815897
O	3.655481859142	2.704101770625	6.252800737913
O	2.278692757104	2.893927032522	12.578878782923
O	9.933688149062	2.697356353032	12.729644744745

N	0.119435017873	-2.574228452552	19.649840334188	SVP/B3LYP-Energie: -50496.18438411
O	0.211880065883	-1.248387413928	21.283853067115	
N	0.037276747937	0.119670187963	16.720632513955	
O	0.125253791474	1.950291228321	17.900281017109	

$N_2O_2(NN_{ad})$

Atom	x	y	z	
O	-6.204010204492	0.004832450307	9.980874071246	
O	-5.964316765801	-0.011901572780	14.769203619254	
O	0.000524715110	-5.689628554718	8.589743130604	
O	0.001649955276	0.015217933658	3.506895196018	
O	-0.013221188115	0.026745254350	8.619591588170	
O	6.144763663543	0.029867154855	9.981270001063	
O	5.907134398158	0.001741499077	14.790741333854	
O	0.015350900694	5.671543148911	8.576090378489	
TI	-6.427483620186	-2.808763310996	12.842552909819	
TI	-6.419240071843	2.814177753942	12.870318623645	
TI	-6.098121197026	0.014389499301	6.619752769307	
TI	0.008876795819	-5.489407456627	12.256851824402	
TI	-0.006294049892	-2.865458947996	6.342971351593	
TI	-0.150356019806	0.087694187058	12.243843676324	
TI	0.036785599513	2.719056292710	6.145254696248	
TI	6.415905251714	2.807493906749	12.871187056731	
TI	6.125177514668	-0.016185827105	6.632973256295	SVP/B3LYP-Energie: -50496.18223573
TI	0.072299244119	5.553648508730	12.058837915445	
O	-3.648702900980	-2.696923581477	6.280619104290	
O	-9.954787852623	-2.683140433648	12.729596313533	
O	-2.332822892108	-2.826399584075	12.498612995996	
O	-3.664673669614	2.701151976732	6.259749482333	
O	-9.951373476780	2.680061906367	12.736891975271	
O	-2.315075451022	2.856363365543	12.580679708709	
O	3.655672946258	-2.689991929128	6.283634325377	
O	2.297310588413	-2.854578058111	12.526468611243	
O	9.893869233008	-2.646850954911	12.677573064718	
O	3.642713298035	2.704440806137	6.243601680728	
O	2.263235480778	2.873791944473	12.600808466661	
O	9.934093947681	2.698996208776	12.736498804681	
N	-0.040400938048	-0.971205725879	16.672213761962	
O	-0.007871880532	-0.295333710878	18.715840263665	
N	-0.024476097481	-4.616137699997	16.729134007056	
O	-0.000914986501	-5.223912412067	18.785466591321	

N_2O_2(rec)

Atom	x	y	z	
O	-6.187729930803	-0.004603038203	9.986744225754	
O	-5.970024124554	0.001078781269	14.776854172625	
O	0.008769823496	-5.668143610616	8.577792778837	
O	0.001122099340	-0.002414345178	3.517099827184	
O	-0.007892651979	0.003549185401	8.593073577104	
O	6.140117844930	0.015805518032	9.982652357661	
O	5.912105651996	0.010223922892	14.789081534835	
O	0.016101015335	5.665697975641	8.573832848596	
TI	-6.419341730156	-2.809985409881	12.862452441937	
TI	-6.413484755076	2.818430969776	12.858814238661	
TI	-6.094759170361	0.014765765705	6.623365601563	
TI	0.040157327603	-5.528466342204	12.071617398291	
TI	-0.007554826643	-2.735263845445	6.246210608522	
TI	-0.208467459764	0.005638432951	12.438509739428	
TI	0.037272859918	2.755160891609	6.255763213131	
TI	6.406592836184	2.808469235289	12.854650801979	
TI	6.118833660790	-0.015117251611	6.629871732172	SVP/B3LYP-Enegie: -50496.17758476
TI	0.098039620488	5.517384809911	12.087574192092	
O	-3.657118418397	-2.706338281813	6.261971100983	
O	-9.954370543496	-2.682739857439	12.737491639893	
O	-2.321139603015	-2.873024756901	12.598649286992	
O	-3.673480225077	2.700965767800	6.264725003939	
O	-9.951749635042	2.680940548948	12.731797831818	
O	-2.315427959868	2.859555669386	12.606507736131	
O	3.668313628245	-2.700293263031	6.260949545936	
O	2.272255833258	-2.903623174609	12.613361368493	
O	9.895220000714	-2.649304107895	12.685497270351	
O	3.655302494402	2.705578951227	6.246447453255	
O	2.281397799169	2.896624936029	12.583296374362	
O	9.935110479785	2.698395168955	12.731116144267	
N	0.051868138938	0.053562417339	16.724192300494	
O	0.190497672792	1.919126761436	17.857220627399	
N	0.303940375798	0.204991833356	21.723845695339	
O	0.179591439158	-1.730173146688	20.939845004640	

$N_2O(N_{ad})$

Atom	x	y	z	
O	-6.195663702015	0.002962421899	9.978817910443	
O	-5.963262577062	0.001803220050	14.769790335030	
O	0.014878179047	-5.674227787431	8.571657725320	
O	0.001554238593	-0.001519628994	3.524322734205	
O	-0.026513149331	0.007222624810	8.655794376520	
O	6.132876204587	0.020947388169	9.970953228571	
O	5.938620020209	0.008990359879	14.776472803293	
O	0.021181967985	5.670207777983	8.569324121596	
TI	-6.421733616733	-2.817061514696	12.862493795925	
TI	-6.426665218345	2.819944618703	12.858496290125	
TI	-6.100099695212	0.012160127459	6.623491594829	
TI	0.066218273563	-5.527509704397	12.084533759133	
TI	0.002070037461	-2.768952815845	6.245783106444	
TI	-0.249035784112	0.018398025635	12.340694827502	
TI	0.036613742691	2.764905548096	6.235135669023	
TI	6.413340395628	2.806395858215	12.868933036028	SVP/B3LYP-Energie: -50421.13973781
TI	6.135835630334	-0.011794927942	6.632542868183	
TI	0.124955255827	5.528728573933	12.077613003599	
O	-3.645609503874	-2.701867113089	6.265728520887	
O	-9.951385967830	-2.679811572229	12.731660392135	
O	-2.326605656364	-2.856662987178	12.522007579365	
O	-3.660524713454	2.700593750338	6.264466756142	
O	-9.952523310668	2.682231588015	12.733564981347	
O	-2.315665752363	2.849932802143	12.583281742685	
O	3.646527633602	-2.692481640491	6.263347740188	
O	2.266848758777	-2.899002523396	12.582979860564	
O	9.892291847449	-2.647377977150	12.667394193165	
O	3.636633103999	2.700176284178	6.247519603261	
O	2.269854480446	2.894971711383	12.589404857574	
O	9.935730881864	2.700902832986	12.722495708513	
N	-1.263411058015	0.991237351068	18.192778324563	
O	-1.503953592270	0.780479572503	20.371728041488	
O	-0.137947530110	-0.264298578743	16.614728705507	

$N_2O(O_{ad})$

Atom	x	y	z	
O	-6.196852794811	-0.003022838885	9.971056046809	
O	-5.994835489231	0.001143446359	14.761113746293	
O	0.010906610783	-5.672078259736	8.572018500150	
O	0.001418412833	-0.001331530841	3.527514518012	
O	-0.013000508304	0.000143724046	8.670366830767	
O	6.134967767079	0.019715750832	9.979071735173	
O	5.899103336086	0.013055046399	14.783237388105	
O	0.021438440633	5.673037496850	8.570744489497	
TI	-6.424149950905	-2.815359802074	12.872150914927	
TI	-6.424285120320	2.819916464919	12.870869190025	
TI	-6.117295937200	0.011721566365	6.628266718908	
TI	0.053162321817	-5.527790166302	12.080224988839	
TI	-0.013427236827	-2.764056697440	6.242688468669	
TI	-0.234514161193	0.023183590776	12.354258947992	
TI	0.020309115605	2.769359056018	6.245706982641	
TI	6.413829662924	2.811603937085	12.853914773430	SVP/B3LYP-Energie: -50421.13973781
TI	6.118886902954	-0.012575240607	6.630498707714	
TI	0.107035220884	5.527893446197	12.084259691078	
O	-3.639608073111	-2.701300680485	6.263875405760	
O	-9.954883889886	-2.683275504380	12.726291246431	
O	-2.317147567729	-2.842911707352	12.545641774820	
O	-3.651483944916	2.698313466760	6.267510056906	
O	-9.954540025179	2.683424924503	12.723888565185	
O	-2.319644952521	2.839869898128	12.541051654567	
O	3.652989029164	-2.694247807254	6.263612708199	
O	2.276075086573	-2.919480765390	12.601938211490	
O	9.889835706580	-2.644501376878	12.679428245284	
O	3.640849167015	2.700717276272	6.252197680753	
O	2.274379124318	2.907155521867	12.593651005617	
O	9.932191557567	2.699174964449	12.729341531695	
O	-0.112420352322	0.001715193384	16.643858927506	
N	1.438844641580	0.022869010218	18.311728007707	
N	2.802493429472	0.039599590517	19.927905970417	

TS1

Atom	x	y	z	
O	-6.187126232801	-0.009907312301	9.977978671813	
O	-5.990805271497	0.006011035698	14.766739725634	
O	0.001596234016	-5.670103581990	8.570428767328	
O	0.001977556918	0.000244906264	3.526556556991	
O	-0.021287483540	-0.000313978838	8.649970404167	
O	6.132696320302	0.027518814359	9.979563528471	
O	5.923206708149	0.004931767498	14.786878391687	
O	0.029784051070	5.671947263538	8.572716562835	
TI	-6.425940305494	-2.814525660967	12.871213259372	
TI	-6.427388092937	2.820022783820	12.862393517157	
TI	-6.104924211175	0.004684593302	6.625190517237	
TI	0.080706187491	-5.531628608421	12.075815593067	
TI	0.005060275081	-2.760370128145	6.248706447091	
TI	-0.254277413636	0.038829873443	12.379358939787	
TI	0.020653496243	2.757269976567	6.242304379417	
TI	6.413900880580	2.805472091371	12.869312019723	
TI	6.126459049990	-0.005860067339	6.634006201107	SVP/B3LYP-Energie: -50496.09174532
TI	0.107067721653	5.540531094858	12.076005704379	
O	-3.650262812494	-2.701528905828	6.261738448131	
O	-9.953984575864	-2.682431296273	12.733155477565	
O	-2.295771069786	-2.844837927203	12.645632193267	
O	-3.654405748421	2.702274485307	6.266468119977	
O	-9.955218237962	2.683225234158	12.723288525622	
O	-2.333968828646	2.860170887293	12.518981157221	
O	3.650096594309	-2.695396181116	6.263653955330	
O	2.292195991936	-2.929404761349	12.545280556161	
O	9.893557556967	-2.646336151444	12.671706210080	
O	3.644567454409	2.700047146210	6.251037050593	
O	2.250110805433	2.898423261144	12.651017623969	
O	9.933408936270	2.700364903868	12.732790984430	
N	-0.010641562171	-0.016679095955	16.648013248709	
O	0.984034374117	1.485654913656	18.433391117610	
N	0.631204818308	-0.268824131884	20.196262510347	
O	-0.341951843423	-1.783524880536	18.440174372185	

TS2

Atom	x	y	z	
O	-6.200637334439	-0.003054820903	9.972967724182	
O	-5.965605006028	0.001323746231	14.756166132975	
O	0.011912053506	-5.671227543701	8.574536822727	
O	0.001511524108	-0.001099569637	3.527809345730	
O	-0.020163295411	-0.000359106493	8.655486119702	
O	6.136483404063	0.019742682938	9.973655389330	
O	5.919031028967	0.010768746531	14.775017832351	
O	0.022887938870	5.672008860212	8.574474461140	
TI	-6.426558092662	-2.817018858804	12.860352809131	
TI	-6.427183274153	2.821731166219	12.859033258577	
TI	-6.104782254806	0.011291234176	6.622189527768	
TI	0.062600142965	-5.528813447382	12.077121474406	
TI	-0.002974250371	-2.756288587975	6.246528739053	
TI	-0.244901216420	0.023822677681	12.386254492448	
TI	0.030378262961	2.761995753233	6.250220166050	
TI	6.415155548214	2.809651654683	12.861248036725	
TI	6.128112800819	-0.012217182819	6.630832851249	SVP/B3LYP-Energie: -50496.09054328
TI	0.116768146543	5.528612960199	12.082733882271	
O	-3.646758057552	-2.703997319375	6.263393308617	
O	-9.954229617224	-2.681845761963	12.732571937308	
O	-2.321222323167	-2.849734892888	12.559712015389	
O	-3.658576286223	2.701195216658	6.267442901578	
O	-9.954028120276	2.682165097552	12.730449053210	
O	-2.324156366934	2.846253126839	12.552275783758	
O	3.652176692005	-2.695523666664	6.262496164779	
O	2.271880189980	-2.906994707796	12.599206895393	
O	9.891873182789	-2.646526892561	12.674123834988	
O	3.640518134984	2.701665765580	6.251105842838	
O	2.269943692127	2.892593768041	12.593485299734	
O	9.934970906146	2.700482232011	12.726982987911	
N	-0.091325410055	0.011084390077	16.763695096054	
O	1.714013808870	-0.017387794453	18.557490934257	
O	-1.815086018192	-0.048194638383	18.636026280529	
N	-0.010748426338	-0.072602191956	20.378751805710	

TS3

Atom	x	y	z	
O	-6.194732264282	-0.001308818198	9.972866185461	
O	-5.993771072414	0.001340075013	14.764357671698	
O	0.007430427966	-5.674155768323	8.577525150303	
O	0.001586081930	0.000902066530	3.523573579466	
O	-0.008061399600	0.004513316703	8.644002730404	
O	6.132853956741	0.024915598654	9.983270039559	
O	5.896256083456	0.004175582997	14.790516860139	
O	0.025251848557	5.672692497990	8.573893946719	
TI	-6.421480409585	-2.816638091961	12.873783129407	
TI	-6.424264881389	2.818236175324	12.872972573612	
TI	-6.117149035849	0.003758422114	6.628581583168	
TI	0.050896310607	-5.519937825653	12.106169164315	
TI	-0.001513833260	-2.781832053640	6.251390332892	
TI	-0.218512926262	0.041795582087	12.308780142723	
TI	0.010120178580	2.761933174350	6.222676453356	
TI	6.412776296396	2.808287173181	12.866838380922	
TI	6.119639634092	-0.003923461675	6.632807760299	SVP/B3LYP-Energie: -50496.09252249
TI	0.092270956349	5.537729282030	12.082020683249	
O	-3.644720870114	-2.699308547506	6.268759300925	
O	-9.953628399756	-2.683004517626	12.723830277803	
O	-2.311632817754	-2.836473328993	12.553706917730	
O	-3.648017368626	2.701271745657	6.267454669408	
O	-9.954947270934	2.684121531489	12.723033007205	
O	-2.325897812248	2.850421651287	12.530355211968	
O	3.650546141085	-2.695160385196	6.267070244387	
O	2.285315533078	-2.910832533236	12.562736554322	
O	9.891276449689	-2.644033352555	12.677896625694	
O	3.647929671736	2.701268828890	6.252164287441	
O	2.258013747431	2.892533354758	12.627858029799	
O	9.930616749761	2.698659805609	12.733960736943	
N	-0.031775348673	-0.235503873339	16.727222482184	
O	-0.085067068091	-3.043644902741	17.977726018093	
N	1.439804310635	-0.984151515974	18.429372739425	
O	3.082991224069	-0.522118639790	19.811312847247	

auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster im Dublett-Grundzustand

$NO(N_{ad})$

Atom	x	y	z	
O	-6.184108859283	-0.000891955663	9.976865798599	
O	-5.973681021978	0.001289069197	14.772256973558	
O	0.009966739297	-5.671022065500	8.577786685757	
O	0.001109958397	-0.002448781394	3.516512031123	
O	-0.017011416262	0.006243564630	8.630340843550	
O	6.127754327875	0.019836868444	9.973476490832	
O	5.912981944470	0.009766430937	14.781508553553	
O	0.018683658171	5.666757268650	8.574086055728	
TI	-6.421836891361	-2.814656258825	12.873022805229	
TI	-6.420613016657	2.818870972163	12.869512197549	
TI	-6.108955720893	0.011495463153	6.626423602311	
TI	0.048690284112	-5.531809003025	12.089502574058	
TI	-0.003925702111	-2.771139779779	6.225145359832	
TI	-0.220559023522	0.012253798668	12.271145541466	
TI	0.028212218452	2.776652409478	6.223438572144	
TI	6.412111847361	2.809032232818	12.866674645989	SVP/B3LYP-Energie: -50366.43088903
TI	6.128922821017	-0.010879298750	6.630880134860	
TI	0.104424205053	5.526927269989	12.091453375646	
O	-3.641938322120	-2.701386039196	6.261046679119	
O	-9.951530892576	-2.680775678387	12.728013961123	
O	-2.318341684488	-2.851670548527	12.571194586930	
O	-3.655626629884	2.698881387369	6.260932869571	
O	-9.950821625913	2.680905000861	12.726233934706	
O	-2.312500870921	2.844620188375	12.600792453875	
O	3.647942014484	-2.694617544916	6.259691552120	
O	2.264113891662	-2.894150289349	12.603347334764	
O	9.888903522569	-2.645078367330	12.671471549999	
O	3.638795523380	2.700575735679	6.244444853687	
O	2.266425743452	2.889593711787	12.609689653582	
O	9.932816302531	2.698451180773	12.725170241283	
N	0.012355827447	-0.127907062075	16.910452384561	
O	0.191520330556	1.420016648580	18.376247990698	

$NO(O_{ad})$

Atom	x	y	z	
O	-6.181066438017	-0.002262275794	9.975144327923	
O	-5.987364205648	0.002639210577	14.771921321518	
O	0.008496365688	-5.670749543381	8.578438905913	
O	0.000724663092	-0.002245580914	3.515173972940	
O	-0.021828448999	0.004214875129	8.638259376153	
O	6.125446798725	0.020584272503	9.971359350967	
O	5.928435856252	0.009360904510	14.780174493877	
O	0.018330725088	5.667713120855	8.575613884871	
TI	-6.421092739100	-2.813759900039	12.875918834116	
TI	-6.419463393826	2.819173928897	12.870334577308	
TI	-6.111721022455	0.013137071061	6.626964971385	
TI	0.046158870970	-5.528979643259	12.094562111671	
TI	-0.007317763958	-2.779281950022	6.214145218671	
TI	-0.210207874898	0.011950711543	12.228315596201	
TI	0.029269762636	2.786657847540	6.216927989172	
TI	6.413362397514	2.809014124104	12.868726350529	SVP/B3LYP-Energie: -50366.42432666
TI	6.130734978032	-0.012764977573	6.631053408528	
TI	0.100326391050	5.523218192248	12.100023147558	
O	-3.638062124537	-2.700599272269	6.258398285037	
O	-9.951591880667	-2.681461499256	12.725637909436	
O	-2.313958426047	-2.846367786088	12.576850365424	
O	-3.653469838278	2.697393296269	6.260243356236	
O	-9.950936972257	2.681623452986	12.722191454124	
O	-2.310727725028	2.840927179376	12.595280312667	
O	3.644729490949	-2.692758180456	6.259738063932	
O	2.263575094256	-2.887467129064	12.601432714524	
O	9.889601017113	-2.645988866817	12.667725050264	
O	3.632861276056	2.698908157269	6.244732006592	
O	2.265376723820	2.881567352168	12.611401228972	
O	9.933967724523	2.699240090894	12.722598517575	
N	0.119317738807	1.504491446017	18.374106357574	
O	-0.013735895607	-0.104091406165	16.930089045112	

$NO_2(O_{ad})$

Atom	x	y	z
O	-6.195663702015	0.002962421899	9.978817910443
O	-5.963262577062	0.001803220050	14.769790335030
O	0.014878179047	-5.674227787431	8.571657725320
O	0.001554238593	-0.001519628994	3.524322734205
O	-0.026513149331	0.007222624810	8.655794376520
O	6.132876204587	0.020947388169	9.970953228571
O	5.938620020209	0.008990359879	14.776472803293
O	0.021181967985	5.670207777983	8.569324121596
TI	-6.421733616733	-2.817061514696	12.862493795925
TI	-6.426665218345	2.819944618703	12.858496290125
TI	-6.100099695212	0.012160127459	6.623491594829
TI	0.066218273563	-5.527509704397	12.084533759133
TI	0.002070037461	-2.768952815845	6.245783106444
TI	-0.249035784112	0.018398025635	12.340694827502
TI	0.036613742691	2.764905548096	6.235135669023
TI	6.413340395628	2.806395858215	12.868933036028
TI	6.135835630334	-0.011794927942	6.632542868183
TI	0.124955255827	5.528728573933	12.077613003599
O	-3.645609503874	-2.701867113089	6.265728520887
O	-9.951385967830	-2.679811572229	12.731660392135
O	-2.326605656364	-2.856662987178	12.522007579365
O	-3.660524713454	2.700593750338	6.264466756142
O	-9.952523310668	2.682231588015	12.733564981347
O	-2.315665752363	2.849932802143	12.583281742685
O	3.646527633602	-2.692481640491	6.263347740188
O	2.266848758777	-2.899002523396	12.582979860564
O	9.892291847449	-2.647377977150	12.667394193165
O	3.636633103999	2.700176284178	6.247519603261
O	2.269854480446	2.894971711383	12.589404857574
O	9.935730881864	2.700902832986	12.722495708513
N	-1.263411058015	0.991237351068	18.192778324563
O	-1.503953592270	0.780479572503	20.371728041488
O	-0.137947530110	-0.264298578743	16.614728705507

