

Quantenchemische Untersuchung von Katalysator-Trägermaterialien

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Joachim Sebastian Laun

aus
Offenbach am Main

Bonn 2023

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Professor Dr. Thomas Bredow

2. Gutachterin: Professorin Dr. Barbara Kirchner

Tag der Promotion: 14.07.2023

Erscheinungsjahr: 2023

Meinen Eltern, Manfred und Mechtild.

*Drum schieß mit deinem Püstericht
Auf keine alten Leute nicht!*

- Wilhelm Busch -

| KURZZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung und Anwendung quantenchemischer Methoden zur Untersuchung von Katalysator-Trägermaterialien für die saure Sauerstoff-Entwicklungs-Reaktion (OER). Im Rahmen einer nachhaltigen und großtechnischen Wasserstofferzeugung stellt diese Reaktion den ökonomischen Flaschenhals in modernen Elektrolyseuraufbauten dar. Dies begründet sich durch hohe Beladungen der Elektroden mit kostenintensiven Edelmetallen wie Platin oder Iridium. Der Ansatzpunkt der hier dargestellten quantenchemischen Untersuchung modifizierter Elektrodenmaterialien liegt in der gezielten Unterscheidung von Volumen- und Oberflächenprozessen. Dies ermöglicht die Einsparung teurer Edelmetalle, indem kostengünstige Ausgangsstoffe wie Rutil-TiO₂ durch partielle Substitution mit Übergangsmetallen als Trägermaterialien mit einer katalytisch aktiven Schicht aus Edelmetalloxiden kombiniert werden.

Zur umfangreichen Klassifizierung möglicher Substitutionselemente wurden verschiedene Ansätze im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) angewandt. Die Modellierung mittels DFT erfordert für alle betrachteten Elemente konsistente Basissätze, deren Entwicklung einen zentralen Bestandteil dieser Arbeit darstellt. Dazu wurden atomzentrierte, kontrahierte Gaußsche Basissätze konstruiert, welche die Elemente des Periodensystems von Wasserstoff bis Polonium in unterschiedlichen Qualitätsstufen abdecken. Die Basissätze wurden aus ihren etablierten molekularen Analoga abgeleitet und wurden spezifisch für den Einsatz in Festkörperrechnungen optimiert. Zudem wurde in der überarbeiteten rev2-Version ein systematisches Verfahren entwickelt, um den bei finiten Basissätzen vielleicht einflussreichsten Fehler – den Basissatz-Superpositionsfehler – zu begrenzen. Im Rahmen der Evaluation konnten auf Hybrid-DFT-Niveau die Strukturparameter ionischer Isolatoren, Halbleiter und kovalenter Verbindungen relativ zu experimentellen Referenzen akkurat berechnet werden. Des Weiteren wurde die Verwendbarkeit für metallische Systeme, Molekülkristalle sowie thermodynamische Problemstellungen durch den Vergleich mit experimentellen und berechneten Referenzdaten bestätigt. Die allgemeine Anwendbarkeit in verschiedenen Bindungssituationen des gleichen Elements und die gleichzeitig hohe numerische Stabilität sind weitere Qualitätsmerkmale, die die vorgestellten Basissätze auszeichnen.

Im Anschluss wurden die entwickelten Basissätze in selbstkonsistenten Hybrid-DFT-Rechnungen genutzt, um Elektrodenmaterialien hinsichtlich des Edelmetallanteils über die beschriebene Volumen/Oberflächen-Trennung zu optimieren. Innerhalb der Rutil-TiO₂-Matrix konnten Substitutionen mit Niob und Tantal identifiziert werden, die bei einem Substitutionsanteil von 33 mol-% den erforderlichen Leitfähigkeits-Schwellenwert für den Einsatz als Trägermaterial erreichen. Dies wurde im Rahmen einer Kooperation durch experimentelle Forschungsarbeiten mittels Impedanzspektroskopie bestätigt. Neben Rutil-TiO₂ wurde mit Co(SbO₃)₂ ein weiteres potenzielles Trägermaterial untersucht, bei dem die Eisen/Ruthenium-Kosubstitution die vielversprechendste Modifizierung hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit darstellt. Für all diese untersuchten Träger konnte jedoch gezeigt werden, dass die grundsätzliche Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Beschichtung mit katalytisch aktivem IrO₂ aufgehoben wird. Dies wurde auf die Ausbildung von Potentialbarrieren senkrecht zur Oberfläche und einer resultierenden verringerten elektrischen Leitfähigkeit zurückgeführt. Allgemein verdeutlichen diese Untersuchungen der Beschichtung mit Edelmetalloxiden die Herausforderungen moderner Katalysatorforschung.

| PUBLIKATIONSLISTE

Publikationen im Zusammenhang mit dieser Arbeit:

J. LAUN, D. VILELA OLIVEIRA AND T. BREDOW. "Consistent Gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations", *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 1285, DOI: 10.1002/jcc.25195.

D. VILELA OLIVEIRA, J. LAUN, M. F. PEINTINGER AND T. BREDOW. "BSSE-correction scheme for consistent Gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations", *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 2364, DOI: 10.1002/jcc.26013.

J. LAUN AND T. BREDOW. "BSSE-corrected consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality of the sixth period for solid-state calculations", *J. Comput. Chem.* **2021**, *42*, 1064, DOI: 10.1002/jcc.26521.

M. FRISCH[†], J. LAUN[†], J. MARQUARDT, A. ARINCHEIN, K. C. BAUERFEIND, D. BERNSMEIER, M. BERNICKE, T. BREDOW AND R. KRAEHNERT. "Bridging experiment and theory: enhancing the electrical conductivities of soft-templated niobium-doped mesoporous titania films", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 3219, DOI: 10.1039/D0CP06544G.

K. C. BAUERFEIND[†], J. LAUN[†], M. FRISCH, R. KRAEHNERT AND T. BREDOW. "Metal substitution in rutile TiO₂: segregation energy and conductivity", *J. Electron. Mater.* **2021**, *51*, 609, DOI: 10.1007/s11664-021-09318-4.

J. LAUN AND T. BREDOW. "BSSE-corrected consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations", *J. Comput. Chem.* **2022**, *43*, 839, DOI: 10.1002/jcc.26839.

L. M. SEIDLER, J. LAUN AND T. BREDOW. "BSSE-corrected consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence quality of the lanthanides La-Lu for solid-state calculations", *J. Comput. Chem.* **2023**, *44*, 1418, DOI: 10.1002/jcc.27097.

[†] geteilte Erstautorenschaft

| INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Wellenfunktions-Theorie	5
2.1.1	Hartree-Fock-Theorie	7
2.1.2	Roothaan-Hall-Formalismus	10
2.2	Dichtefunktionaltheorie	13
2.2.1	Lokale (Spin-)Dichte-Näherung	15
2.2.2	Generalisierte Gradienten-Näherung	16
2.2.3	<i>Meta</i> -generalisierte Gradienten-Näherung	16
2.2.4	Hybrid-Funktionale	17
2.2.5	Doppelhybrid-Funktionale	18
2.2.6	Selbstkonsistente Hybrid-Funktionale	18
3	Modellierung von Festkörpern	21
3.1	Das Kristallgitter	21
3.2	Das reziproke Gitter	22
3.3	Das Bloch-Theorem	23
3.4	Die Born-von Kármán-Randbedingung	24
3.5	Das Monkhorst-Pack-Gitter	24
3.6	Das Bändermodell	25
3.7	Die Boltzmann-Transport-Theorie	26
4	Basissätze in der Quantenchemie	29
4.1	Atomzentrierte Basisfunktionen	29
4.1.1	Slater-Funktions-Orbitale	30
4.1.2	Gauß-Funktions-Orbitale	30

4.2	Ebene Wellen	33
4.3	Effektive Rumpfpotentiale	34
4.4	Der Basissatz-Superpositionsfehler	36
4.5	Lineare Abhängigkeiten	37
5	Gaußsche Basissätze für Festkörper	41
5.1	Einleitung	42
5.2	Anwendung molekularer Basissätze	45
5.3	Entwicklung Gaußscher Basissätze	46
5.4	Rechentechnische Details	51
5.5	Evaluation der entwickelten Basissätze	52
5.5.1	Isolatoren und Halbleiter	52
5.5.2	Metalle	54
5.5.3	Thermochemie	57
5.5.4	Hartree-Fock-Rechnungen	59
5.5.5	Molekülkristalle	59
5.5.6	Der atomare BSSE	61
5.6	Zusammenfassung und Ausblick	64
6	Katalysator-Trägermaterialien	65
6.1	Einleitung	66
6.2	Rechentechnische Details	68
6.2.1	Metalloxide in Rutilstruktur	68
6.2.2	Konzentrationsabhängige Bulk-Leitfähigkeit	70
6.3	Rutil als Trägermaterial	72
6.3.1	Metalldioxide in Rutilstruktur	73
6.3.2	Mischmetalloxide in Rutilstruktur	75
6.3.3	Bulk-Leitfähigkeit	78
6.3.4	Konzentrationsabhängige Bulk-Leitfähigkeit	84
6.3.5	Beschichtung der (110)-Oberfläche	91
6.4	Ternäre Oxide	96
6.4.1	Bulk-Leitfähigkeit	96
6.4.2	Kationen-Konfigurationen der (110)-Oberfläche	97
6.5	Tri-Rutile als Trägermaterial	100
6.5.1	Bulk-Leitfähigkeit	100
6.5.2	Beschichtung der (110)-Oberfläche	106

6.6 Zusammenfassung und Ausblick	108
7 Zusammenfassung und Ausblick	111
A Informationen zu Kapitel 5	115
A.1 Basissätze	115
A.2 Gitterkonstanten	174
A.3 Atomarer BSSE	181
A.4 PAW Dateien	184
A.5 Bandstrukturen	185
B Informationen zu Kapitel 6	193
B.1 Formeln	193
B.2 Gitterkonstanten	193
B.3 Segregationsenergien	204
B.4 Bulk-Leitfähigkeiten	205
B.5 Konzentrationsabhängige Bulk-Leitfähigkeiten	207
B.6 Ternäre Oxide	210
B.7 Tri-Rutile	211
Literaturverzeichnis	215
Abbildungsverzeichnis	262
Tabellenverzeichnis	265
Abkürzungsverzeichnis	267
Danksagungen	271

KAPITEL 1 | EINLEITUNG

Eine zentrale Herausforderung der heutigen Zeit besteht in der Transformation der globalen Energiesysteme für eine klimaneutrale Energiewende. Für moderne Gesellschaften sind die gesicherte Bereitstellung von Energie und die damit verknüpfte Rohstoffversorgung eine essenzielle Voraussetzung.^[1] Aufgrund steigender Bevölkerungszahlen und Lebensstandards, die eng mit wirtschaftlichem Wachstum verknüpft sind, stieg die Nachfrage an Rohstoffen im Laufe der letzten Jahrzehnte kontinuierlich an.^[2] Im Jahr 2020 betrug der weltweite Anteil fossiler Brennstoffe am Primärenergieverbrauch etwa 80 %, dem 4 % Kernenergie und ca. 16 % erneuerbare Energien entgegenstehen. Der größte Teil dieser regenerativen Ressourcen wird durch Wasserkraft und Biomasse gedeckt, wobei auf Solar- und Windenergie nur 2 % entfielen. Bezogen auf die globale Stromerzeugung beträgt der Anteil der erneuerbaren Energien rund 29 %, der maßgeblich durch Wasserkraft bestimmt wird.^[3]

Für Deutschland lag 2020 der Anteil erneuerbarer Energien beim Primärenergieverbrauch mit ca. 17 % knapp über und bei der Stromerzeugung mit 44 % deutlich über dem globalen Durchschnitt. Für den Bereich der Stromerzeugung dominierten die Photovoltaik und Windkraft, wobei die Windkraft mit 27 % den Anteil der Braunkohle am Strommix überstieg.^[3]

Angesichts drohender ökologischer und humanitärer Katastrophen in Folge des Klimawandels ist ein stärkerer Ausbau regenerativer Energieversorgung unumgänglich.^[4] Aus diesem Grund forcieren mittlerweile nahezu alle Länder den Ausbau erneuerbarer Energien zur Reduktion von Treibhausgasemissionen. Weltweit belief sich deren Zubau im Jahr 2020 auf 261 Gigawatt, wobei besonders für neu installierte Stromerzeugungs-Kapazitäten der jährliche Ausbau an regenerativen Quellen den von konventionellen Kraftwerk-Kapazitäten übertraf.^[3]

Neben der Direktnutzung von regenerativem Strom nimmt die Herstellung von grünem Wasserstoff eine Schlüsselrolle in der Energiewende ein.^[5] Dieser grüne Wasserstoff gilt mit einer Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten als Energieträger der Zukunft. Dazu gehören

beispielsweise der Verkehrssektor, in dem batterie-elektrische Antriebe aus technischer und ökonomischer Sicht keine Alternative darstellen. Des Weiteren wird molekularer Wasserstoff in der Grundstoffversorgung der chemischen Industrie benötigt oder kann als Reduktionsmittel in der energieintensiven Stahlproduktion dienen.^[6,7] Wasserstoff ist zudem ein Energiespeicher, der sich besonders durch seine abgebotsorientierte Flexibilität auszeichnet.^[5] Auf EU-Ebene sieht die Wasserstoffstrategie bis 2030 eine Elektrolysekapazität von 40 Gigawatt vor, wobei sich Deutschland im Rahmen des Klimaschutz-Sofortprogramms eine Kapazität von 10 GW als Ziel gesetzt hat.^[8,9] Somit wird die herausgestellte Bedeutung der Wasserstoffproduktion als Baustein der Energiewende deutlich.^[5,8]

Der Erfolg des Einsatzes von grünem Wasserstoff hängt direkt von der Wirtschaftlichkeit bzw. der Effizienz der Herstellung ab.^[10] Im Allgemeinen kann die Erhöhung des Wirkungsgrades einer Reaktion durch den Einsatz von Katalysatoren erfolgen.^[11] Wilhelm Ostwald beschreibt einen Katalysator als einen Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.^[12] Katalysatoren nehmen allgemein in unterschiedlichen Bereichen eine Schlüsselrolle ein. In der Natur bestimmen sie als Biokatalysatoren in Form von Enzymen die Effizienz lebensnotwendiger Reaktionen wie der Photosynthese oder der DNS-Replikation.^[13,14] In industriellen Prozessen sind Katalysatoren ebenfalls zentraler Bestandteil.^[15] Diese reichen von α -Fe/Al₂O₃ im Haber-Bosch-Verfahren,^[16] über CuO/Cr₂O₃ in der Methanolsynthese^[17] bis hin zu Co/Fe/Ru/Ni in der Fischer-Tropsch-Synthese.^[18,19] In Kraftfahrzeugen mit Ottomotoren ist zur Schadstoffminderung der klassische Drei-Wege-Katalysator unerlässlich, der die Reaktion von Kohlenwasserstoffen, CO und NO_x zu CO₂, H₂O und N₂ katalysiert.^[20]

Für die Wasserstoffherstellung finden ebenfalls unterschiedliche Verfahren, die auf verschiedenen Katalysatoren bzw. katalytischen Reaktionen beruhen, direkte Anwendung. Neben der Chlor-Alkali-^[21] und der alkalischen Elektrolyse^[22] stellt der Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyseur^[23] (PEM, engl. *proton exchange membrane* oder *polymer electrolyte membrane*) die gängigste Form der industriellen Wasserspaltung dar. Für die anodenseitige Sauerstoff-Entwicklungs-Reaktion (OER, engl. *oxygen evolution reaction*) innerhalb der PEM werden Elektroden aus metallischen oder oxidischen Edelmetallen wie Ruthenium oder Iridium verwendet.^[23–25] Da durch diese Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt markiert wird, ist die Erforschung zur Effizienzsteigerung bei gleichzeitiger Verminderung des

Edelmetallanteils dieser Elektroden von besonderem Interesse.^[26,27] Die Grundidee einer möglichen Verminderung, die in dieser Arbeit behandelt wird, liegt in der Trennung zwischen Oberflächen- und Bulkprozessen. Dabei wird der Bulk bzw. Träger durch partielle Substitution des Edelmetalls so modifiziert, dass die gewünschten Eigenschaften, wie z. B. die elektrische Leitfähigkeit, erhalten bleiben und anschließend eine Beschichtung mit katalytisch aktiven Edelmetalloxiden aufgebracht wird.

An dieser Stelle nehmen die computergestützten *in silico*-Methoden der Quantenchemie eine besondere Rolle ein. Während die *in situ*-Verfahren der synthetischen Chemie aufgrund der Verfügbarkeit und der Kosten der Ausgangsstoffe limitiert sind, bieten theoretische bzw. quantenchemische Ansätze die Möglichkeit umfangreiche *pre-Screenings* bei deutlich geringeren Kosten durchzuführen.^[28,29] Solche Ansätze mit einem guten Kosten/Genauigkeits-Verhältnis werden durch die Dichtefunktionaltheorie (DFT, engl. *density functional theory*) realisiert.^[30] Die DFT hat sich in den letzten Jahrzehnten in der Physik, der Chemie und der Materialwissenschaft etabliert, um Eigenschaften und die elektronische Struktur von Molekülen und kondensierter Materie zu berechnen.^[31] Neben dem gewählten Dichtefunktional wird die Genauigkeit einer DFT-Rechnung maßgeblich durch die Wahl der Basisfunktionen – dem Basissatz – bestimmt.^[32] Diese Funktionen sind erforderlich, um Molekül- bzw. Kristallorbitale zu konstruieren und müssen im Fall von atomzentrierten Basissätzen für jedes Element des Periodensystems entwickelt werden.

An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an, die in drei Bereiche unterteilt ist. Im ersten Teil in den Kapiteln 2 und 3 werden zunächst die Grundlagen der angewandten theoretischen Methoden und der Modellierung von Festkörpern dargestellt. Dies wird in Kapitel 4 weiter spezifiziert, in dem die besondere Bedeutung und den daraus resultierenden Herausforderungen von Basissätzen in der Quantenchemie erläutert wird.

Im zweiten Teil werden konsistente Basissätze für quantenchemische Festkörperrechnungen entwickelt, die zur Durchführung der *pre-Screenings* im Rahmen der Trägermaterialien-Optimierung unerlässlich sind. Die Basissätze zeichnen sich dabei durch unterschiedliche Qualitätsstufen und Korrekturen aus und decken die Elemente Wasserstoff bis Polonium ab, wobei auf die Edelgase verzichtet wird. Diese Entwicklung wird ausführlich in Kapitel 5 beschrieben und stellt einen zentralen Teil der vorliegenden Arbeit dar.

Im dritten Teil in Kapitel 6 werden die entwickelten Basissätze im Rahmen von DFT-Berechnungen verwendet, um Katalysator-Trägermaterialien zu untersuchen. Als

Ausgangsmaterialien dienen dafür Rutil-TiO₂ und Rutil-Überstrukturen in Form von Co(SbO₃)₂. Dabei werden umfangreiche *Screenings* durchgeführt, um durch gezielte Edelmetallsubstitution Bulk- bzw. Trägermaterialien zu identifizieren, die eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Für vielversprechende Substitutionselemente werden vertiefende Berechnungen bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit durchgeführt, um den Edelmetallanteil bei maximaler Effizienz zu optimieren. Des Weiteren wird für die stabilsten niedrig-indizierten Oberflächen der Einfluss von Monolagenbeschichtung mit IrO₂ und RuO₂ untersucht.

Somit leisten die theoretischen Modelle einen wichtigen Beitrag zum grundlegenden Verständnis der Bulk- und Oberflächenprozesse von Elektrodenmaterialien auf atomarem Niveau. Die daraus resultierende Reduzierung von Katalysator- bzw. Elektrolysekosten ist demnach ein strategisches Element im Rahmen der Gestaltung der Energiewende, um eine bezahlbare und umweltschonende Energieversorgung zu gewährleisten.

KAPITEL 2 | THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Im Allgemeinen bezeichnet die Chemie die Wissenschaft der Untersuchung von Konstruktion, Transformation und Eigenschaften von Molekülen und kondensierter Materie.^[33] Dabei wurden über Jahrhunderte hinweg makroskopische Beobachtungen gemacht, um daraus Schlüsse auf die mikroskopische bzw. atomare Ebene zu ziehen. Der Ansatz der Quantenchemie weicht von diesem Prinzip ab und trifft Vorhersagen über makroskopische Eigenschaften – beispielsweise Struktur, Stabilität, Elektronik und Magnetismus – auf Grundlage der fundamentalen Gesetze der Quantenmechanik. Die Genauigkeit dieser Vorhersagefähigkeit steht und fällt mit den zugrunde liegenden Theorien der Behandlung atomarer Teilchen. Im Folgenden werden zwei fundamentale Ansätze erläutert, die in dieser Arbeit Anwendung finden.

2.1 WELLENFUNKTIONS-THEORIE

Im Rahmen der Wellenfunktions-Theorie (WFT) wird die Bewegung negativ geladener Elektronen in Anwesenheit positiv geladener Atomkerne in Atomen, Molekülen oder Festkörpern betrachtet.^[34] In Erwin Schrödingers Bild der Quantenmechanik wird ein System mit Coulomb-wechselwirkenden Teilchen über eine zeitabhängige Wellenfunktion $\Psi_K(t)$ nach

$$\Psi_K(t) = \Psi_K e^{-iE_K t/\hbar} \quad (2.1)$$

beschrieben, mit der Amplitude der Wellenfunktion Ψ_K eines stationären Zustands K und einem zeitabhängigen Phasenfaktor $e^{-iE_K t/\hbar}$.^[35,36] Mit Einführung des Hamiltonoperators \hat{H} , der die Gesamtenergie des Systems beschreibt und nach dem Korrespondenzprinzip das Analogon zu der aus der klassischen Mechanik bekannt-

ten Hamiltonfunktion darstellt, ergibt sich die nicht-relativistische, zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_K(t) = \hat{H}(t) \Psi_K(t). \quad (2.2)$$

Da \hat{H} in Gleichung 2.2 im Rahmen dieser Arbeit als zeitunabhängig angesehen wird, kann der zeitabhängige Anteil der Wellenfunktion (WF) für stationäre Zustände separiert werden, sodass sich die zeitunabhängige Schrödingergleichung ergibt:^[32,37]

$$\hat{H} \Psi_K = E_K \Psi_K. \quad (2.3)$$

Dabei beschreibt der Eigenwert E_K die Energie des Zustandes K mit der zugehörigen Eigenfunktion Ψ_K . Die expliziten Anteile von \hat{H} werden durch die Operatoren der kinetischen Energie (\hat{T}) und der Potentialenergie-Operatoren (\hat{V}) beschrieben, die sich dabei jeweils auf die Elektronen e und die Kerne n beziehen:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn}. \quad (2.4)$$

Innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung,^[38] die eine zentrale Näherung der Quantenchemie darstellt, werden nun die Wellenfunktionen der Atomkerne und Elektronen getrennt betrachtet. Begründet wird dies durch die Tatsache, dass die Masse der Kerne um etwa drei Größenordnungen größer ist als die der Elektronen.^[39] Daraus resultiert eine höhere Trägheit der Kerne, sodass der Operator der kinetischen Energie (\hat{T}_n) und Operator der Kern-Kern Abstoßung (\hat{V}_{nn}) in Gleichung 2.4 vernachlässigt bzw. als konstant angenommen werden. Daraus wird der elektronische Hamiltonoperator formuliert:^[34]

$$\hat{H}^{\text{el}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.5a)$$

$$= \hat{h}_e + \hat{V}_{ee} \quad (2.5b)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_i^N \hat{\nabla}_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.5c)$$

Für die verbleibenden Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen \hat{T}_e , die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron (\hat{V}_{ne}) und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung (\hat{V}_{ee}) werden die Ein-Elektron-Anteile meist über einen Ein-Elektronen-Operator \hat{h}_e zusammengefasst. In Gleichung 2.5c ist der elektronische Hamiltonoperator mit der Anzahl der Elektronen N und Kerne M , der Ladung Z einer Atomsorte A ,

der Position der Elektronen i und j über \mathbf{r} und der Position der Kerne über \mathbf{R} gegeben. Durch Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (2.3) ergibt sich die elektronische Energie als Erwartungswert des elektronischen Hamiltonoperators \hat{H}^{el} :^[40]

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_K^* \hat{H}^{\text{el}} \Psi_K d\mathbf{r} \equiv \langle \Psi_K | \hat{H}^{\text{el}} | \Psi_K \rangle \quad (2.6a)$$

$$= E_K^{\text{el}} \langle \Psi_K | \Psi_K \rangle \quad (2.6b)$$

$$= E_K^{\text{el}}. \quad (2.6c)$$

Für das Überlappungsintegral $\langle \Psi_K | \Psi_L \rangle$ gilt die Relation über das Kronecker-Delta δ_{KL} , da es sich bei $\{\Psi\}$ um orthonormierte Wellenfunktionen handelt:

$$\langle \Psi_K | \Psi_L \rangle = \delta_{KL} = \begin{cases} 0 & \text{für } K \neq L \\ 1 & \text{für } K = L. \end{cases} \quad (2.7)$$

Die Gesamtenergie eines Systems E_K^{tot} berechnet sich anschließend additiv aus der elektronischen Energie im Grundzustand E_K^{el} und dem Potential der Kern-Kern-Abstoßung V_{nn} :

$$E_K^{\text{tot}} = E_K^{\text{el}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (2.8)$$

Da die exakte Wellenfunktion, die für die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung erforderlich ist, unbekannt ist, besteht eine zentrale Herausforderung der WFT darin, geeignete Näherungen der WF zu formulieren. Dieser Aufgabe stellten sich Anfang des 20. Jahrhunderts Douglas Hartree und Wladimir Fock durch die Einführung der nach ihnen benannten Hartree-Fock-Theorie.^[41,42]

2.1.1 HARTREE-FOCK-THEORIE

Der Grundgedanke der Hartree-Fock-Theorie (HF) besteht darin, Näherungen für eine Vielteilchen-Wellenfunktion zu bestimmen.^[41,42] Nach dem Variationsprinzip ist die Energie \tilde{E}_K der genäherten Wellenfunktion $\tilde{\Phi}_K$ immer größer bzw. gleich der Energie E_K der exakten Wellenfunktion Ψ_K :^[43]

$$\tilde{E}_K = \frac{\langle \tilde{\Phi}_K | \hat{H}^{\text{el}} | \tilde{\Phi}_K \rangle}{\langle \tilde{\Phi}_K | \tilde{\Phi}_K \rangle} \geq \langle \Psi_K | \hat{H}^{\text{el}} | \Psi_K \rangle = E_K. \quad (2.9)$$

Die Testwellenfunktion $\tilde{\Phi}$ einer exakten Vielteilchen-Wellenfunktion Ψ wird durch eine Slater-Determinante Φ angenähert:^[44]

$$\Psi \approx \tilde{\Phi} \equiv \Phi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (2.10)$$

Dabei beschreibt N die Anzahl der Elektronen mit den zugehörigen Spinorbitalen ϕ_i , die mit den Elektronen $i = 1, \dots, N$ besetzt werden.^[34] Ein Spinorbital ist als Einteilchen-Wellenfunktion bestehend aus einem Spinanteil $\sigma_i = \alpha, \beta$ und einem Raumanteil $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ definiert:

$$\phi_i(1) = \sigma_i \psi(\mathbf{r}_1). \quad (2.11)$$

Eine Forderung für gültige Wellenfunktionen für Fermionen beschreibt das Pauli-Prinzip^[45] über die Antisymmetrie bei Vertauschung zweier Elektronen:^[37]

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1). \quad (2.12)$$

Diese Forderung erfüllt die Slater-Determinante, da sie alle Permutationen der Einteilchen-Funktionen enthält.^[44]

Durch Einsetzen von Φ in die zeitunabhängige Schrödingergleichung 2.3 wird die Energie der Slater-Determinanten, die als Hartree-Fock-Energie E^{HF} bezeichnet wird, ermittelt:^[32,37]

$$E^{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.13a)$$

$$= \sum_i^N \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (\langle \phi_j | \hat{J}_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_j | \hat{K}_i | \phi_j \rangle) + V_{NN}. \quad (2.13b)$$

Hierbei stellt \hat{h} den Ein-Elektronen-Operator, J_{ij} die Matrixelemente der Coulomb-Integrale und K_{ij} die Matrixelemente der Austausch-Integrale dar. Während die Coulomb-Integrale die klassischen repulsiven Coulomb-Wechselwirkungen darstellen, gibt es für die Austausch-Integrale kein klassisches Analogon, da ihre Existenz aus der Antisymmetrie-Forderung für Wellenfunktionen stammt. Die HF-Energie kann formal

über die Einteilchen-Coulomb- und Austausch-Operatoren dargestellt werden:

$$\hat{J}_i|\phi_j(2)\rangle = \left\langle \phi_i(1) \left| \frac{1}{r_1 - r_2} \right| \phi_i(1) \right\rangle |\phi_j(2)\rangle \quad (2.14a)$$

$$\hat{K}_i|\phi_j(2)\rangle = \left\langle \phi_i(1) \left| \frac{1}{r_1 - r_2} \right| \phi_j(1) \right\rangle |\phi_i(2)\rangle. \quad (2.14b)$$

Mit Hilfe dieser Operatoren kann nun ein Satz orthonormierter Molekülorbitale bestimmt werden, um die HF-Energie zu minimieren. Zum Erhalt der Orthonormierung, werden sogenannte Lagrange-Multiplikatoren ϵ_{ij} eingeführt. Durch unitäre Transformation wird ein Satz von kanonischen Molekülorbitalen $\tilde{\phi}_i$ erzeugt, der die Matrix der Lagrange-Multiplikatoren diagonalisiert und deren Eigenwerte die Orbitalenergien beschreiben.

$$\hat{f}\tilde{\phi}_i = \epsilon_i\tilde{\phi}_i \quad (2.15)$$

Gleichung 2.15 beschreibt ein effektives Einteilchen-Problem, dessen allgemeine Formulierung als die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen bezeichnet werden.^[37] Dabei stellt \hat{f} den Fock-Operator dar:

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_j^N (\hat{J}_j(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_1)). \quad (2.16)$$

Die HF-Gleichungen bilden einen Satz von Pseudo-Eigenwert-Gleichungen, da der Fock-Operator über den Coulomb- und Austausch-Operator von allen besetzten Molekülorbitalen abhängt.^[32] Ein HF-Orbital kann dabei nur bestimmt werden, wenn alle anderen besetzten Orbitale bekannt sind. Aus diesem Grund werden die HF-Gleichungen iterativ über die SCF-Prozedur (engl. *self-consistent field*) gelöst.^[37] Die HF-Orbitalenergien ϵ_i sind die Erwartungswerte von \hat{f} mit den kanonischen Molekülorbitalen:

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{f} | \phi_i \rangle \quad (2.17a)$$

$$= h_{ii} + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.17b)$$

Somit kann die HF-Energie über Molekülorbitale über die Matrixelemente der Coulomb- und Austausch-Operatoren definiert werden:

$$E^{\text{HF}} = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{\text{NN}}. \quad (2.18)$$

Da in diesem Ausdruck die Elektron-Elektron-Abstoßung doppelt gezählt wird, ist die Gesamtenergie ungleich der Summe aller Molekülorbitalenergien. Jedoch eliminieren sich das Coulomb-Integral J_{ii} und das Austausch-Integral K_{ii} , sodass HF *per se* keinen Selbstwechselwirkungsfehler (SIE, engl. *self-interaction error*) enthält. Des Weiteren wird im Rahmen der HF-Theorie die Elektron-Elektron-Abstoßung als gemittelter Effekt angesehen. Dabei wird angenommen, dass die räumliche Verteilung zwischen einem und alle übrigen Elektronen durch einen Satz von Orbitalen beschrieben wird, da für die Testwellenfunktion eine einzelne Slater-Determinante angesetzt wird. Aus diesem Grund wird HF als Molekularfeld-Theorie (engl. *mean-field*) bezeichnet, woraus folgt, dass Elektronenkorrelationen nicht berücksichtigt werden. Diesen Nachteil besitzen ebenfalls andere *mean-field*-Theorien wie die DFT (s. Kapitel 2.2).

2.1.2 ROOTHAAN-HALL-FORMALISMUS

Die Hartree-Fock-Gleichungen (s. Gl. 2.15) bilden einen Satz von Integro-Differentialgleichungen, für deren Lösung Molekülorbitale erforderlich sind. Eine Möglichkeit diese unbekanntes Molekülorbitale über einen Satz bekannter Funktionen darzustellen, bildet der Ansatz von Clemens Roothaan und George Hall.^[46,47] Dabei wird der Raumanteil ψ_i eines MOs aus einer Linearkombination von M atomzentrierten Basisfunktionen χ (LCAO, engl. *linear combination of atomic orbitals*) entwickelt:^[48]

$$\psi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_{\mu}^M c_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1). \quad (2.19)$$

Die explizite Darstellung dieser atomzentrierten Funktionen wird in Kapitel 4 gegeben. Da diese Orbitale nicht notwendigerweise Eigenfunktionen der kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen sind, stellen sie keine allgemeine Lösung des HF-Problems dar. Aus Gleichung 2.19 geht hervor, dass sich die Unbekannte von den MOs auf die Koeffizienten $c_{\mu i}$ verlagert. Durch Einsetzen dieser Entwicklung in Gleichung 2.15 ergibt sich:

$$\hat{f} \sum_{\mu}^M c_{\mu i} \chi_{\mu} = \epsilon_i \sum_{\mu}^M c_{\mu i} \chi_{\mu}. \quad (2.20)$$

Diese Formulierung kann über Multiplikation von links mit χ_{ν} und anschließender Integration in die Roothaan-Hall-Gleichungen überführt werden.^[32] Diese werden üblicherweise in Matrix-Schreibweise dargestellt:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (2.21)$$

Dabei beschreibt \mathbf{F} die Fock-Matrix mit den Elementen nach:

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{f} | \chi_\nu \rangle. \quad (2.22)$$

\mathbf{C} ist die LCAO-MO-Koeffizientenmatrix und \mathbf{S} die Überlappungsmatrix der Basisfunktionen mit den Elementen:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle. \quad (2.23)$$

ϵ beschreibt die Diagonalmatrix der MO-Eigenwerte und somit der Orbitalenergien. Für einen bekannten festgelegten Satz an atomzentrierten Basisfunktionen (Basissatz) führt der Roothaan-Hall-Formalismus dazu, dass sich die Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen auf die variationelle Optimierung der LCAO-MO-Koeffizienten reduziert.^[34]

Für geschlossenschalige Systeme werden die Elemente der Fock-Matrix (Gl. 2.22) wie folgt bestimmt:

$$F_{\mu\nu} = \underbrace{\langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle}_{H_{\mu\nu}} + \underbrace{\sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\lambda \chi_\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\sigma \chi_\lambda \rangle \right]}_{G_{\mu\nu}}. \quad (2.24)$$

Dabei wird durch $H_{\mu\nu}$ der Ein-Elektronen-Anteil und durch $G_{\mu\nu}$ der Zwei-Elektronen-Anteil repräsentiert. Die Berechnungen von $G_{\mu\nu}$ stellt den rechentechnischen Flaschenhals innerhalb des Roothaan-Hall-Formalismus dar und führt zu einer formalen Skalierung von $\mathcal{O}(M^4)$ mit der Anzahl der Atomorbitale M . Des Weiteren wird in Gleichung 2.24 die Dichtematrix $P_{\mu\nu}$ eingeführt, die über

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{M_{\text{bes}}} n_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (2.25)$$

definiert ist. Dabei wird über die Anzahl aller besetzten MOs M_{bes} mit der entsprechenden Besetzungszahl n_i aufsummiert. Aufgrund der Abhängigkeit der Fock-Matrixelemente über die Koeffizientenmatrix \mathbf{C} und die Dichtematrix \mathbf{P} , werden die Roothaan-Hall-Gleichungen iterativ über das SCF-Verfahren gelöst, bis die HF-Energie

$$E^{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + V_{\text{NN}} \quad (2.26)$$

konvergiert ist.^[37] Dies gilt in gleicher Form für die KS-DFT-Energie (s. Unterkapitel 2.2).

Die Einführung eines Basissatzes ist unerlässlich, um die HF-Gleichungen (oder analog die KS-DFT-Gleichungen 2.32) auf die variationelle Optimierungsprozedur der LCAO-Koeffizienten zu reduzieren. Die möglichen mathematischen Darstellungen solcher Basissätze werden in Kapitel 4 explizit erläutert. Die Entwicklung speziell für Festkörper optimierter Basissätze stellt einen zentralen Teil der vorliegenden Arbeit dar (Kapitel 5).

2.2 DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT, engl. *density functional theory*) stellt die Verbindung zwischen der Elektronendichte eines Systems und seiner Gesamtenergie her.^[49] Dabei geht die DFT auf das Thomas-Fermi-Modell der elektronischen Struktur von Materialien zurück.^[50,51] Erst die Formulierung der Hohenberg-Kohn-Theoreme (HK) durch Walter Kohn und Pierre Hohenberg stellt die erste Umsetzung dieser Überlegungen in einem theoretischen Rahmen dar.^[52,53]

Das erste HK-Theorem besagt, dass ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der exakten Energie und einem – bisher unbekanntem – Funktional $F[\rho(\mathbf{r})]$ der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ besteht. Dieses Funktional ist dabei universell und somit identisch für jedes System.

Darauf aufbauend wird im Rahmen des zweiten HK-Theorems das Variationsprinzip eingeführt:

$$E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \geq E_0, \quad (2.27)$$

das besagt, dass die Energie einer Versuchsdichte $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ immer größer oder gleich der Energie ist, die durch die exakte Dichte bestimmt worden ist.^[49] Beide Theoreme bilden die Ausgangslage für die DFT, ohne jedoch die Konstruktion des exakten Dichtefunktional zu beschreiben.

Aus diesem Grund wird – analog zum elektronischen Hamiltonoperator (Gl. 2.5) – die Gesamtenergie in Abhängigkeit der elektronischen Dichte formuliert:^[49,54]

$$E^{\text{DFT}}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.28)$$

Dabei beschreiben $T_e[\rho]$ die kinetische Energie der Elektronen und $V_{ne}[\rho]$ die Kern-Elektron-Wechselwirkungsenergie jeweils in Abhängigkeit der gegebenen elektronischen Dichte. Für die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen $V_{ee}[\rho]$ wird zwischen dem Coulomb-Anteil $J[\rho]$ und dem Austausch-Anteil $K[\rho]$ unterschieden. Diese grundlegende Formulierung der DFT ist prinzipiell Orbital-frei und hängt nur von der elektronischen Dichte ab. Nichtsdestotrotz ergeben sich einerseits Probleme für die exakte Beschreibung von $T_e[\rho]$ und andererseits ist das Thomas-Fermi-Modell nicht in der Lage chemische Reaktion beschreiben zu können, da daraus keine gebundenen Moleküle resultieren.

Eine Lösung dieses Problems wurde 1965 von Walter Kohn und Lu Jeu Sham (KS) postuliert, woraus die heute gebräuchliche KS-DFT entstand.^[53] Dabei wird ein fiktives

Referenzsystem aus nicht-wechselwirkenden Elektronen eingeführt, das die identische exakte Elektronendichte wie das reale System besitzt. In diesem Ansatz wird die kinetische Energie analog zur HF-Theorie durch Slater-Determinanten $T^{\text{SD}}[\rho]$ berechnet, woraus die Wiedereinführung von Orbitalen resultiert.^[49] Die genäherte Hilfsdichte wird dabei aus einem Satz von Hilfsorbitalen ϕ konstruiert und ergibt sich als Summe der Wahrscheinlichkeitsdichten der jeweiligen Orbitale nach:^[55]

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.29a)$$

$$= \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_i^{N_{\sigma}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.29b)$$

Dabei werden die Spinanteile α und β aller Elektronen nach $N_{\sigma} = N_{\alpha} + N_{\beta}$ berücksichtigt.

Die Differenz zwischen der exakten und der hierbei genäherten kinetischen Energie sowie der Austausch- und Korrelationsenergie werden anschließend im Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{XC}}[\rho]$ zusammengefasst:

$$E_{\text{XC}}[\rho] = (T[\rho] - T^{\text{SD}}[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.30a)$$

$$= E_{\text{X}}[\rho] + E_{\text{C}}[\rho] \quad (2.30b)$$

$$= \int \epsilon_{\text{XC}} \left[\hat{\nabla}^a \rho(\mathbf{r}) \right] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.30c)$$

Dabei wird E_{XC} in die Austausch- E_{X} und Korrelations-Anteile E_{C} zerlegt, die von der Energiedichte ϵ_{XC} abhängen. Der letzte Term $\hat{\nabla}^a \rho(\mathbf{r})$ beschreibt ein Funktional der Ableitungen der Ordnung a der Elektronendichte. Somit kann Gleichung 2.28 im KS-DFT-Formalismus geschrieben werden:

$$E^{\text{KS}} = T^{\text{SD}}[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (2.31a)$$

$$= \left[\sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \right] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + (E_{\text{X}}[\rho] + E_{\text{C}}[\rho]). \quad (2.31b)$$

Aus der variationellen Minimierung dieser KS-Energie E^{KS} bezüglich der Orbitale folgen die Kohn-Sham-Gleichungen:^[32]

$$\hat{f}^{\text{KS}}[\rho]\phi_i = \epsilon\phi_i \quad (2.32a)$$

$$= \left[\hat{h}[\rho] + \sum_j^N (\hat{J}_j[\rho] + v_{\text{XC}}[\rho]) \right] \phi_i. \quad (2.32b)$$

Dabei beschreibt \hat{f}^{KS} den Kohn-Sham-Operator mit dem zugehörigen Austausch-Korrelations-Potential v_{XC} , das wie folgt definiert ist:

$$v_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.33)$$

Die KS-Gleichungen werden analog zur HF-Methode iterativ im SCF-Verfahren unter Anwendung des Roothaan-Hall-Formalismus gelöst.

Prinzipiell liefert das exakte Dichtefunktional die korrekte Austausch- und Korrelationsenergie. Somit bietet KS-DFT einen anwendbaren Ansatz zur Einbeziehung von Elektronenkorrelationseffekten in eine *mean-field*-Theorie. Dennoch müssen Näherungen für das Dichtefunktional verwendet werden, da das genaue Funktional einer beliebigen Dichte unbekannt ist.^[55] Aus der Näherung von E_{XC} in Gleichung 2.33 resultiert, dass die Coulomb-Wechselwirkung J_{ii} eines Elektrons mit sich selbst bestehen bleibt. Dieser Selbstwechselwirkungsfehler betrifft lokale und semi-lokale Funktionale, wohingegen HF selbstwechselwirkungsfrei ist (vgl. Gl. 2.18).^[56,57]

Die angesprochenen Näherungen, die für Dichtefunktionale angewandt werden, reichen von rein empirischen bis zu physikalisch-motivierten Ansätzen.^[58,59] Für eine prinzipielle Übersicht führten Perdew und Schmidt die sogenannte *Jacob's ladder* ein, die unterschiedliche Näherungen nach der zugrunde liegenden Komplexität ordnen.^[55,60] Dabei reichen die Ansätze von der *Hartree-World* bis zum *Heaven of Chemical Accuracy*. Auf die einzelnen Sprossen wird in den folgenden Abschnitten explizit eingegangen.

2.2.1 LOKALE (SPIN-)DICHTE-NÄHERUNG

Die einfachste Näherung stellt die lokale Dichte-Näherung (LDA, engl. *local density approximation*) dar.^[49] Diese wird vom homogenen Elektronengas (UEG, engl. *uniform electron gas*) abgeleitet, das die Elektronendichte eines Systems einheitlich betrachtet.^[61] Eine Erweiterung wird durch die separate Betrachtung der lokalen Spin-Dichten beschrieben, die als lokale Spin-Dichte-Näherung (LSDA, engl. *local spin density*

approximation) bezeichnet wird.

Beide Ansätze hängen von der lokalen Dichte $\rho(\mathbf{r})$ ab, mit dem zugehörigen Austausch-Funktional nach:

$$E_X^{\text{LSDA}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int (\rho_\alpha(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} + \rho_\beta(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}) d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

Die Korrelationsbeiträge werden ausführlich in den Arbeiten von Perdew^[62] und Becke^[63] erläutert.

Der Grundannahme der LSDA über das UEG führt zu überraschend genauen Resultaten für metallische Systeme, da sich Elektronen in Metallen nahezu frei bewegen. Für Systeme mit inhomogenen Elektronendichten – wie zum Beispiel Molekülen oder Isolatoren – ist diese Näherung jedoch zu grob und deshalb nicht akkurat.

2.2.2 GENERALISIERTE GRADIENTEN-NÄHERUNG

Die nächste Sprosse stellt die generalisierte Gradienten-Näherung (GGA, engl. *generalized gradient approximation*) dar.^[49,62–64] Dabei wird E_{XC} der LSDA durch einen Verstärkungsfaktor $F_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ erweitert, der von der lokalen Dichte und deren Gradienten abhängt:

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}} = \int \epsilon_{\text{XC}}^{\text{LSDA}}[\rho(\mathbf{r})] F_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.35)$$

Des Weiteren ist es dabei erforderlich, dass die Integrale des Fermi- und des Coulomb-Lochs auf -1 bzw. 0 normiert sind.^[32]

Allgemein zählen GGA-Methoden zu den semi-lokalen Dichtefunktionalen, da über $\nabla\rho(\mathbf{r})$ der Gradient der Dichte eingeführt wird. Für solche semi-lokalen GGA-Funktionale tritt ebenfalls der SIE auf, woraus eine überschätzte Delokalisation der Elektronendichte resultiert.

2.2.3 META-GENERALISIERTE GRADIENTEN-NÄHERUNG

Eine Erweiterung wird im nächsten Schritt durch die *meta*-generalisierte Gradienten-Näherung (*meta*-GGA, engl. *meta-generalized gradient approximation*) eingeführt.^[65–67] Dabei wird der Verstärkungsfaktor $F_{\text{XC}}^{\text{meta-GGA}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r})]$ um die zweiten Ableitungen der Elektronendichte erweitert. Aufgrund der numerischen Instabilität des Laplace-Operators $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ wird dieser häufig durch die kinetische Energiedichte

$\tau(\mathbf{r})$ ersetzt:^[65]

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=a,b} \sum_i^{N_\sigma} |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.36)$$

Hierbei werden die Spinkomponenten (α, β) separat betrachtet, wobei N_σ die Summe der Elektronen mit jeweiligem Spin beschreibt. Während die Verbesserung von LSDA- zu GGA-Verfahren signifikant ist, fällt der Unterschied für *meta*-GGA- im Vergleich zu GGA-Methoden deutlich geringer aus. Der rechentechnische Aufwand aller bis hier genannten Methoden skaliert formal mit $\mathcal{O}(M^4)$ aufgrund der semi-lokalen Zwei-Elektronen-Integral-Evaluation. Dieser Aufwand wird jedoch zu $\mathcal{O}(M^3)$ unter Verwendung verschiedener Näherungen wie beispielsweise des RI-Ansatzes (engl. *resolution of the identity*) reduziert.^[68]

2.2.4 HYBRID-FUNKTIONALE

Die semi-lokalen Dichtefunktionale können durch Hinzufügen nicht-lokaler Anteile über die besetzten Kohn-Sham-Orbitale erweitert werden.^[69,70] Dazu wird im Austausch-Funktional ein festgelegter Anteil a_X durch exakten Fock-Austausch E_X^F ersetzt, der aus der HF-Theorie abgeleitet wird. Unter Berücksichtigung der adiabatischen Verbindung^[71] und unter der Annahme, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem (*meta*)-GGA- und Fock-Austausch besteht,^[69] wird die Form eines Hybrid-Funktional geschrieben als:

$$E_{XC}^{\text{Hybrid}} = E_C^{(\text{meta-})\text{GGA}} + (1 - a_X) E_X^{(\text{meta-})\text{GGA}} + a_X E_X^F. \quad (2.37)$$

Der eingeführte Fock-Anteil reduziert den SIE von Hybrid-Funktionalen. Aus diesem Grund zeichnen sich Hybrid-Funktionale dadurch aus, dass – im Vergleich zu semi-lokalen Dichtefunktionalen – deutlich akkuratere strukturelle und elektronische Eigenschaften berechnet werden können.^[72] Dieser Genauigkeitszuwachs kommt jedoch auf Kosten eines erhöhten Skalierungsfaktors ($\mathcal{O}(M^4)$), da der nicht-lokale Fock-Austausch über die Integration von $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ über die Raumanteile \mathbf{r} und \mathbf{r}' erfolgt.^[49] Sowohl für die beschriebenen globalen Hybride als auch für semi-lokalen Dichtefunktionale wird das Austausch-Potential im asymptotischen Limit nicht korrekt beschrieben. Aus diesem Grund wurden die Reichweiten-separierten Hybrid-Funktionale eingeführt.^[73,74] Dabei wird der Austausch-Anteil in kurz- und langreichweitige Anteile

aufgeteilt:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - a'_X - a''_X \operatorname{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{a'_X + a''_X \operatorname{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}. \quad (2.38)$$

Der erste Teil der Summe beschreibt hierbei den kurzreichweitigen Teil, der meist über ein modifiziertes semi-lokales Dichtefunktional dargestellt wird. Der zweite Summand stellt den langreichweitigen Anteil dar und wird aus dem exakten Ausdruck des Fock-Austauschs generiert. a'_X und a''_X stellen Skalierungsfaktoren dar. Über die Fehlerfunktionen wird der Übergang zwischen dem kurz- und langreichweitigen Teil beschrieben.

2.2.5 DOPPELHYBRID-FUNKTIONALE

Die höchste Sprosse der *Jacob's ladder* wird durch Doppelhybrid-Funktionale beschrieben, die die Elektronenkorrelation störungstheoretisch berücksichtigen. Dazu werden im Korrelations-Anteil virtuelle Kohn-Sham-Orbitale eingeführt, die meist aus der Møller-Plesset-Störungstheorie (MP)^[75] oder der RPA (engl. *random-phase approximation*)^[76] stammen. Am gebräuchlichsten sind dabei Ansätze, die MP2 verwenden, woraus mit den Parametern a_X und b_C der verallgemeinerte Ausdruck

$$E_{XC}^{\text{Doppelhybrid}} = (1 - a_X) E_X^{(\text{meta-})\text{GGA}} + a_X E_X^{\text{F}} + (1 - b_C) E_C^{(\text{meta-})\text{GGA}} + b_C E_C^{\text{MP2}} \quad (2.39)$$

resultiert.^[77-79] Aufgrund der auf MP2-Niveau berechneten Korrelationsenergie skalieren Doppelhybrid-DFT-Berechnungen mit $\mathcal{O}(M^5)$ mit der Anzahl der Orbitale. Nichtsdestotrotz sind Doppelhybride rechentechnisch deutlich effizienter als vergleichbare korrelierte Methoden wie *coupled cluster*.^[58,80,81]

2.2.6 SELBSTKONSISTENTE HYBRID-FUNKTIONALE

Der Zuwachs an Genauigkeit ist innerhalb der DFT durch die beschriebenen Hybrid- und Doppelhybrid-Funktionale enorm. Nichtsdestotrotz bleiben diese Funktionale durch den eingeführten Fock-Anteil über a_X nicht Parameter-frei. Besonders für Festkörper mit sehr kleinen (< 0.5 eV) oder sehr großen (> 5 eV) Bandlücken werden optimale Werte für a_X jeweils sehr klein bzw. groß.^[82,83] Prinzipiell ist dieser Parameter eines globalen Hybrid-Funktional abhängig vom zugrunde liegenden Dichtefunktional und der untersuchten Verbindung, und ist somit eine materialspezifische Größe. Diese Materialabhängigkeit wurde über das Inverse der statischen Dielektrizitätskonstante

ϵ_∞ definiert:^[83–88]

$$a_X = \frac{1}{\epsilon_\infty}. \quad (2.40)$$

Für die Bestimmung von ϵ_∞ ergeben sich dabei verschiedene Möglichkeiten, wobei die naheliegendste die Verwendung der experimentellen statischen Dielektrizitätskonstanten darstellt. Da diese Größe nicht für jede Verbindung verfügbar ist, haben sich verschiedene iterative Prozesse etabliert, um ϵ_∞ bzw. a_X selbstkonsistent zu berechnen.^[89] Der Grundgedanke besteht darin, einen *initial guess* für a_X in

$$v_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = a_X v_X^F(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + (1 - a_X) v_X(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

einzuführen und anschließend daraus ϵ_∞ und nach Gleichung 2.40 zu berechnen. Diese Berechnung stellt die zentrale Herausforderung im selbstkonsistenten Hybrid-Schema (sc-DDH, engl. *self-consistent dielectric-dependent hybrid*) dar und wird durch Anwendung der linearen Antworttheorie (engl. *linear response theory*) durchgeführt.^[34,90,91] In diesem Rahmen werden entweder Dichtefunktional-Störungstheorie (DFPT, engl. *density functional perturbation theory*)^[92] oder gekoppelte Kohn-Sham-Störungstheorie (CPKS, engl. *coupled perturbed Kohn-Sham*)^[93] durchgeführt. 2017 wurde von Erba *et al.*^[94] eine effiziente Implementierung dieses Ansatzes für Festkörper vorgestellt, der mit Hilfe der CPKS die Dielektrizitätskonstante selbstkonsistent berechnet. Für die Vorhersagen der elektronischen Struktur experimentell bisher unzugänglicher Festkörper findet dieses Verfahren direkte Anwendung in Kapitel 6.

KAPITEL 3 | QUANTENCHEMISCHE MODELLIERUNG VON FESTKÖRPERN

Der Begriff des Feststoffes beschreibt im Allgemeinen Materie, die ein fest definiertes, nahezu temperatur- und druckunabhängiges Volumen mit hoher Formstabilität aufweist.^[95] Eine Eingrenzung hierzu wird durch die Definition eines Festkörpers vorgenommen, dessen einfachstes Beispiel die Kristalle bilden. Dabei handelt es sich um ein Kollektiv von Teilchen mit systematischer und wiederkehrender räumlicher Anordnung.^[96,97] Im vorliegenden Kapitel werden zunächst die grundlegenden Begriffe zur Beschreibung von Festkörpern eingeführt. Anschließend werden die daraus abgeleiteten Modelle erläutert, mit denen die Evaluation von elektrischen Eigenschaften – im Besonderen der elektrischen Leitfähigkeit – durchgeführt wird. Diese Bewertung ist für die Einordnung der in Kapitel 6 modellierten Materialien von entscheidender Bedeutung.

3.1 DAS KRISTALLGITTER

Im Allgemeinen wird als Kristall eine dreidimensional-periodische Anordnung von Atomen bezeichnet, die die Kristallstruktur bestimmt^[95,98]. Mathematisch lässt sich diese Anordnung durch ein dreidimensionales Kristallgitter beschreiben, dessen einzelnen Gitterpunkten die Atome zugeordnet werden können. Die Gesamtheit der Atome, die jeweils einem Gitterpunkt zugeordnet sind, wird als Basis des Kristalls bezeichnet. Zwei Gitterpunkte sind durch den Translationsvektor \mathbf{T} , der als Linearkombination aus primitiven Gittervektoren \mathbf{a}_i dargestellt wird, miteinander verknüpft:

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad n_i \in \mathbb{Z}. \quad (3.1)$$

Mit Hilfe dieser primitiven Gittervektoren wird die Zelle mit dem kleinstmöglichen Volumen konstruiert, die nur einen Gitterpunkt enthält. Diese Zelle wird als primitive Elementarzelle (PUC, engl. *primitive unit cell*) bezeichnet.^[96] Eine besondere Form dieser Einheitszelle stellt die Wigner-Seitz-Zelle dar. Ihre Konstruktion ergibt sich aus der Einführung von senkrechten Ebenen auf der Mittellinie der Vektoren zu den benachbarten Gitterpunkten. Der konstruierte Polyeder enthält die maximale Gittersymmetrie bei identischem Volumen der primitiven Elementarzelle.

Eine weitere Möglichkeit der Wahl der Elementarzelle stellt die konventionelle Elementarzelle (CUC, engl. *conventional unit cell*) dar.^[96] Diese wird durch die konventionellen Gittervektoren \mathbf{a}'_i aufgespannt, die durch Transformation aus den primitiven Gittervektoren erhalten werden. Die CUC ist die kleinstmögliche Zelle, die die Kristallsymmetrie widerspiegelt. Die Längen und eingeschlossenen Winkel der konventionellen Gittervektoren ergeben die kristallographischen Gitter- und Zellparameter. Aus den Verhältnissen dieser Parameter werden die sieben Kristallsysteme (triklin, monoklin, trigonal, hexagonal, orthorhombisch, tetragonal und kubisch) abgeleitet. Aus Verknüpfung dieser Kristallsysteme mit den Gittertypen (primitiv, innenzentriert, Flächen-zentriert und Basisflächen-zentriert) resultieren die 14 Bravaisgitter. Aus der Gesamtheit aller Symmetrieoperationen des Gitters und der Bravaisgitter werden die 230 Raumgruppen gebildet, die jegliche Symmetrieinformationen eines Gitters oder eines Festkörpers abbilden.^[33]

3.2 DAS REZIPROKE GITTER

Neben dem beschriebenen Kristallgitter des direkten Raumes, kann ebenfalls ein reziprokes Gitter konstruiert werden.^[96] Dieses wird durch die zugehörigen reziproken Gittervektoren \mathbf{b}_i definiert, die mit den primitiven Gittervektoren des direkten Raumes über folgende Beziehung verbunden sind:

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{V_{\text{PUC}}}. \quad (3.2)$$

Analog zum Translationsvektor \mathbf{T} des direkten Raumes lassen sich alle Gitterpunkte des reziproken Gitters durch einen Translationsvektor \mathbf{G} ineinander überführen. \mathbf{G} wird allgemein als reziproker Gittervektor bezeichnet und ist wie folgt definiert:

$$\mathbf{G} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3, \quad h_i \in \mathbb{Z}. \quad (3.3)$$

Die Elementarzelle im reziproken Raum wird jedoch nicht durch das Aufspannen der reziproken Gittervektoren konstruiert, sondern ist über die erste Brillouin-Zone definiert.^[99] Diese stellt das Analogon zur Wigner-Seitz-Zelle des Realraums dar und wird in entsprechender Weise konstruiert.^[100]

3.3 DAS BLOCH-THEOREM

Das Bloch-Theorem^[101] besagt, dass die Wellenfunktion eines periodischen Kristalls durch die Wellenfunktion einer Referenzelementarzelle beschreibbar ist. Somit wird die Darstellung periodischer Kristalle ermöglicht.

Das Kernpotential V_K eines Kristalls kann durch eine gitterperiodische Funktion dargestellt werden, die translationsinvariant bezüglich der Gittervektoren \mathbf{a}_j ist:^[96,100]

$$V_K(\mathbf{r}) = V_K(\mathbf{r} + \mathbf{T}). \quad (3.4)$$

Nach Bloch ist die Lösung der Schrödingergleichung eines solchen Potentials als Produkt einer ebenen Welle $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ und einer gitterperiodischen Funktion $u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ definiert:

$$\varphi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad \text{mit} \quad u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}). \quad (3.5)$$

Dabei beschreibt \mathbf{k} den Wellenvektor:

$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3, \quad k_i \in \mathbb{R}. \quad (3.6)$$

Allgemein werden solche Funktionen $\varphi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ als Blochfunktionen bezeichnet.^[96] Da sich bei Anwendung einer Symmetrieoperation keine Observable ändern darf, resultiert aus der Anwendung des Translationsoperators \hat{t} auf eine Blochfunktion:

$$\hat{t}\varphi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varphi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (3.7a)$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}\varphi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.7b)$$

Hierbei ist der Phasenfaktor $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}$ der Charakter der irreduziblen Darstellung $\Gamma_{\mathbf{k}}$ der unendlichen Translationsgruppe. Analog zu Molekülorbitalen, die als Linearkombination von Atomorbitalen dargestellt werden, können Kristallorbitale $\Phi^{\mathbf{k}}$ als Linearkombination von Blochfunktionen gebildet werden, worauf in Kapitel 4 (vgl. Gl. 4.9 und 4.11) explizit eingegangen wird. Für einen unendlichen Festkörper gibt es unendlich viele

\mathbf{k} -Vektoren und damit unendlich viele Lösungen der HF- oder KS-Gleichungen.

3.4 DIE BORN-VON KÁRMÁN-RANDBEDINGUNG

Max Born und Theodore von Kármán haben durch die Wahl spezieller \mathbf{k} -Vektoren einen endlichen Ausschnitt des unendlichen Kristalls, die sogenannte Hauptregion, betrachtet.^[102] Diese ergibt sich durch Wahl einer $(N_1 \times N_2 \times N_3)$ -Superzelle, wodurch die Anzahl der verwendeten Blochfunktionen endlich wird. Für die Kristallorbitale $\Phi^{\mathbf{k}}$ gilt dann folgende Bedingung:

$$\Phi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = \Phi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3. \quad (3.8)$$

Unter dieser Bedingung folgt somit für Blochfunktionen:

$$\varphi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = e^{i\mathbf{k} \cdot N_j \mathbf{a}_j} \varphi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.9a)$$

$$= \varphi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3. \quad (3.9b)$$

Mit $e^{i\mathbf{k} \cdot N_j \mathbf{a}_j} = 1$ werden die k_i auf rationale Zahlen beschränkt. Aufgrund der Periodizität des Phasenfaktors $e^{i\mathbf{k} \cdot N_j \mathbf{a}_j}$ genügt die Betrachtung spezieller \mathbf{k} -Punkte im Intervall $-\frac{1}{2} \leq k_i < \frac{1}{2}$.^[103,104] Dies entspricht der irreduziblen Brillouin-Zone (IBZ).^[99]

3.5 DAS MONKHORST-PACK-GITTER

Das Monkhorst-Pack-Gitter^[105,106] stellt die praktische Umsetzung der Born-von Kármán-Randbedingung dar. Dabei wird für die Berechnung von Erwartungswerten nicht über die komplette IBZ integriert, sondern nur über diskrete κ -Punkte summiert. Die Wahl der Anzahl dieser Punkte definiert das Monkhorst-Pack-Gitter mit den Basisvektoren $\frac{\mathbf{b}_1}{s_1}$, $\frac{\mathbf{b}_2}{s_2}$ und $\frac{\mathbf{b}_3}{s_3}$.

Die *shrinking*-Faktoren $\{s_i\}$ unterteilen somit das reziproke Gitter in s gleich große Intervalle. Für jeden κ -Punkt, der innerhalb der IBZ liegt, muss die Schrödingergleichung gelöst werden. Somit ist ersichtlich, dass die Wahl der s_i direkten Einfluss auf die Genauigkeit und die Kosten einer quantenchemischen Rechnung hat.

In CRYSTAL17 ist die Wahl eines weiteren Gitters – dem sogenannten Gilat-Netz – möglich.^[107,108] Darin werden zusätzliche κ -Punkte definiert, die zwischen den Stützpunkten des Monkhorst-Pack-Gitters liegen und somit die Interpolation konkretisieren. Im Besonderen für die exakte Beschreibung der Bandstrukturen von Halbleitern

und metallischen Festkörpern ist diese Erweiterung notwendig (s. Abschnitte 5.5.2, 6.3.3, 6.4.1 und 6.5.1).

3.6 DAS BÄNDERMODELL

Zu den zentralen Konzepten der Festkörperphysik zählt das Bändermodell.^[96,109] Analog zum aus der Molekülorbital-Theorie bekannten MO-Schema, werden für periodische Festkörper Bandstrukturen bestimmt. Diese sind die Darstellung der Energien bzw. Eigenwerte der Kristallorbitale in Abhängigkeit der speziellen κ -Punkte der IBZ. Zur Klassifizierung eines Festkörpers in Isolator, Halbleiter oder Metall werden im Bändermodell die Grenzbänder betrachtet. Am absoluten Nullpunkt ($T = 0$ K) ist das Valenzband voll besetzt, das im Falle von Isolatoren und Halbleitern durch die elektronische Bandlücke E_g vom unbesetzten Leitungsband getrennt ist. Die Bandlücke ist somit über die Differenz der Energie des höchst besetzten Kristallorbitals (HOCO, engl. *highest occupied crystal orbital*) und der Energie des niedrigst unbesetzten Kristallorbitals (LUCO, engl. *lowest unoccupied crystal orbital*) definiert.

Die Eigenleitfähigkeit des Festkörpers ist durch das Verhältnis aus Bandlücke und Temperatur $\frac{E_g}{k_B T}$ gegeben. Festkörper mit $E_g \gg T$, mit T nahe der Raumtemperatur, werden als Isolatoren, solche ohne Bandlücke als metallische Leiter bezeichnet. Halbleiter besitzen üblicherweise eine Bandlücke von bis zu 3 eV.^[96]

Für Temperaturen größer 0 K muss die Fermi-Energie E_f in die Leitfähigkeitsbetrachtung mit einfließen.^[110] Diese Energie stellt die energetische Grenzmitte zwischen besetzten und unbesetzten Kristallorbitalen dar und lässt sich über die Gesamtzahl der Elektronen N definieren:

$$N = \int_{-\infty}^{E_f} f(\epsilon) P(\epsilon) d\epsilon. \quad (3.10)$$

Dabei gibt die Fermi-Dirac-Verteilung $f(\epsilon)$ die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Niveau der Energie ϵ des idealen Elektronengases im thermischen Gleichgewicht besetzt ist:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1}. \quad (3.11)$$

μ beschreibt das chemische Potential, das am absoluten Nullpunkt der Fermi-Energie E_f entspricht.

In Gleichung 3.10 beschreibt $P(\epsilon)$ die Zustandsdichte (DOS, engl. *density of states*)

der Kristallorbitale.^[111] Somit beschreibt $P(\epsilon)d\epsilon$ die Anzahl der Energieniveaus $\epsilon_a(k)$ pro Energieintervall $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$:

$$P(\epsilon) \propto \sum_a^N \left(\frac{\partial \epsilon_a}{\partial k} \right)^{-1} = \sum_a^N v_a(k)^{-1}. \quad (3.12)$$

Die Mulliken-gewichtete Zustandsdichte, wobei entweder auf die Atome der Elementarzelle oder die jeweiligen Orbitalbeteiligungen projiziert wird, wird als PDOS (engl. *projected density of states*) bezeichnet.^[100] Diese Beteiligungen können über Populationsanalysen in bindende und anti-bindende Beiträge aufgeschlüsselt werden und lassen somit Aussagen über die Bindungsverhältnisse in Festkörper zu. Diese Analysen werden als COOP (engl. *crystal orbital overlap populations*) bzw. COHP (engl. *crystal orbital Hamilton populations*) bezeichnet.^[109]

Bandstrukturen, DOS bzw. PDOS und COHP werden im Folgenden genutzt, um die in Kapitel 6 untersuchten Verbindungen aufgrund ihrer elektronischen Struktur zu klassifizieren und zu bewerten. Obwohl mit Hilfe dieser Modelle die prinzipielle Einordnung in metallische und nicht-metallische Verbindungen möglich ist, wird zusätzlich die Boltzmann-Transport-Theorie eingeführt, um die elektrische Leitfähigkeit zu quantifizieren.

3.7 DIE BOLTZMANN-TRANSPORT-THEORIE

Für die Charakterisierung von Festkörpern in Bezug auf ihre Eignung als Elektromaterial spielt der Elektronentransport eine entscheidende Rolle, da daraus makroskopische Observablen wie die elektrische Leitfähigkeit abgeleitet werden können. Für die *ab initio*-Berechnung dieser Transporteigenschaften wird die semi-klassische Boltzmann-Transport-Theorie^[112] genutzt, aus der der Transportkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit σ in atomaren Einheiten abgeleitet wird:

$$[\sigma]_{qr}(\mu T) \int d\epsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \Xi_{qr}(\epsilon). \quad (3.13)$$

Dabei beschreibt μ das chemische Potential, T die Temperatur, ϵ die Bandenergie, e die Elektronenladung und f_0 die Fermi-Dirac-Verteilung (s. Gl. 3.11). Ξ definiert die Transport-Verteilungs-Funktion nach

$$\Xi_{qr}(\epsilon) = \tau \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_i \nu_{i,q}(\mathbf{k}) \nu_{i,r}(\mathbf{k}) \delta(\epsilon - \epsilon_i(\mathbf{k})), \quad (3.14)$$

wobei ν_i die Geschwindigkeit des i -ten Bandes, berechnet entlang der kartesischen Richtungen q und r , darstellt. Über τ wird die Relaxationszeit beschrieben, die im Rahmen der Relaxationszeit-Näherung^[96] unabhängig von \mathbf{k} als konstant angenommen wird. Die kritische Größe dieses Ansatzes stellt die Bandgeschwindigkeit dar, die über die Ableitung der Bandenergie $\epsilon_i(\mathbf{k})$ nach den kartesischen Komponenten k_q des reziproken Gittervektors \mathbf{k} definiert ist:

$$\nu_{i,q}(\mathbf{k}) = \frac{\partial \epsilon_i(\mathbf{k})}{\partial k_q}. \quad (3.15)$$

Unter Verwendung von Basissätzen aus ebenen Wellen wird Gleichung 3.15 im Rahmen des BoltzTrap-Programmpakets^[113] über die Interpolation der Eigenwerte des \mathbf{k} -Raums gelöst. Eine zweite Möglichkeit stellt das BoltzWann-Programm^[114] dar, das lokalisierte Wannier-Funktions-Basissätze nutzt.

Unter Verwendung von CGTOs (s. Abschnitt 4.1.2) werden in CRYSTAL17 die geforderten Ableitungen analytisch bestimmt, wodurch Probleme der Bänderüberschneidung vermieden werden.^[115,116] Über den Definition der Bandenergien nach

$$\epsilon_i(\mathbf{k}) = \mathbf{C}_i^\dagger(\mathbf{k}) \mathbf{F}(\mathbf{k}) \mathbf{C}_i(\mathbf{k}) \quad (3.16)$$

werden die Ableitungen bezüglich der reziproken Gittervektor-Komponenten k_q gebildet:

$$\epsilon_i(\mathbf{k}) = \left[\mathbf{C}_i^\dagger(\mathbf{k}) \frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{k})}{\partial k_q} \mathbf{C}_i(\mathbf{k}) \right]_{ii} - \left[\mathbf{C}_i^\dagger(\mathbf{k}) \frac{\partial \mathbf{S}(\mathbf{k})}{\partial k_q} \mathbf{C}_i(\mathbf{k}) \mathbf{E}(\mathbf{k}) \right]_{ii}. \quad (3.17)$$

Dabei sind die Koeffizientenmatrizen im Rahmen der KS-DFT über das SCF-Verfahren zugänglich. $\frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{k})}{\partial k_q}$ und $\frac{\partial \mathbf{S}(\mathbf{k})}{\partial k_q}$ werden über eine modifizierte Fourier-Transformation als Summe der Größen des direkten Raumes dargestellt:

$$\frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{k})}{\partial k_q} = \sum_{\mathbf{g}} i g_q \mathbf{F}(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}} \quad (3.18a)$$

$$\frac{\partial \mathbf{S}(\mathbf{k})}{\partial k_q} = \sum_{\mathbf{g}} i g_q \mathbf{S}(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}}. \quad (3.18b)$$

Der Vorteil dieses analytischen Ansatzes besteht darin, dass die Kurzreichweitigkeit des Fock-Operators bei Verwendung lokaler CGTOs ausgenutzt werden kann. Aus diesem Grund eignet sich dieses Vorgehen für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach Gleichung 3.13 für Halbleiter und Metalle.^[115,116] In Kombination mit Bandstruk-

turen und PDOS wird dieser Ansatz über das in CRYSTAL17 implementierte Modul BOLTZTRA genutzt, um die in Kapitel 6 berechneten Verbindungen zu charakterisieren.

KAPITEL 4 | BASISÄTZE IN DER QUANTENCHEMIE

Quantenchemische Methoden zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Molekülen und Festkörpern hängen stark von der Wahl des Satzes an Basisfunktionen – dem sogenannten Basissatz – ab.^[117] Dieser wird genutzt, um die Molekül- bzw. Kristallorbitale zu konstruieren. Im folgenden Kapitel wird auf die unterschiedlichen Arten von Basissätzen und deren mathematische Darstellung eingegangen. Des Weiteren wird die Behandlung schwerer Elemente beleuchtet sowie auf Vor- und Nachteile für quantenchemische Molekül- und im Besonderen Festkörperrechnungen eingegangen.

4.1 ATOMZENTRIERTE BASISFUNKTIONEN

Die Einführung einer definierten atomaren Basis im Roothaan-Hall-Formalismus (Gl. 2.19) führt als Konsequenz der atomaren Symmetrie zur allgemeinen Form atomzentrierter Basisfunktionen:^[37,118]

$$\chi(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = R(\mathbf{r})S_{lm}(\theta, \varphi). \quad (4.1)$$

Dabei beschreibt $R(\mathbf{r})$ den Radialteil und $S_{lm}(\theta, \varphi)$ die reelle Kugelflächenfunktion. Aufgrund der Singularität des Potentials am Atomkern mit der Ladung Z , muss die Wellenfunktion an dieser Stelle ($\mathbf{r} = 0$) eine Kuspel (engl. *cusp*) besitzen. Formal folgt für die Steigung am Kernort:^[119]

$$\left(\frac{dR}{dr}\right)_{r=0} = -Z. \quad (4.2)$$

Für große Elektron-Kern-Abstände wird der exponentielle Abfall der Wellenfunktion gefordert, der aus den exakten 1s-Orbitalen des Wasserstoff-Atoms abgeleitet wird.

Funktionen, die diese Form und Forderung erfüllen, werden im kommenden Abschnitt erläutert.

4.1.1 SLATER-FUNKTIONS-ORBITALE

Die erste Klasse atomzentrierter Basisfunktionen, die in quantenchemischen Rechnungen verwendet werden, bilden die Slater-Funktions-Orbitale (STO, engl. *Slater-type orbitals*).^[32] Diese besitzen in Polarkoordinaten folgende Form:

$$\chi_{\zeta,n,m,l}^{\text{STO}}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = N S_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}. \quad (4.3)$$

Hierbei ist N der Normierungsfaktor und $S_{l,m}$ die reelle Kugelflächenfunktion. Eine Eigenschaft von STOs ist, dass sie im Gegensatz zu Wasserstofforbitalen keine radialen Knoten besitzen. Aufgrund des Exponentialterms beschreiben STOs den *cusp* bei $\mathbf{r} = 0$ richtig und zeigen für große Abstände der Elektronen vom Kern ein korrektes Abklingverhalten. Die Berechnung von Drei- und Vier-Zentren-Zwei-Elektronen-Integralen ist mit STOs jedoch numerisch sehr aufwändig. Aus diesem Grund werden STOs hauptsächlich für atomare und diatomare Systeme verwendet, bei denen hohe Genauigkeit erforderlich ist. Des Weiteren können STOs für semi-empirische Methoden, bei denen Mehrzentren-Integrale vernachlässigt werden, angewandt werden. Eine weitere Möglichkeit stellt der Einsatz von STOs in Form von Hilfsbasen im Rahmen des *RI*-Ansatzes^[120] oder bei der Verwendung sogenannter Komposit-Methoden wie *r²SCAN-3c* dar.^[121]

4.1.2 GAUSS-FUNKTIONS-ORBITALE

Die zweite Klasse atomzentrierter Basisfunktionen bilden die Gauß-Funktions-Orbitale (GTO, engl. *Gaussian-type orbitals*).^[32] Diese können in der sphärischen

$$\chi_{\zeta,n,m,l}^{\text{GTO}}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = N S_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} \quad (4.4)$$

oder der kartesischen Form

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}^{\text{GTO}}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad (4.5)$$

gegeben sein. Diese Darstellungen unterscheiden sich beispielsweise für die *d*-Orbitale. In Polarkoordinaten werden fünf Komponenten ($S_{2,2}, S_{2,1}, S_{2,0}, S_{2,-1}, S_{2,-2}$), in kar-

tesischen Koordinaten jedoch sechs Komponenten ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$) gegeben. Die sechs kartesischen Komponenten können in fünf sphärische d -Funktionen und ein zusätzliches s -Orbital transformiert werden. In modernen QC-Programmen stellt die kartesische Darstellung die gebräuchlichste Form dar, um anschließend als Ausgangspunkt für die Transformation in die sphärische Darstellung zu fungieren. Über die Summe der Exponenten l_x, l_y und l_z wird der Orbital-Typ charakterisiert. Im Vergleich zu STOs wird der größte Unterschied im Exponentialterm deutlich. Durch die quadratische Abhängigkeit sind GTOs nicht in der Lage den *cusp* bei $r = 0$ und damit auch das richtige Verhalten von Elektronen in Kernnähe zu beschreiben. Des Weiteren fallen GTOs im Vergleich zu STOs mit steigendem Kernabstand zu schnell ab. Eine Möglichkeit dieses fehlerhafte Radialverhalten anzunähern, wird über die Einführung kontrahierter GTOs (vgl. Gl. 4.8) beschrieben.

Nichtsdestotrotz werden in der *ab initio*-Quantenchemie hauptsächlich GTOs verwendet. Ihr entscheidender Vorteil ist, dass nach dem Gaußschen Produkttheorem das Produkt zweier GTOs an unterschiedlichen Atomen A und B wieder ein GTO ergibt, das zwischen den Atomen an X zentriert ist:^[118]

$$\chi_A^{\text{GTO}} \cdot \chi_B^{\text{GTO}} = e^{-\zeta_A(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)^2} e^{-\zeta_B(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)^2} \quad (4.6a)$$

$$= e^{-\zeta_X(\mathbf{R}_A-\mathbf{R}_B)^2} \underbrace{e^{-(\zeta_A+\zeta_B)(\mathbf{r}-\mathbf{R}_X)^2}}_{\chi_X^{\text{GTO}}} \quad (4.6b)$$

mit

$$\mathbf{R}_X = \frac{\zeta_A \mathbf{R}_A + \zeta_B \mathbf{R}_B}{\zeta_A + \zeta_B} \quad (4.7a)$$

$$\zeta_X = \frac{\zeta_A \zeta_B}{(\zeta_A + \zeta_B)}. \quad (4.7b)$$

Somit lassen sich durch die Reduzierung der Vier-Zentren-Zwei-Elektronen-Integrale zu Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Integrale die Mehrzentren-Zwei-Elektronen-Integrale (vgl. Gl. 2.24) effizient berechnen.

GTOs sind in fast allen Fällen atomzentriert, können aber auch zur verbesserten Berechnung von z.B. van der Waals-Wechselwirkungen auf einer Bindung oder zwischen nicht-bindenden Atomen zentriert werden^[122].

Die Anzahl der Basisfunktionen ist ausschlaggebend für die Qualität der berechneten Ergebnisse. Die einfachste Möglichkeit stellt hierbei der Minimal-Basissatz dar, in dem nur so viele Funktionen verwendet werden, um alle Elektronen des neutralen

Atoms beschreiben zu können. Zur weiteren Verbesserung kann diese Anzahl nun verdoppelt (DZ, engl. *double-zeta*), verdreifacht (TZ, engl. *triple-zeta*) usw. werden. Der Multiplikationsfaktor wird im Allgemeinen als Kardinalzahl bezeichnet. Dabei muss unterschieden werden, ob die Anzahl aller Orbitale oder nur die der Valenzorbitale vergrößert wird. Der zweite Fall wird als geteilte Valenz-Basis (engl. *split-valence*) bezeichnet.

Um verschiedene Bindungssituationen optimal zu beschreiben, können dem Basissatz zusätzliche Funktionen hinzugefügt werden. Zur Berücksichtigung von Polarisat ionseffekten wird der Basissatz um sogenannte Polarisationsfunktionen mit höheren Drehimpulsquantenzahlen erweitert. Zur Beschreibung von Anionen oder metallischer Systeme werden häufig diffuse Funktionen mit sehr kleinen Exponenten und somit merklichen Funktionswerten bei großen Abständen hinzugefügt.

Zur weiteren Verbesserung von QC-Rechnungen werden verschiedene Näherungen eingeführt. Um die Schalenstruktur der Wasserstofforbitale beizubehalten, passt man GTOs möglichst gut an STOs an, da diese eine bessere Näherung der exakten Radialfunktion darstellen. Dazu werden aus mehreren primitiven GTOs kontrahierte GTOs (CGTO, engl. *contracted Gaussian type orbitals*) konstruiert:

$$\chi^{\text{CGTO}} = \sum_i^K a_i \chi_i^{\text{GTO}}. \quad (4.8)$$

Des Weiteren wird nach dem Variationsprinzip ein Minimum der Gesamtenergie für atomare Referenzsysteme gesucht. Im Fall von Energie-optimierten Basissätzen beschreiben die meisten Basisfunktionen die energetisch wichtigen, chemisch aber inerten kernnahen Elektronen. Deshalb werden kernnahe CGTOs mit hohen Kontraktionslängen K und festgelegten Kontraktionskoeffizienten a_i konstruiert, wodurch außerdem die Annäherung des *cusp* ermöglicht wird. Dies führt zwar dazu, dass die Flexibilität des Basissatzes geringer wird, sich jedoch die Anzahl der Linearkombinationskoeffizienten und somit die Ordnung des Säkularproblems verringert.

Um die Anpassungsfähigkeit des Basissatzes in verschiedenen Bindungssituationen zu gewährleisten, werden zur Beschreibung der Valenzelektronen mehrere CGTOs mit unterschiedlichen Orbitalexponenten angesetzt. Darüber hinaus wird die Kontraktionslänge mit steigender Hauptquantenzahl variiert, was am Beispiel des Pople-Basissatzes 6-31G^[32] deutlich wird. Dabei handelt es sich um eine *split-valence* Basis, die zur Beschreibung der kernnahen Orbitale sechs primitive GTOs kontrahiert. Die inneren Valenzorbitale werden durch CGTOs aus drei primitiven GTOs und die äußeren

Valenzorbitale durch eine primitive GTO dargestellt.

Insgesamt können Basissätze im Allgemeinen nach der Größe bzw. Kardinalzahl, dem Kontraktionsschema und der Anzahl der hinzugefügten diffusen und Polarisationsfunktionen charakterisiert werden.

Die Konstruktion von Kristallorbitalen $\Phi_{\text{CGTO}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ erfolgt durch die Linearkombination von Blochfunktionen (LCBF, engl. *linear combination of Bloch functions*) (vgl. Unterkapitel 3.3). Dazu wird im Kristallorbital-Programm CRYSTAL17 die gitterperiodische Funktion $u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ aus Gleichung 3.5 über einen endlichen Satz an kontrahierten, atomzentrierten GTOs dargestellt:^[123]

$$\Phi_{\text{CGTO}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^{\text{Basis}} c_{\mu}^{\mathbf{k}} \varphi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.9a)$$

$$= \sum_{\mathbf{T}}^{\pm\infty} \sum_A^{\text{PUC}} \sum_{\mu_A}^{B_A} c_{\mu}^{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \underbrace{\chi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A - \mathbf{T})}_{u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}. \quad (4.9b)$$

Hierbei stellt \mathbf{r}_A den Ortsvektor des Atoms A in der Referenz-Elementarzelle dar, an dem das μ -te Atomorbital zentriert ist.

Solche atomzentrierten Basissätze für Festkörperrechnungen wurden in der vorliegenden Arbeit für alle Elemente bis zur sechsten Periode des PSE entwickelt. Diese werden in Kapitel 5 vorgestellt.

4.2 EBENE WELLEN

Neben den atomzentrierten Basissätzen stellen ebene Wellen eine zweite Variante dar, die elektronische Struktur bzw. Kristallorbitale von Festkörpern zu beschreiben^[32]. Zur Darstellung unendlicher Festkörper, beispielsweise durch Einheitszellen mit periodischen Randbedingungen, ist es sinnvoll, Basisfunktionen zu wählen, deren Verlauf ebenfalls periodisch ist.

Ausgehend von der Definition für Blochfunktionen $\varphi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ aus Gleichung 3.5 kann die Gitterperiodizität der Funktion $u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ genutzt werden, um diese als Fourierreihe ebener Wellen mit identischer Periodizität zu entwickeln:

$$u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (4.10)$$

Der Laufindex \mathbf{G} beschreibt hierbei den reziproken Gittervektor (vgl. Gl. 3.3). Somit können Kristallorbitale $\Phi_{\text{PW}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ in derselben Basis entwickelt werden:

$$\Phi_{\text{PW}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (4.11)$$

Unter Anwendung der Born-von Kármán-Randbedingungen wird sich nur auf eine endliche Anzahl Blochfunktionen beschränkt. Dazu werden spezielle \mathbf{k} -Vektoren ausgewählt, sodass $\Phi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ zu einer Hauptregion des Kristalls gitterperiodisch ist. Die erlaubten Werte dieser Vektoren ergeben sich mit Hilfe des Translationsvektors \mathbf{T} nach $\mathbf{k} \cdot \mathbf{T} = 2\pi n$.

Da Basissätze aus ebenen Wellen zunächst unendlich groß sind, werden diese in der Praxis durch die Verwendung der Obergrenze der kinetischen Energie der ebenen Welle E_{cut} limitiert. Typische Energiedifferenzen zwischen \mathbf{G} -Vektoren sind ~ 0.01 eV. Somit kann die Qualität des Basissatzes eindeutig über den maximalen Wert des \mathbf{G} -Vektors charakterisiert werden. In quantenchemischen Programmen werden nur solche \mathbf{G} -Vektoren berücksichtigt, die folgende Bedingung erfüllen:

$$\frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2m_e} \leq E_{\text{cut}}. \quad (4.12)$$

Die Größe des Basissatzes hängt ausschließlich von der Größe der Einheitszelle und E_{cut} , nicht jedoch von den Atomen ab. Dies steht im Kontrast zu den atomzentrierten CGTOs und rechtfertigt die Verwendung für große periodische Systeme.

Im Allgemeinen sind Basissätze aus ebenen Wellen jedoch erheblich größer als solche aus CGTOs. Auf der anderen Seite sind Berechnungen mit ebenen Wellen frei vom Basissatz-Superpositionsfehler und machen somit eine Counterpoise-Korrektur überflüssig (s. Unterkapitel 4.4). Aufgrund der Orthogonalität ebener Wellen ergeben sich zudem keine Probleme mit der linearen Abhängigkeit (s. Unterkapitel 4.5)

4.3 EFFEKTIVE RUMFPOTENTIALE

Die schweren Elemente des Periodensystems ($Z > 36$) besitzen eine große Anzahl Rumpfelektronen, deren Relevanz aus chemischer Sicht gering ist.^[124] Mit steigender Ordnungszahl werden jedoch sehr viele Basisfunktionen benötigt, um insbesondere die Valenzorbitale gut beschreiben zu können. Des Weiteren spielen in der unteren Hälfte des Periodensystems relativistische Effekte eine zunehmende Rolle.^[125] Aus

diesem Grund ist es sinnvoll, die Rumpfelektronen durch ein effektives Rumpfpotential (ECP, engl. *effective core potential*) darzustellen und nur die Valenzorbitale explizit zu betrachten.^[126] Diese Potentiale sind analog zu den Pseudopotentialen (PP, engl. *pseudo potential*) der Physikernotation.^[127] Dieser Ansatz der Vernachlässigung der expliziten Betrachtung der Rumpfelektronen liefert eine mit All-Elektronen-Rechnungen vergleichbare Qualität bei deutlich geringerem Rechenaufwand. Des Weiteren können über die Parametrisierung des ECPs Teile der Relativistik, im Besonderen skalar-relativistische Effekte, berücksichtigt werden, ohne explizit voll-relativistische Berechnungen durchführen zu müssen.^[125]

Zur Darstellung des effektiven Rumpfpotentials sind Gauß-Funktionen gebräuchlich. Bei einer Beschreibung der Valenzelektronen über CGTOs anstatt über ebene Wellen tritt somit keine Diskontinuität zwischen Rumpf- und Valenzbereich auf. Die Qualität des ECPs hängt abschließend ausschließlich von der Anzahl der durch das Potential beschriebenen Rumpfelektronen und von den in der Parametrisierung einbezogenen Effekten ab.

Die effektiven Rumpfpotentiale V_X^{ECP} eines Atoms X der Stuttgart/Köln-Gruppe^[128], die in dieser Arbeit verwendet werden, sind Ein-Zentrum-Ein-Elektron-Potentiale. Durch Einsetzen in den formal nicht-relativistischen Hamiltonoperator \hat{H}_X

$$\hat{H}_X = \sum_i^n \hat{h}_X(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.13)$$

mit dem Einteilchenoperator \hat{h}_X

$$\hat{h}_X(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_X^{\text{ECP}}(i), \quad (4.14)$$

ist es mit Hilfe dieser Potentiale möglich, die Valenzspektren relativistischer All-Elektronen-Berechnungen zu simulieren. Hierbei bezeichnen die Indizes i und j Elektronen und n die Anzahl der Valenzelektronen.

Formal setzt sich das Rumpfpotential V_X^{ECP} in einem semi-lokalen Ansatz wie folgt zusammen:

$$V_X^{\text{ECP}}(i) = -\frac{Q}{r} + \sum_{l,j} \left[\sum_k B_{lj,k} e^{-\beta_{lj,k} r^2} \right] \mathcal{P}_{lj}. \quad (4.15)$$

Der langreichweitige Teil wird durch das Monopolpotential mit der effektiven Kernladung Q dominiert. Diese ergibt sich als Differenz aus der Kernladungszahl und der Anzahl der durch das Rumpfpotential beschriebenen Elektronen. \mathcal{P}_{lj} ist der Projek-

tionsoperator bezüglich der Drehimpulsquantenzahlen l und $j = l \pm 1/2$. Die innere Summe beschreibt den kurzreichweitigen Teil des Potentials, der das Coulomb- und Austausch-Potential sowie die Pauli-Repulsion und relativistische Effekte beinhaltet. Diese Effekte sind implizit in der Entwicklung der Gauß-Funktionen enthalten, die durch die Parameter $B_{l,j,k}$ und $\beta_{l,j,k}$ charakterisiert werden.

Die in CRYSTAL17 implementierten Rumpfpotentiale V^{PS} enthalten zusätzlich einen lokalen, l -unabhängigen Term:^[123]

$$V^{\text{PS}} = V_X^{\text{ECP}} + \sum_k r^{n_k} C_k e^{-\gamma_k r^2}. \quad (4.16)$$

Die in dieser Arbeit entwickelten Gaußschen Basissätze für Festkörper greifen auf den ECP-Ansatz für die Elemente der fünften und sechsten Periode zurück. Die dabei verwendeten effektiven Rumpfpotentiale verzichten auf den lokalen Term aus Gleichung 4.16 und besitzen die Form nach Gleichung 4.15. Eine detaillierte Auflistung der genutzten ECPs wird in Kapitel 5 Tabelle 5.1 gegeben.

4.4 DER BASISSATZ-SUPERPOSITIONSFEHLER

Unter Anwendung finiter atomzentrierter CGTOs resultiert der Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE, engl. *basis set superposition error*) aus der Unvollständigkeit der Basis (BSIE, engl. *basis set incompleteness error*).^[32] Am Beispiel der Berechnung der Wechselwirkungsenergie von van der Waals-Komplexen ΔE_{Bind} zeigt sich dieser Effekt deutlich. Die Gesamtenergie des Komplexes AB wird über die atomzentrierten Basen a und b der einzelnen Fragmente A und B berechnet:

$$\Delta E_{\text{Bind}} = E(AB)_{ab} - E(A)_a - E(B)_b. \quad (4.17)$$

Dabei wird die Bindungsenergie des Komplexes überschätzt, da alle Fragmente aufgrund der Überlappung der Basisfunktionen teilweise auch durch Basisfunktionen benachbarter Fragmente beschrieben werden. Bei der Berechnung der einzelnen Fragmente werden jedoch ausschließlich die CGTOs der jeweiligen Fragmente verwendet. Die resultierende Differenz beschreibt den BSSE, der durch die Überlappung der Basisfunktionen den Fehler der unvollständigen Basis partiell ausgleicht. Je mehr Basisfunktionen ein Fragment beschreiben, desto kleiner wird der BSSE und für einen vollständigen Basissatz (CBS, engl. *complete basis set*) ist der BSSE Null.

Eine Möglichkeit den BSSE zu eliminieren, stellt der Ansatz über den chemischen

Hamiltonoperator (CHA, engl. *chemical Hamiltonian approach*) dar, wobei der BSSE *a priori* behoben wird.^[129–132]

Eine weitere Variante wird über die von Boys und Bernardi eingeführte Counterpoise-Korrektur (CP) beschrieben, die den BSSE näherungsweise *a posteriori* abschätzt.^[133] Für die in Gleichung 4.17 berechneten Fragmente werden die Energien in der Geometrie des Gesamtsystems (*) bestimmt. Des Weiteren werden die Energien von *A* und *B* zusätzlich über die Basisfunktionen der jeweils anderen Fragmente *a* bzw. *b* berechnet. Solche zusätzlichen Funktionen werden als *Ghost*-Funktionen bezeichnet und sind an den Stellen der *Ghost*-Atome zentriert, deren Kernladung und Elektronenzahl auf Null gesetzt wird. Somit ergibt sich die CP-Korrektur zu:

$$\Delta E_{CP} = E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^* - E(A)_a^* - E(B)_b^*. \quad (4.18)$$

Mit Hilfe dieser Erweiterung wird nun die CP-korrigierte Bindungsenergie bestimmt:

$$E_{\text{Bind,CP}} = \Delta E_{\text{Bind}} - \Delta E_{CP}. \quad (4.19)$$

Für die Berechnung der Atomisierungsenergie von Festkörpern unter Verwendung von CGTO Basissätzen kann die CP-Korrektur angewandt werden, indem Cluster aus *Ghost*-Atomen definiert werden (s. Abbildung 5.2). Des Weiteren kann über diese Methode der atomare BSSE abgeschätzt werden. Dieser ist für die Entwicklung der in dieser Arbeit vorgestellten CGTO Basissätze für Festkörper von entscheidender Bedeutung, worauf in Kapitel 5 explizit eingegangen wird.

4.5 LINEARE ABHÄNGIGKEITEN

Unter Verwendung von großen und diffusen CGTO-basierten Basissätzen kann – im Besonderen für Festkörperrechnungen – das Problem der linearen Abhängigkeit der Basis entstehen.^[37] Dies kann aus den Roothaan-Hall-Gleichungen (Gl. 2.21) abgeleitet werden. Dabei werden sowohl im Rahmen der HF- als auch der KS-DFT-Methode die linearen Entwicklungskoeffizienten zur Konstruktion von Molekül- oder Kristallorbitalen iterativ über das SCF-Verfahren bestimmt. Der kritische Faktor wird über die Überlappungsmatrix **S** in Gleichung 2.21 beschrieben, die aus der Tatsache resultiert, dass die atomzentrierten Basisfunktionen zwar normiert aber nicht orthogonal sind. Um die Roothaan-Hall-Gleichungen in ein Matrix-Eigenwertproblem zu überführen, werden die Basisfunktionen orthogonalisiert. Dazu muss eine Transformationsmatrix **X**

formuliert werden, mit der folgende Forderung erfüllt sein muss:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbb{1}. \quad (4.20)$$

Zur Orthogonalisierung der Basis können unterschiedliche Verfahren genutzt werden. Im Rahmen der symmetrischen Orthogonalisierung wird \mathbf{X} über die inverse Quadratwurzel von \mathbf{S} definiert:

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger. \quad (4.21)$$

Dabei wird \mathbf{S} über eine unitäre Transformation mit der Matrix \mathbf{U} in die Diagonalform \mathbf{s} gebracht. Anschließend wird die inverse Quadratwurzel jedes Eigenwertes gezogen und rücktransformiert. Wenn \mathbf{S} hermitesch ist, muss dies auch für $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ gelten, sodass aus

$$\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} = \mathbf{S}^0 = \mathbb{1} \quad (4.22)$$

hervorgeht, dass es sich bei $\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ um eine orthogonalisierende Transformationsmatrix handelt. Beim Auftreten linearer Abhängigkeiten ($s_i \rightarrow 0$) wird in Gleichung 4.21 durch Werte nahe Null dividiert, woraus numerische Instabilitäten resultieren. Dieses Problem tritt im Besonderen bei Festkörperrechnungen mit periodischen Randbedingungen unter Verwendung atomzentrierter Basisfunktionen mit kleinen Exponenten auf, wobei die untere Orbitalexponentengrenze bei etwa $\zeta \approx 0.1$ liegt. Es ist zu beachten, dass \mathbf{X} ebenfalls genutzt wird, um \mathbf{F} und \mathbf{C} in Gleichung 2.21 zu transformieren.

Eine zweite Möglichkeit stellt die kanonische Orthogonalisierung dar. Dabei wird die Transformationsmatrix \mathbf{X} über

$$\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \quad (4.23)$$

dargestellt, wobei analog zu Gleichung 4.22 gezeigt werden kann, dass es sich um eine orthogonalisierende Transformationsmatrix handelt. Dabei werden die Matrixelemente über

$$X_{ij} = U_{ij} s_j^{-\frac{1}{2}} \quad (4.24)$$

bestimmt. Aus Gleichung 4.24 folgt, dass sich ebenfalls Probleme der linearen Abhängigkeiten für den Fall der Annäherung von s_j an Null ergeben. Eine Möglichkeit das beschriebene Problem der kleinen Eigenwerte zu beheben, besteht in der Sortierung der K Eigenwerte der Diagonalmatrix \mathbf{s} und analog der Spalten der unitären Matrix \mathbf{U} aus:

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s}. \quad (4.25)$$

Nach Festlegung eines unteren Grenzwertes - oft $s_i \leq 10^{-4}$ - können die m Eigenwerte, die unter diese Grenze fallen, mit den zugehörigen m Spalten von \mathbf{X} entfernt werden. Daraus resultiert eine $K \times (K - m)$ Transformationsmatrix $\tilde{\mathbf{X}}$, die aus $(K - m)$ orthonormalen Basisfunktionen χ'_μ besteht:

$$\chi'_\mu = \sum_{\nu=1}^K \tilde{\mathbf{X}}_{\nu\mu} \chi_\nu \quad \mu = 1, 2, \dots, (K - m). \quad (4.26)$$

Wie bereits beschrieben, entsteht die Problematik der linearen Abhängigkeit der Basis vornehmlich bei Festkörperrechnungen unter Verwendung von Basisfunktionen mit sehr kleinen Exponenten (s. Unterkapitel 5.2). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine weitere Möglichkeit genutzt, um dieses Problem zu umgehen. Dazu werden *a priori* Basissätze konstruiert, die ein einheitliches Qualitätsniveau besitzen und auf Funktionen mit sehr kleinen Orbitalexponenten ($\zeta < 0.1$) verzichten. Der gesamte Prozess dieser Entwicklung wird in Kapitel 5 detailliert vorgestellt.

KAPITEL 5 | GAUSSSCHE BASISsätze FÜR FESTKÖRPER

Im folgenden Kapitel wird die in dieser Arbeit durchgeführte Entwicklung atomzentrierter Gaußscher Basissätze für Festkörperrechnungen beschrieben. Ausgangspunkt hierfür waren die pob-Basissätze für die Elemente der ersten vier Perioden aus dem Jahr 2013.^[134] Darauf aufbauend wurden zunächst Basissätze für die Elemente der fünften Periode generiert.^[135] Im Laufe der weiteren Entwicklung wurden jedoch Schwachstellen der bestehenden Basissätze bei der Beschreibung von Molekulkristallen offengelegt, sodass die Optimierungsparameter angepasst und daraus die BSSE-korrigierten (Basissatz-Superpositionsfehler, engl. *basis set superposition error*) pob-rev2-Basissätze entwickelt wurden. Somit entstanden zunächst 2019 die pob-rev2-Versionen der ersten vier Perioden,^[136] die dann sukzessive um die Elemente der fünften^[137] und sechsten^[138] Periode sowie der Lanthanoide^[139] erweitert wurden.

Im Folgenden werden sowohl die einzelnen Entwicklungsschritte beleuchtet als auch die Ergebnisse der Arbeiten für die Elemente H-Po zusammengefasst. Zur besseren Übersicht werden nur die Resultate für die Basissätze auf *triple-zeta valence with polarization* Niveau diskutiert, die nachfolgend als pob-TZVP bzw. pob-TZVP-rev2 bezeichnet werden. Ein Überblick über die Verfügbarkeit der entwickelten pob-Basissätze ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die explizite Auflistung der Basissätze ist für alle Qualitäts- und Entwicklungsstufen im Anhang A.1 gegeben.

Der gesamte Entwicklungsprozess und im Besonderen die resultierenden Basissätze sind zentraler Baustein der vorliegenden Arbeit. Diese finden in allen späteren Kapiteln direkte Anwendung.

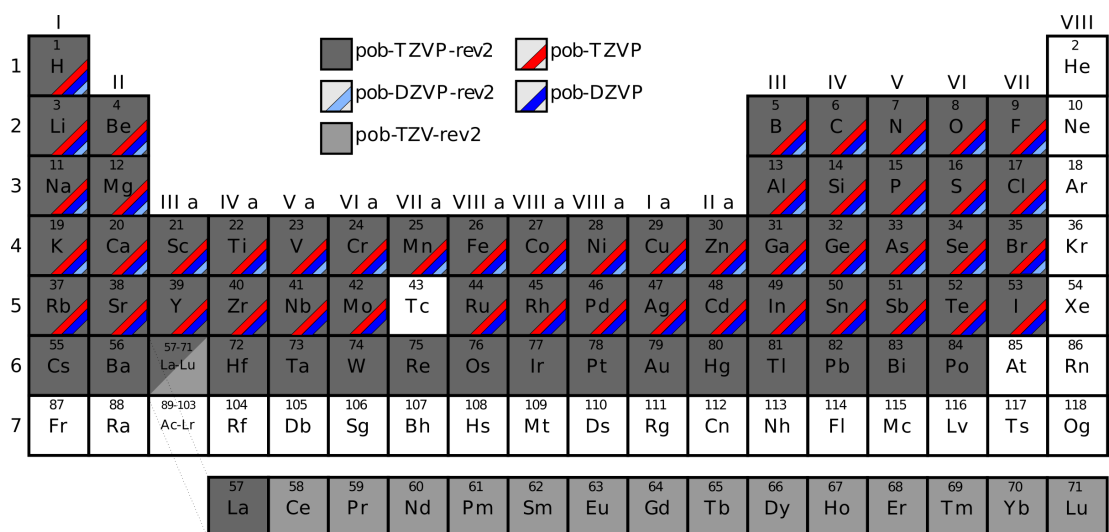


Abbildung 5.1: Überblick der Verfügbarkeit der entwickelten pob-DZVP- (H-I), pob-TZVP- (H-I), pob-DZVP-rev2- (H-Br) und pob-TZVP-rev2-Basissätze (H-Po). Die Basissätze der Lanthanoide sind auf pob-TZV-rev2-Niveau verfügbar.

5.1 EINLEITUNG

Für die Genauigkeit einer quantenchemischen Rechnung spielen verschiedene Faktoren eine Rolle. Abhängig von der zu untersuchenden Problemstellung ist neben der angewendeten Methode die Wahl der Basissätze entscheidend.^[32,118] Aus diesen werden – entsprechend des zu beschreibenden Systems – entweder Molekül- oder Kristallorbitale entwickelt. Grundsätzlich stehen sich für die Form der Basissätze verschiedene Ansätze gegenüber (s. Kapitel 4):

1. nicht-atomzentrierte ebene Wellen (PWs, engl. *plane waves*),
2. numerische Basisfunktionen auf Realraum-Gittern (RSG, engl. *real-space grid*),
3. atomzentrierte Basisfunktionen (LCAO, engl. *linear combination of atomic orbitals*).

Beispiele für Programme, die ausschließlich PWs verwenden, sind: VASP,^[140–142] QuantumEspresso,^[143,144] CASTEP^[145] und ABINIT.^[146] GPAW^[147,148] stellt ein Beispiel für die Anwendung von RSGs dar.

Für Programmpakete, die atomzentrierte Basisfunktionen nutzen, muss in der Betrachtung differenziert werden: Während ORCA,^[149–151] TURBOMOLE,^[152–156] GAUSSIAN,^[157] Q-Chem,^[158,159] CP2K^[160] und CRYSTAL^[123,161] zum größten Teil kontra-

hierte Gauß-Orbitale (CGTOs, engl. *contracted Gaussian-type orbitals*) verwenden, werden bei BAND,^[162] ADF^[163] und MSINDO^[164–167] Slater-Orbitale (STOs, engl. *Slater-type orbitals*) genutzt.

Eine weitere Klasse bilden numerische Atomorbitale (NAOs, engl. *numerical atomic orbitals*), die beispielsweise bei SIESTA^[168,169] Anwendung finden. Weitere Programmpakete bieten die Möglichkeit verschiedene Kombinationsmöglichkeiten zu nutzen. Dazu gehören beispielsweise GPAW^[147,148] oder CASINO.^[170,171]

Allgemein unterscheiden sich die Einsatzgebiete der beschriebenen Arten von Basissätzen. Die verbreitetsten Ansätze stellen PWs und CGTOs dar, die unterschiedliche Vor- und Nachteile innehaben.

Da PWs aufgrund ihrer mathematischen Struktur periodisch sind, eignen sie sich naturgemäß für die Beschreibung periodischer Systeme wie Festkörper. Die variatorische Qualität wird dabei von einem Element-unabhängigen und somit universellen Parameter, und zwar der Obergrenze der kinetischen Energie der ebenen Welle (E_{cut}), bestimmt. Somit ist die systematische Verbesserung der Basis prinzipiell einfach umsetzbar (s. Unterkapitel 4.2).

Problematisch ist die periodische Natur der PWs jedoch, wenn finite molekulare Systeme beschrieben werden sollen. Auf der einen Seite muss berücksichtigt werden, dass, um intermolekulare Wechselwirkungen zu vermeiden, das Volumen der primitiven Einheitszelle im Vergleich zu gewöhnlichen Festkörpern deutlich vergrößert werden muss. Auf der anderen Seite ist es unerlässlich, E_{cut} so hoch zu wählen, dass anisotrope Elektronendichten akkurat beschrieben werden können. Beide Punkte vergrößern die Basis und den daraus resultierenden Rechenaufwand.

Des Weiteren müssen bei der Anwendung von PW-Rechnungen im Allgemeinen Pseudopotentiale verwendet werden, um die akkurate Beschreibung der kernnahen Elektronen gewährleisten zu können. Im Gegensatz zum später beschriebenen LCAO-Ansatz, ist der PW-Ansatz jedoch *per se* BSSE-frei und linear unabhängig (s. Unterkapitel 4.4 und 4.5). Demgegenüber tritt bei der Gradientenbestimmung von Gitterparametern, die beispielsweise für Strukturoptimierungen benötigt wird, durch die Volumenänderung der sogenannte Pulay-Stress auf.^[172–174] Ein Vorteil einer PW-Basis ist, dass obwohl die Anzahl der Funktionen sehr groß ist, die meisten Integrale im SCF-Verfahren durch die Verwendung der schnellen Fourier-Transformation^[175] (FFT, engl. *fast Fourier transform*) effizient gelöst werden können. Ausnahme ist die Berechnung des exakten Fock-Austauschs für Hybrid-DFT-Berechnungen, bei dem N^2 FF-Transformationen notwendig sind.^[176]

Im Gegensatz zu den atomunabhängigen PWs sind sowohl GTOs als auch STOs im LCAO-Ansatz nicht universell einsetzbar. Daher müssen für jedes Element des Periodensystems individuelle Basissätze entwickelt werden. Im Vergleich zu ebenen Wellen hat der LCAO-Ansatz den Vorteil, dass die Anzahl der benötigten Funktionen deutlich geringer ist. Des Weiteren kann für GTOs das Gaußsche Produkt-Theorem ausgenutzt werden, um die 4-Zentren-2-Elektronen-Integrale analytisch zu vereinfachen (s. Gl. 4.6).^[37] Diesen Vorteil hat der LCAO-Ansatz mit STOs oder NAOs jedoch nicht inne. Obwohl sich die Anzahl der Funktionen dabei verringert, muss die Integration numerisch erfolgen, woraus ein erhöhter rechentechnischer Aufwand entsteht.

Unter Verwendung von GTOs stehen für molekulare Berechnungen eine Vielzahl standardisierter Basissatz-Bibliotheken zur Verfügung.^[117,177,178] Diese unterscheiden sich hauptsächlich durch die verschiedenen Kontraktionsschemata, deren Grundprinzipien in Unterkapitel 4.1.2 erläutert werden. Während die von Pople *et al.*^[179,180] entwickelten X-YZG-Basissätze (z.B. 6-31G) an Bedeutung verloren haben, haben sich andere Basissätze für bestimmte Methoden etabliert. Für molekulare Berechnungen mit korrelierten *post*-HF-Methoden (z.B. *Coupled-Cluster*^[181,182] oder Møller-Plesset-Störungstheorie^[183]) haben sich die Dunning *et al.*^[184–188] korrelations-konsistenten Basissätze (cc, engl. *correlation consistent*) durchgesetzt. Eine weitere Klasse bilden die von Jensen^[189] entwickelten polarisations-konsistenten (pc, engl. *polarization consistent*) Basissätze, die das Analogon der cc-Basen für DFT-Berechnungen darstellen. Die beiden Letztgenannten haben den Vorteil, dass sie in unterschiedlichen Qualitätsstufen, die durch die Kardinalzahl angegeben werden, verfügbar sind und somit empirisch zum Basissatz-Limit (CBS, engl. *complete basis set limit*) extrapoliert werden können.^[190]

Eine weitere Gruppe bilden die von Ahlrichs *et al.* entwickelten def2-Basissätze, mit denen sowohl strukturelle als auch elektronische Eigenschaften mit Single- oder Multireferenz-Methoden berechnet werden können. Dabei wird unter anderem zwischen SV (engl. *split valence*),^[191,192] TZV (engl. *triple-zeta valence*)^[192–194] und QZV (engl. *quadruple-zeta valence*)^[195] mit jeweils optionalen Polarisationsfunktionen (P) unterschieden.

All diese CGTO-Basissätze haben in der Regel die Gemeinsamkeit, dass sie variationell atomar optimiert wurden und somit diffuse Funktionen mit sehr kleinen Exponenten (< 0.1) enthalten. Um in molekularen Berechnungen eine akkurate Genauigkeit gewährleisten zu können und im Besonderen um Polarisations- oder Dispersions-Effekte berücksichtigen zu können, sind diese Funktionen unerlässlich. Für die Verwendung

in periodischen Festkörperrechnungen entstehen durch diese Funktionen jedoch bestimmte Probleme, auf die im kommenden Unterkapitel explizit eingegangen wird.

5.2 ANWENDUNG MOLEKULARER BASISSÄTZE FÜR FESTKÖRPER

Atomzentrierte Basissätze, die für molekulare quantenchemische Rechnungen optimiert wurden, können prinzipiell auch für Festkörperrechnungen genutzt werden, woraus jedoch Probleme der linearen Abhängigkeit der Basis resultieren können (s. Unterkapitel 4.5). Dies beruht auf der Tatsache, dass in diesem Rahmen Kristallorbitale durch Blochfunktionen dargestellt werden. Diese werden als Linearkombination kontrahierter Gauß-Funktionen an translationsäquivalenten Atomen entwickelt, die mit einem vom Wellenvektor abhängigen Phasenfaktor multipliziert werden (s. Gl. 4.9). Das entscheidende Kriterium wird hierbei durch die Überlappungsintegrale von zwei Blochfunktionen markiert. Diese sind – normiert auf die PUC – deutlich größer als ihre molekularen Analoga. Für diffuse Basisfunktionen klingt die Überlappung bei zunehmendem Abstand der Atomzentren sehr langsam ab, wodurch die Eigenwerte der Überlappungsmatrix sehr klein werden. Daraus resultieren entweder numerische Probleme oder sogar indefinite Überlappungsmatrizen, wodurch die Basis linear abhängig wird. Obwohl solche linearen Abhängigkeiten der Basis auch bei der quantenchemischen Berechnung von Makromolekülen auftreten können,^[196] wird hierbei hauptsächlich – aufgrund der periodischen Randbedingungen – eine Schwierigkeit von Festkörperrechnungen beschrieben.

Eine mögliche Lösung dieser Probleme besteht in der Streichung der Eigenvektoren der Überlappungsmatrix mit kleinen Eigenwerten. Dies kann durch kanonische Orthogonalisierung oder Singularwertzerlegung (SVD, engl. *singular value decomposition*) erreicht werden.^[37] Eine detaillierte mathematische Erläuterung wird hierzu im Unterkapitel 4.5 gegeben.

Im Gegensatz zu den Programmpaketen CP2K^[160] oder dem in TURBOMOLE^[152] enthaltenen `riper`-Modul^[153–156] sind solche Verfahren in CRYSTAL17 nicht effizient implementiert. Aus diesem Grund ergeben sich für die Benutzung von CRYSTAL17 unterschiedliche Möglichkeiten. Entweder können molekulare Basissätze um die diffusen Funktionen unter einer bestimmten Orbitalexponent-Grenze beschnitten werden oder es können Basissätze für spezifische Festkörper entwickelt werden. Die erste Variante sorgt jedoch aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an entfernten Funktionen für einen Verlust der ursprünglichen konsistenten Qualitätsstufe. Die zweite Variante führt zwar

prinzipiell zu gut geeigneten Basissätzen, die aber nicht generell auf andere Systeme übertragen werden können.^[197] Für die Entwicklung solcher system-spezifischen Basissätze stehen heutzutage effiziente Algorithmen zur Verfügung, mit denen die mangelnde Übertragbarkeit jedoch nicht umgangen werden kann.^[198,199]

Diese Problematik wurde 2013 mit den ersten konsistenten Gaußschen Basissätzen für Festkörperrechnungen (pob-TZVP) für die Elemente der ersten vier Perioden behoben,^[134] deren Entwicklung in dieser Arbeit fortgesetzt wird.

5.3 ENTWICKLUNG DER GAUSSSCHEN BASISSÄTZE FÜR FESTKÖRPER

Die hier vorgestellten Basissätze der Elemente der ersten sechs Perioden – mit Ausnahme der Edelgase und Technetium – beruhen prinzipiell auf den in der Ahlrichs-Gruppe entwickelten def2-SVP- und def2-TZVP-Basissätzen. Auf Grundlage der def2-SVP-Basen wurden die pob-DZVP- und pob-DZVP-rev2-Basissätze generiert (Anhang A). Die pob-TZVP- und pob-TZVP-rev2-Basissätze beruhen auf den def2-TZVP-Basen. TZVP-Basissätze bieten einen optimalen Kompromiss zwischen Genauigkeit und rechentechnischem Aufwand für DFT-Berechnungen, weshalb sich die molekularen def2-TZVP-Basissätze als geeigneter Startpunkt qualifizieren.^[32] Die Elemente der ersten vier Perioden werden durch All-Elektronen-Basissätze dargestellt. Die Elemente der fünften und sechsten Perioden bauen auf den voll-relativistischen effektiven Rumpfpotentialen (ECP, engl. *effective core potential*) der Stuttgart/Köln-Gruppe^[128] auf und übernehmen nur die Valenzorbitale der def2-TZVP-Basissätze. Das grundlegende Prinzip der Basissatz-Generierung und Valenzorbital-Optimierung lässt sich wie folgt zusammenfassen:

1. Modifikation des Kontraktionsschemas
2. Variationelle Optimierung der Orbitalexponenten ζ_i und Kontraktionskoeffizienten c_i für ausgewählte Referenzsysteme
3. Evaluation nach dem BSSE-Korrekturschema.

Im ersten Schritt wird das ursprüngliche def2-Kontraktionsschema der Valenzorbitale geändert. Dabei werden die kontrahierten Gauß-Funktionen aller Schalen beibehalten und alle primitiven GTOs mit Orbitalexponenten kleiner 0.15 entfernt. Um für die so entstandenen nicht-konsistenten Basen ein konsistentes TZVP-Niveau zu

erreichen, werden darauf folgend primitive Funktionen hinzugefügt, deren Exponenten zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$ der verbliebenen diffusen Funktion liegen und dabei nicht unter die beschriebene Orbitalexponent-Grenze fallen. Dieser Ansatz entspricht dabei dem empfohlenen Vorgehen für Festkörper-Basissatzentwicklungen.^[34,123] Des Weiteren wird für die Valenzschalen mit höchstem Drehimpuls jeweils eine Polarisationsfunktion mit nächsthöherem Drehimpuls hinzugefügt. Somit weichen die entwickelten pob-TZVP-rev2-Basissätze vom ursprünglichen def2-TZVP-Schema ab, was in der Übersicht in Tabelle 5.1 für alle Elemente dargestellt wird. Im Falle der Basissätze der fünften und sechsten Periode weichen zwischen dem ursprünglichen pob-TZVP- und dem überarbeiteten pob-TZVP-rev2-Schema die Kontraktionen der *s*-Funktionen der *p*-Block-Elemente voneinander ab. Dabei wird jeweils eine zusätzliche *s*-Funktion kontrahiert, und zwar nach 4211 → 4221 (In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi) und nach 5211 → 5221 (Te, I, Po).

Im zweiten Schritt werden für ausgewählte Festkörper-Referenzsysteme die Orbitalexponenten und Kontraktionskoeffizienten der äußeren Orbitale variationell optimiert, wobei die untere Grenze der Exponenten auf 0.12 gesetzt wird. Um den Rechenaufwand gering zu halten, werden die Basissatzoptimierungen in möglichst hochsymmetrischen Verbindungen (kubisch oder hexagonal) mit wenigen Formel-einheiten durchgeführt. Alle Startstrukturen beziehen sich dabei auf experimentelle Strukturen, die durch Tieftemperatur-Röntgen- oder Neutronen-Beugungsexperimente bestimmt wurden. Unter Variation der beschriebenen Parameter stellt die Minimierung der Gesamtenergie ein vieldimensionales Optimierungsproblem dar, da für jeden Basissatz eine große Anzahl der Einzelpunktrechnungen erforderlich ist. Aus diesem Grund wurde die Optimierungsprozedur durch ein *python*-Skript automatisiert, das CRYSTAL zur Berechnung der Gesamtenergie aufruft, die Exponenten und Koeffizienten variiert und anschließend die Gesamtenergie hinsichtlich dieser Parameter numerisch minimiert. Dazu wird die MINUIT2-Bibliothek verwendet, die zu der am CERN entwickelten ROOT-Software gehört und zur Datenanalyse verwendet wird.^[218] Zur Bewertung der Verhältnisse der Orbitalexponenten zwischen kontrahierten und primitiven GTOs werden die Radialteile der erhaltenen GTOs aller Schalen visualisiert und überprüft, ob der Verlauf den theoretischen Überlegungen entspricht. Dabei wird implizit kontrolliert, ob die Verhältnisse ζ_i/ζ_{i+1} im Bereich zwischen zwei und drei liegen und somit die Basis räumlich ausbalanciert und die Flexibilität in verschiedenen Bindungssituationen gewährleistet ist. Ist dies nicht der Fall, werden die entsprechenden Variablen nachoptimiert oder manuell eingestellt.

Tabelle 5.1: Prinzipieller Aufbau der entwickelten pob-TZVP-rev2-^[134–138] und pob-TZV-rev2-Basisätze^[139] im Vergleich zu den zu Grunde liegenden def2-TZVP-Basisätzen.^[192–194,200] ECP gibt die Anzahl der Rumpf-Elektronen an, die durch effektive Rumpfpotentiale ersetzt werden. Durch (s/p/d/f) wird die Anzahl der primitiven und kontrahierten Funktionen der jeweiligen Schalen gegeben. Ein '-' bedeutet, dass keine ECPs verwendet werden und es sich um einen All-Elektronen-Basisatz handelt.

Element	ECP s/p/d/f	
	pob-TZVP-rev2	def2-TZVP
H	- 311/1	- 311/1
Li	- 6211/1	- 62111/111
Be	- 6211/1	- 62111/121/1
B–F	- 6211/411/1	- 62111/411/11/1
Na, Mg	- 73211/511/1	- 73211/5111/111
Al - Cl	- 73211/5111/1	- 73211/51111/21/1
K	- 842111/6311/1	- 842111/6311/111
Ca	- 842111/6311/1	- 842111/63111/211
Sc - Zn	- 842111/6311/411/1	- 842111/6311/4111/1
Ga, Ge	- 842111/63111/5111	- 842111/63111/5111/1
As - Br	- 842111/64111/5111	- 842111/64111/5111/1
Rb	28 ^[201] 2111/411/1	28 211111/4111/111
Sr	28 ^[202] 2111/411/1	28 211111/4111/311
Y - Ru	28 ^[203] 2111/411/311/1	28 211111/4111/311/1
Rh - Pd	28 ^[203] 2111/411/411/1	28 211111/4111/411/1
Ag - Cd	28 ^[204] 2111/411/411/1	28 211111/4111/411/1
In - Sb	28 ^[205] 4221/3311/6111	28 421111/33111/611/11
Te	28 ^[206] 5221/3311/6111	28 521111/33111/611/11
I	28 ^[207] 5221/3411/6111	28 521111/34111/611/11
Cs	46 ^[208] 3111/411/1	46 31111/411/111
Ba	46 ^[209] 2111/411/1	46 211111/4111/311/1
La	46 ^[210] 2111/411/311/1	46 211111/4111/311/1
Ce - Dy	28 ^[211] 53111/63111/6111/511	28 5111111111/6311111/61111/5111/1
Ho - Tm	28 ^[211] 53111/63111/6111/511	28 5111111111/63111111/61111/5111/1
Lu	28 ^[212] 53111/63111/6111/511	28 5111111111/63111111/61111/5111/1
Hf, Ta	60 ^[213] 4111/411/311/1	60 411111/4111/311/1
W - Pt	60 ^[213] 3111/411/411/1	60 311111/4111/411/1
Au, Hg	60 ^[214] 3111/411/411/1	60 311111/4111/411/1
Tl	60 ^[215] 4221/3311/6111	60 421111/33111/611/11
Pb, Bi	60 ^[216] 4221/3311/6111	60 421111/33111/611/11
Po	60 ^[217] 5221/3411/6111	60 521111/34111/611/11

Zur Bewertung der Qualität, Transferierbarkeit und Stabilität der Basen werden Geometrieoptimierungen zunächst in den Referenzsystemen und anschließend in verschiedenen Strukturen durchgeführt. Weichen die Strukturparameter dabei um mehr als 1 % von der experimentellen Referenz ab, werden die Funktionen innerhalb dieser Prozedur im Rahmen der geforderten Verhältnisse der Orbitalexponenten nachoptimiert oder manuell angepasst.

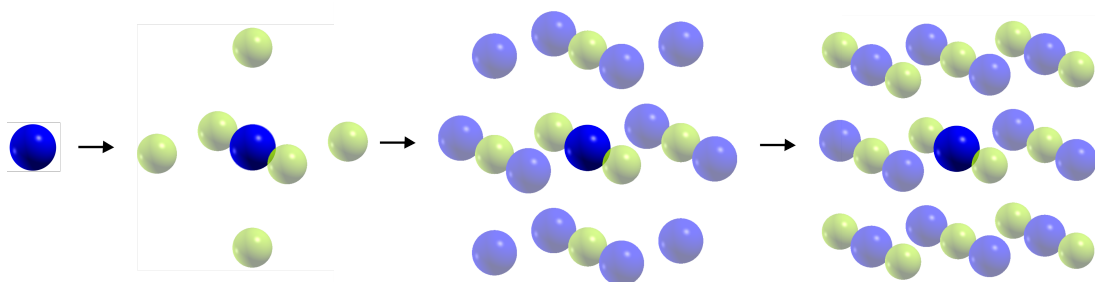


Abbildung 5.2: Clustergenerierung zur Berechnung des atomaren BSSE am Beispiel von NaCl. Ausgehend vom Na-Atom wird der Cluster in jedem Schritt um eine Schale Cl- bzw. Na-Ghost-Atome erweitert. Farbschema: Natrium (blau), Chlor (gelb).

Im dritten Schritt wird der atomare BSSE in die Bewertung der Güte der Basis miteinbezogen. Dazu wird die in CRYSTAL implementierte Funktion `ATOMBSSE` genutzt, die die für Festkörper ausgelegte Variante der molekularen Counterpoise-Korrektur^[219] darstellt. Hierbei wird als Ausschnitt aus der jeweiligen Festkörperstruktur ein Cluster definiert, der das zu untersuchende neutrale Atom A beinhaltet und alle Nachbarn über *Ghost*-Atome darstellt. Der Cluster wird sukzessive um Schalen der jeweils nächsten Nachbarn erweitert, bis die Gesamtenergie $E_{\text{Cluster}}(A)$ auf $10^{-8} E_h$ konvergiert ist. In Abbildung 5.2 wird eine schematische Darstellung für die ersten drei Schalen des Clusters für Na in NaCl gezeigt. Die zu untersuchenden Atome werden dabei neutral in *high spin*-Konfiguration angesetzt. Anschließend wird die Gesamtenergie des isolierten Atoms $E_{\text{Iso}}(A)$ in identischer Konfiguration berechnet. Der atomare BSSE $E_{\text{BSSE}}(A)$ errechnet sich anschließend aus der Differenz der Gesamtenergie des auskonvergierten Clusters und des isolierten Atoms:

$$E_{\text{BSSE}}(A) = E_{\text{Cluster}}(A) - E_{\text{Iso}}(A). \quad (5.1)$$

Der atomare BSSE wird maßgeblich durch diffuse Funktionen beeinflusst, deren Anteil sich zwischen den Elementen der Metalle, die in Verbindungen Kationen bilden und der Nichtmetalle, die eher Anionen bilden, unterscheidet. Aus diesem Grund werden bei der Evaluierung von $E_{\text{BSSE}}(A)$ Obergrenzen für Metalle von 300 kJ/mol, für Halbmetalle von 250 kJ/mol und für Nichtmetalle von 100 kJ/mol angesetzt. Überschreitet der atomare BSSE diese Grenzen, erfolgt eine Reoptimierung der Orbitalexponenten und Kontraktionskoeffizienten nach den Maßgaben aus Schritt (2).

Die Bestimmung des atomaren BSSE spielt somit sowohl im iterativen Optimierungsprozess als auch für die Qualitätsevaluation (s. Abschnitt 5.5.6) eine entscheidende Rolle.

Die abschließende Bewertung der Güte der entwickelten Basissätze erfolgt durch die Bestimmung der Strukturparameter isolierender und halbleitender Verbindungen auf Hybrid-DFT-Niveau (Abschnitt 5.5.1) und der Berechnung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Metallen (Abschnitt 5.5.2). Des Weiteren erfolgt die Berechnung thermochemischer Größen (Abschnitt 5.5.3), die Bestimmung der Geometrien ionischer Verbindungen auf HF-Niveau (Abschnitt 5.5.4) sowie die Ermittlung des atomaren BSSEs aller Basen (Abschnitt 5.5.6). Alle erwähnten Evaluationspunkte werden mit Ergebnissen verglichen, die mit den CRYSTAL-Standard- oder den unkorrigierten pob-TZVP-Basen berechnet werden.

Obwohl die präsentierten Basissätze für CRYSTAL-Rechnungen optimiert wurden, können sie in jedem periodischen CGTO-basierten QC-Programmpaket verwendet werden, was durch die Implementierung in TURBOMOLE bestätigt wird.^[152]

5.4 RECHENTECHNISCHE DETAILS

Alle Basissatz- und Strukturoptimierungen werden mit dem Kristallorbital-Programm CRYSTAL17 Version 1.0.2^[123,161] unter Verwendung des Hybrid-DFT-Funktional PW1PW^[220] durchgeführt. Dieses basiert auf dem GGA-Funktional PW91^[221] und beinhaltet 20 % Fock-Austausch. Da DFT weniger basissatzabhängig ist als HF, wird mit der Wahl eines Hybrid-Funktional sichergestellt, dass die optimierten Basen bei der Verwendung beider Methoden eingesetzt werden können. Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass diese Vorgehensweise sowohl akkurate Strukturparameter für ionische und halbleitende Festkörper liefert als auch experimentelle Atomisierungsenergien reproduziert.^[222,223]

Die Abbruchkriterien für die Überlappungs- und Penetrationsgrenzwerte für Coulomb-Integrale und für die Überlappungsgrenzwerte für Austauschintegrale betragen 10^{-7} . Für die Pseudoüberlappung in der Austauschreihe werden die Abbruchkriterien auf 10^{-14} und 10^{-42} festgelegt (TOLINTEG 7 7 7 14 42). Die SCF-Genauigkeit wird für die Geometrieoptimierung von ionischen und halbleitenden Verbindungen auf $10^{-7} E_h$ gesetzt. $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack- und Gilat-Netze werden für die kubischen, und entsprechend dichte Gitter für die übrigen Kristallsysteme verwendet. Für die Geometrieoptimierung der elementaren Metalle und die Berechnung der entsprechenden Bandstrukturen werden die Integralgrenzwerte verringert (TOLINTEG 9 9 9 27 48) und ein dichteres $24 \times 24 \times 24$ -Monkhorst-Pack-Gitter sowie ein $48 \times 48 \times 48$ -Gilat-Netz angewandt.

Um die resultierenden Gitterkonstanten für ausgewählte kubische Verbindungen auf HF-Ebene zu vergleichen, wird das HF-Limit mit dem *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP) Version 6.1.2^[140–142] mit $E_{\text{cut}} = 900$ eV und einem $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack-Netz approximiert. Die entsprechenden POTCAR-Dateien mit den PAW-Parametern werden aus der VASP-Bibliothek entnommen (s. Tabelle A.6). Die Bandstrukturen für die ausgewählten Metalle werden mit VASP mit identischen Einstellungen und dem PBE-Funktional berechnet.^[224]

5.5 EVALUATION DER ENTWICKELTEN BASISSÄTZE

Zur Bewertung der Stabilität, Portabilität und Qualität der entwickelten pob-TZVP- und pob-TZVP-rev2-Basissätze werden Gitterkonstanten und Atomisierungsenergien verschiedener Festkörper berechnet und mit den Ergebnissen, die mit Basissätzen der CRYSTAL-Datenbank^[197] ermittelt werden, verglichen. Um eine möglichst umfassende Evaluierung gewährleisten zu können, wird als Ausgangspunkt der Testsatz von Marsman und Kresse herangezogen, der zur Bewertung der Implementierung von Hybrid-Funktionalen in VASP verwendet wird und sich dabei auf die Hauptgruppenelemente der ersten vier Perioden bezieht.^[225] Dieser Testsatz beinhaltet ionische und halbleitende Verbindungen sowie reine Metalle. In diesem Sinne werden weitere bi- und ternäre Verbindungen sowie Metalle hinzugefügt, um alle Elemente der ersten sechs Perioden ausreichend zu berücksichtigen.

Es muss erwähnt werden, dass selbst unter Verwendung eines vollständigen Basissatzes die Genauigkeit der Rechnungen von der angewandten Methode abhängt und dadurch limitiert wird. Wie bereits beschrieben, konnte in früheren Arbeiten gezeigt werden, dass das Hybrid-Funktional PW1PW akkurate Strukturparameter und Atomisierungsenergien liefert.^[222,223]

Aus diesem Grund wird diese Prozedur als Referenz gesetzt und die Abweichungen zum Experiment als Maß für die Qualität des Basissatzes genutzt.

5.5.1 ISOLATOREN UND HALBLEITER

In diesem Abschnitt erfolgt die Bewertung der Güte der entwickelten Basissätze anhand der Berechnung der Gitterkonstanten und Atompositionen von ionischen Isolatoren, Halbleitern und kovalent gebundenen Verbindungen. Dieser Datensatz umfasst insgesamt 132 verschiedenen Verbindungen, die anhand ihrer Kristallsysteme zusammengefasst werden. In Tabelle A.1 werden die berechneten Gitterkonstanten für alle kubischen Systeme, in Tabelle A.2 für hexagonalen, trigonalen und tetragonalen, und in Tabelle A.3 für alle orthorhombischen und monoklinen Verbindungen gegeben. Dabei werden sowohl die CRYSTAL-Standard-, die pob-TZVP- als auch die pob-TZVP-rev2-Basissätze berücksichtigt. Da die pob-TZVP-Basen nicht für die sechste Periode entwickelt wurden, stehen an dieser Stelle keine Ergebnisse zur Verfügung. Für die jeweiligen Kristallsysteme werden dazu die gemittelten Absolutwerte der relativen Abweichung (MARD), der maximale relative Fehler (Max. Error) und die Standardabweichung (SD/σ) aufgeführt.

In Abbildung 5.3 wird die Verteilung der relativen Abweichungen zur jeweiligen experimentellen Referenz in Abhängigkeit der Ordnungszahl der verwendeten Elemente dargestellt. Des Weiteren wird in Abbildung 5.3 ein Histogramm gegeben, das die Kernel-Dichte-Verteilung der jeweiligen relativen Fehler in 0.5 %-Intervallen angibt. Die Maxima der Verteilungen geben hierbei den Median an, wobei die CRYSTAL-Standard-Basissätze mit +0.19 % leicht über- und die pob-TZVP-Basissätze mit -0.14 % leicht unterschätzen. Für pob-TZVP-rev2 liegt der Median bei 0.00 %. Insgesamt wird durch die Breite der Verteilungen die große Streuung der CRYSTAL-Standard-Basissatz-Resultate deutlich.

Dies wird im folgenden Schritt durch die Betrachtung der gemittelten Absolutwerte der relativen Abweichungen bestätigt. Den größten MARD mit 1.56 % ergeben sich für die Ergebnisse, die mit den CRYSTAL-Standard-Basissätzen berechnet werden. Deutlich akkuratere Gitterkonstanten können mit einem MARD von 0.98 % mit den pob-TZVP-Basen bestimmt werden. Die geringste gemittelte absolute relative Abweichung ergibt sich mit 0.50 % bei Verwendung der pob-TZVP-rev2-Basissätze.

Die Standardabweichungen (SD/σ) ergeben sich dabei zu 2.24 % (CRYSTAL-Standard), 1.19 % (pob-TZVP) und 0.53 % (pob-TZVP-rev2). Die großen Abweichungen in den Gitterparametern unter Verwendung der CRYSTAL-Standard-Basen resultiert aus der Tatsache, dass diese Basissätze meist für ein spezifisches System entwickelt wurden. Aus diesem Grund ist die Übertragbarkeit auf andere Verbindungen bzw. Bindungssituationen nicht zwingend gegeben, woraus vergrößerte relative Abweichungen resultieren. Dieser Punkt wird für die Verbindungen GaAs, B_2O_3 , NiAs, CuS, TeO_3 , Cs_2O und Rh_2S_3 weiter bestätigt, da hierbei aufgrund von Konvergenzproblemen keine Geometrieoptimierungen mit den angegebenen CRYSTAL-Standard-Basissätzen durchgeführt werden konnten.

Die beschriebene Problematik verringert sich deutlich unter Anwendung der pob-TZVP-Basen, da für diese die Transferierbarkeit bereits ein Güteparameter darstellt. Allerdings zeigen sich hierbei einzelne Ausreißer, beispielsweise InS oder SnS. Sowohl für Indium als auch für Zinn ergeben sich mit 1252 bzw. 3777 kJ/mol auffällig große atomare BSSEs (s. Abschnitt 5.5.6 und Tabelle A.5). Diese Ausreißer können durch die Anwendung des BSSE-Korrekturschemas im Optimierungsprozess der rev2-Basen vollständig eliminiert werden. Des Weiteren wurde für die *p*-Block-Elemente der fünften Periode das Kontraktionsschema angepasst, woraus ebenfalls eine gesteigerte Qualität resultiert. MARD und SD zeigen deutlich, dass die pob-TZVP-rev2-Basissätze gut ausbalanciert sind, da akkurate Strukturparameter über den kompletten Testsatz berechnet werden

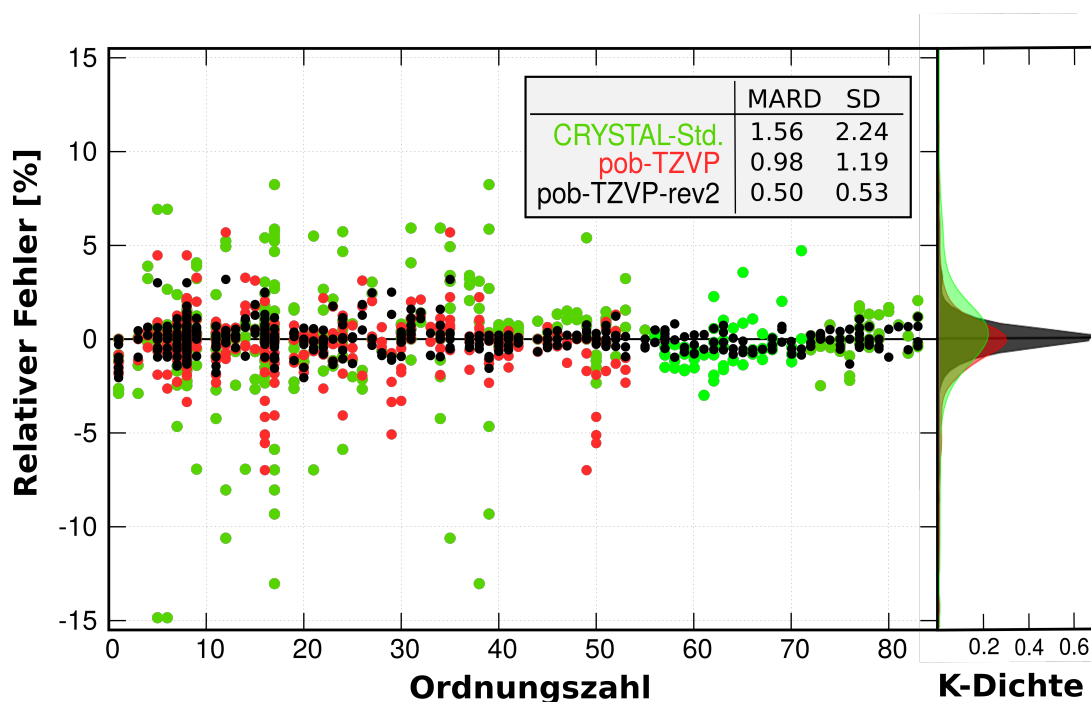


Abbildung 5.3: Relativer Fehler der Gitterkonstanten aller berechneten Verbindungen zur experimentellen Referenz aufgeschlüsselt nach der Ordnungszahl der jeweiligen Elemente in %. Für die Lanthanoide werden die Ergebnisse auf pob-TZVP-rev2 Niveau berechnet. Die gemittelte absolute relative Abweichung (MARD) und die zugehörige Standardabweichung (SD) werden jeweils in % gegeben. Die Kernel-Dichte (K-Dichte) gibt die relative Verteilung der jeweiligen Abweichungen in 0.5 %-Intervallen an und ist auf die Summe der Werte pro Basissatz normiert. Alle relativen Fehler beziehen sich auf die experimentellen und berechneten Gitterkonstanten aus den Tabelle A.1, A.2 und A.3.

können. Des Weiteren wird die hervorragende Transferierbarkeit zwischen ionischen Isolatoren, Halbleitern und kovalenten Verbindungen deutlich. Zusätzlich zeichnen sich die pob-Basissätze in allen hier berechneten Verbindungen durch hohe numerische Stabilität im SCF-Verfahren aus.

Um die generelle Anwendbarkeit weiter zu untersuchen, werden im folgenden Abschnitt zusätzlich metallische Systeme betrachtet.

5.5.2 METALLE

Die Qualität des Basissatzes ist besonders kritisch für Berechnungen von metallischen Systemen.^[226] Für die Reproduktion einer nahezu homogenen Valenzelektronendichte werden im Vergleich zu Isolatoren oder Halbleitern zusätzliche diffuse GTOs benötigt.

Obwohl diese Erweiterung oft zu Problemen bezüglich der linearen Abhängigkeit führt, wird sie dringend empfohlen, um akkurate strukturelle und elektronische Ergebnisse für metallische Systeme zu erhalten.^[123] Dieser Empfehlung folgend werden diffuse s - und p -Funktionen mit Orbitalexponenten von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ des nächsten inneren Orbitalexponenten hinzugefügt. Da die vorab festgesetzte untere Orbitalexponent-Grenze auf 0.12 gesetzt wird, ist die Erweiterung an dieser Stelle problemlos möglich. Obwohl diese Vergrößerung nicht in allen Fällen notwendig ist, werden die hier besprochenen augmentierten Basen einheitlich als pob-TZVPD-rev2 bezeichnet.

Um die Stabilität und Übertragbarkeit der Basissätze dennoch zu gewährleisten, werden diese Funktionen nicht in die pob-TZVP-rev2-Standardsätze aufgenommen und die Erweiterung nur für Festkörper- oder Oberflächen-Berechnungen von Metallen empfohlen. Zur Evaluierung der pob-TZVPD-rev2-Basissätze werden die Gitterkonstanten und Bandstrukturen verschiedener Metalle berechnet und die Ergebnisse mit PW-Rechnungen (VASP/PBE) verglichen. Dabei wird E_{cut} mit 900 eV so hoch gewählt, dass etwaige Unterschiede nur auf die Unvollständigkeit der CGTO-Basis zurückzuführen sind. Während Hybrid-Funktionale zwar für akkurate Berechnungen von Isolatoren und Halbleitern sinnvoll sind, scheitern sie oft bei der Beschreibung von Metallen durch die unzureichende Darstellung des homogenen Elektronengases.^[227] Aus diesem Grund werden alle Berechnungen mit dem GGA-Funktional PBE durchgeführt.

Die Ergebnisse der berechneten Gitterkonstanten einschließlich der optional hinzugefügten Funktionen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Der MARD der CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2-Gitterkonstanten beträgt relativ zu VASP/PBE/900 eV 0.41 %, was die Qualität der vorgestellten Basissätze bestätigt. Die maximale relative Abweichung in den Gitterkonstanten ergibt sich für metallisches Aluminium mit -1.24 %. Nichtsdestotrotz wird durch die Standardabweichung mit 0.33 % deutlich, dass die Anwendbarkeit der erweiterten pob-rev2-Basen für eine Vielzahl von metallischen Systemen und somit die Transferierbarkeit gegeben ist.

Für die Bestimmung der Bandstrukturen werden die von Curtarolo *et al.*^[234] empfohlene \mathbf{k} -Vektorpfade verwendet, um alle speziellen \mathbf{k} -Punkte der asymmetrischen Einheit abzudecken. Die resultierenden Bandstrukturen von Rhodium ist beispielhaft in Abbildung 5.4 dargestellt. Für alle anderen Elemente werden diese im Anhang A.5 gegeben.

Die Rhodium-Bandstrukturen mit CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2 und VASP/PBE/900 eV sind über den kompletten Verlauf des Wellenvektors nahezu identisch.

Tabelle 5.2: Experimentelle und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter kubischer und hexagonaler Metalle in Å. Wenn nicht explizit angegeben, sind die experimentellen Werte aus der MINCRYST-Datenbank^[228] entnommen. Die berechneten Werte werden mit VASP/PBE/900 eV und CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2 erhalten. Durch *Shell* werden die zusätzlichen Funktionen mit den zugehörigen Orbitalexponenten ζ_i gegeben. Der MARD, der maximale Fehler (Max.) und die Standardabweichung (σ) werden relativ zu den PW-Ergebnissen aus VASP in % angegeben.

Metall	Experiment		VASP		CRYSTAL17		Shell (ζ_i)
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	
Li	4.40		4.36		4.36		–
Na	4.29		4.22		4.21		<i>s</i> (0.050)
Ca	4.49		4.39		4.38		<i>s</i> (0.050)
K	5.25		5.09		5.11		<i>s</i> (0.050)
Sc	4.54		4.62		4.59		<i>s</i> (0.060)
V	3.02		3.00		2.99		–
Cr	3.68		3.62		3.61		–
Fe	2.87		2.82		2.85		–
Ni	3.52		3.51		3.51		<i>s</i> (0.080)
Cu	3.62		3.52		3.48		<i>s</i> (0.080)
Al	4.05		4.04		3.99		<i>s</i> (0.060)
Ru	2.70	4.28	2.72	4.28	2.72	4.31	–
Rh	3.80		3.83		3.84		<i>s</i> (0.075), <i>p</i> (0.150)
Pd	3.89		3.95		3.93		<i>s</i> (0.080), <i>p</i> (0.155)
Ag	4.09		4.10		4.09		<i>s</i> (0.080)
Cd	2.98	5.62	2.96	5.72	2.95	5.74	–
Hf	3.20	5.06	3.20	5.10	3.21	5.14	<i>s</i> (0.050), <i>p</i> (0.100)
Ta	3.31		3.32		3.32		<i>s</i> (0.100)
W	3.16		3.16		3.17		<i>p</i> (0.150)
Re	2.76	4.46	2.78	4.46	2.78	4.45	–
Os	2.74	4.32	2.72	4.33	2.73	4.35	<i>p</i> (0.120)
Ir	3.84		3.85		3.88		<i>p</i> (0.100)
Pt	3.92		3.95		3.94		–
Au	4.08		4.06		4.07		<i>s</i> (0.100)
Tl	3.88		3.90		3.93		<i>s</i> (0.100)
Pb	4.95		4.99		4.98		–
Gd	3.62	5.82 ^[229]	3.64	5.71	3.60	5.79	<i>s</i> (0.12), <i>s</i> (0.06), <i>p</i> (0.06)
Tb	3.60	5.69 ^[228]	3.62	5.70	3.58	5.78	<i>s</i> (0.13), <i>s</i> (0.06), <i>p</i> (0.07)
Dy	3.59	5.65 ^[230]	3.64	5.78	3.57	5.78	<i>s</i> (0.13), <i>s</i> (0.07), <i>p</i> (0.06)
Ho	3.58	5.62 ^[231]	3.62	5.62	3.53	5.66	<i>s</i> (0.11), <i>s</i> (0.07)
Er	3.59	5.68 ^[232]	3.58	5.58	3.53	5.66	<i>s</i> (0.14), <i>s</i> (0.08)
Lu	3.51	5.57 ^[233]	3.51	5.50	3.47	5.52	<i>s</i> (0.14), <i>s</i> (0.07), <i>p</i> (0.08)
MARD							0.41
Max.							-1.24
σ							0.33

Der Vergleich zwischen der ursprünglichen pob-TZVP-rev2- und der erweiterten pob-TZVPD-rev2-Basis gibt einen klaren Einblick in den Einfluss zusätzlicher diffuser GTOs. Während die Geometrie durch die Erweiterung weniger stark beeinflusst wird, sind für die Beschreibung der Leitungsbänder zusätzliche Funktionen unerlässlich. Die Relevanz wird besonders deutlich durch die signifikanten Unterschiede am X- und L-Punkt im Bereich ab +1 eV relativ zum Fermi-Level E_f . Dies lässt den Schluss zu, dass die Erweiterung die Unvollständigkeit der GTO-Basis größtenteils eliminiert.

Die gute Übereinstimmung zwischen den augmentierten pob-TZVPD-rev2- und den PW-Bandstrukturen zeigt die hohe Qualität und gute Übertragbarkeit der vorgestellten Basissetze auf metallische Systeme.

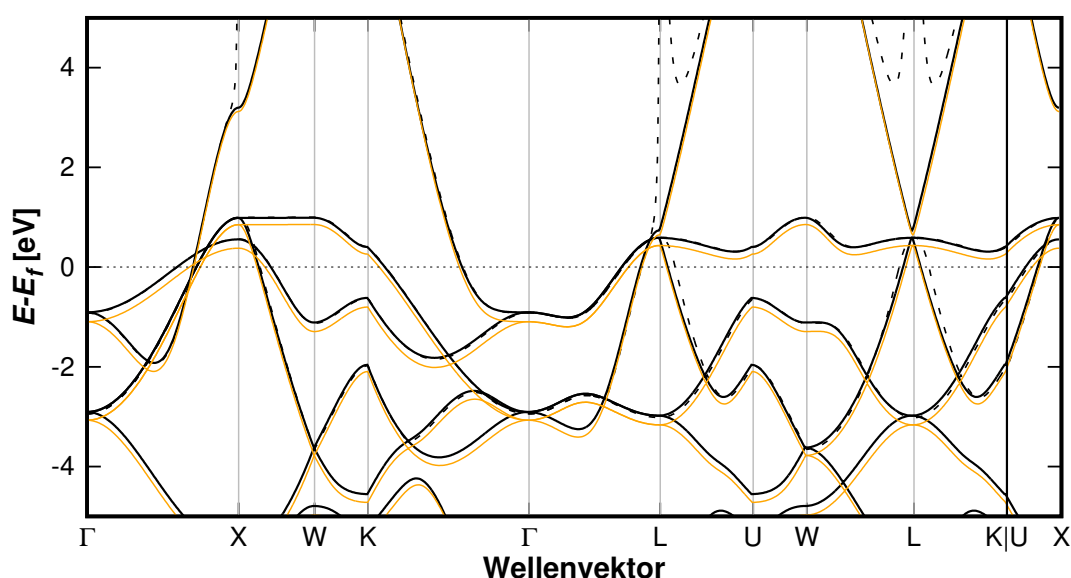


Abbildung 5.4: Berechnete Rhodium-Bandstruktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) relativ zum Fermi-Niveau E_f . Schwarz (Volllinie): CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz (Strichlinie): CRYSTAL17/PBE/pob-TZVP-rev2; orange (Volllinie): VASP/PBE/900 eV.

5.5.3 THERMOCHEMIE

Neben den bisher berücksichtigten strukturellen Parametern werden in diesem Abschnitt die Auswirkungen der Basissetze auf thermochemische Eigenschaften in den Fokus gesetzt. Dazu werden die Atomisierungsenthalpien ausgewählter kubischer Isolatoren berechnet, die in Tabelle 5.4 dargestellt sind. Die Nullpunktenergie wird dabei durch Schwingungsberechnungen nach Pascale *et al.*^[243–245] bestimmt.

Tabelle 5.4: Experimentelle und mit CRYSTAL-Standard-, pob-TZVP- und pob-TZVP-rev2-Basissets berechnete Atomisierungsenthalpien ausgewählter ionischer kubischer Verbindungen in kJ/mol. Alle Ergebnisse werden mit CRYSTAL17/PW1PW erhalten. Gemittelte Absolutwerte der relativen Abweichung (MARD), der maximale Fehler (Max. Error) und die Standardabweichung (σ) werden relativ zu den experimentellen Werten in % angegeben.

Verbindung	Experiment [†]	CRYSTAL [‡]	pob-TZVP	pob-TZVP-rev2
LiCl	685	658 ^[235,236]	659	654
NaCl	640	612 ^[236,237]	617	616
LiF	849	823 ^[235,238]	816	812
NaF	762	726 ^[237,238]	734	730
KF	737	702 ^[237,238]	699	694
K ₂ O	790	693 ^[237,239]	683	682
MgO	994	958 ^[239,240]	957	953
LiH	518	449 ^[235,241]	438	437
NaH	382	354 ^[237,241]	361	361
KH	365	331 ^[237,241]	329	329
MARD		6.7	6.8	7.1
Max. Error		13.3	15.4	15.5
σ		3.7	4.5	4.4

[†] Entnommen aus der NIST-Datenbank^[242]

[‡] Entnommen aus Peintinger *et al.*^[134]

In allen drei Varianten werden die experimentellen Werte systematisch unterschätzt. Die größten Abweichungen betragen dabei jeweils für LiH 13.3 % (CRYSTAL-Standard), 15.4 % (pob-TZVP) und 15.6 % (pob-TZVP-rev2). Der Unterschied in den Atomisierungsenthalpien, die mit den CRYSTAL-Standard-, pob-TZVP- und pob-TZVP-rev2-Basissets ermittelt werden, liegen zwischen 1 und 12 kJ/mol. Daher sind die gemittelten absoluten relativen Fehler der drei Arten von Basissets mit 6.7 %, 6.8 % und 7.1 % recht ähnlich. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die Kompensationseffekte zwischen dem Festkörper und den atomaren Referenzen zurückzuführen.

Im Allgemeinen wird somit deutlich, dass die Qualität der Basis einen deutlich kleineren Effekt auf thermodynamische als auf geometrische Eigenschaften besitzt.

5.5.4 HARTREE-FOCK-RECHNUNGEN

Die hier vorgestellten pob-Basissätze werden mit Hybrid-DFT-Methoden entwickelt und reoptimiert. Um die Übertragbarkeit auf andere Methoden zu gewährleisten, werden zusätzlich Gitterkonstanten für ausgewählte ionische Verbindungen auf Hartree-Fock-Niveau (HF) berechnet. Die sich daraus ergebenden Gitterparameter sind in Tabelle 5.6 aufgeführt und werden in Bezug auf das approximierete HF-Limit bewertet, das mit VASP und einem E_{cut} von 900 eV erhalten wird.

Für die ausgewählten Verbindungen liegt der MARD für die Gitterkonstanten bei 0.83 % (CRYSTAL-Standard), 0.63 % (pob-TZVP) und 0.64 % (pob-TZVP-rev2). Die größten Abweichungen ergeben sich mit -2.42 % für OsS_2 (CRYSTAL-Standard), mit -2.04 % für RbCl (pob-TZVP) und mit -2.30 % für CsCl (pob-TZVP-rev2). Sowohl der MARD als auch die Standardabweichung σ bestätigen eine Verbesserung der pob-Basen gegenüber den CRYSTAL-Standard-Basissätzen. Die geringe Verschlechterung der Statistiken im Vergleich der pob- und der überarbeiteten pob-rev2-Version kann durch die unterschiedliche Anzahl der betrachteten Systeme erklärt werden, da die Verfügbarkeit der pob-TZVP-Basen auf die ersten fünf Perioden beschränkt ist. Nichtsdestotrotz haben sowohl die pob-TZVP- als auch die pob-TZVP-rev2-Basissätze in Kombination mit der numerischen Stabilität ihre Anwendbarkeit für HF-Berechnungen gezeigt. Dies kann u. a. als Startpunkt für *post*-HF-Methoden wie die Møller-Plesset-Störungstheorie für Festkörper genutzt werden.^[298,299]

5.5.5 MOLEKÜLKRYSTALLE

Im vorliegenden Kapitel wird der Einfluss des BSSE auf molekulare Kristalle untersucht. Dazu werden neun ausgewählte Strukturen des X23-Benchmarksatzes für organische Kristalle optimiert,^[300] um die Übertragbarkeit auf Molekulkristalle zu bewerten. Bei diesen Molekulkristallen können entweder Dispersionswechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen dominieren. Auf die Verwendung der CRYSTAL-Standard-Basissätze wird an dieser Stelle verzichtet, da ein besonderer Fokus auf den Einfluss der BSSE-Korrektur gelegt wird.

Die Gitterparameter der berechneten Molekulkristalle werden in Tabelle A.4 mit den dazugehörigen Statistiken in Tabelle 5.7 gegeben. Die nicht-vorzeichenbehaftete relative Abweichung beträgt 5.22 % für die pob-TZVP- und 3.63 % für die pob-TZVP-rev2-Basissätze. Diese positive Entwicklung wird ebenso durch Verringerung der maximalen Abweichung von 13.45 % auf 7.30 % und der Standardabweichung von 4.17 % auf

Tabelle 5.6: Experimentelle und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter kubischer Verbindungen auf HF-Niveau mit CRYSTAL-Standard-, pob-TZVP- und pob-TZVP-rev2-Basissätzen in Å. Das HF-Limit wird mit VASP/900 eV approximiert. Die gemittelten Absolutwerte der relativen Abweichung (MARD), der maximale Fehler (Max. Error) und die Standardabweichung (σ) werden relativ zum HF-Limit in % angegeben.