SVP/B3LYP-Energie: -50441.53375431

$NO_2(OO_{ad})$

Atom	x	y	z
O	-6.193120703471	-0.000746977212	9.972556957439
O	-5.984806869239	-0.010160624567	14.765400516837
O	0.007181794933	-5.675712729677	8.587445032785
O	0.001260492908	0.001071978335	3.514618897964
O	-0.022340255377	0.006554574743	8.642375329174
O	6.132816907247	0.022208864455	9.973624000053
O	5.928935020788	0.000557679943	14.784852453456
O	0.019488682154	5.671323770670	8.576444230616
TI	-6.428565320313	-2.815747925923	12.856749041059
TI	-6.419280276312	2.817085395540	12.876568096367
TI	-6.109532414379	0.011317031909	6.624392811053
TI	0.042999551288	-5.517295426103	12.140897935115
TI	-0.002438876700	-2.803403784295	6.248438008441
TI	-0.209370309862	0.045071015008	12.232737082387
TI	0.027437459822	2.774243238231	6.203516441764
TI	6.412027089990	2.806883126583	12.877470623535
TI	6.131667917309	-0.010324861483	6.634152586032
TI	0.102184030411	5.532410825724	12.094359771147
O	-3.640135465218	-2.699919064653	6.263908132469
O	-9.955236638190	-2.683888429961	12.724881163174
O	-2.321605879921	-2.836120662934	12.540565211854
O	-3.651713273946	2.698333277894	6.260431189384
O	-9.951056443959	2.680379610598	12.727352061553
O	-2.317413442753	2.843110714262	12.562963717037
O	3.642914190225	-2.691781437072	6.265069000170
O	2.276819868408	-2.880119267376	12.570774938633
O	9.892338771942	-2.646944745314	12.669664519892
O	3.633465020366	2.698361243531	6.246187804418
O	2.263919441343	2.876783996002	12.590981062174
O	9.932603195553	2.698942618011	12.726567389751
N	-0.073905080887	-2.326548097025	17.866621595633
O	-0.070697505683	-4.473036273361	17.252060851993
O	-0.076488685558	-0.362672859267	16.738223951568

SVP/B3LYP-Energie: -50441.53296841

auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster im Triplett-Grundzustand

$N_2O_2(N_{ad.})$

Atom	x	y	z	
O	-6.209246922125	-0.003834660718	9.973484143671	
O	-5.972200292443	0.004386177787	14.766601194731	
O	0.016643265088	-5.691173135862	8.586902939144	
O	-0.004399506170	0.011088589737	3.650474934424	
O	-0.009694842401	0.003271382106	8.638920151415	
O	6.143633512408	0.016294693750	9.981647059801	
O	5.948752355951	0.002152179303	14.799199575453	
O	0.024396699560	5.687989008997	8.592822220654	
TI	-6.399747059366	-2.793828481612	12.834593365535	
TI	-6.399921079078	2.810310695351	12.827056777288	
TI	-6.092481158069	0.036436050529	6.575685671592	
TI	0.006096476888	-5.507329411985	12.049169891335	
TI	-0.033099169165	-2.799835094050	6.061394693687	
TI	-0.120705340852	0.023697532179	12.044135358564	
TI	0.055860550405	2.798772358517	6.052128299391	
TI	6.403577783267	2.794334973713	12.836000101705	
TI	6.095924566756	-0.024213821238	6.592802620623	SVP/B3LYP-Energie: -50496.20700313
TI	0.053403500935	5.511165915899	12.054835846707	
O	-3.636622982516	-2.698390768939	6.267589231369	
O	-9.955787341665	-2.680509692713	12.739650189318	
O	-2.305281288881	-2.847920737316	12.589030481034	
O	-3.677625089157	2.701975089819	6.294281868789	
O	-9.955712873876	2.692545525493	12.744941231208	
O	-2.306018187706	2.830073067500	12.603317477210	
O	3.666571919508	-2.685620746020	6.260755355336	
O	2.264477157387	-2.859645484933	12.644380324415	
O	9.910311599993	-2.657905042301	12.702529638514	
O	3.637153320499	2.705305701829	6.269860770296	
O	2.259669977193	2.841112468630	12.633485516570	
O	9.938041011273	2.702671857261	12.738496677659	
N	0.999250047806	-4.167415005854	23.243848196792	
O	1.072392241057	-5.139927200851	25.086284832023	
N	0.609634326532	1.213375785252	21.437321864515	
O	-0.542982008766	2.894852610268	21.914635995068	

$N_2O_2(NN_{ad.})$

Atom	x	y	z	
O	-6.203660063745	-0.003944010301	9.986801866222	
O	-6.014597092224	0.000966213477	14.779994230772	
O	-0.005644816228	-5.679237334277	8.591335448946	
O	0.000080631898	-0.001418472597	3.670797913058	
O	0.000642747329	0.004956158430	8.646413431297	
O	6.151647077214	0.017693676827	9.977738787816	
O	5.955386738527	0.008760135711	14.784562630387	
O	0.001149498619	5.681891134362	8.588329892864	
TI	-6.396010384325	-2.789576082857	12.838447352153	
TI	-6.393005963913	2.802132148516	12.839813441428	
TI	-6.072897063601	0.017020677140	6.586474855982	
TI	-0.045480257859	-5.488191511870	12.049893260348	
TI	-0.007730245012	-2.797013126242	6.051344627513	
TI	-0.020595356225	0.033667205014	12.050192051512	
TI	0.041515972331	2.801378552223	6.056461541881	
TI	6.404519625889	2.804073633263	12.836471471073	
TI	6.103762789148	-0.016597138279	6.596371295705	SVP/B3LYP-Energie: -50496.22206862
TI	0.003245297090	5.509713309360	12.052870270729	
O	-3.650515754871	-2.700833007516	6.284153410188	
O	-9.956021737008	-2.691998328260	12.732623715611	
O	-2.299728629031	-2.839813356244	12.605407535630	
O	-3.669362215618	2.694794886105	6.282172692385	
O	-9.956766276017	2.684838838775	12.742219874065	
O	-2.298025035034	2.842220637435	12.604168849245	
O	3.662671345372	-2.695813930512	6.283493801301	
O	2.273245540253	-2.847171243202	12.620729950290	
O	9.911784401458	-2.658107399497	12.697160394631	
O	3.647241598283	2.703951101225	6.260522134976	
O	2.278722629913	2.852465478553	12.598944558966	
O	9.944391668191	2.700220358603	12.740190674351	
N	0.002993533934	3.143931391868	23.169048761792	
O	0.013442267350	5.203895874831	23.525447172642	
N	-0.231834447542	-10.130425746686	23.329543898123	
O	-0.322984013710	-12.122664376544	23.910499939130	

N_2O_2(rec)

Atom	x	y	z	
O	-6.193908061886	-0.008536608232	9.988016034954	
O	-6.015376709884	-0.001099647299	14.779987300639	
O	-0.003991578066	-5.675938336704	8.588911589332	
O	-0.000337975841	0.001845920157	3.662494226277	
O	-0.010102743919	0.000830681541	8.641094776137	
O	6.146055624345	0.017623808543	9.984530201503	
O	5.970504785984	0.007712814970	14.793029562938	
O	0.007371450428	5.677606297294	8.583874503335	
TI	-6.401220782575	-2.797935809235	12.840242459126	
TI	-6.391657489740	2.801915724702	12.844568212900	
TI	-6.078047394158	0.034524856815	6.586747746406	
TI	-0.022653851745	-5.506362987604	12.053864802474	
TI	-0.038008509966	-2.792842833327	6.052086414150	
TI	-0.071663179087	0.021120658981	12.050664320935	
TI	0.064285418546	2.802314137301	6.060516937599	
TI	6.402421106006	2.799422807306	12.841574724246	
TI	6.101091255047	-0.034881914123	6.601198200835	SVP/B3LYP-Energie: -50496.21136343
TI	0.026154104667	5.507620784897	12.057096800164	
O	-3.642354418625	-2.706720417621	6.279462762822	
O	-9.960167262843	-2.690990841028	12.743588565722	
O	-2.299591772559	-2.839185695754	12.608215580182	
O	-3.681252935718	2.692573048095	6.281272606765	
O	-9.955220159012	2.684097158202	12.734395422554	
O	-2.298831792437	2.841298860160	12.614241330709	
O	3.670944421425	-2.694283770239	6.284470140407	
O	2.267409741996	-2.854193137283	12.634892942615	
O	9.914508995117	-2.658182450635	12.697557059247	
O	3.639156236354	2.704939517101	6.263328435040	
O	2.271131653074	2.848101360528	12.619915718980	
O	9.944811754617	2.708018186056	12.739844841152	
N	0.070857133418	1.558563358701	22.467310035562	
O	0.134754098139	3.650451532248	22.561218949521	
N	-0.113410437028	-7.028613646956	27.753531487639	
O	-0.064481469782	-5.786030280950	26.083148758051	

$N_2O(O_{ad.})$

Atom	x	y	z	
O	-6.207169846842	-0.028602711587	10.047533991130	
O	-6.052050684926	0.030914242960	14.847665394460	
O	-0.007735271671	-5.702072644656	8.581024327524	
O	-0.015857220937	-0.010660400304	3.702151102654	
O	-0.021092228210	-0.019264781853	8.684638619192	
O	6.163874704758	0.012105871992	9.941290929782	
O	5.894888522411	0.018939260939	14.763277732051	
O	0.008852754731	5.683066002850	8.588642623335	
TI	-6.357679108574	-2.687363243898	12.939097655596	
TI	-6.396680224088	2.855565695292	12.827134180623	
TI	-5.992715305002	0.019611645652	6.619425767483	
TI	-0.000310809315	-5.501701753984	12.064683304529	
TI	0.152192799157	-2.781691077596	6.118180836947	
TI	-0.095126817830	0.050028910726	12.239843111477	
TI	0.108227330514	2.770208123505	6.126626887739	
TI	6.409040139227	2.827545835602	12.844721811279	SVP/B3LYP-Energie: -50421.09774805
TI	6.217529950407	0.012726977189	6.598925677070	
TI	0.029046419078	5.529750849017	12.058665935374	
O	-3.776079703248	-2.799546263267	6.318169014339	
O	-9.977806166194	-2.754994363619	12.720252031917	
O	-2.357538982684	-2.883914584905	12.543847266598	
O	-3.695813984006	2.684518038612	6.316893643458	
O	-9.955829321043	2.663348062155	12.716321680545	
O	-2.335841307929	2.851379997369	12.541903859760	
O	3.646500580125	-2.704852187611	6.273570893615	
O	2.271683261625	-2.890334928995	12.567428129940	
O	9.892646780470	-2.642682911708	12.678474957792	
O	3.653905268582	2.691507342308	6.269482067266	
O	2.269646884220	2.871260434516	12.550095709665	
O	9.931369015497	2.700051151679	12.718265404037	
O	-0.106871780905	-0.012208814921	16.630308406876	
N	1.403890419044	0.018816117373	18.331099763819	
N	2.739608334781	0.043447687969	19.972060406615	

TS1

Atom	x	y	z	
O	-6.212253404122	-0.008829887574	9.945430553821	
O	-5.978674658457	0.002157290043	14.750599763928	
O	0.002515905261	-5.702223521592	8.576564145644	
O	0.013641432927	-0.008231264753	3.696954336223	
O	0.008296433986	-0.020695859276	8.668782733774	
O	6.169484205144	-0.020321620467	10.017584328424	
O	6.005635110954	-0.029314337440	14.790227669793	
O	0.009595303815	5.682353258189	8.592077644106	
TI	-6.409263834933	-2.815778552438	12.860417902656	
TI	-6.406582485571	2.823444947453	12.856939045331	
TI	-6.197142803293	0.022240545836	6.596056689653	
TI	-0.021148955544	-5.508653763908	12.052889700703	
TI	-0.146451607136	-2.775379035712	6.120836001849	
TI	-0.104257534621	0.050817483508	12.265742613622	
TI	-0.078480098449	2.758311242306	6.133385968163	
TI	6.386816763888	2.809166062573	12.841236211685	
TI	5.993719076898	0.015684626301	6.613192004046	SVP/B3LYP-Energie: -50496.05084428
TI	0.059642848707	5.540647419340	12.052618874692	
O	-3.650083902880	-2.708902514517	6.274305942335	
O	-9.949940377156	-2.682392814007	12.722344843971	
O	-2.295746441123	-2.866619923464	12.562540790713	
O	-3.661918566928	2.690304900796	6.283844916989	
O	-9.947803768328	2.682275639129	12.715989869549	
O	-2.297355461701	2.852796994985	12.541836772159	
O	3.772639875764	-2.802271688552	6.305412922737	
O	2.327888734300	-2.939520210992	12.571349707250	
O	9.959152914043	-2.775186789603	12.670883500100	
O	3.683944220191	2.693267362016	6.299017440339	
O	2.301670371570	2.877739762989	12.590631629248	
O	9.951453219469	2.660386022066	12.722657380661	
N	-0.019885673994	-0.025070482292	16.632658084552	
O	-0.013602745854	1.711722799914	18.477055042174	
N	-0.057726137841	-0.074809822328	20.250899397196	
O	-0.066447840905	-1.813148734818	18.427570536900	

TS2

Atom	x	y	z	
O	-6.220780585456	0.005044247775	9.935705966003	
O	-5.959328524938	0.000417195121	14.735277341534	
O	0.005293273923	-5.679372113891	8.596382620433	
O	0.014353604710	0.007827152737	3.701032929981	
O	0.003098018215	0.018416862401	8.681866649219	
O	6.162143173812	0.038707178811	10.058430030392	
O	5.991339912665	0.006269389412	14.866036097816	
O	0.019306263152	5.699891305313	8.584014363027	
TI	-6.408813666806	-2.823692058180	12.852033885971	
TI	-6.410157164494	2.824172890927	12.852284549795	
TI	-6.201274520666	-0.015733604402	6.591670713130	
TI	0.024652565145	-5.528767306825	12.058169082692	
TI	-0.093404612246	-2.758164701151	6.137796618605	
TI	-0.140367419930	0.001746344928	12.275281392159	
TI	-0.140904646500	2.777138002895	6.124842157500	
TI	6.364277704329	2.717604794313	12.905570744232	
TI	5.992007321950	-0.017598868389	6.624252902444	SVP/B3LYP-Energie: -50496.04987508
TI	0.045709414334	5.505220470311	12.064343868142	
O	-3.657860103196	-2.691099981987	6.279618753745	
O	-9.948336156794	-2.681120926944	12.719757951099	
O	-2.307463525155	-2.852099179523	12.534462450643	
O	-3.647630438680	2.708593513117	6.273912732109	
O	-9.949249434029	2.681559486625	12.721453660626	
O	-2.305632621736	2.860774899310	12.535995363586	
O	3.692335435793	-2.682612883605	6.312896429962	
O	2.302770981103	-2.878004339300	12.610215744667	
O	9.921637623054	-2.627371953197	12.694059125999	
O	3.771087362025	2.790646571059	6.308322413682	
O	2.326159358567	2.908053014165	12.584755708143	
O	9.966422254321	2.775856185441	12.720766268412	
N	-0.071133645582	0.021118519954	16.755671062965	
O	1.708521612533	-0.001986323651	18.575722165090	
O	-1.819247165553	-0.052983382981	18.603983009692	
N	-0.041127523813	-0.071341013469	20.375911492102	

TS3

Atom	x	y	z	
O	-6.193556948271	-0.002456749909	9.976750468613	
O	-5.983949083400	0.001396558475	14.765895470072	
O	0.011199110543	-5.672680717437	8.570249885992	
O	0.001615794822	-0.001790148705	3.527564195103	
O	-0.025052335334	-0.000137852607	8.661524368909	
O	6.133525668112	0.019302350425	9.975820827161	
O	5.927252323122	0.007912342011	14.782006764268	
O	0.021577513895	5.673123921730	8.568797506071	
TI	-6.426620316526	-2.815024651726	12.866460341564	
TI	-6.427530083396	2.819877869652	12.864971985049	
TI	-6.106373531893	0.010299370627	6.625200965196	
TI	0.068490766021	-5.535795725387	12.072379554067	
TI	-0.001777428695	-2.759575741366	6.241501980413	
TI	-0.253657063634	0.022316999611	12.364661894097	
TI	0.028368138057	2.765369574597	6.244856213109	
TI	6.412844909060	2.806474533282	12.867253331222	
TI	6.129514420721	-0.010895900887	6.633343424543	SVP/B3LYP-Energie: -50496.06439357
TI	0.122130378595	5.534514640629	12.076893370016	
O	-3.645879126210	-2.702800686878	6.263675834425	
O	-9.954460807305	-2.682268126155	12.730185892272	
O	-2.318557044051	-2.854120166021	12.561494716524	
O	-3.656793868321	2.699807207000	6.265750895417	
O	-9.954544508112	2.682717605758	12.728873096331	
O	-2.320943922006	2.850807225028	12.554385262187	
O	3.649064150946	-2.694394149432	6.264141439426	
O	2.273860674316	-2.918933899874	12.588469216502	
O	9.892082204024	-2.647660211977	12.671945511744	
O	3.638334977405	2.699333428328	6.251230843316	
O	2.272312732021	2.904860106292	12.583848898069	
O	9.934397936072	2.699708022906	12.725880344168	
N	-0.071765604069	0.002288399719	16.633942212240	
O	0.000901345146	-1.913356258991	20.426062150991	
N	-0.021765559140	0.007384747251	18.982325417846	
O	0.018964943143	1.935299550232	20.416031364027	

auf dem $Ti_{40}O_{79}$-Cluster im Singulett-Grundzustand

$N_2O_2(NN_{ad.,d})$

Atom	x	y	z
O	-6.064700058557	-0.006803997494	10.643480161348
O	-0.044242612628	-5.678601764761	8.640370274804
O	-0.047232170520	0.000137312142	3.791426613225
O	-0.041010832747	0.004289444616	8.685610645992
O	6.190366105650	0.014652909118	9.923020489370
O	5.865349316541	0.019502284693	14.755527445364
O	-0.035507376584	5.677203582111	8.631666678085
TI	-6.353190215234	-3.094373795050	12.358143814656
TI	-6.334468358011	3.101483155785	12.364769662971
TI	-5.956827694017	0.001228966874	6.050511492146
TI	0.038641026791	-5.537923595321	12.081613358378
TI	0.232572838157	-2.767042692140	6.061725267753
TI	-0.165847282854	-0.003264635390	12.247162280736
TI	0.240529678243	2.794432449822	6.079992350698
TI	6.408652558577	2.826484875266	12.818093104590
TI	6.286459863911	-0.003508878505	6.551517161421
TI	0.082823589104	5.521866901807	12.101254525568
O	-3.821376073150	-2.675600341814	6.370421171422
O	-9.866023557566	-2.666373595926	12.763995039557
O	-2.421108765235	-2.853364821386	12.783304528831
O	-3.823462326137	2.673269195180	6.369788458785
O	-9.860966361736	2.656434044966	12.758605583704
O	-2.427246872915	2.833241316850	12.765975301034
O	3.676981577993	-2.695722356182	6.288964460968
O	2.237433187405	-2.896761828621	12.570593758940
O	9.889347592843	-2.644517971558	12.696675135595
O	3.679624974131	2.699548778502	6.278291808574
O	2.242252716060	2.887625727223	12.517094819160
O	9.928765475370	2.696850378858	12.727284845178
N	1.744285364615	-2.357235424827	19.410290550915
O	1.954656979782	-0.999400808519	21.016361102715
N	0.523705084587	0.172891000494	16.652756959715
O	0.479469330885	2.012517938157	17.826969820059

SVP/B3LYP-Energie: -50421.04421743

N_2O_2(Struk 2)

Atom	x	y	z
O	-6.108105937868	0.000486826602	10.532102099659
O	-0.033472430433	-5.690284934782	8.664448762384
O	-0.038819843889	0.001614332588	3.729201326313
O	-0.035715657530	-0.011300900053	8.804098837069
O	6.185971800854	0.009455752499	9.964999197637
O	5.906347336692	0.017841577259	14.783184838419
O	-0.036218966721	5.696192210901	8.661885744536
TI	-6.338972807095	-3.090643121882	12.352878943624
TI	-6.340967967419	3.094552550392	12.360934767892
TI	-5.980215900533	0.000647411060	6.187992154706
TI	0.010665463591	-5.531201156604	12.088040861295
TI	0.208596741875	-2.713058343622	6.162706980441
TI	-0.142131993833	0.026103066582	12.393226612336
TI	0.213384239806	2.724024786859	6.172211850076
TI	6.408502880452	2.821388269702	12.831243546329
TI	6.247802607550	-0.003706261059	6.596868439266
TI	0.072600657773	5.531720206820	12.098335874573
O	-3.819201716992	-2.669884910625	6.376772750751
O	-9.854146801705	-2.655857782626	12.765690249252
O	-2.458179709198	-2.861219969113	12.703935127350
O	-3.818460645219	2.667937506050	6.379963702635
O	-9.851183110151	2.656775901031	12.766117362341
O	-2.446049582055	2.825878643102	12.733102516826
O	3.703908484605	-2.689308380074	6.299915505826
O	2.224638439583	-2.888187031480	12.672353252091
O	9.892367865623	-2.647937154679	12.697809528143
O	3.702168658035	2.692716414863	6.296952024678
O	2.246069437799	2.889087892847	12.547896422797
O	9.930233898344	2.700046515094	12.730105549518
O	-0.021379559817	0.219732131844	16.541551611667
N	1.479819526249	-0.911975759814	17.991156274221
N	2.895323305844	-0.643491563361	19.647777596841
O	4.317261630879	-1.101899915295	21.274219629650

SVP/B3LYP-Energie: -50421.00852017

N_2O_2(Struk 3)