Verbindung	Experiment	HF-Limit	CRYSTAL	pob-TZVP	pob-TZVP-rev2
LiF	4.03 ^[246]	4.02	4.01 ^[235,238]	4.03	4.01
NaF	4.63 ^[247]	4.60	4.55 ^[237,238]	4.61	4.61
KF	5.35 ^[248]	5.42	5.40 ^[237,238]	5.41	5.44
CaF ₂	5.46 ^[249]	5.56	5.53 ^[238,240]	5.51	5.53
LiCl	5.13 ^[250]	5.25	5.28 ^[235,236]	5.27	5.24
NaCl	5.64 ^[251]	5.68	5.79 ^[236,237]	5.70	5.71
K ₂ O	6.44 ^[252]	6.50	6.41 ^[237,239]	6.47	6.46
MgO	4.22 ^[248]	4.20	4.19 ^[239,240]	4.19	4.20
CaO	4.81 ^[253]	4.87	4.86 ^[239,240]	4.86	4.85
LiH	4.08 ^[254]	4.14	4.11 ^[235,241]	4.16	4.16
NaH	4.89 ^[255]	4.92	4.89 ^[237,241]	4.88	4.88
KH	5.70 ^[256]	5.89	5.76 ^[237,241]	5.78	5.77
RbCl	6.58 ^[257]	6.86	6.92 ^[258,259]	6.72	6.73
SrO	5.13 ^[260]	5.22	5.23 ^[261,262]	5.20	5.19
Y ₂ O ₃	10.60 ^[263]	10.69	10.76 ^[262,264]	10.72	10.71
CdO	4.68 ^[265]	4.75	4.78 ^[262,266]	4.72	4.70
In ₂ O ₃	10.12 ^[267]	10.12	10.13 ^[262,268]	10.09	10.01
SnO ₂ (a)	4.74 ^[269]	4.72	4.66 ^[262,270]	4.66	4.70
SnO ₂ (c)	3.19 ^[269]	3.16	3.11 ^[262,270]	3.16	3.16
CsCl	4.12 ^[271]	4.34	4.26 ^[136,272]	–	4.24
BaO	5.54 ^[273]	5.66	5.63 ^[136,274]	–	5.61
BaF ₂	6.20 ^[271]	6.34	6.33 ^[136,274]	–	6.32
HfN	4.52 ^[275]	4.55	4.56 ^[136,276]	–	4.57
ReO ₃	3.75 ^[277]	3.69	3.66 ^[136,278]	–	3.69
OsS ₂	5.62 ^[279]	5.78	5.64 ^[136,280]	–	5.79
Pt ₃ O ₄	5.59 ^[281]	5.58	5.61 ^[136,282]	–	5.58
Tl ₂ O ₃	10.54 ^[283]	10.42	10.49 ^[136,284]	–	10.50
PbO ₂	5.35 ^[285]	5.15	5.18 ^[136,286]	–	5.19
PbS	5.94 ^[287]	6.11	6.16 ^[136,286]	–	6.18
La ₂ O ₃	11.33 ^[288]	11.52	11.49 ^[136,289,290]	–	11.54
CeN	5.01 ^[291]	5.01	4.82 ^[136,289,290]	–	5.01
PrO ₂	5.42 ^[292]	5.39	5.40 ^[136,289,290]	–	5.43
NdN	5.22 ^[293]	5.24	5.19 ^[136,289,290]	–	5.22
SmO	4.99 ^[294]	5.12	5.21 ^[136,289,290]	–	5.22
EuO	5.14 ^[295]	5.29	5.21 ^[136,289,290]	–	5.23
GdN	4.98 ^[296]	5.09	5.04 ^[136,289,290]	–	5.06
HoN	4.87 ^[293]	4.98	4.96 ^[136,289,290]	–	4.96
ErN	4.84 ^[293]	4.68	4.84 ^[136,289,290]	–	4.69
TmN	4.80 ^[293]	4.89	4.94 ^[136,289,290]	–	4.97
YbN	4.78 ^[297]	6.09	5.95 ^[136,289,290]	–	5.95
LuN	4.76 ^[293]	4.87	4.85 ^[136,289,290]	–	4.82
MARD			0.83	0.63	0.64
Max. Error			2.42	2.04	2.30
σ			0.64	0.56	0.60

1.91 % bestätigt. Damit wird die Notwendigkeit der Berücksichtigung des atomaren BSSEs im Optimierungsprozess des Basissätze an dieser Stelle deutlich.

Ein weiterer Aspekt, der bei der Betrachtung von Molekülkristallen berücksichtigt werden muss, sind Dispersionswechselwirkungen. Aus diesem Grund wird die von Grimme *et al.* entwickelte Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson Dämpfung D3(BJ) angewandt.^[301,302] Die aktuelle D4-Version dieser Dispersionskorrektur ist zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht in CRYSTAL17 implementiert und konnte daher nicht verwendet werden.^[303,304]

Es wird offensichtlich, dass durch Anwenden der D3-Korrektur die Abweichungen der

Tabelle 5.7: Statistische Auswertung zur Berechnung ausgewählter molekularer Kristalle des X23-Benchmarksatzes. Gemittelte Absolutwerte der relativen Abweichung (MARD), maximale Abweichung (Max. Error) und Standardabweichung (σ) bezogen auf die experimentellen Gitterkonstanten in %. Alle Ergebnisse werden mit CRYSTAL17/PW1PW erhalten.

	pob-TZVP	pob-TZVP-rev2	pob-TZVP/D3	pob-TZVP-rev2/D3
MARD	5.22	3.63	2.87	1.66
Max. Error	13.45	7.30	5.38	2.39
σ	4.17	1.91	1.92	0.62

Gitterparameter signifikant verringert werden. Der MARD reduziert sich auf 2.87 % für pob-TZVP und auf 1.66 % für pob-TZVP-rev2. Im gleichen Schritt verringert sich der maximale Fehler auf 5.38 % für pob-TZVP und auf 2.39 % pob-TZVP-rev2. Sowohl mit als auch ohne Dispersionskorrektur weisen die pob-TZVP-rev2-Basissätze die geringste Standardabweichung auf.

Es wird deutlich, dass sowohl die Anwendung des BSSE-Korrekturschemas als auch die Dispersionskorrektur notwendig sind, um akkurate Geometrien für Molekülkristalle zu berechnen.

5.5.6 DER ATOMARE BSSE

Wie bereits beschrieben erfolgt die Berechnung des atomaren BSSEs sowohl als Parameter im Optimierungsprozess als auch als abschließender Gütefaktor. Dazu wird der atomare BSSE aller hier verwendeten Basissätze nach Gleichung 5.1 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.5 explizit gegeben. Abbildung 5.5 gibt einen Überblick der atomaren BSSEs in Abhängigkeit der Ordnungszahl für jedes entwickelte Element und die dazugehörige statistische Auswertung. Der gemittelte atomare BSSE ergibt

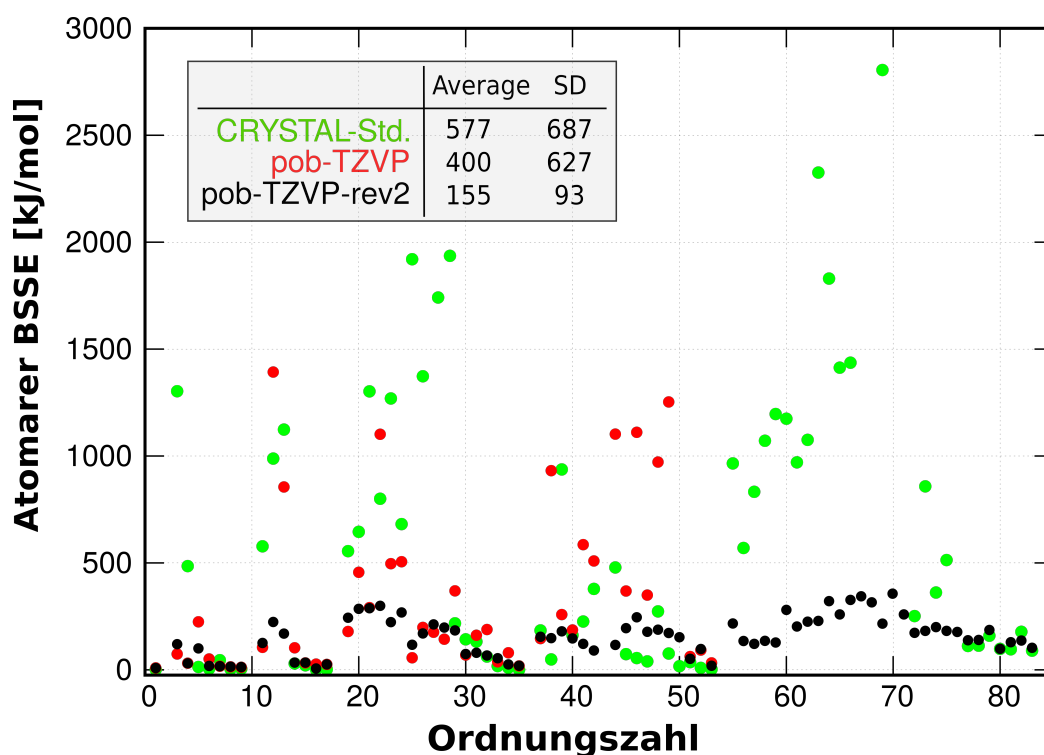


Abbildung 5.5: Berechneter atomarer Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) für jedes betrachtete Element nach der Ordnungszahl in kJ/mol. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 5.1. Für die Lanthanoide werden die Ergebnisse auf pob-TZV-rev2 Niveau berechnet. *Average* gibt den gemittelten atomaren BSSE mit der dazugehörigen Standardabweichung (SD) an. Die Auftragung bezieht sich auf Tabelle A.5, wobei Elemente mit einem atomaren BSSE größer 3000 kJ/mol nicht dargestellt werden.

sich zu 475 kJ/mol für die CRYSTAL-Standard-, 400 kJ/mol für die pob-TZVP- und 132 kJ/mol für die pob-TZVP-rev2-Basissätze. Dies unterstreicht in besonderem Maße die Notwendigkeit der Betrachtung der atomaren BSSE und die Qualität der resultierenden pob-TZVP-rev2-Basissätze. Auffällig sind dabei jedoch die Werte von Osmium mit 3759 kJ/mol (CRYSTAL-Standard) und Zinn mit 3777 kJ/mol (pob-TZVP). In beiden Fällen kann der außergewöhnlich hohe atomare BSSE nicht erklärt werden, da die jeweiligen Basissätze keine Auffälligkeiten bezüglich der Orbitalexponenten aufweisen. Werden diese Elemente nicht in der Statistik berücksichtigt, reduziert sich der gemittelte BSSE auf 421 kJ/mol (CRYSTAL-Standard) und 328 kJ/mol (pob-TZVP).

Die Standardabweichung (SD) beträgt 702 kJ/mol (CRYSTAL-Standard), 627 kJ/mol (pob-TZVP) und 79 kJ/mol (pob-TZVP-rev2). Ohne Berücksichtigung der Ausreißer

für Osmium und Zinn reduziert sich die SD auf 565 kJ/mol (CRYSTAL-Standard) und 385 kJ/mol (pob-TZVP). Für einige Elemente (Li, Na, K, As, Rb, Te, Ir, Pt, Tl, Bi) erhöht sich der atomare BSSE in der rev2-Version um bis zu 46 kJ/mol. Aufgrund der im Vergleich geringen Standardabweichung von 79 kJ/mol zeigt sich jedoch, dass die pob-TZVP-rev2-Basissetze deutlich konsistenter über die behandelten Perioden sind. Im Kombination mit der erhöhten Genauigkeit für Geometrieoptimierungen wird einmal mehr verdeutlicht, wie wichtig die Entwicklung eines konsistenten Satzes generell anwendbarer Basissetze für Festkörperrechnungen ist.

5.6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im vorliegenden Kapitel 5 wurde die Entwicklung der pob-TZVP- und pob-TZVP-rev2-Basissätze vorgestellt. Besonderer Fokus wurde dabei auf die Auswirkungen des eingeführten BSSE-Korrekturschemas in der Basissatzentwicklung gesetzt. Die pob-TZVP-rev2-Basen stellen den ersten konsistenten und generell anwendbaren Satz der ersten sechs Perioden des PSE für Festkörperrechnungen dar und sind bereits fest in der kürzlich veröffentlichten CRYSTAL23-Version^[305] implementiert. Ihre Qualität konnte dabei für strukturelle Parameter von ionischen Isolatoren, Halbleiter und kovalenten Verbindungen auf Hybrid-DFT-Niveau herausgestellt werden. Ein weiteres Qualitätsmerkmal ist durch die gute Übertragbarkeit und die hohe SCF-Stabilität aller pob-Basen gegeben.

Neben den strukturellen Eigenschaften der bi- und ternären Verbindungen konnte die Anwendung für reine Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetalle sowohl auf struktureller als auch elektronischer Ebene gezeigt werden. Dabei sind die ermittelten Geometrien und Bandstrukturen mit Ergebnissen aus PW-Rechnungen vergleichbar. Neben rein strukturellen Eigenschaften wurden ebenfalls Atomisierungsenthalpien ausgewählter Verbindungen bestimmt, aus denen die gute Anwendbarkeit für thermochemische Problemstellungen hervorgeht. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass im Besonderen die Entwicklung der rev2-Version eine deutliche Verbesserung für die strukturelle Beschreibung von Molekülkristallen liefert. Neben den vorgestellten DFT-Ergebnissen wurde die Anwendbarkeit ebenso auf HF-Ebene getestet und bestätigt.

Im Rahmen der Entwicklung der pob-TZVP-rev2-Basissätze wurde das BSSE-Korrekturschema eingeführt, woraus sowohl eine zusätzliche Basissatz-Optimierungsgröße als auch ein abschließender Güteparameter resultiert. Dadurch konnte zusätzlich zu allen beschriebenen strukturellen und elektronischen Eigenschaften eine inhärente Größe – der atomare BSSE – in die Bewertung der Qualität der Basissätze mit einfließen. Dabei hat sich im Besonderen die Konsistenz des atomaren BSSE über alle Perioden herausgestellt und damit die Bedeutung der Prozedur unterstrichen.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen soll in folgenden Arbeiten die Entwicklung der Lanthanoid-Basen inklusive *g*-Funktionen als Polarisationsfunktionen abgeschlossen werden und somit die pob-TZVP-rev2-Basissätze komplettieren.

KAPITEL 6 | KATALYSATOR- TRÄGERMATERIALIEN

Im folgenden Kapitel wird die Entwicklung neuartiger katalytischer Elektrodenmaterialien am Beispiel der Wasserelektrolyse vorgestellt. Effizienz und Kosten dieser Elektroden hängen entscheidend von den eingesetzten Katalysatoren ab, die typischerweise auf Edelmetallen basieren.^[306] Diese Metalle sind jedoch sehr kostspielig und weltweit nur begrenzt verfügbar.^[307]

Unter sauren Bedingungen findet die Wasserspaltung häufig in Polymerelektrolytmembran-Elektrolysezellen statt. In diesen Zellen ist der begrenzende Faktor die Sauerstoff-Entwicklungs-Reaktion (OER, engl. *oxygen evolution reaction*). Übliche Katalysatoren für die saure OER sind IrO_2 und RuO_2 sowie deren Mischoxide mit Titan.^[308–311] Die intrinsischen katalytischen Eigenschaften werden durch die Zusammensetzung und die atomare Verteilung des Elektrodenmaterials gesteuert. Das Ziel ist es, verbesserte Effizienz sowie ein deutlich geringerer Gehalt an katalytisch aktivem Edelmetall durch eine definierte Strukturierung der Elektroden zu erreichen. Diese Strukturierung trennt gezielt die verschiedenen Materialfunktionen in Oberflächenprozesse (katalytische Reaktion) und Bulkprozesse (Leitfähigkeit, Stabilität) auf. Aus diesem Grund werden kostengünstige Trägermaterialien auf Rutil- TiO_2 -Basis bestimmt, die mit atomaren Schichten oxidischer Katalysatoren beschichtet werden.

Dazu werden im ersten Teil Substitutions-Elemente in der Rutil- TiO_2 -Matrix identifiziert, die zu thermodynamisch stabilen und elektrisch leitfähigen festen Lösungen führen. Anschließend wird der Substitutions-Grad im Festkörper variiert, um die maximale Leitfähigkeit bei minimalem Anteil zu ermitteln. Abschließend wird für ausgewählte Oberflächen der Einfluss des Schichtmaterials auf die elektronischen Eigenschaften untersucht.

Im zweiten Teil wird dieses Vorgehen auf bimetallische Rutilstrukturen und auf ausgewählte Tri-Rutile ausgeweitet und eine abschließenden Bewertung vorgenommen.

6.1 EINLEITUNG

Die optischen und elektronischen Eigenschaften verschiedener Übergangsmetalloxide werden seit Jahrzehnten aufgrund ihrer breiten Anwendbarkeit in der Photokatalyse,^[312,313] Elektrokatalyse,^[314–316] Photovoltaik^[317] und u.a. in der Sensorik untersucht.^[318] Die Oxide des Titans – vor allem TiO_2 – sind aufgrund ihrer Stabilität und der Wirkungsgrade in photokatalytischen Prozessen, z.B. bei der Wasserspaltung,^[319] der Wasserreinigung^[320] oder als Trägermaterialien in elektrokatalytischen Reaktionen von besonderer Bedeutung.^[321] Bei TiO_2 ist die Rutilphase die stabilste Modifikation unter atmosphärischen Bedingungen.^[322] Es wurden verschiedene Verfahren zur Gewinnung von TiO_2 -Materialien in den thermodynamisch weniger stabilen Anatas- oder Brookitphasen entwickelt, die nachweislich bessere photokatalytische Eigenschaften aufweisen als Rutil.^[323–325]

Die halbleitenden Eigenschaften von reinem TiO_2 schränken seine Anwendung als Trägermaterial für elektrokatalytische Reaktionen ein.^[321] Die aliovalente Dotierung ist ein wichtiges Konzept, um die Leitfähigkeit eines Materials erheblich zu verbessern. Im Falle von TiO_2 wurde in der Literatur sowohl über n- als auch p-Dotierung berichtet.^[326,327] Die Auswirkungen verschiedener Dotieratome und -konzentrationen auf die photokatalytische Aktivität wurden theoretisch simuliert.^[326,327] Es wurde gezeigt, dass Nb-dotiertes TiO_2 im Vergleich zu reinem Rutil- TiO_2 oder anderen mit Übergangsmetallen dotierten TiO_2 -Photokatalysatoren höhere Aktivitäten aufweist.^[322,328] Mit Hilfe von Photoemissionsspektroskopietechniken wurden die Oxidationszustände der Übergangsmetalle analysiert und Korrelationen mit der elektrischen Leitfähigkeit der Oxidmaterialien gefunden.^[329,330] Darüber hinaus gibt es eine klare Korrelation zwischen elektrischer Leitfähigkeit und elektrochemischer Aktivität aufgrund einer verbesserten Ladungsträgerkinetik, die die Aktivierungsbarrieren von Redoxreaktionen an einer Elektrode senkt.^[321]

Neben einer hohen elektrischen Leitfähigkeit sind für viele Anwendungen, z. B. als Trägermaterialien^[331] oder Energiespeichermaterialien,^[332] nanostrukturierte Materialien mit großer Oberfläche erforderlich. Mesoporöse Materialien bieten ein hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen^[333] und sind in der Lage, die Kinetik des Stofftransfers zu fördern.^[334] Mesoporöse dotierte TiO_2 -Materialien weisen aufgrund ihrer größeren Oberfläche und Nanostruktur eine höhere Aktivität auf.^[335,336] Für katalytische Anwendungen ist ein vollständig zugängliches, miteinander verbundenes Porennetzwerk wünschenswert. Liu *et al.*^[330] synthetisierten mesoporöse Nb-dotierte

TiO₂-Filme aus der Montage vorgeformter Nanopartikel. Es wurde gezeigt, dass solche kostengünstigen nanostrukturierten transparenten leitfähigen Oxide die photovoltaische Leistung verbessern, wenn sie als Photoanode in Farbstoffsolarzellen eingesetzt werden.^[337] Vorteilhaft wirkt sich eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit in Kombination mit einer kontrollierten Mesoporosität nicht nur auf die Anwendung von TiO₂-basierten Elektroden in der Photovoltaik,^[337] sondern auch in der Photo-,^[338] Elektrokatalyse^[339] und Ladungsspeicherung aus.^[340,341] Die Verwendung solcher modellhaften Oxide ermöglicht die Ableitung von Struktur-Aktivitäts-Korrelationen, z. B. die Auswirkung der elektrischen Leitfähigkeit auf die elektrokatalytische Leistung bei der Sauerstoff-Entwicklungs-Reaktion^[342,343] sowie grundlegende Phasenbildung und Übergangsprozesse.^[344]

Die quantenchemisch basierte Vorhersage von Materialeigenschaften hat sich in den letzten Jahren zu einer etablierten Technik entwickelt.^[345] Für die saure OER wurden beispielsweise Strategien zur Entwicklung effizienterer Katalysatoren auf Basis berechneter Deskriptoren verfolgt.^[346] Diese Deskriptoren beruhen auf den Adsorptionsenergien der beteiligten molekularen Spezies, die im Falle der OER von H₂O, OH, O₂, OOH dargestellt werden. Durch Kombination dieser Größen lassen sich – z.B. für TiO₂-(110)-Oberflächen – Vulkankurven oder Pourbaix-Diagramme konstruieren.^[347] Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Adsorption wurde beispielsweise für die OER für die IrO₂-(110)-Oberfläche berechnet.^[348] Auf dem Gebiet der Multimetall-Oxide wurden Schichtstrukturen von Hydroxiden M¹(OH)₂/M²(OH)₃ (mit M¹ = Mn, Fe, Co, Ni und M² = Mn, Fe, Co, Ni), dotierte Spinelle wie NiCo₂O₄ oder CoFe₂O₄, amorphe Oxide von Fe, Co und Ni, oder Li-Metalloxide wie LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3}O₂ betrachtet.^[346] In Bezug auf Grenzflächen von TiO₂ mit anderen Materialien wurden Rutil:TiN^[349] und Anatas:SrRuO₃^[350] theoretisch untersucht.

Für die abschließende Evaluation eines Katalysators müssen die beschriebenen Oberflächenreaktionen und der Einfluss des Lösungsmittels berücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch ausschließlich auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften unterschiedlicher Trägermaterialien eingegangen, um grundsätzliche Tendenzen abzuleiten und einen tieferen Einblick in den Aufbau möglicher Katalysatoren bzw. Elektrodenmaterialien zu erhalten.

6.2 RECHENTECHNISCHE DETAILS

6.2.1 METALLOXIDE IN RUTILSTRUKTUR

Alle vorgestellten Ergebnisse werden mit dem Kristallorbital-Programm CRYSTAL17 Version 1.0.2^[123,161] berechnet. Es werden die GGA-Funktionale PBE^[224] und PW91^[221] sowie das Hybrid-Funktional PW1PW^[220] verwendet, das auf PW91 basiert und einen 20-prozentigen Fock-Austausch beinhaltet. Darüber hinaus wird die D3(BJ)-Korrektur von Grimme *et al.*^[301,302] im Falle von PBE und PW1PW angewandt.

Für ausgewählte Fälle ist die elektronische Struktur im Hinblick auf einen isolierenden, halbleitenden oder leitenden Grundzustand von besonderem Interesse. Bei globalen Hybrid-Funktionalen hängen die Bandstruktur und die abgeleitete elektrische Leitfähigkeit stark vom systemunabhängigen Fock-Austausch-Anteil ab. Es hat sich gezeigt, dass die sc-DDH-Methode^[351] (s. Abschnitt 2.2.6) akkurate absolute Bandpositionen und Bandlücken liefert.^[352–354] Daher wird der Ansatz von Erba *et al.*^[355] verwendet, um den systemspezifischen optimalen Fock-Austausch von sc-PW1PW für Rutil und ausgewählte Mischmetalloxide zu bestimmen. Die resultierenden Fock-Austausch-Anteile betragen 15.1 % (Rutil-TiO₂), 19.7 % (Ge_{0.5}Ti_{0.5}O₂), 58.6 % (Sb_{0.5}Ti_{0.5}O₂) und 12.7 % (Pt_{0.5}Ti_{0.5}O₂). Für alle anderen gemischten Metalloxide reduziert das selbstkonsistente Verfahren den Fock-Austausch-Anteil auf Null, was dem GGA-Funktional PW91 entspricht.

Für die Elemente O und Sc-Ge werden die pob-TZVP-rev2-,^[136] für Y-Te die pob-TZVP-^[135] und für Hf-Po die pob-TZVP-rev2-Basissätze^[138] verwendet, die in Kapitel 5 vorgestellt wurden.

Für die Geometrieoptimierungen der PUC werden (4 × 4 × 6)-Monkhorst-Pack- und (8 × 8 × 8)-Gilat-Netze und für die der (1 × 1 × 2)-Superzellen (4 × 4 × 3)-Monkhorst-Pack-Netze genutzt.

Die Abbruchkriterien für die Überlappungs- und Penetrationsgrenzwerte für Coulomb-Integrale und für die Überlappungsgrenzwerte für Austauschintegrale betragen 10⁻⁷. Für die Pseudoüberlappung in der Austauschreihe werden die Abbruchkriterien auf 10⁻¹⁴ und 10⁻⁴² festgelegt (TOLINTEG 7 7 7 14 42). Die SCF-Genauigkeit für die Geometrieoptimierung wird auf 10⁻⁷ E_h gesetzt.

MO₂ und M_{0.5}Ti_{0.5}O₂ werden in geschlossenschaligem Grundzustand (NM), ferromagnetisch (FM) und antiferromagnetisch (AFM) mit antiparallelen Spins an den substituierten Metallen, aber einem magnetischen Gesamtmoment von Null, berechnet. Elemente ohne ungepaarte Valenzelektronen wie M⁴⁺ (Ge, Zr, Sn, Hf, Pb) werden

ausschließlich im NM-Zustand berechnet. Um eine AFM-Spinordnung für $M_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ zu erreichen, sind $(1 \times 1 \times 2)$ -Superzellen notwendig, um die Vergleichbarkeit mit den NM- und FM-Ergebnissen zu gewährleisten. Für FM-Berechnungen mit möglichen *high*- und *low*-Spinzuständen wird *high*-Spin als Ausgangskonfiguration definiert und keine weitere Beschränkung angewendet. Im Fall von AFM-Berechnungen werden antiparallele Spins an den substituierten Metallatomen über ATOMSPIN gesetzt und das gesamte magnetische Moment über SPINLOCK auf Null fixiert.

Daraus resultierende Spinzustände mit einer Energiedifferenz von weniger als 2 kJ/mol pro Formeleinheit werden als energetisch entartet betrachtet. Wenn alle drei Spinzustände entartet sind, wird der NM-Zustand gewählt. Wenn die FM- und AFM-Spinzustände entartet und stabiler als NM sind, wird FM gewählt. Für FM-Zustände wird die Gesamtspindichte des Systems und für AFM-Zustände die Spindichte pro Heteroelement-Atom angegeben (s. Tabellen B.1, B.2 und B.3).

Es wurde festgestellt, dass die berechneten absoluten Leitfähigkeiten sehr empfindlich auf die Dichte des verwendeten \mathbf{k} -Punktgitters reagieren, was in Übereinstimmung mit der Literatur steht.^[356] Aufgrund des zunehmenden Rechenaufwands war es jedoch nicht möglich, Konvergenz zu erreichen. Daher werden alle elektronischen Eigenschaften mit sc-PW1PW, verringerten Integralgrenzwerten (TOLINTEG 9 9 9 27 48) und dichteren $(24 \times 24 \times 24)$ -Monkhorst-Pack- und $(48 \times 48 \times 48)$ -Gilat-Netzen angewandt. Für die berechneten Bandstrukturen wird der von Curtarolo *et al.*^[234] empfohlene \mathbf{k} -Vektorpfad verwendet, um alle speziellen \mathbf{k} -Vektorpunkte abzudecken. Zur Quantifizierung der elektrischen Leitfähigkeit wird die Boltzmann-Transport-Theorie in Relaxationszeit-Näherung genutzt, die als BOLTZTRA^[123] in CRYSTAL17 implementiert ist (s. Unterkapitel 3.7). Die Leitfähigkeit σ wird bei 298 K berechnet, mit einem Relaxationszeit-Parameter $\tau=10$ fs und einer Fermi-Temperatur von 0.01 a.u. (SMEAR). Per Definition wird die Leitfähigkeit als (3×3) -Tensor für ein dreidimensionales System berechnet. Aufgrund der tetragonalen Rutilstruktur sind die xx - und yy -Beiträge identisch, wobei insgesamt die Beiträge der Diagonalelemente dominieren. Aus diesem Grund werden die kleinen Außer-Diagonalelemente verworfen und die Gesamt-Leitfähigkeit wird über die gemittelten Diagonalelemente $\bar{\sigma}$ angegeben. Des Weiteren werden die richtungsabhängigen Komponenten über $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ und σ_{zz} aufgeführt.

6.2.2 KONZENTRATIONSABHÄNGIGE BULK-LEITFÄHIGKEIT

Zur Bestimmung der konzentrationsabhängigen elektrischen Leitfähigkeit werden für Rutil ($2 \times 2 \times 3$)-Superzellen konstruiert. Analog zur Behandlung der Metalldioxide und der Mischmetalloxide wird die sc-DDH-Methode (sc-PW1PW) zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften genutzt. Der resultierende Fock-Austausch-Anteil wird mit 15.1 % für die reine Rutilphase und 0 % für alle substituierten Phasen berechnet. Unter Beibehaltung der jeweiligen Symmetrie werden vollständige Strukturoptimierungen durchgeführt. Um die SCF-Konvergenz für alle leitenden Zustände zu erreichen, wird ein $(8 \times 8 \times 8)$ -Monkhorst-Pack-Gitter und ein dichteres $(16 \times 16 \times 16)$ -Gilat-Netz genutzt. Die Abbruchkriterien betragen TOLINTEG 7 7 7 14 42. Zur Abschätzung der elektrischen Leitfähigkeit am Fermi-Niveau bei 298 K wird ebenfalls die Boltzmann-Transport-Theorie in Relaxationszeit-Näherung genutzt. Dabei wird ein dichteres $(12 \times 12 \times 12)$ -Monkhorst-Pack-Gitter, ein $(24 \times 24 \times 24)$ -Gilat-Netz und ein Relaxationszeitparameter von $\tau = 10$ fs verwendet. Ein zuverlässiger Indikator zur Bewertung der elektronischen Struktur und der daraus resultierenden Leitfähigkeit ist die fundamentale Bandlücke. Mit der angewandten Methode werden die berechneten fundamentalen Bandlücken von Rutil (3.1 eV) in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen für Rutil (3.3-3.6 eV).^[357,358] Um einen tieferen Einblick in die elektronische Struktur und die qualitative Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zu erhalten, werden zusätzlich projizierte Zustandsdichte-Berechnungen (PDOS) sowie Kristallorbital-Hamilton-Populations-Analysen (COHP) durchgeführt (s. Unterkapitel 3.6). Diese liefern einen direkten Einblick in Orbital- oder Atom-Paar-Wechselwirkungen sowie bindende und antibindende Zustände und Wechselwirkungsstärken. Dazu ist eine lokale Beschreibung der elektronischen Struktur in Form von atomzentrierten Orbitalen erforderlich, die dann die Bildung der Hamilton-Matrix ermöglichen. Aus diesem Grund ist CRYSTAL17 eine passende Wahl für COHP-Analysen, da zur Konstruktion der Kristallorbitale atomzentrierte kontrahierte GTOs genutzt werden.

Für die elektrische Leitfähigkeit sind die Bänder nahe dem Fermi-Niveau von besonderem Interesse, die bei den gegebenen substituierten Rutilphasen in erster Linie von den d -Orbitalen – hier den $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen – des Metalls dominiert werden. Daher wird die DOS bzw. die Mulliken-populationsgewichtete PDOS auf die Elemente und alle d -Orbitale projiziert. Für die COHP-Analysen werden die Wechselwirkungen innerhalb der nächstgelegenen Atom-Paare Nb-Nb, Ti-Ti und Nb-Ti sowie der entsprechenden $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale berechnet. Per Konvention zeigen COHP-Diagramme bindende (sta-

bilisierende) Beiträge mit positiven Vorzeichen und antibindende (destabilisierende) Beiträge mit negativen Vorzeichen an und werden als -COHP-Diagramme bezeichnet. Alle PDOS- und COHP-Berechnungen werden in einem Bereich von ± 0.3 eV um die Fermi-Energie mit identischen Einstellungen wie für die elektrische Leitfähigkeit durchgeführt.

6.3 RUTIL ALS TRÄGERMATERIAL

Ein erster Schritt bei der Entwicklung neuer Elektroden besteht darin, ein Fremdmetall zu identifizieren, das zu einem leitfähigen Material innerhalb der Rutil-Matrix führt. Die Arbeit von Bernsmeier *et al.*^[359] zeigt, dass eine bestimmte elektrische Leitfähigkeit erforderlich ist, um einen effizienten Ladungstransfer und die katalytische OER-Aktivität zu ermöglichen. Undotiertes bzw. unsubstituiertes, poröses Rutil-TiO₂ ist als Trägermaterial nicht geeignet, da seine Massenleitfähigkeit unterhalb der Leitfähigkeits-Schwelle liegt. Die Dotierung von Rutil-TiO₂ mit metallischen oder nicht-metallischen Heteroelementen zur Erzielung besserer Eigenschaften wurde unter unterschiedlichen Gesichtspunkten untersucht.^[360–364] In theoretischen Arbeiten lag der Fokus dabei auf der Erhöhung der photokatalytischen Aktivität durch Dotierung mit *d*- und *p*-Block-Metallen.^[365–378] Im Gegensatz dazu liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Bildung einer festen Lösung des Heteroelements M in der Rutil-Matrix M_xTi_{1-x}O₂ und der daraus resultierenden elektrischen Leitfähigkeit. Die Bildung dieser festen Lösung wird im ersten Schritt durch folgende vereinfachte Reaktion modelliert:



Dabei werden $x = 0.5, 0.25$ und $M = (\text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Te}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Tl}, \text{Pb}, \text{Bi})$ variiert. Alle Oxide werden in der Rutilstruktur berechnet. In den Mischverbindungen M_{0.5}Ti_{0.5}O₂ und M_{0.25}Ti_{0.75}O₂ werden die Atome der Heteroelemente maximal voneinander entfernt. Auf diese Weise wird untersucht, ob das Heteroelement die Tendenz hat, sich zu entmischen, d.h. eine separate Phase zu bilden oder sich gleichmäßig in der Rutil-Matrix zu verteilen. Daher wird die zugehörige berechnete Reaktionsenergie als *Segregationsenergie* E_{seg} bezeichnet. Eine negative Segregations- bzw. Entmischungsenergie deutet darauf hin, dass das Heteroelement in der Rutil-Matrix einen Mischkristall bzw. eine feste Lösung bildet.

Im Vergleich zu bekannten Mischoxiden^[370,375,379] ist der Anteil des hier betrachteten Fremdmetalls recht hoch. Dennoch ist die Leitfähigkeit bei $x = 0.5$ ein ausreichender Indikator für weitere Untersuchungen, was aus vorangegangenen Arbeiten bekannt ist.^[380] Die gewählte Reaktion und die zugehörige Segregationsenergie stellen in erster Näherung eine Beschreibung der thermodynamischen Stabilität in Bezug auf die M-

Oxide in ihren Gleichgewichtsstrukturen dar. Dies wurde jedoch bereits theoretisch untersucht^[370,375,379] und ist nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Der vorgestellte vereinfachte Ansatz dient als erster Schritt für weitere Untersuchungen oder den Ausschluss von ungeeigneten Substitutions-Elementen.

6.3.1 METALLDIOXIDE IN RUTILSTRUKTUR

Zur Untersuchung der Segregation nach Gleichung 6.1 ist die Betrachtung der Metalldioxide MO_2 in Rutilstruktur unerlässlich. Die Auflistung der experimentellen und berechneten Gitterkonstanten, Bandlücken und magnetischen Grundzustände der Metalldioxide wird in Tabelle B.1 gegeben. Für verschiedene Elemente sind diese Oxide experimentell zugänglich. Eine ausführliche Übersicht über Metalle, die MO_2 mit $M=(Cr, Mn, Ge, Nb, Ru, Sn, Ir)$ in Rutilstruktur bilden, findet sich in der Arbeit von Bolzan *et al.*^[381] Des Weiteren bilden V,^[382] Mo,^[383] Rh,^[384] Re,^[385] Os,^[386] Pt^[387] und Pb^[388] ebenfalls Oxide in Rutilstruktur. Für Palladium wird PdO_2 in der *Inorganic Crystal Structure Database* (Index: 647283) angegeben.^[389]

Für die Elemente $M=(Ge, Ru, Sn, Ir, Pb)$ stellt MO_2 -Rutil jeweils das stabilste Polymorph dar, wobei sich die physikalischen Eigenschaften deutlich unterscheiden. IrO_2 und RuO_2 sind metallische Oxide,^[390] PbO_2 ist halbleitend mit einer optischen Bandlücke von 0.61 eV und metallisch bei geringen Defektkonzentrationen.^[391] GeO_2 ^[392] und SnO_2 ^[393] sind Halbleiter mit Bandlücken von 4.68 bzw. 3.60 eV.

MnO_2 -Rutil entspricht dem natürlich vorkommenden Pyrolusit,^[394] das bei niedrigen Temperaturen leitend ist.^[395] Dem gegenüber stehen die *meta*-stabilen Phasen von MO_2 mit $M=(V, Cr, Nb, Mo, Re, Os, Pt)$, die Hochtemperatur- und/oder Hochdruckphasen entsprechen. In dieser *meta*-stabilen Rutilstruktur sind VO_2 , CrO_2 , NbO_2 und OsO_2 metallisch.^[396]

Im statistischen Vergleich der experimentellen und berechneten Gitterparameter werden PtO_2 und PdO_2 aufgrund unvollständiger experimenteller Daten ausgelassen. Dies gilt ebenso für NbO_2 ^[397] und MoO_2 ,^[398] die nur als Hochtemperaturphase bei 1300 K bzw. 1533 K in Rutilstruktur vorliegen. Da für ReO_2 bei Raumtemperatur monokline oder orthorhombische Phasen gegenüber der Rutilstruktur bevorzugt werden, wird auf einen Vergleich der Gitterparameter ebenfalls verzichtet.^[399]

Für alle übrigen Metalldioxide werden funktionalabhängig die gemittelten Absolutwerte der relativen Abweichung (MARD) und die gemittelte relative Abweichung (MURD) der berechneten Gitterparameter in Bezug auf die verfügbaren experimentellen Daten berechnet. MARD und MURD werden in den Gleichungen B.1 und B.2 definiert

Tabelle 6.1: Gemittelte Absolutwerte der relativen Abweichung (MARD, s. Gl. B.1), gemittelte relative Abweichung (MURD, s. Gl. B.2) und maximale Abweichung (Max.) der berechneten MO_2 -Gitterkonstanten zur experimentellen Referenz in %. Alle Werte beziehen sich auf die Ergebnisse aus Tabelle B.1. Entnommen und modifiziert aus Bauerfeind *et al.*^[400]

	PBE	PBE/D3	PW1PW	PW1PW/D3	PW91
MARD	+0.70	+0.51	+0.43	+0.58	+0.65
MURD	+0.47	+0.16	-0.07	-0.25	+0.41
Max.	+2.09 (c Ge)	+1.82 (c Ge)	-1.26 (c V)	-1.38 (c V)	+2.02 (c Ge)

und sind in Tabelle 6.1 gegeben. Alle Funktionale können die experimentellen Gitterkonstanten mit einem MARD von unter 1 % akkurat reproduzieren, wobei der niedrigste MARD mit 0.43 % mit dem Hybrid-Funktional PW1PW erreicht wird. Der MURD zeigt im Falle der GGA-Funktionale eine systematische Überschätzung, was in guter Übereinstimmung mit früheren Benchmark-Arbeiten von Tran *et al.* ist.^[401] Auf DFT-Hybrid-Niveau werden die Gitterparameter hingegen leicht unterschätzt. Der maximale Fehler einzelner Gitterparameter ergibt sich für die GGA-Funktionale für den *c*-Parameter von GeO_2 mit +1.82 bis +2.09 %. Auf Hybrid-DFT-Niveau wird der *c*-Parameter von VO_2 um -1.26/ -1.38 % unterschätzt. Im Allgemeinen ist eine leichte Unterschätzung der Gitterparameter bei Raumtemperatur vertretbar, da alle Berechnungen Minimumstrukturen bei 0 K ergeben und keine Nullpunktenergiekorrektur enthalten. Neben den Gitterparametern werden auch die experimentellen Bandlücken im Allgemeinen akkurat reproduziert. Für MnO_2 wird auf Hybrid-DFT-Niveau eine Bandlücke von ~ 1.8 eV berechnet, was den experimentellen Arbeiten von Sato *et al.* widerspricht.^[395] Allerdings kann im vorgestellten Ansatz die komplizierte magnetische Struktur von MnO_2 nicht akkurat berücksichtigt werden.^[395] Auf GGA-Niveau wird MnO_2 ohne Bandlücke berechnet. Für alle anderen experimentell leitenden Metalloxide wird in Übereinstimmung mit den Referenzen keine Bandlücke vorhergesagt. Eine ausführliche Diskussion und ein Vergleich zu den weiteren Funktionalen und einer PW-Basis findet in Bauerfeind *et al.*^[400] statt.

6.3.2 MISCHMETALLOXIDE IN RUTILSTRUKTUR

Zur Bewertung der möglichen Bildung eines Mischkristalls wird die Segregationsenergie E_{seg} genutzt. Bezogen auf Reaktionsgleichung 6.1 wird diese pro Formeleinheit definiert:

$$E_{\text{seg}} = E_{\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2} - xE_{\text{MO}_2} - (1-x)E_{\text{TiO}_2}. \quad (6.2)$$

Die Energien beziehen sich auf die Gesamtenergien des gemischten Metalloids, des Metalldioxids in Rutilstruktur und des reinen TiO_2 -Rutils. Um die Näherungen des vorgestellten Ansatzes zu berücksichtigen, werden alle Metalle mit einer Segregationsenergie von $E_{\text{seg}} = \pm 4$ kJ/mol als mögliche Kandidaten unabhängig vom Vorzeichen miteinbezogen. Segregationsenergien größer als +4 kJ/mol werden als Entmischung und kleiner als -4 kJ/mol als Bildung eines Mischmetalloxids betrachtet. Abbildung 6.1 zeigt E_{seg} für $x = 0.5$ mit allen verwendeten Funktionalen. Für die Mehrzahl der

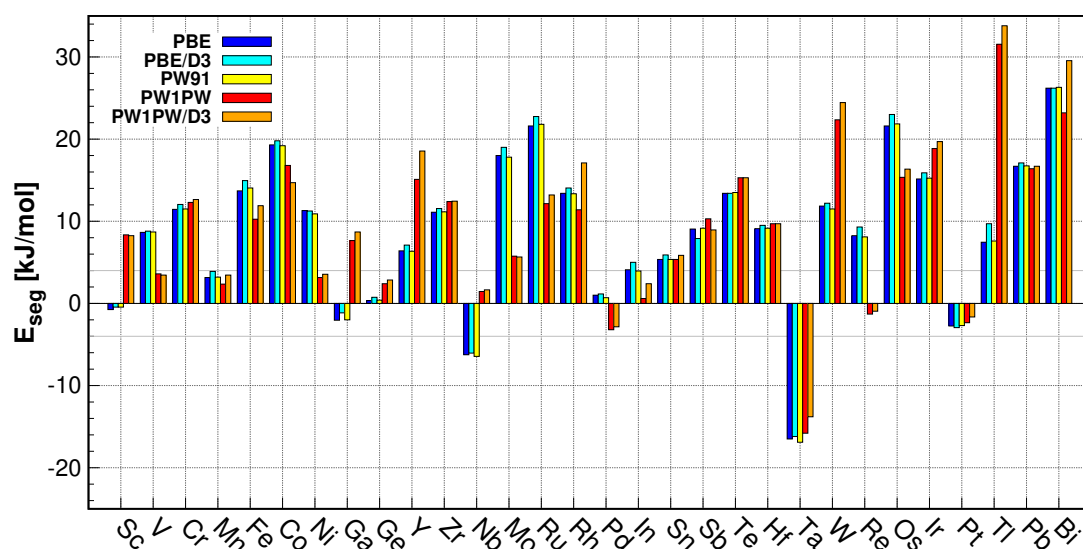


Abbildung 6.1: Berechnete Segregationsenergien E_{seg} nach Gleichung 6.2 für $x = 0.5$ in kJ/mol. Alle Ergebnisse werden mit CRYSTAL17/pob-TZVP-rev2 berechnet und beziehen sich auf Tabelle B.4. Positive E_{seg} entspricht der Segregation/Entmischung und negative der Bildung eines Mischmetalloxids. Die aufgetragenen Energien beziehen sich auf Tabelle B.4. Entnommen und modifiziert aus Bauerfeind *et al.*^[400]

untersuchten Metalle liefern alle Funktionalen ähnliche Trends. Die gemittelten Differenzen der berechneten Segregationsenergien $\overline{\Delta E_{\text{seg}}}$ (s. Gl. B.3) für PBE und PW1PW mit und ohne Dispersionskorrektur geben Aufschluss auf den Effekt der Dispersionswechselwirkung. Die Unterschiede fallen mit 0.3 kJ/mol (PBE) und 1.3 kJ/mol (PW1PW)

gering aus, woraus zu schließen ist, dass die Dispersion bei der Ti-M-O-Wechselwirkung keine bedeutende Rolle spielt. Die maximale Differenz zwischen den mit PBE und PBE/D3 erhaltenen Segregationsenergien beträgt 2.2 kJ/mol für Ti und 6.4 kJ/mol mit PW1PW und PW1PW/D3 für Bi. Mit den verwendeten Funktionalen werden positive Segregationsenergien von mehr als 4 kJ/mol für Cr, Mn, Fe, Co, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Sn, Te, Hf, W, Os, Ir, Tl, Pb und Bi berechnet. Bei Ni und V senkt der Einsatz von Hybridmethoden die Segregationsenergie unter 4 kJ/mol und führt zum Auftreten von Bandlücken. Das gleiche Muster gilt für Mo bei insgesamt größeren Energien. Unter den Metallen mit positiven Segregationsenergien zeigen nur Mo, Rh, W und Tl eine Funktionalabhängigkeit des magnetischen Grundzustands. Da die zugehörigen Segregationsenergien in der Nähe des vordefinierten Schwellenwerts liegen, werden Mn und Ge als Kandidaten für die Bildung eines Mischkristalls betrachtet. Pd, Pt und Ta sind die einzigen Elemente, für die alle Methoden negative Segregationsenergien vorhersagen. Die Segregationsenergie für Nb ist bei den Hybridfunktionalen positiv (aber unterhalb des Schwellenwerts), während die GGA-Funktionalen negative Werte für E_{seg} liefern. Für Sc, Ga, Pd, Sb und Re mit $x = 0.5$ sind die Ergebnisse der Segregationsenergien uneindeutig, woraus sich im Folgenden die Erweiterung auf $x = 0.25$ ergibt.

$M_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ mit $M=(\text{Sc}, \text{V}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{In}, \text{Tl})$ werden meist als FM-Systeme mit einem delokalisierten Gesamtspin von 1.0 pro primitiver Einheitszelle vorhergesagt. Auf GGA-Niveau führte die bekannte Überdelokalisierung in einigen Fällen zu einem Grundzustand mit geschlossener Schale. Co- und Ni-Oxide werden ebenfalls meist als NM vorhergesagt, wohingegen die übrigen 3d-Übergangsmetalle AFM oder FM sind. Selbst innerhalb des vereinfachten kollinearen Ansatzes sind Mischoxide mit Mn und Fe am stabilsten als AFM. Ihre schwereren Homologe – die Mischoxide mit Ru, Re und Os – werden ebenfalls als AFM vorhergesagt. Mischoxide mit den anderen 4d- und 5d-Übergangsmetallen werden als NM vorhergesagt, mit Ausnahme von Ta, das als FM bevorzugt wird. Für Mo lässt sich kein Trend feststellen, was mit den MO_2 -Berechnungen übereinstimmt.

Der stabilste Spinzustand, der für die $M_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ -Berechnungen erhalten wird, wird jeweils für $M_{0.25}Ti_{0.75}O_2$ angenommen. Um die Größe der $(1 \times 1 \times 2)$ -Superzelle beizubehalten, werden die AFM-Spinzustände als FM approximiert. Dabei wird berücksichtigt, dass die Segregationsenergien bei einer geringeren Konzentration ungünstiger sein können.

Wie in Abbildung 6.2 gezeigt, sind die positiven Segregationsenergien für $M_{0.5}Ti_{0.5}O_2$

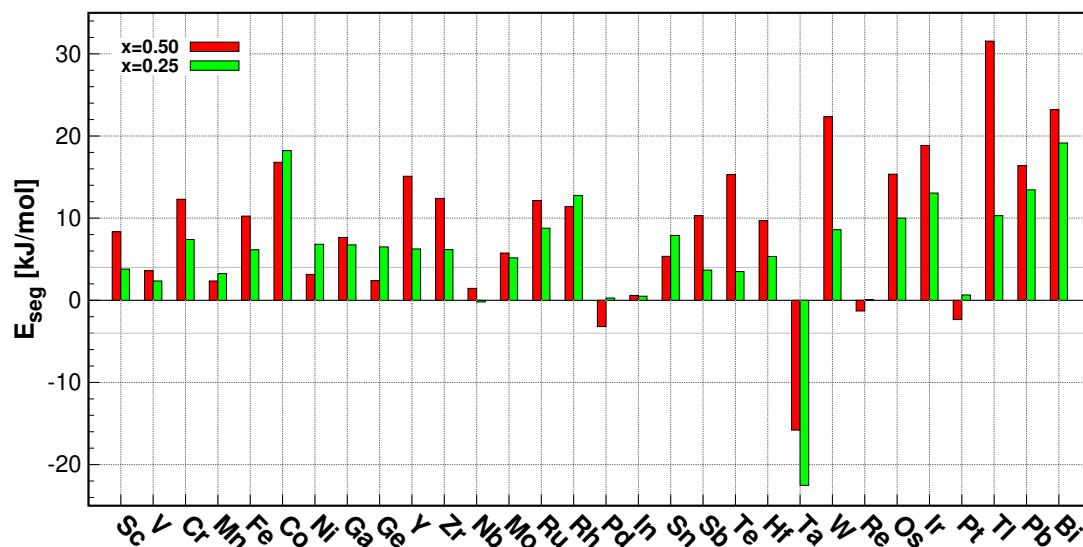


Abbildung 6.2: Berechnete Segregationsenergien E_{seg} nach Gleichung 6.2 für $x = 0.25$ in kJ/mol. Alle Ergebnisse werden mit CRYSTAL17/pob-TZVP-rev2 berechnet und beziehen sich auf Tabelle B.4. Positive E_{seg} entspricht der Segregation/Entmischung und negative der Bildung eines Mischmetalloxids. Die aufgetragenen Energien beziehen sich auf Tabelle B.4. Entnommen und modifiziert aus Bauerfeind *et al.* [400]

mit $M=(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Sn}, \text{Te}, \text{Hf}, \text{W}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Tl}, \text{P}, \text{Bi}, \text{Po})$ ähnlich oder noch positiver für $\text{M}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$. Ein niedrigerer Substitutionsgrad bestätigt die zuvor zweifelhaften Ni und Mn als ungeeignete Metalle zur Bildung von Mischmetalloxiden.

Die Segregationsenergien von Ge, Pd und Pt nehmen mit abnehmendem Metallgehalt zu, liegen aber immer noch innerhalb des Grenzwertes von ± 4 kJ/mol. Im Gegensatz dazu behält Ta eine negative Segregationsenergie bei. Für Nb wird die Mischkristallbildung bei abnehmendem M-Gehalt bevorzugt. Re und In behalten konzentrationsunabhängig Segregationsenergien nahe Null bei. Die Segregationsenergien von Sc und Sb werden mit abnehmendem M-Gehalt geringer und lassen somit den Schluss der Bildung des Mischmetalloxids zu.

Aus den Segregationsenergien bei $x = 0.5$ und $x = 0.25$ wird gefolgert, dass die Metalle Sc, Ga, Ge, Nb, Pd, In, Sb, Ta, Re und Pt als mögliche Kandidaten für die Bildung von Mischkristallen in Rutil- TiO_2 in Frage kommen. Im nächsten Schritt wird die elektronische Struktur dieser Mischoxide anhand der Bandstruktur und elektrischen Leitfähigkeit untersucht.

6.3.3 BULK-LEITFÄHIGKEIT

Als Referenz für die Beurteilung der elektrischen Leitfähigkeiten der Mischoxide wird zunächst die Bandstruktur, die projizierte Zustandsdichte (PDOS) und die elektrische Leitfähigkeit von Rutil-TiO₂ ohne Substitution mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet (s. Abbildung 6.3). Die elektronischen Eigenschaften von Rutil-

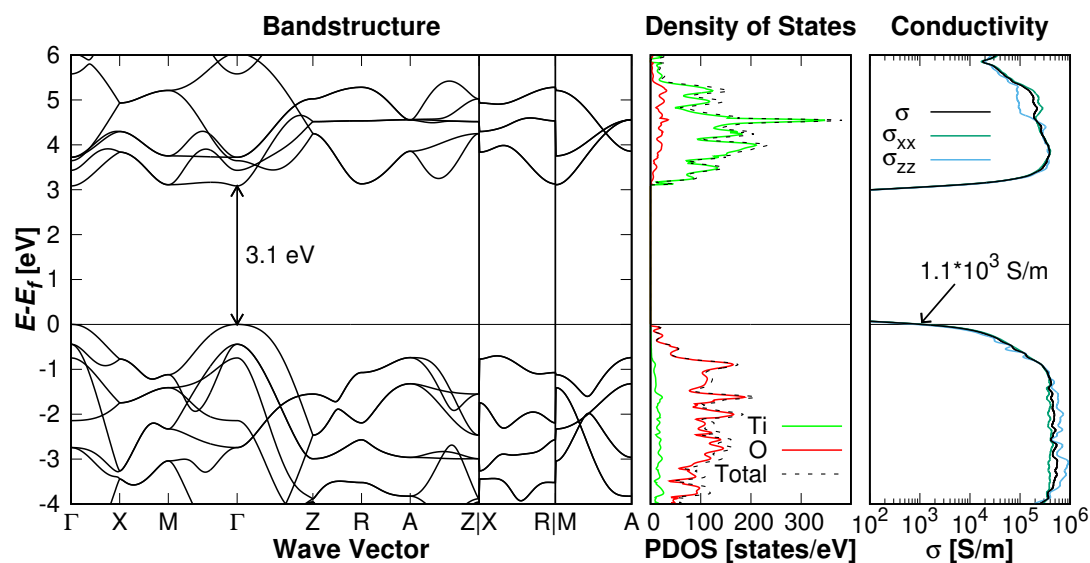


Abbildung 6.3: TiO₂: Bandstruktur, projizierte Zustandsdichte (PDOS) in Zuständen/eV und elektrische Leitfähigkeit σ in S/m relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. Die Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet. Nachdruck mit Genehmigung aus Bauerfeind *et al.*^[400] Copyright 2021 Springer Nature BV.

TiO₂ wurden in der Literatur auf verschiedenen theoretischen Ebenen eingehend untersucht.^[322,402–405] Frühere Studien haben gezeigt, dass die Anwendung von Hybrid-Funktionalen für die genaue Vorhersage der elektronischen Bandlücke von halbleitenden Oxiden notwendig ist.^[352,406–408] In dieser Arbeit ist die mit CRYSTAL17/sc-PW1PW berechnete fundamentale Bandlücke von 3.1 eV in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von 3.3–3.6 eV.^[357,358] Die Untersuchung des PDOS zeigt, dass die höchsten Zustände des Valenzbandes von den $2p$ -Zuständen des Sauerstoffs dominiert werden, während der untere Teil des Leitungsbandes hauptsächlich aus Ti $3d$ -Zuständen besteht, was mit früheren DFT-Studien übereinstimmt.^[322,402]

Wie bereits in Abschnitt 6.2.1 erwähnt, ist die absolute elektrische Leitfähigkeit σ sehr empfindlich gegenüber der Dichte des verwendeten Monkhorst-Pack-Gitters. Des Wei-

teren hängt σ von der Relaxationszeit τ ab und ändert sich drastisch im Energiebereich um das Fermi-Niveau. Daher stellt die Bewertung der Absolutwerte durch Vergleich mit experimentellen Ergebnissen eine Herausforderung für theoretische Ansätze dar. Aus diesem Grund wird die Leitfähigkeit von Rutil-TiO₂ am Fermi-Niveau als Referenz gewählt, um anschließend die Auswirkungen der Substitution auf die elektrische Leitfähigkeit zu untersuchen. Mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 wird die elektrische Leitfähigkeit von Rutil-TiO₂ mit 1.1×10^3 S/m am Fermi-Niveau berechnet. Die Mischoxide Ge_{0.5}Ti_{0.5}O₂ und Pt_{0.5}Ti_{0.5}O₂ werden aufgrund ihrer Bandlücken als Halbleiter klassifiziert. Die Bandstrukturen, PDOS und Leitfähigkeiten sind jeweils in Abbildung B.1 gegeben. Für Ge_{0.5}Ti_{0.5}O₂ sagen die sc-PW1PW-Berechnungen eine direkte fundamentale Bandlücke von 3.1 eV am Γ -Punkt voraus. Im Vergleich zu TiO₂ sinkt die resultierende Leitfähigkeit am Fermi-Niveau leicht auf 0.7×10^3 S/m. Für Pt_{0.5}Ti_{0.5}O₂ wird eine deutlich kleinere fundamentale Bandlücke von 0.8 eV, aber nur eine geringfügig größere Leitfähigkeit von 0.8×10^3 S/m berechnet. Ge- und Pt-Substitutionen erhöhen die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu Rutil-TiO₂ nicht signifikant und werden daher nicht als vielversprechende Katalysatorträger in Betracht gezogen.

Die Mischoxide Sc_{0.5}Ti_{0.5}O₂, Ga_{0.5}Ti_{0.5}O₂ und In_{0.5}Ti_{0.5}O₂ bilden die Gruppe der p-Dotierung, da die Substitution von Ti⁴⁺ durch M³⁺ zu einer partiellen Oxidation der Sauerstoffionen führt. Die Bandstruktur, PDOS und Leitfähigkeit von Sc_{0.5}Ti_{0.5}O₂ sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Die entsprechenden Diagramme für Ga_{0.5}Ti_{0.5}O₂ und In_{0.5}Ti_{0.5}O₂ sind in Abbildung B.2 gegeben. In allen drei Fällen werden die höchsten Zustände der Valenzbänder von den Sauerstoff-2p-Zuständen dominiert, insbesondere für den β -Spin. Die elektrische Leitfähigkeit steigt im Vergleich zu Rutil-TiO₂ auf 1.2×10^5 S/m (Sc_{0.5}Ti_{0.5}O₂), 0.8×10^5 S/m (Ga_{0.5}Ti_{0.5}O₂) und 0.9×10^5 S/m (In_{0.5}Ti_{0.5}O₂) am Fermi-Niveau. Bei p-dotierten Verbindungen wird der Großteil der Ladungsträger durch Löcher dargestellt, die durch M³⁺-Verunreinigungen eingebracht werden. Um die elektrische Leitfähigkeit akkurat zu bewerten, müssen die Ladungsträgerbeweglichkeit und -konzentration berücksichtigt werden. Da die Gesamtladungsträgerkonzentration für die gegebenen p-Typ-Verbindungen konstant ist, könnte die Mobilität die entscheidende Eigenschaft sein, die im Rahmen der Boltzmann-Transport-Theorie jedoch nicht zugänglich ist. Im Allgemeinen ist die Mobilität von Löchern geringer als die von Elektronen, worauf im Falle der n-dotierten Verbindungen explizit eingegangen wird. Daher könnten die vorgestellten p-Typ-Mischoxide ein guter Ausgangspunkt für photo- oder elektrochemische Anwendungen sein, die von niedrigeren

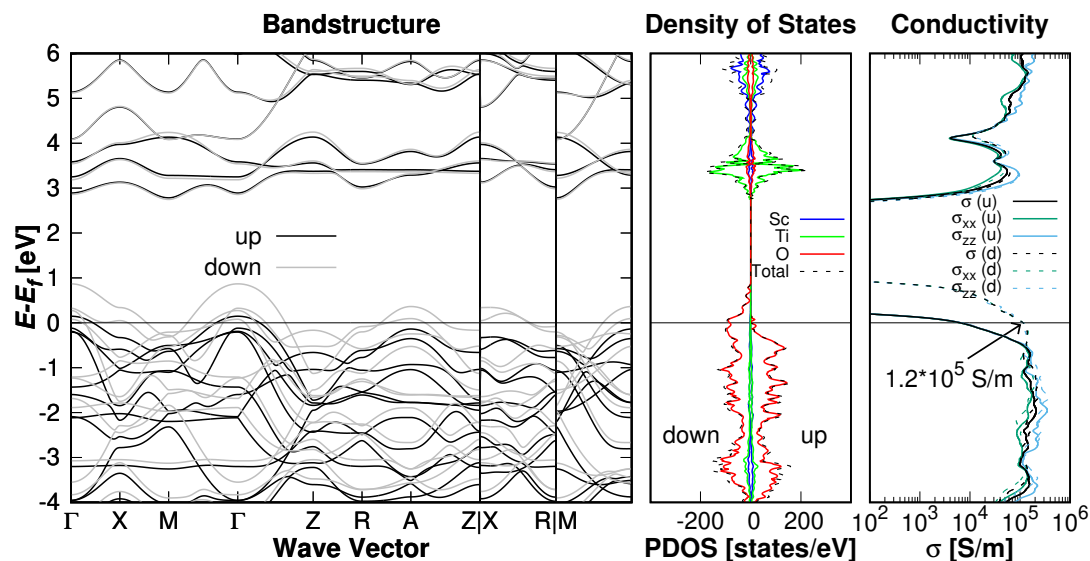


Abbildung 6.4: $\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$: Bandstruktur, projizierte Zustandsdichte (PDOS) in Zuständen/eV und elektrische Leitfähigkeit σ in S/m relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. α -Elektronenbeiträge sind als *up* und β -Beiträge als *down* gekennzeichnet. Die Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet. Nachdruck mit Genehmigung aus Bauerfeind *et al.*^[400] Copyright 2021 Springer Nature BV.

Loch-Mobilitäten profitieren.

Für $\text{Pd}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ ist die mit sc-PW1PW berechnete elektrische Leitfähigkeit von 0.4×10^5 S/m am Fermi-Niveau im Vergleich zu Rutil- TiO_2 erhöht. Allerdings ist die Anzahl der Zustände auf diesem Niveau sehr gering, wie in Abbildung 6.5 zu sehen ist. Für $\text{Pd}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ wird ein halbleitender Zustand mit einer Bandlücke von 0.3 eV vorhergesagt. Standard-PW1PW-Berechnungen für $\text{Pd}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ und $\text{Pd}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ (s. Tabellen B.2 und B.3) ergeben indirekte Bandlücken von 1.4 bzw. 2.1 eV. Aus diesem Grund wird $\text{Pd}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ nicht als Katalysator-Trägermaterial in Betracht gezogen.

Für $\text{Sb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ steigt die berechnete elektrische Leitfähigkeit am Fermi-Niveau auf 1.9×10^5 S/m. Die zugehörige Bandstruktur, PDOS und elektrische Leitfähigkeit sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Aus der Substitution der Ti-Atome durch Sb-Atome resultiert ein formaler Sb^{4+} -Oxidationszustand ($4d^{10}5s^1$). Die Berechnungen zeigen jedoch, dass der 5s-Zustand sehr energiereich ist, weshalb die zusätzlichen Sb-Elektronen bevorzugt auf Ti^{4+} -Kationen übertragen werden. Diese werden zu Ti^{3+} reduziert, wie die Intraband-Zustände nahe der Leitungsbandkante zeigen. Dies wird durch eine Populationsanalyse der Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus bestätigt. Es ist jedoch zu

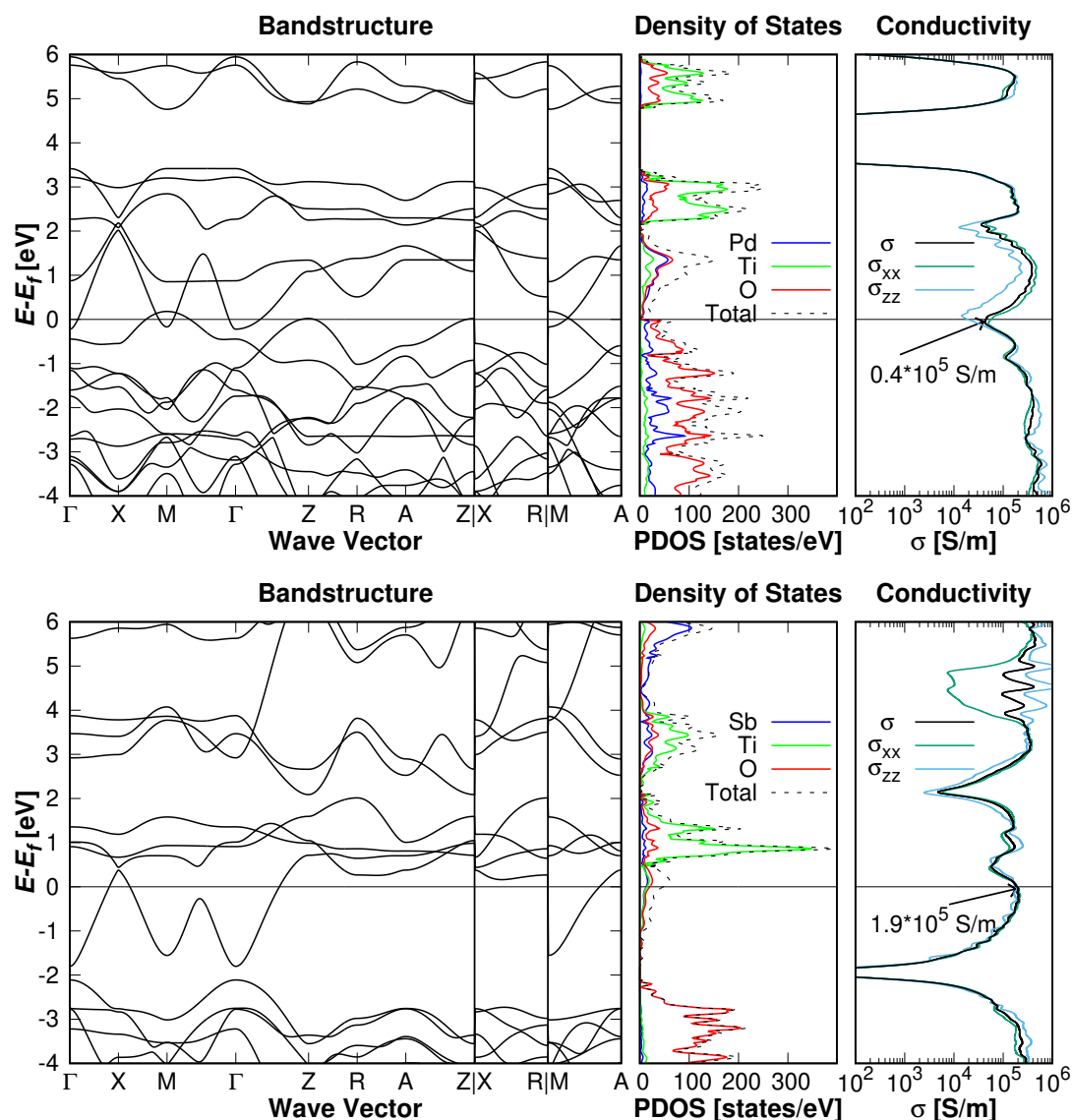


Abbildung 6.5: $\text{Pd}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ (oben) und $\text{Sb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ (unten): Bandstruktur, projizierte Zustandsdichte (PDOS) in Zuständen/eV und elektrische Leitfähigkeit σ in S/m relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. Die Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet. Nachdruck mit Genehmigung aus Bauerfeind et al.^[400] Copyright 2021 Springer Nature BV.

beachten, dass diese Lösung unter der übermäßigen Delokalisierung der Ti^{3+} -Zustände aufgrund der Anwendung des GGA-Funktional PW91 (sc-PW1PW) leidet. Darüber hinaus ist die Gesamtzahl der Zustände am Fermi-Niveau gering, weshalb $\text{Sb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ nicht als vielversprechender Katalysator-Träger in Erwägung gezogen wird.

Die gemischten Metalloxide $\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ und $\text{Re}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ werden als

n-dotierte Oxide eingestuft. Für $\text{Re}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ sind die Bandstruktur, PDOS und die entsprechende Leitfähigkeit in Abbildung 6.6 (unten) dargestellt. Die Betrachtung des PDOS zeigt, dass die Zustände am Fermi-Niveau von den d -Orbitalen des Rheniums dominiert werden. Die mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnete elektrische Leitfähigkeit beträgt $3.5 \times 10^5 \text{ S/m}$. Da dies die höchste berechnete Leitfähigkeit aller betrachteten Verbindungen ist, stellt $\text{Re}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ im Prinzip ein vielversprechendes Mischmetalloxid für leitfähige Katalysator-Träger dar. Das Auftreten des instabilen, schwach radioaktiven Isotops ^{187}Re (Halbwertszeit: 4.1×10^{10} Jahre) in Kombination mit dem begrenzten Vorkommen und dem daraus resultierenden erhöhten Preis, spricht jedoch gegen die Synthese-Empfehlung von $\text{Re}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$.

Auf DFT-Niveau wurden Nb- und Ta-dotiertes Rutil- TiO_2 in der Literatur ausgiebig untersucht.^[407–410] In diesen Studien wird ein halbleitender Charakter für niedrige Dotierkonzentrationen bis zu 6 % vorhergesagt. In der vorliegenden Arbeit zeigen die Mischmetalloxide $\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ und $\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ metallisches Verhalten, wie aus den berechneten Bandstrukturen und PDOS in Abbildung 6.6 hervorgeht. Die entsprechenden elektrischen Leitfähigkeiten auf dem Fermi-Niveau werden mit $2.6 \times 10^5 \text{ S/m}$ ($\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$) und $2.9 \times 10^5 \text{ S/m}$ ($\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$) berechnet. In beiden Fällen zeigt die Untersuchung der PDOS, dass die Zustände am Fermi-Niveau von Ti-3 d -, Nb-4 d - und Ta-5 d -Orbitalen dominiert werden, was mit neueren DFT-Studien übereinstimmt.^[380,408,409] Die Kombination aus negativer Segregationsenergie und stark erhöhter elektrischer Leitfähigkeit führt zu der Synthese-Empfehlung von $\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ und $\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ als Katalysator-Trägermaterial.

Um diese Tendenz weiter zu untersuchen, wird in Unterkapitel 6.3.4 die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Substitutionskonzentration untersucht.

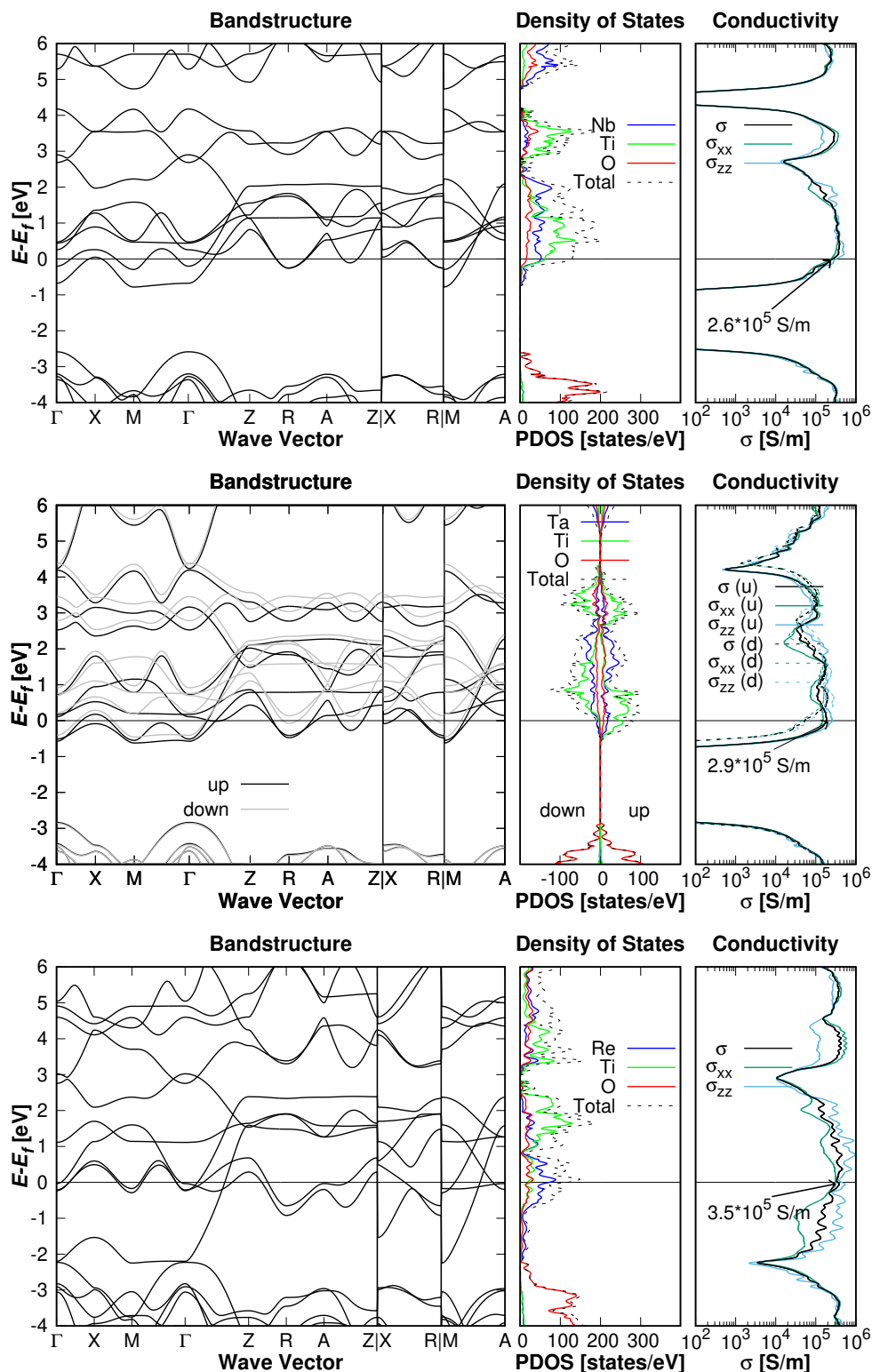


Abbildung 6.6: $\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ (oben), $\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ (mittig) und $\text{Re}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ (unten): Bandstruktur, projizierte Zustandsdichte (PDOS) in Zuständen/eV und Leitfähigkeit σ in S/m relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. α -Elektronenbeiträge sind als *up* und β -Beiträge als *down* gekennzeichnet. Die Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet. Nachdruck mit Genehmigung aus Bauerfeind *et al.*^[400] Copyright 2021 Springer Nature BV.

6.3.4 KONZENTRATIONSABHÄNGIGE BULK-LEITFÄHIGKEIT

Zur Bestimmung der konzentrationsabhängigen elektrischen Leitfähigkeit werden zunächst für Rutil-TiO₂ (2 × 2 × 3)-Supercellen konstruiert. Darin werden anteilig Ti-Atome durch Übergangsmetall-Atome (M = V, Nb, Ta, Sc, Y) ersetzt. Die Auflistung der Supercellen-Koordinaten und der substituierten Atome wird in Tabelle B.5 und B.6 gegeben. In Abhängigkeit der Substitutionsgrade $x = 0.04$, $x = 0.08$, $x = 0.17$, $x = 0.25$, $x = 0.33$, $x = 0.42$ und $x = 0.50$ wird die elektrische Leitfähigkeit berechnet. Die Leitfähigkeit wird in Abbildung 6.7 relativ zu der nicht-substituierten Rutil-Supercelle gezeigt. Für alle Substitutions-Elemente steigt die

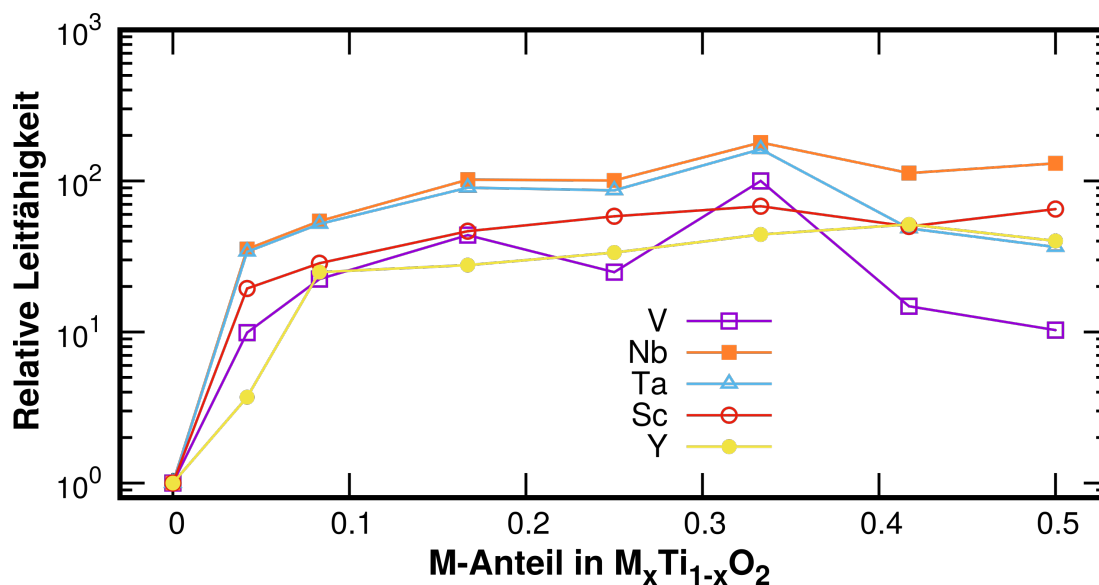


Abbildung 6.7: Berechnete elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Übergangsmetall-Anteils von $M = V, Nb, Ta, Sc, Y$ in $M_xTi_{1-x}O_2$. Alle Werte werden relativ zur Leitfähigkeit der reinen Rutil-TiO₂-Supercelle am Fermi-Niveau bei 298 K angegeben. Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet.

elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu Rutil-TiO₂. Für $x = 0.08$ wird der geringste Zuwachs für Y mit dem Faktor 4 und der größte Zuwachs für Nb bzw. Ta mit dem Faktor ~ 35 berechnet. Das Leitfähigkeits-Maxima berechnen sich für V, Nb, Ta und Sc bei $x = 0.33$ und für Y bei $x = 0.42$. Der größte Einfluss der Substitution in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit wird mit Faktoren von 162 (Ta) und 180 (Nb) ermittelt. Zur abschließenden Bewertung wird im Folgenden die Substitutions-Reihe von $Nb_xTi_{1-x}O_2$ vertiefend untersucht. Neben dem Einfluss auf die elektronische Struktur

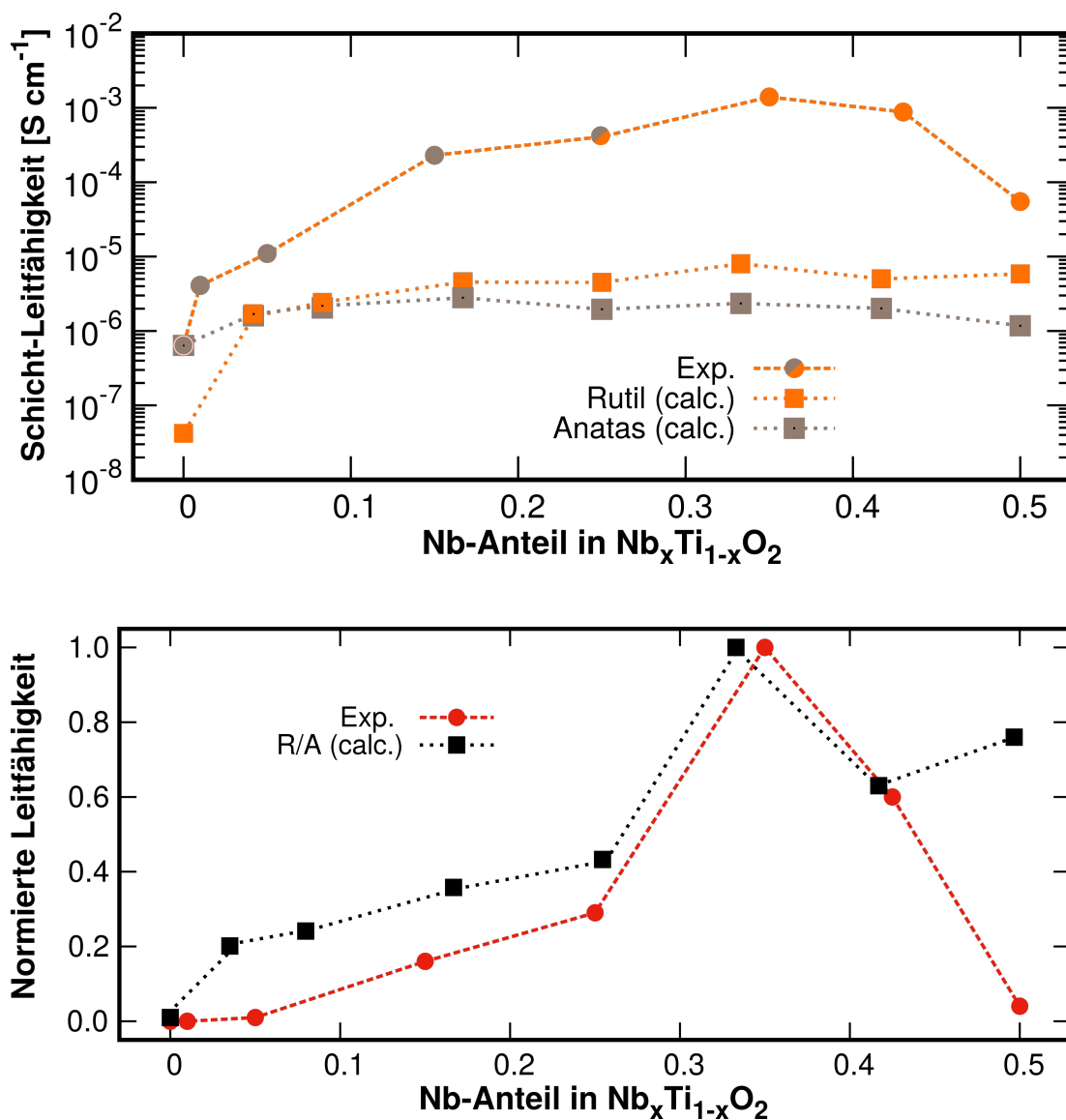


Abbildung 6.8: Oben: Berechnete Bulk- und experimentelle Schichtleitfähigkeiten in Abhängigkeit des Nb-Anteils in Nb_xTi_{1-x}O₂. Kreise: experimentell durch Impedanzspektroskopie ermittelte Schichtleitfähigkeiten; graue Quadrate: berechnete Bulk-Leitfähigkeit für Anatas; orangefarbene Quadrate: berechnete Bulk-Leitfähigkeit für Rutil. Alle Werte sind in S·cm⁻¹ angegeben. Der Farbcode für die experimentellen Daten bezieht sich auf die jeweilige Phase. Um die Vergleichbarkeit zwischen Theorie und Experiment zu gewährleisten, wird die berechnete Leitfähigkeit des nicht-substituierten Anatas auf die experimentell ermittelte Schicht-Leitfähigkeit von 6.40·10⁻⁷ S·cm⁻¹ festgelegt und alle berechneten Leitfähigkeiten sind relativ zu diesem Wert angegeben. Unten: Normierte berechnete und experimentelle Leitfähigkeiten als Funktion des Nb-Anteils. Die absoluten Werte der berechneten Leitfähigkeiten sind in Tabelle B.7 angegeben. Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet. Entnommen und modifiziert aus Frisch *et al.* [380]

und somit der elektrischen Leitfähigkeit spielt die Phasenstabilität zwischen Rutil und Anatas im Rahmen der Substitution eine entscheidende Rolle.^[411] In der vorliegenden Arbeit wird auf diesen Aspekt kurz eingegangen. Eine explizite Erläuterung sowohl aus experimenteller als auch theoretischer Sicht wird in Frisch *et al.*^[380] und der Dissertation von K. C. Bauerfeind^[411] vorgenommen.

Dabei werden für die vorliegende Substitutions-Reihe mesoporöse TiO₂-Filme synthetisiert. Durch Röntgenbeugung (GI-XRD) und Raman-Spektroskopie ist eine höhere Phasenstabilität der substituierten Rutil-TiO₂-Phase für $x > 0.25$ belegt.^[380] Für reines TiO₂ wird im Experiment die *meta*-stabile Anatasphase gefunden. Bei steigendem Nb-Anteil verschiebt sich die Stabilität in Richtung der Rutilphase, was in guter Übereinstimmung mit früheren experimentellen Arbeiten ist.^[332,412] Dies kann durch die Bildung von Nb-O-Ti-Bindungen erklärt werden.^[412] Für Nb-Anteile ≥ 0.25 zeigen sowohl Ramanspektren als auch GI-XRD die Koexistenz von Anatas- und Rutilphasen an. Bei $x = 0.35$ überwiegt die Rutilphase. Eine weitere Erhöhung des Nb-Anteils auf $x = 0.5$ führt zu einer deutlichen Abnahme der Kristallinität, wie aus GI-XRD-Analysen hervorgeht. Des Weiteren werden Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Untersuchungen genutzt, um die Oberflächenzusammensetzung der synthetisierten Nb_xTi_{1-x}O₂-Materialien zu quantifizieren. Dabei wird deutlich, dass Nb-Atome dazu neigen, sich in Richtung der Oberfläche der nanokristallinen Nb_xTi_{1-x}O₂-Materialien abzusondern. Diese Oberflächensegregation ist bei $x = 0.35$ in Nb_xTi_{1-x}O₂ besonders ausgeprägt und führt zu einem Anstieg des relativen Anteils der Ti³⁺-Spezies im Vergleich zu den anderen Nb_xTi_{1-x}O₂-Materialien. Diese experimentell beobachtete Phasenstabilität in Abhängigkeit des Substitutions-Anteils kann durch durchgeführte DFT-Berechnungen bestätigt werden.^[411] Bei kleinen Anteilen $x < 0.25$ Nb wird die *meta*-stabile Anatasphase bevorzugt, während sich mit zunehmendem Nb-Anteil die Rutilphase herauszubilden beginnt. Bei einem Anteil von $x = 0.33$ Nb wird die Rutilphase gegenüber der Anatasphase um 2.02 kJ/mol begünstigt.

In Anbetracht der deutlichen strukturellen Unterschiede bei steigendem Nb-Anteil sind erhebliche Abweichungen bei den elektronischen Eigenschaften zu erwarten. Sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Ergebnisse zeigen eine starke Korrelation zwischen der Phase und der elektrischen Leitfähigkeit der substituierten Übergangsmetalloxide. Aus den in Abbildung 6.8 dargestellten Daten lässt sich ein klarer Trend ableiten. Reines Rutil-TiO₂ zeigt die niedrigste elektrische Leitfähigkeit (s. Abb. 6.8 (oben)). Bis zu einem Anteil von $x = 0.35$ in Nb_xTi_{1-x}O₂ wird experimentell ein Anstieg der Leitfähigkeit um mehr als drei Größenordnungen festgestellt,

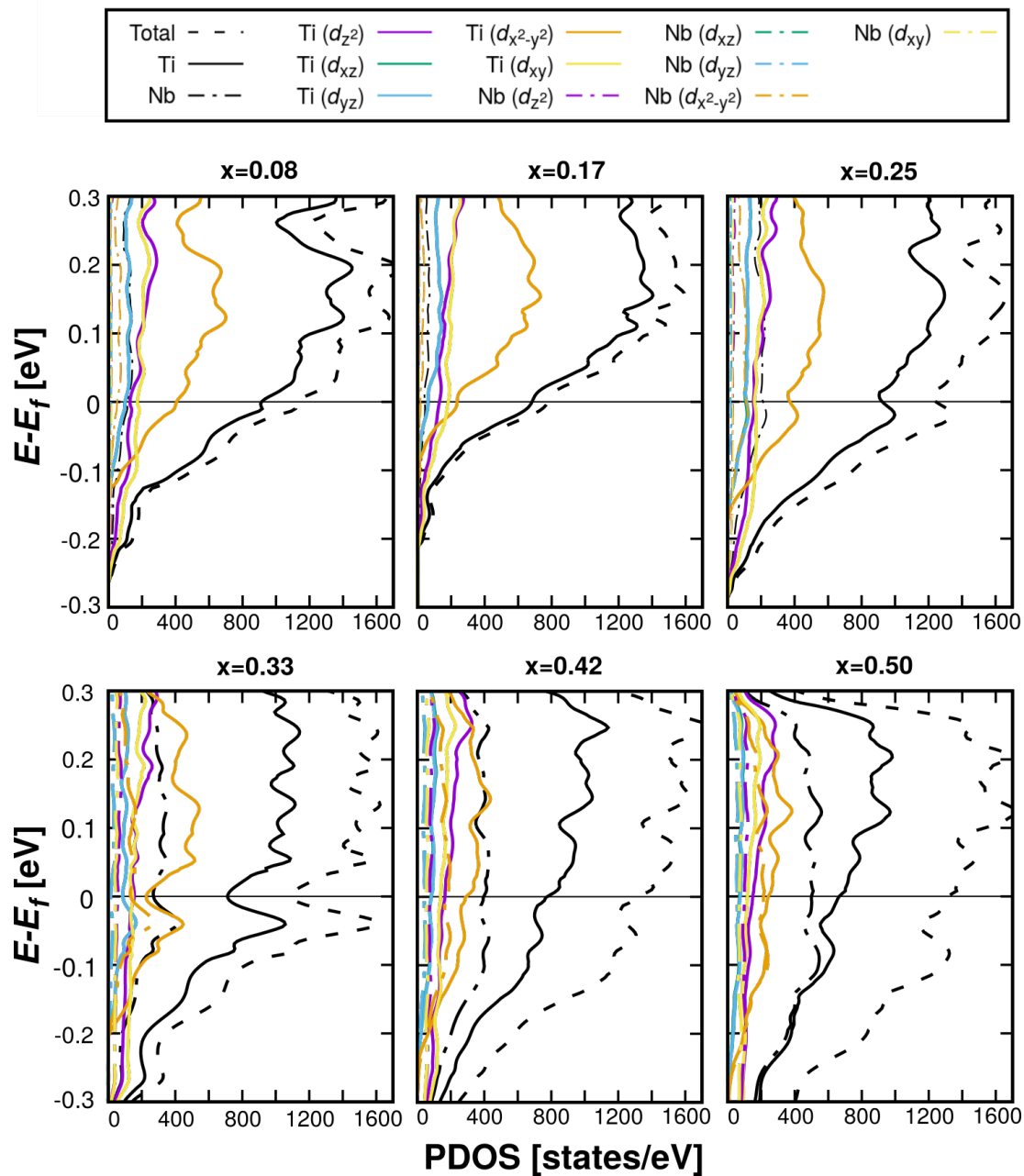


Abbildung 6.9: Projizierte Zustandsdichte (PDOS) der $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Superzellen in Abhängigkeit des Nb-Anteils x relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. Die PDOS werden in Zustände/eV angegeben. Die Beiträge der Metall-Atome Niob und Titan werden sowohl kumuliert als auch einzeln bezüglich der jeweiligen d -Orbitale aufgelistet. Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet. Entnommen und modifiziert aus Frisch *et al.*^[380]

was mit theoretischen Berechnungen übereinstimmt, die von einem substitutionellen Einbau von Nb-Ionen in das TiO_2 -Gitter ausgehen. Bei einem hohen Anteil von $x = 0.5$ wird eine verringerte experimentelle Schichtleitfähigkeit beobachtet, was durch die geringere Kristallinität und die Bildung eines Mischkristalls anstelle eines substituierten Titandioxids erklärt werden kann. Demnach hat die Kristallphase einen großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften und eine hohe Kristallinität des Materials ist von entscheidender Bedeutung für hohe elektrische Leitfähigkeiten. Eine maximale elektrische Leitfähigkeit wird für einen Anteil von $x = 0.33$ in Rutil- TiO_2 vorhergesagt. Die Korrelation zwischen hoher Kristallinität und elektrischer Leitfähigkeit wird bei hohen Anteilen von $x = 0.5$ deutlich. Die experimentellen Ergebnisse zeigen eine deutlich geringere Leitfähigkeit im Vergleich zu den theoretischen Berechnungen, die von einer hohen Kristallinität bei hohen Nb-Anteilen von bis zu $x = 0.5$ ausgehen. In diesem Zusammenhang kann die Abweichung zwischen Experiment und Theorie für große Nb-Anteile von $x = 0.5$ durch die Unterschiede in der Kristallinität erklärt werden. Für Anteile $x \leq 0.42$ werden konsistente Ergebnisse zwischen experimentellen und berechneten Leitfähigkeiten erzielt.

Die gemessenen Werte von mehr als $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ für $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ mit $x = 0.35$ sind – nach aktuellem Wissensstand – die höchsten elektrischen Schichtleitfähigkeiten für mesoporöse, mit frühen Übergangsmetallen substituierte TiO_2 -Filme. Es ist zu beachten, dass Korngrenzen und die mesoporöse Struktur die elektrische Leitfähigkeit eines Materials verringern. Ähnliche Beobachtungen wurden zuvor von Liu *et al.* gemacht, die vor-synthetisierte Nanopartikel durch Tauchbeschichtung zu mesoporösen Filmen zusammensetzten.^[330] Im Vergleich zu jener Studie, die ein Maximum der Schichtleitfähigkeit von $3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ für einen Anteil von $x = 0.2$ ergab, deuten die hier vorgestellten Ergebnisse auf eine maximale elektrische Leitfähigkeit für einen höheren Nb-Anteil von $x = 0.35$ hin. Liu *et al.* fanden geringere Leitfähigkeitswerte für Nb-Anteile $x > 0.2$. Wichtig ist, dass keine Beobachtungen einer entstehenden Anatasphase für höhere Nb-Anteile beobachtet wurden.

Obwohl sich die hier vorgestellten DFT-Ergebnisse ausschließlich auf die Bulk-Eigenschaften der substituierten Oxide beziehen, stimmen die theoretischen Berechnungen gut mit den beobachteten Trends sowohl bei der relativen Leitfähigkeit als auch bei der relativen Phasenstabilität überein, ohne dass die (Meso-)Porosität in den theoretischen Modellen berücksichtigt wird. Die hohe Kristallinität der Oxide, die Unabhängigkeit von der Porengröße und die Schnittstelle mit isolierender Luft, die die Poren füllt, unterstreichen die Dominanz der Bulk-Eigenschaften. Das

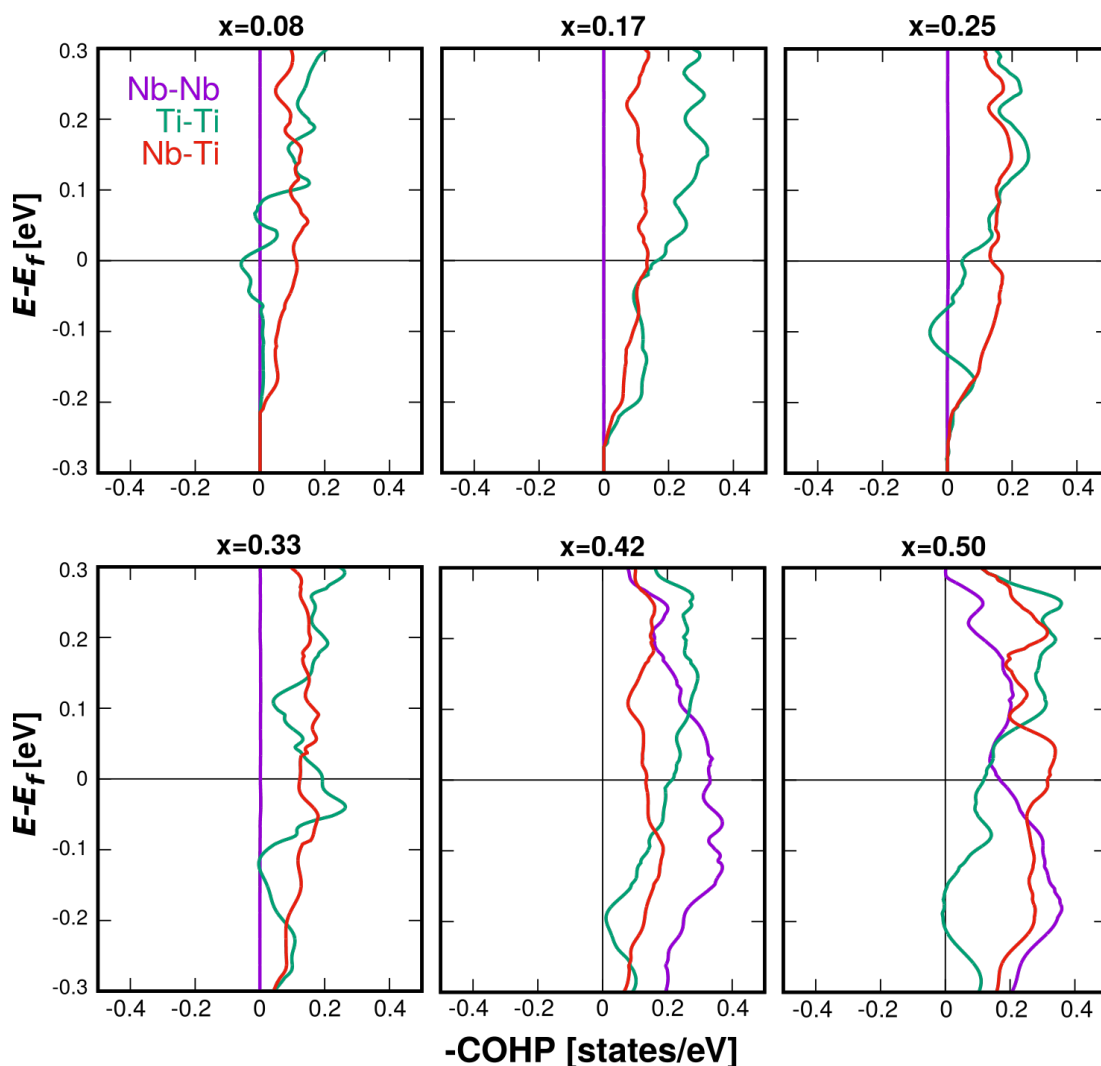


Abbildung 6.10: Kristallorbital-Hamilton-Population (-COHP) von $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Superzellen in Abhängigkeit des Nb-Anteils x relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. Gezeigt werden die atomaren Beiträge der Wechselwirkungen der nächsten Nachbarn. Bindende/Stabilisierende Beiträge besitzen ein positives und antibindende/destabilisierende Beiträge ein negatives Vorzeichen. Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet. Entnommen und modifiziert aus Frisch *et al.* [380]

hier vorgestellte System ermöglicht eine systematische Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Für kleine Substitutions-Anteile an Nb ($x < 0.1$) deuten die DFT-Berechnungen auf einen stärkeren Anstieg der elektrischen Bulk-Leitfähigkeit hin, dennoch ist der allgemeine Trend in Übereinstimmung mit der experimentellen Schichtleitfähigkeit. Dies wird bei Betrachtung der normierten Leitfähigkeit deutlich (s. Abb. 6.8). Insbesondere das berechnete Maximum der elektrischen Leitfähigkeit

wird durch die experimentellen Daten bestätigt. Der allgemein beobachtete Trend der berechneten elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Nb-Anteils wird anhand der PDOS- und -COHP-Analysen für die substituierten Rutil-TiO₂-Superzellen diskutiert. Dazu wird in Abbildung 6.9 die projizierte Zustandsdichte der Nb_xTi_{1-x}O₂-Superzellen in Abhängigkeit des Nb-Anteils x gegeben. Die Erhöhung des Nb-Anteils bis zu $x = 0.25$ führt zu einer systematischen Zunahme der Zustände am Fermi-Niveau. Dieses Verhalten ist plausibel, da die n-Typ-Dotierung die Elektronendichte erhöht und somit das Fermi-Niveau zu höheren Energien verschiebt. Mulliken-Populationsanalysen bestätigen diesen Trend, da die Besetzung der Ti-3d-Orbitale – insbesondere $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ und $3d_{xy}$ – mit steigendem Nb-Gehalt zunimmt. Dies ist von besonderer Bedeutung, da diese Orbitale die Zustände um das Fermi-Niveau dominieren und zur elektrischen Leitfähigkeit der substituierten Phasen beitragen. Selbst bei kleinen Nb-Anteilen wird keine Lokalisierung der Ladungsdichte an bestimmten Ti-Atomen beobachtet. Dies kann auf die Anwendung einer GGA-Methode zurückzuführen sein, die im Allgemeinen dazu neigt, die Elektronendichte zu delokalisieren.

Für $x = 0.33$ ist die Anzahl der Zustände am Fermi-Niveau geringer als für kleinere Substitutions-Anteile. Dennoch gibt es eine größere Anzahl von Zuständen knapp unterhalb des Fermi-Niveaus. Für einen tieferen Einblick in die elektronische Struktur werden an dieser Stelle die COHP-Analysen der nächsten Nachbarn berücksichtigt. Diese werden für die atomaren Wechselwirkungen in Abbildung 6.10 gezeigt. Bis einschließlich $x = 0.33$ treten keine Nb-Nb-Wechselwirkungen auf, während bindende Nb-Ti-Wechselwirkungen systematisch zunehmen. Somit kann der systematische Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit erklärt werden. Bei $x = 0.42$ und $x = 0.50$ treten starke stabilisierende Nb-Nb-Wechselwirkungen auf, was zu sinkenden Leitfähigkeiten aufgrund stärker lokalisierter Elektronen führt. Insgesamt kann somit die maximale Leitfähigkeit durch eine Kombination aus steigender Elektronendichte bei gleichzeitiger Vermeidung von Nb-Nb-Wechselwirkungen zurückgeführt werden.

6.3.5 BESCHICHTUNG DER (110)-OBERFLÄCHE

Neben der elektrischen Leitfähigkeit des Festkörpers spielen Oberflächeneigenschaften, die durch die Substitution beeinflusst werden, eine wichtige Rolle für die Einsatzfähigkeit als Trägermaterial. Die Grundidee besteht an dieser Stelle darin, für die vielversprechenden Materialien der vorherigen Abschnitte den Einfluss einer Beschichtung mit katalytisch aktiven Übergangsmetalloxiden auf die Leitfähigkeit zu evaluieren.

Aus aktuellen DFT-Studien geht hervor, dass die (110)-Oberfläche im Falle von Nb-substituiertem Rutil-TiO₂ dominiert.^[413] Aus diesem Grund wird an dieser Stelle, auf die explizite Untersuchung der relativen Stabilitäten der Oberflächen verzichtet und ausschließlich die (110)-Oberfläche betrachtet.

Dazu werden acht-lagige Oberflächenmodelle konstruiert, die zwei Formeleinheiten pro Lage beinhalten. Die Dicke des Schichtmodells wird dabei so gewählt, dass die Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen vernachlässigbar wird bzw. dass der Schichtabstand in der Modellmitte dem des Festkörpers entspricht. Zusätzlich werden jeweils zwei atomare Lagen *ghost*-Atome oberhalb der geschnittenen Oberflächen platziert, um die Relaxation der Oberfläche zu verringern. Dies ist für den zweiten Teil der Berechnungen von Bedeutung, wenn die Oberflächenmodelle in dreidimensionale Modelle transformiert werden. Die Gitterkonstanten werden aus den optimierten Bulk-Berechnungen der zugehörigen substituierten Superzellen aus Abschnitt 6.3.4 übernommen und anschließend Optimierungen der Atompositionen durchgeführt. Die Größenkonvergenz der Modelle wird durch die Konvergenz der Oberflächenenergie mit der Schichtanzahl bestätigt.^[413] Für die Oberflächen wird zwischen fünf- und sechsfach koordinierten Positionen unterschieden, wobei die fünffach koordinierten Atome die katalytisch aktiven Positionen darstellen. Da die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeiten sehr sensitiv auf die Dichte des angewandten **k**-Punktegitters reagiert, wird die Modellgröße im Rahmen der Beschichtung nicht geändert, sondern jeweils atomare Lagen an der Oberfläche substituiert. Eine schematische Darstellung der Schichtmodelle der Form Nb_xTi_{1-x}O₂ | MO₂ mit $x = 0.0$ und $x = 0.5$ wird in Abbildung 6.11 gegeben. Für die Beschichtung wird zwischen einer einseitigen und einer beidseitigen Monolage mit IrO₂ oder RuO₂ unterschieden.

Zur Bewertung des Einflusses der Beschichtung auf die elektrische Leitfähigkeit muss für diese richtungsabhängig differenziert werden. Dabei spielen die Leitfähigkeit in der Ebene der Oberfläche und senkrecht zur Oberfläche eine Rolle. Da die Berechnung der

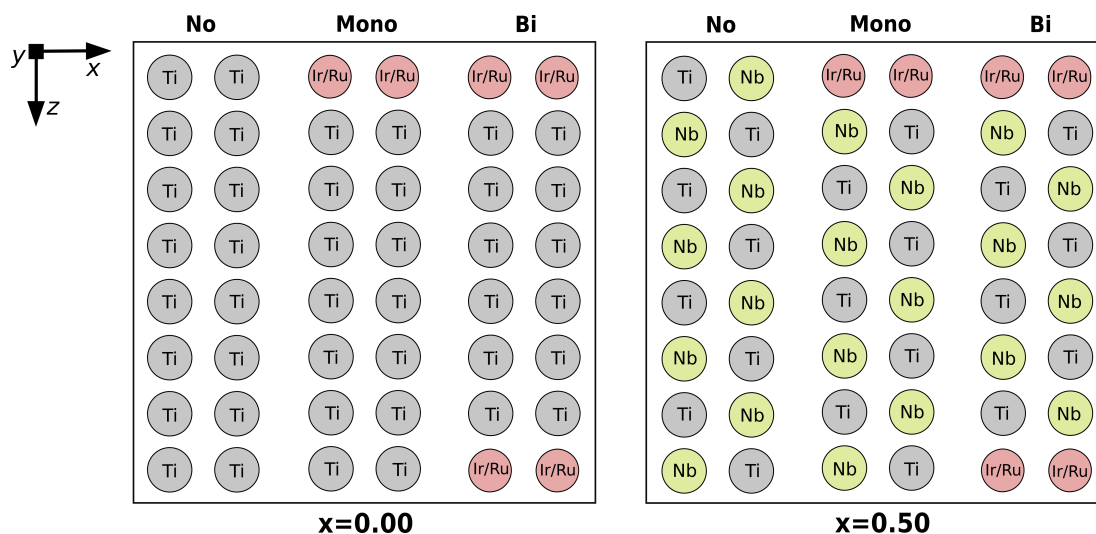


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der Seitenansicht der acht-lagigen Modelle der (110)-Oberfläche von $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ | MO_2 für die Beschichtung mit $\text{M} = \text{Ir, Ru}$. Auf die Darstellung der Sauerstoff-Atome wird verzichtet und es wird zwischen keiner Beschichtung (No), einer Monolage (Mono) und zwei Monolagen (Bi) unterschieden.

elektrischen Leitfähigkeit in allen drei Raumrichtungen im zweidimensional periodischen Schichtmodell nicht möglich ist, werden die Oberflächen durch geeignete Wahl des c -Gitterparameters in dreidimensional periodische Systeme rücktransformiert. Anschließend werden die Atompositionen nachoptimiert und die elektrische Leitfähigkeit berechnet. Diese wird in die Komponenten der Oberflächenebene, senkrecht zur Oberfläche und als gemittelte Summe aufgeschlüsselt. In Abbildung 6.12 werden diese Beiträge für unterschiedliche Substitutionsgrade und Beschichtungen gezeigt.

Für die nicht-substituierte Phase mit $x = 0.0$ zeigt die Beschichtung einen deutlichen Effekt auf die elektrische Leitfähigkeit. Während sowohl für die einseitige als auch die beidseitige Beschichtung die Leitfähigkeit in der Ebene um etwa eine Größenordnung steigt, verringert sie sich um mindestens drei Größenordnungen senkrecht zur Oberfläche relativ zur reinen Rutil- TiO_2 -(110)-Oberfläche. Dieser Effekt wird dabei sowohl für IrO_2 als auch für RuO_2 beobachtet.

Für unbeschichtetes $\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ ergibt sich eine geringfügig niedrigere Leitfähigkeit senkrecht zur Oberfläche als in der xy -Ebene. Dies kann dadurch erklärt werden, dass aufgrund des Substitutionsgrades keine durchgängigen Stränge an Nb-Atomen zu Stande kommen können. Im Falle der einseitig bzw. beidseitig beschichteten Oberflächen zeigt sich ein ähnliches Bild wie für die nicht-substituierten Systeme. Zwar sinkt die Leitfähigkeit in der Ebene leicht ab, die Auswirkung auf die Leitfähigkeit

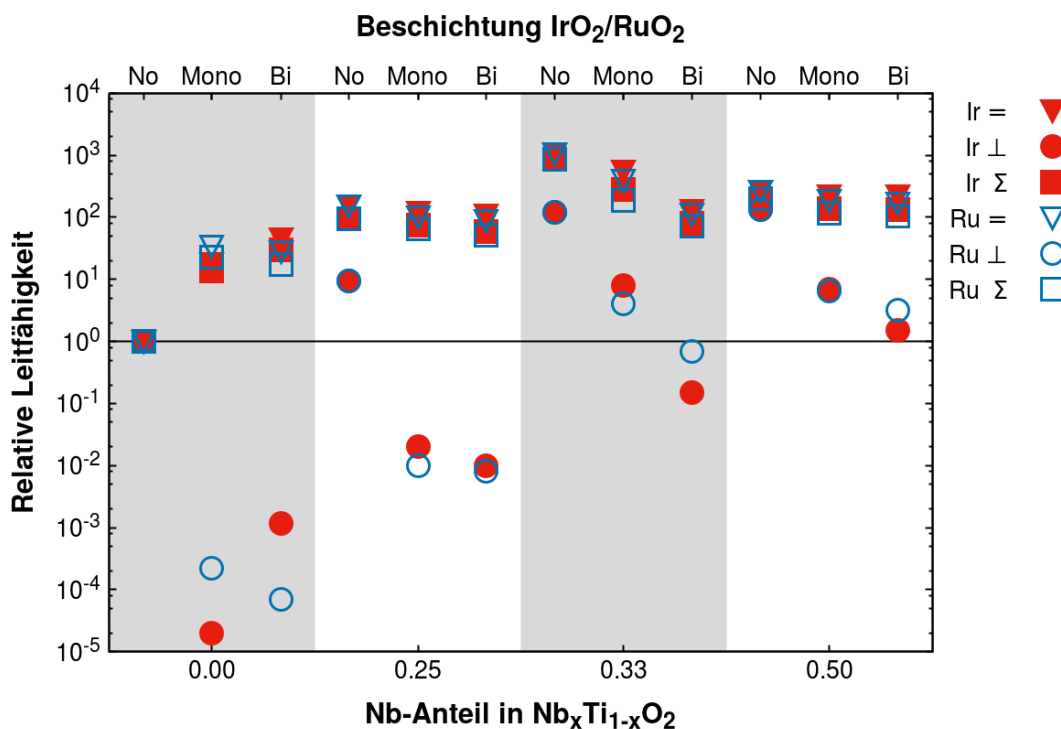


Abbildung 6.12: Richtungsabhängige Leitfähigkeit der (110)-Oberfläche von Nb_xTi_{1-x}O₂ | MO₂ relativ zur Rutil-TiO₂-(110)-Oberfläche. Die richtungsabhängigen Beiträge unterteilen sich in parallel zur Oberfläche/*xy*-Ebene (=), senkrecht zur Oberfläche/*z*-Achse (⊥) und in die gemittelte Summe (Σ). Dabei wird zwischen keiner Beschichtung (No), einer einseitigen Monolage (Mono) und zwei Monolagen (Bi) mit IrO₂ bzw. RuO₂ unterschieden (s. Abbildung 6.11). Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet.

in *z*-Richtung sind jedoch mit etwa drei Größenordnungen Verringerung deutlicher. Unabhängig von der Zusammensetzung ist der Unterschied zwischen einseitiger und beidseitiger Beschichtung vernachlässigbar.

Für unbeschichtetes Nb_{0,33}Ti_{0,67}O₂ zeigt sich, dass sowohl die Gesamtleitfähigkeit als auch die in der *xy*-Ebene deutlich ansteigen im Vergleich zu Nb_{0,25}Ti_{0,75}O₂. Diese Ergebnisse spiegeln die konzentrationsabhängigen Leitfähigkeiten aus Abschnitt 6.3.4 wider und sind in guter Übereinstimmung mit den Leitfähigkeiten in *z*-Richtung von Nb_{0,25}Ti_{0,75}O₂. Während aus den konzentrationsabhängigen Bulk-Leitfähigkeiten das Maximum für *x* = 0.33 folgt, zeigt sich der Einfluss der Beschichtung mit IrO₂ bzw. RuO₂ deutlich. Für die beidseitige Beschichtung sinkt in die Gesamt- bzw. *xy*-Leitfähigkeit um eine Größenordnung. Zusätzlich kommt die Leitfähigkeit senkrecht zur Oberfläche nicht über die der reinen Rutil-TiO₂-Oberfläche hinaus (RuO₂) bzw.

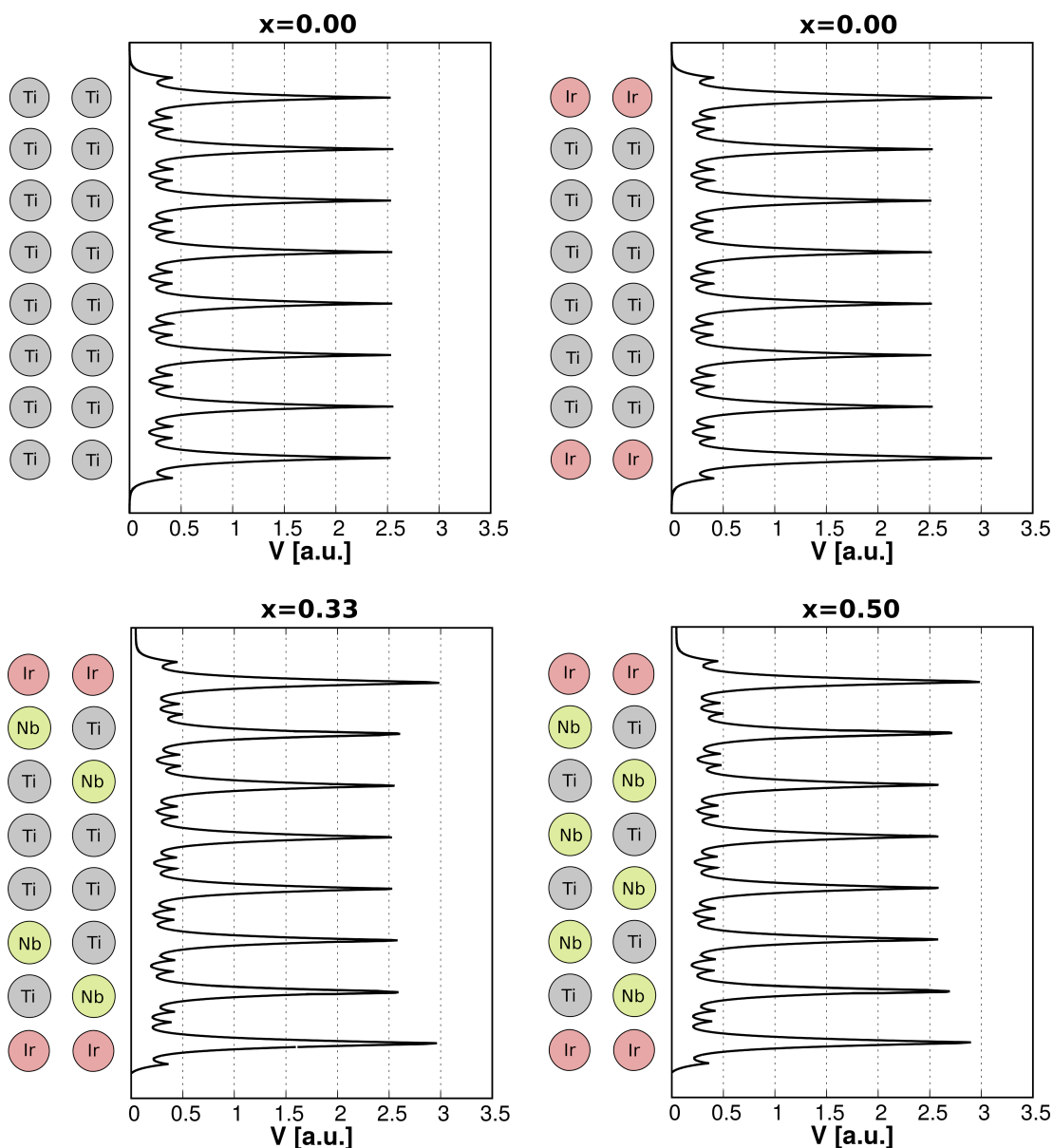


Abbildung 6.13: Zweidimensional gemittelte, elektrostatische Potentiale der (110)-Oberfläche von $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ | IrO_2 . Die schematische Darstellung der jeweiligen Oberflächen mit und ohne IrO_2 -Beschichtung verzichtet auf die Sauerstoff-Atome. Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet.

ist um eine Größenordnung geringer (IrO_2). Somit wird der Zugewinn an elektrischer Leitfähigkeit, der für ein Trägermaterial erforderlich ist, durch die Beschichtung deutlich verringert und fällt dabei unter das Ausgangsmaterial Rutil- TiO_2 .

Für $\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ ist der Einfluss der ein- oder beidseitigen Beschichtung bezüglich der Gesamt- oder xy -Leitfähigkeit im Vergleich zur unbeschichteten Oberfläche deutlich

geringer. Nichtsdestotrotz wird auch in diesem Fall die Leitfähigkeit senkrecht zur Oberfläche um mehr als eine Größenordnung verkleinert.

Abschließend muss festgehalten werden, dass die elektrische Leitfähigkeit senkrecht zur Oberfläche für alle unterschiedlichen Substitutionsgrade und Beschichtungsvarianten signifikant verringert wird. Um einen tieferen Einblick in diese systematische Entwicklung zu generieren, werden für ausgewählte Schichtmodelle zweidimensional gemittelte, elektrostatische Potentiale berechnet. Diese werden in Abbildung 6.13 mit den zugehörigen schematischen Modellen dargestellt. Für einseitig beschichtete Oberflächen ist diese Darstellung nicht möglich, da aufgrund der Beschichtung artifizielle Dipolmomente entlang der Oberflächennormalen entstehen, woraus eine Verzerrung der Potentiale resultiert. Aus dem Vergleich der Potentiale für TiO_2 und $\text{TiO}_2 \mid \text{IrO}_2$ wird deutlich, dass sich durch die Beschichtung eine Potential-Barriere senkrecht zur Oberfläche aufbaut. Diese Barriere wird für $\text{Nb}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_2 \mid \text{IrO}_2$ verringert, was in guter Übereinstimmung mit den richtungsabhängigen elektrischen Leitfähigkeiten ist. Dieser Effekt wird für $\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2 \mid \text{IrO}_2$ noch verstärkt.

Da dieser Teil den limitierenden Faktor bezüglich der Verwendbarkeit beschichteter Katalysator-Trägermaterialien darstellt, scheiden die im Rahmen dieser Arbeit beschichteten $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Verbindungen trotz vielversprechender elektronischer Eigenschaften für weitere Untersuchungen aus.

6.4 TERNÄRE OXIDE

Neben den einfach-substituierten Rutil-TiO₂-Verbindungen, die als Katalysator-Trägermaterial in Frage kommen, werden in diesem Unterkapitel ternäre Oxide bzw. bimetallische Systeme untersucht. Diese beinhalten formal $M_x^1M_y^2Ti_{1-x-y}O_2$ mit $M = Nb, Ir, Sc, Fe, Y, Ta$ und W . Zum einen soll dadurch der Übergangsmetall-Anteil des Trägermaterials bei gleichbleibender oder erhöhter elektrischer Leitfähigkeit verringert werden. Zum anderen wird untersucht, ob die anschließende Beschichtung eines Trägers mit katalytisch aktiven Metalloxiden vermieden werden kann, wenn bimetallische Verbindungen katalytisch aktive Zentren in Oberflächenstrukturen ausbilden.

6.4.1 BULK-LEITFÄHIGKEIT

Um den Einfluss einer Kosubstitution auf die elektrische Leitfähigkeit zu überprüfen, werden die aus Abschnitt 6.3.4 bekannten Rutil-Superzellen-Modelle zu $M_x^1M_y^2Ti_{1-x-y}O_2$ modifiziert. Dazu wird im ersten Schritt für die Nb-Substitution mit $x = 0.25$ und 0.33 anteilig der Ir-Substitutionsgrad y erhöht und jeweils vollständige Geometrieoptimierungen durchgeführt. Die zugehörigen berechneten Leitfähigkeiten werden relativ zu Rutil-TiO₂ in Abbildung 6.14 gezeigt. Im Falle von $x = 0.25$ verringert sich die elektrische Leitfähigkeit systematisch bei Vergrößerung des Ir-Anteils. Für $x = 0.33$ zeigt sich ein ähnlicher systematischer Trend, wobei für $y = 0.08$ die Leitfähigkeit im Vergleich zu Nb_{0.25}Ti_{0.75}O₂ erhöht wird. Insgesamt kann die elektrische Leitfähigkeit durch keine der berechneten Kosubstitutionen mit (Nb|Ir) erhöht werden.

Für die Kosubstitution (Y|Ir) wird der Y-Anteil fixiert und der Ir-Anteil systematisch erhöht. Für Y_{0.04}Ir_{0.28}Ti_{0.68}O₂ wird im Vergleich zu Y-substituiertem Rutil-TiO₂ mit $x = 0.04$ eine erhöhte Leitfähigkeit berechnet, die jedoch eine Größenordnung geringer ist, als das Leitfähigkeits-Maximum des Nb_{0.33}Ti_{0.67}O₂. Bei Erhöhung des Y-Anteils auf $x = 0.08$ und Variation des Ir-Anteils verringert sich die berechnete elektrische Leitfähigkeit. Diese Variante scheidet somit als mögliches Trägermaterial aus.

Für die Kosubstitution von (Y|Nb) wird ebenfalls der Y-Anteil fixiert und anteilig Ti durch Nb substituiert. Abgesehen von Y_{0.04}Nb_{0.04}Ti_{0.92}O₂ erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit bei Vergrößerung des Nb-Anteils. Es resultiert ein Maximum für Y_{0.04}Nb_{0.28}Ti_{0.68}O₂, das jedoch ebenfalls unterhalb der elektrischen Leitfähigkeit von Nb_{0.33}Ti_{0.67}O₂ liegt und somit im weiteren Verlauf nicht berücksichtigt wird.

Aus den Kosubstitutionen (Y_x|Ir_y) und (Y_x|Nb_y) mit $x = 0.04$ wird jedoch deutlich, dass für $y = 0.28$ die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu geringeren

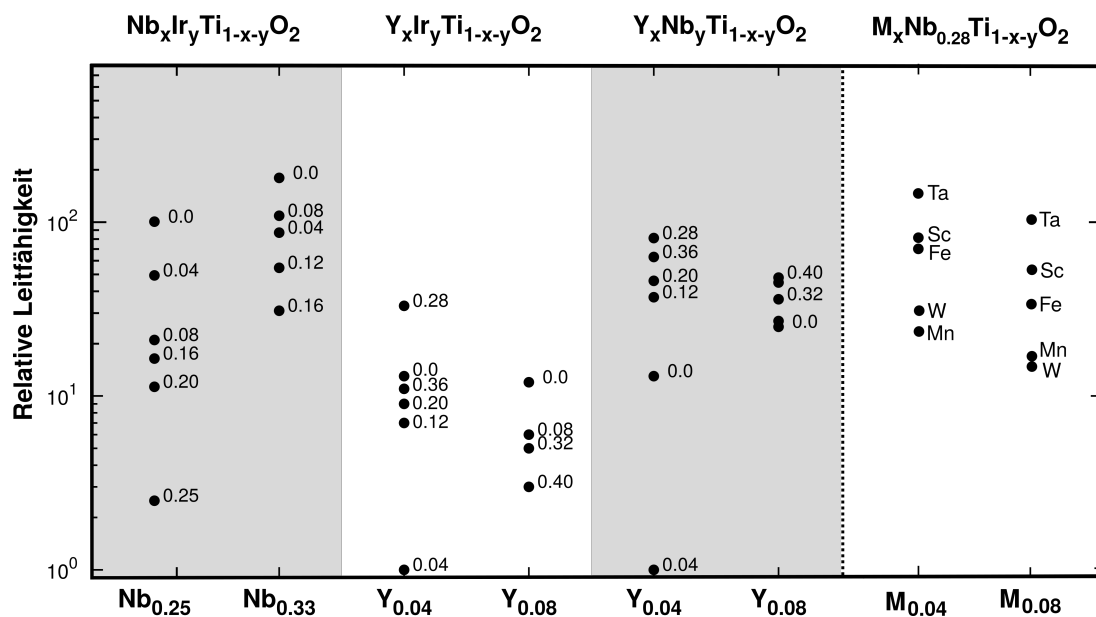


Abbildung 6.14: Berechnete elektrische Leitfähigkeiten der Kosubstituenten ($M^1|M^2$) in $M_x^1M_y^2Ti_{1-x-y}O_2$ relativ zu Rutil- TiO_2 . Die Verteilung der substituierten Übergangsmetall-Atome sind in Tabelle B.5 und B.8 gegeben. Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 erzeugt.

Substitutions-Anteilen erhöht wird. Davon abgeleitet wird bei gleichbleibendem Nb-Anteil ($x = 0.28$) Y durch die Elemente Sc, Mn, Fe, Ta, und W ersetzt. Die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit relativ zu Rutil- TiO_2 werden im zweiten Teil der Abbildung 6.14 dargestellt. Für die Kosubstitution mit den Elementen Sc, Fe, Mn, und W wird weder für die Anteile $x = 0.04$ noch $x = 0.08$ eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit berechnet. Nur für $Ta_{0.04}Nb_{0.28}Ti_{0.68}O_2$ erhöht sich die Leitfähigkeit in absoluten Werten von 0.81×10^6 S/m auf 1.20×10^6 S/m, jedoch liegt diese noch unter dem Wert von 1.80×10^6 S/m für $Nb_{0.32}Ti_{0.68}O_2$.

Somit eignen sich die Kosubstitutionen (Nb|Ir), (Y|Ir) und (M|Nb) mit $M=Y$, Sc, Fe, Ta, Mn, W nicht, um den Übergangsmetall-Anteil des Katalysator-Trägermaterials zu reduzieren, da die geforderte Grenzleitfähigkeit des einfach substituierten $Nb_{0.32}Ti_{0.68}O_2$ nicht erreicht werden kann.

6.4.2 KATIONEN-KONFIGURATIONEN DER (110)-OBERFLÄCHE

Neben der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Reduktion des Übergangsmetall-Anteils wird im zweiten Schritt die Verteilung der Substitutions-Atome

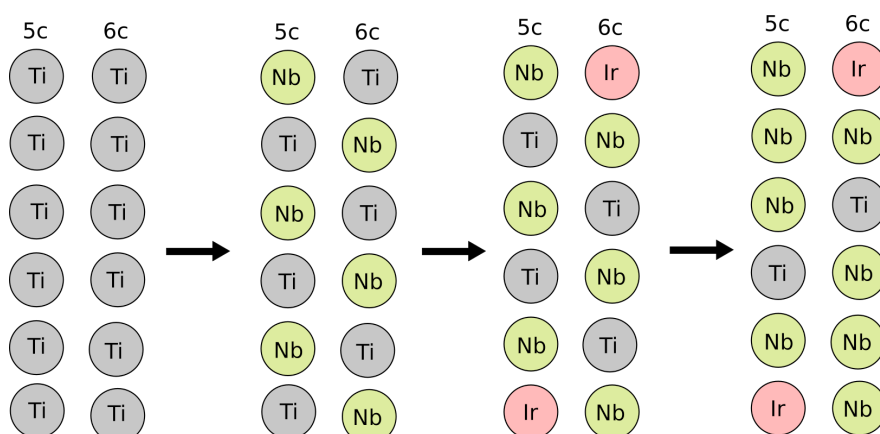


Abbildung 6.15: Schematische Darstellung der Generierung der sechs-lagigen (110)-Oberflächenmodelle von $\text{Nb}_{0.33}\text{Ir}_{0.08}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_2$. Dabei wird auf die Darstellung der zusätzlichen 12 Ti-Atome (jeweils zwei pro Schicht) und der O-Atome verzichtet. Die Nomenklatur, die in Tabelle 6.2 verwendet wird, richtet sich nach folgenden Kriterien: Nb_{surf} bestimmt die Position der Nb-Atome an der Oberfläche und die daraus resultierende Verteilung (hier 5c). Ir_{surf} bestimmt die Position bzw. Koordination der Ir-Atome an der Oberfläche (hier 6c). Ir_{layer} bestimmt die Lagen der Ir-Atome (hier 1,6). Nb_{add} bestimmt die Lagen der zusätzlichen Nb-Atome, die von der ursprünglichen Verteilung abweichen (hier 2,5).

untersucht. Das Ziel besteht darin, die in Abschnitt 6.3.5 beschriebene Problematik entstehender Potential-Barrieren zu umgehen. Dazu soll auf eine anschließende Beschichtung der Oberflächen mit IrO_2 verzichtet werden, wenn die bimetallichen Verbindungen katalytisch aktive Atome an der Oberfläche aufweisen. Aus den Bulk-Leitfähigkeiten geht hervor, dass für diesen Ansatz $\text{Nb}_{0.33}\text{Ir}_{0.08}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_2$ das vielversprechendste System ist, da sich die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu $\text{Nb}_{0.32}\text{Ti}_{0.68}\text{O}_2$ nur auf 1.30×10^6 S/m verringert. Aus diesem Grund werden für $\text{Nb}_{0.33}\text{Ir}_{0.08}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_2$ sechs-lagige (110)-Oberflächen geschnitten und die Verteilung der Ir- und Nb-Atome variiert. Auf die Evaluation der übrigen niedrig-indizierten Oberflächen wird verzichtet, um die Vergleichbarkeit mit den einfach-substituierten Modellen aus Abschnitt 6.3.5 zu gewährleisten. Dabei wird angenommen, dass sich die relativen Stabilitäten der Oberflächen durch die Kosubstitution nicht signifikant ändern.^[413] Zur Erläuterung der Nomenklatur wird in Abbildung 6.15 eine schematische Darstellung der Modelle gegeben. Für die Übergangsmetall-Atome der Oberfläche wird zwischen fünf-fach (5c) und sechs-fach (6c) koordinierten Positionen unterschieden. Das katalytisch aktive Zentrum wird dabei durch die 5c-Position markiert. In Tabelle 6.2 werden die 12 unter-

Tabelle 6.2: Relative Stabilitäten der kosubstituierten (110)-Oberflächen von $\text{Nb}_{0.33}\text{Ir}_{0.08}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_2$ in kJ/mol. Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1Pw/pob-TZVP-rev2 erzeugt. Die Nomenklatur richtet sich nach der Erklärung in Abbildung 6.15.

#	Nb _{surf}	Ir _{surf}	Ir _{layer}	Nb _{add}	E _{diff} [kJ/mol]
1	5c	-	2,5	1,6	0.0
2	6c	-	3,4	2,5	12.9
3	5c	-	3,4	1,6	17.3
4	6c	-	2,5	3,4	27.3
5	5c	-	2,5	3,4	30.4
6	6c	5c	1,6	2,5	56.6
7	6c	-	2,5	1,6	88.7
8	6c	5c	1,6	3,4	92.1
9	6c	-	3,4	1,6	111.5
10	5c	-	3,4	2,5	126.8
11	5c	6c	1,6	3,4	212.0
12	5c	6c	1,6	2,5	261.2

schiedlichen Oberflächenmodelle nach ihrer relativen Stabilität geordnet. Die stabilsten Oberflächen #1–#5 weisen dabei keine Ir-Atome an der Oberfläche auf. Konfiguration #6, die um 56.6 kJ/mol instabiler als die stabilste Konfiguration ist, weist fünf-fach koordinierte Ir-Atome an der Oberfläche auf. Die instabilsten Konfigurationen #11 und #12 sind mit über 200 kJ/mol die Modelle mit sechs-fach koordinierten Ir-Atomen an der Oberfläche. Aus aktuellen DFT-Studien geht hervor, dass 5c-Ir-Atome an der Oberfläche erforderlich sind, um eine entsprechende katalytische Aktivität zu erreichen.^[414] Aus diesem Grund zeigt sich, dass die (Nb|Ir)-Kosubstitution an dieser Stelle nicht geeignet ist, um auf die spätere Beschichtung des Trägermaterials zu verzichten.

6.5 TRI-RUTILE ALS TRÄGERMATERIAL

In diesem Unterkapitel werden vielversprechende Rutil-Überstrukturen (Tri-Rutil) als Ausgangspunkt für die Substitution untersucht. Aktuelle quantenchemische Arbeiten^[415] zeigen, dass sich Materialien der Zusammensetzung $M(\text{SbO}_3)_2$ sowohl in der geometrischen als auch elektronischen Struktur eignen, um als Ausgangspunkt für Trägermaterialien zu fungieren. Von besonderem Interesse ist dabei $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$, das säurestabil ist und somit als Trägermaterial für Katalysatoren für die saure OER einsetzbar ist.^[416] Um die gewünschten Eigenschaften bezogen auf die elektrische Leitfähigkeit des Trägermaterials zu gewährleisten, muss $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ analog zu den Unterkapiteln 6.3 und 6.4 durch Substitution modifiziert werden. Die explizite thermodynamische Betrachtung der Bildung der Mischoxide der Form $M_x^1 M_{1-x}^2 (\text{SbO}_3)_6$ wurde im Rahmen des Verbundprojekts ATOKAT durchgeführt und ist nicht Teil der vorliegenden Arbeit.^[411] Dabei zeigt sich, dass im Besonderen die anteilige Substitution mit Ru und Fe zu thermodynamisch stabilen Tri-Rutil-Strukturen führt. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf diese Substitutions-Elemente eingegangen und die resultierenden Mischmetalloxide anhand der geometrischen und der elektronischen Struktur klassifiziert.

6.5.1 BULK-LEITFÄHIGKEIT

$\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ kristallisiert in der Raumgruppe 136 ($P4_2/mnm$) mit den Gitterkonstanten $a = 4.6495 \text{ \AA}$ und $c = 9.2763 \text{ \AA}$.^[417] Dabei handelt es sich um eine Rutil-Überstruktur – die sogenannte Tri-Rutil-Struktur – mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Für $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ wird in der Literatur ein antiferromagnetischer Grundzustand beschrieben.^[418,419]

Als Ausgangspunkt für die Evaluation als Trägermaterial wird – analog zu den beschriebenen Rutil- TiO_2 -Verbindungen – zunächst der selbstkonsistente Fock-Austausch-Anteil für unterschiedliche Spin-Modifikationen bestimmt. Dazu werden $2 \times 1 \times 1$ -Superzellen von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ konstruiert und die antiparallelen Spins an den Co-Atomen variiert. Die Ergebnisse werden in Tabelle 6.3 aufgelistet. Die Nutzung der Superzellen erlaubt eine anteilige Fremdmittel-Substitution und stellt dabei die anschließende Vergleichbarkeit sicher. Für alle drei dargestellten Modifikationen wird ein Fock-Austausch-Anteil von 25.5 % und eine identische Bandlücke in α und β von 2.5 eV berechnet. Im Gegensatz dazu berechnen Wang *et al.*^[416] für $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ auf Hybrid DFT-Niveau (VASP/HSE/500 eV) eine fundamentale Bandlücke von 0.92 eV.

Die hier berechnete fundamentale Bandlücke von 2.5 eV wird jedoch durch den parameterfreien selbstkonsistenten Hybrid-Ansatz gestützt. Die Gitterparameter werden mit relativen Abweichungen von -0.4% (a) und $+0.8\%$ (c) akkurat reproduziert. Die Modifikationen sind mit Differenzen von < 0.1 kJ/mol energetisch entartet, weshalb für den weiteren Verlauf ausschließlich die erste Modifikation verwendet wird.

Für die optimierte Struktur werden die Bandstruktur, die projizierte Zustandsdichte und die elektrische Leitfähigkeit berechnet. Die Ergebnisse werden in Abbildung 6.16 dargestellt. Sowohl für die Bandstruktur als auch für die Leitfähigkeit sind die α - und β -Beiträge identisch und überlagern sich. Aus der PDOS geht hervor, dass die Valenzbänder von den 3d-Zuständen der Co-Atome dominiert werden. Mit einer fundamentalen Bandlücke von 2.5 eV eignet sich $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ ohne Substitution jedoch nicht, um als Trägermaterial in Frage zu kommen.

Zur Verbesserung der elektronischen Eigenschaften – im Besonderen der elektrischen

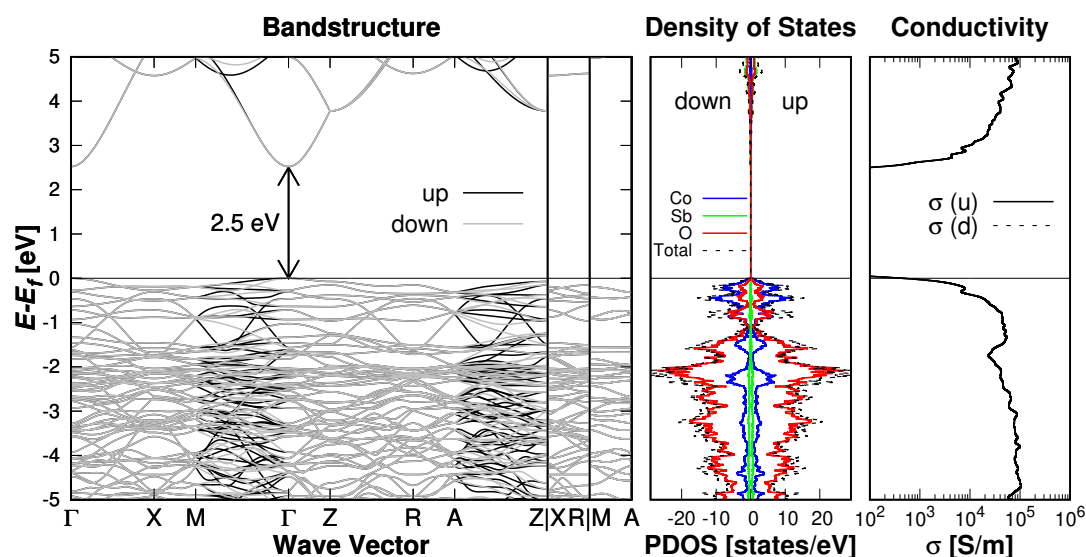


Abbildung 6.16: $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$: Bandstruktur, projizierte Zustandsdichte (PDOS) in Zuständen/eV und Leitfähigkeit σ in S/m relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. α -Elektronenbeiträge sind als *up* und β -Beiträge als *down* gekennzeichnet. Die Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet und beziehen sich auf Konfiguration #1 in Tabelle 6.3.

Leitfähigkeit – werden anteilig die Co-Atome substituiert. Im ersten Schritt wird 50 % der Co-Atome durch Fe-Atome ersetzt, woraus sechs verschiedene Modifikationen von $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ bezüglich der Verteilungen und der Spin-Konfigurationen resultieren (s. Tab. 6.3). Der Fock-Austausch-Anteil reduziert sich dabei auf 24.8 bzw.

Tabelle 6.3: Übersicht der verwendeten Tri-Rutil-Konfigurationen. Für $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$, $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ und $\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ werden $(2 \times 1 \times 1)$ -Superzellen, für $\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.75}(\text{SbO}_3)_2$ und $\text{Fe}_{0.25}\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ $(2 \times 2 \times 1)$ -Superzellen konstruiert. Die zugehörigen fraktionalen Koordinaten der jeweiligen Konfigurationen werden in Tabelle B.9 bzw. B.10 gegeben. Der Fock-Austausch-Anteil (Fock) wird in %, die Bandlücken (BG) werden in eV und die Gitterparameter (LC) in Å angegeben. Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet.

	Fock [%]	Metall (Spin (\uparrow/\downarrow))				BG [eV]		LC [Å]	
		M ^{1 5}	M ^{2 6}	M ^{3 7}	M ^{4 8}	α	β	a	c
Co(SbO₃)₂									
# 1	25.5	Co(\uparrow)	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	Co(\downarrow)	2.5	2.5	4.67	9.35
# 2	25.5	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	2.5	2.5	4.67	9.35
# 3	25.5	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	Co(\downarrow)	Co(\uparrow)	2.5	2.5	4.67	9.35
Fe_{0.5}Co_{0.5}(SbO₃)₂									
# 1	24.8	Fe(\uparrow)	Fe(\downarrow)	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	1.2	1.2	4.68	9.38
# 2	24.9	Fe(\uparrow)	Co(\uparrow)	Fe(\downarrow)	Co(\downarrow)	1.2	1.2	4.68	9.38
# 3	24.9	Fe(\uparrow)	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	Fe(\downarrow)	1.2	1.2	4.68	9.38
# 4	24.8	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	Fe(\uparrow)	Fe(\downarrow)	1.2	1.2	4.68	9.38
# 5	24.9	Co(\uparrow)	Fe(\uparrow)	Co(\downarrow)	Fe(\downarrow)	1.2	1.2	4.68	9.38
# 6	24.9	Co(\uparrow)	Fe(\uparrow)	Fe(\downarrow)	Co(\downarrow)	1.2	1.2	4.68	9.38
Ru_{0.5}Co_{0.5}(SbO₃)₂									
# 1	24.8	Ru(\uparrow)	Ru(\downarrow)	Co(\downarrow)	Co(\downarrow)	-	-	4.68	9.66
# 2	23.7	Ru(\uparrow)	Co(\uparrow)	Ru(\downarrow)	Co(\downarrow)	-	-	4.69	9.66
# 3	22.6	Ru(\uparrow)	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	Ru(\downarrow)	-	-	4.69	9.67
Ru_{0.25}Co_{0.75}(SbO₃)₂									
# 1	22.6	Ru(\uparrow)	Ru(\downarrow)	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	0.2	0.2	4.68	9.39
		Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)				
# 2	22.6	Ru(\uparrow)	Co(\uparrow)	Co(\uparrow)	Co(\uparrow)	0.1	0.1	4.68	9.39
		Ru(\downarrow)	Co(\downarrow)	Co(\downarrow)	Co(\downarrow)				
# 3	22.6	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	Co(\uparrow)	Co(\uparrow)	0.1	0.1	4.68	9.39
		Ru(\uparrow)	Ru(\downarrow)	Co(\downarrow)	Co(\downarrow)				
Fe_{0.25}Ru_{0.25}Co_{0.5}(SbO₃)₂									
# 1	22.3	Fe(\uparrow)	Fe(\downarrow)	Ru(\uparrow)	Ru(\downarrow)	-	-	4.68	9.40
		Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)				
# 2	22.4	Fe(\uparrow)	Ru(\uparrow)	Fe(\downarrow)	Ru(\downarrow)	-	-	4.69	9.40
		Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)				
# 3	22.4	Fe(\uparrow)	Ru(\uparrow)	Ru(\downarrow)	Fe(\downarrow)	-	-	4.69	9.40
		Co(\uparrow)	Co(\downarrow)	Co(\uparrow)	Co(\downarrow)				

24.9 %. Die Gitterparameter vergrößern sich um weniger als 1 % auf 4.68 und 9.38 Å. Für alle Konfigurationen wird eine fundamentale Bandlücke von 1.2 eV berechnet. Aufgrund der energetischen Entartung wird im weiteren Verlauf Konfiguration #1 verwendet. In Abbildung 6.17 werden Bandstruktur, PDOS und die elektrische Leitfähigkeit dargestellt. Die Verringerung der Bandlücke auf 1.2 eV im Vergleich zu $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ resultiert aus den zusätzlichen Bändern der Fe-Atome. Diese werden von 3d-Zuständen der Fe-Atome dominiert. Somit wird deutlich, dass die Substitution mit

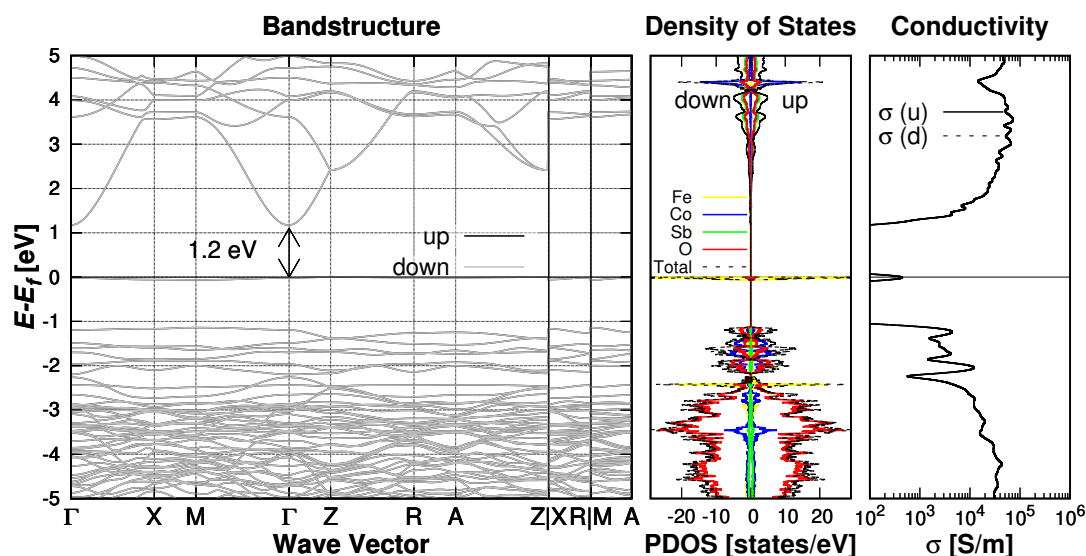


Abbildung 6.17: $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$: Bandstruktur, projizierte Zustandsdichte (PDOS) in Zuständen/eV und Leitfähigkeit σ in S/m relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. α -Elektronenbeiträge sind als *up* und β -Beiträge als *down* gekennzeichnet. Die Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet und beziehen sich auf Konfiguration #1 in Tabelle 6.3.

Fe-Atomen die fundamentale Bandlücke verkleinert, jedoch $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ nach wie vor als Halbleiter zu klassifizieren ist.

Aus diesem Grund wird im nächsten Schritt der Ansatz mit Ru- statt Fe-Atomen wiederholt. Die Ergebnisse werden für $\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ in Tabelle 6.3 gezeigt. Der berechnete Fock-Austausch beläuft sich für die drei Konfigurationen auf 24.8, 23.7 und 22.6 %. Daraus folgt, dass die direkte energetische Einordnung nicht möglich ist und deshalb im weiteren Verlauf Konfiguration #1 verwendet wird. Während die Substitution einen geringen Einfluss auf a hat, vergrößert sich c um etwa 3 % auf 9.66 Å. Die in Abbildung 6.18 dargestellte Bandstruktur und PDOS zeigen, dass es sich bei $\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ um eine leitende Tri-Rutil-Verbindung handelt. Die elektrische

Leitfähigkeit am Fermi-Niveau entspricht 1.17×10^4 S/m und ist damit um zwei Größenordnungen größer als das halbleitende $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$. Aufgrund des deutlichen Einflusses der Substitution auf die Geometrie und des hohen Anteils des kostenintensiven Rutheniums wird dieser Anteil im nächsten Schritt reduziert. Für $\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.75}(\text{SbO}_3)_2$

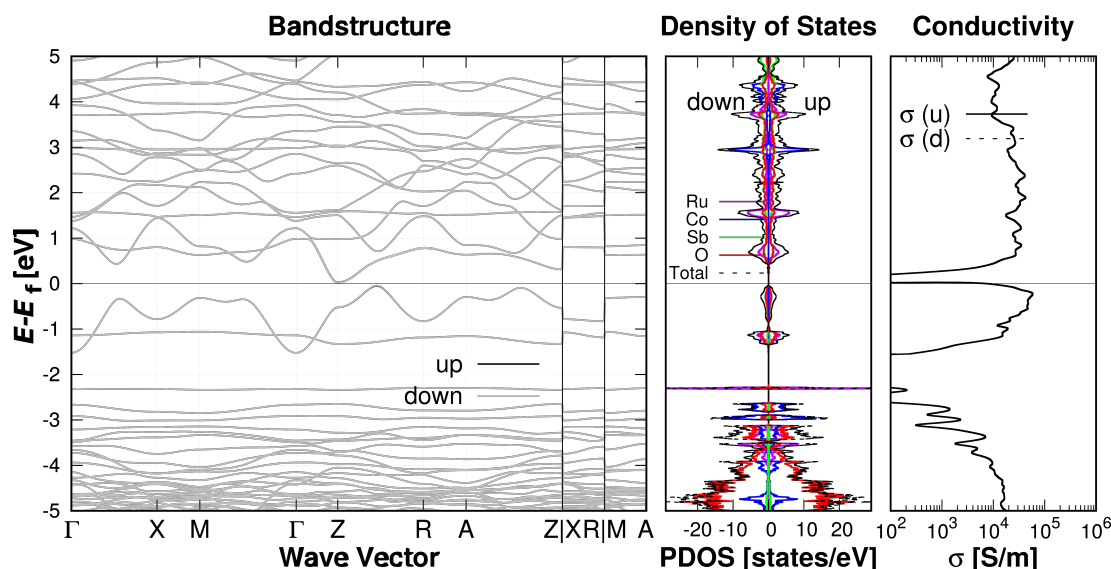


Abbildung 6.18: $\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$: Bandstruktur, projizierte Zustandsdichte (PDOS) in Zuständen/eV und Leitfähigkeit σ in S/m relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. α -Elektronenbeiträge sind als *up* und β -Beiträge als *down* gekennzeichnet. Die Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet und beziehen sich auf Konfiguration #1 in Tabelle 6.3.

müssen die Superzellen auf $(2 \times 2 \times 1)$ erweitert werden, woraus acht Metall-Atome in der Zelle resultieren. Diese Vergrößerung macht die Reduktion auf einen Ru-Anteil von 25 % bei gleichzeitigem Erhalt des AFM-Zustands möglich. Dabei werden drei unterschiedliche Konfigurationen getestet, für die ein Fock-Austausch-Anteil von 22.6 % berechnet wird (s. Tabelle 6.3). Der Einfluss auf die Gitterparameter im Vergleich zu $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ fällt mit Änderungen von unter 1 % gering aus. Allerdings zeigt sich für alle drei Varianten, dass eine geringe Bandlücke von 0.1 bzw. 0.2 eV entsteht. Dies wird durch die in Abbildung 6.19 dargestellte Bandstruktur und Zustandsdichte gezeigt. Somit wird deutlich, dass eine Substitution mit 25 % Ruthenium in $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ ausreicht, um die Bandlücke deutlich zu verkleinern, jedoch kein leitender Zustand erreicht werden kann. Des Weiteren wird die erforderliche elektrische Grenzleitfähigkeit, die durch $\text{Nb}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_2$ in Abschnitt 6.3.4 definiert wurde, nicht erreicht. Aus diesem Grund wird im Folgenden der reduzierte Ru-Anteil von 25 % beibehalten

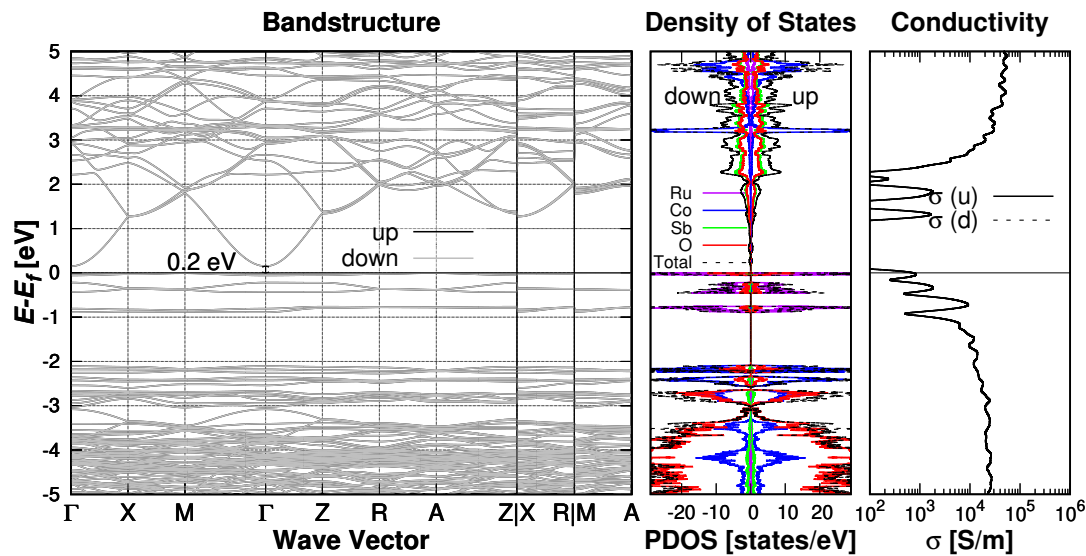


Abbildung 6.19: $\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.75}(\text{SbO}_3)_2$: Bandstruktur, projizierte Zustandsdichte (PDOS) in Zuständen/eV und Leitfähigkeit σ in S/m relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. α -Elektronenbeiträge sind als *up* und β -Beiträge als *down* gekennzeichnet. Die Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pop-TZVP-rev2 berechnet und beziehen sich auf Konfiguration #1 in Tabelle 6.3.

und zusätzlich mit 25 % Fe substituiert. Dazu werden analog zu $\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.75}(\text{SbO}_3)_2$ ($2 \times 2 \times 1$)-Superzellen verwendet. In Tabelle 6.3 sind die drei angesetzten Konfigurationen von $\text{Fe}_{0.25}\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ aufgelistet. Der Fock-Austausch-Anteil wird mit 22.3 bzw. 22.4 % berechnet. Der Einfluss der Kosubstitution auf die berechneten Gitterparameter liegt bei Änderungen unter 1 %. Für Konfiguration #1 wird in Abbildung 6.20 die Bandstruktur, die Zustandsdichte und die elektrische Leitfähigkeit dargestellt. Es zeigt sich, dass durch die Kosubstitution im Gegensatz zu $\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.75}(\text{SbO}_3)_2$ keine Bandlücke berechnet wird und somit ein leitender Zustand resultiert. Die projizierte Zustandsdichte macht deutlich, dass die zusätzlichen 3d-Zustände des Eisens unterhalb des Fermi-Niveaus liegen. Nichtsdestotrotz werden die 4d-Zustände der Ru-Atome, die die Zustände am Fermi-Niveau dominieren, zu höheren Energien verschoben und schließen somit die vorherige Bandlücke. Die elektrische Leitfähigkeit am Fermi-Niveau beträgt 1.72×10^5 S/m und erreicht damit nicht die erforderliche Grenzleitfähigkeit von $\text{Nb}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_2$.^[359] Es muss darauf hingewiesen werden, dass die elektrischen Leitfähigkeiten in diesem Fall in unterschiedlich großen Zellen berechnet werden. Daher wird das nicht-substituierte $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ als Referenz gewählt, sodass eine Steigerung der Leitfähigkeit um mehr als drei Größenordnungen ermittelt wird. Aus diesem Grund

wird $\text{Fe}_{0.25}\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ aufgrund der geometrischen und elektronischen Struktur als vielversprechender Kandidat für leitfähige Katalysator-Trägermaterialien ermittelt.