Atom	x	y	z
O	-6.142412336378	-0.010868472028	10.339049323576
O	-0.031158187827	-5.680487715356	8.678929194009
O	-0.029259204919	0.000755268968	3.688875893825
O	-0.049753948348	0.000288740273	8.718910591159
O	6.163551853441	0.016214170062	9.952313545403
O	5.946415295638	0.009197854429	14.765551672480
O	-0.016076156879	5.680542911935	8.679131816976
TI	-6.350462815253	-3.002162194932	12.370909624194
TI	-6.318593472090	3.045561285969	12.438241211652
TI	-5.965765450251	0.002187044840	6.286633719992
TI	0.015609548668	-5.532323308654	12.102506552977
TI	0.205889079150	-2.754530539137	6.084953610515
TI	-0.106444939008	0.018153015749	12.108892995738
TI	0.211421590499	2.760472431061	6.091243303516
TI	6.416259291654	2.813762350490	12.860022884539
TI	6.253718293886	-0.001703592637	6.595437994373
TI	0.064252255371	5.535375401368	12.113557779392
O	-3.795496278942	-2.678583067615	6.352150050356
O	-9.882194329031	-2.672647428550	12.752728540974
O	-2.428725742459	-2.806698808062	12.742960959418
O	-3.795576291762	2.676956694312	6.355289068785
O	-9.860956699882	2.642525936360	12.765001939016
O	-2.436128129638	2.794976953140	12.722230882345
O	3.691846914293	-2.690747595860	6.291937003302
O	2.208674835929	-2.834461929436	12.651544528794
O	9.894322287722	-2.648185640028	12.673501492541
O	3.692620947701	2.693487038381	6.282133695385
O	2.201898341750	2.826877180941	12.649485491722
O	9.936515477969	2.702173506031	12.724155612133
N	-6.284277177667	-0.097307115727	17.922696240912
O	-6.206360897763	-0.132770004899	15.677898253514
N	-7.714900505660	-3.498226420595	19.299675259539
O	-6.642658019421	-4.205379352483	20.966703526181

SVP/B3LYP-Energie: -50421.00986908

N_2O_2(Struk 4)

Atom	x	y	z	
O	-6.144026429914	-0.019852633573	10.339432951239	
O	-0.036281760377	-5.676894663073	8.696332486079	
O	-0.032209019400	-0.003143171071	3.685819147370	
O	-0.050385611983	0.002304049405	8.725719303135	
O	6.155502853907	0.014352104679	9.952013136112	
O	5.945947087358	0.008879696038	14.764436130607	
O	-0.017674465067	5.680713744556	8.675113740714	
TI	-6.330535620760	-3.015694473518	12.358947740969	
TI	-6.334854469453	3.010377263174	12.446984141963	
TI	-5.961290958584	0.004913124312	6.271281277868	
TI	0.014745552664	-5.531314709931	12.118487291565	
TI	0.205276687787	-2.759462241315	6.095261357885	
TI	-0.090431148861	0.037680567925	12.115424057652	
TI	0.212910324295	2.753169806292	6.086159929886	
TI	6.414114059387	2.815410336190	12.859287918252	
TI	6.253124665323	-0.003031984220	6.597128192822	SVP/B3LYP-Energie: -50421.01538897
TI	0.048787212258	5.539142322455	12.107855961775	
O	-3.797634797099	-2.684174402266	6.357777333015	
O	-9.866679172533	-2.669906823865	12.747625965223	
O	-2.455700564638	-2.782101721849	12.789948566660	
O	-3.792947057083	2.669355162738	6.349916609095	
O	-9.873234190857	2.632203748608	12.795599132408	
O	-2.422205302202	2.802855936111	12.717992260472	
O	3.690057260700	-2.691772821240	6.292941092549	
O	2.197940722898	-2.835422481253	12.665393420971	
O	9.891519869676	-2.648359199516	12.673346343066	
O	3.690814601428	2.691682271979	6.278842315505	
O	2.208877774674	2.827995570658	12.647890259808	
O	9.935273752157	2.700014081648	12.721567429158	
N	-8.074633667192	-2.799677588390	18.299483334955	
O	-6.936735466363	-2.482847933172	20.034402528252	
N	-6.051750081174	0.250587906326	16.081939017006	
O	-4.971814923968	0.931002778758	17.859186516655	

N_2O(Struk 3)

Atom	x	y	z	
N	-7.787585468433	-0.009312172048	19.819751684872	
N	-6.964357949035	-0.006290719394	17.876684343743	
O	-6.021299433047	-0.002817481617	15.784486859164	
O	-6.117599363636	-0.002780511281	10.425031982097	
O	-0.027219031505	-5.671011419397	8.636704557778	
O	-0.021938246476	-0.001167293481	3.760125451651	
O	-0.054583365082	0.001547376704	8.666578104326	
O	6.160245849443	0.019038454725	9.930973915653	
O	5.930498035052	0.013110154171	14.753854835219	
O	-0.017251094036	5.670048341440	8.633412872579	
TI	-6.332476133575	-3.037428366431	12.392011451526	
TI	-6.327015947566	3.041411336350	12.394529063072	
TI	-5.948007847018	0.000975076512	6.154709326631	
TI	0.027471716155	-5.525961314567	12.089432972133	
TI	0.218817100731	-2.828417947713	5.984309740026	
TI	-0.126942134125	0.015646711880	12.025907044052	SVP/B3LYP-Energie: -50346.02074606
TI	0.225608515738	2.836055753933	5.990770703862	
TI	6.416887534320	2.817255936411	12.852669722495	
TI	6.272083983427	-0.003018425545	6.576224374646	
TI	0.071938912028	5.521666317901	12.095576766762	
O	-3.795301836325	-2.680339577135	6.340391161632	
O	-9.873414359729	-2.663217442508	12.775363930395	
O	-2.414244102556	-2.837907724804	12.685814603500	
O	-3.796310397335	2.679618238225	6.340872412158	
O	-9.872206625863	2.660280230518	12.773538645223	
O	-2.418648975725	2.828706761656	12.682245152666	
O	3.676455279780	-2.694611526056	6.272739045368	
O	2.209145243639	-2.834681039530	12.610378668915	
O	9.888941777414	-2.645678228667	12.670419478668	
O	3.676747272064	2.698400423209	6.260642927123	
O	2.206414470766	2.829382206007	12.600768599824	
O	9.933620555829	2.700272152913	12.719322356785	

N_2O(Struk 2)

Atom	x	y	z	
O	-6.103283230391	-0.000905530582	10.523073942792	
O	-0.043127889375	-5.691743032319	8.668428722685	
O	-0.042656069739	-0.000683211218	3.720571536651	
O	-0.053076236282	0.000666249683	8.809172757495	
O	6.179565374019	0.017997539166	9.954612351899	
O	5.910640478125	0.015523325284	14.768208537996	
O	-0.033230421266	5.692383484299	8.666478859160	
TI	-6.334077700564	-3.091324521440	12.355707005406	
TI	-6.335186794506	3.093104785685	12.356849151602	
TI	-5.976598115884	0.000701212253	6.192137911048	
TI	0.021497270199	-5.534667804832	12.097625751167	
TI	0.213137677337	-2.731880840141	6.147359870446	
TI	-0.130533822775	0.022997583255	12.311021023868	
TI	0.217779324274	2.734973249433	6.147740879169	
TI	6.414271543388	2.817829717098	12.844893833702	
TI	6.259790053101	-0.002583253635	6.599034207834	SVP/B3LYP-Energie: -50345.97131408
TI	0.062577590006	5.537223552668	12.100805495022	
O	-3.817557613829	-2.670250342564	6.375381034222	
O	-9.850461513598	-2.654908327741	12.765494176005	
O	-2.451516152282	-2.839061680963	12.747259092610	
O	-3.817943391694	2.670333765327	6.375714269310	
O	-9.850280266221	2.654563576313	12.764998460706	
O	-2.454661669266	2.828141051233	12.746042968560	
O	3.692365362519	-2.687335071972	6.303066108303	
O	2.228396281102	-2.879752632814	12.610877804876	
O	9.891148705883	-2.645037025057	12.682836171666	
O	3.692853218374	2.691688608447	6.292720030449	
O	2.222294733567	2.872826528651	12.599845026984	
O	9.933150035541	2.700625910460	12.728710137707	
N	0.236192765128	0.002289440097	16.830157958949	
N	1.076429434482	0.003937975046	18.800907215468	
O	1.919173520522	0.004722714829	20.826294683803	

N_2O_2(Struk 1)

Atom	x	y	z
O	-6.088357083742	-0.007039054263	10.547059105590
O	-0.044950112651	-5.684729338121	8.675922196433
O	-0.037076906036	0.000337461597	3.722204846922
O	-0.039395690100	0.007745582624	8.740672931562
O	6.185192689338	0.012126689813	9.958279391328
O	5.883510493771	0.014345070197	14.774099087191
O	-0.036524110556	5.686055897902	8.665066386831
TI	-6.350529816092	-3.090122145333	12.353192822856
TI	-6.334813896986	3.097013643563	12.360260287351
TI	-5.982842755426	0.001413961347	6.168135324595
TI	0.038708815727	-5.544845666690	12.097816914587
TI	0.211470792690	-2.713179300210	6.150331196231
TI	-0.170845442536	-0.002099181587	12.341338915303
TI	0.220207520512	2.731795068750	6.160295180025
TI	6.404513005678	2.820721943003	12.834097972963
TI	6.252226882371	-0.002921449612	6.595474178321
TI	0.081909346420	5.529357310342	12.111862584361
O	-3.820983722009	-2.672241753904	6.372356943465
O	-9.851974645025	-2.660103073033	12.773754049533
O	-2.445185080158	-2.829426687741	12.811042605805
O	-3.823366090558	2.669957364291	6.370985793786
O	-9.847592877480	2.650506830642	12.768966733955
O	-2.452087407998	2.810041529305	12.793777795540
O	3.699918465979	-2.692519044001	6.299284957776
O	2.230140909876	-2.892003794254	12.620688075964
O	9.891497026836	-2.647150373224	12.696161362455
O	3.703017036941	2.695152188575	6.287337816486
O	2.234294821498	2.884516647587	12.568073435497
O	9.929408660139	2.696819388930	12.731549410288
N	1.750759790232	-2.354738563318	19.447187178151
O	1.986914556719	-1.012637293488	21.063148669023
N	0.526223647189	0.189254663547	16.717862952903
O	0.496184885907	2.030258778766	17.890354412813

SVP/B3LYP-Energie: -50421.01147298

N_2O_2(Struk 2)

Atom	x	y	z
O	-6.107156767765	0.000539943319	10.532680908695
O	-0.033673362963	-5.690835186670	8.664172145348
O	-0.039549220335	0.001550460800	3.728280820987
O	-0.034456236916	-0.011356869877	8.805417630271
O	6.185113479472	0.008698767239	9.964676817866
O	5.905807950403	0.017733659523	14.783391298510
O	-0.036172105744	5.696653190241	8.661800412026
TI	-6.337956368216	-3.091114097457	12.352327809604
TI	-6.340043062806	3.094988892998	12.360360569177
TI	-5.979950323394	0.000630090239	6.187064390895
TI	0.010840382850	-5.531749711809	12.086412299609
TI	0.209072415533	-2.713396383410	6.163619604981
TI	-0.141172825546	0.025979907139	12.392341413852
TI	0.213654090939	2.724329341360	6.173165463040
TI	6.407332174179	2.821372670185	12.830564791219
TI	6.248200946223	-0.003657212675	6.597860169092
TI	0.072701359303	5.532118592536	12.096895162609
O	-3.819332752903	-2.670638408514	6.375848193354
O	-9.854638076921	-2.656409117155	12.766537629229
O	-2.458700592549	-2.860968542532	12.705107562907
O	-3.818581421684	2.668680480880	6.378944524488
O	-9.851687020296	2.657349489111	12.766977945375
O	-2.446793761853	2.825647884707	12.734451661648
O	3.702584489582	-2.689072862493	6.301324346180
O	2.225343458935	-2.887246387310	12.672114361814
O	9.892374727263	-2.647095617711	12.698222607853
O	3.700779525402	2.692443407616	6.298131034475
O	2.246701676551	2.888124823307	12.547091299880
O	9.930570350271	2.699544709706	12.730491516265
O	-0.021421737072	0.219475627336	16.541557373618
N	1.479669245291	-0.911547121646	17.991654053593
N	2.895622714138	-0.643889860669	19.647419329945
O	4.317331479025	-1.101750706898	21.274488655388

SVP/B3LYP-Energie: -50421.00473788

N_2O_2(Struk 5)

Atom	x	y	z	
O	-6.128450933611	-0.021186432352	10.349974601181	
O	-0.027871197071	-5.681554384168	8.683219586649	
O	-0.028739055925	-0.001662758800	3.688147129010	
O	-0.051802529058	0.003807444122	8.723224223052	
O	6.160816416531	0.014638682883	9.952884690465	
O	5.942963830424	0.009864708439	14.764685825867	
O	-0.022010163425	5.678890095326	8.682079702032	
TI	-6.297203475313	-3.022862717738	12.360870615924	
TI	-6.348140171664	3.013514122755	12.449608896726	
TI	-5.964710177084	0.005868742047	6.275549473613	
TI	0.028690363338	-5.536064830254	12.105040935527	
TI	0.205347888113	-2.755049299923	6.089470619385	
TI	-0.102945361298	0.030950777202	12.112995171793	
TI	0.212942263886	2.757552815946	6.089572716999	
TI	6.414962221474	2.815039964537	12.858306239782	
TI	6.253685293849	-0.002452337932	6.595916064562	SVP/B3LYP-Energie: -50421.01369012
TI	0.051216400831	5.540002230198	12.114597157238	
O	-3.797974720618	-2.684292259433	6.357342383503	
O	-9.840460033833	-2.644776331782	12.801104394720	
O	-2.437917066015	-2.813337203996	12.740650550128	
O	-3.793147830587	2.668606248209	6.349320536396	
O	-9.881789446217	2.650503826848	12.742016119141	
O	-2.430754349914	2.780806907264	12.761277372183	
O	3.691660507604	-2.691226041651	6.295082974030	
O	2.202137130825	-2.833748712414	12.668151196574	
O	9.892396624392	-2.649220180894	12.674372662892	
O	3.692911148645	2.693241876519	6.283162185909	
O	2.203738416767	2.829183439713	12.643083661999	
O	9.935520732512	2.700446371480	12.722888847576	
N	-4.516149799843	-2.821204872642	18.385997341106	
O	-5.707319257209	-2.478266719719	20.084623601341	
N	-6.332071377996	0.299830738868	16.153104905446	
O	-7.413907798453	1.026568212547	17.906740973235	

N_2O(Struk 1)

Atom	x	y	z	
O	-6.103458782405	-0.001758777599	10.508494661803	
O	-0.045616819653	-5.686319469176	8.680531209848	
O	-0.041027588744	-0.000914443669	3.710069178069	
O	-0.046315757881	0.002675102328	8.773359881983	
O	6.168940121385	0.018275389964	9.945560082611	
O	5.934295309658	0.013078129177	14.754637683257	
O	-0.034780494096	5.687307075820	8.677991912988	
TI	-6.332509771437	-3.087721600483	12.357607544604	
TI	-6.328860265924	3.090323926235	12.359606987542	
TI	-5.974079301940	0.000731443725	6.201633565096	
TI	-0.005407320298	-5.538174825069	12.111527251991	
TI	0.219200366364	-2.745173162297	6.121842906633	
TI	-0.048936580061	0.021228900110	12.213578642556	
TI	0.223865631294	2.748292901841	6.121605562597	
TI	6.421860915629	2.819591878746	12.859409220076	
TI	6.270850478289	-0.001876421287	6.596208073590	SVP/B3LYP-Energie: -50345.96099153
TI	0.037039317029	5.539425868114	12.114600777782	
O	-3.814970578651	-2.670826303841	6.372362885460	
O	-9.850347058301	-2.655936942902	12.759751007241	
O	-2.453971920548	-2.830904111317	12.767108029885	
O	-3.815597725371	2.670812933943	6.372720028962	
O	-9.848978417877	2.654089392706	12.758403429355	
O	-2.456975085041	2.820030806615	12.765086420382	
O	3.689391230972	-2.689604080522	6.298758253374	
O	2.210836603211	-2.848729565052	12.625436039242	
O	9.891124769489	-2.645945158881	12.671056979276	
O	3.690201137718	2.694168183082	6.287428405534	
O	2.208260880816	2.846876152984	12.617868375508	
O	9.937087819672	2.702069164207	12.722909897303	
N	-0.468784090329	0.012214140714	17.261404653560	
N	-2.505239326992	0.022110136808	17.918515315547	
O	-4.654615508135	0.032340398037	18.468391312555	

N_2O(Struk 3)

Atom	x	y	z	
N	-7.789967162010	-0.009394961589	19.817711993606	
N	-6.969904068363	-0.006146468383	17.873329559993	
O	-6.026894940520	-0.002473455000	15.781239579123	
O	-6.136644785156	-0.002564730020	10.378968070363	
O	-0.026474937447	-5.682586563745	8.677043731704	
O	-0.031405970144	-0.000779855409	3.692562555697	
O	-0.051761090374	0.002709687796	8.720194483933	
O	6.162676821686	0.017526607479	9.950095354138	
O	5.945276315480	0.010142308356	14.764101093941	
O	-0.015284393442	5.682157734157	8.673546917850	
TI	-6.326647802862	-3.043526352397	12.400719525985	
TI	-6.323649609352	3.046882453169	12.403052207435	
TI	-5.967808586650	0.000759903128	6.275236615235	
TI	0.026940374963	-5.536675582893	12.105690109714	
TI	0.211713737194	-2.756875555456	6.089040081785	
TI	-0.122274772851	0.017421083114	12.110817311387	SVP/B3LYP-Energie: -50345.98642381
TI	0.216982949013	2.760488187784	6.090532085207	
TI	6.416096304408	2.813792371078	12.861108918552	
TI	6.260842808571	-0.001821493413	6.596065963627	
TI	0.069894034125	5.534271196869	12.109893049946	
O	-3.799873483917	-2.677016582575	6.360492681737	
O	-9.866217451372	-2.661612678301	12.781201268385	
O	-2.432403653130	-2.820845173332	12.712497349997	
O	-3.800870720573	2.676695155837	6.360395293636	
O	-9.865736973167	2.659170254379	12.780012851024	
O	-2.438251993362	2.811410341107	12.707845506261	
O	3.690745127187	-2.690180630795	6.293601149735	
O	2.203892306942	-2.828634849318	12.653501192978	
O	9.892038182975	-2.647840368777	12.671212821864	
O	3.691597705642	2.693574318893	6.281248634596	
O	2.198462225037	2.823574751730	12.648119418331	
O	9.935543371892	2.701306614314	12.722208432914	

auf dem $Ti_{40}O_{79}$-Cluster im Triplett-Grundzustand

N_2O(Struk 2)

Atom	x	y	z	
O	-6.079645458134	-0.001452291005	10.614324531890	
O	-0.042765996493	-5.677635787659	8.626302063840	
O	-0.042678763001	-0.000686830846	3.796500834089	
O	-0.054224507428	-0.006109106191	8.755652047593	
O	6.182097929690	0.019180979026	9.926573239093	
O	5.897434723085	0.019277058121	14.753442765798	
O	-0.034388326850	5.676957801008	8.626438849947	
TI	-6.340833484813	-3.094298289795	12.360146149924	
TI	-6.339989974253	3.096268270749	12.361618954700	
TI	-5.957821975813	-0.000077081887	6.074925950794	
TI	0.018731271641	-5.524377706188	12.085873937754	
TI	0.232503955545	-2.797405094006	6.052985243391	
TI	-0.129393250451	0.022319302746	12.207594299510	
TI	0.223498221523	2.826864414912	6.037731650903	
TI	6.416169868055	2.823438641276	12.835387603509	
TI	6.283690640180	0.006909509646	6.567226216743	DFT-energies: SVP -50346.00351248
TI	0.062522140848	5.526034844092	12.089293253059	
O	-3.815425300380	-2.671460266099	6.367786642613	
O	-9.862638856155	-2.660951256391	12.756398789250	
O	-2.428180822979	-2.868724863777	12.713344889952	
O	-3.814736452062	2.671948122045	6.367550042753	
O	-9.861890049060	2.659892413657	12.755389697063	
O	-2.429969710798	2.856283077477	12.709556798804	
O	3.665847283119	-2.691981130421	6.285174989025	
O	2.234697260971	-2.886833743153	12.566191475929	
O	9.889392492650	-2.643948582516	12.681298878680	
O	3.679399762344	2.695942007582	6.273374665228	
O	2.231374259366	2.877813242773	12.547717159579	
O	9.931636978336	2.700941381943	12.722150683087	
N	0.230645390013	0.008124114329	16.801491782241	
N	1.062386412568	0.009733429850	18.776413140313	
O	1.899422732232	0.010618588218	20.805312118086	

auf dem $Ti_{40}O_{79}$-Cluster im Dublett-Grundzustand

NO

Atom	x	y	z	
O	-6.080497222294	-0.002963133771	10.582622890924	
O	-0.036308464784	-5.672131167764	8.646124325450	
O	-0.033194076227	0.011691759691	3.760937862890	
O	-0.081910552343	-0.016143198905	8.680260437875	
O	6.168324735845	0.016083292837	9.931755423992	
O	5.940632543152	0.016693032913	14.754231161837	
O	-0.027139797859	5.673057332545	8.649930706011	
TI	-6.335775754479	-3.093618234751	12.361751437561	
TI	-6.335753514624	3.086886102523	12.353141690223	
TI	-5.954099378178	0.000135334736	6.080363019155	
TI	0.028204330232	-5.538885376726	12.089772901131	
TI	0.221981381209	-2.790871147418	5.952296264456	
TI	-0.148162510528	-0.018235659208	12.041351298034	
TI	0.225598130743	2.902319898090	6.080842849407	
TI	6.423427566208	2.810240645117	12.837830701778	SVP/B3LYP-Energie: -50291.30249528
TI	6.269770437895	-0.003511777407	6.573588375226	
TI	0.071816810341	5.474315114214	12.251704860827	
O	-3.811605195525	-2.678107345406	6.346842849149	
O	-9.858438448562	-2.657236098106	12.757582151122	
O	-2.433971242619	-2.848205931949	12.746889867775	
O	-3.813664390119	2.673231023737	6.359622022965	
O	-9.856930805854	2.656240022071	12.758142318714	
O	-2.444694406465	2.782832180136	12.773680830689	
O	3.676685631837	-2.690094070562	6.267725726996	
O	2.203529873668	-2.837796131163	12.614657878047	
O	9.888704942908	-2.644024802789	12.672734615508	
O	3.674533942430	2.693854145780	6.273417186090	
O	2.213099794507	2.776818577082	12.586734730256	
O	9.934573247076	2.701358764653	12.720473066158	
N	0.074564913204	5.760410234023	16.990867839419	
O	0.143127435395	7.491826222748	18.237552063065	

NO_2

Atom	x	y	z	
O	-6.081961569342	-0.000299335215	10.593421828271	
O	-0.036558795505	-5.675848169671	8.667052194293	
O	-0.036401587831	-0.013081504973	3.776806848698	
O	-0.075462384235	0.013794154412	8.689985702247	
O	6.172128226545	0.019655312205	9.927888891307	
O	5.923470999517	0.008840306105	14.757379563545	
O	-0.027399224157	5.671115694636	8.641202779663	
TI	-6.344582652808	-3.088358312043	12.350133393966	
TI	-6.333986216299	3.097574978652	12.365243116920	
TI	-5.957008692016	0.001010556965	6.075325598714	
TI	0.032052834706	-5.516409891230	12.211072098846	
TI	0.229301112579	-2.856448209411	6.063788913033	
TI	-0.149276813040	0.033801774021	12.066218518588	
TI	0.228251286806	2.813484604962	5.981667128106	
TI	6.413604195477	2.818832973317	12.852719589859	
TI	6.282603659766	0.004230039032	6.573412661784	SVP/B3LYP-Energie: -50366.40029697
TI	0.069675191085	5.530275003767	12.102414707595	
O	-3.813702204046	-2.674392111102	6.361271876908	
O	-9.861452060895	-2.660747825993	12.758554190076	
O	-2.441420692410	-2.811838695324	12.741668223608	
O	-3.813571848378	2.676267764295	6.350562559932	
O	-9.859294699516	2.656622492970	12.757585343204	
O	-2.436878775219	2.837295545745	12.740731435920	
O	3.664611687740	-2.692807140343	6.289321732118	
O	2.218597076576	-2.803506694120	12.570803324581	
O	9.888245119284	-2.645402480048	12.675103093632	
O	3.676895318648	2.694749957990	6.264230928456	
O	2.201551863397	2.835540684323	12.598521560801	
O	9.930443648144	2.699160591024	12.720938313756	
N	0.035301956096	-3.531219880414	18.091335559842	
O	0.095427816980	-5.405574537563	16.831870005428	
O	-0.081267912747	-1.344356770335	17.629251347216	

auf dem $Ti_{47}O_{93}$-Cluster im Singulett-Grundzustand

$N_2O_2(N_{ad.,d})$

Atom	x	y	z
O	-12.404882422749	-5.734656735952	8.666090920790
O	-6.250539805963	-5.697018480329	10.055520361738
O	-6.182666162456	-5.406603502380	14.895346732811
O	-6.210702424080	-10.996237693489	15.117773072845
O	-6.216536994045	10.996764418963	15.116045254378
O	-12.426473512978	-0.000228352189	8.741268009039
O	-6.165773407685	-0.004179287550	10.790561887713
O	-12.375042142604	5.743482114733	8.633667588046
O	-6.245387040494	5.695467541004	10.055503784038
O	-6.191653146720	5.399991734355	14.893404187818
O	-0.027142973137	-5.753308504772	8.629588252444
O	-0.030816393326	0.001402226565	8.707704524039
O	-0.024193810365	5.737332191326	8.635132416703
TI	-6.170117730198	-8.523809807939	13.137760636638
TI	-12.485676813969	-5.680163374546	12.146141417077
TI	-6.308811445801	-3.208515402101	12.341201417433
TI	-12.414847766923	0.009087523403	12.124217089982
TI	-6.273564899252	3.204359684598	12.341742629248
TI	-6.208984891228	-0.004041239817	6.044071259014
TI	-12.480619594498	5.679591086037	12.110252047673
TI	-6.147339675734	8.520878289366	13.141607527421
TI	0.113431660559	-5.655872987162	12.107274376788
TI	-0.167464835034	-0.014546646451	12.246158970077
TI	0.131606697883	5.641734529085	12.108013625722
O	-14.795460061310	2.830131585428	12.693225889860
O	-14.794281149715	8.350166407398	12.626397302485
O	-8.663381790607	-2.739993216711	6.401645935954
O	-3.772874909987	-2.772232095256	6.390777132985
O	-10.099054377342	-2.820188641231	12.719726406655
O	-2.303539416905	-2.854458540658	12.715932346034
O	-8.659609668716	2.753030156624	6.405066514139
O	-3.778671619963	2.769759619604	6.377972485003
O	-10.112333855980	2.811039409459	12.728872459065

Atom	x	y	z	
O	-2.306359037442	2.837959704026	12.707110661618	
O	2.407969460425	-2.894474890719	12.654516404427	
O	2.410117358010	2.884620494550	12.638576933206	
O	-6.238062254465	0.004962009491	2.413539944207	SVP/B3LYP-Energie: -50857.15168798
N	1.227981434411	-2.943273440869	18.984678951445	
O	1.574483364815	-1.893581615165	20.804271920696	
N	0.418061686457	-0.021445058607	16.672045884191	
O	0.527128958334	1.675336842714	18.036319451840	

$N_2O_2(NN_{ad.,d})$

Atom	x	y	z
O	-12.410032247169	-5.733945242911	8.666566143124
O	-6.263331031959	-5.706638991233	10.048087837734
O	-6.146173181162	-5.376576641825	14.869407025346
O	-6.208779036945	-10.984043726577	15.113903530964
O	-6.215791128464	10.995540004501	15.116137943125
O	-12.418213998006	-0.000098094020	8.738683143875
O	-6.214130503312	0.009940487111	10.698239627448
O	-12.377693663525	5.741939179839	8.634500628688
O	-6.232318317843	5.696659592275	10.058019031300
O	-6.201339239267	5.397353923315	14.884793179261
O	-0.033670366940	-5.765787152461	8.638180030536
O	-0.023433031805	0.020760496707	8.718053685618
O	-0.022244498752	5.737488461463	8.647014458243
TI	-6.200153567151	-8.514752719881	13.130338892804
TI	-12.502275781714	-5.668394855717	12.145773725506
TI	-6.281220908172	-3.189307937852	12.297321033038
TI	-12.381469130366	0.011982953930	12.123882657811
TI	-6.238623894731	3.201037768086	12.331607530808
TI	-6.214427517762	0.000055285038	6.076030716812
TI	-12.492463590989	5.671572533514	12.110594989651
TI	-6.175534998194	8.520937145006	13.140212632934
TI	0.078204786242	-5.666633199389	12.207401434059
TI	-0.107667141901	0.005505911633	12.174413542447
TI	0.108691834585	5.658178931583	12.116503454167
O	-14.793016077623	2.832371844621	12.691423495563
O	-14.793561820294	8.350231025469	12.627698819483
O	-8.667753922077	-2.749868392946	6.395536360619
O	-3.773357571766	-2.765192710428	6.395646059758
O	-10.094125292665	-2.817467981755	12.714405066063
O	-2.338678933659	-2.789199940677	12.604782448190
O	-8.664238803436	2.764215460968	6.400346338301
O	-3.772336759396	2.768759714889	6.384870492441
O	-10.108169084889	2.808202343601	12.729989503266
O	-2.314235099919	2.825775983850	12.709536348188
O	2.423852968555	-2.826396802895	12.608579595768
O	2.389087123919	2.869540131689	12.685482756715

Atom	x	y	z
O	-6.239561335692	0.004862225739	2.415443713059
N	0.214393966474	-1.080580653743	16.802658012860
O	0.480518341735	-0.565859013156	18.883319929852
N	0.176583297535	-4.680565806506	16.685559464396
O	0.374287003582	-5.350888107114	18.726642083403

SVP/B3LYP-Energie: -50857.15287065

N_2O_2(rec.,d)

Atom	x	y	z
O	-12.405862266778	-5.751570934598	8.659776130565
O	-6.238265162373	-5.701791468431	10.054793293230
O	-6.188248911738	-5.409166351150	14.896389286606
O	-6.211450985752	-10.998605992178	15.118201604717
O	-6.215947823487	10.997361427139	15.116316865695
O	-12.425261293145	-0.007501695180	8.740432124991
O	-6.172621685134	-0.003682538254	10.802615641913
O	-12.373038385263	5.727399043256	8.638155825495
O	-6.254401429537	5.692697174847	10.056710221227
O	-6.193567435856	5.403586854614	14.897388655764
O	-0.024620764912	-5.739272408943	8.632520933716
O	-0.030217874604	0.009501521096	8.704170060195
O	-0.028730541513	5.751793192940	8.631726660915
TI	-6.161908425701	-8.524139193854	13.139535950789
TI	-12.478713073137	-5.682667713789	12.144938156758
TI	-6.290175145721	-3.211695710349	12.340706302257
TI	-12.410374805681	0.000608273598	12.124224143876
TI	-6.273769907460	3.205356638315	12.345856758797
TI	-6.209934968713	0.000872961743	6.038479830106
TI	-12.483777642726	5.673197134617	12.111045210740
TI	-6.153096024139	8.522045292253	13.139885455586
TI	0.119227446964	-5.648061174265	12.110879124211
TI	-0.164767851034	-0.010406235443	12.254719247856
TI	0.127971267384	5.643761860960	12.104314247244
O	-14.797170667177	2.825378396488	12.692264867189
O	-14.794728843886	8.347940217046	12.626447440541
O	-8.663181782497	-2.757762923368	6.411581144307
O	-3.775367049739	-2.766385216161	6.379017326895
O	-10.098819357433	-2.832361793862	12.715121362546
O	-2.307331745377	-2.852550395105	12.707626043091
O	-8.661357036509	2.737023284898	6.393708907200
O	-3.784277766333	2.770556087997	6.387572961592
O	-10.115263622353	2.804013480175	12.736666516181
O	-2.309071041836	2.846834808428	12.709188654193
O	2.407051900280	-2.888435761372	12.645515692148
O	2.412393406333	2.888924129817	12.630269365617

Atom	x	y	z
O	-6.240614900923	-0.005992238044	2.413066898851
N	0.379244782731	-0.000534230461	16.704881384190
O	0.563201611783	1.836672646613	17.871452448259
N	1.354811274453	-0.019453425441	21.544242899941
O	1.221038869368	-1.912966828781	20.621388533103

SVP/B3LYP-Energie: -50857.14151215

$N_2O_2O(O_{ad.,d})$

Atom	x	y	z
O	-12.406754619373	-5.750367374253	8.658195856891
O	-6.247986624791	-5.708306944537	10.048172224893
O	-6.182600357241	-5.400447637594	14.882219188552
O	-6.211818247224	-10.996186329513	15.116040260589
O	-6.216490675117	10.996330751239	15.113969614985
O	-12.424627222887	-0.008023415269	8.737168326612
O	-6.188041450067	-0.001811478863	10.761362467281
O	-12.374834623762	5.725874022427	8.636264094439
O	-6.267103913810	5.693547091399	10.052609387493
O	-6.187167375351	5.399062484916	14.885005638807
O	-0.016228533083	-5.742734467548	8.624142926155
O	-0.024982324785	-0.002266189334	8.755610276612
O	-0.025826998051	5.758991079475	8.625260806878
TI	-6.165243964881	-8.521956836865	13.137860646545
TI	-12.476661692436	-5.681749174335	12.146133841028
TI	-6.272394701127	-3.207446208664	12.325181147568
TI	-12.405272635510	-0.004363470454	12.124316643331
TI	-6.285268391963	3.201592942736	12.338639120816
TI	-6.210235039506	0.001434170372	6.055980453341
TI	-12.488732923088	5.672225838174	12.111984643330
TI	-6.153467335248	8.521211119979	13.137587110041
TI	0.109459753988	-5.647347253790	12.095839311371
TI	-0.169761962532	0.007300524775	12.276554289039
TI	0.127816962114	5.646622381913	12.093416121997
O	-14.796346902451	2.826566055918	12.690518907612
O	-14.795157661922	8.347004953174	12.624598834216
O	-8.666508838971	-2.760158002230	6.407052941665
O	-3.773944739403	-2.765985356810	6.380500324633
O	-10.098283099335	-2.830523978773	12.706650954226
O	-2.312181628442	-2.869328614546	12.627193022459
O	-8.663973240885	2.739524153793	6.390087094255
O	-3.779178204499	2.768363135241	6.393582274663
O	-10.115813356374	2.802542959509	12.734392673261
O	-2.310124375522	2.850264345905	12.643153538692
O	2.406561134347	-2.891267891382	12.696964734320
O	2.425317978619	2.901665400882	12.609698764275

Atom	x	y	z
O	-6.239633908055	-0.005006095593	2.414895302760
O	-0.015147457282	0.226436512611	16.539107814614
N	1.511274885435	-0.893086306219	17.946250535411
N	3.093494976823	-0.691803864126	19.450800473655
O	4.598717281232	-1.251478961107	20.983445465729

SVP/B3LYP-Energie: -50857.14471395

$N_2O_2(N_{ad.,id})$

Atom	x	y	z
O	-12.426974910666	-5.748819089474	8.672962846043
O	-6.207941300982	-5.619609440456	10.086750717235
O	-6.199611791682	-5.388625533543	14.873133248954
O	-6.212501791992	-10.968714739881	15.087192690257
O	-6.214710448602	10.971480627723	15.090150402127
O	-12.420429810049	-0.005579776292	8.730140342450
O	-6.196350562536	-0.003170549382	10.218371953858
O	-12.396111927660	5.734866925784	8.644934480938
O	-6.221606177455	5.628976731638	10.091317881996
O	-6.202284611266	5.377871773833	14.866920259456
O	-0.012228957232	-5.746884719613	8.673840644976
O	-0.028938678421	-0.002113244077	8.737075089441
O	-0.014754401488	5.755974537426	8.677217500856
TI	-6.204854400018	-8.527212291642	13.074315852751
TI	-12.502684960917	-5.665433133406	12.140030700546
TI	-6.188523093774	-3.136021112966	12.405883732506
TI	-12.353930892990	-0.006707896023	12.116117248677
TI	-6.209206408893	3.144320570387	12.392282215014
TI	-6.208758796894	-0.000650451506	6.536387482574
TI	-12.511698916753	5.654362103416	12.104762746611
TI	-6.205832926421	8.525955869346	13.082331715010
TI	0.092618659123	-5.669335703337	12.128075438588
TI	-0.046349686413	0.003987422138	12.116104580679
TI	0.088475036086	5.672431989685	12.123695840922
O	-14.776943991238	2.842982395628	12.706345020860
O	-14.788767840031	8.343976246701	12.629595031630
O	-8.697967562695	-2.803740614833	6.395975489722
O	-3.754402967687	-2.805298050233	6.382829319910
O	-10.067999960201	-2.788098254001	12.690415553779
O	-2.333894302021	-2.770609181294	12.731631479428
O	-8.692051115287	2.795509400936	6.394900227875
O	-3.754428459167	2.810982103447	6.401342716677
O	-10.069132879982	2.759388224975	12.705712971869
O	-2.342432532702	2.762725380570	12.732180654426
O	2.362722531206	-2.841042602839	12.715708678142
O	2.360134652351	2.839249098310	12.714284059343

Atom	x	y	z
O	-6.242406675537	-0.002479780643	2.321115583999
N	-3.567202776742	-0.675469735750	18.979948384689
O	-4.700825982993	-0.629939876017	20.784272266895
N	-6.344429498518	-0.248608007614	16.437770897180
O	-8.094503131281	-0.074533339097	17.735112921920

SVP/B3LYP-Energie: -50857.15184818

$N_2O_2(O_{ad.,id})$

Atom	x	y	z
O	-12.429691907966	-5.749354424755	8.674331614482
O	-6.225694749919	-5.635369948190	10.095783013720
O	-6.178658448314	-5.452695163609	14.889086193581
O	-6.215059961030	-10.981816708405	15.094664063695
O	-6.216986774173	10.987863224512	15.082411576523
O	-12.420167800190	-0.002562408113	8.734520086650
O	-6.206987569905	-0.017407089227	10.239184828010
O	-12.391450739666	5.735989558153	8.650453927950
O	-6.215367586779	5.609475769652	10.093297207333
O	-6.213461066610	5.462466197393	14.881143627712
O	-0.010985416609	-5.748409450813	8.675367852630
O	-0.032083939354	-0.004810555828	8.738645424141
O	-0.011262850477	5.755071769634	8.676453151186
TI	-6.196067270671	-8.560181794138	13.053241060568
TI	-12.503809881558	-5.668424282196	12.134801637859
TI	-6.235310263269	-3.177682692957	12.433808653590
TI	-12.376025146717	0.005725166299	12.112181136830
TI	-6.188302151069	3.178334170529	12.491098040487
TI	-6.210019059124	0.001561317661	6.627549651933
TI	-12.492920153397	5.661870348862	12.108128835050
TI	-6.194928215046	8.562582793738	13.047659756504
TI	0.089426065418	-5.665130994697	12.126837104168
TI	-0.050631000198	0.001754459940	12.115347692536
TI	0.095099140295	5.671982032872	12.123901340748
O	-14.779795282438	2.834660294830	12.703597399578
O	-14.786791648500	8.338707406031	12.632748674718
O	-8.698472993347	-2.808150466298	6.409918111791
O	-3.755752327227	-2.814175436104	6.401359091325
O	-10.072515469877	-2.801817854377	12.714141979705
O	-2.340200243593	-2.771922589992	12.747626191950
O	-8.690675400495	2.789576540467	6.399510720021
O	-3.754907761098	2.803396312257	6.405317237741
O	-10.075134258837	2.753420590681	12.748132902561
O	-2.335678569710	2.775057468345	12.738972854396
O	2.359787329211	-2.839071210379	12.714549732118
O	2.361883640958	2.835710478383	12.709601208464

Atom	x	y	z
O	-6.241697055555	-0.003896603616	2.298463182364
N	-6.197465335626	-0.000751457777	17.897397091695
O	-6.263370176628	-0.054314149016	15.657259424761
N	-7.357754006449	-3.305070731832	19.258931504999
O	-6.022069787945	-4.039531482004	20.740298186660

SVP/B3LYP-Energie: -50857.14325995

$N_2O(N_{ad.,d})$

Atom	x	y	z
O	-12.406706807732	-5.749681960429	8.657917638786
O	-6.229644816102	-5.702098320270	10.049484666093
O	-6.190507044278	-5.396361268742	14.883256115886
O	-6.213174426774	-10.994674621670	15.117219163142
O	-6.216000941192	10.994495518444	15.115550537776
O	-12.421076014212	-0.008911090764	8.734310703678
O	-6.191792662717	-0.000029568554	10.742244532219
O	-12.376765676174	5.724852683792	8.635086355208
O	-6.258065259931	5.693638207816	10.053301202196
O	-6.189966846486	5.396498766979	14.885476892118
O	-0.024817193005	-5.741027551044	8.629808388800
O	-0.034157248673	0.002394008009	8.764404533901
O	-0.028023670433	5.757196391279	8.631142671834
TI	-6.163420777346	-8.521496449884	13.140160725532
TI	-12.477496523017	-5.681388089609	12.148050175852
TI	-6.247467919898	-3.203732770697	12.327647599107
TI	-12.389848426667	-0.009230400255	12.124322630010
TI	-6.272098163766	3.198816616571	12.334170937904
TI	-6.212179507463	0.001786958226	6.062772065890
TI	-12.496828131511	5.665895557643	12.111937783969
TI	-6.170455809250	8.519452536587	13.139891726477
TI	0.119373957980	-5.647761765562	12.106077662759
TI	-0.137364700973	0.011144726188	12.233680567292
TI	0.111780778187	5.657349392598	12.097823047400
O	-14.794233313650	2.828644144554	12.690646450442
O	-14.794425441744	8.346464492109	12.624421892502
O	-8.667764605504	-2.764036479468	6.404940815554
O	-3.774897737254	-2.760418280671	6.379553330819
O	-10.094066046144	-2.827204002741	12.703661658698
O	-2.307781784981	-2.841371899475	12.673545980788
O	-8.665926557989	2.744111461380	6.390384687672
O	-3.779083577478	2.766103941451	6.395814802031
O	-10.112263441582	2.800322939527	12.732762191816
O	-2.313929414732	2.845057273348	12.669131029782
O	2.403491876237	-2.887545377384	12.647810253259
O	2.400509341551	2.884998145345	12.645696966809

Atom	x	y	z
O	-6.241015605939	-0.003700604309	2.415097186632
N	0.281149114633	0.002611052616	16.835468442724
N	1.100338784937	0.003670807329	18.811615277993
O	1.923059190633	0.004634224168	20.853119758645