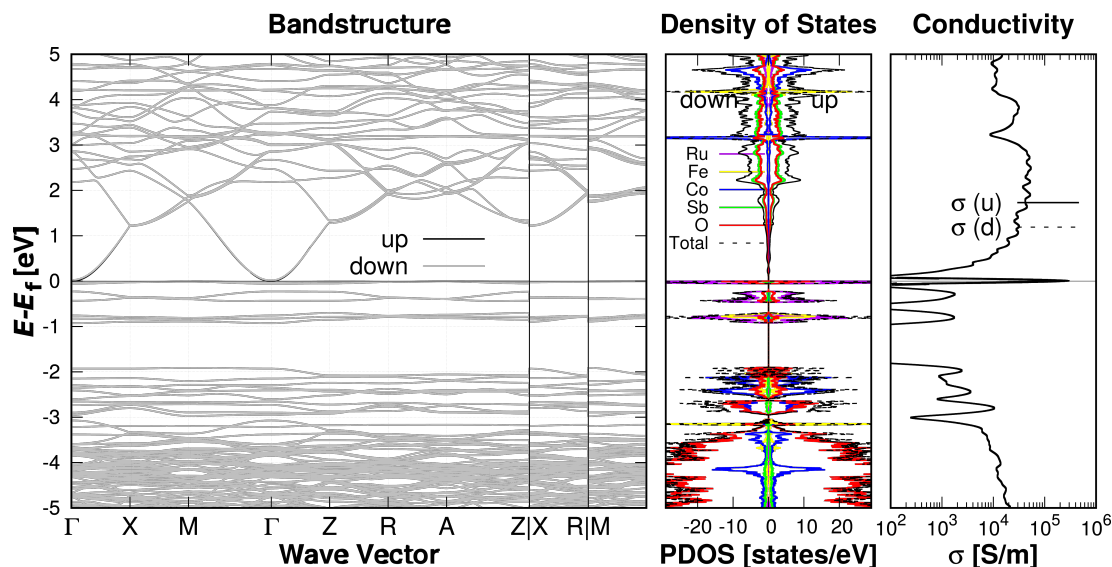


Abbildung 6.20: $\text{Fe}_{0.25}\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$: Bandstruktur, projizierte Zustandsdichte (PDOS) in Zuständen/eV und Leitfähigkeit σ in S/m relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. α -Elektronenbeiträge sind als *up* und β -Beiträge als *down* gekennzeichnet. Die Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet und beziehen sich auf #1 in Tabelle 6.3.

6.5.2 BESCHICHTUNG DER (110)-OBERFLÄCHE

Analog zu Abschnitt 6.3.5 wird der Einfluss der Beschichtung mit atomaren Lagen IrO_2 am Beispiel von $\text{Fe}_{0.25}\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ untersucht. Dabei wird ausschließlich die (110)-Oberfläche betrachtet, die auf den optimierten Bulk-Berechnungen der Konfiguration #1 aus Tabelle 6.3 basieren. Es werden (2×1) -Oberflächensuperzellen eines sechs-lagigen Modells konstruiert, um eine antiferromagnetische Anordnung der Übergangsmetall-Atome zu gewährleisten.

Zusätzlich werden jeweils zwei atomare Lagen *ghost*-Atome oberhalb der geschnittenen Oberflächen platziert, um die Relaxation der Oberfläche zu verringern. In Tabelle 6.4 werden sieben unterschiedliche Konfigurationen zur Verteilung der Metall-Atome gegeben. Dazu wird für jede Konfiguration der Fock-Austausch-Anteil selbstkonsistent bestimmt. Im Vergleich zu den Bulk-Berechnungen aus Abschnitt 6.5.1 steigt der Fock-Austausch auf 26.8 bzw. 26.7 %. Anschließend werden die Atompositionen der Systeme optimiert.

Tabelle 6.4: Übersicht der Konfigurationen der beschichteten (110)-Oberflächen als $\text{Fe}_{0.25}\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2 \mid \text{IrO}_2$. Die Variation der Metall-Atome M^{1-8} bezieht sich auf die Co-Atome aus Tabelle B.11. Der Fock-Austausch-Anteil (Fock) wird in %, die Bandlücken (BG) werden in eV und die Gitterparameter (LC) in Å angegeben. Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet.

	Fock [%]	Metall (Spin (↑/↓))				BG [eV]		LC [Å]	
		$\text{M}^{1 5}$	$\text{M}^{2 6}$	$\text{M}^{3 7}$	$\text{M}^{4 8}$	α	β	a	c
# 1	26.8	Fe(↑)	Ru(↑)	Co(↑)	Co(↑)	0.4	0.4	4.68	9.40
		Fe(↓)	Ru(↓)	Co(↓)	Co(↓)				
# 2	26.8	Fe(↑)	Ru(↑)	Co(↑)	Co(↑)	0.4	0.4	4.68	9.40
		Co(↓)	Fe(↓)	Ru(↓)	Co(↓)				
# 3	26.8	Fe(↑)	Ru(↑)	Co(↑)	Co(↑)	0.4	0.4	4.68	9.40
		Co(↓)	Co(↓)	Fe(↓)	Ru(↓)				
# 4	26.8	Fe(↑)	Ru(↑)	Co(↑)	Co(↑)	0.4	0.4	4.68	9.40
		Ru(↓)	Co(↓)	Co(↓)	Fe(↓)				
# 5	26.7	Fe(↑)	Fe(↓)	Co(↑)	Co(↑)	0.4	0.4	4.68	9.40
		Ru(↑)	Ru(↓)	Co(↓)	Co(↓)				
# 6	26.7	Fe(↑)	Co(↓)	Fe(↓)	Co(↑)	0.4	0.4	4.68	9.40
		Ru(↑)	Co(↓)	Ru(↓)	Co(↓)				
# 7	26.7	Fe(↑)	Co(↓)	Co(↑)	Fe(↓)	0.4	0.4	4.68	9.40
		Ru(↑)	Co(↓)	Co(↓)	Ru(↓)				

Für alle untersuchten Konfigurationen wird eine Bandlücke in α und β von 0.4 eV berechnet. Das Auftreten der Bandlücke macht zusätzliche Untersuchungen bezüglich der richtungsabhängigen Leitfähigkeit in Analogie zu Abschnitt 6.3.5 überflüssig. Exemplarisch werden für Konfiguration #1 die Bandstruktur, die projizierte Zustandsdichte und die zugehörige elektrische Leitfähigkeit berechnet. Diese werden kumuliert in Abbildung 6.21 dargestellt. Während im Festkörper die erhöhte elektrische Leitfähigkeit durch die Ru-Zustände am Fermi-Niveau begründet wird, spielen diese Zustände im Modell der beschichteten Oberfläche keine Rolle. Das Valenzband wird hierbei durch die Zustände des Sauerstoffs dominiert.

Die Entstehung der Bandlücke disqualifiziert $\text{Fe}_{0.25}\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2 \mid \text{IrO}_2$ im ersten Schritt als Katalysator für die saure OER. Dies bezieht sich jedoch ausschließlich auf die Untersuchungen der (110)-Oberfläche mit IrO_2 -Beschichtung. Für eine abschließende Evaluation müssen weitere Beschichtungen getestet werden, was jedoch in Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnte.

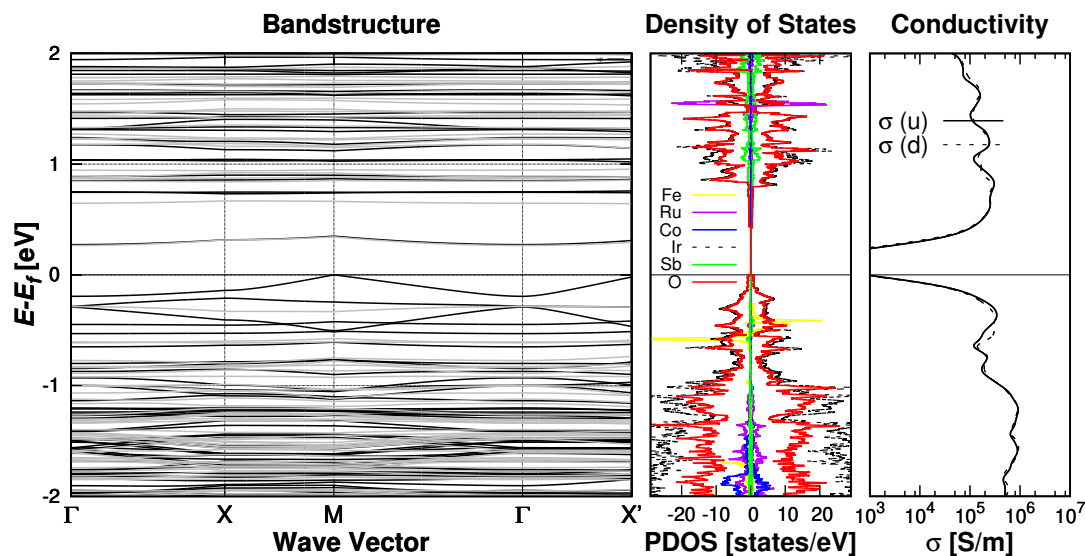


Abbildung 6.21: (110)-Oberfläche von $\text{Fe}_{0.25}\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2 \mid \text{IrO}_2$: Bandstruktur, projizierte Zustandsdichte (PDOS) in Zuständen/eV und Leitfähigkeit σ in S/m relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. α -Elektronenbeiträge sind als *up* und β -Beiträge als *down* gekennzeichnet. Die Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet und beziehen sich auf Konfiguration #1 aus Tabelle 6.4.

6.6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im vorliegenden Kapitel 6 wurde die Optimierung katalytischer Elektrodenmaterialien am Beispiel der Sauerstoff-Entwicklungs-Reaktion der sauren Wasserelektrolyse untersucht. Das Ziel der Optimierung bestand dabei in der gezielten Reduktion kostspieliger Edelmetalle durch die Trennung der Oberflächen- und Bulkprozesse. Für den Festkörper wurde als Ausgangspunkt sowohl Rutil- TiO_2 als auch verwandte Strukturtypen betrachtet. Aus 30 unterschiedlichen Substitutions-Elementen konnten Sc, Ga, Ge, Nb, Pd, In, Pd, Ta, Re und Pt identifiziert werden, die in Rutil- TiO_2 feste Lösungen bilden. Die vielversprechendsten dieser Elemente werden durch Nb, Ta und Re markiert, da diese zu einer deutlichen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führen. Dabei wird für einen Substitutions-Anteil von $x = 0.33$ Nb bzw. Ta der erforderliche Leitfähigkeits-Schwellenwert für den Einsatz als Trägermaterial erfüllt.

Die Effizienzsteigerung der Bulk-Eigenschaften wurde jedoch durch Beschichtungen mit katalytisch aktiven Übergangsmetalloxiden in Form von IrO_2 und RuO_2 aufgehoben. Dies konnte theoretisch durch die Ausbildung von Potentialbarrieren senkrecht zur Oberfläche und somit einer deutlich verringerten elektrischen Leitfähigkeit bestätigt

werden.

Für den Ansatz der ternären Oxide war das Ziel, durch gezielte Kosubstitution stabile und leitfähige bimetallische Systeme zu ermitteln, die bereits katalytisch aktive Zentren an der Oberfläche aufweisen und somit eine anschließende Beschichtung obsolet machen. Zu diesen Kosubstitutionen gehören (Nb|Ir), (Y|Ir) und (Y|Nb) sowie niedrige Substitutionsgrade von (M|Nb) mit $M = \text{Sc, Mn, Fe, Ta, W}$. Dabei konnte jedoch keine Konfiguration ausgemacht werden, die katalytisch aktive Oberflächenatome besitzen. Aus diesem Grund eignen sich die untersuchten bimetallischen Systeme nicht, um die Beschichtung mit oxidischen Katalysatoren zu ersetzen.

Im letzten Teil wurde die Untersuchung möglicher Trägermaterialien auf Tri-Rutil-Strukturen am Beispiel des halbleitenden $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ ausgeweitet. Die berechnete elektrische Leitfähigkeit steigt für $\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ und $\text{Fe}_{0.25}\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ relativ zu $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ um zwei bzw. drei Größenordnungen. Die Kosubstitution mit Ru und Fe führt somit zu vielversprechenden Ausgangsmaterialien, die jedoch – zum aktuellen Stand dieser Arbeit – experimentell nicht zugänglich sind.

Für $\text{Fe}_{0.25}\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ wurde die Beschichtung der (110)-Oberfläche mit IrO_2 untersucht. Dabei wird durch die Beschichtung eine Bandlücke von 0.4 eV berechnet, was diese Bulk-Oberflächen-Kombination als Katalysator für die OER disqualifiziert. Im vorliegenden Kapitel können somit sowohl auf Rutil- TiO_2 - als auch auf $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ -Basis unterschiedliche substituierte Strukturen ermittelt werden, die potenziell als Katalysator-Träger eingesetzt werden können. Diese zeichnen sich durch einen reduzierten Edelmetall-Anteil und eine deutlich gesteigerte elektrische Leitfähigkeit aus. Die Beschichtung mit katalytischen Oxidschichten im Form von IrO_2 limitiert die Einsatzfähigkeit jedoch an erster Stelle.

Aus diesem Grund ist die Erweiterung auf alternative Beschichtungen oder die Untersuchung weiterer niedrig indizierter Oberflächen ein vielversprechendes Vorhaben für zukünftige Arbeiten. Daran anschließend ist für eine abschließende Evaluation möglicher Elektrodenmaterialien die Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten und der entsprechenden Oberflächenreaktionen von großem Interesse.

KAPITEL 7 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung und Anwendung quantenchemischer Methoden zur Untersuchung von Katalysator-Trägermaterialien für die saure Sauerstoff-Entwicklungs-Reaktion (OER). Im Rahmen einer nachhaltigen und großtechnischen Wasserstofferzeugung, die ein zentraler Bestandteil der Strategie zur Einsparung globaler CO₂-Emissionen ist, stellt diese Reaktion den ökonomischen Flaschenhals in modernen Elektrolyseuraufbauten dar. Dies begründet sich an erster Stelle durch hohe Beladungen der Elektroden mit kostenintensiven Edelmetallen wie Platin oder Iridium, wodurch die großflächige Wasserstoffherstellung limitiert wird. Der Ansatzpunkt der hier dargestellten quantenchemischen Untersuchung modifizierter Elektrodenmaterialien liegt in der gezielten Unterscheidung von Volumen- und Oberflächenprozessen. Dies ermöglicht die Einsparung teurer Edelmetalle, indem kostengünstige Ausgangsstoffe wie Rutil-TiO₂ durch partielle Substitution mit Übergangsmetallen als Trägermaterialien mit einer katalytisch aktiven Schicht aus Edelmetalloxiden kombiniert werden.

Zur umfangreichen Klassifizierung möglicher Substitutionselemente wurden verschiedene Ansätze im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) angewandt. Die Modellierung mittels DFT erfordert für alle betrachteten Elemente konsistente Basissätze, deren Entwicklung einen zentralen Bestandteil dieser Arbeit darstellt. Dazu wurden atomzentrierte, kontrahierte Gaußsche Basissätze konstruiert, die mit Ausnahme der Edelgase die Elemente des Periodensystems von Wasserstoff bis Polonium in unterschiedlichen Qualitätsstufen (Kardinalszahlen) abdecken. Die Basissätze wurden aus ihren etablierten molekularen Analoga abgeleitet und wurden spezifisch für den Einsatz in Festkörperrechnungen optimiert. Zudem wurde in der überarbeiteten rev2-Version ein systematisches Verfahren entwickelt, um den bei finiten Basissätzen vielleicht einflussreichsten Fehler – den Basissatz-Superpositionsfehler – zu begrenzen. Im Rahmen der Evaluation konnten auf Hybrid-DFT-Niveau die Strukturparameter

ionischer Isolatoren, Halbleiter und kovalenter Verbindungen relativ zu experimentellen Referenzen akkurat berechnet werden. Des Weiteren wurde die Verwendbarkeit für metallische Systeme, Molekulkristalle sowie thermodynamische Problemstellungen durch den Vergleich mit experimentellen und berechneten Referenzdaten bestätigt. Die allgemeine Anwendbarkeit in verschiedenen Bindungssituationen des gleichen Elements und die gleichzeitig hohe numerische Stabilität sind weitere Qualitätsmerkmale, die die vorgestellten Basissätze auszeichnen.

Im Anschluss wurden die entwickelten Basissätze in selbstkonsistenten Hybrid-DFT-Rechnungen genutzt, um Elektrodenmaterialien hinsichtlich des Edelmetallanteils über die beschriebene Volumen/Oberflächen-Trennung zu optimieren. Innerhalb der Rutil-TiO₂-Matrix konnten Substitutionen mit Niob und Tantal identifiziert werden, die bei einem Substitutionsanteil von 33 mol-% den erforderlichen Leitfähigkeits-Schwellenwert für den Einsatz als Trägermaterial erreichen. Dies wurde im Rahmen einer Kooperation durch experimentelle Forschungsarbeiten mittels Impedanzspektroskopie bestätigt. Neben Rutil-TiO₂ wurde mit Co(SbO₃)₂ ein weiteres potenzielles Trägermaterial untersucht, bei dem die Eisen/Ruthenium-Kosubstitution die vielversprechendste Modifizierung hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit darstellt. Für all diese untersuchten Träger konnte jedoch gezeigt werden, dass die grundsätzliche Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Beschichtung mit katalytisch aktivem IrO₂ aufgehoben wird. Dies wurde auf die Ausbildung von Potentialbarrieren senkrecht zur Oberfläche und einer resultierenden verringerten elektrischen Leitfähigkeit zurückgeführt. Allgemein verdeutlichen diese Untersuchungen der Beschichtung mit Edelmetalloxiden die Herausforderungen moderner Katalysatorforschung.

Im Hinblick auf die Aspekte Effizienzsteigerung, Ressourcenverbrauch und Nachhaltigkeit konnte die vorliegende Arbeit zwei Konzepte mit interdisziplinärem Anwendungsbereich beitragen. Zum einen wurden mit den sogenannten pob-rev2-Basen die ersten konsistenten und generell anwendbaren Basissätze für die ersten sechs Perioden des PSE für Festkörperrechnungen entwickelt. Auch über die Katalysatorforschung hinaus leisten diese Basissätze weltweit einen wertvollen Beitrag in der Material- oder Grundlagenforschung. Dies machen bisher über 300 Zitationen der Basissatz-Publikationen sowie die feste Implementierung in dem quantenchemischen Programmpaket CRYSTAL23 deutlich. Die für die Basissätzenentwicklung erarbeitete Methodik lässt sich dabei zukünftig auf höhere Kardinalzahlen oder korrelations- bzw. polarisationskonsistente Basissätze erweitern. Über etablierte Extrapolationsschemata kann somit das Basissatz-Limit für Festkörperrechnungen zugänglich gemacht werden. In Kombination

mit steigenden Rechenkapazitäten sind demzufolge in Zukunft immer genauere und aufschlussreichere Simulationen der Festkörperquantenchemie möglich. Zum anderen konnte dazu beigetragen werden, ein tiefgreifendes Verständnis für den Aufbau von Elektroden- bzw. Katalysator-Trägermaterialien am Beispiel der sauren OER aufzubauen. Dies beruht auf den Berechnungen der elektrischen Leitfähigkeiten der Träger, aber auch auf dem Einfluss der Beschichtung mit katalytisch aktiven Edelmetalloxiden auf den resultierenden Katalysator. In Kooperation mit weiteren Arbeiten, welche die Auswirkungen der Substitution auf die Phasenstabilität, Lösungsmittelleffekte und die Deskriptoren der zugehörigen Reaktion berücksichtigen, konnte eine Strategie zur Vorhersage und Evaluation von Katalysatoren etabliert werden. Diese Vorgehensweise stellt dadurch eine ressourcensparende, computergestützte Alternative sowie sinnvolle Ergänzung zur etablierten, experimentellen Katalysatorforschung dar. Im Besonderen zeichnet sie sich dabei durch die einfache Übertragbarkeit auf weitere Katalysatoren und/oder Oberflächenreaktionen aus. Davon können unterschiedliche Bereiche der heterogenen Katalyse profitieren, in denen oberflächenkontrollierte Prozesse durch gezielte Katalysatormodifizierung verbessert werden. Eine vielversprechende Anwendung ist beispielsweise die ressourcenschonende Effizienzsteigerung der Cu/ZnO/Al₂O₃-katalysierten Methanolsynthese. Diese kann bei Verwendung von grünem Wasserstoff und unvermeidbaren industriellen CO₂-Emissionen ein wichtiger Teil einer zukunftsfähigen Kreislaufwirtschaft sein. Die in dieser Arbeit entwickelte Methodik ist dabei sowohl in der Wasserstoffherstellung als auch der in Katalysatoroptimierung der Methanolsynthese direkt anwendbar und kann auf diesem Wege einen wichtigen Beitrag zu einer erfolgreichen Energiewende leisten.

ANHANG A | INFORMATIONEN ZU KAPITEL 5

A.1 BASISSÄTZE

A.1.1 WASSERSTOFF

pob-TZVP-rev2

1 4		
0 0 3 1.0 1.0		
34.061341000	0.00602519780	
5.1235746000	0.04502109400	
1.1646626000	0.20189726000	
0 0 1 0.0 1.0		
0.5157455100	1.00000000000	
0 0 1 0.0 1.0		
0.1795111000	1.00000000000	
0 2 1 0.0 1.0		
0.5000000000	1.00000000000	

pob-DZVP-rev2

1 3		
0 0 3 1 1		
24.62344998	0.01857031	
3.640664800	0.14010862	
0.773177290	0.55558583	
0 0 1 0 1		
0.196065500	1.00000000	
0 2 1 0 1		
0.184819860	1.00000000	

A.1.3 LITHIUM

pob-TZVP-rev2

3 5		
0 0 6 2.0 1.0		
6269.2628010	0.00020540968826	
940.31612431	0.00159165540890	
214.22107528	0.00828698297070	
60.759840184	0.03385637424900	
19.915152032	0.11103225876000	
7.3171509797	0.27449383329000	
0 0 2 1.0 1.0		
2.9724674216	0.23792456411000	
1.2639852314	0.30765411924000	
0 0 1 0.0 1.0		
0.5025516200	1.00000000000000	
0 0 1 0.0 1.0		
0.1200746200	1.00000000000000	
0 2 1 0.0 1.0		
0.1320350000	1.00000000000000	

pob-DZVP-rev2

3 4		
0 0 5 2 1.0		
266.277855160	0.006492015033	
40.0697834470	0.047747863215	
9.05599443890	0.202687961110	
2.45030090510	0.486065748170	
0.72209571855	0.436269779550	
0 0 1 1 1		
0.39888728000	1.000000000000	
0 0 1 0 1		
0.15000386000	1.000000000000	
0 2 1 0 1		
0.20621187000	1.000000000000	

A.1.4 BERYLLIUM

pob-TZVP-rev2

```

4 5
0 0 6 2.0 1.0
4700.2365626      0.00023584389316
704.82845622     0.00182437910190
160.43110478     0.00939661482240
45.425347336    0.03690892415900
14.798334125    0.10897561281000
5.3512452537    0.21694284551000
0 0 2 2.0 1.0
2.1542044819    0.44695408857000
0.9336374440    0.20866985771000
0 0 1 0.0 1.0
0.3017450800    1.000000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.1411145200    1.000000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.6526215700    1.000000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

4 4
0 0 5 2 1.0
515.18616125    0.005561530798
77.511037595    0.041190068062
17.552481693    0.179133781080
4.8028940596    0.447367164550
1.4516214316    0.420095819200
0 0 1 0 1.0
0.3001210300    1.00000000000000
0 0 1 2 1.0
0.1409622900    1.00000000000000
0 2 1 0 1.0
0.6951546600    1.00000000000000

```

A.1.5 Bor

pob-TZVP-rev2

```

5 8
0 0 6 2.0 1.0
8564.86606870   0.00022837198155
1284.15162630   0.00176825764470
292.278716040   0.00914070805160
82.7754691760   0.03634263898900
27.0179392690   0.11063458441000
9.81496196600   0.23367344321000
0 0 2 2.0 1.0
3.93185590590   0.41818777978000
1.65955997120   0.22325473798000
0 0 1 0.0 1.0
0.53318702000   1.000000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.20659351000   1.000000000000000
0 2 4 1.0 1.0
22.4538758030   0.00502655751790
5.10450583300   0.03280173896500
1.49860813440   0.13151230768000
0.50927831315   0.33197167769000
0 2 1 0.0 1.0
0.53857716000   1.000000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.20928858000   1.000000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.75005942000   1.000000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

5 6
0 0 5 2 1
839.31830086    -0.0055929201074
126.26464843    -0.0415655207710
28.620600763    -0.1829981698300
7.8793722710    -0.4654039186600
2.4088857172    -0.4417388479100
0 0 1 2 1
1.0283121300    1.000000000000000
0 0 1 0 1
0.2245461000    1.000000000000000
0 2 3 1 1
6.0332223619    -0.0356036724560
1.2499157866    -0.1989577576900
0.3387167635    -0.5085020261800
0 2 1 0 1
0.2288434900    1.000000000000000
0 3 1 0 1
0.5683718000    1.000000000000000

```


A.1.6 KOHLENSTOFF

pob-TZVP-rev2

6 8	
0 0 6 2.0 1.0	
13575.349682	0.00022245814352
2035.2333680	0.00172327382520
463.22562359	0.00892557153140
131.20019598	0.03572798450200
42.853015891	0.11076259931000
15.584185766	0.24295627626000
0 0 2 2.0 1.0	
6.2067138508	0.41440263448000
2.5764896527	0.23744968655000
0 0 1 0.0 1.0	
0.4941102000	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.1644071000	1.00000000000000
0 2 4 2.0 1.0	
34.697232244	0.00533336578050
7.9582622826	0.03586410909200
2.3780826883	0.14215873329000
0.8143320818	0.34270471845000
0 2 1 0.0 1.0	
0.5662417100	1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.1973545000	1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0	
0.5791584200	1.00000000000000

pob-DZVP-rev2

6 6		
0 0 5 2 1		
1238.40169380	0.0054568832082	
186.290049920	0.0406384092110	
42.2511763460	0.1802559388800	
11.6765579320	0.4631512175500	
3.59305064820	0.4408717331400	
0 0 1 2 1		
0.46866670000	1.00000000000000	
0 0 1 0 1		
0.23547146000	1.00000000000000	
0 2 3 2 1		
9.46809706210	0.0383878717280	
2.01035451420	0.2111702511200	
0.54771004707	0.5132817211400	
0 2 1 0 1		
0.21046214000	1.00000000000000	
0 3 1 0 1		
0.52857792000	1.00000000000000	

A.1.7 STICKSTOFF

pob-TZVP-rev2

7 8	
0 0 6 2.0 1.0	
19730.800647	0.00021887984991
2957.8958745	0.00169607088030
673.22133595	0.00879546035380
190.68249494	0.03535938260500
62.295441898	0.11095789217000
22.654161182	0.24982972552000
0 0 2 2.0 1.0	
8.9791477428	0.4062389614800
3.6863002370	0.2433821717600
0 0 1 0.0 1.0	
0.7865398200	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.2677997200	1.00000000000000
0 2 4 3.0 1.0	
49.200380510	0.0055552416751
11.346790537	0.0380523797230
3.4273972411	0.1495367102900
1.1785525134	0.3494930523000
0 2 1 0.0 1.0	
0.3780331700	1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.1473661500	1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0	
0.3612294900	1.00000000000000

pob-DZVP-rev2

7 6		
0 0 5 2 1		
1712.8415853	-0.0053934125305	
257.64812677	-0.0402215811180	
58.458245853	-0.1793114499000	
16.198367905	-0.4637631782300	
5.0052600809	-0.4417142266200	
0 0 1 2 1		
0.6348591000	1.00000000000000	
0 0 1 0 1		
0.2108223500	1.00000000000000	
0 2 3 3 1		
13.571470233	-0.0400723988520	
2.9257372874	-0.2180704502800	
0.7992775075	-0.5129446604900	
0 2 1 0 1		
0.2391884400	1.00000000000000	
0 3 1 0 1		
0.5119810200	1.00000000000000	

A.1.8 SAUERSTOFF

pob-TZVP-rev2

```

8 8
0 0 6 2.0 1.0
  27032.382631      0.00021726302465
  4052.3871392     0.00168386621990
  922.32722710     0.00873956162650
  261.24070989     0.03523996880800
  85.354641351     0.11153519115000
  31.035035245     0.25588953961000
0 0 2 2.0 1.0
  12.260860728     0.39768730901000
  4.9987076005     0.24627849430000
0 0 1 0.0 1.0
  1.0987136000     1.000000000000000
0 0 1 0.0 1.0
  0.3565870100     1.000000000000000
0 2 4 4.0 1.0
  63.274954801     0.0060685103418
  14.627049379     0.0419125758240
  4.4501223456     0.1615384108800
  1.5275799647     0.3570695131100
0 2 1 0.0 1.0
  0.5489735000     1.000000000000000
0 2 1 0.0 1.0
  0.1858671100     1.000000000000000
0 3 1 0.0 1.0
  0.4534621300     1.000000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

8 6
0 0 5 2 1
  2266.1767785     -0.005343180993
  340.87010191     -0.039890039230
  77.363135167     -0.178539119850
  21.479644940     -0.464276849590
  6.6589433124     -0.443097451720
0 0 1 2 1
  0.8478937000     1.0000000000000
0 0 1 0 1
  0.2790534900     1.0000000000000
0 2 3 4 1
  17.721504317     0.043394573193
  3.8635505440     0.230941207650
  1.0480920883     0.513753110640
0 2 1 0 1
  0.2623818000     1.0000000000000
0 3 1 0 1
  0.4790426200     1.0000000000000

```

A.1.9 FLUOR

pob-TZVP-rev2

```

9 8
0 0 6 2.0 1.0
  35479.100441     0.00021545014888
  5318.4728983     0.00167006865270
  1210.4810975     0.00867332114760
  342.85518140     0.03504993317500
  112.01943181     0.11165320133000
  40.714740248     0.25988506647000
0 0 2 2.0 1.0
  16.039678111     0.39422966880000
  6.5038186740     0.24998238551000
0 0 1 0.0 1.0
  1.4420074900     1.000000000000000
0 0 1 0.0 1.0
  0.4597725800     1.000000000000000
0 2 4 5.0 1.0
  80.233900483     0.00636859991340
  18.594010743     0.04430314353000
  5.6867902653     0.16867248708000
  1.9511006294     0.36166346255000
0 2 1 0.0 1.0
  0.6922845200     1.000000000000000
0 2 1 0.0 1.0
  0.1983553200     1.000000000000000
0 3 1 0.0 1.0
  1.0631263500     1.000000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

9 6
0 0 5 2 1
  2894.8325990     -0.0053408255515
  435.41939120     -0.0399042588660
  98.843328866     -0.1791276803800
  27.485198001     -0.4675809082500
  8.5405498171     -0.4465313102000
0 0 1 2 1
  1.1206217000     1.0000000000000
0 0 1 0 1
  0.3778534100     1.0000000000000
0 2 3 5 1
  22.696633924     -0.0452128744360
  4.9872339257     -0.2375431706700
  1.3491613954     -0.5128735358700
0 2 1 0 1
  0.3184307600     1.0000000000000
0 3 1 0 1
  1.2725609300     1.0000000000000

```

A.1.11 NATRIUM

pob-TZVP-rev2

```

11 9
0 0 7 2.0 1.0
26041.1099270      0.00061806342811
3906.12685480     0.00477486044140
888.974549930    0.02447168482900
251.454979610    0.09475539497700
81.6501435120    0.26867496920000
28.9041584010    0.47925475440000
10.6257829320    0.33248591469000
0 0 3 2.0 1.0
53.7694101790    0.01952773187200
16.3082430250    0.09264801079400
2.37303841250    -0.39938670172000
0 0 2 1.0 1.0
0.95730772603    1.64285953910000
0.40806460959    0.55692596966000
0 0 1 0.0 1.0
0.42460191000    1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.12055549000    1.00000000000000
0 2 5 6.0 1.0
138.079799890    0.00579518919290
32.2327003930    0.04162084625100
9.98160753600    0.16281916885000
3.48220339280    0.36011784647000
1.22991346200    0.44858979889000
0 2 1 0.0 1.0
0.40094322000    1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.12067345000    1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.30530000000    1.00000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

11 7
0 0 5 2 1
4098.2003908      -0.0058535911879
616.49374031     -0.0436471618720
139.96644001     -0.1943146588400
39.073441051     -0.4868506573100
11.929847205     -0.4188170513700
0 0 3 2 1
20.659966030     0.0859496898540
1.9838860978     -0.5635914404100
0.6483632394     -0.5195400904800
0 0 1 1 1
0.2501479300     1.00000000000000
0 0 1 0 1
0.1200013100     1.00000000000000
0 2 5 6 1
75.401862017     0.0154353625320
17.274818978     0.0997382931840
5.1842347425     0.3120959396600
1.6601211973     0.4929567480700
0.5123252896     0.3242039831800
0 2 1 0 1
0.1500052600     1.00000000000000
0 3 1 0 1
0.2522706400     1.00000000000000

```

A.1.12 MAGNESIUM

pob-TZVP-rev2

```

12 9
0 0 7 2.0 1.0
31438.3495550 0.00060912311326
4715.51533540 0.00470661964650
1073.16292470 0.02413582065700
303.572387680 0.09362895983400
98.6262510420 0.26646742093000
34.9438084170 0.47890929917000
12.8597851990 0.33698490286000
0 0 3 2.0 1.0
64.8769130040 0.01918088930700
19.7255207770 0.09091370439200
2.89518043390 -0.39563756125000
0 0 2 2.0 1.0
1.19604547100 1.68276033730000
0.54329451156 0.52141091954000
0 0 1 0.0 1.0
0.83471188300 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.14506887000 1.00000000000000
0 2 5 6.0 1.0
179.871896120 0.00537995490180
42.1200693760 0.03931801409800
13.1205030320 0.15740129476000
4.62575036090 0.35919094128000
1.66952110160 0.45533379310000
0 2 1 0.0 1.0
0.56631001000 1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.18813966000 1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.29355357000 1.00000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

12 7
0 0 5 2 1
4953.8339196 -0.0057778967498
745.18044154 -0.0431247610820
169.21604972 -0.1926821698700
47.300672019 -0.4864143911600
14.461336973 -0.4255089407700
0 0 3 2 1
24.768174789 0.0879569699840
2.4940945349 -0.5516505812800
0.8780758453 -0.5344329483300
0 0 1 2 1
0.3450688700 1.00000000000000
0 0 1 0 1
0.1500539900 1.00000000000000
0 2 5 6 1
98.053010494 -0.0144805646010
22.586932277 -0.0954957507870
6.8391509842 -0.3078767265100
2.2332843818 -0.4993629288600
0.7160659939 -0.3150347621300
0 2 1 0 1
0.2469232300 1.00000000000000
0 3 1 0 1
0.4148382900 1.00000000000000

```

A.1.13 ALUMINIUM

pob-TZVP-rev2

```

13 10
0 0 7 2.0 1.0
37792.5507720      0.00057047888709
5668.06821650     0.00440930165380
1289.85828410     0.02263096741100
364.865960280     0.08802564429500
118.576315150     0.25223701612000
42.0248676050     0.45960547169000
15.4995016290     0.33277886014000
0 0 3 2.0 1.0
75.2080265980     0.01925056019000
23.0314089720     0.08790674395200
3.63487976490     -0.34246704535000
0 0 2 2.0 1.0
1.95000627000     1.01062661000000
0.96103395000     0.38071016000000
0 0 1 0.0 1.0
0.39881874000     1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.14940937000     1.00000000000000
0 2 5 6.0 1.0
452.523031920     0.00231108124660
107.081950490     0.01856864182300
34.1310212550     0.08721623703500
12.5870374280     0.26902101523000
4.98119197040     0.52128324272000
0 2 1 1.0 1.0
1.93791887000     1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.72047185000     1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.18328583000     1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.57798580000     1.00000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

13 8
0 0 5 2 1
5887.5727030      0.0013483347987
885.61225996      0.0100715768090
201.13604899      0.0451324540560
56.284974674      0.1146126804300
17.229551243      0.1015960894300
0 0 3 2 1
29.340249922      0.0693474542080
3.0439630420      -0.4252811767900
1.1285539518      -0.4144983221000
0 0 1 2 1
0.7834298000      1.00000000000000
0 0 1 0 1
0.1440019200      1.00000000000000
0 2 5 6 1
145.11918809      0.0063963373134
33.717894833      0.0441893599650
10.369863083      0.1558157599300
3.5135616036      0.2863528695100
1.1980050273      0.2292142324800
0 2 1 1 1
0.3200672400      1.00000000000000
0 2 1 0 1
0.1500336200      1.00000000000000
0 3 1 0 1
0.1530089300      1.00000000000000

```

A.1.14 SILIZIUM

pob-TZVP-rev2

14 10	
0 0 7 2.0 1.0	
44773.358078	0.00055914765868
6717.1992104	0.00432060401890
1528.8960325	0.02218709646000
432.54746585	0.08648924911600
140.61505226	0.24939889716000
49.857636724	0.46017197366000
18.434974885	0.34250236575000
0 0 3 2.0 1.0	
86.533886111	0.02130006300700
26.624606846	0.09467613931800
4.4953057159	-0.32616264859000
0 0 2 2.0 1.0	
2.1035045710	1.39808038500000
1.3106094922	0.63865786699000
0 0 1 0.0 1.0	
0.5422443800	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.1460762500	1.00000000000000
0 2 5 6.0 1.0	
394.47503628	0.00262856939590
93.137683104	0.02055625774900
29.519608742	0.09207026280100
10.781663791	0.25565889739000
4.1626574778	0.42111707185000
0 2 1 2.0 1.0	
1.4499318500	1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.4949286700	1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.1346786100	1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0	
0.3074090300	1.00000000000000

pob-DZVP-rev2

14 8		
0 0 5 2 1		
6903.7118686		0.0013373962995
1038.4346419		0.0099966546241
235.87581480		0.0449101651010
66.069385169		0.1146363854000
20.247945761		0.1028006385800
0 0 3 2 1		
34.353481730		0.0708372850100
3.6370788192		-0.4302883625200
1.4002048599		-0.4138277496900
0 0 1 2 1		
0.6071355100		1.00000000000000
0 0 1 0 1		
0.1560972800		1.00000000000000
0 2 5 6 1		
179.83907373		0.0061916656462
41.907258846		0.0433994319820
12.955294367		0.1563201935100
4.4383267393		0.2941999698200
1.5462247904		0.2353682381400
0 2 1 2 1		
0.3738706200		1.00000000000000
0 2 1 0 1		
0.1400744900		1.00000000000000
0 3 1 0 1		
0.3500000000		1.00000000000000

A.1.15 PHOSPOR

pob-TZVP-rev2

15 10	
0 0 7 2.0 1.0	
52426.999233	0.0005520716410
7863.2660552	0.0042678595308
1789.5227333	0.0219315291860
506.27300165	0.0856671683730
164.60698546	0.2484068660500
58.391918722	0.4633675397100
21.643663201	0.3535055815600
0 0 3 2.0 1.0	
99.013837620	0.0218956799580
30.550439817	0.0956504702950
5.4537087661	-0.2945427018600
0 0 2 2.0 1.0	
2.6503362563	1.3294381200000
1.2726688867	0.6610939647300
0 0 1 0.0 1.0	
0.3072409700	1.0000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.1202708300	1.0000000000000
0 2 5 6.0 1.0	
472.27219248	0.0025710623052
111.58882756	0.0202502979990
35.445936418	0.0915807167870
12.990776875	0.2574945401400
5.0486221658	0.4286289975800
0 2 1 3.0 1.0	
1.8889755200	1.0000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.4424064200	1.0000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.1573225300	1.0000000000000
0 3 1 0.0 1.0	
0.5061295000	1.0000000000000

pob-DZVP-rev2

15 8		
0 0 5 2 1		
8002.4795106	0.0057503489302	
1203.6813590	0.0430076289590	
273.44227031	0.1936398625200	
76.655541517	0.4965169339900	
23.516927435	0.4498326247900	
0 0 3 2 1		
39.791683439	0.0951881297890	
4.2770343323	-0.5764984036800	
1.6940256888	-0.5423958386500	
0 0 1 0 1		
0.8995735800	1.0000000000000	
0 0 1 2 1		
0.2876874300	1.0000000000000	
0 2 5 6 1		
219.50755823	0.0092100565257	
51.274155030	0.0654097657450	
15.921595892	0.2403373027900	
5.5069913481	0.4631832178800	
1.9537719426	0.3739256338200	
0 2 1 3 1		
0.5526276500	1.0000000000000	
0 2 1 0 1		
0.1635434500	1.0000000000000	
0 3 1 0 1		
0.4500000000	1.0000000000000	

A.1.16 SCHWEFEL

pob-TZVP-rev2

16 10	
0 0 7 2.0 1.0	
60700.928104	0.00054695944225
9102.6106854	0.00422972245570
2071.4166009	0.02174782415900
586.02476821	0.08510005358900
190.55395021	0.24799128459000
67.630384260	0.46703640406000
25.127306905	0.36434587550000
0 0 3 2.0 1.0	
112.57463010	0.02167004024000
34.795554217	0.09360230176000
6.5115556215	-0.26068001422000
0 0 2 2.0 1.0	
3.2399032261	1.28420894350000
1.5477160881	0.66036416584000
0 0 1 0.0 1.0	
0.4487335200	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.1553457200	1.00000000000000
0 2 5 6.0 1.0	
564.36716027	0.00247967963170
133.42624379	0.01967793025000
42.468271189	0.08998000825800
15.616527580	0.25705880575000
6.1093988469	0.43515167292000
0 2 1 4.0 1.0	
2.0359436000	1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.4337928300	1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.1305009100	1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0	
0.4107010100	1.00000000000000

pob-DZVP-rev2

16 8		
0 0 5 2 1		
9184.9303010		-0.0022294387756
1381.5105503		-0.0166830299370
313.87147580		-0.0752624361160
88.053870623		-0.1937682703800
27.039914905		-0.1771802080300
0 0 3 2 1		
45.648731303		-0.1073606257300
4.9664522326		0.6506629301800
2.0116242047		0.5971215535400
0 0 1 2 1		
0.3846557700		1.00000000000000
0 0 1 0 1		
0.1485543300		1.00000000000000
0 2 5 6 1		
261.98233439		-0.0092729929822
61.306894736		-0.0665476692410
19.103729887		-0.2482859590300
6.6567720378		-0.4870384740200
2.3959635161		-0.3933785031200
0 2 1 4 1		
0.6742097700		1.00000000000000
0 2 1 0 1		
0.1697373600		1.00000000000000
0 3 1 0 1		
0.1500000000		1.00000000000000

A.1.17 CHLOR

pob-TZVP-rev2

```

17 10
0 0 7 2.0 1.0
69507.990945 0.00054314897497
10426.156880 0.00419904639610
2373.2334061 0.02159214167900
671.56420071 0.08459885009400
218.41999790 0.24757249724000
77.572249714 0.47016930228000
28.888815277 0.37436370716000
0 0 3 2.0 1.0
127.10527185 0.02518216660300
39.339582961 0.10786112456000
7.6740679989 -0.27408821574000
0 0 2 2.0 1.0
3.8745627630 1.32138750140000
1.8385832573 0.68636955368000
0 0 1 0.0 1.0
0.4498594500 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.1363703100 1.00000000000000
0 2 5 6.0 1.0
666.50423284 0.00236326638360
157.64241690 0.01887930037400
50.262520978 0.08720634127300
18.536078105 0.25285612970000
7.2940532777 0.43507154820000
0 2 1 5.0 1.0
2.80149164000 1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.78964278000 1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.21056105000 1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.23728440000 1.00000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

17 8
0 0 5 2 1
10449.827566 0.0019708362484
1571.7365221 0.0147547279770
357.12065523 0.0666791128750
100.25185935 0.1722892408400
30.812727554 0.1588378610000
0 0 3 2 1
51.923789434 -0.1000929890900
5.7045760975 0.6084175275300
2.3508376809 0.5435215335500
0 0 1 2 1
0.5111756700 1.0000000000000
0 0 1 0 1
0.1916276100 1.0000000000000
0 2 5 6 1
307.66790569 -0.0087801484118
72.102015515 -0.0635633554710
22.532680262 -0.2401642827600
7.8991765444 -0.4779886655700
2.8767268321 -0.3851585000500
0 2 1 5 1
1.1066398400 1.0000000000000
0 2 1 0 1
0.2588839100 1.0000000000000
0 3 1 0 1
0.6513145300 1.0000000000000

```

A.1.19 KALIUM

pob-TZVP-rev2

19 11	
0 0 8 2.0 1.0	
153976.183250	0.00023662636107
23082.4976720	0.00183429291370
5253.23447450	0.00953105277690
1486.95501330	0.03863840698000
484.063337260	0.12480768502000
173.566539800	0.29278861009000
67.1163814640	0.40633425860000
26.3395020540	0.20077215860000
0 0 4 2.0 1.0	
172.876935670	-0.02420096093600
53.0586490630	-0.11553095040000
7.92127539640	0.57455545175000
3.21088804720	0.57023185107000
0 0 2 2.0 1.0	
4.56620708950	-0.22615763466000
0.70209907282	0.75528392045000
0 0 1 1.0 1.0	
0.91009660000	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.31839021000	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.12000178000	1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0	
728.184498730	0.00261506897920
172.132650610	0.02067363083500
54.8298470750	0.09320560387000
20.1662664940	0.25436518210000
7.86107288060	0.39131132810000
3.11052131320	0.22481345943000
0 2 3 6.0 1.0	
11.7573374920	-0.02577728921700
1.51396174110	0.57359428604000
0.58328591795	1.07983200020000
0 2 1 0.0 1.0	
0.31652437000	1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.12001438000	1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0	
0.22518836000	1.00000000000000

pob-DZVP-rev2

19 9		
0 0 6 2 1		
31478.746764		0.0039838653994
4726.8876066		0.0305017597620
1075.4345353		0.1507375262200
303.39811023		0.5191293980100
98.327112831		1.0366957005000
33.636222177		0.7639896319900
0 0 3 2 1		
65.639209962		-0.2824261710600
7.3162592218		1.6914935860000
2.8902580135		1.2965331953000
0 0 3 2 1		
4.5459748965		-0.0076343555273
0.7040412406		0.0256357189600
0.28266888959		0.0166068592080
0 0 1 1 1		
0.2905816400		1.0000000000000
0 0 1 0 1		
0.1300423900		1.0000000000000
0 2 5 6 1		
361.22492154		0.0209064798230
84.670222166		0.1504364174000
26.469088236		0.5544006107700
9.2658077615		1.0409009991000
3.3423388293		0.6782534119400
0 2 3 6 1		
1.5100876104		0.7524819114600
0.5656837516		1.3708585031000
0.2081700850		0.6604763307900
0 2 1 0 1		
0.1517370000		1.0000000000000
0 3 1 0 1		
0.3966958300		1.0000000000000

A.1.20 CALCIUM

pob-TZVP-rev2

20 11	
0 0 8 2.0 1.0	
172517.326850	0.00023317502546
25861.5192750	0.00180765219800
5885.66186680	0.00939438442550
1665.97300310	0.03810840900900
542.367181480	0.12331203853000
194.578034920	0.29004470954000
75.3035976360	0.40587151157000
29.5740625890	0.20398410743000
0 0 4 2.0 1.0	
191.200746600	-0.02441975975900
58.8402998830	-0.11547027448000
8.96425408450	0.56356636717000
3.68569605410	0.56709682704000
0 0 2 2.0 1.0	
5.24642897260	-0.22825334325000
1.34862621528	0.72625219172000
0 0 1 2.0 1.0	
0.70710626000	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.30027232000	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.14014616000	1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0	
836.972620580	0.00252583460920
197.930401420	0.02007650668600
63.1355580540	0.09130298736600
23.2826871700	0.25247029915000
9.11764449320	0.39426326344000
3.63361201390	0.23011559492000
0 2 3 6.0 1.0	
13.4941631200	-0.02649502195100
1.81392597900	0.55088108210000
0.71981826006	1.02806166200000
0 2 1 0.0 1.0	
0.36108303000	1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.15029529000	1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0	
0.98864471000	1.00000000000000

pob-DZVP-rev2

20 9		
0 0 6 2 1		
35138.713929	0.003948252074	
5276.4111348	0.030234243552	
1200.4692589	0.149520196810	
338.71810542	0.515973457130	
109.85385922	1.033951029600	
37.608880299	0.769379335260	
0 0 3 2 1		
73.107977555	-0.282685250110	
8.2407705688	1.679609214200	
3.2959812993	1.280376601600	
0 0 3 2 1		
5.23418009140	-0.007686860456	
0.84187220515	0.025382375978	
0.36510294029	0.016512171511	
0 0 1 2 1		
0.3207089200	1.000000000000	
0 0 1 0 1		
0.1400001600	1.000000000000	
0 2 5 6 1		
413.11313893	0.020327135354	
96.935786224	0.147302763620	
30.372154659	0.548871673220	
10.684776830	1.044065981800	
3.8821258350	0.686534906840	
0 2 3 6 1		
1.7993016295	0.754102468710	
0.6918905653	1.340929659900	
0.2636402410	0.563919894350	
0 2 1 0 1		
0.1400000000	1.000000000000	
0 3 1 0 1		
0.5251112100	1.000000000000	

A.1.21 SCANDIUM

pob-TZVP-rev2

21 14	
0 0 8 2.0 1.0	
191612.918740	0.00023076475942
28723.8503630	0.00178903299460
6537.01164900	0.00929904011400
1850.30971710	0.03773943801100
602.388551560	0.12227148359000
216.173247660	0.28814821470000
83.7125178800	0.40517543099000
32.9087071890	0.20566019623000
0 0 4 2.0 1.0	
211.343932340	-0.02452799146200
65.1289201390	-0.11570158142000
10.0343115350	0.55995283317000
4.15968845970	0.56087765073000
0 0 2 2.0 1.0	
6.00090416130	-0.22840494325000
0.98255784150	0.71948970378000
0 0 1 2.0 1.0	
1.02204508000	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.41466167000	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.14961565000	1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0	
947.341228230	0.00247372087440
224.096997320	0.01974296706000
71.5603348820	0.09035714754900
26.4448244900	0.25201602503000
10.3937982850	0.39675535929000
4.16063045590	0.23208624517000
0 2 3 6.0 1.0	
15.5657371350	-0.02712942397400
2.11215448650	0.55109256629000
0.84184709021	1.00906358060000
0 2 1 0.0 1.0	
0.63537059000	1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.31768530000	1.00000000000000
0 3 4 1.0 1.0	
30.9893909930	0.01190283743100
8.69054650690	0.06765585685000
2.95202563370	0.21332539722000
1.07619107450	0.38391075578000
0 3 1 0.0 1.0	
0.31567614000	1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0	
0.13383645000	1.00000000000000
0 4 1 0.0 1.0	
0.34500000000	1.00000000000000

pob-DZVP-rev2

21 11		
0 0 6 2 1		
38956.081804	0.0039293205858	
5849.5733637	0.0300932212290	
1330.8813154	0.1489037095000	
375.55534165	0.5146428290600	
121.87261370	1.0337708070000	
41.760243729	0.7743685162700	
0 0 3 2 1		
81.060633953	-0.2831855231600	
9.2059823972	1.6770806984000	
3.7063215732	1.2594733678000	
0 0 3 2 1		
5.9888909988	-0.0077821367493	
0.9736343238	0.0254996927450	
0.4204101922	0.0161915608200	
0 0 1 2 1		
0.4103497400	1.00000000000000	
0 0 1 0 1		
0.1400237900	1.00000000000000	
0 2 5 6 1		
466.31481262	0.0199843003900	
109.51217097	0.1456104307200	
34.375921827	0.5468746622300	
12.142096955	1.0479006012000	
4.4336767669	0.6889489032700	
0 2 3 6 1		
2.0971291866	0.7561921472400	
0.8097760696	1.3178212235000	
0.3083404659	0.5431226817300	
0 2 1 0 1		
0.2103537500	1.00000000000000	
0 3 4 1 1		
19.240334928	0.0270390821440	
5.1178995899	0.1380368474300	
1.6554278827	0.3486908640300	
0.5401635561	0.4859418571700	
0 3 1 0 1		
0.1611818500	1.00000000000000	
0 4 1 0 1		
0.3450000000	1.00000000000000	

A.1.22 TITAN

pob-TZVP-rev2

```

22 14
0 0 8 2.0 1.0
211575.690250 0.00023318151011
31714.9450580 0.00180796908510
7217.54765430 0.00939843113520
2042.93942470 0.03815685361800
665.128962080 0.12374757197000
238.749422640 0.29208551143000
92.5086910010 0.41226800855000
36.4039192090 0.21090534061000
0 0 4 2.0 1.0
232.726246070 -0.02492014073800
71.7912097110 -0.11746490087000
11.1585346150 0.56503342318000
4.65481354160 0.56211101812000
0 0 2 2.0 1.0
6.80346291740 -0.23011425503000
1.12010764030 0.72103186735000
0 0 1 2.0 1.0
0.94504592000 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.43463883000 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.13154627700 1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0
1063.14747320 0.00246908393200
251.565070610 0.01977334552300
80.4085548540 0.09098797667200
29.7681932690 0.25559900413000
11.7368305560 0.40489386764000
4.71423752300 0.23693402558000
0 2 3 6.0 1.0
17.7968037040 -0.02787863961500
2.42726986800 0.55672914668000
0.96823445537 1.00554473500000
0 2 1 0.0 1
0.83304386000 1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.37056694000 1.00000000000000
0 3 4 2.0 1.0
37.7133847230 0.01151383509200
10.6929311840 0.06724634399600
3.67284469900 0.21484207775000
1.35885903030 0.38890892779000
0 3 1 0.0 1.0
0.86367514000 1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.33183757000 1.00000000000000
0 4 1 0.0 1.0
0.56200000000 1.00000000000000
    
```

pob-DZVP-rev2

```

22 11
0 0 6 2 1
42961.5121850 0.0039127635355
6450.97591690 0.0299698204890
1467.72109150 0.1483635270700
414.209973550 0.5134728532400
134.487158400 1.0335365483000
46.1222097960 0.7785423393000
0 0 3 2 1
89.4477625430 -0.2838540125900
10.2233460600 1.6772785333000
4.13537742710 1.2411928456000
0 0 3 2 1
6.78961814520 -0.0078399994518
1.11067306910 0.0254954930190
0.47565975578 0.0160611728920
0 0 1 2 1
0.31748035000 1.0000000000000
0 0 1 0 1
0.15000110000 1.0000000000000
0 2 5 6 1
522.036847820 0.0197541796420
122.686494890 0.1446067761900
38.5729036110 0.5466900416500
13.6721693190 1.0531647540000
5.01185293590 0.6911121336300
0 2 3 6 1
2.41319282820 0.7580343713600
0.93252270050 1.3036241399000
0.35429058390 0.5363865330000
0 2 1 0 1
0.25003159000 1.0000000000000
0 3 4 2 1
23.4651259570 0.0265363801150
6.33325938320 0.1379645396300
2.07664899460 0.3531264422800
0.69027361954 0.4864712416600
0 3 1 0 1
0.18915399000 1.0000000000000
0 4 1 0 1
0.56200000000 1.0000000000000
    
```

A.1.23 VANADIUM

pob-TZVP-rev2

23 14	
0 0 8 2.0 1.0	
232340.65058	0.00023072410092
34828.841170	0.00178881789620
7926.5448691	0.00929924901310
2243.7733046	0.03776146334700
730.59322944	0.12255909662000
262.32219631	0.28963508811000
101.70403805	0.41004702955000
40.064784617	0.21113610858000
0 0 4 2.0 1.0	
255.24014968	-0.02445811633800
78.804646961	-0.11527205366000
12.340598946	0.55174749453000
5.1742019219	0.54504528489000
0 0 2 2.0 1.0	
7.6513894469	-0.22967638286000
1.2639759898	0.71683769077000
0 0 1 2.0 1.0	
1.1156891000	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.6157304500	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.1400025600	1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0	
1184.2369151	0.00244498267290
280.23075192	0.01964345446600
89.643627137	0.09079694919000
33.242411253	0.25650768222000
13.144514452	0.40815393750000
5.2948534140	0.23860378268000
0 2 3 6.0 1.0	
20.175586851	-0.02824148902300
2.7605865197	0.55574635619000
1.1008900902	0.99319919270000
0 2 1 0.0 1.0	
0.3953797600	1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.1796191900	1.00000000000000
0 3 4 3.0 1.0	
43.861134864	0.01148717423800
12.516021891	0.06824715397700
4.3313854957	0.21837784195000
1.6138855773	0.39245212296000
0 3 1 0.0 1.0	
0.8590593700	1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0	
0.3043837300	1.00000000000000
0 4 1 0.0 1.0	
0.8310000000	1.00000000000000

pob-DZVP-rev2

23 11		
0 0 6 2 1		
47160.376060	0.0014498688908	
7081.4110871	0.0111064352510	
1611.1621223	0.0550054235850	
454.72940551	0.1906025259100	
147.71321208	0.3843502295700	
50.699538950	0.2909554679200	
0 0 3 2 1		
98.262492669	-0.1094233785600	
11.294293099	0.6453949039900	
4.5853360105	0.4711788077700	
0 0 3 2 1		
7.6359689588	-0.2045494905400	
1.2539836689	0.5259485276400	
0.5327193539	0.2556058274800	
0 0 1 2 1		
0.4384774900	1.0000000000000	
0 0 1 0 1		
0.1969337700	1.0000000000000	
0 2 5 6 1		
580.55044988	0.0097315110917	
136.52341127	0.0715312411370	
42.983958820	0.2719768841400	
15.282798763	0.5261898889300	
5.6202495154	0.3445253349800	
0 2 3 6 1		
2.7485386415	0.3404039649600	
1.0618550073	0.5798399612000	
0.4023551865	0.2391164308300	
0 2 1 0 1		
0.2914552600	1.0000000000000	
0 3 4 3 1		
27.358434017	0.0266419270500	
7.4540604253	0.1399531172600	
2.4633917847	0.3575106663900	
0.8248092528	0.4848835414800	
0 3 1 0 1		
0.1669591800	1.0000000000000	
0 4 1 0 1		
0.5310000000	1.0000000000000	

A.1.24 CHROM

pob-TZVP-rev2

```

24 14
0 0 8 2.0 1.0
254477.80704      0.00023386945693
38131.797054     0.00181426018000
8675.2930607    0.00943639257210
2455.0099848    0.03834363936700
799.16217787    0.12459194837000
286.90021489    0.29489696029000
111.25413232    0.41846149607000
43.864152636    0.21633763420000
0 0 4 2.0 1.0
279.32669173    -0.02345090811100
86.274732376   -0.11080370027000
13.555756113    0.53028965842000
5.6978112751    0.51603516947000
0 0 2 2.0 1.0
8.5636582615   -0.38109545675000
1.3988296768    1.19915914360000
0 0 1 2.0 1.0
1.5142137900    1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.5047379300    1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.1305787700    1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0
1306.4398864    0.00242773261850
309.25311441    0.01954404101700
98.996273963    0.09065179455300
36.756916451    0.25699279154000
14.566657077    0.40935504891000
5.8739937432    0.23729388849000
0 2 3 6.0 1.0
22.890999695   -0.02816602661300
3.0855001822    0.56034120148000
1.2132329118    0.98119019650000
0 2 1 0.0 1.0
0.4593168100    1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.2296584050    1.00000000000000
0 3 4 4.0 1.0
43.720074476    0.01362296402600
12.391242652    0.07893518013300
4.2639442006    0.23833840000000
1.5525221790    0.39526851122000
0 3 1 0.0 1.0
0.8288617700    1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.3172623600    1.00000000000000
0 4 1 0.0 1.0
1.1470000000    1.00000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

24 11
0 0 6 2 1
51528.0863490   0.0014405823106
7737.21034870   0.0110362022870
1760.37484700   0.0546766518060
496.877065440   0.1896503810300
161.465205980   0.3829541285000
55.4663522680   0.2909005066800
0 0 3 2 1
107.547329990   -0.1093228110000
12.4086718970   0.6447259947100
5.04236288260   0.4626271256000
0 0 3 2 1
8.54616401650   -0.2271101328600
1.39004412210   0.7330152759100
0.56066602876   0.4422556543300
0 0 1 2 1
0.48497949000   1.0000000000000
0 0 1 0 1
0.14539019000   1.0000000000000
0 2 5 6 1
640.485360960   0.0096126715203
150.697111940   0.0708898346550
47.5037552960   0.2706525899000
16.9341201650   0.5243734341400
6.24096805900   0.3410799471400
0 2 3 6 1
3.08854632060   0.3397398690300
1.17910477690   0.5727206292700
0.43369774432   0.2458272820600
0 2 1 0 1
0.33254991000   1.0000000000000
0 3 4 4 1
27.5594794260   0.0306124880440
7.46870203270   0.1559327094400
2.43459035740   0.3698442127600
0.78244754808   0.4707111807700
0 3 1 0 1
0.21679761000   1.0000000000000
0 4 1 0 1
1.14700000000   1.0000000000000

```

A.1.25 MANGAN

pob-TZVP-rev2

25 14	
0 0 8 2.0 1.0	
277185.00153	0.00022838385133
41550.769890	0.00177076503750
9455.9700152	0.00920772099940
2676.5206482	0.03741597182500
871.46687530	0.12164861426000
312.98306420	0.28824392499000
121.44454051	0.41041600847000
47.922598829	0.21372375145000
0 0 4 2.0 1.0	
303.66723163	-0.02458992614000
93.881403187	-0.11602608038000
14.879421214	0.55112059677000
6.2865200745	0.53707560756000
0 0 2 2.0 1.0	
9.4858591337	-0.22889262695000
1.5698706158	0.71196169587000
0 0 1 2.0 1.0	
1.3881832800	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.6599294200	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.1211885900	1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0	
1444.7978182	0.0023994136455
342.06551197	0.0193692868640
109.58400891	0.0902361089880
40.747988173	0.2574546785100
16.188626566	0.4127235195800
6.5484505964	0.2408770000700
0 2 3 6.0 1.0	
25.357086437	-0.0287071740580
3.4830168782	0.5520810071200
1.3858800906	0.9722690137900
0 2 1 0.0 1.0	
1.1854291400	1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.5353715500	1.00000000000000
0 3 4 5.0 1.0	
56.563189119	0.0115432452950
16.278734711	0.0702998459870
5.6964273914	0.2245077082100
2.1411147942	0.3970306543400
0 3 1 0.0 1.0	
0.7529196500	1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0	
0.2283584800	1.00000000000000
0 4 1 0.0 1.0	
1.3260000000	1.00000000000000

pob-DZVP-rev2

25 11	
0 0 6 2 1	
56137.0090370	0.0014321304702
8429.20639430	0.0109725091620
1917.82772330	0.0543824687120
541.362301980	0.1888433512900
176.000691420	0.3819802505400
60.5004770100	0.2915677259600
0 0 3 2 1	
117.172828820	-0.1093366132800
13.5969733680	0.6430503943100
5.54839963410	0.4584897058400
0 0 3 2 1	
9.46628535300	-0.2253897725900
1.55950060700	0.7230775865700
0.65230205868	0.4530072153600
0 0 1 2 1	
0.32978445000	1.00000000000000
0 0 1 0 1	
0.14042718000	1.00000000000000
0 2 5 6 1	
706.004975350	0.0095055518167
166.197288200	0.0703562711420
52.4520619060	0.2700555698200
18.7469328620	0.5257434460200
6.92829916220	0.3425403322300
0 2 3 6 1	
3.47722049380	0.3399407373600
1.34069064490	0.5720383625400
0.50498803038	0.2384760583100
0 2 1 0 1	
0.21289599000	1.00000000000000
0 3 4 5 1	
35.4232649350	0.0269853041110
9.78142214510	0.1438345864800
3.26734887670	0.3641895837700
1.10264721890	0.4815267066100
0 3 1 0 1	
0.32317618000	1.00000000000000
0 4 1 0 1	
1.12600000000	1.00000000000000

A.1.26 EISEN

pob-TZVP-rev2

```

26 14
0 0 8 2.0 1.0
300784.84637      0.00022806273096
45088.970557     0.00176817887610
10262.516317     0.00919270834900
2905.2897293    0.03735549580700
946.11487137    0.12151108426000
339.87832894    0.28818881468000
131.94425588    0.41126612677000
52.111494077    0.21518583573000
0 0 4 2.0 1.0
329.48839267    -0.02474521647700
101.92332739    -0.11683089050000
16.240462745    0.55293621136000
6.8840675801    0.53601640182000
0 0 2 2.0 1.0
10.470693782    -0.22912708577000
1.7360039648    0.71159319984000
0 0 1 2.0 1.0
1.2565166800    1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.57548354      1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.1558918100    1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0
1585.3959970    0.00237939601790
375.38006499    0.01925315475500
120.31816501    0.09002183653600
44.788749031    0.25798172356000
17.829278584    0.41492649744000
7.2247153786    0.24207474784000
0 2 3 6.0 1.0
28.143219756    -0.02904175515200
3.8743241412    0.55312260343000
1.5410752281    0.96771136842000
0 2 1 0.0 1.0
0.6336590800    1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.1999999900    1.00000000000000
0 3 4 6.0 1.0
61.996675034    0.01197197225500
17.873732552    0.07321013541000
6.2744782934    0.23103094314000
2.3552337175    0.39910706494000
0 3 1 0.0 1.0
0.8417158200    1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.2611100300    1.00000000000000
0 4 1 0.0 1.0
1.1980000000    1.00000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

26 11
0 0 6 2 1
60923.640643    0.0014302254466
9147.8893982    0.0109587900380
2081.3505927    0.0543325542480
587.55977067    0.1888499500900
191.09043990    0.3825306994600
65.732730112    0.2930833598400
0 0 3 2 1
127.25891928    -0.1096456492500
14.830913010    0.6438763133200
6.0653307408    0.4547234732300
0 0 3 2 1
10.449943710    -0.2253963995200
1.7245228003    0.7216439815600
0.7177217733    0.4498549292200
0 0 1 2 1
0.5185142600    1.00000000000000
0 0 1 0 1
0.1411818500    1.00000000000000
0 2 5 6 1
773.43750995    0.0094325735144
182.15149714    0.0700296205750
57.547272758    0.2699365199600
20.614988935    0.5270001104700
7.6348557890    0.3428414802800
0 2 3 6 1
3.8719327990    0.3397440298800
1.4924724132    0.5684259400500
0.5606128496    0.2364936583900
0 2 1 0 1
0.4057599100    1.00000000000000
0 3 4 6 1
38.968133419    0.0278796643820
10.800067078    0.1485831998200
3.6136457999    0.3690547949600
1.2129967888    0.4774510088300
0 3 1 0 1
0.3292804600    1.00000000000000
0 4 1 0 1
1.5980000000    1.00000000000000

```

A.1.27 COBALT

pob-TZVP-rev2

27 14
 0 0 8 2.0 1.0
 325817.01553 0.00022568462484
 48839.636453 0.00174993975330
 11114.937307 0.00910031340970
 3146.1603642 0.03699625683700
 1024.4378465 0.12044269621000
 368.02508816 0.28598731649000
 142.91229205 0.40908312004000
 56.482649209 0.21500145739000
 0 0 4 2.0 1.0
 356.40298318 -0.02476705967800
 110.31165215 -0.11702139134000
 17.659634834 0.55215522200000
 7.5059030479 0.53246877060000
 0 0 2 2.0 1.0
 11.501807176 -0.22942470077000
 1.9081994606 0.71180933514000
 0 0 1 2.0 1.0
 1.6083233500 1.00000000000000
 0 0 1 0.0 1.0
 0.7955677300 1.00000000000000
 0 0 1 0.0 1.0
 0.1556673700 1.00000000000000
 0 2 6 6.0 1.0
 1731.1369144 0.00239057676850
 409.91750438 0.01938299996700
 131.45648578 0.09090544850900
 48.987439714 0.26146681577000
 19.537078992 0.42157264570000
 7.9287281634 0.24571813557000
 0 2 3 6.0 1.0
 31.076017584 -0.02943806997300
 4.2835180697 0.55615568168000
 1.7022921563 0.96772195064000
 0 2 1 0.0 1.0
 1.1628100700 1.00000000000000
 0 2 1 0.0 1.0
 0.5018644100 1.00000000000000
 0 3 4 7.0 1.0
 68.140745239 0.01198384536000
 19.685241019 0.07368854047500
 6.9322128825 0.23085496779000
 2.6025125694 0.39281059225000
 0 3 1 0.0 1.0
 0.9207081800 1.00000000000000
 0 3 1 0.0 1.0
 0.2922317400 1.00000000000000
 0 4 1 0.0 1.0
 1.9030000000 1.00000000000000

pob-DZVP-rev2

27 11
 0 0 6 2 1
 65902.208257 0.0014284614936
 9895.3896027 0.0109460727830
 2251.4305789 0.0542859538900
 635.61097084 0.1888517907900
 206.78820681 0.3830163499400
 71.179242971 0.2944355126600
 0 0 3 2 1
 137.77268040 -0.1099022173600
 16.118079243 0.6445553739500
 6.6030327710 0.4511678792400
 0 0 3 2 1
 11.479915788 -0.2259384691000
 1.8956426324 0.7223140900800
 0.7846623207 0.4490381229600
 0 0 1 2 1
 0.4348075800 1.0000000000000
 0 0 1 0 1
 0.2101019300 1.0000000000000
 0 2 5 6 1
 843.64358575 0.0093866097254
 198.76386994 0.0698802087160
 62.854963098 0.2703707034500
 22.562842280 0.5290478688000
 8.3713209127 0.3435702957900
 0 2 3 6 1
 4.2858719800 0.3402799903600
 1.6508041817 0.5669339238400
 0.6183423110 0.2361797978300
 0 2 1 0 1
 0.1630982500 1.0000000000000
 0 3 4 7 1
 42.927867612 0.0284877883650
 11.942533053 0.1520695128300
 4.0046495664 0.3731091399900
 1.3413193804 0.4754983767600
 0 3 1 0 1
 0.2886814600 1.0000000000000
 0 4 1 0 1
 1.9030000000 1.0000000000000

A.1.28 NICKEL

pob-TZVP-rev2

```

28 14
0 0 8 2.0 1.0
351535.72935      0.00022529386884
52695.809283     0.00174686162230
11992.468293     0.00908499921360
3394.5776689     0.03694074844700
1105.3594585     0.12032819950000
397.14677769     0.28596715057000
154.27542974     0.40983020196000
61.018723780     0.21620642851000
0 0 4 2.0 1.0
384.45559739     -0.02465127926800
119.04879199     -0.11658505277000
19.137012223     0.54864126676000
8.1526718562     0.52640051122000
0 0 2 2.0 1.0
12.579408642     -0.22797884293000
2.0870866081     0.70703738215000
0 0 1 2.0 1.0
1.8480296700     1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.8773089010     1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.1678735400     1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0
1883.0907486     0.00237482584430
445.95155320     0.01928945717200
143.08430815     0.09071821150700
53.372920722     0.26181414117000
21.321919357     0.42309149832000
8.6643561994     0.24641686015000
0 2 3 6.0 1.0
34.144255211     -0.02967712916300
4.7122455921     0.55616824096000
1.8709231845     0.96357766460000
0 2 1 0.0 1
1.0453650800     1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.4276468400     1.00000000000000
0 3 4 8.0 1
74.591603465     0.01207745467200
21.590632752     0.07463726215400
7.6246142580     0.23236775502000
2.8632206762     0.39042651680000
0 3 1 0.0 1
1.0075942000     1.00000000000000
0 3 1 0.0 1
0.3167209900     1.00000000000000
0 4 1 0.0 1.0
2.1740000000     1.00000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

28 11
0 0 6 2 1
71074.803211     0.001426038673
10672.020941     0.010928236994
2428.1389007     0.054212626938
685.53595148     0.188747689020
223.10072863     0.383246169850
76.842014042     0.295506371440
0 0 3 2 1
148.71122016     -0.110144430590
17.459154987     0.645214269880
7.1625280665     0.447978381030
0 0 3 2 1
12.556137125     -0.226454032240
2.0735740488     0.723209592860
0.8538264060     0.448680264760
0 0 1 2 1
0.4174245700     1.000000000000
0 0 1 0 1
0.1404726200     1.000000000000
0 2 5 6 1
916.73608662     0.009343963561
216.06139913     0.069737374902
68.383914817     0.270734950120
24.593843952     0.530783015490
9.1392960204     0.344102294380
0 2 3 6 1
4.7193371746     0.340760820160
1.8161849234     0.565801696110
0.6784075072     0.236167173610
0 2 1 0 1
0.4119464100     1.000000000000
0 3 4 8 1
47.093832108     0.028982316948
13.146463975     0.154949959500
4.4170548925     0.376331151110
1.4771565078     0.473650960140
0 3 1 0 1
0.4238000700     1.000000000000
0 4 1 0 1
2.1740000000     1.000000000000

```

A.1.29 KUPFER

pob-TZVP-rev2

29 14
 0 0 8 2.0 1.0
 377518.79923 0.00022811766128
 56589.984311 0.00176880359310
 12878.711706 0.00919934602270
 3645.3752143 0.03741101643400
 1187.0072945 0.12189873737000
 426.46421902 0.28983900714000
 165.70660164 0.41531872174000
 65.598942707 0.21905799287000
 0 0 4 2.0 1.0
 414.41265811 -0.02468252505300
 128.32056039 -0.11716827406000
 20.622089750 0.55301315941000
 8.7821226045 0.52242718609000
 0 0 2 2.0 1.0
 13.741372006 -0.22736061821000
 2.2431246833 0.71761210873000
 0 0 1 1.0 1.0
 1.1152953200 1.00000000000000
 0 0 1 0.0 1.0
 0.4076476600 1.00000000000000
 0 0 1 0.0 1.0
 0.1768011100 1.00000000000000
 0 2 6 6.0 1.0
 2034.7596692 0.00235248222980
 481.90468106 0.01913407075100
 154.67482963 0.09017110527800
 57.740576969 0.26063284735000
 23.099052811 0.42093485770000
 9.3882478591 0.24344615121000
 0 2 3 6.0 1.0
 37.596171210 -0.02899109453000
 5.1240690810 0.54919083831000
 2.0119996085 0.93793330488000
 0 2 1 0.0 1.0
 1.4641814000 1.00000000000000
 0 2 1 0.0 1.0
 0.7320907000 1.00000000000000
 0 3 4 10.0 1.0
 74.129460637 0.01436321667600
 21.359842587 0.08662817709600
 7.4995240537 0.25631430541000
 2.7601394169 0.40374062368000
 0 3 1 0.0 1.0
 1.1592938300 1.00000000000000
 0 3 1 0.0 1.0
 0.4355722500 1.00000000000000
 0 4 1 0.0 1.0
 2.2330000000 1.00000000000000

pob-DZVP-rev2

29 11
 0 0 6 2 1
 76381.348056 0.0014336079896
 11468.777499 0.0109867498650
 2609.4246495 0.0545136524650
 736.75033098 0.1899012825800
 239.82419958 0.3858195921100
 82.656829252 0.2979060749800
 0 0 3 2 1
 160.13544196 -0.1114677856700
 18.834177695 0.6534930103100
 7.7176595741 0.4477053442100
 0 0 3 2 1
 13.710846717 -0.2287091112200
 2.2349895670 0.7346442303100
 0.8781836006 0.4327307087400
 0 0 1 1 1
 0.7389003700 1.0000000000000
 0 0 1 0 1
 0.1720064700 1.0000000000000
 0 2 5 6 1
 991.24075782 0.0093878498798
 233.69376116 0.0702082824580
 74.020930927 0.2732352222000
 26.664967447 0.5358079272800
 9.9192087478 0.3457579490600
 0 2 3 6 1
 5.1519553926 0.3422910808300
 1.9638205828 0.5645659248400
 0.7156009704 0.2407858431800
 0 2 1 0 1
 0.3579068100 1.0000000000000
 0 3 4 10 1
 47.335049590 0.0323755477580
 13.161666077 0.1681021868400
 4.3693777244 0.3847770798200
 1.4132925109 0.4614788017800
 0 3 1 0 1
 0.3231420000 1.0000000000000
 0 4 1 0 1
 2.2330000000 1.0000000000000

A.1.30 ZINK

pob-TZVP-rev2

```

30 14
0 0 8 2.0 1.0
405924.31028      0.00022442017483
60846.955735     0.00174020866260
13847.343092     0.00905133395650
3919.6158551     0.03681734144500
1276.3594167     0.12004850256000
458.67254435     0.28576057621000
178.28725246     0.41087462062000
70.612192837     0.21816962456000
0 0 4 2.0 1.0
443.88077950     -0.02493427498400
137.55875267     -0.11817955766000
22.268083479     0.55367318468000
9.5217310606     0.52628934936000
0 0 2 2.0 1.0
14.874114065     -0.22929955254000
2.4647517612     0.71135484742000
0 0 1 2.0 1.0
1.0113272200     1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.322980200      1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.1516731100     1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0
2205.3508534     0.00233562404480
522.35300699     0.01903102263400
167.73055542     0.08995575867500
62.670045373     0.26113248631000
25.109749456     0.42348448173000
10.225142681     0.24618926885000
0 2 3 6.0 1.0
40.713442521     -0.03002966759200
5.6247090696     0.55575254864000
2.2279949116     0.95581013442000
0 2 1 0.0 1.0
1.1601141800     1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.2624550000     1.00000000000000
0 3 4 10.0 1.0
88.554315311     0.01272817001500
25.721525557     0.07939449984300
9.1278367624     0.24491506805000
3.4312364064     0.40390526479000
0 3 1 0.0 1.0
1.1861283200     1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.3308920600     1.00000000000000
0 4 1 0.0 1.0
2.6140000000     1.00000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

30 11
0 0 6 2 1
82000.711629     0.001421076400
12312.471777     0.010891499487
2801.3944193     0.054057188059
790.99424302     0.188474639040
257.56551079     0.383465493460
88.814933400     0.297237941970
0 0 3 2 1
171.86353716     -0.110518495230
20.302534785     0.646077169840
8.3464123068     0.442201173220
0 0 3 2 1
14.847536940     -0.227053092780
2.4495029507     0.724332179350
0.9984582182     0.448364955920
0 0 1 2 1
0.4816363300     1.000000000000
0 0 1 0 1
0.1957354600     1.000000000000
0 2 5 6 1
1071.5185372     0.009276779724
252.69712152     0.069541149430
80.100829126     0.271567725640
28.903393172     0.534013555730
10.768899879     0.345013234460
0 2 3 6 1
5.6446212530     0.341296001640
2.1678291347     0.563905219730
0.8054089834     0.236761097350
0 2 1 0 1
0.2717229500     1.000000000000
0 3 4 10 1
56.088939191     0.029588869140
15.751908917     0.158725714040
5.3115812367     0.379762291590
1.7737904917     0.468989591720
0 3 1 0 1
0.5008942200     1.000000000000
0 4 1 0 1
2.6140000000     1.000000000000