SVP/B3LYP-Energie: -50782.11494510

$N_2O(O_{ad.,id})$

Atom	x	y	z
O	-12.424089851131	-5.747991295392	8.676167801863
O	-6.210892718371	-5.626974367389	10.103866217759
O	-6.218882220072	-5.442743393431	14.892633418867
O	-6.214747257805	-10.988158142154	15.097995526025
O	-6.217347017702	10.988157719285	15.096316489712
O	-12.411612769457	-0.005343721919	8.731059031373
O	-6.211388018895	-0.001682928420	10.257281333606
O	-12.392691114592	5.733154812596	8.647874238411
O	-6.227090434932	5.620588712947	10.107015212714
O	-6.220070725088	5.441222988008	14.893822338083
O	-0.008982032590	-5.747652115086	8.670375463482
O	-0.032859558623	-0.003346774836	8.736901309733
O	-0.010824965478	5.756249223460	8.671643346600
TI	-6.196098410082	-8.559258889311	13.070873750367
TI	-12.497052866077	-5.671328910006	12.141120111617
TI	-6.196810368265	-3.186879199754	12.451978402387
TI	-12.370654351000	-0.004552601965	12.108719199236
TI	-6.203743343924	3.181668010449	12.456670920364
TI	-6.205105386232	0.001047043891	6.624900398438
TI	-12.504257670558	5.658952564053	12.105012486625
TI	-6.197290626019	8.557026524380	13.070870678668
TI	0.098589994552	-5.667362081994	12.125931674504
TI	-0.059244785969	0.003324971945	12.114870225329
TI	0.097002115914	5.670374869061	12.119257270915
O	-14.782059033670	2.836549397081	12.702197582206
O	-14.788491597733	8.341807732582	12.632156845385
O	-8.693019145110	-2.807872740431	6.412177032161
O	-3.756103395993	-2.807204524353	6.401793195612
O	-10.074162413490	-2.787302355270	12.737800506602
O	-2.333287129081	-2.785976527985	12.718202330209
O	-8.686996562186	2.794840113939	6.404571886891
O	-3.754923559704	2.808940946932	6.416666651738
O	-10.084805548867	2.763248580169	12.758865663811
O	-2.337263685358	2.786358993160	12.715228838222
O	2.360051810484	-2.836228481068	12.710871884449
O	2.359367317088	2.835113032330	12.708413315035

Atom	x	y	z
O	-6.240594686928	-0.002210168549	2.303131734372
N	-7.712376179859	-0.009837319763	19.840911420828
N	-6.963232314526	-0.006695563269	17.865098955522
O	-6.129119865260	-0.003342553148	15.745518089212

SVP/B3LYP-Energie: -50782.12496265

auf dem $Ti_{47}O_{93}$-Cluster im Dublett-Grundzustand

$NO(N_{ad.,d+1})$

Atom	x	y	z
O	-12.415084748874	-5.706701735029	8.657900377827
O	-6.193494810166	-5.631604972260	10.109218967897
O	-6.217238893720	-5.449406578607	14.939061258020
O	-6.212787765730	-11.001636787053	15.112004202719
O	-6.208271402198	11.003810408188	15.120388391429
O	-12.438999552934	0.029844417979	8.734583217704
O	-6.226874883134	0.019353061006	10.912408984493
O	-12.400513471867	5.736886152062	8.617632637368
O	-6.234892643908	5.714387869652	10.067160265817
O	-6.170127940268	5.419207971159	14.926740829888
O	-0.025642621333	-5.714113850345	8.654964356651
O	0.000042223716	0.018109988814	8.726387167753
O	-0.028808639422	5.757078930174	8.650877493872
TI	-6.204730555736	-8.544975136654	13.113597949162
TI	-12.485824710221	-5.672818948571	12.154839418715
TI	-6.170858395337	-3.220610658797	12.429975740886
TI	-12.328212775838	-0.019439794096	12.139155420516
TI	-6.215217978209	3.198381796388	12.345071831121
TI	-6.217936470378	-0.071938819178	5.971285572744
TI	-12.523984475718	5.645425149884	12.117003575511
TI	-6.209727397626	8.495712601428	13.174750022070
TI	0.081146551234	-5.673291270008	12.141230215308
TI	-0.044409669222	-0.004290777701	12.125646100404
TI	0.077588293342	5.647244957085	12.219811809892
O	-14.802559756982	2.849089358466	12.690646739644
O	-14.795547104537	8.360788869841	12.627445548154
O	-8.735904938653	-2.595205535764	6.436354860699
O	-3.723219118542	-2.581502627198	6.430704138316
O	-10.112586375192	-2.812644428903	12.737427914937
O	-2.274843022814	-2.816742830927	12.767867468493
O	-8.680107116132	2.840251367324	6.402269062819
O	-3.805995158724	2.827590086684	6.412031112296
O	-10.128137189199	2.836511716549	12.747312660698
O	-2.301750173781	2.790291372077	12.706836573605

Atom	x	y	z
O	2.390303181478	-2.836391592368	12.689620707317
O	2.399499570342	2.796933003434	12.677242561834
O	-6.277721523382	-0.000334520519	2.442775575635
N	0.104604680120	5.528675958939	16.998466899985
O	0.155583819807	7.183287912378	18.363668275917

SVP/B3LYP-Energie: -50727.43210251

NO($O_{ad.,d}$)

Atom	x	y	z
O	-12.414488999502	-5.705826050720	8.657043111735
O	-6.219021725660	-5.635650898048	10.107657116747
O	-6.203381902559	-5.446486647156	14.940346849073
O	-6.213807158406	-11.001297476701	15.112125469607
O	-6.215990634197	11.010832222797	15.124671361539
O	-12.444367531383	0.031385761336	8.732563607986
O	-6.197923269049	0.025704836342	10.943868710965
O	-12.397046945393	5.737782282593	8.616763508487
O	-6.228772866393	5.725408846190	10.066342152370
O	-6.204286752799	5.416704833248	14.934674614531
O	-0.024777086437	-5.716033917232	8.648527404013
O	-0.006460631017	0.038330484439	8.749935309818
O	-0.020383557213	5.753657143617	8.637369233678
TI	-6.191412914137	-8.544406458623	13.114210040902
TI	-12.484713843177	-5.675644269408	12.154325694294
TI	-6.222151135572	-3.222527129319	12.427129716604
TI	-12.353170580917	-0.006944619901	12.136676789822
TI	-6.214372675417	3.213746531054	12.350976797962
TI	-6.215031126705	-0.071695470626	5.966985500461
TI	-12.506123540770	5.655676658621	12.117592474937
TI	-6.184752607654	8.498078543857	13.190080424238
TI	0.089577442964	-5.669104984352	12.132040471395
TI	-0.085715728455	-0.011743161220	12.191885230410
TI	0.104850220398	5.655178219779	12.121595416237
O	-14.802834048524	2.844047716331	12.691453730931
O	-14.795347460688	8.358330764831	12.625313556819
O	-8.734174802120	-2.588366651771	6.439587086512
O	-3.723497088722	-2.580896084229	6.431316927821
O	-10.115709050486	-2.811207901636	12.737749622272
O	-2.281020493728	-2.824588996655	12.742623725473
O	-8.676404881883	2.838575711014	6.406170825308
O	-3.801210134937	2.834887423378	6.410606178671
O	-10.130599892964	2.835398335224	12.735274305041
O	-2.287766653759	2.857802480356	12.732573418813
O	2.394530827038	-2.842961873625	12.670154041214
O	2.398294465406	2.862308081860	12.680863804152

Atom	x	y	z
O	-6.276966869926	0.000114057796	2.442036723480
N	0.627824646929	1.727183440835	18.395586784356
O	0.240472459564	0.033382662519	17.094958170459

SVP/B3LYP-Energie: -50727.42603806

$NO_2(O_{ad.,d})$

Atom	x	y	z
O	-12.419116187826	-5.747953408798	8.640581250314
O	-6.226513698006	-5.732684324291	10.064461758768
O	-6.198794257034	-5.427952227442	14.941383366260
O	-6.213973970759	-11.016679733560	15.129315468886
O	-6.217423158424	11.005601317734	15.115166751768
O	-12.442345932500	-0.044728565335	8.731644196817
O	-6.191160026375	-0.022886092734	11.003050406579
O	-12.380294609974	5.693531557336	8.628383444422
O	-6.254152607834	5.627571868406	10.114612640565
O	-6.191899302843	5.456148597174	14.955757887733
O	-0.018251081696	-5.756392766797	8.618772070363
O	-0.013056116781	-0.040272300489	8.770879930399
O	-0.025961911818	5.716024449687	8.642550107201
TI	-6.161871634086	-8.505988698375	13.192772184553
TI	-12.471289249465	-5.672527951451	12.153495496205
TI	-6.223893478274	-3.226855239184	12.361801773436
TI	-12.383212396268	-0.006425703448	12.135733924795
TI	-6.263845645144	3.226228435202	12.447023542998
TI	-6.212452355474	0.072516739287	5.953956639930
TI	-12.489133157156	5.665731534004	12.115444236355
TI	-6.176139461253	8.547095234093	13.117742795090
TI	0.122258965650	-5.642106880769	12.116564797101
TI	-0.121440390484	0.015957092563	12.244203825880
TI	0.096717805655	5.666220537080	12.105150386716
O	-14.807904252334	2.816073686249	12.673425856703
O	-14.796618733197	8.335170734293	12.619822134689
O	-8.677041350941	-2.841927681738	6.407222775645
O	-3.799668244254	-2.836847260309	6.402628818904
O	-10.113590129067	-2.861983877628	12.712592617553
O	-2.280649249436	-2.879253458082	12.691760167908
O	-8.730254127423	2.577567438354	6.434795029128
O	-3.733234581070	2.578037546495	6.434627726807
O	-10.146780358840	2.801043343157	12.776648495369
O	-2.282010881748	2.842435945756	12.719104009637
O	2.420138985720	-2.892775468483	12.642662387931
O	2.404862106559	2.856470199169	12.670167636371

Atom	x	y	z
O	-6.274763838472	-0.000704592897	2.436639368927
N	1.622199112435	0.774299362958	18.172442831418
O	2.103215294022	0.523486770515	20.317490211841
O	0.127780889874	-0.259167178358	16.769629998353

SVP/B3LYP-Energie: -50802.53318325

$NO_2(OO_{ad.,d})$

Atom	x	y	z
O	-12.425612918841	-5.748199400420	8.642943134067
O	-6.239930676827	-5.742449482905	10.058323650326
O	-6.177054865807	-5.397911697034	14.919260292014
O	-6.213222191299	-11.004419012739	15.123902560081
O	-6.218697875858	11.001384069029	15.110779169394
O	-12.444658997153	-0.042267730841	8.730323387591
O	-6.218906142678	-0.019299482158	10.908920895584
O	-12.381192702389	5.696426189064	8.630543748291
O	-6.234562732348	5.627430527389	10.112488172833
O	-6.207739807333	5.446026436469	14.941020063235
O	-0.017997071706	-5.761354400059	8.642942497620
O	-0.004674190808	-0.032268187636	8.742055962166
O	-0.024916246807	5.715135245089	8.657527464033
TI	-6.183248371729	-8.492799835257	13.187829411220
TI	-12.489258619837	-5.664164927631	12.152070270815
TI	-6.242931735855	-3.209012744485	12.317756728602
TI	-12.372505228152	0.006532105622	12.133784605385
TI	-6.220642975649	3.216823805789	12.431866715679
TI	-6.215929690693	0.074884236644	5.973429939947
TI	-12.484080759199	5.665758377495	12.117202244109
TI	-6.182372972755	8.542453523789	13.114338114428
TI	0.096529726520	-5.655509990604	12.178129809334
TI	-0.087938135150	0.013937410297	12.172243375992
TI	0.094992135891	5.668156259561	12.127780460825
O	-14.805820105268	2.816163967261	12.676588496607
O	-14.794930327084	8.333709176146	12.622225189739
O	-8.681862925142	-2.847720244565	6.409990894622
O	-3.796699988027	-2.840684597842	6.411005999977
O	-10.111473563586	-2.858021371427	12.711560060306
O	-2.305716223943	-2.838530358473	12.659851005735
O	-8.733758241527	2.583131754209	6.432094243096
O	-3.729248136704	2.578360746206	6.435146466974
O	-10.139445837540	2.794556799375	12.771430809832
O	-2.289862753968	2.814452753808	12.741222773828
O	2.406823879026	-2.842622738464	12.650319501664
O	2.389482934371	2.837469232538	12.675922505060

Atom	x	y	z	
O	-6.276562798130	-0.001497168520	2.443318523312	
N	0.099384955422	-2.866396236459	17.928958135317	SVP/B3LYP-Energie: -50802.53420049
O	0.123148888634	-4.930990657819	17.044654023090	
O	0.021731462824	-0.786992301024	17.062848801920	

auf dem $Ti_{47}O_{93}$-Cluster im Triplett-Grundzustand

$N_2O_2(NN_{ad.,d})$

Atom	x	y	z
O	-12.383217702251	-5.807120025014	8.685093030874
O	-6.257963459451	-5.725170493755	10.045005101002
O	-6.119713387326	-5.399396031830	14.908141435690
O	-6.204063944175	-10.995942233467	15.120621015345
O	-6.210099103838	11.008384749401	15.124464199316
O	-12.360588760027	0.008515542947	8.808587671935
O	-6.162532984331	0.012412171492	10.947383726971
O	-12.352902985420	5.796602614933	8.654218780229
O	-6.243860540314	5.713976765141	10.057395347604
O	-6.169117202915	5.423528890990	14.927808865071
O	-0.035466722309	-5.765002531760	8.627780625918
O	-0.041312202481	0.026708497047	8.715650634271
O	-0.028807243420	5.753810498636	8.637830903836
TI	-6.188438009482	-8.506177432450	13.161267181563
TI	-12.503834157862	-5.682666509950	12.138367100772
TI	-6.355306498918	-3.209840187688	12.336638422927
TI	-12.419510223810	0.009325018396	12.140115435169
TI	-6.343015367181	3.224044423343	12.372692804820
TI	-6.211920635387	0.000688394341	5.943479852811
TI	-12.506237397058	5.685596252340	12.106330255520
TI	-6.170660739489	8.513307549959	13.173032599193
TI	0.089940528638	-5.648028025137	12.214374462614
TI	-0.157878253658	0.017699563761	12.195276048326
TI	0.111445740873	5.650858614548	12.121121177002
O	-14.798901822784	2.839545610252	12.689205718843
O	-14.797180696761	8.370983418321	12.636542092904
O	-8.550145483105	-2.751200496530	6.435939009822
O	-3.775293259061	-2.772207404660	6.399390086323
O	-10.088546665525	-2.850606534701	12.742523520479
O	-2.313201648350	-2.809752015684	12.617613514002
O	-8.554884463861	2.756177657671	6.427568852133
O	-3.779047777501	2.782457616934	6.399836557145
O	-10.108793049242	2.847958282252	12.766744644735
O	-2.288188800293	2.849713378529	12.729843576808

Atom	x	y	z
O	2.434075289012	-2.832199197029	12.598893017931
O	2.401959522159	2.873445697087	12.670233732147
O	-6.271860445592	0.000520154124	2.457692785910
N	0.222441262966	-1.082293355249	16.788465998905
O	0.482538196674	-0.550121522910	18.865722012123
N	0.196822241667	-4.681942917035	16.691390032307
O	0.390614876931	-5.342939062209	18.735044189548

SVP/B3LYP-Energie: -50857.17526390

$N_2O_2(O_{ad.,d})$

Atom	x	y	z
O	-12.376754289799	-5.805971503870	8.680603703360
O	-6.254706091655	-5.720345963115	10.049324007333
O	-6.157367074817	-5.433701368411	14.933386749143
O	-6.205107103666	-11.012038738750	15.126960150026
O	-6.209138067534	11.011924329738	15.125978140012
O	-12.366091608905	0.005127013937	8.809272804258
O	-6.126700768371	0.000001504471	11.063720346599
O	-12.347537126689	5.795492479690	8.652093633984
O	-6.263168892266	5.707508280434	10.054075776518
O	-6.159130013514	5.432150090891	14.937297070490
O	-0.020885700532	-5.755440889770	8.609996978805
O	-0.046436593168	-0.009417915578	8.748490824938
O	-0.028335649470	5.755264530076	8.615268518501
TI	-6.164236371030	-8.518084249343	13.172505012619
TI	-12.488635171642	-5.690982617292	12.138199180026
TI	-6.373307123883	-3.233387899419	12.383347443082
TI	-12.447335673617	0.006583467696	12.141002281798
TI	-6.376562590952	3.230162556704	12.396160643193
TI	-6.207262514573	0.000595996198	5.922203113425
TI	-12.497446657960	5.693937912868	12.105237121961
TI	-6.139223664430	8.518074103950	13.173057003113
TI	0.112983091546	-5.638779972929	12.099684397142
TI	-0.219490671945	0.000907755543	12.303130452584
TI	0.139383000790	5.631008195276	12.097024791429
O	-14.803211931519	2.838928223252	12.688012945148
O	-14.799158684736	8.371892181671	12.632516976493
O	-8.547143570921	-2.746604828524	6.434098175512
O	-3.773589587981	-2.782208164992	6.390907107509
O	-10.098017817209	-2.857444204759	12.742793824633
O	-2.281889415248	-2.900633737162	12.649291434206
O	-8.551552227839	2.741569725141	6.425191749470
O	-3.781702251444	2.775061216765	6.395186526566
O	-10.118532587114	2.851835317851	12.767303724851
O	-2.274926009190	2.874611824748	12.666258253940
O	2.420006457504	-2.894635404592	12.683143462148
O	2.440991866622	2.901402911233	12.595220938539

Atom	x	y	z
O	-6.269614000164	-0.000629134318	2.448234453008
O	-0.011271879189	0.229047779247	16.537258613122
N	1.515592191480	-0.901747107227	17.937391409370
N	3.086415602594	-0.696511100708	19.453715460692
O	4.586379067149	-1.249084114366	20.992138200993

SVP/B3LY-Energie: -50857.16710719

$N_2O_2(N_{ad.,id})$

Atom	x	y	z
O	-12.432974478563	-5.705180427962	8.670297820502
O	-6.203144021875	-5.564248097400	10.088187229556
O	-6.229842599776	-5.433452791103	14.869007811908
O	-6.214417547719	-10.964812079664	15.076618374615
O	-6.218405921724	10.987759770899	15.094654014795
O	-12.445851242152	0.021540797452	8.716520847288
O	-6.240744158968	0.037119865245	10.244453851505
O	-12.418469054433	5.748972122510	8.625390697998
O	-6.217404197475	5.646179312198	10.107756589326
O	-6.229762898410	5.402569701616	14.896221559351
O	-0.032144197133	-5.747457922043	8.687306118492
O	-0.059034438963	-0.021940191805	8.794155346026
O	-0.035957986265	5.802283573001	8.691370194222
TI	-6.205838496025	-8.612609810631	12.963765477591
TI	-12.495011475436	-5.668147202237	12.147864187561
TI	-6.155442213569	-3.173716578998	12.475350159189
TI	-12.332325927037	-0.007902831162	12.122493883274
TI	-6.142500390175	3.146418870546	12.418435043663
TI	-6.209489924959	-0.049843675927	6.613680314730
TI	-12.508389199055	5.644771184483	12.111551302562
TI	-6.196685073912	8.503658788660	13.127289785498
TI	0.077799397322	-5.684156189663	12.130607871892
TI	-0.021567837863	-0.017476300581	12.133701616998
TI	0.095188783411	5.669143870829	12.120697072820
O	-14.791401917570	2.859884872525	12.698785840450
O	-14.789457910375	8.352950431409	12.627283394609
O	-8.760260430540	-2.669818357200	6.396887164597
O	-3.793312741370	-2.634705894706	6.395852154354
O	-10.085088028531	-2.765685667924	12.707775987735
O	-2.338663986800	-2.775500609312	12.775041659185
O	-8.747431230723	2.893922818637	6.396653887094
O	-3.870745337052	2.859461970928	6.415435082528
O	-10.094861916742	2.783244303802	12.705509328867
O	-2.356896570257	2.785087404066	12.748759323459
O	2.366764523873	-2.842714338516	12.720336930794
O	2.360235858905	2.845397930000	12.715315543816

Atom	x	y	z
O	-6.270279979336	0.013986654176	2.297881472319
N	-3.794665613467	-1.454013232353	18.839271820678
O	-4.905604894206	-1.556763223327	20.649206116772
N	-6.433599705207	-0.137155227477	16.409928964717
O	-8.170044561032	0.125868728351	17.721625506271

SVP/B3LYP-Energie: -50857.17048789

$N_2O_2(O_{ad.,id})$

Atom	x	y	z
O	-12.399632808957	-5.811698341668	8.693431959465
O	-6.196380065843	-5.647246058500	10.107118997204
O	-6.220048908451	-5.447910447260	14.921355436722
O	-6.214435646379	-10.987027608462	15.101469685927
O	-6.213491460963	10.997074834160	15.092365819450
O	-12.359978074706	0.012948340068	8.796794428256
O	-6.205734107661	-0.010731553052	10.241997245260
O	-12.371371581729	5.800950137906	8.660237191972
O	-6.217676707038	5.615598681464	10.112937681005
O	-6.201248170737	5.462075959828	14.912334540409
O	-0.028738375639	-5.808657622006	8.677774552258
O	-0.076321332401	0.016616063490	8.789489327515
O	-0.031040668272	5.798401010093	8.678303177643
TI	-6.199796225854	-8.531328945511	13.096167662142
TI	-12.503386335648	-5.662430877155	12.127549714013
TI	-6.213635841835	-3.166324646807	12.447819242072
TI	-12.363119208407	0.005870714199	12.128022918530
TI	-6.240219191539	3.175601729733	12.511800468722
TI	-6.214299852145	-0.002318951948	6.648261545535
TI	-12.510339612892	5.665598924850	12.101668967611
TI	-6.197903476466	8.540466943858	13.094732213044
TI	0.095080204958	-5.659663346958	12.118061809417
TI	-0.066671420478	0.006970319885	12.130518401766
TI	0.086299287618	5.662818873771	12.123549060346
O	-14.783069762960	2.852603748291	12.705021698813
O	-14.791531547259	8.365973475731	12.638583770927
O	-8.596586108787	-2.824919221157	6.427135027194
O	-3.813508632723	-2.819478142826	6.416303931911
O	-10.051014905227	-2.811572425295	12.718585434556
O	-2.338813409863	-2.810191065428	12.729319079031
O	-8.598396682194	2.818750901602	6.413255260730
O	-3.807185723698	2.817326193625	6.411761824266
O	-10.066187681954	2.801155409865	12.741388906188
O	-2.344031830913	2.793269651425	12.751605270960
O	2.368220882690	-2.846652054056	12.704296609572
O	2.366546332036	2.847272368726	12.704061895779

Atom	x	y	z
O	-6.235925007425	-0.000773123934	2.297330865783
N	-5.481254547579	-0.433702522456	17.778797526225
O	-6.181690179923	-0.105615960477	15.656256979468
N	-7.633596751970	-3.464251291810	19.536995389733
O	-6.553541904635	-4.396257400182	21.087251431279