```

A.1.31 GALLIUM

pob-TZVP-rev2

```

31 15
0 0 8 2.0 1.0
435548.66254      0.00023646329650
65289.589031     0.00183352717760
14858.784256     0.00953718630810
4205.9734729     0.03880341246800
1369.6416431     0.12661604848000
492.30348905     0.30175310292000
191.41923233     0.43543934218000
75.840558665     0.23282363780000
0 0 4 2.0 1.0
474.30810613     -0.02674370795800
147.10297560     -0.12654657542000
23.982599435     0.58840346839000
10.298230094     0.56324271589000
0 0 2 2.0 1.0
16.050381430     -0.24516439508000
2.6988468784     0.74578049593000
0 0 1 0.0 1.0
1.1590064400     1.00000000000000
0 0 1 2.0 1.0
0.5763081300     1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.1933825700     1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0
2432.0171070     0.00224340659280
576.12049582     0.01834226533600
185.11584354     0.08727969716700
69.246572556     0.25684868351000
27.818107777     0.42398378107000
11.420229938     0.25701340043000
0 2 3 6.0 1.0
42.819661530     -0.01932651911900
6.3885901000     0.31571386917000
2.6698993326     0.57617792822000
0 2 1 1.0 1.0
1.0663932200     1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.3641398200     1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.1448217200     1.00000000000000
0 3 5 10 1.0
103.92331829     0.01146461365200
30.371094389     0.07362574738300
10.872078097     0.23505107382000
4.1549137954     0.40318563513000
1.5345659145     0.40824748152000
0 3 1 0.0 1.0
1.3915711500     1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.6852028800     1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.2830723400     1.00000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

31 12
0 0 6 2 1
87842.126296     0.0014271588798
13189.496402     0.0109388940970
3000.9482141     0.0543082001270
847.38425966     0.1895105598300
276.00980642     0.3861518591800
95.216672071     0.3005108271900
0 0 3 2 1
184.00703968     -0.1112446196300
21.827051433     0.6483132291800
9.0026963761     0.4435838359400
0 0 3 2 1
16.033176938     -0.2301429955500
2.6707724878     0.7294686151600
1.1252834170     0.4621497695100
0 0 1 2 1
0.9338577400     1.00000000000000
0 0 1 0 1
0.1574498300     1.00000000000000
0 2 5 6 1
1167.2665844     0.0090974021307
275.38062789     0.0684562733430
87.375073070     0.2692229388800
31.597254670     0.5350789788200
11.824122798     0.3527906276000
0 2 3 6 1
6.2881845133     0.3393824453000
2.5199853240     0.5687194760800
1.0169726306     0.2771769493900
0 2 1 1 1
0.3650037800     1.00000000000000
0 2 1 0 1
0.1507841800     1.00000000000000
0 3 4 10 1
65.354237674     0.0273701463820
18.504656747     0.1509946397600
6.3179620632     0.3748532854500
2.1641389426     0.4751060685100
0 3 1 0 1
0.6662863400     1.00000000000000
0 3 1 0 1
0.1526260800     1.00000000000000

```

A.1.32 GERMANIUM

pob-TZVP-rev2

```

32 15
0 0 8 2.0 1.0
466115.00592      0.0002248726466
69875.420762      0.0017435426729
15903.276716      0.0090691482206
4501.8233453      0.0369061746850
1466.0570924      0.1205016790700
527.07841728      0.2874864170300
205.00395074      0.4162232188500
81.251596065      0.2239784569500
0 0 4 2.0 1.0
505.74661282      -0.0251846092910
156.96593744      -0.1189892972100
25.761448176      0.5493013587000
11.106654687      0.5293930912900
0 0 2 2.0 1.0
17.272059104      -0.2285459572800
2.9438289048      0.6837793031700
0 0 1 2.0 1.0
1.4786569600      1.0000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.4368300500      1.0000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.1684150250      1.0000000000000
0 2 6 6.0 1.0
2633.9346241      0.0022143925310
624.00161628      0.0181408991410
200.58528404      0.0866321849220
75.097081525      0.2564902059200
30.214388474      0.4265861126200
12.440087567      0.2620052731300
0 2 3 6.0 1.0
45.981316002      -0.0203217676780
6.9945654416      0.3201374452700
2.9686001327      0.5905101455500
0 2 1 2.0 1.0
1.2044364000      1.0000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.4237841000      1.0000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.1518920500      1.0000000000000
0 3 5 10.0 1.0
119.44887581      0.0105865445210
35.062915293      0.0696012809450
12.636924529      0.2280703528700
4.8888672922      0.4030106722000
1.8453195392      0.4130484701500
0 3 1 0.0 1.0
1.5531065900      1.0000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.6401807200      1.0000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.2805796200      1.0000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

32 12
0 0 6 2 1
93889.836642      0.0014233976060
14097.497528      0.0109107956540
3207.5477309      0.0541837059430
905.76727269      0.1892282034900
295.11014693      0.3861284700100
101.84713141      0.3016405073600
0 0 3 2 1
196.56719662      -0.1111877094000
23.405292522      0.6461600736900
9.6839116702      0.4418890456800
0 0 3 2 1
17.269736544      -0.2302742137500
2.8964622160      0.7301716939800
1.2553621412      0.4619722225500
0 0 1 2 1
1.1396354400      1.0000000000000
0 0 1 0 1
0.2182833100      1.0000000000000
0 2 5 6 1
1259.2085995      0.0090115464252
297.15626382      0.0679868416890
94.353387522      0.2685385648800
34.176329677      0.5365964921900
12.816139615      0.3563351496100
0 2 3 6 1
6.8471029784      0.3390069311900
2.7717363939      0.5680936526400
1.1458418175      0.2724653988400
0 2 1 0 1
0.3917114300      1.0000000000000
0 2 1 2 1
0.1400040000      1.0000000000000
0 3 4 10 1
74.782168177      0.0257558602050
21.310849759      0.1453681613200
7.3464792363      0.3713420985900
2.5656271395      0.4800299843600
0 3 1 0 1
0.9421431900      1.0000000000000
0 3 1 0 1
0.2637066200      1.0000000000000

```

A.1.33 ARSEN

pob-TZVP-rev2

```

33 15
0 0 8 2.0 1.0
498032.42158      0.00022740196900
74656.868743     0.00176328164130
16990.960004     0.00917280403810
4809.6200321    0.03733782934400
1566.2887055    0.12199536117000
563.21360499    0.29137475324000
219.11179978    0.42326351479000
86.866061030    0.22921464278000
0 0 4 2.0 1.0
538.19512479    -0.02525419729700
167.14850224    -0.11915461115000
27.605517159    0.54628495980000
11.947858521    0.53001520976000
0 0 2 2.0 1.0
18.538023133    -0.23479188136000
3.2018985739    0.69167053428000
0 0 1 2.0 1.0
1.7882833500    1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.5960944500    1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.2162856800    1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0
2678.9421546    0.00233189552870
634.61765840    0.01904214997700
203.93967606    0.09022974491300
76.323890369    0.26169037693000
30.664124943    0.41857168155000
12.505056732    0.23447830190000
0 2 4 6.0 1.0
49.256229549    -0.02123553987000
7.7274891466    0.30470206668000
3.5410493476    0.52888373107000
1.6985585501    0.37272250955000
0 2 1 3.0 1.0
0.8684807100    1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.4172966600    1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.1470219000    1.00000000000000
0 3 5 10.0 1.0
135.33289305    0.00992911441060
39.860212744    0.06656884349600
14.446428359    0.22275768307000
5.6432900356    0.40309224382000
2.1668188623    0.41671667946000
0 3 1 0.0 1.0
1.8975050400    1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.9487525200    1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.4743762600    1.00000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

33 12
0 0 6 2 1
100146.52554     0.0014258349617
15036.861711    0.0109301769630
3421.2902833    0.0542941746100
966.16965717    0.1897607815300
314.87394026    0.3877519545300
108.70823790    0.3040281204000
0 0 3 2 1
209.54238950    -0.1116209420400
25.038221139    0.6469760776200
10.390964343    0.4422360867300
0 0 3 2 1
18.555090093    -0.2299419056900
3.1281217449    0.7331910761300
1.3884885073    0.4553365394300
0 0 1 2 1
0.4181824500    1.00000000000000
0 0 1 0 1
0.1550131000    1.00000000000000
0 2 5 6 1
1355.6443507    0.0089182507898
319.99929270    0.0674547507170
101.67734092    0.2675977211000
36.886323845    0.5377684452000
13.861115909    0.3599257024400
0 2 3 6 1
7.4260666912    0.3403684963700
3.0316247187    0.5703014933400
1.2783078340    0.2660617023800
0 2 1 3 1
0.5541281300    1.00000000000000
0 2 1 0 1
0.1782049800    1.00000000000000
0 3 4 10 1
84.445514539    0.0245184027240
24.190416102    0.1410745467700
8.4045015119    0.3687522891500
2.9808970748    0.4840956136200
0 3 1 0 1
0.9609040000    1.00000000000000
0 3 1 0 1
0.1643010400    1.00000000000000

```


A.1.34 SELEN

pob-TZVP-rev2

34 15	
0 0 8 2.0 1.0	
531071.66696	0.00024108973168
79603.044117	0.00186964314410
18115.844240	0.00972716165360
5127.8923194	0.03960479303100
1669.9130839	0.12948855136000
600.57534527	0.30959437289000
233.70021247	0.45115769216000
92.672443932	0.24579189033000
0 0 4 2.0 1.0	
571.57513675	-0.02689570788100
177.63686375	-0.12670989353000
29.517767052	0.57699001719000
12.824399795	0.56369075408000
0 0 2 2.0 1.0	
19.848235841	-0.25132415534000
3.4744018486	0.72905416980000
0 0 1 2.0 1.0	
1.1988909800	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.5102537200	1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	
0.1500000000	1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0	
2815.3500566	0.00255690268540
666.92558298	0.02087402690100
214.34213188	0.09877209625000
80.246687942	0.28471821221000
32.251081288	0.45003584934000
13.106432562	0.24416091055000
0 2 4 6.0 1.0	
53.366108516	-0.02155845627300
8.1827777195	0.32662310638000
3.6239945672	0.57740499319000
1.6341591401	0.34301320826000
0 2 1 4.0 1.0	
1.0841832000	1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.4996626900	1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0	
0.1500000000	1.00000000000000
0 3 5 10.0 1.0	
151.82910279	0.00939702769880
44.839992523	0.06408650399100
16.328999510	0.21834238004000
6.4305057612	0.40314789649000
2.5048025169	0.41966491490000
0 3 1 0.0 1.0	
1.1031689800	1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0	
0.4307032000	1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0	
0.21535160000	1.00000000000000

pob-DZVP-rev2

34 12	
0 0 6 2 1	
106612.20027	0.0014274889113
16007.604701	0.0109435251140
3642.1699707	0.0543741715960
1028.5912993	0.1901809294700
335.30298888	0.3891302169600
115.80129154	0.3062020708800
0 0 3 2 1	
222.93325020	-0.1119880800900
26.726257934	0.6475212420700
11.124501923	0.4424197665100
0 0 3 2 1	
19.888520061	-0.2285722776200
3.3668473803	0.7359135995100
1.5249277839	0.4433019957700
0 0 1 2 1	
0.5304965700	1.00000000000000
0 0 1 0 1	
0.2012996100	1.00000000000000
0 2 5 6 1	
1455.9068120	0.0088203597043
343.75101831	0.0668758519670
109.29554964	0.2664057808000
39.707711022	0.5383492842200
14.950185232	0.3630328199300
0 2 3 6 1	
8.0208962094	0.3415380702500
3.2934649756	0.5725790658300
1.4058602438	0.2554981322200
0 2 1 4 1	
0.5015097700	1.00000000000000
0 2 1 0 1	
0.1509689200	1.00000000000000
0 3 4 10 1	
94.494024044	0.0234901010980
27.188185260	0.1374773576700
9.5091567352	0.3664992912400
3.4170516853	0.4875098988400
0 3 1 0 1	
1.0106184400	1.00000000000000
0 3 1 0 1	
0.1503429700	1.00000000000000

A.1.35 BROM

pob-TZVP-rev2

```

35 15
0 0 8 2.0 1.0
565073.25256 0.0002366031469
84701.723179 0.0018348332508
19276.271900 0.0095465849860
5456.4284576 0.0388771421530
1776.9503500 0.1271831423100
639.19398276 0.3043766219100
248.78823961 0.4449094049700
98.678305494 0.2438164305800
0 0 4 2.0 1.0
606.07824568 -0.0265271587090
188.45598484 -0.1248458480900
31.497144506 0.5646868355900
13.736008320 0.5555526856400
0 0 2 2.0 1.0
21.203212766 -0.2494092049300
3.7616420178 0.7121311974300
0 0 1 2.0 1.0
1.4940008700 1.0000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.5908622600 1.0000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.2454311300 1.0000000000000
0 2 6 6.0 1.0
3019.6955723 0.0024971049798
715.35481126 0.0204192675960
229.98328751 0.0968971483090
86.167844615 0.2805390125200
34.667870802 0.4460639047300
14.113870307 0.2441007392300
0 2 4 6.0 1.0
57.085653082 -0.0218559507100
8.8193845840 0.3270707532000
3.9340302872 0.5785522952000
1.7998830384 0.3357098769800
0 2 1 5.0 1.0
1.5874541800 1.0000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.4896365520 1.0000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.150040570 1.0000000000000
0 3 5 10.0 1.0
168.85370257 0.0089663981988
49.977949919 0.0620620593160
18.274913338 0.2147473238400
7.2455694631 0.4033533674600
2.8562315025 0.4220881308000
0 3 1 0.0 1.0
1.3111406400 1.0000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.5296930700 1.0000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.2543006900 1.0000000000000

```

pob-DZVP-rev2

```

35 12
0 0 6 2 1
113286.38776 0.0014283037779
17009.626303 0.0109504174960
3870.1842567 0.0544210066040
1093.0357227 0.1904790769500
356.39721797 0.3902464273700
123.12539643 0.3081443251400
0 0 3 2 1
236.74084007 -0.1122806567100
28.468661070 0.6477596231200
11.883443722 0.4423557598600
0 0 3 2 1
21.269633312 -0.2264257632300
3.6129226841 0.7382371200800
1.6626648969 0.4268386869400
0 0 1 2 1
0.5091510600 1.0000000000000
0 0 1 0 1
0.2448482800 1.0000000000000
0 2 5 6 1
1560.2801881 0.0087166669072
368.47859205 0.0662436374200
117.22978849 0.2649561038500
42.648909248 0.5383916058700
16.087225096 0.3657938788800
0 2 3 6 1
8.6352810058 0.3424878736600
3.5613665502 0.5750067821300
1.5292626609 0.2433039417200
0 2 1 5 1
0.5560447400 1.0000000000000
0 2 1 0 1
0.1564046700 1.0000000000000
0 3 4 10 1
104.85518642 0.0226501475810
30.281143688 0.1345548323000
10.651394267 0.3647445453700
3.8699456233 0.4904458705600
0 3 1 0 1
1.2561204000 1.0000000000000
0 3 1 0 1
0.2125147300 1.0000000000000

```

A.1.37 RUBIDIUM

pob-TZVP-rev2

```

237 8
INPUT
9. 0 2 4 4 2 0
5.031683377 89.503949586 0
2.015185434 0.437903605 0
4.383544458 19.520470196 0
4.332659280 39.038955357 0
1.374288087 0.170609341 0
1.225772391 0.418499875 0
3.415601371 10.482661239 0
3.412863366 15.724060278 0
1.030504898 0.266082838 0
1.019872163 0.408802184 0
3.574403408 -4.478284427 0
3.565710590 -5.956907509 0
0 0 2 2 1 0
7.47446180400 0.269978663630
6.72961805940 -0.426292518140
0 0 1 1 1 0
1.91033355000 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
0.46047766000 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
0.12311440000 1.000000000000
0 2 4 6 1 0
5.67206431940 0.048114224135
3.33201839560 -0.184851314260
0.80150054910 0.328118649540
0.36302220227 0.486731654110
0 2 1 0 1 0
0.26042034000 1.000000000000
0 2 1 0 1 0
0.13898589000 1.000000000000
0 3 1 0 1 0
0.15913676000 1.000000000000

```

pob-TZVP

```

237 8
INPUT
9. 0 2 4 4 2 0
5.031683377 89.503949586 0
2.015185434 0.437903605 0
4.383544458 19.520470196 0
4.332659280 39.038955357 0
1.374288087 0.170609341 0
1.225772391 0.418499875 0
3.415601371 10.482661239 0
3.412863366 15.724060278 0
1.030504898 0.266082838 0
1.019872163 0.408802184 0
3.574403408 -4.478284427 0
3.565710590 -5.956907509 0
0 0 2 2 1 0
7.47446180400 0.269978663630
6.72961805940 -0.426292518140
0 0 1 1 1 0
1.55101289000 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
0.47103032000 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
0.15000086000 1.000000000000
0 2 4 6 1 0
5.67206431940 0.048114224135
3.33201839560 -0.184851314260
0.80150054910 0.328118649540
0.36302220227 0.486731654110
0 2 1 0 1 0
0.41612560000 1.000000000000
0 2 1 0 1 0
0.15403522000 1.000000000000
0 3 1 0 1 0
0.15016226000 1.000000000000

```

pob-DZVP

```

237 6
INPUT
9. 0 2 4 4 2 0
5.031683377 89.503949586 0
2.015185434 0.437903605 0
4.383544458 19.520470196 0
4.332659280 39.038955357 0
1.374288087 0.170609341 0
1.225772391 0.418499875 0
3.415601371 10.482661239 0
3.412863366 15.724060278 0
1.030504898 0.266082838 0
1.019872163 0.408802184 0
3.574403408 -4.478284427 0
3.565710590 -5.956907509 0
0 0 3 2 1 0
4.66878850710 0.290085267930
2.94424284200 -0.677400904280
0.58171262989 0.457123894870
0 0 1 1 1 0
0.38286556000 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
0.15003232000 1.000000000000
0 2 4 6 1 0
5.52341794800 0.051234729472
3.41201496460 -0.173370256460
0.76899021792 0.433396831880
0.33088071786 0.553543327210
0 2 1 0 1 0
0.15000738000 1.000000000000
0 3 1 0 1 0
1.22600000000 1.000000000000

```

A.1.38 STRONTIUM

pob-TZVP-rev2

```

238 8
INPUT
10. 0 2 4 4 2 0
6.933460990 135.271042909 0
4.114003832 17.944071402 0
7.216816623 29.438081345 0
7.173696172 58.880674863 0
3.022798817 4.936282692 0
2.865699030 9.723352071 0
6.321514600 11.907239187 0
6.391499495 17.859551440 0
1.769726597 2.199180226 0
1.636771665 2.893570866 0
4.244198396 -5.509333254 0
4.229164471 -7.304641693 0
0 0 2 2 1.0
10.0000000000 -0.185305502620
8.5000000000 0.339703553760
0 0 1 2 1.0
2.84443739000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.42600116000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.12156848000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
7.58830778690 0.033731690287
3.67313073920 -0.205231850050
0.90496618455 0.492099726650
0.43310256408 0.621052965120
0 2 1 0 1.0
0.30715943000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.16229703000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.37841885000 1.000000000000

```

pob-TZVP

```

238 8
INPUT
10. 0 2 4 4 2 0
6.933460990 135.271042909 0
4.114003832 17.944071402 0
7.216816623 29.438081345 0
7.173696172 58.880674863 0
3.022798817 4.936282692 0
2.865699030 9.723352071 0
6.321514600 11.907239187 0
6.391499495 17.859551440 0
1.769726597 2.199180226 0
1.636771665 2.893570866 0
4.244198396 -5.509333254 0
4.229164471 -7.304641693 0
0 0 2 2 1.0
10.0000000000 -0.185305502620
8.5000000000 0.339703553760
0 0 1 2 1.0
1.52131952000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.63584719000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.26638972000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
7.58830778690 0.033731690287
3.67313073920 -0.205231850050
0.90496618455 0.492099726650
0.43310256408 0.621052965120
0 2 1 0 1.0
0.39211100000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.18963189000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
1.78548223000 1.000000000000

```

pob-DZVP

```

238 6
INPUT
10. 0 2 4 4 2 0
6.933460990 135.271042909 0
4.114003832 17.944071402 0
7.216816623 29.438081345 0
7.173696172 58.880674863 0
3.022798817 4.936282692 0
2.865699030 9.723352071 0
6.321514600 11.907239187 0
6.391499495 17.859551440 0
1.769726597 2.199180226 0
1.636771665 2.893570866 0
4.244198396 -5.509333254 0
4.229164471 -7.304641693 0
0 0 3 2 1.0
5.92764287670 0.196987653640
3.06912748140 -0.648522059850
0.70675488028 0.620647290220
0 0 1 2 1.0
0.34491869000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.15001445000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
2.43247200000 -0.371450598480
1.66423400000 0.378568242340
0.59455471858 0.598744878030
0.26152621998 0.353140195120
0 2 1 0 1.0
0.15000001000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.25000000000 1.000000000000

```

A.1.39 YTTRIUM

pob-TZVP-rev2

```

239 11
INPUT
11. 0 2 4 4 2 0
 7.858275 135.134974 0
 3.382128 15.411632 0
 6.849791 29.251437 0
 6.710092 58.508363 0
 3.042159 3.780243 0
 2.937330 7.676547 0
 5.416315 11.849911 0
 5.333416 17.778103 0
 1.976212 2.062383 0
 1.961111 3.075654 0
 5.028590 -6.928078 0
 5.005582 -9.155099 0
0 0 2 2 1.0
10.0000000000 -0.174876867960
 8.5000000000 0.341523450840
0 0 1 0 1.0
3.3699664000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.6791826000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.3019178000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
 8.05540936160 0.036410978939
 4.01634587510 -0.208725725470
 1.02329154040 0.489569293350
 0.49843561636 0.606119438330
0 2 1 0 1.0
0.35648910000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.19193110000 1.000000000000
0 3 3 3 1.0
 3.90308330600 -0.009820979262
 1.13632343020 0.191836296640
 0.45617043877 0.405977885390
0 3 1 0 1.0
 0.32917530000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
 0.13006830000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
 0.65147450000 1.000000000000

```

pob-TZVP

```

239 11
INPUT
11. 0 2 4 4 2 0
 7.858275 135.134974 0
 3.382128 15.411632 0
 6.849791 29.251437 0
 6.710092 58.508363 0
 3.042159 3.780243 0
 2.937330 7.676547 0
 5.416315 11.849911 0
 5.333416 17.778103 0
 1.976212 2.062383 0
 1.961111 3.075654 0
 5.028590 -6.928078 0
 5.005582 -9.155099 0
0 0 2 2 1.0
10.0000000000 -0.174876867960
 8.5000000000 0.341523450840
0 0 1 0 1.0
3.36539055000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.68860679000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.31191503000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
 8.05540936160 0.036410978939
 4.01634587510 -0.208725725470
 1.02329154040 0.489569293350
 0.49843561636 0.606119438330
0 2 1 0 1.0
0.53307662000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.18700948000 1.000000000000
0 3 3 3 1.0
 3.90308330600 -0.009820979262
 1.13632343020 0.191836296640
 0.45617043877 0.405977885390
0 3 1 0 1.0
 0.33346286000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
 0.18197880000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
 0.26515000000 1.000000000000

```

pob-DZVP

```

239 8
INPUT
11. 0 2 4 4 2 0
 7.858275 135.134974 0
 3.382128 15.411632 0
 6.849791 29.251437 0
 6.710092 58.508363 0
 3.042159 3.780243 0
 2.937330 7.676547 0
 5.416315 11.849911 0
 5.333416 17.778103 0
 1.976212 2.062383 0
 1.961111 3.075654 0
 5.028590 -6.928078 0
 5.005582 -9.155099 0
0 0 3 2 1.0
 5.13295800000 -1.386484545700
 4.24019200000 1.945958116600
 1.29828000000 0.441826031540
0 0 1 2 1.0
0.68926375000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.16497082000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
 2.72792000000 -0.372498849120
 1.97905000000 0.325720659960
 0.79980886805 0.500946555020
 0.38409397354 0.443859294930
0 2 1 0 1.0
0.15022693000 1.000000000000
0 3 4 1 1.0
 3.90308330600 -0.009820979262
 1.13632343020 0.191836296640
 0.45617043877 0.405977885390
 0.17470950748 0.438614855180
0 3 1 0 1.0
 0.59408459000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
 0.26515000000 1.000000000000

```

A.1.40 ZIRKONIUM

pob-TZVP-rev2

```

240 11
INPUT
12. 0 2 4 4 2 0
 8.636528 150.242994 0
 3.717639 18.780036 0
 7.626728 33.192791 0
 7.453207 66.389039 0
 3.358389 4.620726 0
 3.229738 9.260270 0
 5.938086 13.993383 0
 5.825544 20.995882 0
 2.205019 2.285166 0
 2.206292 3.441260 0
 4.800215 -5.239320 0
 4.798992 -6.987424 0
0 0 2 2 1.0
11.0000000000 -0.190755952570
 9.5000000000 0.338955887540
0 0 1 2 1.0
 3.91891211000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
 1.48625300000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
 0.581428600000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
 8.60663055430 0.040404260236
 4.44009799580 -0.211877452010
 1.12810269460 0.491642668910
 0.54346076310 0.573033706580
0 2 1 0 1.0
 0.49792620000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
 0.16451000000 1.000000000000
0 3 3 2 1.0
 4.55679577950 -0.009619056902
 1.29049397970 0.205699901550
 0.51646987222 0.418313818510
0 3 1 0 1.0
 0.38034710000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
 0.16106300000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
 0.34548200000 1.000000000000
    
```

pob-TZVP

```

240 11
INPUT
12. 0 2 4 4 2 0
 8.636528 150.242994 0
 3.717639 18.780036 0
 7.626728 33.192791 0
 7.453207 66.389039 0
 3.358389 4.620726 0
 3.229738 9.260270 0
 5.938086 13.993383 0
 5.825544 20.995882 0
 2.205019 2.285166 0
 2.206292 3.441260 0
 4.800215 -5.239320 0
 4.798992 -6.987424 0
0 0 2 2 1.0
11.0000000000 -0.190755952570
 9.5000000000 0.338955887540
0 0 1 2 1.0
 5.15504020000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
 1.55493930000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
 0.62126150000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
 8.60663055430 0.040404260236
 4.44009799580 -0.211877452010
 1.12810269460 0.491642668910
 0.54346076310 0.573033706580
0 2 1 0 1.0
 0.49792620000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
 0.16451000000 1.000000000000
0 3 3 2 1.0
 4.55679577950 -0.009619056902
 1.29049397970 0.205699901550
 0.51646987222 0.418313818510
0 3 1 0 1.0
 0.32949280000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
 0.18034710000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
 0.39261000000 1.000000000000
    
```

pob-DZVP

```

240 8
INPUT
12. 0 2 4 4 2 0
 8.636528 150.242994 0
 3.717639 18.780036 0
 7.626728 33.192791 0
 7.453207 66.389039 0
 3.358389 4.620726 0
 3.229738 9.260270 0
 5.938086 13.993383 0
 5.825544 20.995882 0
 2.205019 2.285166 0
 2.206292 3.441260 0
 4.800215 -5.239320 0
 4.798992 -6.987424 0
0 0 3 2 1.0
 5.87378900000 0.542555587140
 4.28727000000 -0.952413332440
 1.46413700000 -0.137039264110
0 0 1 2 1.0
 0.80283721000 0.885215843900
0 0 1 0 1.0
 0.31797437000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
 2.87422400000 -0.466240869180
 2.11990100000 0.458831338910
 0.78845821105 0.588539124750
 0.36332579847 0.358222322440
0 2 1 0 1.0
 0.15000001000 1.000000000000
0 3 4 2 1.0
 4.28986238780 -0.012212868080
 1.36155574980 0.196924235200
 0.56937550689 0.420578316590
 0.22674948677 0.427570279990
0 3 1 0 1.0
 0.15000001000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
 0.39261000000 1.000000000000
    
```

A.1.41 Niob

pob-TZVP-rev2

```

241 11
INPUT
13. 0 2 4 4 2 0
 9.376578 165.156736 0
 4.043572 21.823951 0
 8.363609 37.249284 0
 8.166898 74.507389 0
 3.693075 5.439486 0
 3.551047 10.913252 0
 6.689108 15.214549 0
 6.537193 22.833508 0
 2.551118 3.000052 0
 2.567896 4.553734 0
 5.568285 -6.281354 0
 5.671372 -8.755644 0
0 0 2 2 1.0
12.0000000000 -0.202195075300
10.5000000000 0.336401059390
0 0 1 2 1.0
3.97281720000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.78973709000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.32754617000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
9.20562856460 0.043347689874
4.86796321250 -0.213024792330
1.24421557920 0.481021271360
0.60390590312 0.539178589600
0 2 1 0 1.0
1.05781677000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.27033618000 1.000000000000
0 3 3 3 1.0
4.61709758670 -0.013574476955
1.56634384800 0.203743104960
0.66952425826 0.429974531050
0 3 1 0 1.0
0.43085068000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.21829131000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
0.52270000000 1.000000000000

```

pob-TZVP

```

241 11
INPUT
13. 0 2 4 4 2 0
 9.376578 165.156736 0
 4.043572 21.823951 0
 8.363609 37.249284 0
 8.166898 74.507389 0
 3.693075 5.439486 0
 3.551047 10.913252 0
 6.689108 15.214549 0
 6.537193 22.833508 0
 2.551118 3.000052 0
 2.567896 4.553734 0
 5.568285 -6.281354 0
 5.671372 -8.755644 0
0 0 2 2 1.0
12.0000000000 -0.202195075300
10.5000000000 0.336401059390
0 0 1 2 1.0
3.96045430000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.80052260000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.40265875000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
9.20562856460 0.043347689874
4.86796321250 -0.213024792330
1.24421557920 0.481021271360
0.60390590312 0.539178589600
0 2 1 0 1.0
0.67967676000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.28628779000 1.000000000000
0 3 3 3 1.0
4.61709758670 -0.013574476955
1.56634384800 0.203743104960
0.66952425826 0.429974531050
0 3 1 0 1.0
0.67140946867 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.35054426592 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
0.52270000000 1.000000000000

```

pob-DZVP

```

241 8
INPUT
13. 0 2 4 4 2 0
 9.376578 165.156736 0
 4.043572 21.823951 0
 8.363609 37.249284 0
 8.166898 74.507389 0
 3.693075 5.439486 0
 3.551047 10.913252 0
 6.689108 15.214549 0
 6.537193 22.833508 0
 2.551118 3.000052 0
 2.567896 4.553734 0
 5.568285 -6.281354 0
 5.671372 -8.755644 0
0 0 3 2 1.0
6.56630100000 -0.949179078660
4.58643800000 1.573637288300
3.75377000000 0.363804229810
0 0 1 2 1.0
1.52994441000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.49982914000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
3.07006300000 -0.510251158810
2.23796400000 0.535705980170
0.80801969671 0.631022163510
0.35783343432 0.302059089420
0 2 1 0 1.0
0.15000066000 1.000000000000
0 3 4 3 1.0
4.61709758670 -0.013574476955
1.56634384800 0.203743104960
0.66952425826 0.429974531050
0.27140946867 0.417997548480
0 3 1 0 1.0
0.16440937000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
0.52270000000 1.000000000000

```

A.1.42 MOLYBDÄN

pob-TZVP-rev2

242 11
INPUT
14. 0 2 4 4 2 0

10.097000	180.076853	0
4.375670	24.715920	0
9.126564	41.227678	0
8.863223	82.452670	0
4.044948	6.345092	0
3.866657	12.458423	0
7.535754	19.308744	0
7.278976	28.977674	0
2.763205	3.189516	0
2.772085	4.700169	0
6.306633	-7.178888	0
6.356448	-9.745978	0
0 0 2 2 1 0		
14.0000000000	-0.224900434060	
12.5000000000	0.331512485550	
0 0 1 2 1 0		
4.25053415000	1.000000000000	
0 0 1 0 1 0		
0.65151308000	1.000000000000	
0 0 1 0 1 0		
0.18122290000	1.000000000000	
0 2 4 6 1 0		
8.89311179150	0.069994449475	
5.46891122700	-0.235471418830	
1.35484730070	0.463154600070	
0.65494867461	0.488201847100	
0 2 1 0 1 0		
0.46348506000	1.000000000000	
0 2 1 0 1 0		
0.24987406000	1.000000000000	
0 3 3 4 1 0		
5.00444454970	-0.021587364862	
1.77368233240	0.209586800860	
0.76950591696	0.437308805990	
0 3 1 0 1 0		
0.56023361000	1.000000000000	
0 3 1 0 1 0		
0.20486424000	1.000000000000	
0 4 1 0 1 0		
0.55911598000	1.000000000000	

pob-TZVP

242 11
INPUT
14. 0 2 4 4 2 0

10.097000	180.076853	0
4.375670	24.715920	0
9.126564	41.227678	0
8.863223	82.452670	0
4.044948	6.345092	0
3.866657	12.458423	0
7.535754	19.308744	0
7.278976	28.977674	0
2.763205	3.189516	0
2.772085	4.700169	0
6.306633	-7.178888	0
6.356448	-9.745978	0
0 0 2 2 1 0		
14.0000000000	-0.224900434060	
12.5000000000	0.331512485550	
0 0 1 2 1 0		
2.22516084000	1.000000000000	
0 0 1 0 1 0		
0.86385359000	1.000000000000	
0 0 1 0 1 0		
0.31636276000	1.000000000000	
0 2 4 6 1 0		
8.89311179150	0.069994449475	
5.46891122700	-0.235471418830	
1.35484730070	0.463154600070	
0.65494867461	0.488201847100	
0 2 1 0 1 0		
1.34750494000	1.000000000000	
0 2 1 0 1 0		
0.33245916000	1.000000000000	
0 3 3 4 1 0		
5.00444454970	-0.021587364862	
1.77368233240	0.209586800860	
0.76950591696	0.437308805990	
0 3 1 0 1 0		
0.68684632000	1.000000000000	
0 3 1 0 1 0		
0.33189800000	1.000000000000	
0 4 1 0 1 0		
1.05545000000	1.000000000000	

pob-DZVP

242 8
INPUT
14. 0 2 4 4 2 0

10.097000	180.076853	0
4.375670	24.715920	0
9.126564	41.227678	0
8.863223	82.452670	0
4.044948	6.345092	0
3.866657	12.458423	0
7.535754	19.308744	0
7.278976	28.977674	0
2.763205	3.189516	0
2.772085	4.700169	0
6.306633	-7.178888	0
6.356448	-9.745978	0
0 0 3 2 1 0		
7.20338000000	-0.893106172370	
5.05229500000	1.607409575600	
2.91353300000	0.278041860880	
0 0 1 2 1 0		
0.87390909000	1.000000000000	
0 0 1 0 1 0		
0.42606630000	1.000000000000	
0 2 4 6 1 0		
3.15186600000	-0.718730408720	
2.45348200000	0.764428878700	
0.85030192180	0.648085856400	
0.36918237179	0.267921152340	
0 2 1 0 1 0		
0.48549962000	1.000000000000	
0 3 4 4 1 0		
5.00444454970	-0.021587364862	
1.77368233240	0.209586800860	
0.76950591696	0.437308805990	
0.31530878939	0.411239270090	
0 3 1 0 1 0		
0.34752659000	1.000000000000	
0 4 1 0 1 0		
1.05545000000	1.000000000000	

A.1.44 RUTHENIUM

pob-TZVP-rev2

```

244 11
INPUT
16. 0 2 4 4 2 0
11.500590 209.786493 0
5.068575 30.214307 0
10.532634 48.751244 0
10.192010 97.496529 0
4.734892 7.860188 0
4.509065 15.329751 0
8.877977 26.967506 0
8.766122 40.432303 0
3.170196 3.340758 0
3.228851 5.256352 0
7.820249 -8.847525 0
7.839647 -11.835518 0
0 0 2 2 1.0
16.0000000000 -0.206340029190
13.9105816940 0.335504377250
0 0 1 2 1.0
4.99907995000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.80110331000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.12159163000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
11.1872086710 0.053225073263
6.24776887340 -0.227316620500
1.62794728590 0.478694860560
0.79326493538 0.502133115670
0 2 1 0 1.0
0.45221559000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.19888221000 1.000000000000
0 3 3 6 1.0
5.73418466190 -0.035266111560
2.24836862940 0.218025022220
0.98376978359 0.447095650130
0 3 1 0 1.0
0.39654230000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.20001560000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
0.67553182000 1.000000000000

```

pob-TZVP

```

244 11
INPUT
16. 0 2 4 4 2 0
11.500590 209.786493 0
5.068575 30.214307 0
10.532634 48.751244 0
10.192010 97.496529 0
4.734892 7.860188 0
4.509065 15.329751 0
8.877977 26.967506 0
8.766122 40.432303 0
3.170196 3.340758 0
3.228851 5.256352 0
7.820249 -8.847525 0
7.839647 -11.835518 0
0 0 2 2 1.0
16.0000000000 -0.206340029190
13.9105816940 0.335504377250
0 0 1 2 1.0
4.91760343000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
1.05023798000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.42567096000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
11.1872086710 0.053225073263
6.24776887340 -0.227316620500
1.62794728590 0.478694860560
0.79326493538 0.502133115670
0 2 1 0 1.0
0.72729552000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.39101713000 1.000000000000
0 3 3 6 1.0
5.73418466190 -0.035266111560
2.24836862940 0.218025022220
0.98376978359 0.447095650130
0 3 1 0 1.0
0.38873952000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.15001631000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
0.94314000000 1.000000000000

```

pob-DZVP

```

244 8
INPUT
16. 0 2 4 4 2 0
11.500590 209.786493 0
5.068575 30.214307 0
10.532634 48.751244 0
10.192010 97.496529 0
4.734892 7.860188 0
4.509065 15.329751 0
8.877977 26.967506 0
8.766122 40.432303 0
3.170196 3.340758 0
3.228851 5.256352 0
7.820249 -8.847525 0
7.839647 -11.835518 0
0 0 3 2 1.0
7.93657000000 -1.177208335000
5.98424500000 1.619705959200
4.88222000000 0.510658075560
0 0 1 2 1.0
1.03584845000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.38064423000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
3.75460900000 -0.707778735630
2.91657100000 0.749543914840
1.03222095680 0.646606096450
0.45249553774 0.270290868160
0 2 1 0 1.0
0.26604397000 1.000000000000
0 3 4 6 1.0
5.73418466190 -0.035266111560
2.24836862940 0.218025022220
0.98376978359 0.447095650130
0.40379445583 0.403717325080
0 3 1 0 1.0
0.15000102000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
0.94314000000 1.000000000000

```

A.1.45 RHODIUM

pob-TZVP-rev2

245 11
 INPUT
 17. 0 2 4 4 2 0
 12.194816 225.312054 0
 5.405137 32.441582 0
 11.280755 52.872826 0
 10.927248 105.745526 0
 5.090117 8.619344 0
 4.851832 16.973459 0
 9.136337 25.108501 0
 8.964808 37.695731 0
 3.643612 4.202584 0
 3.636007 6.292790 0
 8.616228 -9.673568 0
 8.629435 -12.899847 0
 0 0 2 2 1.0
 17.0000000000 -0.166908031390
 13.9105816940 0.342350016520
 0 0 1 2 1.0
 5.53521752000 1.000000000000
 0 0 1 0 1.0
 0.96962135000 1.000000000000
 0 0 1 0 1.0
 0.15055984000 1.000000000000
 0 2 4 6 1.0
 11.7671036310 0.059494859388
 6.74851330830 -0.237358534770
 1.75026798340 0.490193343030
 0.84321166133 0.506239337510
 0 2 1 0 1.0
 0.90997935000 1.000000000000
 0 2 1 0 1.0
 0.43661647000 1.000000000000
 0 3 4 7 1.0
 19.8578301360 0.006696077819
 10.0613781390 -0.021981738213
 2.26195464770 0.379187062360
 0.97098845035 0.672899765920
 0 3 1 0 1.0
 0.39040439000 1.000000000000
 0 3 1 0 1.0
 0.20178380000 1.000000000000
 0 4 1 0 1.0
 0.60333196000 1.000000000000

pob-TZVP

245 11
 INPUT
 17. 0 2 4 4 2 0
 12.194816 225.312054 0
 5.405137 32.441582 0
 11.280755 52.872826 0
 10.927248 105.745526 0
 5.090117 8.619344 0
 4.851832 16.973459 0
 9.136337 25.108501 0
 8.964808 37.695731 0
 3.643612 4.202584 0
 3.636007 6.292790 0
 8.616228 -9.673568 0
 8.629435 -12.899847 0
 0 0 2 2 1.0
 17.0000000000 -0.166908031390
 13.9105816940 0.342350016520
 0 0 1 2 1.0
 5.60215580000 1.000000000000
 0 0 1 0 1.0
 1.02313748000 1.000000000000
 0 0 1 0 1.0
 0.20910894000 1.000000000000
 0 2 4 6 1.0
 11.7671036310 0.059494859388
 6.74851330830 -0.237358534770
 1.75026798340 0.490193343030
 0.84321166133 0.506239337510
 0 2 1 0 1.0
 0.81404324000 1.000000000000
 0 2 1 0 1.0
 0.34365143000 1.000000000000
 0 3 4 7 1.0
 19.8578301360 0.006696077819
 10.0613781390 -0.021981738213
 2.26195464770 0.379187062360
 0.97098845035 0.672899765920
 0 3 1 0 1.0
 0.38353699000 1.000000000000
 0 3 1 0 1.0
 0.15000226000 1.000000000000
 0 4 1 0 1.0
 1.09499000000 1.000000000000

pob-DZVP

245 8
 INPUT
 17. 0 2 4 4 2 0
 12.194816 225.312054 0
 5.405137 32.441582 0
 11.280755 52.872826 0
 10.927248 105.745526 0
 5.090117 8.619344 0
 4.851832 16.973459 0
 9.136337 25.108501 0
 8.964808 37.695731 0
 3.643612 4.202584 0
 3.636007 6.292790 0
 8.616228 -9.673568 0
 8.629435 -12.899847 0
 0 0 3 2 1.0
 7.91774400000 1.401404201000
 6.84120700000 -1.797507265600
 2.95984000000 -0.162257544970
 0 0 1 2 1.0
 1.28980949000 0.874951107140
 0 0 1 0 1.0
 0.55046067000 1.000000000000
 0 2 4 6 1.0
 4.13607900000 -0.551833280180
 2.94628100000 0.613705335150
 1.07924319240 0.640054345380
 0.46611217769 0.259580507550
 0 2 1 0 1.0
 0.32170809000 1.000000000000
 0 3 4 7 1.0
 6.88471316410 -0.015962387985
 2.38373043910 0.230475558290
 1.01843840220 0.440758040280
 0.39957494644 0.395676619960
 0 3 1 0 1.0
 0.55000396000 1.000000000000
 0 4 1 0 1.0
 0.89499000000 1.000000000000

A.1.46 PALLADIUM

pob-TZVP-rev2

```

246 11
INPUT
18. 0 2 4 4 2 0
12.798825 240.262789 0
 5.800528 34.729961 0
11.874697 56.746929 0
11.474335 113.444417 0
 5.515999 9.345639 0
 5.248043 18.345447 0
 8.502212 28.595554 0
 7.983324 43.453921 0
 3.107628 1.852286 0
 2.476734 1.406765 0
 9.679571 -10.987255 0
 9.691349 -14.626190 0
0 0 2 2 1 0
18.000000000 -0.166053885980
14.662134308 0.348999550550
0 0 1 2 1 0
5.4319418700 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
1.2147866500 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
0.1458883100 1.000000000000
0 2 4 6 1 0
12.552899300 0.061728998206
 7.2444496380 -0.241786267530
 1.8905941078 0.494532009150
 0.9073716876 0.504543626260
0 2 1 0 1 0
0.6800411300 1.000000000000
0 2 1 0 1 0
0.3528875400 1.000000000000
0 3 4 8 1 0
22.357457575 0.003955947955
10.682526382 -0.014039011601
 2.4858232550 0.242194767760
 1.0735333903 0.425802832810
0 3 1 0 1 0
0.4174517400 1.000000000000
0 3 1 0 1 0
0.2000108200 1.000000000000
0 4 1 0 1 0
0.4031589900 1.000000000000

```

pob-TZVP

```

246 11
INPUT
18. 0 2 4 4 2 0
12.798825 240.262789 0
 5.800528 34.729961 0
11.874697 56.746929 0
11.474335 113.444417 0
 5.515999 9.345639 0
 5.248043 18.345447 0
 8.502212 28.595554 0
 7.983324 43.453921 0
 3.107628 1.852286 0
 2.476734 1.406765 0
 9.679571 -10.987255 0
 9.691349 -14.626190 0
0 0 2 2 1 0
18.000000000 -0.166053885980
14.662134308 0.348999550550
0 0 1 2 1 0
2.7664341900 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
1.2360194500 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
0.5036400300 1.000000000000
0 2 4 6 1 0
12.552899300 0.061728998206
 7.2444496380 -0.241786267530
 1.8905941078 0.494532009150
 0.9073716876 0.504543626260
0 2 1 0 1 0
0.8417222700 1.000000000000
0 2 1 0 1 0
0.4066588400 1.000000000000
0 3 4 8 1 0
22.357457575 0.003955947955
10.682526382 -0.014039011601
 2.4858232550 0.242194767760
 1.0735333903 0.425802832810
0 3 1 0 1 0
0.4357297000 1.000000000000
0 3 1 0 1 0
0.1500019900 1.000000000000
0 4 1 0 1 0
1.2462900000 1.000000000000

```

pob-DZVP

```

246 8
INPUT
18. 0 2 4 4 2 0
12.798825 240.262789 0
 5.800528 34.729961 0
11.874697 56.746929 0
11.474335 113.444417 0
 5.515999 9.345639 0
 5.248043 18.345447 0
 8.502212 28.595554 0
 7.983324 43.453921 0
 3.107628 1.852286 0
 2.476734 1.406765 0
 9.679571 -10.987255 0
 9.691349 -14.626190 0
0 0 3 2 1 0
8.47564000000 1.239239107600
 7.16571700000 -1.656310997000
 3.18211000000 -0.131786190600
0 0 1 2 1 0
1.14459396000 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
0.76781060000 1.000000000000
0 2 4 6 1 0
4.24609700000 -0.823241049730
 3.39259400000 0.870846599330
 1.19758912640 0.635122257910
 0.52673750585 0.272253387520
0 2 1 0 1 0
0.15561720000 1.000000000000
0 3 4 8 1 0
7.36132909850 -0.017199885828
 2.62910372580 0.233137452750
 1.12927446340 0.445363858670
 0.44471659896 0.392936504060
0 3 1 0 1 0
0.15045324000 1.000000000000
0 4 1 0 1 0
1.04629000000 1.000000000000

```

A.1.47 SILBER

pob-TZVP-rev2

247 11
 INPUT
 19. 0 2 4 4 2 0
 12.567714 255.054771 0
 6.997662 36.983393 0
 11.316496 60.715705 0
 10.958063 121.443889 0
 7.111400 10.171866 0
 6.773319 20.486564 0
 8.928437 29.504938 0
 11.102567 44.018736 0
 5.543212 5.368333 0
 3.928835 7.408375 0
 11.012913 -12.623403 0
 11.019898 -16.764327 0
 0 0 2 2 1.0
 19.0000000000 -0.166001041410
 15.4281999330 0.356650959180
 0 0 1 1 1.0
 6.51041165000 1.000000000000
 0 0 1 0 1.0
 1.15010024000 1.000000000000
 0 0 1 0 1.0
 0.15069126000 1.000000000000
 0 2 4 6 1.0
 13.1881801800 0.066928737147
 7.79527891380 -0.247352354090
 2.03515719120 0.491542802160
 0.98093914842 0.497416090060
 0 2 1 0 1.0
 0.38690507000 1.000000000000
 0 2 1 0 1.0
 0.12043653000 1.000000000000
 0 3 4 10 1.0
 25.7843973510 0.003564506308
 11.3966367550 -0.012984262784
 2.73455813610 0.241088265480
 1.18735836050 0.424123307440
 0 3 1 0 1.0
 0.41210766000 1.000000000000
 0 3 1 0 1.0
 0.19662803000 1.000000000000
 0 4 1 0 1.0
 0.46700165000 1.000000000000

pob-TZVP

247 11
 INPUT
 19. 0 2 4 4 2 0
 12.567714 255.054771 0
 6.997662 36.983393 0
 11.316496 60.715705 0
 10.958063 121.443889 0
 7.111400 10.171866 0
 6.773319 20.486564 0
 8.928437 29.504938 0
 11.102567 44.018736 0
 5.543212 5.368333 0
 3.928835 7.408375 0
 11.012913 -12.623403 0
 11.019898 -16.764327 0
 0 0 2 2 1.0
 19.0000000000 -0.166001041410
 15.4281999330 0.356650959180
 0 0 1 1 1.0
 6.19396860000 1.000000000000
 0 0 1 0 1.0
 1.25778091000 1.000000000000
 0 0 1 0 1.0
 0.38143809000 1.000000000000
 0 2 4 6 1.0
 13.1881801800 0.066928737147
 7.79527891380 -0.247352354090
 2.03515719120 0.491542802160
 0.98093914842 0.497416090060
 0 2 1 0 1.0
 0.37969688000 1.000000000000
 0 2 1 0 1.0
 0.15000001000 1.000000000000
 0 3 4 10 1.0
 25.7843973510 0.003564506308
 11.3966367550 -0.012984262784
 2.73455813610 0.241088265480
 1.18735836050 0.424123307440
 0 3 1 0 1.0
 0.47680698000 1.000000000000
 0 3 1 0 1.0
 0.16383819000 1.000000000000
 0 4 1 0 1.0
 1.39711000000 1.000000000000

pob-DZVP

247 8
 INPUT
 19. 0 2 4 4 2 0
 12.567714 255.054771 0
 6.997662 36.983393 0
 11.316496 60.715705 0
 10.958063 121.443889 0
 7.111400 10.171866 0
 6.773319 20.486564 0
 8.928437 29.504938 0
 11.102567 44.018736 0
 5.543212 5.368333 0
 3.928835 7.408375 0
 11.012913 -12.623403 0
 11.019898 -16.764327 0
 0 0 3 2 1.0
 9.08844200000 -1.980891879700
 7.54073100000 2.755451334700
 2.79400500000 0.227154083810
 0 0 1 2 1.0
 1.23043317000 1.000000000000
 0 0 1 0 1.0
 0.18387114000 1.000000000000
 0 2 4 6 1.0
 4.45124000000 -0.993521037710
 3.67526300000 1.050052523700
 1.26106209050 0.647475325370
 0.54212477498 0.256215507230
 0 2 1 0 1.0
 0.15011983000 1.000000000000
 0 3 4 9 1.0
 7.79566722920 -0.017042912377
 2.89265102380 0.234461548030
 1.24742732030 0.447658775330
 0.49313817671 0.390649545600
 0 3 1 0 1.0
 0.15938987000 1.000000000000
 0 4 1 0 1.0
 1.39711000000 1.000000000000

A.1.48 CADMIUM

pob-TZVP-rev2

```

248 11
INPUT
20. 0 2 4 4 2 0
13.355176 270.039448 0
 7.308378 38.877766 0
12.659728 64.607470 0
12.289639 129.219445 0
 6.786176 10.622558 0
 6.400743 21.265046 0
11.161722 31.663965 0
11.219615 47.489216 0
 4.537733 5.186200 0
 4.335727 7.566063 0
11.478986 -12.632785 0
11.487027 -16.760171 0
0 0 2 2 1.0
20.000000000 -0.174011969270
16.309051661 0.371372771940
0 0 1 2 1.0
6.8390301300 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
1.2775680000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.1414597900 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
14.000681404 0.069333062793
 8.3094019872 -0.254201036810
 2.2020058122 0.492009803680
 1.0779246137 0.497021181310
0 2 1 0 1.0
0.4868044300 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.1392537500 1.000000000000
0 3 4 10 1.0
30.380789793 0.003254512384
11.474551578 -0.014212074843
 3.0507394903 0.249617564360
 1.3622028524 0.449056351760
0 3 1 0 1.0
0.5382728300 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.2030809300 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
0.7676352500 1.000000000000

```

pob-TZVP

```

248 11
INPUT
20. 0 2 4 4 2 0
13.355176 270.039448 0
 7.308378 38.877766 0
12.659728 64.607470 0
12.289639 129.219445 0
 6.786176 10.622558 0
 6.400743 21.265046 0
11.161722 31.663965 0
11.219615 47.489216 0
 4.537733 5.186200 0
 4.335727 7.566063 0
11.478986 -12.632785 0
11.487027 -16.760171 0
0 0 2 2 1.0
20.000000000 -0.174011969270
16.309051661 0.371372771940
0 0 1 2 1.0
6.8463938700 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
1.2760130100 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.2555898500 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
14.000681404 0.069333062793
 8.3094019872 -0.254201036810
 2.2020058122 0.492009803680
 1.0779246137 0.497021181310
0 2 1 0 1.0
0.4847503100 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.1531046400 1.000000000000
0 3 4 10 1.0
30.380789793 0.003254512384
11.474551578 -0.014212074843
 3.0507394903 0.249617564360
 1.3622028524 0.449056351760
0 3 1 0 1.0
0.5420052100 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.1728955300 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
1.5981300000 1.000000000000

```

pob-DZVP

```

248 8
INPUT
20. 0 2 4 4 2 0
13.355176 270.039448 0
 7.308378 38.877766 0
12.659728 64.607470 0
12.289639 129.219445 0
 6.786176 10.622558 0
 6.400743 21.265046 0
11.161722 31.663965 0
11.219615 47.489216 0
 4.537733 5.186200 0
 4.335727 7.566063 0
11.478986 -12.632785 0
11.487027 -16.760171 0
0 0 3 2 1.0
9.72701100000 -1.793007531600
7.83752300000 2.611031897100
5.08919400000 0.107484289490
0 0 1 2 1.0
1.29763118000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.25498356000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
4.74271600000 -1.041192305100
3.93665500000 1.100368233200
1.35692431420 0.653666394110
0.58791569541 0.246323691130
0 2 1 0 1.0
0.15000001000 1.000000000000
0 3 4 10 1.0
7.86310408590 -0.021376239365
3.29350591330 0.225963995680
1.45036760250 0.452944029720
0.59373316766 0.392189719580
0 3 1 0 1.0
0.20914758000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
1.59813000000 1.000000000000

```

A.1.49 INDIUM

pob-TZVP-rev2

249 12
INPUT
21. 0 2 4 4 2 0
15.392822 281.122350 0
8.055864 61.901470 0
13.928672 67.462154 0
13.347234 134.949250 0
7.614132 14.746140 0
7.318365 29.639262 0
14.034715 35.493254 0
14.511616 53.178773 0
5.550550 9.177281 0
5.059415 12.392410 0
12.539056 -13.728078 0
12.552561 -18.206866 0
0 0 4 2 1
847.79276774 0.00012432052471
72.041054824 0.00236003676070
41.061316522 -0.00855882994530
12.407609713 0.62952032489000
0 0 2 2 1
11.640316941 1.55434292000000
6.3695642727 0.67492488361000
0 0 2 0 1 0
2.3993232000 0.81602366100000
1.0042563000 0.68397633900000
0 0 1 0 1
0.1493536000 1.00000000000000
0 2 3 6 1
268.28136685 0.00011542193636
14.781553782 0.07777983029200
8.8041476194 -0.28332389472000
0 2 3 1 1
2.3717277227 0.47896111744000
1.1927065422 0.48293819961000
0.5835281204 0.16843883728000
0 2 1 0 1
0.3123694000 1.00000000000000
0 2 1 0 1
0.1207702000 1.00000000000000
0 3 6 10 1
94.282575063 0.00043652729696
19.716431102 0.63918753088000
19.600106824 -0.64663115577000
3.5643186737 0.21187579614000
1.7017801400 0.42129321741000
0.7645661553 0.38418127707000
0 3 1 0 1
0.5776793000 1.00000000000000
0 3 1 0 1
0.2839258000 1.00000000000000
0 3 1 0 1
0.1521716000 1.00000000000000

pob-TZVP

249 12
INPUT
21. 0 2 4 4 2 0
15.392822 281.122350 0
8.055864 61.901470 0
13.928672 67.462154 0
13.347234 134.949250 0
7.614132 14.746140 0
7.318365 29.639262 0
14.034715 35.493254 0
14.511616 53.178773 0
5.550550 9.177281 0
5.059415 12.392410 0
12.539056 -13.728078 0
12.552561 -18.206866 0
0 0 4 2 1
847.79276774 0.00012432052471
72.041054824 0.00236003676070
41.061316522 -0.00855882994530
12.407609713 0.62952032489000
0 0 2 2 1
11.640316941 1.55434292000000
6.3695642727 0.67492488361000
0 0 1 0 1
1.4405207000 1.00000000000000
0 0 1 0 1
0.3197787000 1.00000000000000
0 2 3 6 1
268.28136685 0.00011542193636
14.781553782 0.07777983029200
8.8041476194 -0.28332389472000
0 2 3 1 1
2.3717277227 0.47896111744000
1.1927065422 0.48293819961000
0.5835281204 0.16843883728000
0 2 1 0 1
0.2841177000 1.00000000000000
0 2 1 0 1
0.1500026000 1.00000000000000
0 3 6 10 1
94.282575063 0.00043652729696
19.716431102 0.63918753088000
19.600106824 -0.64663115577000
3.5643186737 0.21187579614000
1.7017801400 0.42129321741000
0.7645661553 0.38418127707000
0 3 1 0 1
0.5329607600 1.00000000000000
0 3 1 0 1
0.3870051000 1.00000000000000
0 3 1 0 1
0.1657772000 1.00000000000000

pob-DZVP

249 9
INPUT
21. 0 2 4 4 2 0
15.392822 281.122350 0
8.055864 61.901470 0
13.928672 67.462154 0
13.347234 134.949250 0
7.614132 14.746140 0
7.318365 29.639262 0
14.034715 35.493254 0
14.511616 53.178773 0
5.550550 9.177281 0
5.059415 12.392410 0
12.539056 -13.728078 0
12.552561 -18.206866 0
0 0 6 2 1 0
283.522974450 0.000701321414
23.3242821010 -0.090887432418
16.8680268440 0.280968251770
6.78664981370 -0.706978324520
1.67825960160 0.986716449130
0.78396870439 0.625685763020
0 0 2 2 1 0
1.82766547750 -0.341516402490
0.83753492534 -0.596967243340
0 0 1 0 1 0
0.30746650000 1.000000000000
0 2 4 6 1 0
14.6991918260 0.092248042349
8.87090380510 -0.324370293000
1.13429058890 0.611622170180
0.52667652433 0.176096403860
0 2 1 1 1 0
1.92844340000 1.000000000000
0 2 1 0 1 0
0.76607280000 1.000000000000
0 3 5 10 1 0
31.3786559260 0.005400700472
18.2900463260 -0.011208558948
3.25518945900 0.303845191610
1.38748425840 0.540781099790
0.54248962672 0.382326800380
0 3 1 0 1 0
0.95086790000 1.000000000000
0 3 1 0 1 0
0.19069890000 1.000000000000

A.1.50 ZINN

pob-TZVP-rev2

```

250 12
INPUT
22. 0 2 4 4 2 0
17.420414 279.988682 0
 7.631155 62.377810 0
16.131024 66.162523 0
15.628077 132.174396 0
 7.325608 16.339417 0
 6.942519 32.488959 0
15.514976 36.387441 0
15.188160 54.507841 0
 5.456024 8.696823 0
 5.363105 12.840208 0
12.282348 -12.576333 0
12.272150 -16.595944 0
0 0 4 2 1.0
1577.0715931 0.000170427677
235.26601078 0.000814670573
38.206330645 -0.003905790429
13.097031765 0.532459223430
0 0 2 2 1.0
11.681492759 1.543528727500
 5.9647604361 0.764215100410
0 0 2 0 1.0
1.5864660300 0.648270000000
 0.7151408100 0.325330000000
0 0 1 0 1.0
0.1451275400 1.000000000000
0 2 3 6 1.0
221.55767496 0.000311251780
21.084021433 0.031108097016
 8.7600138521 -0.275715609180
0 2 3 2 1.0
2.5912909722 0.459123286660
1.3426801157 0.496828672170
 0.6773273582 0.189623778210
0 2 1 0 1.0
0.4186376200 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.1482663100 1.000000000000
0 3 6 10 1.0
108.33210154 0.000465618533
23.703936630 0.054063163067
22.339843906 -0.058928768877
 4.0874834028 0.195885008960
 1.9737354146 0.423017991850
 0.9015825769 0.392527161760
0 3 1 0 1.0
0.6296582000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.3185426800 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.1611010800 1.000000000000

```

pob-TZVP

```

250 12
INPUT
22. 0 2 4 4 2 0
17.420414 279.988682 0
 7.631155 62.377810 0
16.131024 66.162523 0
15.628077 132.174396 0
 7.325608 16.339417 0
 6.942519 32.488959 0
15.514976 36.387441 0
15.188160 54.507841 0
 5.456024 8.696823 0
 5.363105 12.840208 0
12.282348 -12.576333 0
12.272150 -16.595944 0
0 0 4 2 1.0
1577.07159310 0.000170427677
235.266010780 0.000814670573
38.2063306450 -0.003905790429
13.0970317650 0.532459223430
0 0 2 2 1.0
11.6814927590 1.543528727500
 5.96476043610 0.764215100410
0 0 1 0 1.0
1.73827374000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.66132269000 1.000000000000
0 2 3 6 1.0
221.557674960 0.000311251780
21.0840214330 0.031108097016
 8.76001385210 -0.275715609180
0 2 3 2 1.0
2.59129097220 0.459123286660
1.34268011570 0.496828672170
 0.67732735820 0.189623778210
0 2 1 0 1.0
0.73354714000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.41863762000 1.000000000000
0 3 6 10 1.0
108.332101540 0.000465618533
23.7039366300 0.054063163067
22.3398439060 -0.058928768877
 4.08748340280 0.195885008960
 1.97373541460 0.423017991850
 0.90158257690 0.392527161760
0 3 1 0 1.0
0.87555729000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.52000000000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.32000000000 1.000000000000

```

pob-DZVP

```

250 9
INPUT
22. 0 2 4 4 2 0
17.420414 279.988682 0
 7.631155 62.377810 0
16.131024 66.162523 0
15.628077 132.174396 0
 7.325608 16.339417 0
 6.942519 32.488959 0
15.514976 36.387441 0
15.188160 54.507841 0
 5.456024 8.696823 0
 5.363105 12.840208 0
12.282348 -12.576333 0
12.272150 -16.595944 0
0 0 6 2 1.0
375.951561770 0.001522488423
23.6618180080 -0.167760650300
19.9462813150 0.339890903930
 6.82402704540 -0.844417915290
 1.87714887220 0.926469528460
 0.82033199226 0.530910944900
0 0 2 2 1.0
10.3415498870 -0.009033111915
1.36725241550 0.229808777140
0 0 1 0 1.0
0.29403717000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
21.2935977480 0.037103218279
 8.81718424990 -0.323517096610
 1.23470283710 0.838467608980
 0.57869142617 0.232949770500
0 2 1 2 1.0
2.50434786000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.23283552000 1.000000000000
0 3 5 10 1.0
39.6930231770 0.003918573427
20.8521792750 -0.006821007367
 3.69078327740 0.279384204950
 1.58494045300 0.526074098740
 0.62772693365 0.361494653480
0 3 1 0 1.0
0.80500000000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.30500000000 1.000000000000

```

A.1.51 ANTIMON

pob-TZVP-rev2

251 12
 INPUT
 23. 0 2 4 4 2 0
 16.330865 281.071581 0
 8.556542 61.716604 0
 14.470337 67.457380 0
 13.816194 134.933503 0
 8.424924 14.716344 0
 8.092728 29.518512 0
 14.886331 35.447815 0
 15.146319 53.143466 0
 5.908267 9.179223 0
 5.594322 13.240253 0
 14.444978 -15.366801 0
 14.449295 -20.296138 0
 0 0 4 2 1.0
 1612.41999330 0.000285403808
 238.844520970 0.001339377875
 23.9981188090 -0.049388154574
 15.1931242130 0.433922272540
 0 0 2 2 1.0
 11.7364097330 0.921255199650
 6.52597747940 0.792352802260
 0 0 2 0 1.0
 1.83896167000 0.662490890000
 0.78348739000 0.337509120000
 0 0 1 0 1.0
 0.18345132000 1.000000000000
 0 2 3 6 1.0
 215.683933540 0.000260518232
 16.3744790880 0.073728000195
 9.72162833450 -0.272300281280
 0 2 3 3 1.0
 2.79826431540 0.464726923740
 1.47110450330 0.503642420750
 0.75165385301 0.187066662940
 0 2 1 0 1.0
 0.37211239000 1.000000000000
 0 2 1 0 1.0
 0.12000672000 1.000000000000
 0 3 6 10 1.0
 115.903122530 0.000531409151
 30.4742337200 0.005941113917
 18.2284182390 -0.010563706947
 4.32914566460 0.203481773410
 2.12948184960 0.427483789280
 0.99682636692 0.385395608090
 0 3 1 0 1.0
 0.56589790000 1.000000000000
 0 3 1 0 1.0
 0.31224235000 1.000000000000
 0 3 1 0 1.0
 0.1200012000 1.000000000000

pob-TZVP

251 12
 INPUT
 23. 0 2 4 4 2 0
 16.330865 281.071581 0
 8.556542 61.716604 0
 14.470337 67.457380 0
 13.816194 134.933503 0
 8.424924 14.716344 0
 8.092728 29.518512 0
 14.886331 35.447815 0
 15.146319 53.143466 0
 5.908267 9.179223 0
 5.594322 13.240253 0
 14.444978 -15.366801 0
 14.449295 -20.296138 0
 0 0 4 2 1.0
 1612.41999330 0.000285403808
 238.844520970 0.001339377875
 23.9981188090 -0.049388154574
 15.1931242130 0.433922272540
 0 0 2 2 1.0
 11.7364097330 0.921255199650
 6.52597747940 0.792352802260
 0 0 1 0 1.0
 1.58348739000 1.000000000000
 0 0 1 0 1.0
 0.18345132000 1.000000000000
 0 2 3 6 1.0
 215.683933540 0.000260518232
 16.3744790880 0.073728000195
 9.72162833450 -0.272300281280
 0 2 3 3 1.0
 2.79826431540 0.464726923740
 1.47110450330 0.503642420750
 0.75165385301 0.187066662940
 0 2 1 0 1.0
 0.37211239000 1.000000000000
 0 2 1 0 1.0
 0.12000001000 1.000000000000
 0 3 6 10 1.0
 115.903122530 0.000531409151
 30.4742337200 0.005941113917
 18.2284182390 -0.010563706947
 4.32914566460 0.203481773410
 2.12948184960 0.427483789280
 0.99682636692 0.385395608090
 0 3 1 0 1.0
 0.62366245000 1.000000000000
 0 3 1 0 1.0
 0.31224235000 1.000000000000
 0 3 1 0 1.0
 0.1200012000 1.000000000000

pob-DZVP

251 9
 INPUT
 23. 0 2 4 4 2 0
 16.330865 281.071581 0
 8.556542 61.716604 0
 14.470337 67.457380 0
 13.816194 134.933503 0
 8.424924 14.716344 0
 8.092728 29.518512 0
 14.886331 35.447815 0
 15.146319 53.143466 0
 5.908267 9.179223 0
 5.594322 13.240253 0
 14.444978 -15.366801 0
 14.449295 -20.296138 0
 0 0 6 2 1.0
 372.761391660 0.001587805724
 22.6894785960 -0.150276055830
 18.3915470370 0.359158130390
 7.64062714140 -0.748050910650
 1.90520002350 0.920175816560
 0.93007107773 0.467540795970
 0 0 2 2 1.0
 10.5844969870 -0.014845336778
 1.46802427690 0.352894920250
 0 0 1 0 1.0
 0.18471219000 1.000000000000
 0 2 4 6 1.0
 15.9265509500 0.132069500120
 10.0527392370 -0.415111493400
 1.26821837260 0.741979726260
 0.57196620929 0.155807727500
 0 2 1 3 1.0
 0.93599266000 1.000000000000
 0 2 1 0 1.0
 0.14300702000 1.000000000000
 0 3 5 10 1.0
 45.4850633600 0.003255641581
 18.5040596170 -0.005495297201
 3.91560323080 0.279888063530
 1.71421960090 0.512733777610
 0.69675478242 0.332888027360
 0 3 1 0 1.0
 0.93586302000 1.000000000000
 0 3 1 0 1.0
 0.12000070000 1.000000000000

A.1.52 TELLUR

pob-TZVP-rev2

```

252 12
INPUT
24. 0 2 4 4 2 0
16.814473 281.045843 0
 8.793526 61.620656 0
14.877801 67.449464 0
14.269731 134.904304 0
 8.724435 14.689547 0
 8.291515 29.415063 0
15.205008 35.432057 0
15.225848 53.135687 0
 6.071769 9.069802 0
 5.804760 13.122304 0
15.206168 -15.745450 0
15.201702 -20.742448 0
0 0 5 2 1.0
6213.20016500 0.000173920733
920.896400170 0.001193358984
199.280427080 0.003625655678
24.7742330980 -0.059791033012
14.8381991690 0.959432032630
0 0 2 2 1.0
12.2787619540 0.759424299360
 6.38078455320 0.353316895420
0 0 2 0 1.0
2.22117377000 0.599267000000
1.07760434000 0.231420000000
0 0 1 0 1.0
0.18518007000 1.000000000000
0 2 3 6 1.0
204.294008520 0.000406054068
18.2087593580 0.060255451613
9.92110243020 -0.274916712770
0 2 3 4 1.0
3.14415286850 0.431548499740
1.72208840310 0.554030791100
0.89098945714 0.240873112270
0 2 1 0 1.0
0.50599144000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.15135485000 1.000000000000
0 3 6 10 1.0
121.510552490 0.000634906290
32.9687943960 0.006181193632
19.2498624510 -0.008892982522
4.71984072540 0.201598847640
2.34280614160 0.429760490130
1.11353794120 0.382471267510
0 3 1 0 1.0
0.91220583000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.44722408000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.18628260000 1.000000000000

```

pob-TZVP

```

252 12
INPUT
24. 0 2 4 4 2 0
16.814473 281.045843 0
 8.793526 61.620656 0
14.877801 67.449464 0
14.269731 134.904304 0
 8.724435 14.689547 0
 8.291515 29.415063 0
15.205008 35.432057 0
15.225848 53.135687 0
 6.071769 9.069802 0
 5.804760 13.122304 0
15.206168 -15.745450 0
15.201702 -20.742448 0
0 0 5 2 1.0
6213.20016500 0.000173920733
920.896400170 0.001193358984
199.280427080 0.003625655678
24.7742330980 -0.059791033012
14.8381991690 0.959432032630
0 0 2 2 1.0
12.2787619540 0.759424299360
 6.38078455320 0.353316895420
0 0 1 0 1.0
1.68979696000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.19518007000 1.000000000000
0 2 3 6 1.0
204.294008520 0.000406054068
18.2087593580 0.060255451613
9.92110243020 -0.274916712770
0 2 3 4 1.0
3.14415286850 0.431548499740
1.72208840310 0.554030791100
0.89098945714 0.240873112270
0 2 1 0 1.0
0.50599144000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.15135485000 1.000000000000
0 3 6 10 1.0
121.510552490 0.000634906290
32.9687943960 0.006181193632
19.2498624510 -0.008892982522
4.71984072540 0.201598847640
2.34280614160 0.429760490130
1.11353794120 0.382471267510
0 3 1 0 1.0
1.15243468000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.47220583000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.15628260000 1.000000000000

```

pob-DZVP

```

252 9
INPUT
24. 0 2 4 4 2 0
16.814473 281.045843 0
 8.793526 61.620656 0
14.877801 67.449464 0
14.269731 134.904304 0
 8.724435 14.689547 0
 8.291515 29.415063 0
15.205008 35.432057 0
15.225848 53.135687 0
 6.071769 9.069802 0
 5.804760 13.122304 0
15.206168 -15.745450 0
15.201702 -20.742448 0
0 0 6 2 1.0
396.479546590 0.002630773120
21.9197733090 -0.132035170660
18.0612713900 0.362031978340
 8.14034632410 -0.755911202760
2.07059987980 0.791929284000
0.97715185085 0.405583425400
0 0 2 2 1.0
11.2635638410 -0.015212984183
1.61226960620 0.352021405170
0 0 1 0 1.0
0.52919403000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
17.4795022210 0.115177991820
10.4339431710 -0.412053026720
1.36230247630 0.787605780760
0.59239616258 0.152832990180
0 2 1 4 1.0
2.81690169000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.30161299000 1.000000000000
0 3 5 10 1.0
50.8218359910 0.003376347477
18.8840953780 -0.003522140894
4.25273046300 0.282542160650
1.87575570920 0.520393729160
0.77069282849 0.322135416890
0 3 1 0 1.0
0.32024082000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.15001209000 1.000000000000

```

A.1.53 Iod

pob-TZVP-rev2

```

253 12
INPUT
25. 0 3 4 4 4 0
40.033376 49.989649 0
17.300576 281.006556 0
8.851720 61.416739 0
15.720141 67.416239 0
15.208222 134.807696 0
8.294186 14.566548 0
7.753949 28.968422 0
13.817751 35.538756 0
13.587805 53.339759 0
6.947630 9.716466 0
6.960099 14.977500 0
18.522950 -20.176618 0
18.251035 -26.088077 0
7.557901 -0.220434 0
7.597404 -0.221646 0
0 0 5 2 1.0
5899.5791533 0.000241882693
898.54238765 0.001547404174
200.37237912 0.004283668446
31.418053840 -0.039417936275
15.645987838 0.960866919920
0 0 2 2 1.0
11.815741857 0.759615240910
6.4614458287 0.424955018350
0 0 2 0 1.0
2.2210057600 0.701255197000
1.0420511800 0.298744803000
0 0 1 0 1.0
0.2321271300 1.000000000000
0 2 3 6 1.0
197.30030547 0.000739512269
20.061411349 0.066168450008
9.7631460485 -0.285546623480
0 2 4 5 1.0
12.984316904 -0.049096186164
3.6199503008 0.389144324820
2.0232273090 0.656108172620
1.0367490559 0.318035516470
0 2 1 0 1.0
0.3995601300 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.1221941700 1.000000000000
0 3 6 10 1.0
119.12671745 0.000825960396
33.404240134 0.006837767577
17.805918203 -0.010308158997
4.8990510353 0.226704576580
2.4516753106 0.441801139370
1.1820693432 0.367754722250
0 3 1 0 1.0
1.0035336200 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.5277932300 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.2009869100 1.000000000000
    
```

pob-TZVP

```

253 12
INPUT
25. 0 3 4 4 4 0
40.033376 49.989649 0
17.300576 281.006556 0
8.851720 61.416739 0
15.720141 67.416239 0
15.208222 134.807696 0
8.294186 14.566548 0
7.753949 28.968422 0
13.817751 35.538756 0
13.587805 53.339759 0
6.947630 9.716466 0
6.960099 14.977500 0
18.522950 -20.176618 0
18.251035 -26.088077 0
7.557901 -0.220434 0
7.597404 -0.221646 0
0 0 5 2 1.0
5899.5791533 0.000241882693
898.54238765 0.001547404174
200.37237912 0.004283668446
31.418053840 -0.039417936275
15.645987838 0.960866919920
0 0 2 2 1.0
11.815741857 0.759615240910
6.4614458287 0.424955018350
0 0 1 0 1.0
1.7933192200 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.2228922900 1.000000000000
0 2 3 6 1.0
197.30030547 0.000739512269
20.061411349 0.066168450008
9.7631460485 -0.285546623480
0 2 4 5 1.0
12.984316904 -0.049096186164
3.6199503008 0.389144324820
2.0232273090 0.656108172620
1.0367490559 0.318035516470
0 2 1 0 1.0
0.4757919900 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.1500000000 1.000000000000
0 3 6 10 1.0
119.12671745 0.000825960396
33.404240134 0.006837767577
17.805918203 -0.010308158997
4.8990510353 0.226704576580
2.4516753106 0.441801139370
1.1820693432 0.367754722250
0 3 1 0 1.0
2.5367766300 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.6886907200 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.2068443800 1.000000000000
    
```

pob-DZVP

```

253 9
INPUT
25. 0 3 4 4 4 0
40.033376 49.989649 0
17.300576 281.006556 0
8.851720 61.416739 0
15.720141 67.416239 0
15.208222 134.807696 0
8.294186 14.566548 0
7.753949 28.968422 0
13.817751 35.538756 0
13.587805 53.339759 0
6.947630 9.716466 0
6.960099 14.977500 0
18.522950 -20.176618 0
18.251035 -26.088077 0
7.557901 -0.220434 0
7.597404 -0.221646 0
0 0 6 2 1.0
445.904891760 0.002003729039
23.3368424120 -0.149893973240
19.5834461040 0.364364749130
8.51120891860 -0.755381381990
2.19961618610 0.828163593560
1.06689704540 0.421610481100
0 0 2 2 1.0
11.7205475720 -0.016160234511
1.76259864490 0.352715251930
0 0 1 0 1.0
0.22063941000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
20.4990272540 0.077159335656
10.5587545760 -0.383703727800
1.50158954850 0.835541747190
0.64597173095 0.167872594880
0 2 1 5 1.0
2.97381309000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.21032497000 1.000000000000
0 3 5 10 1.0
51.2353549200 0.004034513035
15.6162394820 -0.005076810888
4.52660021390 0.291510653560
2.05298087660 0.511457836050
0.87640281623 0.312320252970
0 3 1 0 1.0
2.30751375000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.75587879000 1.000000000000
    
```