SVP/B3LYP-Energie: -50857.17623831

$N_2O(N_{ad.,d})$

Atom	x	y	z
O	-12.412311175179	-5.707167684668	8.657025808068
O	-6.236142173660	-5.639212538661	10.106186394616
O	-6.193597602263	-5.445708890666	14.942295089033
O	-6.214580975750	-11.001037022634	15.112682538613
O	-6.216047617569	11.011153726139	15.123667663972
O	-12.450644267516	0.029749215182	8.735290317474
O	-6.195859137000	0.025091957982	10.960219238293
O	-12.397741832725	5.738666534014	8.617588078774
O	-6.249696265022	5.730413470913	10.063964256725
O	-6.195863137252	5.417155886245	14.932536932883
O	-0.023065669285	-5.718604153387	8.633167549528
O	-0.012743253883	0.040315947297	8.775104939290
O	-0.020606072433	5.758345232712	8.623740345836
TI	-6.169103205231	-8.545735263147	13.112224251773
TI	-12.470521418624	-5.683257044623	12.154032885798
TI	-6.239050332416	-3.225790226636	12.425872667476
TI	-12.379161412820	-0.011205870324	12.137035046378
TI	-6.254609454551	3.217675646472	12.349353892569
TI	-6.213961667645	-0.071670629083	5.963122680599
TI	-12.500797087995	5.661887032097	12.117137738014
TI	-6.165646445045	8.499896595634	13.186291409741
TI	0.111069386697	-5.657961112154	12.110985208804
TI	-0.128392428411	0.000684025157	12.251113125309
TI	0.117364117455	5.648869753331	12.102369900475
O	-14.805190160987	2.841139252021	12.693441697903
O	-14.796482571599	8.359000686405	12.625026240328
O	-8.735719098609	-2.587199898957	6.440255942246
O	-3.727961059329	-2.581938275573	6.430783381047
O	-10.119715569345	-2.812939447773	12.743428713203
O	-2.283509698799	-2.840402675435	12.710017389969
O	-8.680976367123	2.836025698683	6.406551990456
O	-3.807037814172	2.835682193371	6.409321261590
O	-10.135911754179	2.838194808027	12.737926698553
O	-2.292795910538	2.873715941145	12.687828629998
O	2.410066702320	-2.875687813112	12.643878950335
O	2.412720154579	2.892169018100	12.648072678633

Atom	x	y	z
O	-6.276858225213	0.000578349353	2.440516225830
N	0.291287297977	0.016404967241	16.835779162439
N	1.104232630302	0.008600005321	18.814444403586
O	1.920456708673	0.001050205864	20.858097741449

SVP/B3LYP-Energie: -50782.13731800

$N_2O(O_{ad.,id})$

Atom	x	y	z
O	-12.397053253169	-5.810829402819	8.699853257161
O	-6.211020451184	-5.651726861701	10.105697117006
O	-6.213230614621	-5.444155965910	14.908347293662
O	-6.212695601436	-10.995256460733	15.100475691047
O	-6.214437635864	10.996570371792	15.099953998911
O	-12.355639096933	0.009453948998	8.795143398601
O	-6.203493106802	0.003912822922	10.259003931746
O	-12.368566120298	5.800556244934	8.664478700991
O	-6.218620247100	5.647212606151	10.108457098735
O	-6.213653489028	5.446689021894	14.911539338571
O	-0.029277166158	-5.810220458042	8.681828495248
O	-0.074253445915	0.016647184090	8.790409868920
O	-0.027138773872	5.800020838004	8.676002872338
TI	-6.201664700411	-8.541487806961	13.102203565402
TI	-12.501000480864	-5.669337602834	12.138801880794
TI	-6.215051023210	-3.192971454441	12.457164213167
TI	-12.373087146516	0.001210713133	12.124321781776
TI	-6.217954218324	3.191093002781	12.462831475394
TI	-6.215702932726	-0.003955749154	6.658703739004
TI	-12.506768638083	5.663843713603	12.103708918366
TI	-6.198631731144	8.540067963199	13.103997231210
TI	0.093966946981	-5.665616904471	12.124246965364
TI	-0.071100841989	0.001517431660	12.130457230585
TI	0.094338629941	5.663359211790	12.119972138795
O	-14.780826349268	2.851179679096	12.705569469887
O	-14.788312539069	8.361578853678	12.642317482213
O	-8.596301347495	-2.819054325851	6.433178013987
O	-3.816633205436	-2.815606895635	6.424929284692
O	-10.048882659697	-2.795956903095	12.755287534625
O	-2.349726657342	-2.799486060370	12.727390633615
O	-8.596810807673	2.821316231253	6.424975753030
O	-3.807624979477	2.820280270148	6.421659316054
O	-10.060196386723	2.790452001248	12.775369827683
O	-2.350984825200	2.804818817935	12.733404744479
O	2.361936307342	-2.843418287062	12.706613957518
O	2.361997007683	2.847440272363	12.709970566256

Atom	x	y	z
O	-6.234802487966	-0.000058902435	2.299150365236
N	-7.718788935065	-0.010156475569	19.825805065976
N	-6.961889362405	-0.005821918549	17.853374790975
O	-6.115293637888	-0.001441730346	15.738212007004

SVP/B3LYP-Energie: -50782.14314276

8.3.4 H_2O_2 als Adsorbat

auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster im Singulett-Grundzustand

H-O_2H($OO_{ad.;2Ti}$)

Atom	x	y	z
O	0.056187664766	2.954113553374	17.469046113129
O	-0.071099644280	0.492359453441	16.496804017070
H	-0.886813245499	2.809097267464	19.065997125510
H	5.910404716067	0.209974532887	16.915874917273
O	-6.208118742068	-0.009638272583	9.964932566249
O	-5.984452482073	0.010405631233	14.765421705504
O	-0.002805870248	-5.644551528511	8.575745969377
O	-0.003668302637	0.003376497942	3.510553198369
O	-0.004062580668	-0.005505670168	8.507331298146
O	6.120459267602	0.006506556540	10.168175602309
O	5.956154449260	0.101938960433	15.073196641659
O	0.001529804035	5.666355729107	8.569753370397
TI	-6.393184279775	-2.814862294589	12.878020490879
TI	-6.396466610428	2.820782918094	12.860441065461
TI	-6.188412550396	0.000880908953	6.631889540972
TI	-0.033860212073	-5.480307070987	12.087502347133
TI	-0.120789253445	-2.701811197888	6.301818256509
TI	-0.036936042452	0.037235494257	13.128421374028
TI	-0.112568649815	2.732330563812	6.332882847200
TI	6.388563224070	2.981139470569	12.626389143255
TI	5.998080007675	-0.014330942537	6.630465952619
TI	-0.020668967876	5.462797205224	12.118797556384
O	-3.686570476536	-2.702875410849	6.249151713583
O	-9.945908641858	-2.681634229434	12.721389128575
O	-2.291205461397	-2.907341779675	12.661819059242
O	-3.682800482236	2.703764639350	6.258960566768
O	-9.947867840779	2.683583421407	12.711870904624
O	-2.320169962590	2.892774675054	12.533103782164
O	3.736848282470	-2.684687786987	6.295028028343
O	2.333855306155	-2.909921622496	12.741595949457

Atom	x	y	z
O	9.863918835701	-2.629811980025	12.752427077186
O	3.745542544576	2.706574770935	6.311899951247
O	2.329726980595	2.904047467554	12.573189474915
O	9.891269423748	2.716373917825	12.706373058383

SVP/B3LYP-Energie: -50388.09021679

$H_2O_2(O_{ad.})$

Atom	x	y	z	
O	0.920260339005	-0.159953344572	16.302824858403	
O	0.532513988757	-2.630520489774	17.344749079206	
H	2.833343487582	0.017561907309	16.262766654075	
H	-0.316337818084	-2.243991961559	18.952424330630	
O	-6.192504054942	0.000111964633	9.975755660074	
O	-5.992105208413	-0.001377353938	14.769374215235	
O	-0.014150516553	-5.684333934917	8.573181624554	
O	0.002768982270	0.001455039407	3.523462215931	
O	-0.023025880677	0.015226413219	8.627781886554	
O	6.180010109704	0.034963599716	9.997080104886	
O	5.723212815834	0.023182570616	14.819647386157	
O	0.013091039038	5.673890877786	8.566369212919	
TI	-6.423973464266	-2.816733665808	12.869270122897	
TI	-6.426670387683	2.818693894550	12.873253301862	
TI	-6.118248948992	0.005308445836	6.626634999745	
TI	0.088907980971	-5.512823728016	12.114039092906	
TI	-0.012987339602	-2.780617540684	6.285111554098	SVP/B3LYP-Energie: -50388.07743720
TI	-0.249806844512	0.037647000831	12.391619721021	
TI	-0.000172314014	2.742950016104	6.232205775948	
TI	6.405244492031	2.831438119406	12.832944239967	
TI	6.102241675680	-0.005152838898	6.635036434999	
TI	0.106457842950	5.540371768408	12.068958155352	
O	-3.651327109529	-2.698789158068	6.266390568716	
O	-9.953009569508	-2.682258416598	12.728752237512	
O	-2.294643916290	-2.809265249961	12.581246845823	
O	-3.657753518570	2.703224020000	6.259242702564	
O	-9.955167458763	2.682447537369	12.728796314823	
O	-2.316010494230	2.839473411756	12.576419431630	
O	3.659562888290	-2.693353580818	6.279264140079	
O	2.338253177461	-2.952773304377	12.359966951653	
O	9.876499371774	-2.629290113543	12.706635556684	
O	3.661032092764	2.704217602644	6.259949124903	
O	2.287796304760	2.938364653618	12.549959226128	
O	9.917260321063	2.693686286723	12.755358918971	

$O_2(OO_{ad.;1Ti})$-H-H

Atom	x	y	z	
H	-4.579764758102	0.122975798707	16.166920636102	
H	-6.527354521079	5.734777826788	16.727692780030	
O	-1.403282596847	0.852401299524	16.826138127957	
O	0.519793659487	-1.014815956045	16.932667598135	
O	-6.227115279631	-0.009736275736	10.035562186638	
O	-6.003172902826	0.057082896216	14.917828641163	
O	-0.009160509990	-5.637153789590	8.551118684999	
O	0.009372929382	0.000792801780	3.466830175093	
O	-0.012370279735	0.002574577086	8.411295875680	
O	6.144907671144	0.027329671621	9.953690690026	
O	5.971636887184	0.007420316711	14.771204033573	
O	0.019961941118	5.637672602111	8.537411375033	
TI	-6.331194253815	-2.993977045580	12.738579782277	
TI	-6.312691384479	2.594151708078	12.231171734934	
TI	-5.945488658188	-0.018048329806	6.287234611235	
TI	0.019154601109	-5.422177342594	12.116866343909	
TI	0.216915111525	-2.729050476841	6.331087604634	SVP/B3LYP-Energie: -50388.07682345
TI	-0.061667989987	-0.007593198212	13.704220351095	
TI	0.213749638523	2.717534854300	6.311386491505	
TI	6.395071263712	2.823915143123	12.892032442923	
TI	6.268925819798	-0.000274761750	6.641637391739	
TI	0.007411975200	5.384506645917	12.094298840364	
O	-3.775819538122	-2.686780241967	6.240717190624	
O	-9.893144770494	-2.663217808542	12.706246297256	
O	-2.391679124589	-2.889229379250	12.707890973530	
O	-3.786268166021	2.695531862093	6.256589371471	
O	-9.887609772152	2.715223889605	12.644742642988	
O	-2.487725933102	3.013043674896	12.540746468295	
O	3.708308023788	-2.698324679093	6.239935501081	
O	2.308563359461	-2.979017984882	12.646743308515	
O	9.906690305539	-2.646212063448	12.646633414621	
O	3.708430740369	2.702351796590	6.226456319958	
O	2.224155565556	2.886925683893	12.794133785097	
O	9.933934883726	2.704595979993	12.705013181636	

$O_2H(OO_{ad.;1Ti})$-H

Atom	x	y	z	
H	-2.899097316713	-0.102292284803	17.610017297723	
H	-6.641841987367	5.759608708014	16.701221937713	
O	-1.374799166764	0.907310822983	17.200812768936	
O	0.635350793639	-0.870847515257	16.857788618807	
O	-6.230609256436	-0.035710952684	10.000610307786	
O	-5.988632974448	0.020249375557	14.770817143304	
O	-0.011529925856	-5.639348133563	8.575162228422	
O	0.012707688600	-0.002023019196	3.484841326081	
O	-0.003153373859	-0.002716442166	8.443712673767	
O	6.141114132754	0.029629836525	9.961937594334	
O	5.985652561445	0.001978224188	14.777964082398	
O	0.021313788406	5.636952768630	8.558502153014	
TI	-6.387785228278	-2.895198821772	12.809286899142	
TI	-6.334559992842	2.470064316361	12.454438083336	
TI	-5.969654179789	-0.014589090055	6.369326400866	
TI	-0.013996210336	-5.466848862953	12.081573272012	
TI	0.165352932625	-2.704309034766	6.301712414719	SVP/B3LYP-Energie: -50388.07841379
TI	-0.012446162284	-0.040078627450	13.547491124433	
TI	0.158071557344	2.713518464946	6.309134859618	
TI	6.410292688244	2.820117155524	12.886682114708	
TI	6.226361988010	0.002235018380	6.637969052865	
TI	-0.013468264582	5.404178825098	12.079741583637	
O	-3.745956642424	-2.690001650940	6.231788193589	
O	-9.937011682653	-2.683487424362	12.739488411498	
O	-2.318008234497	-2.879917066905	12.750027730292	
O	-3.751160207272	2.690038055058	6.248241898321	
O	-9.923923662870	2.709842383565	12.711142448511	
O	-2.395119006827	2.941215509115	12.567679264024	
O	3.694517926157	-2.703986679747	6.241660019173	
O	2.278367696509	-2.878876456025	12.647144283945	
O	9.901569705810	-2.646728949393	12.652502691652	
O	3.694938573630	2.704154726177	6.229951010917	
O	2.219656297243	2.837048138848	12.816447339465	
O	9.937057342263	2.704844014196	12.716915523771	

$O_2(OO_{ad.;2Ti})$-H-H

Atom	x	y	z	
H	4.402985113693	0.374452156179	16.159715649784	
H	6.642903455953	5.699203308498	16.705183589641	
O	0.230125549080	3.944690897250	16.111735146895	
O	0.312835437629	1.341815289110	16.016799764334	
O	-6.249661081147	-0.050161144188	9.945844297845	
O	-5.968323132927	0.011668464525	14.741540542984	
O	0.007416067865	-5.632600289624	8.559430431846	
O	-0.001149050733	-0.050650730250	3.460002387870	
O	0.010851145984	-0.058143431074	8.533341478891	
O	6.258175282126	-0.060684722016	10.072737665340	
O	5.839113556445	0.206494998129	14.989955353562	
O	-0.012511119799	5.734015130628	8.525688866789	
TI	-6.400994686080	-2.813592884114	12.881881085791	
TI	-6.379683039769	2.828371850657	12.845258596804	
TI	-6.233331052572	0.030100053418	6.629420929160	
TI	-0.014330111972	-5.489092390095	12.050287788400	
TI	-0.228348040442	-2.620224063055	6.196792681454	SVP/B3LYP-Energie: -50400.01109410
TI	-0.073152939083	0.066920627801	12.690319994827	
TI	-0.158250182727	2.952195154494	6.569592272471	
TI	6.272741143217	2.658278432069	12.123912572486	
TI	5.951747060585	-0.039511079705	6.268981000532	
TI	-0.011422595451	5.401642423578	12.899880969203	
O	-3.701365436876	-2.704232729648	6.219048125472	
O	-9.951751959362	-2.685828615422	12.731368286172	
O	-2.270167789947	-2.914794778885	12.627229208504	
O	-3.703200674723	2.692987844323	6.287392933968	
O	-9.942461269850	2.679470637480	12.691896118062	
O	-2.357631153036	2.779232044616	12.241629976608	
O	3.771536812286	-2.669218467643	6.224508467869	
O	2.380595153005	-2.891077060148	12.700079921403	
O	9.851971080600	-2.605187403109	12.770591649128	
O	3.781676786586	2.685686884757	6.297135956790	
O	2.471470598687	2.847487569515	12.077186604768	
O	9.867799294891	2.732071938830	12.625500453377	

H-O_2($OO_{ad.;1Ti}$)-H

Atom	x	y	z	
H	-4.786274228156	0.063938345020	16.421556208282	
H	4.697991795724	0.119280485309	16.502309809489	
O	-1.038630724591	0.958943739621	16.819658411015	
O	0.952846527624	-0.838241263721	16.844726557684	
O	-6.192285547557	-0.015404160910	10.060253816020	
O	-5.971998608521	0.013475227611	14.980201230125	
O	-0.009685519858	-5.639266490800	8.563161759054	
O	-0.001117821963	0.002141753690	3.492033356910	
O	-0.004492622796	0.000171729272	8.444494278322	
O	6.144493669606	0.025452170883	10.103207262578	
O	5.920958309858	0.083482533204	15.088610530822	
O	0.013280192168	5.648976654411	8.548471235021	
TI	-6.361578859217	-2.937699696850	12.726757065381	
TI	-6.364912404172	2.955770083641	12.702611448979	
TI	-6.065146102286	-0.003398549454	6.629203436256	
TI	0.020983494171	-5.423850955082	12.112382835025	
TI	0.009711748655	-2.714051631234	6.324660113245	SVP/B3LYP-Energie: -50388.09368429
TI	-0.039823330166	0.020309537065	13.621252850291	
TI	0.002020120709	2.725243060046	6.333165420621	
TI	6.373554595901	2.976834085192	12.693024304693	
TI	6.076914808337	-0.007573371464	6.651528635195	
TI	-0.039234372642	5.410974791073	12.113731419521	
O	-3.729402805949	-2.708085220281	6.284089981996	
O	-9.888236483486	-2.678649008465	12.708041812844	
O	-2.320162799735	-2.907581088655	12.754420914477	
O	-3.727018410414	2.710518480211	6.289874355939	
O	-9.901311103176	2.675977818401	12.689454493171	
O	-2.421774965302	3.000766791309	12.575466278028	
O	3.721467068481	-2.686708694400	6.284522106189	
O	2.389860963025	-2.969422298236	12.648502692454	
O	9.855619994053	-2.613768740486	12.717739481765	
O	3.732796196145	2.707018119151	6.292891135190	
O	2.297026141841	2.901933904193	12.756008958911	
O	9.876220167659	2.704491239997	12.700816376471	

O-$H_2O(O_{ad.})$

Atom	x	y	z	
H	-2.744344107327	0.285223069532	16.833582249136	
H	-0.016656992390	-1.004734114941	17.302100107830	
O	-0.931810062316	0.313192282433	16.364574421006	
O	1.398647874799	-3.994396564202	15.192691287718	
O	-6.269967271437	0.018494412588	9.979386017698	
O	-5.863366946829	0.022773354912	14.751850774285	
O	0.057352183186	-5.672999920771	8.626336954376	
O	0.001474153420	0.038513756903	3.507695873820	
O	0.000147936151	0.019770323132	8.644287799712	
O	6.048854640656	-0.015767311505	10.004530446878	
O	5.993744956639	0.017068579010	14.800723144989	
O	0.050706125937	5.690375156643	8.548781161469	
TI	-6.423116376865	-2.796634903021	12.811540673970	
TI	-6.484045184034	2.857493750285	12.815915662288	
TI	-6.076500368029	0.017829885190	6.600746737748	
TI	-0.193962919691	-5.622066882171	12.490792424293	
TI	-0.009608437175	-2.897082258233	6.477560244411	SVP/B3LYP-Energie: -50388.07130546
TI	-0.544624153320	0.273959589884	12.397434027544	
TI	0.066443882665	2.662932671714	6.137170027407	
TI	6.412536599266	2.792453606645	12.872729949202	
TI	6.110975937619	-0.030658840978	6.628857235320	
TI	0.162632140769	5.621224306525	12.003734443663	
O	-3.667524706634	-2.703118543984	6.298656992473	
O	-9.946437754422	-2.673884749956	12.746661258084	
O	-2.412094867860	-2.801242949667	12.289290091374	
O	-3.678047101573	2.700573350588	6.279379666254	
O	-9.976160194343	2.689255142398	12.767543558009	
O	-2.474283183576	3.029903933642	12.371618674230	
O	3.678790241317	-2.689310448818	6.273773274529	
O	2.251622543316	-2.663549974545	12.949072341083	
O	9.884564365224	-2.646120536362	12.667770388584	
O	3.653963805863	2.702742474232	6.233303673457	
O	2.140429872298	2.862626015524	12.585695986607	
O	9.925806793767	2.698630144098	12.706911329265	

H-O_2H($OO_{ad.,1Ti}$)

Atom	x	y	z	
O	0.772484859454	0.859454873473	16.779466775292	
O	-1.069539183290	-1.079384020794	17.194697796947	
H	-2.622146801545	-0.205120719572	17.778648568213	
H	5.045951648073	0.220861905776	16.683489828088	
O	-6.219118545236	0.010161642838	9.983148919928	
O	-5.915851542827	-0.006205023988	14.798617570438	
O	0.011136888511	-5.645759338938	8.577706293176	
O	-0.004819863319	0.003190780939	3.505925490305	
O	0.005236614536	0.006224186025	8.473328186000	
O	6.128754957240	0.008132077760	10.148189084516	
O	5.984451674604	0.103133880182	15.089712641891	
O	-0.000265490051	5.650103376253	8.574404695105	
TI	-6.390781102405	-2.821300677104	12.852614647205	
TI	-6.395678621953	2.815550698520	12.864926465442	
TI	-6.166012857189	0.005436298492	6.633419369286	
TI	-0.083985880888	-5.451542831277	12.093732627643	
TI	-0.105411190952	-2.713723816896	6.324612901354	SVP/B3LYP-Energie: -50388.08962831
TI	-0.027664964828	0.053009150998	13.461064031026	
TI	-0.086938691206	2.697814379290	6.300647913431	
TI	6.404291529434	2.972062152959	12.644205846014	
TI	6.010348825874	-0.015220936135	6.632734641357	
TI	0.010816950763	5.461201682431	12.077324592370	
O	-3.692691948003	-2.702503210053	6.262523802496	
O	-9.940049067825	-2.676861185059	12.725920513536	
O	-2.330181729927	-2.921092169123	12.549040216131	
O	-3.693005407725	2.704216117792	6.259974452822	
O	-9.937917872458	2.678237582264	12.738247362775	
O	-2.281437828399	2.866737875640	12.720038732583	
O	3.735546388059	-2.686891225686	6.293785916888	
O	2.284468495170	-2.822112728631	12.854585427097	
O	9.847958707306	-2.619364288160	12.734264645621	
O	3.742829247619	2.711913022173	6.300983604417	
O	2.335748212425	2.906350889023	12.646152925652	
O	9.892246881655	2.713553142598	12.690273785260	