A.1.55 CÄSIUM

pob-TZVP-rev2

```

255 8
INPUT
9. 0 2 4 4 4 2
  4.081119213 84.547722330 0
  2.421522383 16.654034970 0
  5.533972644 52.349630743 0
  5.506794384 104.699413178 0
  2.280961580 8.806557725 0
  2.103490505 17.616611106 0
  1.813149410 5.268985513 0
  1.807721684 7.903641922 0
  0.872904031 1.336431281 0
  0.858720279 2.005651328 0
  5.217083860 -16.497654298 0
  5.148196479 -23.308131339 0
  1.580599469 -2.236827346 0
  1.347895923 -2.226941952 0
  1.807739822 -2.504198722 0
  1.805061309 -3.138244524 0
0 0 3 2 1.0
  5.877811344300 0.128599949830
  4.363153828600 -0.346325697250
  1.804847515500 0.699306370510
0 0 1 1 1.0
  0.666409630000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
  0.300557260000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
  0.150401350000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
  4.275185615400 0.045723074174
  1.965666336000 -0.250199619760
  0.476891952120 0.556608500660
  0.215297495880 0.582185534060
0 2 1 0 1.0
  0.301612360000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
  0.150000770000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
  0.159720620000 1.000000000000

```

A.1.56 BARIUM

pob-TZVP-rev2

```

256 8
INPUT
10. 0 2 4 4 4 2
  4.177931587 84.785457583 0
  2.522632800 17.372709041 0
  6.294119351 52.512225743 0
  6.476457746 105.022668647 0
  2.284326647 8.707014937 0
  2.091555201 17.165458832 0
  1.925291745 5.346535679 0
  1.878534118 8.025720742 0
  0.907088727 1.346295081 0
  0.910060953 2.063710453 0
  6.256321669 -20.003223472 0
  6.134135837 -26.118214748 0
  1.641382784 -2.344457989 0
  1.599343316 -2.980867480 0
  2.142381001 -3.316602759 0
  2.159981109 -4.275647018 0
0 0 2 2 1.0
  6.000000000000 -0.565871748380
  4.982208222600 0.975147685350
0 0 1 2 1.0
  1.955486070000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
  0.402650690000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
  0.150342160000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
  5.500000000000 -0.445863129980
  4.901793833600 0.677554798130
  2.614268506200 -0.460105549540
  0.479033949830 0.687496080210
0 2 1 0 1.0
  0.368107090000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
  0.160866000000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
  0.261872980000 1.000000000000

```

A.1.57 LANTHAN

pob-TZV-rev2

```

257 11
INPUT
11. 0 2 2 2 1 0
3.309900 91.932177 0
1.655000 -3.788764 0
2.836800 63.759486 0
1.418400 -0.647958 0
2.021300 36.116173 0
1.010700 0.219114 0
4.028600 -36.010016 0
0 0 2 2.0 1.0
      5.08739900000    -0.44174952534
      4.27097800000    0.85812466843
0 0 1 2 1.0
      2.22155251000    1.00000000000
0 0 1 0 1.0
      0.85609540000    1.00000000000
0 0 1 0 1.0
      0.28383613000    1.00000000000
0 2 4 6.0 1.0
      6.00000000000    -0.01139796092
      3.68081916150    0.14675038550
      2.32654620810    -0.35581819167
      0.64342629633    0.45834955229
0 2 1 0 1.0
      0.32461427000    1.00000000000
0 2 1 0 1.0
      0.17683631000    1.00000000000
0 3 3 1 1.0
      1.26752880180    -0.17569274035
      0.89395340284    0.25139922933
      0.33095767339    0.44603267053
0 3 1 0 1.0
      0.57911707000    1.00000000000
0 3 1 0 1.0
      0.15006509000    1.00000000000
0 4 1 0 1.0
      0.45683000000    1.00000000000

```

A.1.58 CER

pob-TZV-rev2

```

258 17
INPUT
30. 0 1 1 1 1 1
20.137829 580.083457 0
15.998482 310.302833 0
14.974187 167.813944 0
23.402455 -49.390229 0
16.570553 -21.331879 0
0 0 5 2.0 1.0
      66920.6810000    0.00000500000
      7142.419000000    0.00006200000
      1149.227900000    0.00040800000
      626.047400000    0.00008000000
      137.281300000    0.00355900000
0 0 3 2.0 1.0
      22.7127459648    -0.15180386770
      9.51500267150    0.72823137760
      3.98609996250    -0.66830729940
0 0 1 2.0 1.0
      1.66988843400    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
      0.69956283290    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
      0.29306637930    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
      1540.61420120    -0.00002695720
      327.036205010    -0.00028472250
      109.603501540    -0.00032344800
      21.5388437560    -0.07068031300
      13.1938727080    0.24804039000
      3.02694433060    -0.25859425000
0 2 3 6.0 1.0
      5.22605690000    0.60270031300
      2.75996090000    0.54472955950
      1.45757770000    0.58311408810
0 2 1 0.0 1.0
      0.76976920000    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
      0.40652690000    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
      0.19469310000    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
      367.715700000    0.00012000000
      109.879800000    0.00099100000
      36.021100000    0.00777800000
      14.763700000    -0.06295800000
      7.328100000    0.18034200000
      3.944100000    0.43252900000
0 3 1 0.0 1.0
      1.72170037700    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
      0.51612914010    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
      0.15472453440    1.00000000000
0 4 5 2.0 1.0
      123.482100000    0.00156600000
      43.988100000    0.01810100000
      19.451800000    0.07615700000
      8.601300000    0.19268300000
      3.804900000    0.32433200000
0 4 1 0.0 1.0
      1.50956272000    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
      0.48468216000    1.00000000000

```

A.1.59 PRASEODYM

pob-TZV-rev2

```

259 17
INPUT
31. 0 1 1 1 1 1
20.766278 577.573122 0
16.078448 295.785846 0
14.705089 150.867055 0
23.378969 -48.736766 0
17.447138 -22.329488 0
0 0 5 2.0 1.0
    66920.6810000    0.0000800000
    10906.6250000    0.0000500000
    2635.41470000    0.0002430000
    713.905100000    0.0008760000
    140.013900000    0.0041760000
0 0 3 2.0 1.0
    23.7261140946    -0.14779287290
    9.94966265420    0.72547279220
    4.17243997640    -0.67219528000
0 0 1 2.0 1.0
    1.74973322830    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.73375923620    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.30770554510    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
    1542.42775300    -0.00003913850
    334.969076230    -0.00039055170
    109.623432400    -0.00089406460
    22.1830788620    -0.07060472680
    13.6581632000    0.24747588570
    3.03319537050    -0.25776259940
0 2 3 6.0 1.0
    5.83188443090    0.59341785120
    3.00721199580    0.60089569150
    1.55066927240    0.53551808730
0 2 1 0.0 1.0
    0.79960282010    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.41231530240    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.21261044140    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
    355.961500000    0.00019300000
    107.141400000    0.00154500000
    37.5562000000    0.00900400000
    15.0859000000    -0.04729600000
    7.38320000000    0.20233700000
    3.97950000000    0.43537400000
0 3 1 0.0 1.0
    1.75458793300    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.52458323420    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.15683885910    1.00000000000
0 4 5 3.0 1.0
    124.508300000    0.00188500000
    44.5837000000    0.02094900000
    19.8731000000    0.08520800000
    8.91020000000    0.20531200000
    3.99770000000    0.33340300000
0 4 1 0.0 1.0
    1.55538200000    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
    0.47556426000    1.00000000000

```

A.1.60 NEODYM

pob-TZV-rev2

```

260 17
INPUT
32. 0 1 1 1 1 1
21.352267 574.370980 0
16.119265 280.946440 0
14.494103 138.670627 0
23.183860 -47.522668 0
18.344174 -23.344587 0
0 0 5 2.0 1.0
    67945.5900000    0.00001500000
    9404.40830000    0.00012500000
    2084.31770000    0.00061000000
    586.989500000    0.00177300000
    142.940600000    0.00539200000
0 0 3 2.0 1.0
    24.6996391121    -0.14265363230
    10.3656735145    0.71925984600
    4.35015211850    -0.67993765540
0 0 1 2.0 1.0
    1.82562410710    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.76615789280    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.32153273740    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
    1541.91529780    -0.00007199750
    335.402890490    -0.00058631670
    106.742033220    -0.00170099140
    22.8967101960    -0.07255832300
    14.2003993160    0.24695703000
    3.08673944240    -0.25921515000
0 2 3 6.0 1.0
    6.41989877720    0.56032901900
    3.37795164860    0.63573423580
    1.77737340360    0.53091748130
0 2 1 0.0 1.0
    0.93519876670    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.49207258950    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.22891333690    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
    350.961200000    0.00028200000
    105.962100000    0.00222200000
    38.4704000000    0.01101600000
    15.4826000000    -0.03180400000
    7.42600000000    0.22399400000
    3.99960000000    0.43687400000
0 3 1 0.0 1.0
    1.77432991560    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.52406885160    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.15478979350    1.00000000000
0 4 5 4.0 1.0
    126.084500000    0.00217200000
    45.1679000000    0.02358500000
    20.1700000000    0.09414200000
    9.09990000000    0.21745600000
    4.10850000000    0.33961200000
0 4 1 0.0 1.0
    1.62579343000    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
    0.50950348000    1.00000000000

```

A.1.61 PROMETHIUM

pob-TZV-rev2

```

261 17
INPUT
33. 0 1 1 1 1 1
21.942865 575.395749 0
16.555161 281.704514 0
13.960308 123.524737 0
24.033546 -50.741511 0
19.260245 -24.372510 0
0 0 5 2.0 1.0
    69642.7150000    0.00002900000
    10512.9760000    0.00021700000
    2302.55780000    0.00113600000
    604.176200000    0.00368800000
    155.762300000    0.00776300000
0 0 3 2.0 1.0
    25.7667176639   -0.13745038340
    10.7672119034    0.71055278120
    4.49932559070    -0.69008849950
0 0 1 2.0 1.0
    1.88014603520    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.78566199370    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.32830682130    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
    1541.87639650    -0.00009781370
    336.040089620    -0.00078060180
    106.566230430    -0.00230693770
    23.8114479910    -0.07441477800
    14.9085510390    0.24496395000
    3.17491647100    -0.26347889000
0 2 3 6.0 1.0
    6.86680894080    0.54699677310
    3.42034081450    0.70340909000
    1.70366343200    0.45388344570
0 2 1 0.0 1.0
    0.84859060750    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.42268091550    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.21053633490    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
    341.806000000    0.00043500000
    102.941800000    0.00342000000
    38.2234000000    0.01499100000
    16.1246000000    -0.01141300000
    7.42430000000    0.24276300000
    4.01770000000    0.43130900000
0 3 1 0.0 1.0
    1.77220635430    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.54644888310    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.15949437470    1.00000000000
0 4 5 5.0 1.0
    126.651600000    0.00261000000
    45.6672000000    0.02733100000
    20.4949000000    0.10293400000
    9.31030000000    0.22727400000
    4.23510000000    0.34313100000
0 4 1 0.0 1.0
    1.65012912000    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
    0.49369858000    1.00000000000

```

A.1.62 SAMARIUM

pob-TZV-rev2

```

262 17
INPUT
34. 0 1 1 1 1 1
22.344471 572.985332 0
16.694590 272.359145 0
13.727705 115.293900 0
24.059092 -51.108392 0
20.197249 -25.421885 0
0 0 5 2.0 1.0
    70078.1710000    0.00009700000
    10598.3840000    0.00073000000
    2413.86600000    0.00352300000
    677.403100000    0.01087300000
    208.507300000    0.01782400000
0 0 3 2.0 1.0
    26.9219000484    -0.16138909310
    11.4520098392    0.74191766670
    4.87144403340    -0.65077779350
0 0 1 2.0 1.0
    2.07220979580    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.88147444750    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.37496068360    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
    1545.81729510    -0.00014093760
    358.330975270    -0.00104975820
    105.410950060    -0.00380470090
    24.3236928190    -0.07575838500
    15.3300167860    0.24471563000
    3.27770302870    -0.25977821000
0 2 3 6.0 1.0
    7.31216467140    0.52064904280
    3.64232449680    0.69746092260
    1.81430921440    0.49241530810
0 2 1 0.0 1.0
    0.90374098410    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.45017010330    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.22423805650    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
    398.015400000    0.00043300000
    115.546600000    0.00385200000
    41.8937000000    0.01732400000
    20.7743000000    0.00574300000
    7.53040000000    0.25998300000
    4.04540000000    0.43147800000
0 3 1 0.0 1.0
    1.81502380000    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.59317250000    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.16400040000    1.00000000000
0 4 5 6.0 1.0
    127.186300000    0.00305000000
    45.9396000000    0.03114500000
    20.6234000000    0.11362400000
    9.38550000000    0.24012800000
    4.27900000000    0.34765200000
0 4 1 0.0 1.0
    1.67973379000    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
    0.50638403000    1.00000000000

```

A.1.63 EUROPIUM

pob-TZV-rev2

```

263 17
INPUT
35. 0 1 1 1 1 1
23.471384 607.659331 0
16.772479 264.385476 0
13.981343 115.381375 0
23.962888 -49.400794 0
21.232458 -26.748273 0
0 0 5 2.0 1.0
    70059.4200000    0.00009700000
    10776.2350000    0.00070700000
    2482.49010000    0.00336200000
    702.152600000    0.01020600000
    216.792600000    0.01659700000
0 0 3 2.0 1.0
    28.1428840958    -0.15654012280
    11.9192447914    0.73413652070
    5.04811077330    -0.66071079830
0 0 1 2.0 1.0
    2.13800646150    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.90550145090    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.38350346090    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
    1545.47889690    -0.00021477690
    348.797622130    -0.00168031020
    105.529435290    -0.00573488480
    25.6179974540    -0.07589990300
    15.7844303300    0.24468327000
    3.38528712390    -0.26307923010
0 2 3 6.0 1.0
    7.43969776640    0.56350662210
    3.69886801650    0.70426115160
    1.83900274360    0.43182926870
0 2 1 0.0 1.0
    0.91431515690    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.45457909680    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.22600757920    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
    389.084100000    0.00053400000
    117.760200000    0.00425800000
    44.9869000000    0.01716000000
    22.8599000000    0.01242700000
    7.83310000000    0.27041600000
    4.11340000000    0.44527200000
0 3 1 0.0 1.0
    1.77935052690    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.57349124040    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.16483834290    1.00000000000
0 4 5 7.0 1.0
    128.234100000    0.00342400000
    46.2685000000    0.03431300000
    20.7366000000    0.12319400000
    9.44790000000    0.25182400000
    4.31490000000    0.35129200000
0 4 1 0.0 1.0
    1.70132463630    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
    0.49847202460    1.00000000000

```

A.1.64 GADOLINIUM

pob-TZV-rev2

```

264 17
INPUT
36. 0 1 1 1 1 1
24.602151 637.200869 0
16.889250 261.689601 0
13.643358 106.856533 0
24.126917 -50.683590 0
22.131887 -27.579630 0
0 0 5 2.0 1.0
    70672.9820000    0.00013500000
    10580.4200000    0.00100600000
    2467.21960000    0.00460500000
    710.305500000    0.01357700000
    223.693400000    0.02091500000
0 0 3 2.0 1.0
    29.9711908328    -0.17678077880
    12.7277554910    0.76173703920
    5.40504916010    -0.62330188460
0 0 1 2.0 1.0
    2.29534236760    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.97475460970    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.41394545870    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
    1547.51768280    -0.00027484380
    341.043553630    -0.00220275190
    100.448088110    -0.00749933300
    25.6387242000    -0.07563291190
    15.8976303160    0.24448929000
    3.56433086470    -0.26400163000
0 2 3 6.0 1.0
    7.77881762200    0.55870406360
    3.86851600440    0.67900264680
    1.92386771400    0.47624066910
0 2 1 0.0 1.0
    0.95676661980    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.47581356970    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.23662881680    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
    406.099400000    0.00065500000
    122.420500000    0.00534100000
    46.3679000000    0.02218000000
    20.7289000000    0.02963000000
    7.97730000000    0.28827000000
    4.11750000000    0.44967800000
0 3 1 0.0 1.0
    1.86303910000    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.59182520000    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.18185580000    1.00000000000
0 4 5 8.0 1.0
    128.705200000    0.00397000000
    46.5647000000    0.03873500000
    20.8882000000    0.13395800000
    9.52330000000    0.26283500000
    4.34760000000    0.35391100000
0 4 1 0.0 1.0
    1.76178097000    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
    0.57925767000    1.00000000000

```

A.1.65 TERBIUM

pob-TZV-rev2

```

265 17
INPUT
37. 0 1 1 1 1 1
24.952956 668.597155 0
17.610899 266.980475 0
12.976009 97.506596 0
24.248869 -52.175757 0
23.130672 -28.694268 0
0 0 5 2.0 1.0
      72672.9820000    0.00014500000
      10989.4670000    0.00108100000
      2527.11750000    0.00506100000
      721.010200000    0.01472700000
      226.918200000    0.02202900000
0 0 3 2.0 1.0
      32.1022711486    -0.19973476500
      13.4088232963    0.79176788850
      5.60074212070    -0.57724313280
0 0 1 2.0 1.0
      2.33937845320    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
      0.97713685610    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
      0.40814107450    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
      1496.74063750    -0.00035252190
      336.672248580    -0.00278029370
      95.1077974360    -0.00972719980
      26.1739833510    -0.07597521370
      16.5741987940    0.24438375030
      3.75897764320    -0.26379918980
0 2 3 6.0 1.0
      8.37323836930    0.55540676620
      4.17040241710    0.68802103320
      2.07712423240    0.46706571480
0 2 1 0.0 1.0
      1.03453927110    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
      0.51526600420    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
      0.25663506690    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
      410.830700000    0.00084900000
      123.835500000    0.00693700000
      47.013100000    0.02853300000
      20.298900000    0.05034200000
      8.013800000    0.30163300000
      4.085500000    0.44817800000
0 3 1 0.0 1.0
      1.85048304370    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
      0.57896170420    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
      0.16485572440    1.00000000000
0 4 5 9.0 1.0
      128.966600000    0.00458800000
      46.786100000    0.04356300000
      21.002100000    0.14488000000
      9.577300000    0.27243000000
      4.371600000    0.35365200000
0 4 1 0.0 1.0
      1.78247254000    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
      0.57298275000    1.00000000000

```

A.1.66 DYSPROSIUM

pob-TZV-rev2

```

266 17
INPUT
38. 0 1 1 1 1 1
26.429586 705.671221 0
17.317034 254.866989 0
12.913599 95.045187 0
24.907878 -54.574093 0
24.148753 -29.828277 0
0 0 5 2.0 1.0
      72672.9820000    0.00014500000
      10989.4670000    0.00108100000
      2527.11750000    0.00506100000
      721.010200000    0.01472700000
      226.918200000    0.02202900000
0 0 3 2.0 1.0
      32.0577770784    -0.16791151350
      13.4678153474    0.74014202970
      5.65797340800    -0.65114936800
0 0 1 2.0 1.0
      2.37697520050    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
      0.99859272860    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
      0.41951949580    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
      1496.74063750    -0.00035252190
      336.672248580    -0.00278029370
      95.1077974360    -0.00972719980
      26.1739833510    -0.07597521370
      16.5741987940    0.24438375030
      3.75897764320    -0.26379918980
0 2 3 6.0 1.0
      10.9710729194    0.64060565340
      5.26655816040    0.61865241710
      2.52816065120    0.45485556350
0 2 1 0.0 1.0
      1.21361923360    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
      0.58258625440    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
      0.27966493470    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
      410.830700000    0.00084900000
      123.835500000    0.00693700000
      47.013100000    0.02853300000
      20.298900000    0.05034200000
      8.013800000    0.30163300000
      4.085500000    0.44817800000
0 3 1 0.0 1.0
      1.88889686490    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
      0.58832356040    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
      0.18928620250    1.00000000000
0 4 5 10.0 1.0
      128.966600000    0.00458800000
      46.786100000    0.04356300000
      21.002100000    0.14488000000
      9.577300000    0.27243000000
      4.371600000    0.35365200000
0 4 1 0.0 1.0
      1.80306563680    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
      0.55801013520    1.00000000000

```


A.1.67 HOLMIUM

pob-TZV-rev2

```

267 17
INPUT
39. 0 1 1 1 1 1
28.397257 755.703136 0
17.438633 253.551998 0
12.434212 89.635677 0
25.387010 -55.482036 0
25.188501 -30.991125 0
0 0 5 2.0 1.0
      86373.9550000    0.00007800000
      13014.2000000    0.00058800000
      2974.24170000    0.00280100000
      840.771000000    0.00836400000
      258.122300000    0.01341900000
0 0 3 2.0 1.0
      32.6808024198    -0.14996959060
      13.7723363668    0.72598631630
      5.80393487780    -0.67115794750
0 0 1 2.0 1.0
      2.44589292400    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
      1.03074764300    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
      0.43437743870    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
      1332.98630820    -0.00069886750
      314.406879310    -0.00474434150
      97.9117194350    -0.01416471110
      27.9099616030    -0.06765892740
      16.5450973110    0.23908917080
      3.93315681070    -0.28419452940
0 2 3 6.0 1.0
      10.8744195965    0.59929691950
      5.19753937200    0.64188427340
      2.48421676970    0.47835946930
0 2 1 0.0 1.0
      1.18735665430    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
      0.56750918100    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
      0.27124678110    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
      454.440400000    0.00106500000
      137.412300000    0.00875400000
      52.6936000000    0.03589600000
      22.6037000000    0.07684800000
      8.78080000000    0.29227300000
      4.37520000000    0.45709200000
0 3 1 0.0 1.0
      1.91491899210    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
      0.57894073860    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
      0.17498807210    1.00000000000
0 4 5 11.0 1.0
      136.467800000    0.00523000000
      49.5692000000    0.04844900000
      22.2471000000    0.15620800000
      10.1359000000    0.28238400000
      4.61860000000    0.35388100000
0 4 1 0.0 1.0
      1.82340225000    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
      0.54729522000    1.00000000000

```

A.1.68 ERBIUM

pob-TZV-rev2

```

268 17
INPUT
40. 0 1 1 1 1 1
29.798592 800.952876 0
18.114237 262.019869 0
11.369587 80.170552 0
21.821233 -42.336285 0
26.250735 -32.185278 0
0 0 5 2.0 1.0
      89904.8350000    0.00006300000
      13532.8740000    0.00047300000
      3087.30420000    0.00225400000
      870.187600000    0.00670600000
      263.426200000    0.01088200000
0 0 3 2.0 1.0
      36.2009203158    -0.14508269740
      14.8758694867    0.72006715440
      6.11286926000    -0.67856783300
0 0 1 2.0 1.0
      2.51193186550    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
      1.03221603940    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
      0.42416355580    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
      1313.71920000    -0.00085085700
      317.626340000    -0.00563321210
      100.720620000    -0.01592806000
      31.0854120000    -0.05626793600
      16.7012420000    0.23405579000
      4.45446110000    -0.30821909000
0 2 3 6.0 1.0
      11.3394997013    0.57443728390
      5.33652156360    0.55695345610
      2.51143905370    0.59985386110
0 2 1 0.0 1.0
      1.18191710560    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
      0.55622613750    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
      0.26176752550    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
      456.000800000    0.00141800000
      138.152300000    0.01158600000
      53.2044000000    0.04684900000
      22.6815000000    0.10408300000
      8.99710000000    0.28843400000
      4.42980000000    0.44983300000
0 3 1 0.0 1.0
      1.77070870000    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
      0.54158030000    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
      0.16564510000    1.00000000000
0 4 5 12.0 1.0
      137.957500000    0.00521800000
      49.6732000000    0.04804700000
      22.2754000000    0.16363400000
      10.2123000000    0.28948300000
      4.65890000000    0.35374200000
0 4 1 0.0 1.0
      1.84934804000    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
      0.55248951000    1.00000000000

```

A.1.69 THULIUM

pob-TZV-rev2

```

269 17
INPUT
41. 0 1 1 1 1 1
31.144122 845.510743 0
18.092353 258.585239 0
11.469159 80.729059 0
23.605544 -48.701266 0
27.329781 -33.395496 0
0 0 5 2.0 1.0
    91965.7410000    0.00005600000
    13821.7180000    0.00042000000
    3143.93930000    0.00201000000
    882.034800000    0.00593100000
    261.838200000    0.00967100000
0 0 3 2.0 1.0
    35.9665962863   -0.13286112540
    14.7044955717   0.71648525110
    6.01175013330   -0.68483341500
0 0 1 2.0 1.0
    2.45782927330    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    1.00485293010    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.41082162300    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
    1416.211600000   -0.00095591410
    364.667740000   -0.00558525730
    124.321620000   -0.01618171800
    42.4521950000   -0.03655986800
    14.7305450000   0.23712942000
    5.44812450000   -0.30572341000
0 2 3 6.0 1.0
    12.1118730617    0.53961538850
    5.88624605720    0.36961137710
    2.86065519920    0.75644078580
0 2 1 0.0 1.0
    1.39024908050    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.67564679110    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.32835740930    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
    462.756300000    0.00159000000
    140.268800000    0.01289200000
    54.0389000000    0.05141600000
    22.9937000000    0.11270300000
    9.17440000000    0.29479100000
    4.49850000000    0.44636800000
0 3 1 0.0 1.0
    1.83793980000    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.56836580000    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.17576190000    1.00000000000
0 4 5 13.0 1.0
    139.459200000    0.00598000000
    50.46880000000    0.05373600000
    22.64690000000    0.17238700000
    10.34670000000    0.29555200000
    4.71360000000    0.35243800000
0 4 1 0.0 1.0
    1.87212552000    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
    0.55664100000    1.00000000000

```

A.1.70 YTTERBIUM

pob-TZV-rev2

```

270 17
INPUT
42. 0 1 1 1 1 1
32.424484 891.013777 0
18.656232 264.036953 0
10.490222 73.923919 0
20.774183 -39.592173 0
28.431028 -34.638638 0
0 0 5 2.0 1.0
    91972.9030000    0.00005100000
    13787.3710000    0.00038600000
    3123.61350000    0.00184400000
    871.475400000    0.00535600000
    250.463000000    0.00885900000
0 0 3 2.0 1.0
    37.5794452871   -0.13936860690
    15.6390190085   0.71173829990
    6.50831627980   -0.68848019860
0 0 1 2.0 1.0
    2.70849346590    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    1.12716354580    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.46907909320    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
    1497.556700000   -0.00101829340
    375.041010000   -0.00609194010
    128.697270000   -0.01707769300
    45.2707590000   -0.03565550800
    14.9069710000   0.23732226000
    5.64508580000   -0.30559689000
0 2 3 6.0 1.0
    12.9047213645    0.56892870090
    6.08475319410    0.40516681020
    2.86904462230    0.71565353990
0 2 1 0.0 1.0
    1.35279390670    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.63786088920    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.30076016160    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
    469.760600000    0.00198400000
    142.612800000    0.01601300000
    55.1267000000    0.06315300000
    23.4415000000    0.13780000000
    9.49510000000    0.28549800000
    4.57920000000    0.43830900000
0 3 1 0.0 1.0
    1.81511277680    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.56229521080    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.16767265400    1.00000000000
0 4 5 14.0 1.0
    142.029300000    0.00595700000
    51.08620000000    0.05318000000
    22.87410000000    0.17807600000
    10.50250000000    0.30060000000
    4.78720000000    0.35034200000
0 4 1 0.0 1.0
    1.92998925000    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
    0.59540728000    1.00000000000

```

A.1.71 LUTETIUM

pob-TZV-rev2

```

271 17
INPUT
43. 0 1 1 1 1 1
35.162097 989.995584 0
19.464402 278.865652 0
10.006865 71.009178 0
23.517932 -47.405890 0
29.412238 -35.557146 0
0 0 5 2.0 1.0
      95169.7670000    0.00002200000
      15488.4030000    0.00014500000
      3776.233500000   0.00065100000
      1079.050100000   0.00203800000
      268.953800000    0.00512700000
0 0 3 2.0 1.0
      40.0851115671    -0.14243705220
      16.7447894751    0.71793451110
      6.99481587070    -0.68138221580
0 0 1 2.0 1.0
      2.92195068420    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
      1.22058907040    1.00000000000
0 0 1 0.0 1.0
      0.50987776310    1.00000000000
0 2 6 6.0 1.0
      1500.53173130    -0.00101925700
      382.397489370    -0.00594762120
      132.999696280    -0.01626516090
      46.1100324190    -0.03562384580
      15.5835290110    0.23709171070
      5.78566770220    -0.30670977840
0 2 3 6.0 1.0
      13.2093801641    0.56044904210
      6.34919554450    0.40061288820
      3.05179225380    0.72484907740
0 2 1 0.0 1.0
      1.46686866000    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
      0.70506230000    1.00000000000
0 2 1 0.0 1.0
      0.33889390400    1.00000000000
0 3 6 10.0 1.0
      484.527500000    0.00228600000
      146.665500000    0.01862900000
      56.37790000000   0.07408800000
      23.67110000000   0.16155400000
      9.44010000000    0.30809100000
      4.37120000000    0.44833400000
0 3 1 1.0 1.0
      1.86574235150    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
      0.63238834800    1.00000000000
0 3 1 0.0 1.0
      0.16434632830    1.00000000000
0 4 5 14.0 1.0
      175.155900000    0.00410200000
      62.89090000000    0.03908600000
      28.36240000000    0.14704400000
      13.24780000000    0.27109200000
      6.14400000000    0.34566500000
0 4 1 0.0 1.0
      2.52027411000    1.00000000000
0 4 1 0.0 1.0
      0.81050133000    1.00000000000

```

A.1.72 HAFNIUM

pob-TZVP-rev2

```

272 11
INPUT
12. 0 3 6 6 2 2
10.248856 478.237404 0
10.729127 0.388024 2
      1.964856 -1.071232 0
      8.683462 101.046818 0
      7.916920 212.197761 0
      9.379243 0.132646 2
      8.244209 0.453108 2
      1.596686 -0.407914 0
      1.710281 -0.561817 0
      5.189557 43.115467 0
      5.253229 65.934732 0
      5.937871 0.025912 2
      5.712906 0.033741 2
      1.014856 -0.280579 0
      0.473712 -0.084849 0
      1.912608 4.811801 0
      1.880740 6.418574 0
      2.724180 -4.636585 0
      2.708953 -5.767288 0
0 0 4 2 1.0
      24.00000000000    0.193694486440
      16.00000000000    -3.506463078200
      14.40000000000    4.308258100000
      10.3045046670    -0.910458097420
0 0 1 2 1.0
      3.44828252000    1.000000000000
0 0 1 0 1.0
      0.96247078000    1.000000000000
0 0 1 0 1.0
      0.39628742000    1.000000000000
0 2 4 6 1.0
      17.00000000000    -0.030316491880
      11.7380720970    0.101392796860
      4.92039671610    -0.282279246570
      1.12517261380    0.520320085010
0 2 1 0 1.0
      0.61894120000    1.000000000000
0 2 1 0 1.0
      0.38553583000    1.000000000000
0 3 3 2 1.0
      3.98206232290    -0.042446023944
      1.30779877720    0.184092325640
      0.53272310298    0.414844235160
0 3 1 0 1.0
      1.13258482000    1.000000000000
0 3 1 0 1.0
      0.18168857000    1.000000000000
0 4 1 0 1.0
      0.31547000000    1.000000000000

```

A.1.73 TANTAL

pob-TZVP-rev2

```

273 11
INPUT
13. 0 3 6 6 2 2
10.318069 454.600649 0
10.540267 2.837975 2
2.574726 -0.814736 0
8.743342 96.910783 0
7.916223 195.850432 0
9.275736 4.812524 2
8.101675 6.338512 2
2.077127 -0.459173 0
2.750372 -0.644586 0
5.447314 45.969976 0
5.212545 69.638972 0
5.884358 0.802933 2
5.649579 0.429595 2
1.388180 -0.307227 0
1.294398 -0.461560 0
2.161275 5.757773 0
2.125939 7.678167 0
3.145920 -5.684066 0
3.127942 -7.062313 0
0 0 4 2 1 0
24.4736509440 0.205903224880
18.7213725490 -0.746707955140
11.5000000000 3.407136389700
10.3500000000 -2.817548760900
0 0 1 2 1 0
3.54142726000 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
1.04824462000 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
0.42845553000 1.000000000000
0 2 4 6 1 0
17.0000000000 -0.032577305616
12.0081865360 0.103362873650
5.02787605830 -0.285265216960
1.19371241840 0.517901411550
0 2 1 0 1 0
0.61019100000 1.000000000000
0 2 1 0 1 0
0.25240065000 1.000000000000
0 3 3 3 1 0
3.97387962780 -0.052799310714
1.45288848130 0.185583194710
0.61042908544 0.429590716310
0 3 1 0 1 0
0.30647046000 1.000000000000
0 3 1 0 1 0
0.15529436000 1.000000000000
0 4 1 0 1 0
0.57386000000 1.000000000000

```

A.1.74 WOLFRAM

pob-TZVP-rev2

```

274 11
INPUT
14. 0 2 6 6 2 2
11.063795 419.227599 0
8.217641 41.191307 0
9.338188 107.348110 0
8.430448 214.699568 0
9.490020 0.025442 2
9.489947 0.051895 2
1.882997 -0.117184 0
1.906972 0.296689 0
6.205433 58.881279 0
6.122157 98.683556 0
6.274556 0.019537 2
6.226375 0.021956 2
1.963875 -0.088577 0
1.888287 -0.209726 0
2.307953 6.232472 0
2.270609 8.311345 0
3.583491 -6.802944 0
3.562515 -8.443232 0
0 0 3 2 1 0
30.0000000000 0.322464834100
27.0000000000 -0.466922572140
13.0780456840 0.426995637760
0 0 1 2 1 0
4.56489858000 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
0.92909758000 1.000000000000
0 0 1 0 1 0
0.25943180000 1.000000000000
0 2 4 6 1 0
17.0000000000 -0.037817768433
12.4319734320 0.109056738450
5.15862176580 -0.293999550200
1.28014548120 0.515607266970
0 2 1 0 1 0
0.69177050000 1.000000000000
0 2 1 0 1 0
0.35872359000 1.000000000000
0 3 4 4 1 0
7.40647373150 0.086993963018
5.90262686030 -0.176675400110
1.29847567500 0.551456970300
0.57153508541 0.953135965350
0 3 1 0 1 0
0.39060699000 1.000000000000
0 3 1 0 1 0
0.22840914000 1.000000000000
0 4 1 0 1 0
0.43199000000 1.000000000000

```

A.1.75 RHENIUM

pob-TZVP-rev2

```

275 11
INPUT
15. 0 2 4 4 2 2
12.163814 421.970300 0
7.107595 50.134439 0
9.684597 88.481910 0
9.476214 176.787220 0
7.668066 10.434338 0
5.055156 20.458743 0
6.509888 43.162431 0
6.091216 64.767759 0
4.164006 5.340301 0
4.407379 8.243332 0
2.562658 7.244543 0
2.521549 9.659266 0
4.034599 -7.974940 0
4.009628 -9.882736 0
0 0 3 2 1.0
30.0000000000 0.317807178110
27.0000000000 -0.464923213320
13.0780456840 0.457236413050
0 0 1 2 1.0
5.03527130000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.84827060000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.13708770000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
18.0000000000 -0.026890962397
12.3186062500 0.099711498502
5.37192345050 -0.292893981450
1.35066467480 0.514663014340
0 2 1 0 1.0
0.70111920000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.29071390000 1.000000000000
0 3 4 5 1.0
7.73528776720 0.083901798556
6.09494436100 -0.177222587340
1.38711054970 0.552382596920
0.62324027854 0.919801112390
0 3 1 0 1.0
0.38849660000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.20321100000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
0.52989000000 1.000000000000

```

A.1.76 OSMIUM

pob-TZVP-rev2

```

276 11
INPUT
16. 0 2 4 4 2 2
13.002001 424.390376 0
6.962763 57.122503 0
10.498941 88.279003 0
9.992523 176.486064 0
6.588248 11.715012 0
5.037167 22.915006 0
7.083441 44.777708 0
6.721179 67.153648 0
3.794626 5.550387 0
3.748125 8.220104 0
2.826276 8.328332 0
2.781198 11.103102 0
4.496981 -9.181343 0
4.467738 -11.361604 0
0 0 3 2 1.0
30.0000000000 0.322130048040
27.0000000000 -0.479229181370
13.5247300050 0.474659468370
0 0 1 2 1.0
5.07180090000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
1.01689660000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.15681750000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
15.5000000000 0.160164633760
14.0000000000 -0.232015204020
5.54582904200 0.297725872740
1.41395022150 -0.542532381760
0 2 1 0 1.0
1.02881280000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.39942220000 1.000000000000
0 3 4 6 1.0
8.29450594870 0.069648222110
6.30603974300 -0.164442296300
1.48901091100 0.551545410330
0.67315390607 0.884613702910
0 3 1 0 1.0
0.41898000000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.20060820000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
0.55065000000 1.000000000000

```

A.1.77 IRIDIUM**pob-TZVP-rev2**

```

277 11
INPUT
17. 0 2 4 4 2 2
13.831474 426.958149 0
7.047914 65.338813 0
11.106433 88.075442 0
10.456552 176.124770 0
6.379614 12.682260 0
5.064726 24.635949 0
7.548754 46.433258 0
7.265308 69.638074 0
3.800969 6.150248 0
3.718280 9.463560 0
3.098706 9.483610 0
3.049461 12.642742 0
4.969790 -10.410697 0
4.935614 -12.863196 0
0 0 3 2 1.0
30.0000000000 0.307979032280
27.0000000000 -0.467263617810
13.9619739110 0.471610031460
0 0 1 2 1.0
5.47856190000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
1.03410270000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.15511300000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
15.9026641430 -0.162907200990
14.4158306980 0.234832129870
5.75976089910 -0.303053371760
1.50089131080 0.555129820690
0 2 1 0 1.0
0.79499330000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.34430910000 1.000000000000
0 3 4 7 1.0
8.63216925040 0.075000099949
6.58981923020 -0.173269651730
1.58083796630 0.550651969130
0.71827834905 0.852736414360
0 3 1 0 1.0
0.39656820000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.20217030000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
0.61008000000 1.000000000000

```

A.1.78 PLATIN**pob-TZVP-rev2**

```

278 11
INPUT
18. 0 2 4 4 2 2
14.604500 429.646087 0
7.218287 73.156884 0
11.577162 88.022917 0
10.883843 175.998196 0
6.424403 13.682274 0
5.224198 27.414651 0
7.699610 43.557852 0
7.550808 65.369108 0
3.961164 7.018596 0
3.872777 11.391733 0
3.379869 10.710220 0
3.326255 14.278125 0
5.452020 -11.651749 0
5.412585 -14.375525 0
0 0 3 2 1.0
30.0000000000 0.271482639000
27.0000000000 -0.422267587740
14.4083185640 0.443615819950
0 0 1 2 1.0
5.76260815000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
1.06835871000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.15368971000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
15.50000000000 -0.156727186290
14.00000000000 0.238534129890
6.11612123390 -0.310413797330
1.57155863850 0.564735250890
0 2 1 0 1.0
0.77232013000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.25285881000 1.000000000000
0 3 4 8 1.0
8.32079376110 0.062945798646
7.42072265200 -0.090271847072
1.65704106390 0.168125264160
0.73943569960 0.250454169700
0 3 1 0 1.0
1.12524984000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.27562365000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
0.56813000000 1.000000000000

```

A.1.79 GOLD

pob-TZVP-rev2

```

279 11
INPUT
19. 0 2 4 4 2 2
13.523218 426.641867 0
6.264384 36.800668 0
11.413867 87.002091 0
10.329215 174.004370 0
5.707424 8.870610 0
4.828165 17.902438 0
7.430963 49.883655 0
8.321990 74.684549 0
4.609642 6.486227 0
3.511507 9.546821 0
3.084639 8.791640 0
3.024743 11.658456 0
3.978442 -5.234337 0
4.011491 -6.738142 0
0 0 3 2 1.0
30.0000000000 0.207492311080
27.0000000000 -0.332678933940
14.7468243310 0.383028179580
0 0 1 2 1.0
6.10568239000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
1.13068946000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.18001283000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
15.5000000000 0.150017118800
14.0000000000 -0.236098131830
6.42273682050 0.314588969480
1.65956016810 -0.572796704460
0 2 1 0 1.0
0.87155106000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.20887895000 1.000000000000
0 3 4 9 1.0
9.55240986560 0.040145559502
7.26988869370 -0.093690906606
1.77464967890 0.317462823170
0.79960541055 0.467951924830
0 3 1 0 1.0
0.55708019000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.28104926000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
0.72482000000 1.000000000000

```

A.1.80 QUECKSILBER

pob-TZVP-rev2

```

280 11
INPUT
20. 0 2 4 4 2 2
12.413071 275.774797 0
6.897913 49.267898 0
11.310320 80.506984 0
10.210773 161.034824 0
5.939804 9.083416 0
5.019755 18.367773 0
8.407895 51.137256 0
8.214086 76.707459 0
4.012612 6.561821 0
3.795398 9.818070 0
3.273106 9.429001 0
3.208321 12.494856 0
4.485296 -6.338414 0
4.513200 -8.099863 0
0 0 3 2 1.0
48.0137869900 0.005800816491
21.2398750950 -0.173281652350
15.8761008790 0.364166850340
0 0 1 2 1.0
5.75903016000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
1.09413075000 1.000000000000
0 0 1 0 1.0
0.15391724000 1.000000000000
0 2 4 6 1.0
17.5000000000 -0.086457187331
15.2525948550 0.153273182340
6.44047151690 -0.302749552490
1.81801599200 0.543612850260
0 2 1 0 1.0
0.76252216000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.23979495000 1.000000000000
0 3 4 10 1.0
10.0281977010 0.039922353165
7.59206614930 -0.094774230522
1.91442561180 0.311641574630
0.88641552102 0.455670784060
0 3 1 0 1.0
0.65496994000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.25845433000 1.000000000000
0 4 1 0 1.0
0.69569000000 1.000000000000

```

A.1.81 THALLIUM

pob-TZVP-rev2

```

281 12
INPUT
21. 0 2 4 4 4 4
12.167805 281.284663 0
8.294909 62.434251 0
7.151492 4.633408 0
5.172865 9.341756 0
9.891072 72.299253 0
9.003391 144.558037 0
7.130218 35.943039 0
6.926906 53.909593 0
5.417570 10.381939 0
5.138681 15.583822 0
5.626399 15.825488 0
5.548952 21.104021 0
2.874946 2.915127 0
2.821451 3.896903 0
6.679057 -7.494534 0
6.706835 -9.540575 0
7.209284 -7.797992 0
7.070964 -9.259524 0
0 0 4 2 1 0
729.650381450 0.000136728298
46.6655487070 0.006044343995
20.9704487260 -0.200220666970
14.1495886770 0.408016784880
0 0 2 2 1 0
20.7301342850 -0.071861135918
6.15276313090 0.980575084450
0 0 2 0 1 0
1.52213990000 0.757226530531
0.60808142000 0.242773469468
0 0 1 0 1 0
0.19536816000 1.000000000000
0 2 3 6 1 0
15.3838526160 0.617179491800
14.8149295440 -0.728592351510
6.72612536580 0.404381953640
0 2 3 1 1 0
1.96261821490 0.431576611600
1.03318578510 0.392304038530
0.53837445996 0.140074068200
0 2 1 0 1 0
0.51586349000 1.000000000000
0 2 1 0 1 0
0.15756134000 1.000000000000
0 3 6 10 1 0
57.6068199280 0.000160548111
9.73688666670 0.024456562496
6.92562016790 -0.069914775031
2.13962307310 0.194962694900
1.08361871100 0.297316297050
0.52356298209 0.237287081020
0 3 1 0 1 0
0.99500000000 1.000000000000
0 3 1 0 1 0
0.30021654000 1.000000000000
0 3 1 0 1 0
0.15000166000 1.000000000000

```

A.1.82 BLEI

pob-TZVP-rev2

```

282 12
INPUT
22. 0 2 4 4 2 2
12.296303 281.285499 0
8.632634 62.520217 0
10.241790 72.276897 0
8.924176 144.591083 0
6.581342 4.758693 0
6.255403 9.940621 0
7.754336 35.848507 0
7.720281 53.724342 0
4.970264 10.115256 0
4.563789 14.833731 0
3.887512 12.209892 0
3.811963 16.190291 0
5.691577 -9.096665 0
5.715567 -11.531996 0
0 0 4 2 1 0
591.611243700 0.000221265211
46.7572325590 0.005696195913
20.7464626960 -0.213740638310
14.6107964190 0.405026206160
0 0 2 2 1 0
20.2226376120 -0.083541883299
6.47673248650 0.979108923880
0 0 2 0 1 0
1.79457548000 0.585086349000
0.96331994000 0.414913651000
0 0 1 0 1 0
0.18390382000 1.000000000000
0 2 3 6 1 0
15.1891021180 0.619523035830
14.6931444150 -0.724984970860
6.87058900480 0.376800079840
0 2 3 2 1 0
2.20214261230 0.401962848060
1.22091251190 0.460581318620
0.63367559815 0.193676553970
0 2 1 0 1 0
0.37699185000 1.000000000000
0 2 1 0 1 0
0.392304038530 0.15000232000
0.15000232000 1.000000000000
0 3 6 10 1 0
61.3153696280 0.000338708008
12.3721958400 0.013788683942
6.92549449830 -0.075979608103
2.33195399390 0.281137842980
1.21087300030 0.444745122690
0.60090478506 0.353268743510
0 3 1 0 1 0
1.46521682000 1.000000000000
0 3 1 0 1 0
0.27112992000 1.000000000000
0 3 1 0 1 0
0.15026464000 1.000000000000

```


A.1.83 BISMUT

pob-TZVP-rev2

```

283 12
INPUT
23. 0 2 4 4 2 2
13.043090 283.264227 0
8.221682 62.471959 0
10.467777 72.001499 0
9.118901 144.002277 0
6.754791 5.007945 0
6.252592 9.991550 0
8.081474 36.396259 0
7.890595 54.597664 0
4.955556 9.984294 0
4.704559 14.981485 0
4.214546 13.713383 0
4.133400 18.194308 0
6.205709 -10.247443 0
6.227782 -12.955710 0
0 0 4 2 1.0
716.414353100 0.000312543071
83.8060590470 0.001762476895
21.1169628530 -0.219109834370
15.4914481870 0.404112249310
0 0 2 2 1.0
23.2398550290 -0.068255758685
6.64742550000 0.978880464710
0 0 2 0 1.0
1.96177440000 0.653863290000
0.97252866000 0.346136700000
0 0 1 0 1.0
0.20618896000 1.000000000000
0 2 3 6 1.0
15.2496446690 0.745603560000
14.8461760530 -0.855786373380
7.06368267840 0.401491595920
0 2 3 3 1.0
2.58812556160 0.355427296330
1.50202084990 0.639769918900
0.76732724388 0.323327738390
0 2 1 0 1.0
0.42288904000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.17062087000 1.000000000000
0 3 6 10 1.0
66.4044819480 0.000381028783
13.8584269610 0.010746152442
7.06545190000 -0.071947646845
2.52521440350 0.261959749890
1.34195850000 0.425947500000
0.68340941000 0.336803256270
0 3 1 0 1.0
0.90438000000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.41457000000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.15146817000 1.000000000000

```

A.1.84 POLONIUM

pob-TZVP-rev2

```

284 12
INPUT
24. 0 2 4 4 4 2
13.277227 283.244706 0
8.399518 62.396461 0
10.665682 71.991716 0
9.283753 143.971871 0
6.872749 4.949615 0
6.326150 9.740499 0
8.214866 36.378383 0
8.008696 54.562715 0
5.055227 9.889499 0
4.782553 14.693877 0
5.013270 17.428295 0
4.984640 23.380353 0
1.326760 0.163392 0
1.528758 0.324566 0
6.771526 -11.563294 0
6.777925 -14.509788 0
0 0 5 2 1.0
6744.82117650 0.000076891556
744.418925320 0.000712848274
131.040293090 0.002205758396
19.6620210300 -0.643647137440
16.6230256090 0.919971505460
0 0 2 2 1.0
23.0940029650 -0.070404410177
6.97073983810 0.978865400860
0 0 2 0 1.0
1.84973776000 0.675853246983
0.93082999000 0.324146753017
0 0 1 0 1.0
0.26927938000 1.000000000000
0 2 3 6 1.0
253.990244970 0.000083876362
9.87127187480 0.245727104580
7.44898934960 -0.442977636610
0 2 4 4 1.0
8.90273954070 -0.137982504450
5.74146674650 0.263040053260
1.98963298230 0.662258461610
0.94703210822 0.395470518920
0 2 1 0 1.0
0.35554706000 1.000000000000
0 2 1 0 1.0
0.15021472000 1.000000000000
0 3 6 10 1.0
67.9430770460 0.000489191253
14.9142198940 0.010157120776
7.29739483050 -0.069943263066
2.68267844000 0.262447306800
1.43741430090 0.427023614940
0.73903797417 0.325024354770
0 3 1 0 1.0
0.66169712000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.34810921000 1.000000000000
0 3 1 0 1.0
0.15370703000 1.000000000000

```

A.2 GITTERKONSTANTEN

Tabelle A.1: Experimentelle und berechnete Gitterkonstanten der kubischen Verbindungen in Å. Der Asterisk markiert, dass die Geometrieoptimierung nicht konvergiert ist. Alle Ergebnisse werden in Abhängigkeit des jeweiligen Basissatzes mit CRYSTAL17/PW1PW erhalten.

Verbindung	Experiment	CRYSTAL	pob-TZVP	pob-TZVP-rev2
LiF	4.027 ^[246]	3.971 ^[235,238]	4.027	4.045
NaF	4.632 ^[247]	4.636 ^[237,238]	4.627	4.642
KF	5.347 ^[248]	5.320 ^[237,238]	5.364	5.367
CaF ₂	5.463 ^[249]	5.477 ^[238,240]	5.476	5.495
SiF ₄	5.410 ^[420]	5.035 ^[238,421]	5.587	5.361
LiCl	5.130 ^[250]	5.134 ^[235,236]	5.132	5.130
NaCl	5.640 ^[251]	5.684 ^[236,237]	5.662	5.616
KBr	6.570 ^[422]	6.680 ^[237,423]	6.618	6.588
K ₂ O	6.436 ^[252]	6.289 ^[237,239]	6.434	6.456
MgO	4.217 ^[248]	4.207 ^[239,240]	4.204	4.209
CaO	4.811 ^[253]	4.752 ^[239,240]	4.770	4.806
LiH	4.083 ^[254]	3.965 ^[235,241]	4.037	4.044
NaH	4.890 ^[255]	4.758 ^[237,241]	4.800	4.803
KH	5.704 ^[256]	5.554 ^[237,241]	5.633	5.639
K ₂ S	7.407 ^[424]	7.399 ^[237,425]	7.333	7.433
Sc ₂ O ₃	9.846 ^[248]	9.867 ^[239,426]	9.832	9.836
MnO	4.445 ^[248]	4.396 ^[239,427]	4.400	4.387
FeO	4.326 ^[248]	4.254 ^[239,428]	4.242	4.347
CoO	4.250 ^[248]	4.249 ^[239,429]	4.256	4.236
NiO	4.195 ^[248]	4.169 ^[239,427]	4.177	4.165
Cu ₂ O	4.269 ^[430]	4.234 ^[239,429]	4.126	4.221
ZnCr ₂ O ₄	8.329 ^[431]	8.369 ^[239,432,433]	8.347	8.336
C (diamond)	3.567 ^[434]	3.567 ^[435]	3.547	3.550
AlP	5.421 ^[436]	5.385 ^[437,438]	5.392	5.450
AlN	4.365 ^[436]	4.258 ^[437,439]	4.373	4.367
Na ₂ Se	6.825 ^[440]	6.536 ^[237,441]	6.695	6.761
GaAs	5.653 ^[442]	* ^[427,443]	5.690	5.671
GaP	5.448 ^[444]	5.477 ^[438,443]	5.476	5.465

Verbindung	Experiment	CRYSTAL	pob-TZVP	pob-TZVP-rev2
α -ZnS	5.400 ^[445]	5.440 ^[425,432]	5.391	5.413
MnSe	5.460 ^[446]	5.351 ^[427,441]	5.500	5.462
ZnSe	5.674 ^[444]	5.692 ^[432,441]	5.646	5.675
β -BN	3.625 ^[447]	3.622 ^[439,448]	3.606	3.605
β -SiC	4.358 ^[449]	4.364 ^[240,421]	4.344	4.388
TiC	4.328 ^[248]	4.443 ^[240,450]	4.214	4.294
Cu ₃ N	3.817 ^[451]	3.786 ^[429,439]	3.730	3.781
VC	4.163 ^[452]	4.166 ^[439,453]	4.152	4.163
VN	4.137 ^[454]	4.078 ^[439,453]	4.150	4.081
TiN	4.235 ^[455]	4.163 ^[439,450]	4.205	4.216
CrN	4.135 ^[455]	4.097 ^[433,439]	4.187	4.180
MnS	5.220 ^[456]	5.263 ^[425,427]	5.196	5.227
RbCl	6.58 ^[257]	6.770 ^[258,259]	6.57	6.59
Rb ₂ O	6.76 ^[457]	6.899 ^[258,262]	6.77	6.75
RbBr	6.88 ^[458]	7.114 ^[258,423]	6.84	6.85
SrO	5.13 ^[260]	5.177 ^[261,262]	5.16	5.14
SrCl ₂	6.97 ^[459]	6.062 ^[259,261]	6.99	6.95
Y ₂ O ₃	10.60 ^[263]	10.637 ^[262,264]	10.60	10.60
YN	4.88 ^[460]	4.653 ^[264,439]	4.89	4.89
ZrO	4.60 ^[461]	4.581 ^[262,462]	4.56	4.57
ZrC	4.69 ^[463]	4.726 ^[240,462]	4.69	4.70
NbC	4.47 ^[463]	4.483 ^[240,464]	4.43	4.48
Ag ₂ O	4.72 ^[465]	4.769 ^[262,466]	4.71	4.73
AgCl	5.55 ^[467]	5.633 ^[259,466]	5.48	5.53
CdO	4.68 ^[265]	4.746 ^[262,266]	4.68	4.69
CdO ₂	5.31 ^[468]	5.365 ^[262,266]	5.31	5.31
CdF ₂	5.39 ^[469]	5.457 ^[266,470]	5.40	5.39
In ₂ O ₃	10.12 ^[267]	10.191 ^[262,268]	10.12	10.13
InSb	6.47 ^[471]	6.531 ^[268]	6.36	6.47
Sb ₂ O ₃	11.10 ^[472]	11.189 ^[262,268]	11.09	11.08
NaI	6.47 ^[458]	6.511 ^[237,473]	6.32	6.41
KI	7.05 ^[474]	7.159 ^[473,475]	6.98	7.06
RbI	7.34 ^[458]	7.577 ^[258,473]	7.22	7.31
CsCl	4.12 ^[271]	4.14 ^[136,272]	-	4.12
BaO	5.54 ^[273]	5.55 ^[136,274]	-	5.53
BaF ₂	6.20 ^[271]	6.22 ^[136,274]	-	6.23

Verbindung	Experiment	CRYSTAL	pob-TZVP	pob-TZVP-rev2
HfN	4.52 ^[275]	4.52 ^[136,276]	-	4.53
TaO	4.43 ^[476]	4.32 ^[136,477]	-	4.43
ReO ₃	3.75 ^[277]	3.74 ^[136,278]	-	3.73
OsS ₂	5.62 ^[279]	5.51 ^[136,280]	-	5.65
Pt ₃ O ₄	5.59 ^[281]	5.63 ^[136,282]	-	5.58
Tl ₂ O ₃	10.54 ^[283]	10.62 ^[136,284]	-	10.61
PbO ₂	5.35 ^[285]	5.31 ^[136,286]	-	5.32
PbS	5.94 ^[287]	5.95 ^[136,286]	-	5.98
La ₂ O ₃	11.327 ^[288]	11.280 ^[136,289,290]	-	11.383
CeO ₂	5.411 ^[292]	5.394 ^[136,289,290]	-	5.409
CeN	5.020 ^[291]	4.896 ^[136,289,290]	-	4.982
LuS	6.559 ^[478]	6.868 ^[136,289,290]	-	6.524
SmO	4.988 ^[294]	5.101 ^[136,289,290]	-	4.980
EuO	5.142 ^[295]	5.069 ^[136,289,290]	-	5.078
GdN	4.978 ^[296]	4.923 ^[136,289,290]	-	4.952
TbN	4.934 ^[293]	4.976 ^[136,289,290]	-	4.907
DyN	4.904 ^[293]	4.865 ^[136,289,290]	-	4.839
HoN	4.873 ^[293]	4.846 ^[136,289,290]	-	4.846
ErN	4.842 ^[293]	4.824 ^[136,289,290]	-	4.788
TmN	4.802 ^[293]	4.899 ^[136,289,290]	-	4.827
TmS	6.626 ^[479]	* ^[136,289,290]	-	6.671
LuN	4.760 ^[293]	4.753 ^[136,289,290]	-	4.720
Lu ₂ O ₃	10.403 ^[480]	10.404 ^[136,289,290]	-	10.314
MARD		1.40	0.74	0.42
Max. Error		-13.03	-3.35	-1.78
σ		1.87	0.81	0.38

Tabelle A.2: Experimentelle und berechnete Gitterkonstanten der hexagonalen, trigonalen und tetragonalen Verbindungen in Å. Der Asterisk markiert, dass die Geometrieoptimierung nicht konvergiert ist. †: Die Referenzstruktur von MoO₂ wurde mit VASP/PW1PW/900 eV berechnet, die auf den experimentellen Ergebnissen von Kessler *et al.*^[481] beruht. Alle Ergebnisse werden in Abhängigkeit des jeweiligen Basissatzes mit CRYSTAL17/PW1PW erhalten.

Verbindung	Experiment		CRYSTAL		pob-TZVP		pob-TZVP-rev2	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
BeF ₂	4.739	5.188 ^[482]	4.892	5.397 ^[238,483]	4.748	5.165	4.769	5.221
ScCl ₃	6.378	17.790 ^[484]	6.729	16.555 ^[236,426]	6.387	17.874	6.370	17.889
MgBr ₂	3.810	6.260 ^[485]	3.998	5.596 ^[240,423]	3.832	6.616	3.823	6.460
MgCl ₂	3.636	17.666 ^[486]	3.826	16.248 ^[236,240]	3.598	17.530	3.632	17.699
BeO	2.697	4.378 ^[487]	2.702	4.377 ^[239,483]	2.709	4.392	2.714	4.387
α-SiO ₂	4.916	5.409 ^[488]	4.959	5.459 ^[239,421]	5.004	5.484	4.968	5.468
B ₂ O ₃	4.336	8.340 ^[489]	*	* ^[239,448]	4.375	8.713	4.363	8.591
Al ₂ O ₃	4.754	12.990 ^[248]	4.778	12.991 ^[239,437]	4.783	12.994	4.764	12.931
NaNO ₃	5.070	16.822 ^[490]	5.085	17.222 ^[237,239,439]	5.117	16.756	5.105	16.845
MgCO ₃	4.633	15.018 ^[491]	4.658	14.986 ^[239,240]	4.655	14.891	4.655	15.029
FePO ₄	5.031	11.247 ^[492]	4.897	11.003 ^[239,428,438]	5.188	11.437	5.124	11.384
V ₂ O ₃	4.952	14.002 ^[248]	5.058	13.844 ^[239,453]	5.038	13.835	5.039	13.836
Cr ₂ O ₃	4.961	13.599 ^[248]	5.010	13.552 ^[239,433]	4.993	13.535	4.999	13.510
ZnO	3.249	5.204 ^[248]	3.263	5.224 ^[239,432]	3.270	5.123	3.254	5.156
TiO ₂ (R)	4.587	2.954 ^[493]	4.600	2.956 ^[239,450]	4.587	2.952	4.587	2.951
TiO ₂ (A)	3.782	9.502 ^[494]	3.770	9.649 ^[239,450]	3.751	9.710	3.774	9.548
NiAs	3.618	5.034 ^[495]	*	* ^[268,427]	3.613	5.066	3.587	4.990
α-SiC	3.081	15.125 ^[496]	3.084	15.131 ^[240,421]	3.070	15.061	3.101	15.215
α-BN	2.536	4.199 ^[497]	2.554	4.220 ^[439,448]	2.542	4.198	2.541	4.198
B ₄ C	5.610	12.140 ^[498]	4.777	12.986 ^[240,437]	5.585	11.910	5.611	12.025
ScB ₂	3.148	3.515 ^[499]	3.148	3.526 ^[426,448]	3.128	3.493	3.130	3.499
CoS	3.440	5.790 ^[500]	3.524	5.966 ^[425,429]	3.510	5.787	3.525	5.792
CuS	3.788	16.333 ^[501]	*	* ^[425,429]	3.760	15.500	3.883	16.545
β-ZnS	3.817	6.256 ^[502]	3.848	6.259 ^[425,432]	3.750	6.050	3.832	6.246
GaF ₃	5.012	12.990 ^[503]	5.216	13.129 ^[238,443]	5.112	13.126	5.035	13.135
GeO ₂	4.985	5.645 ^[504]	5.055	5.696 ^[239,429]	5.090	5.716	5.057	5.707
SrBr ₂	11.60	7.13 ^[505]	11.79	7.35 ^[261,423]	11.72	7.29	11.54	7.13
NbO ₂	13.70	5.98 ^[506]	13.76	6.03 ^[239,464]	13.76	5.89	13.72	5.96

Verbindung	Experiment		CRYSTAL		pob-TZVP		pob-TZVP-rev2	
	a	c	a	c	a	c	a	c
MoO ₂	4.92	2.67 [†]	4.95	2.68 ^[239,507]	4.90	2.66	4.91	2.67
RuO ₂	4.49	3.11 ^[508]	4.49	3.14 ^[239,509]	4.46	3.11	4.46	3.11
Rh ₂ O ₃	5.13	13.85 ^[510]	5.15	13.89 ^[262,509]	5.13	13.89	5.13	13.85
RhO ₂	4.49	3.09 ^[511]	4.49	3.09 ^[262,509]	4.48	3.09	4.47	3.08
PdO	3.04	5.33 ^[512]	3.08	5.34 ^[262,509]	3.05	5.31	3.03	5.33
PdO ₂	4.48	3.10 ^[513]	4.54	3.12 ^[262,509]	4.49	3.11	4.50	3.10
SnO ₂	4.74	3.19 ^[269]	4.70	3.16 ^[262,270]	4.65	3.19	4.74	3.20
TeO ₃	4.90	13.03 ^[514]	*	* ^[262,268]	4.91	13.17	4.91	13.16
TeO ₂	4.81	7.62 ^[515]	4.83	7.55 ^[262,268]	4.83	7.52	4.81	7.59
Cs ₂ O	4.26	18.99 ^[271]	*	* ^[136,272]	-	-	4.24	18.92
OsO ₂	4.50	3.18 ^[516]	4.46	3.11 ^[136,280]	-	-	4.44	3.18
IrO ₂	4.51	3.16 ^[517]	4.50	3.18 ^[136,518]	-	-	4.49	3.15
HgS	4.15	9.50 ^[519]	4.22	9.64 ^[136,520]	-	-	4.11	9.55
La ₂ O ₃	3.938	6.136 ^[521]	3.906	6.043 ^[136,289,290]	-	-	3.941	6.129
LaCl ₃	7.478	4.375 ^[522]	7.414	4.355 ^[136,289,290]	-	-	7.469	4.394
Ce ₂ O ₃	3.891	6.059 ^[523]	3.845	5.965 ^[136,289,290]	-	-	3.853	6.108
Pr ₂ O ₃	3.859	6.013 ^[524]	3.797	5.965 ^[136,289,290]	-	-	3.842	5.902
PrCl ₃	7.422	4.279 ^[525]	7.389	4.207 ^[136,289,290]	-	-	7.431	4.250
Nd ₂ O ₃	3.837	6.012 ^[526]	3.795	5.920 ^[136,289,290]	-	-	3.807	5.966
NdCl ₃	7.399	4.242 ^[522]	7.341	4.221 ^[136,289,290]	-	-	7.377	4.252
Pm ₂ O ₃	3.810	6.030 ^[527]	3.778	5.849 ^[136,289,290]	-	-	3.789	5.906
Sm ₂ O ₃	3.778	5.940 ^[528]	3.746	5.807 ^[136,289,290]	-	-	3.757	5.872
Eu ₂ O ₃	3.725	5.831 ^[529]	3.722	5.736 ^[136,289,290]	-	-	3.738	5.821
EuCl ₃	7.375	4.132 ^[522]	7.343	4.174 ^[136,289,290]	-	-	7.332	4.162
GdCl ₃	7.366	4.106 ^[522]	7.409	4.058 ^[136,289,290]	-	-	7.370	4.074
TbCl ₃	7.376	4.057 ^[530]	7.638	4.001 ^[136,289,290]	-	-	7.369	4.028
MARD				1.62		1.01		0.61
Max. Error				-14.85		5.69		3.19
σ				2.54		1.13		0.66

Tabelle A.4: Experimentelle und berechnete Gitterparameter ausgewählter Molekülkristalle des X23 Benchmarksatzes in Å und °. Alle Ergebnisse werden in Abhängigkeit des jeweiligen Basissatzes mit CRYSTAL17/PW1PW erhalten.

Verbindung	Parameter	Experiment	pob-TZVP	pob-DZVP-rev2	pob-TZVP-rev2	pob-TZVP/D3	pob-DZVP-rev2/D3	pob-TZVP-rev2/D3
Essigsäure	<i>a</i>	3.853	4.116	4.058	4.212	3.873	3.829	3.892
	<i>b</i>	5.796	5.735	5.752	5.664	5.747	5.753	5.706
	<i>c</i>	13.467	13.319	13.455	13.606	12.902	12.998	12.992
Ammoniak	<i>a</i>	7.139	7.223	7.256	7.211	7.036	7.058	7.019
	<i>b</i>	8.740	8.500	8.883	8.831	8.619	8.648	8.596
	<i>c</i>							
Anthracen	<i>a</i>	9.132	8.873	9.147	9.377	8.678	8.874	8.998
	<i>b</i>	6.003	6.094	5.818	6.169	5.927	5.689	5.891
	<i>c</i>	8.216	7.763	8.447	8.524	7.582	8.118	8.051
	β	101.1	97.0	97.6	101.7	96.8	98.0	100.4
Benzol	<i>a</i>	6.742	7.939	7.901	6.760	6.193	6.485	6.415
	<i>b</i>	7.308	7.949	7.712	6.769	7.187	7.031	7.318
	<i>c</i>	9.212	7.936	7.902	9.576	8.712	9.048	9.110
CO ₂	<i>a</i>	5.613	5.831	5.527	5.818	5.606	5.415	5.601
Formamid	<i>a</i>	3.545	3.935	3.657	3.979	3.600	3.466	3.584
	<i>b</i>	9.013	9.007	8.994	9.030	8.886	8.851	8.894
	<i>c</i>	7.218	6.890	7.090	6.898	6.851	6.986	6.875
	β	100.3	96.5	99.9	97.0	99.3	101.8	99.6
Imidazol	<i>a</i>	5.316	5.308	5.257	5.463	5.182	5.131	5.194
	<i>b</i>	7.499	6.620	6.990	7.407	7.200	6.720	7.399
	<i>c</i>	8.974	10.909	11.037	10.580	8.561	10.844	9.057
	α	108.0	117.5	118.4	117.2	104.7	117.5	108.8
	β	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.1
	γ	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
Naphthalin	<i>a</i>	7.687	7.417	7.669	7.897	7.192	7.440	7.533
	<i>b</i>	5.912	5.919	5.841	6.063	5.786	5.695	5.825
	<i>c</i>	7.947	7.523	7.968	8.239	7.344	7.682	7.766
	β	112.9	108.3	107.8	113.1	108.9	109.5	112.4
Oxalsäure	<i>a</i>	6.561	6.938	6.490	6.814	6.566	6.328	6.530
	<i>b</i>	6.177	6.192	6.023	6.195	6.029	5.942	6.051
	<i>c</i>	7.672	7.678	7.714	7.595	7.632	7.634	7.542

A.3 ATOMARER BSSE

Tabelle A.5: Berechneter atomarer BSSE für CRYSTAL-Standard,^[197] pob-TZVP und pob-TZVP-rev2 Basissätze in kJ/mol. Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/PW1PW berechnet und nach Gleichung 5.1 bestimmt.

Element	Verbindung	CRYSTAL	pob-TZVP	pob-TZVP-rev2
H	CaH ₂	1.1	9.1	8.0
Li	LiH	1303.0	74.0	119.7
Be	BeO	484.8	30.7	30.0
B	B ₄ C	12.9	224.0	100.1
C	B ₄ C	4.8	50.9	18.4
N	CrN	44.6	16.7	16.8
O	Al ₂ O ₃	3.5	14.1	14.3
F	CaF ₂	5.0	12.0	12.5
Na	NaCl	577.5	105.2	125.2
Mg	MgCl ₂	987.8	1392.6	223.9
Al	Al ₂ O ₃	1123.3	854.8	169.4
Si	SiC	29.1	102.7	33.5
P	BP	20.7	32.4	33.5
S	ZnS	0.6	26.4	6.1
Cl	MgCl ₂	1.9	24.9	25.0
K	K ₂ O	554.8	179.4	243.1
Ca	CaF ₂	645.4	455.8	284.8
Sc	ScCl ₃	1301.8	290.8	287.8
Ti	TiC	799.6	1101.7	299.4
V	VC	1268.9	495.9	223.2
Cr	CrN	681.4	505.7	267.9
Mn	MnS	1920.0	56.2	116.9
Fe	FeO	1372.4	197.9	169.6
Co	CoS	2210.3	175.3	212.0
Ni	NiAs	2405.3	143.0	197.8
Cu	CuS	217.0	368.8	184.3
Zn	ZnS	142.7	68.9	73.8
Ga	GaF ₃	131.7	161.8	79.4
Ge	GeO ₂	61.9	188.4	67.0
As	NiAs	17.1	37.1	54.3
Se	GeSe	9.6	79.5	25.4

Element	Verbindung	CRYSTAL	pob-TZVP	pob-TZVP-rev2
Br	Kbr	0.5	18.2	18.9
Rb	Rbl	184.2	145.7	154.3
Sr	SrBr ₂	48.5	931.1	147.7
Y	Y ₂ O ₃	937.2	258.5	179.6
Zr	ZrO	161.6	185.9	146.8
Nb	Nb ₂ O ₅	225.9	585.5	121.3
Mo	MoO ₂	378.5	508.6	90.0
Ru	RuO ₂	478.5	1101.9	116.3
Rh	Rh ₂ O ₃	72.9	368.6	194.5
Pd	PdO	55.0	1110.9	245.2
Ag	AgCl	39.3	349.2	177.4
Cd	CdO	272.7	971.3	187.7
In	In ₂ O ₃	76.1	1252.6	172.3
Sn	SnO ₂	16.8	3777.2	152.6
Sb	Sb ₂ O ₃	35.4	62.1	51.0
Te	TeO ₃	9.2	92.4	97.3
I	KI	2.4	32.4	19.0
Cs	Cs ₂ O	965.0	—	216.7
Ba	BaF ₂	570.0	—	134.4
La	La ₂ O ₃	832.4	—	121.5
Ce	Ce ₂ O ₃	1071.5	—	135.7
Pr	Pr ₂ O ₃	1196.2	—	128.5
Nd	Nd ₂ O ₃	1174.6	—	280.1
Pm	Pm ₂ O ₃	970.8	—	202.2
Sm	Sm ₂ O ₃	1076.1	—	225.0
Eu	Eu ₂ O ₃	2326.0	—	229.4
Gd	Gd ₂ O ₃	1830.1	—	342.6
Tb	Tb ₂ O ₃	1413.9	—	312.3
Dy	Dy ₂ O ₃	1437.8	—	327.0
Ho	Ho ₂ O ₃	3252.6	—	276.4
Er	Er ₂ O ₃	3233.7	—	283.5
Tm	Tm ₂ O ₃	2805.8	—	265.4
Yb	Yb ₂ O ₃	5077.7	—	373.0
Lu	Lu ₂ O ₃	7340.3	—	259.1
Hf	HfO ₂	251.0	—	173.1
Ta	TaO	858.0	—	182.0
W	WO ₃	361.0	—	199.7

Element	Verbindung	CRYSTAL	pob-TZVP	pob-TZVP-rev2
Re	ReO ₂	513.0	—	182.0
Os	OsO ₂	3759.0	—	177.2
Ir	IrO ₂	111.0	—	138.3
Pt	Pt ₃ O ₄	113.0	—	139.7
Au	Au ₂ O ₃	159.0	—	185.9
Hg	HgS	98.0	—	98.2
Tl	TlF ₃	96.0	—	129.0
Pb	PbO ₂	178.0	—	136.8
Bi	Bi ₂ O ₃	89.1	—	102.9

A.4 PAW DATEIEN

Tabelle A.6: PAW Pseudopotentiale für die Berechnung der HF-Limits und der DFT-Rechnungen der Metalle mit VASP. Im Falle von Ta, Re, und Os führten die *_sv PAWs zu Konvergenzproblemen.

Element	POTCAR
O	PAW_PBE O 08Apr2002
Cl	PAW_PBE Cl 06Sep2000
Rb	PAW_PBE Rb_sv 06Sep2000
Sr	PAW_PBE Sr_sv 07Sep2000
Y	PAW_PBE Y_sv 25May2007
Mo	PAW Mo_sv_GW 23Mar2010
Ru	PAW_PBE Ru 04Feb2005
Rh	PAW_PBE Rh 04Feb2005
Pd	PAW_PBE Pd 04Jan2005
Ag	PAW_PBE Ag 02Apr2005
Cd	PAW_PBE Cd 06Sep2000
In	PAW_PBE In 08Apr2002
Sn	PAW_PBE Sn_d 06Sep2000
Cs	Cs_sv 08Apr2002
Ba	Ba_sv 06Sep2000
Ce	PAW_PBE Ce_GW 26Mar2009
Pr	PAW_PBE 23Dec2003
Nd	PAW_PBE 23Dec2003
Sm	PAW_PBE 21Nov2014
Eu	PAW_PBE 23Dec2003
Gd	PAW_PBE 23Dec2003
Tb	PAW_PBE 23Dec2003
Dy	PAW_PBE 23Dec2003
Ho	PAW_PBE 23Dec2003
Er	PAW_PBE 01Sep2006
Tm	PAW_PBE 23Dec2003
Yb	PAW_PBE 23Dec2003
Lu	PAW_PBE 23Dec2003
Hf	Hf_sv 10Jan2008 GW suitable
Ta	Ta 17Jan2003
Re	Re 17Jan2003
Os	Os 17Jan2003
Pt	Pt_sv_GW 23Mar2010
Tl	Tl_sv_GW 16Apr2014
Pb	Pb_sv_GW 04Apr2014

A.5 BANDSTRUKTUREN

A.5.1 RUTHENIUM

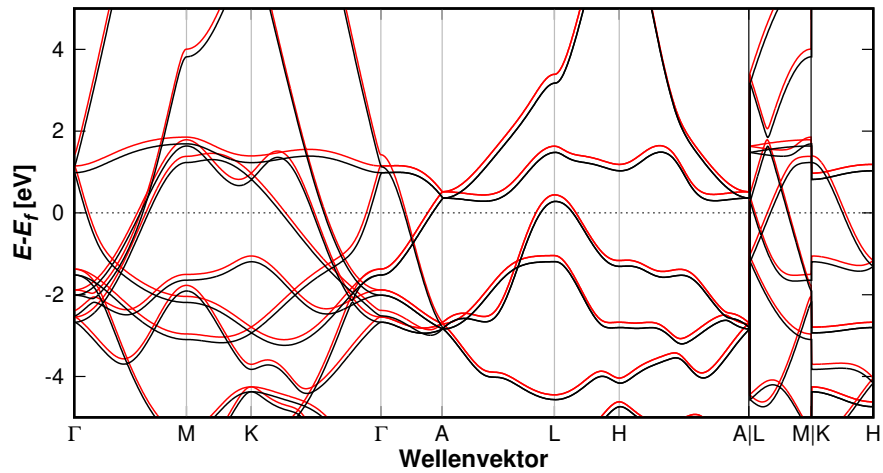


Abbildung A.1: Berechnete Ruthenium Bandstruktur in $P6_3mmc$ relativ zum Fermi-Niveau E_f . Rot: CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz: VASP/PBE/900 eV.