$O_2H(OO_{ad.;2Ti})$-H

Atom	x	y	z	
O	-0.146264556523	4.429121568542	16.392246211861	
O	-0.070002454870	1.773567633135	16.704841544511	
H	-1.328414236844	1.489120044931	18.046744616812	
H	5.977626941420	0.226564251399	16.908921360206	
O	-6.231746479756	-0.034782890401	9.957771798887	
O	-5.960829705064	0.022790897832	14.761627246941	
O	0.000669335462	-5.645220636356	8.557060669016	
O	0.001805132305	-0.071804145289	3.471235820087	
O	0.005988615811	-0.041185882346	8.606723840993	
O	6.152028091043	-0.003148856732	10.150340798542	
O	5.981841497124	0.103365198764	15.066946974697	
O	0.000852844384	5.714742324895	8.526636524177	
TI	-6.387058262483	-2.809697980174	12.876764007963	
TI	-6.407578774557	2.821975714937	12.830902244689	
TI	-6.173092847198	0.040909638915	6.620745838636	
TI	-0.012111457809	-5.476978887235	12.055009700229	
TI	-0.143274334466	-2.669890055246	6.114072790605	SVP/B3LYP-Energie: -50400.02481251
TI	-0.065900780361	0.119567267475	12.212679206171	
TI	-0.062204831380	3.010115279575	6.507351705765	
TI	6.391716896323	2.973786853716	12.599082002506	
TI	6.000365447135	-0.025424781793	6.620733953431	
TI	-0.003582679303	5.484694554277	13.092644986360	
O	-3.652127679481	-2.701788598660	6.230311927048	
O	-9.944370177210	-2.676880499241	12.732761366162	
O	-2.279542912383	-2.863388340276	12.608055941904	
O	-3.687946726463	2.683721612253	6.291572590858	
O	-9.946850987685	2.684014837677	12.708184426366	
O	-2.342241071948	2.759381510372	12.324413742427	
O	3.729837984267	-2.677325117728	6.284271162126	
O	2.344832396081	-2.886571472072	12.665996441784	
O	9.871968829126	-2.633163717542	12.750016418906	
O	3.722867129455	2.694880664285	6.330623261782	
O	2.350700477924	2.760994203141	12.436144656793	
O	9.891328200617	2.717373494201	12.697671802864	

Übergangszustand zwischen H-O2H($OO_{ad.;2Ti}$) O2($OO_{ad.;Ti}$)-H-H

Atom	x	y	z
O	1.657811571926	4.386338758211	15.913009410283
O	1.352630061123	1.723966726441	16.075256760710
H	4.039380315897	5.042845679447	15.763028272185
H	4.663012049545	0.470578845721	16.242229371332
O	-6.200198170153	-0.000911067299	9.971604875934
O	-5.982097715410	0.006700753302	14.788294940499
O	-0.030482096508	-5.610405712538	8.573369975921
O	-0.010752206787	-0.023664160834	3.527707914343
O	-0.057681422581	-0.049628777754	8.510486435422
O	6.263252894193	-0.032895543449	10.072968231648
O	5.977155381328	0.222730491954	14.934174737149
O	-0.041154144261	5.725786020007	8.576482968314
TI	-6.377417681546	-2.812324109676	12.902225962847
TI	-6.392334387736	2.818086517367	12.884434441334
TI	-6.243483251608	0.017218436152	6.628469560372
TI	-0.142372820009	-5.470647580921	12.091599780310
TI	-0.204783393822	-2.653661465766	6.221895325848
TI	0.330925249911	0.188576715664	12.909387987820
TI	-0.139344702774	2.868822322879	6.513102146836
TI	6.501987083200	2.794855777004	12.215936066248
TI	5.976841002227	-0.031272618540	6.382393694092
TI	0.035424089346	5.487351907603	12.486538513836
O	-3.742668330336	-2.704273677250	6.248388056321
O	-9.939070904025	-2.684143786431	12.712956681043
O	-2.215622140040	-2.849430898087	12.699281911096
O	-3.709127731394	2.701858132898	6.310218979743
O	-9.943270042001	2.688522226447	12.707979819271
O	-2.238870324699	2.911375077028	12.672292959436
O	3.765817758990	-2.673962822986	6.277196076107
O	2.384361968829	-2.812404038939	12.782186333168
O	9.874059753080	-2.605792785740	12.763004964098
O	3.755763355269	2.692262628785	6.306403851361
O	2.415663719252	2.747764830046	11.706100533089
O	9.919298319958	2.741069660593	12.589228091751

auf dem $Ti_{40}O_{80}$-Cluster im Triplett-Grundzustand

H-O_2H($OO_{ad.;2Ti}$)

Atom	x	y	z	
O	0.080441033535	3.572226148387	16.614112534429	
O	-0.079433466932	0.949374501469	16.154885710960	
H	-1.016146555435	3.815846654247	18.097544412904	
H	5.671579318803	0.236826110333	16.868719710176	
O	-6.246113087216	-0.000428537068	10.013754087899	
O	-6.004385774220	-0.007244698202	14.818128344293	
O	0.004511323626	-5.661748787792	8.603891670614	
O	-0.011741850073	0.022604568239	3.692457353764	
O	-0.037130860531	-0.003909522799	8.557056910429	
O	6.182142947785	-0.004366194800	10.127529323875	
O	5.916004961503	0.119183022775	15.042145726309	
O	-0.005623358889	5.731496653373	8.581363211914	
TI	-6.386359338564	-2.859249747270	12.829494167813	
TI	-6.356798416288	2.704047212047	12.901812895361	
TI	-6.061187524164	0.009654141026	6.613710830057	
TI	-0.017941846010	-5.516346881739	12.038033551831	
TI	-0.080534464740	-2.637228533629	6.162511868500	SVP/B3LYP-Energie: -50388.04310648
TI	-0.069907040689	-0.005705643218	12.793152150009	
TI	0.105675126015	2.793925916167	6.321532424516	
TI	6.392577337954	2.986523773940	12.594345067597	
TI	6.081909057858	-0.064620239225	6.595139609953	
TI	0.006878838942	5.422079260247	12.194436902415	
O	-3.716379319748	-2.697179847220	6.287761142312	
O	-9.948829326189	-2.664432126655	12.731310961807	
O	-2.313915562759	-2.890798326659	12.626267431850	
O	-3.805726658466	2.805075799473	6.326869681134	
O	-9.968113730911	2.740591025192	12.705910590837	
O	-2.406629705705	2.900036897593	12.304206180425	
O	3.753648383518	-2.664352067392	6.319353096036	
O	2.324446238589	-2.886763515400	12.692164434073	
O	9.862367412599	-2.630972020270	12.758742598983	
O	3.714929240189	2.713681297122	6.345961473077	
O	2.354229047738	2.886780118898	12.310155629458	
O	9.894379635292	2.716524267189	12.693606132563	

$H_2O_2(O_{ad.})$

Atom	x	y	z	
O	-0.078070539671	-2.487316238650	17.457261775477	
O	-0.716510469648	-0.074917959304	16.327395857560	
H	1.008044388169	-1.944460972576	18.845049419588	
H	-2.541233778432	0.105464584075	16.709554738643	
O	-6.224597281376	0.005620392291	9.963202240784	
O	-5.880478575486	-0.002457486333	14.711799460998	
O	0.006174626626	-5.692744308353	8.585120695909	
O	0.000577650271	0.000236820856	3.647058684417	
O	-0.009610401032	0.006173354687	8.614915308069	
O	6.166443613158	0.015298989282	9.966283472526	
O	5.945406588990	0.015894356965	14.732340069660	
O	0.003294202506	5.684065725951	8.583289355989	
TI	-6.394263914116	-2.827497680321	12.789009020912	
TI	-6.399834364078	2.834284745105	12.787862684274	
TI	-6.090607186468	0.007004737499	6.578216909619	
TI	-0.045747532093	-5.507238118801	12.065337685765	
TI	0.003573774481	-2.772893138102	6.148953792589	SVP/B3LYP-Energie: -50388.03483791
TI	-0.031956621971	0.029808961201	12.245659590590	
TI	0.018968186200	2.758667375833	6.128287529871	
TI	6.407638536329	2.845813826398	12.803811920551	
TI	6.111376811561	0.007149024961	6.596265409734	
TI	0.008412953892	5.526928220899	12.035880309445	
O	-3.701785377680	-2.727646146191	6.287212815166	
O	-9.942282442543	-2.694882987520	12.661699196389	
O	-2.344069986680	-2.911665255600	12.377957437712	
O	-3.704606896974	2.724229121323	6.284378072524	
O	-9.944445473500	2.692962428711	12.666345193546	
O	-2.325427936826	2.885575501368	12.500685956693	
O	3.699309610009	-2.727253324356	6.287373935226	
O	2.292639971453	-2.831962706288	12.499527316686	
O	9.924428176535	-2.674448384854	12.641729315053	
O	3.691055493384	2.722188204424	6.276794466131	
O	2.287579875892	2.854909948008	12.506371351865	
O	9.944740907573	2.715157454943	12.654369724623	

$O_2(OO_{ad.;1Ti})$-H-H

Atom	x	y	z	
H	-5.189296860023	0.069935794965	16.521370468801	
H	-6.763145712200	5.776039336528	16.666457200246	
O	-1.142979192702	0.626635929774	16.653518441237	
O	0.936284636291	-0.632725051912	16.749568289384	
O	-6.243151942849	-0.024293958498	10.073467016091	
O	-6.070455076150	0.045378918206	14.901811287719	
O	-0.034165610632	-5.669067912858	8.590882328422	
O	-0.001427975702	-0.001719829156	3.685133715937	
O	0.000836190651	0.004677540812	8.576267132661	
O	6.183146679590	0.037122559212	9.948384722772	
O	5.917332966255	0.014733548890	14.752939283721	
O	0.008892803274	5.671798056282	8.580776721577	
TI	-6.364904870691	-3.011339530927	12.688379564409	
TI	-6.317584142143	2.597983278393	12.179372675388	
TI	-5.939701226328	-0.017722237653	6.173016186678	
TI	0.033250071155	-5.507113268055	12.039230157610	
TI	0.223609606060	-2.692932626960	6.245194429461	SVP/B3LYP-Energie: -50388.08896737
TI	-0.014108024206	-0.004594054065	13.072808444825	
TI	0.220241849040	2.680193401788	6.218199019660	
TI	6.429171626950	2.825397350399	12.853149657828	
TI	6.267780883868	-0.001078822146	6.604216473052	
TI	-0.009585200611	5.470379744267	12.019403749995	
O	-3.789017327567	-2.685219332870	6.286561874649	
O	-9.897583160139	-2.688711062208	12.705010010860	
O	-2.352730439562	-2.868535531324	12.714332225222	
O	-3.800078341478	2.693280001595	6.301639506563	
O	-9.899048552358	2.721239127088	12.645804200542	
O	-2.466842600308	2.978300409696	12.461614500729	
O	3.708496408640	-2.700452325909	6.282826694549	
O	2.295626110450	-2.938140396801	12.502932375347	
O	9.900512332644	-2.641487190093	12.671456703330	
O	3.708445146900	2.707089456875	6.264652692526	
O	2.196569141473	2.855839984750	12.708203852730	
O	9.938936291041	2.707382857983	12.733980723914	

$O_2H(OO_{ad.;1Ti})$-H

Atom	x	y	z	
H	-3.173574633796	0.061202080383	17.111407971347	
H	-6.700853412457	5.775610756079	16.701095653525	
O	-1.473301091920	0.956086659142	17.065374230413	
O	0.433019073706	-0.974198153868	16.824621083244	
O	-6.259266629216	-0.048962242089	9.992238141848	
O	-5.929333122171	0.031266708392	14.820517937342	
O	-0.005458923521	-5.654986563517	8.578829673936	
O	0.006039900248	-0.001065674748	3.511752347696	
O	0.003931781587	-0.004459627535	8.515992334625	
O	6.125604217473	0.031521959082	9.983145137678	
O	5.978267231760	-0.004278227578	14.833617533129	
O	0.031510019850	5.657364563389	8.566363259176	
TI	-6.370719495787	-2.890419792215	12.805951833937	
TI	-6.332750954577	2.472075338492	12.436254750336	
TI	-5.973172857289	-0.015930291486	6.354643317012	
TI	-0.020646464071	-5.471113977999	12.090491301805	
TI	0.154428746494	-2.702767929008	6.322127162600	SVP/B3LYP-Energie: -50388.02081169
TI	-0.027695049606	-0.029968446183	13.484093882955	
TI	0.144569350551	2.709489179470	6.334201705011	
TI	6.394822648579	2.797574673597	12.889277961696	
TI	6.220521542179	0.003152294177	6.626957283742	
TI	-0.007001745939	5.423997248491	12.086814950909	
O	-3.728506140457	-2.693545203025	6.226078057532	
O	-9.927128693163	-2.677448872520	12.767813108965	
O	-2.358087833241	-2.874311100902	12.665165353018	
O	-3.733187289339	2.693326161382	6.248020400648	
O	-9.913222445515	2.719347237365	12.745504366947	
O	-2.427102703352	2.959141306561	12.497080011713	
O	3.694671079145	-2.700100847225	6.226536504833	
O	2.285608914213	-2.888373437206	12.662049983600	
O	9.888710589956	-2.654233465930	12.666305450810	
O	3.692999991944	2.699122937897	6.215877749175	
O	2.231479268370	2.841690569302	12.842305751775	
O	9.929608643691	2.699977842501	12.741815612319	

H-O_2($OO_{ad.;1Ti}$)-H

Atom	x	y	z	
H	-6.197180223873	0.020200052043	16.785038267133	
H	6.205381108563	0.182162933079	16.910850131330	
O	-1.136816132624	0.647553024424	16.800680728706	
O	0.974870543045	-0.564101997439	16.813002253351	
O	-6.184859271216	-0.018922468083	10.101231756618	
O	-6.022780463413	0.009771993372	14.947260916363	
O	-0.008206315497	-5.660494077084	8.607060422758	
O	0.000670004786	0.002768191406	3.705492908034	
O	-0.010574068019	-0.000999853658	8.564615068788	
O	6.139239196290	0.035194445618	10.153405270096	
O	5.990885726903	0.090699429314	15.078241320126	
O	0.019759789908	5.669606635076	8.591897599126	
TI	-6.390518036432	-2.938913991999	12.657319697260	
TI	-6.377621749583	2.952382129320	12.641064957053	
TI	-6.048566322392	0.005955548389	6.551949144560	
TI	0.047702831845	-5.487057778154	12.050679999504	
TI	-0.003607420226	-2.672501362255	6.240274834610	SVP/B3LYP-Energie: -50388.10244950
TI	-0.081184202202	0.025435885712	13.193709089236	
TI	0.026021524829	2.690866085338	6.241518379684	
TI	6.398409025074	2.975771277562	12.617004650302	
TI	6.069144502421	-0.020249430183	6.589374393814	
TI	-0.029605974867	5.479046666481	12.050338288814	
O	-3.742932437329	-2.701346060594	6.322764424676	
O	-9.904226927745	-2.695813172563	12.734089232097	
O	-2.284736960911	-2.859841234675	12.729642029923	
O	-3.747689178026	2.699648866310	6.330930070437	
O	-9.911591573629	2.689200639939	12.712859296932	
O	-2.389149384747	2.956556428652	12.532274669724	
O	3.742362777305	-2.674157622891	6.329656173485	
O	2.366311439937	-2.926274874669	12.609254913263	
O	9.869719093738	-2.630284352340	12.752291230880	
O	3.743462946211	2.699514421186	6.335504105584	
O	2.260487121379	2.857713476162	12.742759288394	
O	9.891138650635	2.720986777946	12.723820429489	

O-$H_2O(O_{ad.})$

Atom	x	y	z	
H	-2.534048747192	0.404037597364	16.963016157449	
H	0.330038095070	-0.534670211331	17.419845647880	
O	-0.778221380555	0.456655585613	16.325525746938	
O	1.435193288536	-3.942041174421	15.021435939785	
O	-6.282412632176	0.009961585095	9.945430459532	
O	-5.894981257289	0.018802067179	14.716112793874	
O	0.045052662617	-5.679812578217	8.597322536772	
O	0.004806835811	0.016586150442	3.697452315779	
O	-0.010888641662	0.009757532252	8.637562025033	
O	6.108877230247	-0.024038149618	9.994067694802	
O	5.973746853614	0.008937121056	14.770136131837	
O	0.038095520406	5.715691019845	8.564223052297	
TI	-6.405354746921	-2.771597593407	12.783988277106	
TI	-6.465347964557	2.861629488093	12.767827750823	
TI	-6.061014340644	0.026506312500	6.548395241108	
TI	-0.207417205296	-5.608867197027	12.363274383270	
TI	-0.022555259784	-2.872844377165	6.298186975067	SVP/B3LYP-Energie: -50388.02335599
TI	-0.518106009617	0.251814557496	12.270920642397	
TI	0.021211229836	2.685954570383	6.037235097994	
TI	6.378215043509	2.807829324332	12.808093297852	
TI	6.047701457223	0.012880847809	6.591361628555	
TI	0.140148784843	5.606439908227	11.990816986133	
O	-3.702955020772	-2.736466633876	6.299214253531	
O	-9.949359631776	-2.691379410869	12.689451278489	
O	-2.436779796354	-2.804085874881	12.263027416473	
O	-3.700078056616	2.715447548957	6.291075763473	
O	-9.973105258618	2.696236500031	12.700559211088	
O	-2.481725313377	2.997109609032	12.317427528027	
O	3.730317073822	-2.740920671013	6.298823364557	
O	2.292106085103	-2.682339949642	12.739114642688	
O	9.915530215867	-2.692376205382	12.655491284996	
O	3.700322006171	2.708930995670	6.274195576193	
O	2.179875888752	2.879004873837	12.536743887504	
O	9.928996209368	2.699492670846	12.668686670971	

H-O_2H($OO_{ad.,1Ti}$)

Atom	x	y	z	
O	0.373488001968	1.013653592505	16.487576528432	
O	-0.369231848717	-1.577737436291	16.782451401457	
H	-2.004726234571	-1.578121510286	17.842543935445	
H	4.703928381217	0.265715512276	16.467313222236	
O	-6.263236029973	-0.031574890685	9.973180646946	
O	-5.928415111341	-0.013836478227	14.776521526602	
O	0.006843294807	-5.701475554532	8.562779291579	
O	-0.009588148926	0.013179660210	3.732796917506	
O	-0.008578128261	-0.023325607210	8.523013738267	
O	6.178924272780	-0.006797578578	10.114494510679	
O	5.910367258233	0.110920771562	15.066653181436	
O	0.002700423540	5.704698492440	8.577105157438	
TI	-6.359101559217	-2.750950292208	12.839469276986	
TI	-6.384405273812	2.861379206411	12.812625511831	
TI	-6.109384665611	0.030533893559	6.592900510128	
TI	-0.017829275528	-5.454440294555	12.002884697704	
TI	-0.074663031251	-2.667680207771	6.152037687750	SVP/B3LYP-Energie: -50388.02141216
TI	-0.132112947599	0.072947796118	13.151888142091	
TI	-0.069223024116	2.675037666495	6.307435738068	
TI	6.406360107063	2.977904100072	12.591945482348	
TI	5.999592325181	-0.006099794154	6.597542627042	
TI	0.012975229261	5.498073334618	12.000413917432	
O	-3.777746490730	-2.770973516010	6.271521005140	
O	-9.972685039807	-2.722307948413	12.727345360621	
O	-2.403965875506	-2.987606855772	12.406726221861	
O	-3.719790949710	2.706241362343	6.304905253818	
O	-9.943861920880	2.668694860356	12.714524815455	
O	-2.339619690684	2.838355281453	12.451725338165	
O	3.773147009249	-2.750316519082	6.306548589731	
O	2.325315225329	-2.823557348113	12.672935432581	
O	9.860775917854	-2.641183358415	12.744120101867	
O	3.735037826385	2.714371691318	6.345407028635	
O	2.317519706677	2.920907042045	12.503366841001	
O	9.896534238078	2.700483543728	12.686105042052	

$O_2H(OO_{ad.;2Ti})$-H

Atom	x	y	z	
O	-0.414995108177	3.737230819268	17.056395307536	
O	-0.601904069840	1.286034229227	16.661336535896	
H	-1.826773898870	0.554919393933	17.884574328044	
H	5.225998774102	0.232695070637	16.737786770920	
O	-6.217004794864	-0.019315291427	9.945314091943	
O	-5.860344096556	0.024695459743	14.752355830305	
O	-0.009486247516	-5.665529665222	8.577515351029	
O	0.006547730610	0.001387358540	3.690543245363	
O	0.010174211333	-0.012981675508	8.594158873643	
O	6.171173210554	0.011367088497	10.129923818995	
O	5.922745631360	0.118425290261	15.035787784666	
O	0.025533418067	5.708117263828	8.560653280103	
TI	-6.386078966394	-2.802065297099	12.859004620226	
TI	-6.397447347341	2.828393299984	12.821301259330	
TI	-6.182097793716	-0.000584421820	6.586809194276	
TI	-0.050729201462	-5.498433082800	12.035415805750	
TI	-0.115891107941	-2.773284898668	6.053945401510	SVP/B3LYP-Energie: -50388.06649754
TI	-0.006372307414	0.063333393528	12.053647077891	
TI	-0.097010385010	2.812516365215	6.080418734633	
TI	6.422377348970	2.974773483065	12.570161019907	
TI	6.005233529418	-0.020785146563	6.566069966104	
TI	-0.019651421287	5.508468746740	12.067137269683	
O	-3.662975294209	-2.693212750220	6.244187541101	
O	-9.932980632483	-2.666662474462	12.743163649487	
O	-2.273181714427	-2.845981590698	12.542158290770	
O	-3.646664865945	2.692286770519	6.268930037507	
O	-9.937208608943	2.676390371500	12.721408889389	
O	-2.331132427979	2.876466467895	12.272726646079	
O	3.713626870166	-2.680464448900	6.300999038977	
O	2.319729418915	-2.813723512511	12.622486273401	
O	9.849268805867	-2.622400486565	12.750489203729	
O	3.711195758467	2.699380498607	6.322866044608	
O	2.323935899992	2.823670176880	12.448223460095	
O	9.901691568851	2.724160257187	12.694379978354	

Literaturverzeichnis

[1] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, Surf. Sc. Reports **48**, 53 (2003).

[2] M. A. Nadeem, K. A. Connelly und H. Idriss, The photoreaction of TiO2 and Au/TiO2 single crystal and powder with organic adsorbates, Int. J. Nanothech. **9**, 121 (2012).

[3] Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori und H. Yamashita, Design of New Functional Titanium Oxide-Based Photocatalysts for Degradation of Organics Diluted in Water and Air, Curr. Org. Chem. **14**, 616 (2010).

[4] C. Sun, L.-M. Liu, A. Selloni, G. Q. M. Lu und S. C. Smith, Titania-water interactions: a review of theoretical studies, J. Mater. Chem. **20**, 10319 (2010).

[5] T. Fröschl, U. Hörmann, P. Kubiak, G. Kucẽrov, M. Pfanzelt, C. K. Weiss, R. J. Behm, N. Hüsing, U. Kaiser, K. Landfester und M. Wohlfahrt-Mehrens, High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis, Chem. Soc. Rev. **41**, 5313 (2012).

[6] A. G. Thomas und K. L. Syres, Adsorption of organic molecules on rutile TiO_2 and anatas TiO_2 single crystal surfaces, Chem. Soc. Rev. **41**, 4207 (2012).

[7] S. M. Gupta und M. Tripathi, A review of TiO_2 nanoparticles, Chinese Sc. Bull. **56**, 1639 (2011).

[8] H. Lüschen, *Die Namen der Steine. Das Mineralreich im Spiegel der Sprache* (Ott Verlag, Thun und München, 1968).

[9] T. Klüner, *Surface Photochemistry from First Principles* (Lecture Notes: Workshop on Theoretical Chemistry in Mariapfarr, Heterogeneous Catalysis, 2008).

[10] M. Marsman, A. Grüneis, J. Paier und G. Kresse, Second-order Moller-Plesset perturbation theory applied to extended systems. I. Within the projector-augmented-wave formalism using a plane wave basis set., J. Chem. Phys. **130**, 184103 (2009).

[11] G. Sun, J. Kürti, M. Rajczy, P. Kertesz, J. Hafner und G. Kresse, Perfomance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications, J. Mol. Struct. **624**, 37 (2003).

[12] A. Grüneis, M. Marsman und G. Kresse, Second-order Moller-Plesset perturbation theory applied to extended systems. II. Structural and energetic properties., J. Chem. Phys. **133**, 074107 (2010).

[13] M. Pöhlchen und V. Staemmler, Ab initio calculations for the adsorption of small molecules on metal oxide surfaces. I. Cluster calculations for carbon monoxide CO on nickel oxide NiO(100), J. Chem. Phys. **97**, 2583 (1992).

[14] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi und M. Causa, Theoretical-analysis of the structures of titanium-dioxide crystals, Phys. Rev. B **47**, 11717 (1993).

[15] P. Reinhardt und B. A. Hess, Electronic and geometrical structure of rutile surfaces, Phys. Rev. B **50**, 12015 (1994).

[16] P. Reinhardt, M. Causa, C. M. Marian und B. A. Hess, Adsorption of CO on TiO2 (110) studied by means of a cluster model surrounded by multipoles obtained from slab calculations, Phys. Rev. B **54**, 14 812 (1996).

[17] A. Hagefeldt, H. Siegbahn, S.-E. Lindquist und S. Lunell, Semiempirical Calculations of Ti02 (Rutile) Clusters, Int. J. Quantum Chem. **44**, 477 (1992).

[18] T. Bredow und K. Jug, Cluster simulation of bulk properties for stoichiometric and nonstoichiometric rutile, Chem. Phys. Lett. **223**, 89 (1994).

[19] C. Sousa und F. Illas, Ionic-covalent transition in titanium oxides, Phys. Rev. B **50**, 13 974 (1994).

[20] P. I. Sorantin und K. Schwarz, Chemical bonding in rutile-type compounds, Inorg. Chem. **31**, 567 (1992).

[21] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt und R. D. Kingsmith, 1st-pronciples calculations of the energetics of stoichiometric TiO2 surfaces, Phys. Rev. B **49**, 16721 (1994).

[22] N. Harrison, X. Wang, J. Muscat und M. Scheffler, The influence of soft vibrational modes on our understanding of oxide surface structure, Faraday Discuss. **114**, 305 (1999).

[23] S. Bates, G. Kresse und M. Gillan, A systematic study of the surface energetics and structure of TiO2(110) by first-principles calculations, Surf. Sc. **385**, 386 (1997).

[24] P. Lindan, N. Harrison, J. Holender und M. Gillan, First-principles molecular dynamics simulation of water dissociation on TiO2(110), Chem. Phys. Lett. **261**, 246 (1996).

[25] B. Silvi, N. Fourati, R. Nada und C. R. A. Catlow, Pseudopotential periodic Hartree-Fock Study of rutile TiO2, J. Phys. Chem. Solids **52**, 1005 (1991).

[26] K. Glassford und J. Chelikowsky, Structural and electronic-properties of titanium-dioxide, Phys. Rev. B **46**, 1284 (1992).

[27] F. Rittner, R. Fink, B. Boddenberg und V. Staemmler, Adsorption of nitrogen on rutile (110): Ab initio cluster calculations, Phys. Rev. B **57**, 4160 (1998).

[28] S. C. Ammal und A. Heyden, Modeling the noble metal/TiO_2 (110) interface with hybrid DFT functionals: A periodic electrostatic embedded cluster model study, J. Chem. Phys. **133**, 164703 (2010).

[29] T. Bredow, E. Apra, M. Catti und G. Pacchioni, Cluster and periodic ab-initio calculations on K/TiO2(110), Surf. Sc. **418**, 150 (1998).

[30] T. Bredow, Effect of embedding and cluster size on the ab initio study of potassium adsorption at rutile(110), Int. J. Quantum Chem. **75**, 127 (1999).

[31] P. A. M. Dirac, Quantum mechanics of many-electron systems, Proc. Royal Soc. (London) A **123**, 714 (1929).

[32] J. C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).

[33] J. P. Perdew und Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).

[34] J. P. Perdew, K. Burke und Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).

[35] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).

[36] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).

[37] A. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).

[38] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr, J. Chem. Phys. **97**, 2571 (1992).

[39] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr, J. Chem. Phys. **100**, 5829 (1994).

[40] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency, Chem. Phys. Lett. **294**, 143 (1998).

[41] F. Weigend, F. Furche und R. Ahlrichs, Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H–Kr, J. Chem. Phys. **119**, 12753 (2003).

[42] T. L. Thompson und J. T. Yates, Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO2-New Photochemical Processes, Chem. Rev. **106**, 4428 (2006).

[43] R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov und F. Besenbacher, Oxygen Vacancies as Active Sites for Water Dissociation on Rutile TiO_2(110), Phys. Rev. Lett. **87**, 266104 (2001).

[44] F. Boccuzzi, E. Guglielminotti und A. Chiorino, IR study of gas-sensor materials: NO interaction on ZnO and TiO2, pure or modified by metals, Sensors and Actuators B: Chem. **7**, 645 (1992).

[45] G. Lu, A. Linsebigler und J. T. Yates Jr., Ti3+ Defect Sites on TiO2(110): Production and Chemical Detection of Active Sites, J. Phys. Chem. **98**, 11733 (1994).

[46] D. C. Sorescu, C. N. Rusu und J. T. Yates, Adsorption of NO on the TiO_2(110) Surface: An Experimental and Theoretical Study, J. Phys. Chem. B **104**, 4408 (2000).

[47] M. Xu, Y. Gao, Y. Wang und C. Wöll, Monitoring electronic structure changes of TiO2(110) via sign reversal of adsorbate vibrational bands, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 3649 (2010).

[48] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, G. Liu, J. Hrbek, J. Dvorak und A. Maiti, Chemistry of NO_2 on Oxide Surfaces: Formation of NO_3 on TiO_2 and $NO_2 <-> O$ Vacancy Interactions, J. Am. Chem. Soc. **123**, 9597 (2001).

[49] C. N. Rusu und J. T. Yates, Photochemistry of NO Chemisorbed on TiO_2(110) and TiO_2 Powders, J. Phys. Chem. B **104**, 1729 (2000).

[50] C. N. Rusu und J. T. Yates, N_2O Adsorption and Photochemistry on High Area TiO_2 Powder, J. Phys. Chem. B **105**, 2596 (2001).

[51] M. Fox und M. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, Chem. Rev. **93**, 341 (1993).

[52] C. M. Lousada, A. J. Johansson, T. Brinck und M. Jonsson, Mechanism of H2O2 Decomposition on Transition Metal Oxide Surfaces, J. Phys. Chem. A **116**, 9533 (2012).

[53] Z.-W. Qu und G.-J. Kroes, Theoretical study of adsorption of $O(^3P)$ and H_2O on the rutile $TiO_2(110)$ surface, J. Phys. Chem. B **110**, 23306 (2006).

[54] J. H. Wang und M. C. Lin, Low-pressure organometallic chemical vapor deposition of indium nitride on titanium dioxide nanoparticles, Comput. Phys. Communications **5**, 1615 (2004).

[55] C. J. Zhang und P. J. D. Lindan, A density functional theory study of the coadsorption of water and oxygen on TiO2(110), J. Phys. Chem. **121**, 3811 (2004).

[56] A. Tilocca, C. Di Valentin und A. Selloni, O(2) interaction and reactivity on a model hydroxylated rutile(110) surface, J. Phys. Chem. B **109**, 20963 (2005).

[57] W.-F. Huang, P. Raghunath und M. C. Lin, Computational study on the reactions of H2O2 on TiO2 anatase (101) and rutile (110) surfaces, J. Comp. Chem. **32**, 1065 (2011).

[58] G. Henkelman und H. Jónsson, A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivattives, J. Chem. Phys. **15**, 7010 (1999).

[59] A. Heyden, A. T. Bell und F. J. Keil, Efficient methods for finding transition states in chemical reactions: Comparison of improved dimer method and partioned rational function optimization method, J. Chem. Phys. **123**, 224101 (2005).

[60] R. A. Olsen, G. J. Kroes, G. Henkelman, A. Arnaldsson und H. Jónsson, Comparison of methods for finding saddle points without knowledge of the final states, J. Chem. Phys. **121**, 9776 (2004).

[61] A development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, Turbomole GmbH, since 2007; available from http://www.turbomole.com, *TURBOMOLE V6.3*, 2011.

[62] L. Maschio, D. Usvyat, F. R. Manby, S. Casassa, C. Pisani und M. Schütz, Fast local-MP2 method with density-fitting for crystals. I. Theory and algorithms, Phys. Rev. B **76**, 075101 (2007).

[63] T. Bredow, G. Geudtner und K. Jug, Development of the cyclic cluster approach for ionic systems, J. Comp. Chem. **22**, 89 (2001).

[64] D. Stodt, Protokoll zum Spezialisierungspraktikum, Ruhr-Universität Bochum (2008).

[65] H. M. Evjen, On the Stability of Certain Heteropolar Crystals, Phys. Rev. **39**, 675 (1932).

[66] A. M. Burow, M. Sierka, J. Döbler und J. Sauer, Point defects in CaF_2 and CeO_2 investigated by the periodic electrostatic embedded cluster method, J. Chem. Phys. **130**, 174710 (2009).

[67] K. N. Kudin und G. E. Scuseria, A fast multipole method for periodic systems with arbitrary unit cell geometries, Chem. Phys. Lett. **283**, 61 (1998).

[68] R. W. G. Wyckhoff, *Crystal Structures*, Band 1 (John Wiley, New York, 2 Ausgabe, 1965).

[69] D. Stodt, Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum (2009).

[70] P. M. Kowalski, B. Meyer und D. Marx, Composition, structure, and stability of the rutile TiO_2(110) surface: Oxygen depletion, hydroxylation, hydrogen migration, and water adsorption, Phys. Rev. B **79**, 115410 (2009).

[71] H. B. Jansen und P. Ros, Non-empirical molecular orbital calculations on the protonation of carbon monoxide, Chem. Phys. Lett. **3**, 140 (1969).

[72] B. Liu und A. Mclean, Accurate calculation of attractive interaction of two ground-state helium-atoms, J. Chem. Phys. **59**, 4557 (1973).

[73] S. F. Boys und F. Bernardi, The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, Mol. Phys. **19**, 553 (1970).

[74] S. S. Xantheas, On the importance of the fragment relaxation energy terms in the estimation of the basis set superposition error correction to the intermolecular interaction energy, J. Chem. Phys. **104**, 8821 (1996).

[75] M. Pykavy, V. Staemmler, O. Seiferth und H.-J. Freund, Adsorption of CO on Cr2O3(0001), Surf. Sc. **479**, 11 (2001).

[76] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler und R. Ahlrichs, Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials, Theor. Chem. Acc. **97**, 119 (1997).

[77] M. Häser und R. Ahlrichs, Improvements on the Direct SCF Method, J. Comp. Chem. **10**, 104 (1989).

[78] M. Arnim, v. und R. Ahlrichs, Parallelization of Density Functional and RI-Coulomb Approximation in TURBOMOLE, J. Comp. Chem. **19**, 1746 (1998).

[79] P. Fuentealba, L. v. Szentpaly, H. Preuss und H. Stoll, Pseudopotential calculations for alkanine-earth atoms, J. Phys. B. **18**, 1287 (1985).

[80] S. Grimme, Improved second-order Møller-Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies, J. Chem. Phys. **118**, 9095 (2003).

[81] C. Hättig, A. Hellweg und A. Köhn, Distributed memory parallel implementation of energies and gradients for second-order Møller-Plesset perturbation theory with the resolution-of-the-identity approximation, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1159 (2006).

[82] C. Hättig, Optimization of auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations: Core-valence and quintuple-[small zeta] basis sets for H to Ar and QZVPP basis sets for Li to Kr, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 59 (2005).

[83] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich und H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for 94 elements H-Pu, J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).

[84] D. Stodt und C. Hättig, Embedded cluster density functional and second-order Møller-Plesset perturbation theory study on the adsorption of N_2 on the rutile (110) surface, J. Chem. Phys. **137**, 114705 (2012).

[85] R. Restori, D. Schwarzenbach und J. R. Schneider, Charge Density in Rutile, TiO_2, Acta Cryst. B **43**, 251 (1987).

[86] K. P. Huber und G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979).

[87] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch und J. Noga, Basis-set convergence of correlated calculations on water, The Journal of Chemical Physics **106**, 9639 (1997).

[88] M. Kunat, F. Träger, D. Silber, H. Qiu, Y. Wang, A. C. van Veen, C. Wöll, P. M. Kowalski, B. Meyer, C. Hättig und D. Marx, Formation of weakly bound, ordered adlayers of CO on rutile TiO2(110): A combined experimental and theoretical study, J. Chem. Phys. **130**, 144703 (2009).

[89] D. N. Furlong, F. Rouquerol, J. Rouquerol und K. S. W. Sing, Differential Energies of Adsorption of Argon and Nitrogen on Rutile and Silica, J. Chem. Soc. Faraday Trans.I **76**, 774 (1980).

[90] Z. Dohnálek, J. Kim, O. Bondrachuk, J. M. White und B. D. Kay, Physisorption of N_2, O_2, and CO on Fully Oxidized TiO_2(110), J. Chem. Phys. B **110**, 6229 (2006).

[91] A. Hellweg, S. A. Grün und C. Hättig, Benchmarking the performance of spin-component scaled CC2 in ground and electronically excited states, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 1 (2008).

[92] J. Möllmann, S. Ehrlich, R. Tonner und S. Grimme, A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO_2 modifications, J. Phys: Condens. Matter (2012), in press.

[93] D. Stodt, H. Noei, C. Hättig und Y. Wang, A combined experimental and computational study on the adsorption and reactions of NO on rutile TiO_2, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 466 (2012).

[94] C. Di Valentin, G. Pacchioni und A. Selloni, Electronic Structure of Defect States in Hydroxylated and Reduced Rutile TiO_2(110) Surfaces, Phys. Rev. Lett. **97**, 166803 (2006).

[95] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Band 101. (Walter de Gruyter, Berlin New York, 1995).

[96] Y. Zhao, Z. Wang, X. Cui, T. Huang, B. Wang, Y. Luo, J. Yang und J. Hou, What Are the Adsorption Sites for CO on the Reduced TiO_2(110)-1 x 1 Surface?, J. Am. Chem. Soc. **131**, 7958 (2009).

[97] M. Xu, H. Noei, K. Fink, M. Muhler, Y. Wang und C. Wöll, The Surface Science Approach for Understanding Reactions on Oxide Powders: The Importance of IR Spectroscopy, Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 4731 (2012).

[98] H. Noei und Y. Wang, unpublished.

[99] L. E. Walle, A. Borg, P. Uvdal und A. Sandell, Experimental evidence for mixed dissociative and molecular adsorption of water on a rutile TiO_2(110) surface without oxygen vacancies, Phys. Rev. B **80**, 235436 (2009).

[100] C. D. Lane, N. G. Petrik, T. M. Orlando und G. A. Kimmel, Electron-stimulated oxidation of thin water films adsorbed on TiO_2(110), J. Phys. Chem. C **111**, 16319 (2007).

[101] E. Stefanovich und T. Truong, Ab initio study of water adsorption on TiO_2(110): molecular adsorption versus dissociative chemisorption, Chem. Phys. Lett. **299**, 623 (1999).

[102] J. Roques, H. Perron, J. Vandenborre, C. Domain, R. Drot, E. Simoni, J.-J. Ehrhardt und H. Catalette, Combined investigation of water sorption on TiO_2 rutile (110) single crystal face: XPS vs. periodic DFT, Surf. Sc. **601**, 518 (2007).

[103] L.-M. Liu, P. Crawford und P. Hu, The interaction between adsorbed OH and O^{-2} on TiO_2 surfaces, Surf. Sc. **84**, 155 (2009).

[104] T. Hirakawa, K. Yawata und Y. Nosaka, Photocatalytic reactivity for $O_2^{\cdot -}$ and $OH^{\cdot}$) radical formation in anatase and rutile TiO_2 suspension as the effect of H_2O_2 addition, Appl. Cat. A-Gen. **325**, 105 (2007).

[105] T. Hirakawa und Y. Nosaka, Properties of $O_2^{\cdot -}$and $OH^{\cdot}$ formed in TiO_2 aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H_2O_2 and some ions, Langmuir **18**, 3247 (2002).

[106] X. Li, C. Chen und J. Zhao, Mechanism of photodecomposition of H_2O_2 on TiO_2 surfaces under visible light irradiation, Langmuir **17**, 4118 (2001).

[107] S. Bates, G. Kresse und M. Gillian, The adsorption and dissociation of ROH molecules on TiO_2(110), Surf. Sc. **409**, 336 (1998).

[108] R. Carr und M. Parrinello, Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).

[109] Y. Du, N. A. Deskins, Z. Zhang, Z. Dohnalek, M. Dupuis und I. Lyubinetsky, Imaging Consecutive Steps of O^{-2} Reaction with Hydroxylated TiO_2(110): Identification of HO2 and Terminal OH Intermediates, J. Phys. Chem. C **113**, 666 (2009).

[110] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukosky und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes - The Art of Scienific Computing* (Cambridge University Press Cambridge Lonon New York New Rochelle Melbourne Sydney, 1986).

[111] M. Page und J. J. W. McIver, On evaluating the reaction path Hamiltonian, J. Chem. Phys. **88**, 922 (1988).

[112] J. Zheng, Y. Zhao und D. G. Truhlar, Representative benchmark suites for barrier heights of diverse reaction types and assessment of electronic structure methods for thermochemical kinetics, J. Chem. Theory Comput. **3**, 569 (2007).

[113] W. Quapp, A growing string method for the reaction pathway defined by a Newton trajectory, J. Chem. Phys. **122**, 174106 (2005).

[114] B. Peters, A. Heyden, A. T. Bell und A. Chakraborty, A growing string method for determing transition states: Comparison to the nudged eleastic band and string methods, J. Chem. Phys. **120** (2004).

[115] F. Legay und N. Legay-Sommaire, Infrared spectroscopy, infrared photoconversion, and ultraviolet photodissociation of NO dimers in neon and nitrogen matrices, J. Chem. Phys. **102**, 7798 (1995).

[116] L. Andrews und M. Zhou, Infrared spectra of $(NO)_2^-$ and $(NO)_2^+$ isomers trapped in solid neon, J. Chem. Phys. **111**, 6036 (1999).

[117] L. Krim und N. Lacome, The NO Dimer, ^{14}N and ^{15}N Isotopomers Isolated in Argon Matrix: A Near-, Mid-, and Far-Infrared Study, J. Phys. Chem. A **102**, 2289 (1998).