A.5.2 PALLADIUM

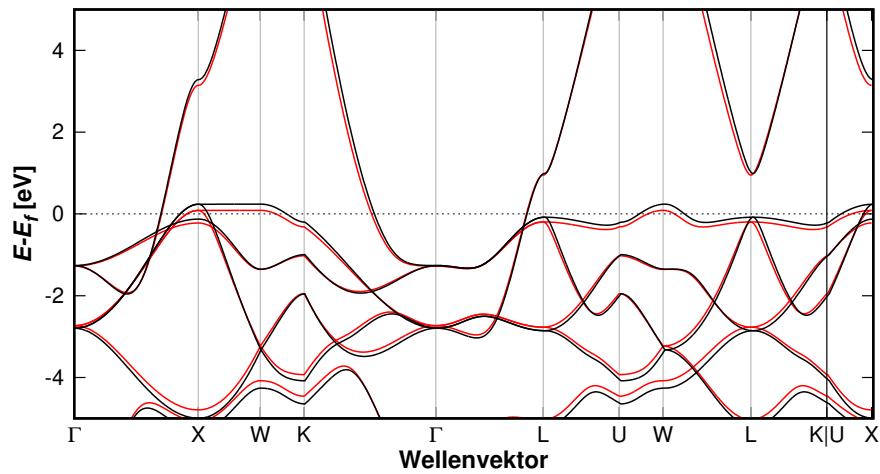


Abbildung A.2: Berechnete Palladium Bandstruktur in $Fm\bar{3}m$ relativ zum Fermi-Niveau E_f . Rot: CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz: VASP/PBE/900 eV.

A.5.3 SILBER

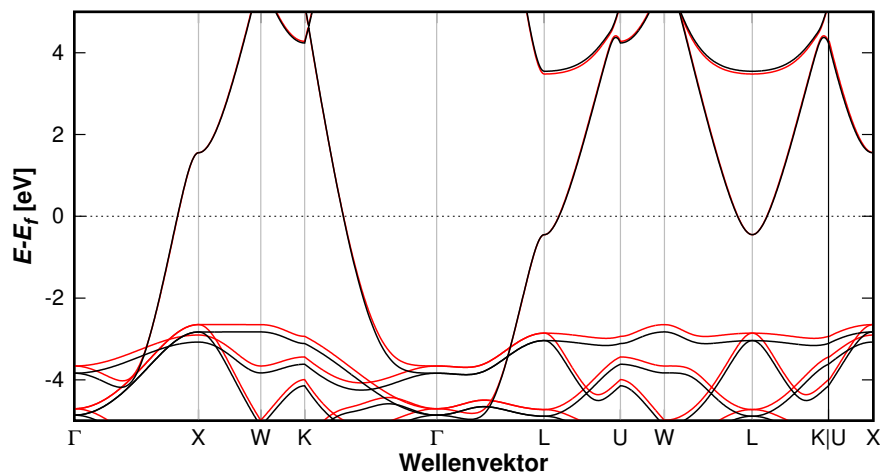


Abbildung A.3: Berechnete Silber Bandstruktur in $Fm\bar{3}m$ relativ zum Fermi-Niveau E_f . Rot: CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz: VASP/PBE/900 eV.

A.5.4 CADMIUM

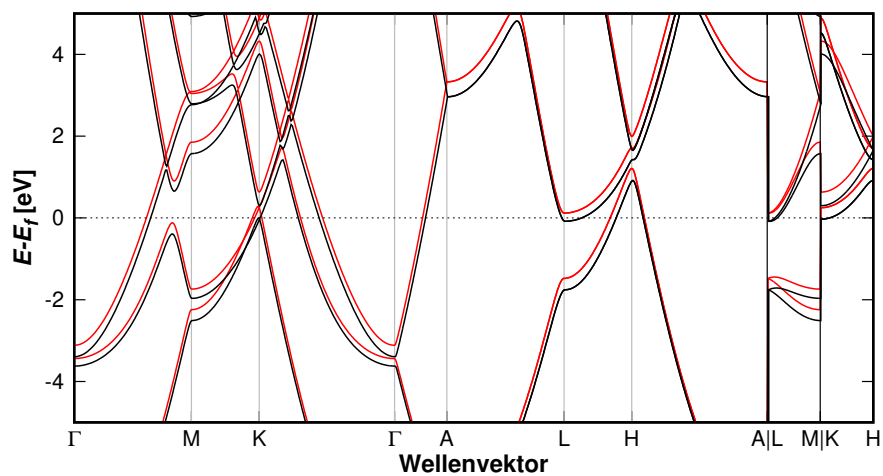


Abbildung A.4: Berechnete Cadmium Bandstruktur in $P6_3mmc$ relativ zum Fermi-Niveau E_f . Rot: CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz: VASP/PBE/900 eV.

A.5.5 HAFNIUM

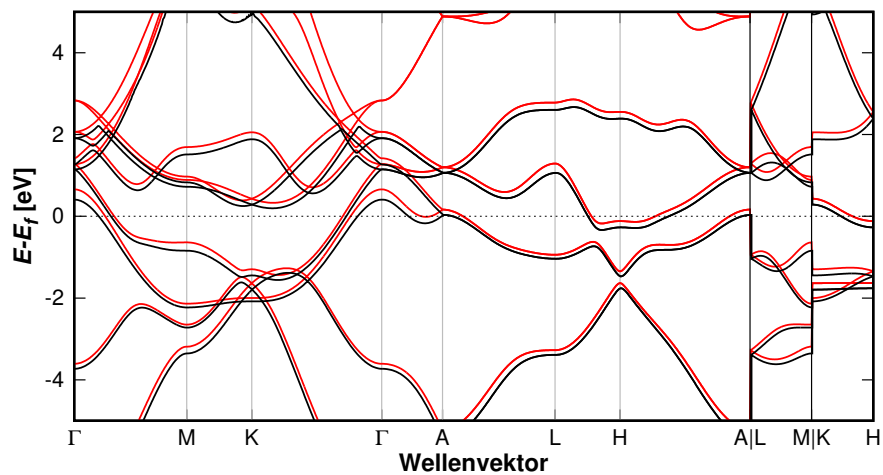


Abbildung A.5: Berechnete Hafnium Bandstruktur in $P6_3mmc$ relativ zum Fermi-Niveau E_f . Rot: CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz: VASP/PBE/900 eV.

A.5.6 TANTAL

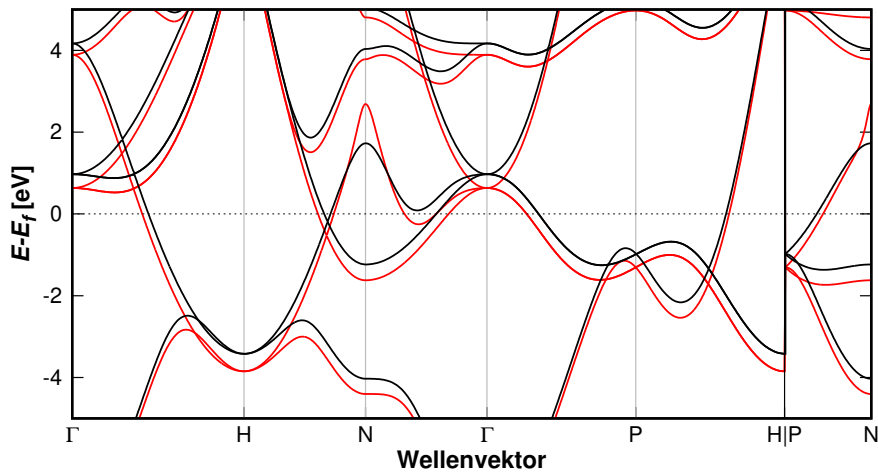


Abbildung A.6: Berechnete Tantal Bandstruktur in $Im\bar{3}m$ relativ zum Fermi-Niveau E_f . Rot: CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz: VASP/PBE/900 eV.

A.5.7 WOLFRAM

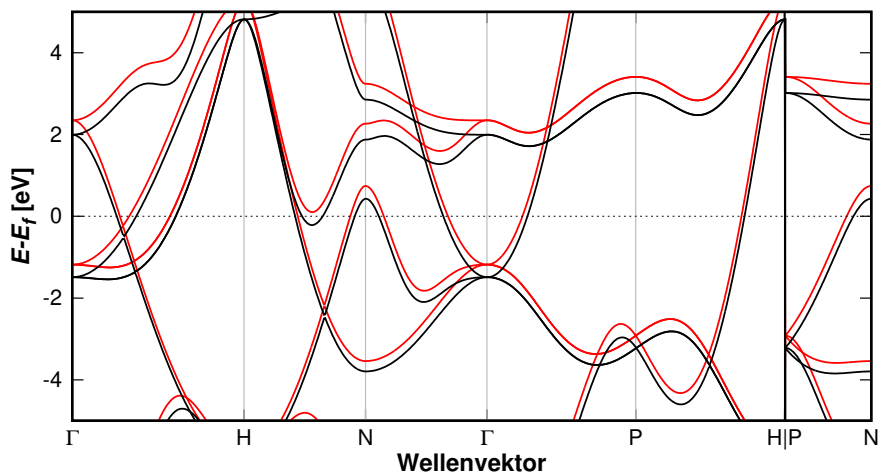


Abbildung A.7: Berechnete Wolfram Bandstruktur in $Im\bar{3}m$ relativ zum Fermi-Niveau E_f . Rot: CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz: VASP/PBE/900 eV.

A.5.8 OSMIUM

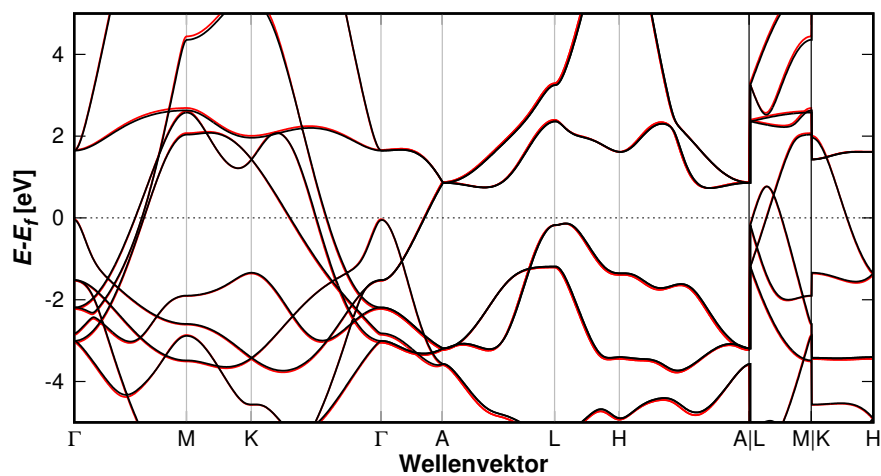


Abbildung A.8: Berechnete Osmium Bandstruktur in $P6_3mmc$ relativ zum Fermi-Niveau E_f . Rot: CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz: VASP/PBE/900 eV.

A.5.9 IRIDIUM

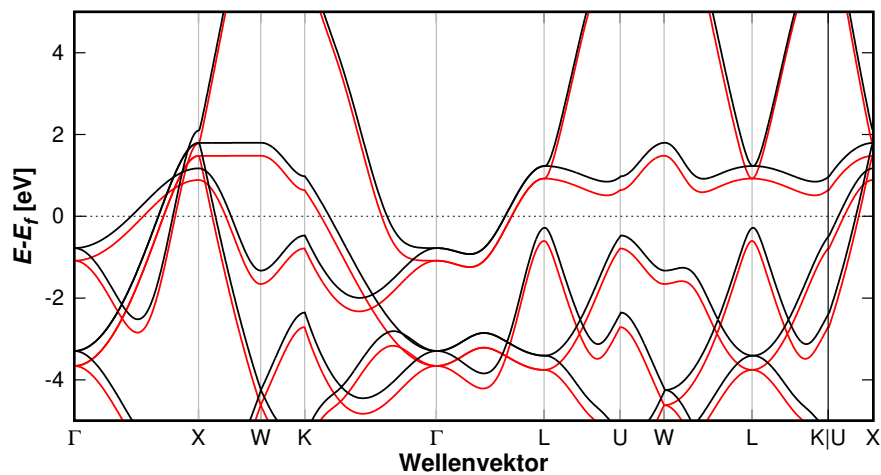


Abbildung A.9: Berechnete Iridium Bandstruktur in $Fm\bar{3}m$ relativ zum Fermi-Niveau E_f . Rot: CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz: VASP/PBE/900 eV.

A.5.10 PLATIN

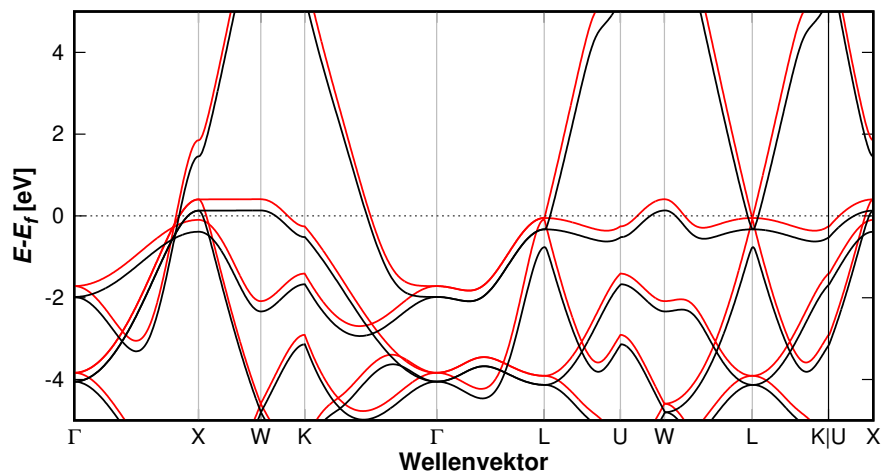


Abbildung A.10: Berechnete Platin Bandstruktur in $Fm\bar{3}m$ relativ zum Fermi-Niveau E_f . Rot: CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz: VASP/PBE/900 eV.

A.5.11 GOLD

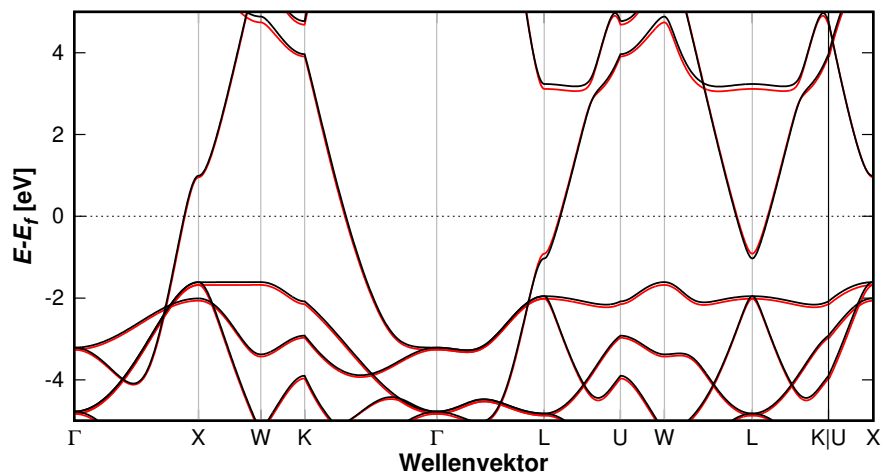


Abbildung A.11: Berechnete Gold Bandstruktur in $Fm\bar{3}m$ relativ zum Fermi-Niveau E_f . Rot: CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz: VASP/PBE/900 eV.

A.5.12 THALLIUM

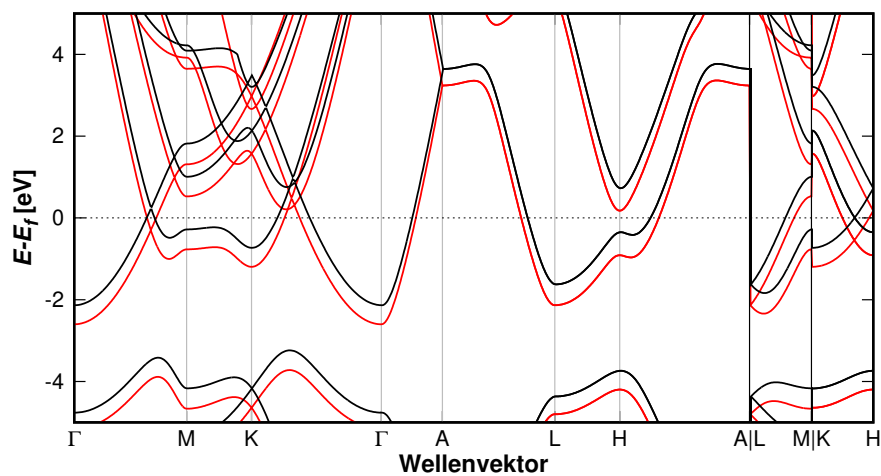


Abbildung A.12: Berechnete Thallium Bandstruktur in $P6_3mmc$ relativ zum Fermi-Niveau E_f . Rot: CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz: VASP/PBE/900 eV.

A.5.13 BLEI

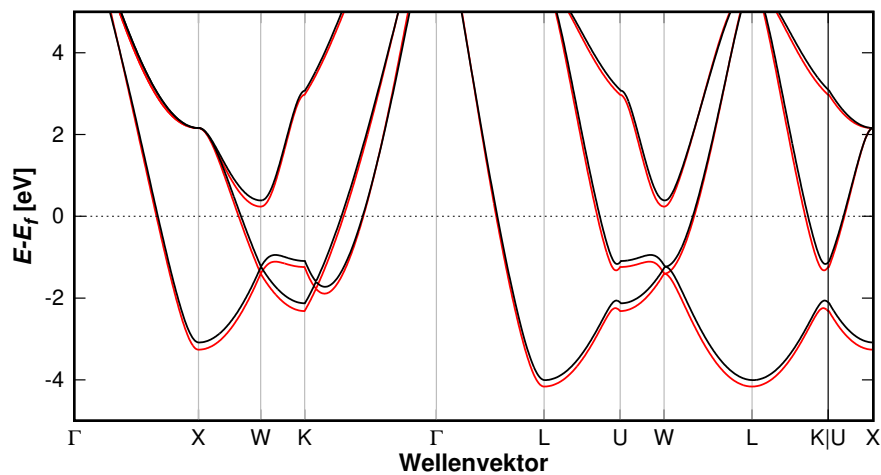


Abbildung A.13: Berechnete Blei Bandstruktur in $Fm\bar{3}m$ relativ zum Fermi-Niveau E_f . Rot: CRYSTAL17/PBE/pob-TZVPD-rev2; schwarz: VASP/PBE/900 eV.

ANHANG B | INFORMATIONEN ZU KAPITEL 6

B.1 FORMELN

$$MARD = \frac{1}{n} \sum_n \left(\frac{|a_{calc} - a_{exp}|}{a_{exp}} + \frac{|c_{calc} - c_{exp}|}{c_{exp}} + \frac{|x_{calc} - x_{exp}|}{x_{exp}} \right) \cdot 100 \quad (B.1)$$

$$MURD = \frac{1}{n} \sum_n \left(\frac{a_{calc} - a_{exp}}{a_{exp}} + \frac{c_{calc} - c_{exp}}{c_{exp}} + \frac{x_{calc} - x_{exp}}{x_{exp}} \right) \cdot 100 \quad (B.2)$$

$$\overline{\Delta E_{seg}} = \frac{1}{n} \sum_n \Delta E_{seg}(M) = \frac{1}{n} \sum_n |E_{seg}(M, method1) - E_{seg}(M, method2)| \quad (B.3)$$

B.2 GITTERKONSTANTEN

Tabelle B.1: Berechnete Gitterkonstanten der MO₂-Oxide in Rutilstruktur in Å. Die Bandlücke (BG) wird in eV angegeben. Die magnetische Struktur (MO, engl. *magnetic ordering*) wird unterschieden nach NM≡Diamagnetismus, FM(X)≡Ferromagnetismus(Spindichtesumme), AFM(Y)≡Antiferromagnetismus(Atomarer Spin an M). MARD, MURD und Max. werden jeweils in % angegeben. Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/pob-TZVP-rev2 berechnet und sind aus Bauerfeind *et al.*^[400] entnommen.

M		PBE	PBE/D3	PW1PW	PW1PW/D3	PW91	Experiment
Sc	<i>a</i>	4.895	4.863	4.872	4.842	4.887	
	<i>c</i>	3.247	3.234	3.244	3.230	3.243	
	<i>x</i>	0.3014	0.3013	0.3024	0.3024	0.301	
	BG						
	MO	FM(2.0)	FM(2.0)	FM(2.0)	FM(2.0)	FM(2.0)	
Ti	<i>a</i>	4.643	4.609	4.587	4.555	4.636	4.58666(4)
	<i>c</i>	2.969	2.959	2.951	2.940	2.966	2.95407(3)

M		PBE	PBE/D3	PW1PW	PW1PW/D3	PW91	Experiment
	x	0.3049	0.3042	0.3050	0.3044	0.305	0.30469(6) ^[494]
	BG	1.752	1.759	3.540	3.567	1.749	3.3-3.6
	MO	NM	NM	NM	NM	NM	
V	a	4.590	4.561	4.550	4.538	4.583	4.5546(3)
	c	2.848	2.836	2.815	2.812	2.847	2.8514(2)
	x	0.2999	0.2993	0.30003	0.3001	0.300	0.3001(2) ^[382]
	BG						
	MO	FM(2.0)	FM(2.0)	FM(2.0)	FM(2.0)	FM(2.0)	
Cr	a	4.458	4.434	4.392	4.373	4.451	4.4219(3)
	c	2.927	2.918	2.928	2.917	2.925	2.9166(4)
	x	0.3035	0.3032	0.3006	0.3004	0.303	0.3024(8) ^[381]
	BG						
	MO	FM(4.0)	FM(4.0)	FM(4.0)	FM(4.0)	FM(4.0)	
Mn	a	4.429	4.409	4.379	4.361	4.423	4.3980(1)
	c	2.887	2.878	2.873	2.864	2.884	2.8726(1)
	x	0.305	0.304	0.306	0.306	0.305	0.3046(1) ^[381]
	BG			1.765	1.809		
	MO	AFM (±2.6)	AFM (±2.6)	AFM (±2.9)	AFM (±2.9)	AFM (±2.6)	
Fe	a	4.355	4.332	4.741	4.702	4.347	
	c	2.874	2.866	2.738	2.733	2.872	
	x	0.305	0.304	0.319	0.318	0.304	
	BG			1.381(i)	1.312(i)		
	MO	AFM (±1.6)	AFM (±1.6)	AFM (±3.4)	AFM (±3.4)	AFM (±1.6)	
Co	a	4.314	4.290	4.632	4.579	4.308	
	c	2.892	2.883	2.769	2.765	2.888	
	x	0.3055	0.3052	0.3165	0.3149	0.305	
	BG						
	MO	FM(2.2)	FM(2.1)	FM(5.4)	FM(5.3)	FM(2.2)	
Ni	a	4.349	4.320	4.252	4.232	4.341	
	c	2.948	2.943	2.871	2.864	2.944	
	x	0.3059	0.3057	0.3074	0.3073	0.306	
	BG			0.222(d)	0.178(d)		
	MO	FM(1.2)	FM(1.2)	NM	NM	FM(1.2)	
Ga	a	4.633	4.604	4.587	4.562	4.625	
	c	3.068	3.058	3.037	3.025	3.064	
	x	0.3027	0.3023	0.3025	0.3021	0.303	
	BG						
	MO	FM(2.0)	FM(2.0)	FM(2.0)	FM(2.0)	FM(2.0)	
Ge	a	4.485	4.455	4.420	4.394	4.478	4.4066(1)
	c	2.922	2.914	2.885	2.877	2.920	2.8619(1)
	x	0.3071	0.3065	0.3065	0.3060	0.307	0.30604(6) ^[381]
	BG	1.414	1.600	4.068	4.267	1.442	
	MO	NM	NM	NM	NM	NM	
Y	a	5.215	5.181	4.667	4.615	5.210	
	c	3.555	3.544	4.004	4.004	3.549	
	x	0.3051	0.3053	0.336	0.336	0.305	
	BG			2.044	2.101		
	MO	FM(2.0)	FM(2.0)	AFM (±0.1)	AFM (±0.1)	FM(2.0)	

M		PBE	PBE/D3	PW1PW	PW1PW/D3	PW91	Experiment
Zr	a	4.891	4.862	4.852	4.822	4.885	
	c	3.275	3.267	3.261	3.250	3.274	
	x	0.3059	0.3057	0.3062	0.3060	0.306	
	BG	3.487(i)	3.536(i)	5.398(i)	5.458(i)	3.493(i)	
	MO	NM	NM	NM	NM	NM	
Nb	a	4.962	4.940	4.939	4.918	4.957	4.8463(1)
	c	2.887	2.872	2.848	2.831	2.888	3.0315(1)
	x	0.2875	0.2870	0.2845	0.2842	0.288	0.2924(2) ^[397]
	BG						
	MO	NM	NM	NM	NM	NM	
Mo	a	4.938	4.916	4.619	4.595	4.933	4.8473(3)
	c	2.706	2.693	3.173	3.162	2.707	2.8136(3)
	x	0.2815	0.2812	0.3029	0.3029	0.281	0.3018(7) ^[383]
	BG						
	MO	NM	NM	FM(4.0)	FM(4.0)	NM	
Ru	a	4.523	4.499	4.508	4.488	4.520	4.4968(2)
	c	3.136	3.128	3.113	3.103	3.134	3.1049(1)
	x	0.3068	0.3068	0.305	0.305	0.307	0.3053(1) ^[381]
	BG						
	MO	NM	NM	AFM (±1.5)	AFM (±1.5)	NM	
Rh	a	4.540	4.513	4.523	4.455	4.536	4.487(1)
	c	3.125	3.117	3.070	3.099	3.124	3.089(1)
	x	0.3072	0.3071	0.309	0.304	0.307	0.3125(8) ^[384]
	BG						
	MO	NM	NM	AFM (±0.5)	AFM (±0.5)	NM	
Pd	a	4.548	4.516	4.495	4.467	4.544	4.483
	c	3.220	3.207	3.110	3.099	3.213	3.101
	x	0.3065	0.3063	0.3074	0.3073	0.306	
	BG			0.222	0.178		
	MO	NM	NM	NM	NM	NM	
In	a	4.964	4.930	4.811	4.765	4.956	
	c	3.413	3.406	3.469	3.468	3.409	
	x	0.3058	0.3061	0.3227	0.3223	0.306	
	BG						
	MO	FM(2.0)	FM(2.0)	FM(2.0)	FM(2.0)	FM(2.0)	
Sn	a	4.682	4.659	4.653	4.630	4.677	4.7374(1)
	c	3.215	3.210	3.187	3.180	3.213	3.1864(1)
	x	0.3064	0.3062	0.3062	0.3060	0.306	0.3056(1) ^[381]
	BG	5.062(i)	5.115(i)	7.326(i)	7.401(i)	5.061(i)	
	MO	NM	NM	NM	NM	NM	
Sb	a	4.975	4.933	4.910	4.870	4.968	
	c	3.433	3.427	3.400	3.391	3.432	
	x	0.3085	0.3084	0.3093	0.3092	0.308	
	BG						
	MO	NM	NM	NM	NM	NM	
Te	a	5.086	5.042	5.022	4.986	5.079	
	c	3.464	3.461	3.427	3.418	3.463	
	x	0.3038	0.3036	0.3038	0.3038	0.304	
	BG	0.234(i)	0.202(i)	1.031(i)	1.000(i)	0.246(i)	

M		PBE	PBE/D3	PW1PW	PW1PW/D3	PW91	Experiment
	MO	NM	NM	NM	NM	NM	
Hf	<i>a</i>	4.847	4.824	4.812	4.786	4.842	
	<i>c</i>	3.234	3.226	3.222	3.212	3.233	
	<i>x</i>	0.3056	0.3054	0.3058	0.3056	0.306	
	BG	3.991(d)	4.030(d)	5.975(d)	6.027(d)	3.994(d)	
	MO	NM	NM	NM	NM	NM	
Ta	<i>a</i>	4.970	4.951	4.948	4.928	4.964	
	<i>c</i>	2.894	2.879	2.857	2.840	2.896	
	<i>x</i>	0.2866	0.2862	0.2840	0.2838	0.287	
	BG						
	MO	NM	NM	NM	NM	NM	
W	<i>a</i>	4.997	4.978	4.969	4.949	4.994	
	<i>c</i>	2.692	2.680	2.653	2.639	2.694	
	<i>x</i>	0.2800	0.2798	0.2792	0.2791	0.280	
	BG						
	MO	NM	NM	NM	NM	NM	
Re	<i>a</i>	4.903	4.888	4.616	4.591	4.900	4.79825(5)
	<i>c</i>	2.739	2.723	3.165	3.156	2.741	2.80770(4)
	<i>x</i>	0.283	0.283	0.308	0.308	0.283	0.2906(2) ^[385]
	BG			1.053(i)	1.007(i)		
	MO	NM	NM	AFM (±2.6)	AFM (±2.6)	NM	
Os	<i>a</i>	4.486	4.464	4.485	4.463	4.484	4.5003(5)
	<i>c</i>	3.200	3.193	3.172	3.164	3.200	3.1839(4)
	<i>x</i>	0.3086	0.3088	0.307	0.307	0.3086	0.3081(20) ^[386]
	BG						
	MO	NM	NM	AFM (±1.4)	AFM (±1.4)	NM	
Ir	<i>a</i>	4.530	4.504	4.488	4.465	4.528	4.5051(3)
	<i>c</i>	3.184	3.176	3.161	3.152	3.183	3.1586(2)
	<i>x</i>	0.3085	0.3086	0.306	0.306	0.3085	0.3077(3) ^[381]
	BG						
	MO	NM	NM	AFM (±0.5)	AFM (±0.5)	NM	
Pt	<i>a</i>	4.592	4.555	4.539	4.512	4.590	4.485(1)
	<i>c</i>	3.223	3.221	3.154	3.144	3.221	3.130(2)
	<i>x</i>	0.3094	0.3095	0.3089	0.3089	0.309	_[387]
	BG	0.022(i)		0.746(d)	0.801(d)	0.016(i)	
	MO	NM	NM	NM	NM	NM	
Tl	<i>a</i>	5.180	5.096	5.130	5.048	5.162	
	<i>c</i>	3.504	3.523	3.449	3.456	3.506	
	<i>x</i>	0.314	0.312	0.3180	0.3161	0.313	
	BG						
	MO	AFM(0.0)	AFM(0.0)	FM(2.0)	FM(2.0)	AFM(0.0)	
Pb	<i>a</i>	5.094	5.044	5.008	4.961	4.983	4.9578(2)
	<i>c</i>	3.495	3.495	3.419	3.415	3.404	3.3878(2)
	<i>x</i>	0.3091	0.3088	0.3088	0.3084	0.3086	0.3067(2) ^[388]
	BG	0.143(i)	0.149(i)	0.462(d)	0.542(d)	1.035(i)	
	MO	NM	NM	NM	NM	NM	
Bi	<i>a</i>	5.179	5.133	5.109	5.063	5.172	
	<i>c</i>	3.614	3.608	3.571	3.562	3.611	

M	PBE	PBE/D3	PW1PW	PW1PW/D3	PW91	Experiment
x	0.3094	0.3095	0.3104	0.3103	0.3094	
BG						
MO	NM	NM	NM	NM	NM	
MARD	0.70	0.51	0.43	0.58	0.65	
MURD	0.47	0.16	-0.07	-0.25	0.41	
Max.	2.09	1.82	-1.26	-1.38	2.02	
	(c Ge)	(c Ge)	(c V)	(c V)	(c Ge)	

Tabelle B.2: Berechnete Gitterkonstanten der $M_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ -Oxide in Rutilstruktur in Å. Die Bandlücke (BG) wird in eV angegeben. Die magnetische Struktur (MO, engl. *magnetic ordering*) wird unterschieden nach NM≡Diamagnetismus, FM(X)≡Ferromagnetismus(Spindichtesumme), AFM(Y)≡Antiferromagnetismus(Atomarer Spin an M). Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/pob-TZVP-rev2 berechnet und sind aus Bauerfeind *et al.*^[400] entnommen.

M		PBE	PBE/D3	PW1PW	PW1PW/D3	PW91
Sc	<i>a</i>	4.768	4.738	4.725	4.696	4.761
	<i>c</i>	3.086	3.073	3.082	3.062	3.083
	<i>x</i>	0.3124	0.3119	0.3139	0.3127	0.3124
	BG					
	MO	NM	NM	FM(1.0)	FM(1.0)	NM
V	<i>a</i>	4.632	4.597	4.515	4.488	4.624
	<i>c</i>	2.906	2.895	5.914	5.890	2.904
	<i>x</i>	0.3017	0.3007	0.300	0.299	0.3015
	BG			2.263(i)	2.246(i)	
	MO	FM(1.0)	FM(1.0)	AFM (±1.1)	AFM (±1.1)	FM(1.0)
Cr	<i>a</i>	4.577	4.546	4.492	4.468	4.569
	<i>c</i>	2.936	2.928	5.875	5.853	2.934
	<i>x</i>	0.3017	0.3010	0.298	0.298	0.3016
	BG			1.648(i)	1.655(i)	
	MO	FM(2.0)	FM(2.0)	AFM (±2.1)	AFM (±2.1)	FM(2.0)
Mn	<i>a</i>	4.548	4.520	4.490	4.466	4.541
	<i>c</i>	5.856	5.838	5.823	5.803	5.850
	<i>x</i>	0.301	0.300	0.301	0.300	0.301
	BG	0.452(i)	0.462(i)	2.139(d)	2.203(d)	0.462(i)
	MO	AFM (±2.7)	AFM (±2.7)	AFM (±2.9)	AFM (±2.9)	AFM (±2.7)
Fe	<i>a</i>	4.540	4.501	4.651	4.618	4.523
	<i>c</i>	5.833	5.824	5.698	5.681	5.836
	<i>x</i>	0.301	0.299	0.310	0.309	0.300
	BG			1.426(i)	1.402(i)	
	MO	AFM (±2.0)	AFM (±1.9)	AFM (±3.5)	AFM (±3.5)	AFM (±1.9)
Co	<i>a</i>	4.497	4.468	4.464	4.438	4.490
	<i>c</i>	2.920	2.910	2.883	2.873	2.917
	<i>x</i>	0.2992	0.2986	0.2997	0.2991	0.2990
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Ni	<i>a</i>	4.501	4.471	4.425	4.401	4.493
	<i>c</i>	2.942	2.932	2.911	2.900	2.939
	<i>x</i>	0.3009	0.3000	0.2986	0.2982	0.3006
	BG			0.862(d)	0.906(d)	
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Ga	<i>a</i>	4.648	4.618	4.599	4.572	4.640
	<i>c</i>	3.002	2.990	2.976	2.964	2.999
	<i>x</i>	0.3065	0.3057	0.3068	0.3061	0.3064
	BG					
	MO	FM(0.9)	FM(0.9)	FM(1.0)	FM(1.0)	FM(0.9)
Ge	<i>a</i>	4.590	4.557	4.525	4.498	4.583

M		PBE	PBE/D3	PW1PW	PW1PW/D3	PW91
	c	2.925	2.916	2.901	2.890	2.923
	x	0.3019	0.3011	0.3013	0.3007	0.3018
	BG	1.210(d)	1.233(d)	3.141(d)	3.181(d)	1.211(d)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Y	a	4.943	4.914	4.902	4.874	4.937
	c	3.219	3.205	3.218	3.201	3.215
	x	0.3222	0.3219	0.3244	0.3239	0.3222
	BG			0.012	0.094	
	MO	FM(1.0)	FM(1.0)	FM(1.0)	FM(1.0)	FM(1.0)
Zr	a	4.761	4.731	4.715	4.685	4.755
	c	3.136	3.125	3.117	3.106	3.134
	x	0.3142	0.3138	0.3148	0.3146	0.3141
	BG	1.983(i)	2.018(i)	3.818(i)	3.869(i)	1.985(i)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Nb	a	4.761	4.734	4.745	4.719	4.755
	c	2.994	2.980	2.929	2.914	2.993
	x	0.3022	0.3020	0.3001	0.2999	0.3023
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Mo	a	4.746	4.722	4.655	4.634	4.741
	c	5.849	5.815	5.976	5.939	5.845
	x	0.301	0.300	0.304	0.303	0.301
	BG			1.033(i)	1.004(i)	
	MO	AFM (± 1.0)	AFM (± 1.0)	AFM (± 1.7)	AFM (± 1.7)	AFM (± 1.0)
Ru	a	4.610	4.581	4.545	4.520	4.605
	c	6.108	6.090	6.100	6.079	6.104
	x	0.307	0.306	0.306	0.306	0.307
	BG			1.629(i)	1.614(i)	
	MO	AFM (± 1.2)	AFM (± 1.2)	AFM (± 1.6)	AFM (± 1.6)	AFM (± 1.2)
Rh	a	4.604	4.575	4.573	4.545	4.599
	c	3.049	3.039	3.010	3.000	3.047
	x	0.3077	0.3074	0.3091	0.3087	0.3077
	BG					
	MO	NM	NM	FM(1.0)	FM(1.0)	NM
Pd	a	4.604	4.573	4.542	4.514	4.598
	c	3.064	3.053	3.031	3.019	3.061
	x	0.3099	0.3095	0.3089	0.3086	0.3098
	BG			1.353(i)	1.398(i)	
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
In	a	4.838	4.808	4.776	4.750	4.831
	c	3.132	3.121	6.271	6.242	3.134
	x	0.3065	0.3057	0.3068	0.3061	0.3098
	BG					
	MO	NM	NM	AFM(0.0)	AFM(0.0)	FM(1.0)
Sn	a	4.678	4.651	4.632	4.606	4.672
	c	3.083	3.075	3.062	3.053	3.081
	x	0.3119	0.3116	0.3121	0.3118	0.3118
	BG	1.919(d)	1.954(d)	3.905(d)	3.953(d)	1.919(d)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Sb	a	4.780	4.739	4.717	4.677	4.774
	c	3.191	3.179	3.161	3.142	3.189

M		PBE	PBE/D3	PW1PW	PW1PW/D3	PW91
	x	0.3161	0.3149	0.3153	0.3131	0.3161
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Te	a	4.865	4.827	4.806	4.774	4.858
	c	3.194	3.185	3.168	3.157	3.192
	x	0.3192	0.3185	0.3190	0.3185	0.3192
	BG	0.955(i)	0.903(i)	2.001(i)	1.945(i)	0.962(i)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Hf	a	4.737	4.710	4.693	4.665	4.731
	c	3.118	3.108	3.100	3.089	3.116
	x	0.3128	0.3126	0.3136	0.3133	0.3128
	BG	1.994(i)	2.030(i)	3.877(i)	3.925(i)	1.996(i)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Ta	a	4.746	4.719	4.704	4.675	4.740
	c	3.027	3.013	3.046	3.025	3.026
	x	0.3003	0.3003	0.2963	0.2972	0.3004
	BG					
	MO	FM(0.8)	FM(0.8)	FM(1.0)	FM(1.0)	FM(0.8)
W	a	4.801	4.780	4.685	4.659	4.797
	c	2.865	2.846	2.979	2.966	2.861
	x	0.2916	0.2913	0.3054	0.3051	0.292
	BG					
	MO	NM	NM	FM(2.0)	FM(2.0)	NM
Re	a	4.732	4.712	4.643	4.621	4.727
	c	5.887	5.848	6.005	5.974	5.885
	x	0.302	0.301	0.307	0.307	0.302
	BG			1.446(i)	1.422(i)	
	MO	AFM (± 1.9)	AFM (± 1.9)	AFM (± 2.5)	AFM (± 2.5)	AFM (± 1.9)
Os	a	4.582	4.555	4.523	4.499	4.577
	c	6.195	6.177	6.190	6.170	6.192
	x	0.305	0.305	0.306	0.307	0.305
	BG			1.224(i)	1.213(i)	
	MO	AFM (± 1.1)	AFM (± 1.1)	AFM (± 1.5)	AFM (± 1.5)	AFM (± 1.1)
Ir	a	4.591	4.563	4.541	4.516	4.587
	c	3.091	3.081	6.143	6.120	3.089
	x	0.3074	0.3073	0.307	0.307	0.307
	BG			0.182(i)	0.144(i)	
	MO	NM	NM	AFM (± 0.7)	AFM (± 0.7)	NM
Pt	a	4.612	4.582	4.557	4.530	4.608
	c	3.098	3.087	3.067	3.055	3.096
	x	0.3104	0.3103	0.3104	0.3103	0.3105
	BG			1.485(d)	1.507(d)	
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Tl	a	4.978	4.943	4.889	4.835	4.970
	c	3.188	3.176	6.467	6.396	3.185
	x	0.3276	0.3267	0.323	0.325	0.327
	BG					
	MO	NM	NM	AFM(0.0)	AFM(0.0)	NM
Pb	a	4.886	4.849	4.808	4.773	4.879
	c	3.203	3.192	3.166	3.153	3.201
	x	0.3240	0.3232	0.322	0.322	0.324

M		PBE	PBE/D3	PW1PW	PW1PW/D3	PW91
	BG	0.375(d)	0.479(d)	2.355(d)	2.476(d)	0.391(d)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Bi	a	4.927	4.889	4.847	4.839	4.920
	c	3.275	3.264	6.475	6.424	3.272
	x	0.3264	0.3257	0.314	0.325	0.326
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	NM

Tabelle B.3: Berechnete Gitterkonstanten der $M_{0.25}Ti_{0.75}O_2$ -Oxide in Rutilstruktur in Å. Die Bandlücke (BG) wird in eV angegeben. Die magnetische Struktur (MO, engl. *magnetic ordering*) wird unterschieden nach NM≡Diamagnetismus, FM(X)≡Ferromagnetismus(Spindichtesumme), AFM(Y)≡Antiferromagnetismus(Atomarer Spin an M). Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/pob-TZVP-rev2 berechnet und sind aus Bauerfeind *et al.*^[400] entnommen.

M		PW1PW	M		PW1PW	M		PW1PW
Sc	<i>a</i>	4.637	V	<i>a</i>	4.553	Cr	<i>a</i>	4.540
	<i>c</i>	6.045		<i>c</i>	5.905		<i>c</i>	5.887
	<i>x</i>	0.3141		<i>x</i>	0.2985		<i>x</i>	0.2978
	BG			BG	2.358(i)		BG	1.653(d)
	MO	NM		MO	FM(1.0)		MO	FM(2.0)
Mn	<i>a</i>	4.540	Fe	<i>a</i>	4.621	Co	<i>a</i>	4.515
	<i>c</i>	5.863		<i>c</i>	5.798		<i>c</i>	5.868
	<i>x</i>	0.2995		<i>x</i>	0.3108		<i>x</i>	0.2975
	BG	2.241(d)		BG	1.684(i)		BG	
	MO	FM(3.0)		MO	FM(4.0)		MO	NM
Ni	<i>a</i>	4.514	Ga	<i>a</i>	4.586	Ge	<i>a</i>	4.546
	<i>c</i>	5.859		<i>c</i>	5.950		<i>c</i>	5.880
	<i>x</i>	0.2969		<i>x</i>	0.3060		<i>x</i>	0.3006
	BG	1.208(d)		BG			BG	3.360(d)
	MO	NM		MO	FM(1.0)		MO	NM
Y	<i>a</i>	4.702	Zr	<i>a</i>	4.651	Nb	<i>a</i>	4.657
	<i>c</i>	6.222		<i>c</i>	6.070		<i>c</i>	5.925
	<i>x</i>	0.3244		<i>x</i>	0.3153		<i>x</i>	0.3048
	BG			BG	3.637(i)		BG	
	MO	FM(1.0)		MO	NM		MO	NM
Mo	<i>a</i>	4.615	Ru	<i>a</i>	4.584	Rh	<i>a</i>	4.591
	<i>c</i>	5.973		<i>c</i>	5.963		<i>c</i>	5.944
	<i>x</i>	0.3076		<i>x</i>	0.3031		<i>x</i>	0.3063
	BG	0.757		BG	1.603(i)		BG	0.683(i)
	MO	FM(2.0)		MO	FM(2.0)		MO	FM(1.0)
Pd	<i>a</i>	4.578	In	<i>a</i>	4.661	Sn	<i>a</i>	4.607
	<i>c</i>	5.963		<i>c</i>	6.117		<i>c</i>	6.025
	<i>x</i>	0.3070		<i>x</i>	0.3178		<i>x</i>	0.3108
	BG	2.068(i)		BG	0.098(i)		BG	3.713(i)
	MO	NM		MO	FM(1.0)		MO	NM
Sb	<i>a</i>	4.643	Te	<i>a</i>	4.673	Hf	<i>a</i>	4.641
	<i>c</i>	6.091		<i>c</i>	6.155		<i>c</i>	6.050
	<i>x</i>	0.3143		<i>x</i>	0.3201		<i>x</i>	0.3139
	BG			BG	1.777(i)		BG	3.670(i)
	MO	NM		MO	NM		MO	NM
Ta	<i>a</i>	4.638	W	<i>a</i>	4.624	Re	<i>a</i>	4.609
	<i>c</i>	6.023		<i>c</i>	5.964		<i>c</i>	5.979
	<i>x</i>	0.3052		<i>x</i>	0.3020		<i>x</i>	0.3079
	BG	1.208(i)		BG			BG	1.437(i)
	MO	FM(1.0)		MO	FM(2.0)		MO	FM(3.0)
Os	<i>a</i>	4.593	Ir	<i>a</i>	4.581	Pt	<i>a</i>	4.590

M	PW1PW	M	PW1PW	M	PW1PW
	<i>c</i>		<i>c</i>		<i>c</i>
	5.953		5.987		5.984
	<i>x</i>		<i>x</i>		<i>x</i>
	0.3023		0.3043		0.3084
	BG		BG		BG
	1.108(i)		0.921(i)		2.349(i)
	MO		MO		MO
	FM(2.0)		FM(1.0)		NM
TI	<i>a</i>	Pb	<i>a</i>	Bi	<i>a</i>
	4.698		4.680		4.702
	<i>c</i>		<i>c</i>		<i>c</i>
	6.212		6.161		6.236
	<i>x</i>		<i>x</i>		<i>x</i>
	0.3032		0.3217		0.3273
	BG		BG		BG
	2.626(d)		2.626(d)		2.626(d)
	MO		MO		MO
	FM(0.1)		NM		NM

B.3 SEGREGATIONSENERGIEN

Tabelle B.4: Berechnete Segregationsenergien von $M_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ und $M_{0.25}Ti_{0.75}O_2$ pro Formeleinheit in kJ/mol. Durchschnittliche $\overline{\Delta E_{seg}}$ und maximale Differenz von $M_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ in kJ/mol. Alle Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/pop-TZVP-rev2 berechnet. Die Ergebnisse beziehen sich auf die Abbildungen 6.1 und 6.2 aufgetragen und sind aus Bauerfeind *et al.*^[400] entnommen.

M	$M_{0.5}Ti_{0.5}O_2$					$M_{0.25}Ti_{0.75}O_2$
	PBE	PBE/D3	PW1PW	PW1PW/D3	PW91	PW1PW
Sc	-0.8	-0.5	8.4	8.3	-0.5	3.8
V	8.7	8.8	3.6	3.5	8.7	2.4
Cr	11.5	12.1	12.3	12.7	11.5	7.4
Mn	3.2	3.9	2.4	3.5	3.2	3.3
Fe	13.7	15.0	10.3	11.9	14.1	6.2
Co	19.3	19.8	16.8	14.7	19.2	18.2
Ni	11.3	11.3	3.2	3.6	10.9	6.8
Ga	-2.1	-1.2	7.7	8.7	-2.0	6.8
Ge	0.4	0.8	2.4	2.9	0.4	6.5
Y	6.4	7.1	15.1	18.6	6.4	6.3
Zr	11.1	11.6	12.4	12.5	11.2	6.2
Nb	-6.3	-6.1	1.5	1.7	-6.5	-0.2
Mo	18.0	19.0	5.8	5.7	17.8	5.2
Ru	21.6	22.8	12.2	13.2	21.8	8.8
Rh	13.4	14.1	11.4	17.1	13.4	12.8
Pd	1.0	1.2	-3.2	-2.9	0.7	0.3
In	4.1	5.0	0.6	2.4	4.0	0.5
Sn	5.4	5.9	5.4	5.9	5.4	7.9
Sb	9.1	7.9	10.3	9.0	9.2	3.7
Te	13.4	13.4	15.3	15.3	13.5	3.5
Hf	9.1	9.5	9.7	9.7	9.2	5.3
Ta	-16.5	-16.2	-15.8	-13.8	-16.9	-22.5
W	11.9	12.2	22.4	24.5	11.5	8.6
Re	8.3	9.3	-1.3	-1.0	8.1	0.1
Os	21.6	23.0	15.4	16.4	21.9	10.0
Ir	15.2	15.9	18.9	19.7	15.3	13.1
Pt	-2.8	-3.0	-2.4	-1.7	-2.7	0.7
Tl	7.5	9.7	31.6	33.8	7.6	10.3
Pb	16.7	17.1	16.4	16.7	16.8	13.5
Bi	26.2	26.2	23.2	29.6	26.3	19.2
$\overline{\Delta E_{seg}}$	0.6		1.3			
Max(ΔE_{seg})	2.3 (Ta)		6.4 (Bi)			

B.4 BULK-LEITFÄHIGKEITEN

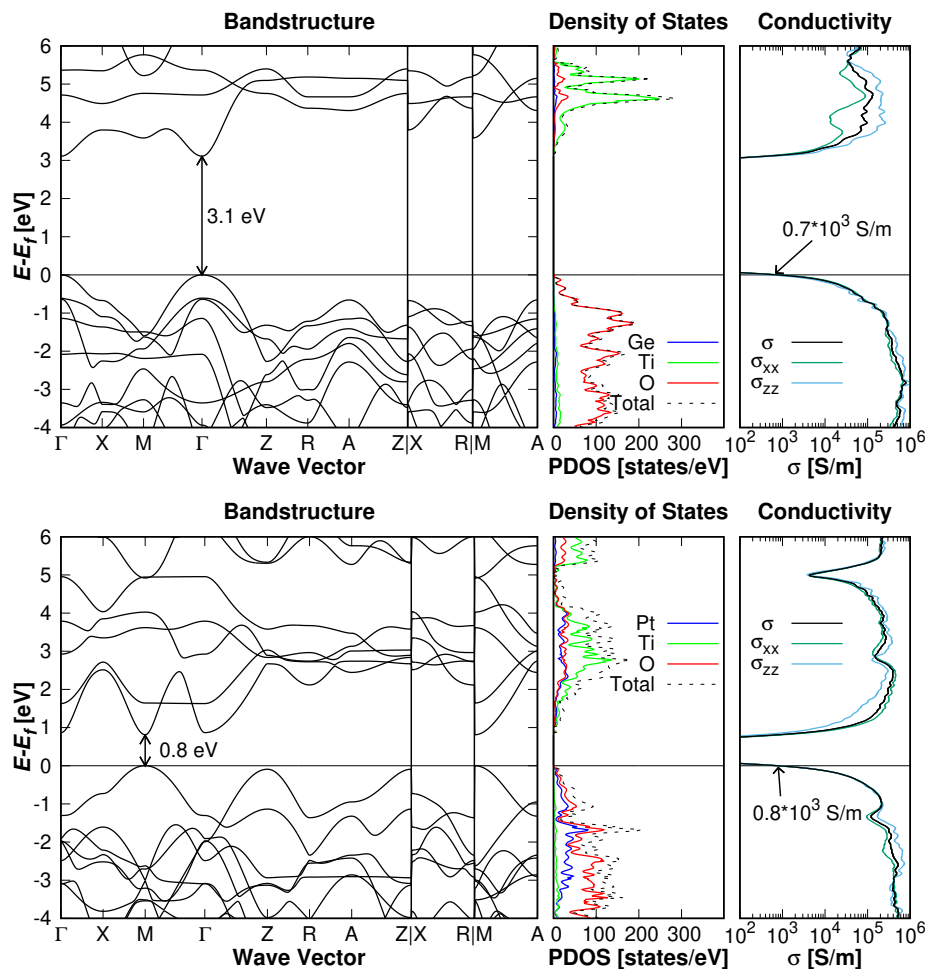


Abbildung B.1: Ge_{0.5}Ti_{0.5}O₂ (oben) und Pt_{0.5}Ti_{0.5}O₂ (unten): Bandstruktur, projizierte Zustandsdichte (PDOS) in Zuständen/eV und elektrische Leitfähigkeit σ in S/m relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. α -Elektronenbeiträge sind als *up* und β -Beiträge als *down* gekennzeichnet. Die Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet. Nachdruck mit Genehmigung aus Bauerfeind *et al.*^[400] Copyright 2021 Springer Nature BV.

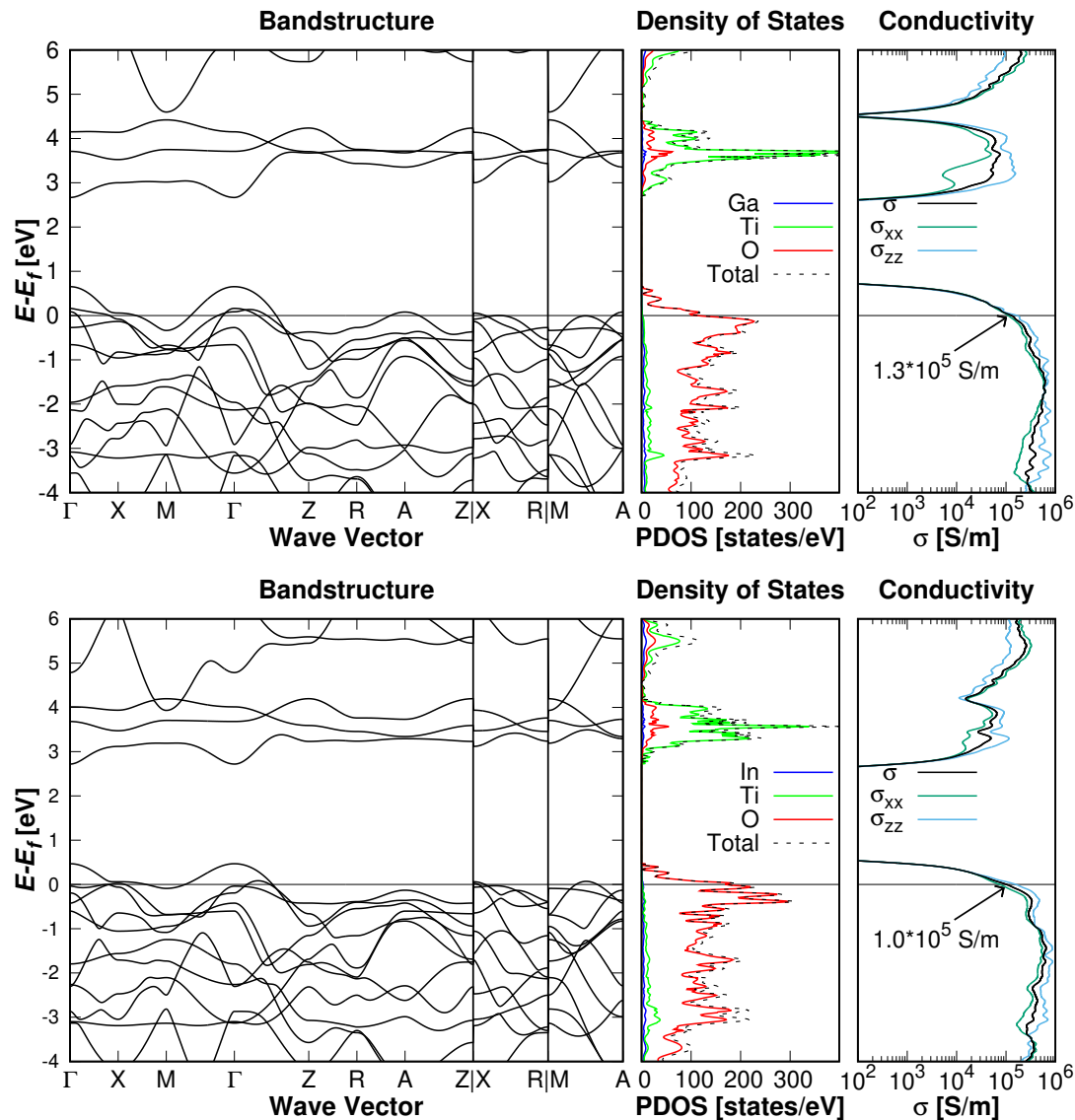


Abbildung B.2: $\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ (oben) und $\text{In}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ (unten): Bandstruktur, projizierte Zustandsdichte (PDOS) in Zuständen/eV und elektrische Leitfähigkeit σ in S/m relativ zum Fermi-Niveau bei $E_f = 0$ eV. α -Elektronenbeiträge sind als *up* und β -Beiträge als *down* gekennzeichnet. Die Ergebnisse wurden mit CRYSTAL17/sc-PW1PW/pob-TZVP-rev2 berechnet. Nachdruck mit Genehmigung aus Bauerfeind et al.^[400] Copyright 2021 Springer Nature BV.

B.5 KONZENTRATIONSABHÄNGIGE BULK-LEITFÄHIGKEITEN

Tabelle B.5: Fraktionale Koordinaten der Rutil-($2 \times 2 \times 3$)- und der Anatas-($2 \times 3 \times 1$)-Superzelle. Die Gitterkonstanten sind $a = 4.587 \text{ \AA}$ und $c = 2.954 \text{ \AA}$ in $P4_2/mnm$ für Rutil und $a' = 3.7820 \text{ \AA}$ und $c' = 9.502 \text{ \AA}$ in $I4_1/amd$ für Anatas.^[494] Entnommen aus Frisch *et al.*^[380]

#	Element	Rutil			Anatas		
		x/a	y/b	z/c	x/a'	y/b'	z/c'
1	Ti	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.1667	0.2500
2	Ti	0.0000	0.0000	0.3333	0.2500	0.0000	-0.2500
3	Ti	0.0000	0.0000	-0.3333	-0.5000	0.1667	0.2500
4	Ti	0.0000	-0.5000	0.0000	-0.2500	0.3333	-0.2500
5	Ti	0.0000	-0.5000	0.3333	0.0000	-0.5000	0.2500
6	Ti	0.0000	-0.5000	-0.3333	0.2500	-0.3333	-0.2500
7	Ti	-0.5000	0.0000	0.0000	-0.5000	-0.1667	0.2500
8	Ti	-0.5000	0.0000	0.3333	-0.2500	0.0000	-0.2500
9	Ti	-0.5000	0.0000	-0.3333	0.0000	0.1667	0.2500
10	Ti	-0.5000	-0.5000	0.0000	0.2500	0.3333	-0.2500
11	Ti	-0.5000	-0.5000	0.3333	-0.5000	-0.5000	0.2500
12	Ti	-0.5000	-0.5000	-0.3333	-0.2500	-0.3333	-0.2500
13	Ti	-0.2500	-0.2500	-0.1667	0.0000	0.0000	-0.5000
14	Ti	-0.2500	-0.2500	0.1667	0.2500	0.1667	0.0000
15	Ti	-0.2500	-0.2500	-0.5000	-0.5000	0.3333	-0.5000
16	Ti	-0.2500	0.2500	-0.1667	-0.2500	-0.5000	0.0000
17	Ti	-0.2500	0.2500	0.1667	0.0000	-0.3333	-0.5000
18	Ti	-0.2500	0.2500	-0.5000	0.2500	-0.1667	0.0000
19	Ti	0.2500	-0.2500	-0.1667	-0.5000	0.0000	-0.5000
20	Ti	0.2500	-0.2500	0.1667	-0.2500	0.1667	0.0000
21	Ti	0.2500	-0.2500	-0.5000	0.0000	0.3333	-0.5000
22	Ti	0.2500	0.2500	-0.1667	0.2500	-0.5000	0.0000
23	Ti	0.2500	0.2500	0.1667	-0.5000	-0.3333	-0.5000
24	Ti	0.2500	0.2500	-0.5000	-0.2500	-0.1667	0.0000
25	O	0.1521	0.1521	0.0000	0.2500	0.0000	-0.4582
26	O	0.1521	0.1521	0.3333	-0.5000	0.1667	0.0418
27	O	0.1521	0.1521	-0.3333	-0.2500	0.3333	-0.4582
28	O	0.1521	-0.3480	0.0000	0.0000	-0.5000	0.0418
29	O	0.1521	-0.3480	0.3333	0.2500	-0.3333	-0.4582
30	O	0.1521	-0.3480	-0.3333	-0.5000	-0.1667	0.0418
31	O	-0.3480	0.1521	0.0000	-0.2500	0.0000	-0.4582
32	O	-0.3480	0.1521	0.3333	0.0000	0.1667	0.0418
33	O	-0.3480	0.1521	-0.3333	0.2500	0.3333	-0.4582
34	O	-0.3480	-0.3480	0.0000	-0.5000	-0.5000	0.0418
35	O	-0.3480	-0.3480	0.3333	-0.2500	-0.3333	-0.4582

#	Element	Rutil			Anatas		
		x/a	y/b	z/c	x/a'	y/b'	z/c'
36	O	-0.3480	-0.3480	-0.3333	0.0000	-0.1667	0.0418
37	O	-0.1521	-0.1521	0.0000	0.2500	-0.1667	0.2082
38	O	-0.1521	-0.1521	0.3333	-0.5000	0.0000	-0.2918
39	O	-0.1521	-0.1521	-0.3333	-0.2500	0.1667	0.2082
40	O	-0.1521	0.3480	0.0000	0.0000	0.3333	-0.2918
41	O	-0.1521	0.3480	0.3333	0.2500	-0.5000	0.2082
42	O	-0.1521	0.3480	-0.3333	-0.5000	-0.3333	-0.2918
43	O	0.3480	-0.1521	0.0000	-0.2500	-0.1667	0.2082
44	O	0.3480	-0.1521	0.3333	0.0000	0.0000	-0.2918
45	O	0.3480	-0.1521	-0.3333	0.2500	0.1667	0.2082
46	O	0.3480	0.3480	0.0000	-0.5000	0.3333	-0.2918
47	O	0.3480	0.3480	0.3333	-0.2500	-0.5000	0.2082
48	O	0.3480	0.3480	-0.3333	0.0000	-0.3333	-0.2918
49	O	-0.0980	0.0980	-0.1667	0.0000	-0.1667	0.4582
50	O	-0.0980	0.0980	0.1667	0.2500	0.0000	-0.0418
51	O	-0.0980	0.0980	-0.5000	-0.5000	0.1667	0.4582
52	O	-0.0980	-0.4021	-0.1667	-0.2500	0.3333	-0.0418
53	O	-0.0980	-0.4021	0.1667	0.0000	-0.5000	0.4582
54	O	-0.0980	-0.4021	-0.5000	0.2500	-0.3333	-0.0418
55	O	0.4021	0.0980	-0.1667	-0.5000	-0.1667	0.4582
56	O	0.4021	0.0980	0.1667	-0.2500	0.0000	-0.0418
57	O	0.4021	0.0980	-0.5000	0.0000	0.1667	0.4582
58	O	0.4021	-0.4021	-0.1667	0.2500	0.3333	-0.0418
59	O	0.4021	-0.4021	0.1667	-0.5000	-0.5000	0.4582
60	O	0.4021	-0.4021	-0.5000	-0.2500	-0.3333	-0.0418
61	O	0.0980	-0.0980	-0.1667	0.0000	0.0000	0.2918
62	O	0.0980	-0.0980	0.1667	0.2500	0.1667	-0.2082
63	O	0.0980	-0.0980	-0.5000	-0.5000	0.3333	0.2918
64	O	0.0980	0.4021	-0.1667	-0.2500	-0.5000	-0.2082
65	O	0.0980	0.4021	0.1667	0.0000	-0.3333	0.2918
66	O	0.0980	0.4021	-0.5000	0.2500	-0.1667	-0.2082
67	O	-0.4021	-0.0980	-0.1667	-0.5000	0.0000	0.2918
68	O	-0.4021	-0.0980	0.1667	-0.2500	0.1667	-0.2082
69	O	-0.4021	-0.0980	-0.5000	0.0000	0.3333	0.2918
70	O	-0.4021	0.4021	-0.1667	0.2500	-0.5000	-0.2082
71	O	-0.4021	0.4021	0.1667	-0.5000	-0.3333	0.2918
72	O	-0.4021	0.4021	-0.5000	-0.2500	-0.1667	-0.2082

Tabelle B.6: Konfigurationen der Substitutionen in Rutil- und Anatas-Superzellen. Die Indizes der substituierten Elemente beziehen sich auf Tabelle B.5. Der Nb-Anteil wird in mol-% angegeben. Entnommen aus Frisch *et al.*^[380]

M-Anteil	M-Anzahl	Index (Rutil)	Index (Anatase)
4.2	1	15	1
8.3	2	15,22	1,15
16.7	4	15,16,19,24	1,8,15,16
25.0	6	8,11,15,18,19,22	1,2,3,15,20,22
33.3	8	3,6,9,12,14,17,20,23	2,7,9,12,15,17,20,22
41.7	10	1,4,8,9,11,13,16,18,20,23	1,2,7,9,12,15,17,19,20,22
50.0	12	1,4,8,9,11,12,13,15,16,18,20,23	1,2,3,7,9,12,15,17,19,20,22,24

Tabelle B.7: Berechnete relative elektrische Leitfähigkeiten σ in Abhängigkeit des molaren Nb-Anteils in $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. Alle Werte von σ sind in $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ gegeben. Entnommen aus Frisch *et al.*^[380]

Nb-Anteil [mol-%]	σ_{Rutil} [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	σ_{Anatas} [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
0.0	$4.22 \cdot 10^{-08}$	$6.40 \cdot 10^{-07}$
4.2	$1.58 \cdot 10^{-06}$	$1.69 \cdot 10^{-06}$
8.3	$2.42 \cdot 10^{-06}$	$2.18 \cdot 10^{-06}$
16.7	$4.55 \cdot 10^{-06}$	$2.80 \cdot 10^{-06}$
25.0	$4.50 \cdot 10^{-06}$	$1.96 \cdot 10^{-06}$
33.3	$8.04 \cdot 10^{-06}$	$2.35 \cdot 10^{-06}$
41.7	$5.03 \cdot 10^{-06}$	$2.01 \cdot 10^{-06}$
50.0	$5.84 \cdot 10^{-06}$	$1.18 \cdot 10^{-06}$

B.6 TERNÄRE OXIDE

Tabelle B.8: Konfigurationen der Kosubstitutionen in $\text{Nb}_x\text{Ir}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_2$. Die Indizes der substituierten Elemente beziehen sich auf Tabelle B.5.

x	Nb	y	Ir
0.25	8,11,15,18,19,22	0.04	4
0.25	8,11,15,18,19,22	0.08	2,4
0.25	8,11,15,18,19,22	0.12	2,4,16
0.25	8,11,15,18,19,22	0.16	2,4,16,23
0.25	8,11,15,18,19,22	0.20	2,4,14,16,23
0.25	8,11,15,18,19,22	0.25	2,4,14,16,21,23
0.33	3,6,9,12,14,17,20,23	0.04	11
0.33	3,6,9,12,14,17,20,23	0.08	2,11
0.33	3,6,9,12,14,17,20,23	0.12	2,11,24
0.33	3,6,9,12,14,17,20,23	0.16	2,11,19,24

B.7 TRI-RUTILE

Tabelle B.9: Fraktionale Koordinaten der $(2 \times 1 \times 1)$ -Superzellen von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ mit den Gitterkonstanten $a = 4.6495 \text{ \AA}$ und $c = 9.2763 \text{ \AA}$ in $P4_2/mnm$.^[417]

		x/a	y/b	z/c			x/a	y/b	z/c
1	Co	0.0000	0.0000	0.0000	19	O	0.0959	-0.1918	-0.5000
2	Co	0.5000	0.0000	0.0000	20	O	-0.4041	-0.1918	-0.5000
3	Co	-0.2500	0.5000	-0.5000	21	O	0.1513	0.3026	0.3264
4	Co	0.2500	0.5000	-0.5000	22	O	-0.3487	0.3026	0.3264
5	Sb	0.0000	0.0000	0.3358	23	O	-0.1513	-0.3026	0.3264
6	Sb	0.5000	0.0000	0.3358	24	O	0.3487	-0.3026	0.3264
7	Sb	-0.2500	0.5000	0.1642	25	O	-0.0987	0.1974	0.1736
8	Sb	0.2500	0.5000	0.1642	26	O	0.4013	0.1974	0.1736
9	Sb	0.0000	0.0000	-0.3358	27	O	0.0987	-0.1974	0.1736
10	Sb	0.5000	0.0000	-0.3358	28	O	-0.4013	-0.1974	0.1736
11	Sb	-0.2500	0.5000	-0.1642	29	O	-0.1513	-0.3026	-0.3264
12	Sb	0.2500	0.5000	-0.1642	30	O	0.3487	-0.3026	-0.3264
13	O	0.1541	0.3082	0.0000	31	O	0.1513	0.3026	-0.3264
14	O	-0.3459	0.3082	0.0000	32	O	-0.3487	0.3026	-0.3264
15	O	-0.1541	-0.3082	0.0000	33	O	-0.0987	0.1974	-0.1736
16	O	0.3459	-0.3082	0.0000	34	O	0.4013	0.1974	-0.1736
17	O	-0.0959	0.1918	-0.5000	35	O	0.0987	-0.1974	-0.1736
18	O	0.4041	0.1918	-0.5000	36	O	-0.4013	-0.1974	-0.1736

Tabelle B.10: Fraktionale Koordinaten der $(2 \times 2 \times 1)$ -Superzellen von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ mit den Gitterkonstanten $a = 4.6495 \text{ \AA}$ und $c = 9.2763 \text{ \AA}$ in $P4_2/mnm$.^[417]

		x/a	y/b	z/c			x/a	y/b	z/c
1	Co	0.0000	0.0000	0.0000	37	O	0.0959	-0.0959	-0.5000
2	Co	0.0000	0.5000	0.0000	38	O	0.0959	0.4041	-0.5000
3	Co	0.5000	0.0000	0.0000	39	O	-0.4041	-0.0959	-0.5000
4	Co	0.5000	0.5000	0.0000	40	O	-0.4041	0.4041	-0.5000
5	Co	-0.2500	-0.2500	-0.5000	41	O	0.1513	0.1513	0.3264
6	Co	-0.2500	0.2500	-0.5000	42	O	0.1513	-0.3487	0.3264
7	Co	0.2500	-0.2500	-0.5000	43	O	-0.3487	0.1513	0.3264
8	Co	0.2500	0.2500	-0.5000	44	O	-0.3487	-0.3487	0.3264
9	Sb	0.0000	0.0000	0.3358	45	O	-0.1513	-0.1513	0.3264
10	Sb	0.0000	0.5000	0.3358	46	O	-0.1513	0.3487	0.3264
11	Sb	0.5000	0.0000	0.3358	47	O	0.3487	-0.1513	0.3264
12	Sb	0.5000	0.5000	0.3358	48	O	0.3487	0.3487	0.3264
13	Sb	-0.2500	-0.2500	0.1642	49	O	-0.0987	0.0987	0.1736
14	Sb	-0.2500	0.2500	0.1642	50	O	-0.0987	-0.4013	0.1736

		x/a	y/b	z/c			x/a	y/b	z/c
15	Sb	0.2500	-0.2500	0.1642	51	O	0.4013	0.0987	0.1736
16	Sb	0.2500	0.2500	0.1642	52	O	0.4013	-0.4013	0.1736
17	Sb	0.0000	0.0000	-0.3358	53	O	0.0987	-0.0987	0.1736
18	Sb	0.0000	0.5000	-0.3358	54	O	0.0987	0.4013	0.1736
19	Sb	0.5000	0.0000	-0.3358	55	O	-0.4013	-0.0987	0.1736
20	Sb	0.5000	0.5000	-0.3358	56	O	-0.4013	0.4013	0.1736
21	Sb	-0.2500	-0.2500	-0.1642	57	O	-0.1513	-0.1513	-0.3264
22	Sb	-0.2500	0.2500	-0.1642	58	O	-0.1513	0.3487	-0.3264
23	Sb	0.2500	-0.2500	-0.1642	59	O	0.3487	-0.1513	-0.3264
24	Sb	0.2500	0.2500	-0.1642	60	O	0.3487	0.3487	-0.3264
25	O	0.1541	0.1541	0.0000	61	O	0.1513	0.1513	-0.3264
26	O	0.1541	-0.3459	0.0000	62	O	0.1513	-0.3487	-0.3264
27	O	-0.3459	0.1541	0.0000	63	O	-0.3487	0.1513	-0.3264
28	O	-0.3459	-0.3459	0.0000	64	O	-0.3487	-0.3487	-0.3264
29	O	-0.1541	-0.1541	0.0000	65	O	-0.0987	0.0987	-0.1736
30	O	-0.1541	0.3459	0.0000	66	O	-0.0987	-0.4013	-0.1736
31	O	0.3459	-0.1541	0.0000	67	O	0.4013	0.0987	-0.1736
32	O	0.3459	0.3459	0.0000	68	O	0.4013	-0.4013	-0.1736
33	O	-0.0959	0.0959	-0.5000	69	O	0.0987	-0.0987	-0.1736
34	O	-0.0959	-0.4041	-0.5000	70	O	0.0987	0.4013	-0.1736
35	O	0.4041	0.0959	-0.5000	71	O	-0.4013	-0.0987	-0.1736
36	O	0.4041	-0.4041	-0.5000	72	O	-0.4013	0.4013	-0.1736

Tabelle B.11: Fraktionale Koordinaten der (2×1) -Superzelle der (110)-Oberfläche von $\text{Fe}_{0.25}\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2 \mid \text{IrO}$. Die z-Koordinate wird absolut in Å gegeben. Die Konfigurationen aus Tabelle 6.4 beziehen sich auf die Co-Atome 43-46 und 79-82.

		x/a	y/b	z			x/a	y/b	z
1	O	0.1250	0.3264	6.2742	73	O	0.1250	0.3264	-0.3483
2	O	-0.3750	0.3264	6.2742	74	O	-0.3750	0.3264	-0.3483
3	O	0.1250	-0.3264	6.2742	75	O	0.1250	-0.3264	-0.3483
4	O	-0.3750	-0.3264	6.2742	76	O	-0.3750	-0.3264	-0.3483
5	O	0.1250	0.0000	6.2371	77	O	0.1250	0.0000	-0.3854
6	O	-0.3750	0.0000	6.2371	78	O	-0.3750	0.0000	-0.3854
7	Ir	-0.1250	0.0000	4.9669	79	Co	-0.1250	0.0000	-1.6556
8	Ir	0.3750	0.0000	4.9669	80	Co	0.3750	0.0000	-1.6556
9	Ir	0.1250	-0.5000	4.9669	81	Co	0.1250	-0.5000	-1.6556
10	Ir	-0.3750	-0.5000	4.9669	82	Co	-0.3750	-0.5000	-1.6556
11	Ir	-0.1250	0.3358	4.9669	83	Sb	-0.1250	0.3358	-1.6556
12	Ir	0.3750	0.3358	4.9669	84	Sb	0.3750	0.3358	-1.6556
13	Ir	0.1250	0.1642	4.9669	85	Sb	0.1250	0.1642	-1.6556
14	Ir	-0.3750	0.1642	4.9669	86	Sb	-0.3750	0.1642	-1.6556
15	Ir	-0.1250	-0.3358	4.9669	87	Sb	-0.1250	-0.3358	-1.6556

		x/a	y/b	z			x/a	y/b	z
16	Ir	0.3750	-0.3358	4.9669	88	Sb	0.3750	-0.3358	-1.6556
17	Ir	0.1250	-0.1642	4.9669	89	Sb	0.1250	-0.1642	-1.6556
18	Ir	-0.3750	-0.1642	4.9669	90	Sb	-0.3750	-0.1642	-1.6556
19	O	-0.2209	-0.5000	4.9669	91	O	-0.2209	-0.5000	-1.6556
20	O	0.2791	-0.5000	4.9669	92	O	0.2791	-0.5000	-1.6556
21	O	-0.0291	-0.5000	4.9669	93	O	-0.0291	-0.5000	-1.6556
22	O	0.4709	-0.5000	4.9669	94	O	0.4709	-0.5000	-1.6556
23	O	-0.2237	0.1736	4.9669	95	O	-0.2237	0.1736	-1.6556
24	O	0.2763	0.1736	4.9669	96	O	0.2763	0.1736	-1.6556
25	O	-0.0263	0.1736	4.9669	97	O	-0.0263	0.1736	-1.6556
26	O	0.4737	0.1736	4.9669	98	O	0.4737	0.1736	-1.6556
27	O	-0.2237	-0.1736	4.9669	99	O	-0.2237	-0.1736	-1.6556
28	O	0.2763	-0.1736	4.9669	100	O	0.2763	-0.1736	-1.6556
29	O	-0.0263	-0.1736	4.9669	101	O	-0.0263	-0.1736	-1.6556
30	O	0.4737	-0.1736	4.9669	102	O	0.4737	-0.1736	-1.6556
31	O	0.1250	0.0000	3.6967	103	O	0.1250	0.0000	-2.9258
32	O	-0.3750	0.0000	3.6967	104	O	-0.3750	0.0000	-2.9258
33	O	0.1250	0.3264	3.6596	105	O	0.1250	0.3264	-2.9629
34	O	-0.3750	0.3264	3.6596	106	O	-0.3750	0.3264	-2.9629
35	O	0.1250	-0.3264	3.6596	107	O	0.1250	-0.3264	-2.9629
36	O	-0.3750	-0.3264	3.6596	108	O	-0.3750	-0.3264	-2.9629
37	O	-0.1250	0.3264	2.9629	109	O	-0.1250	0.3264	-3.6596
38	O	0.3750	0.3264	2.9629	110	O	0.3750	0.3264	-3.6596
39	O	-0.1250	-0.3264	2.9629	111	O	-0.1250	-0.3264	-3.6596
40	O	0.3750	-0.3264	2.9629	112	O	0.3750	-0.3264	-3.6596
41	O	-0.1250	0.0000	2.9258	113	O	-0.1250	0.0000	-3.6967
42	O	0.3750	0.0000	2.9258	114	O	0.3750	0.0000	-3.6967
43	Co	0.1250	0.0000	1.6556	115	Ir	0.1250	0.0000	-4.9669
44	Co	-0.3750	0.0000	1.6556	116	Ir	-0.3750	0.0000	-4.9669
45	Co	-0.1250	-0.5000	1.6556	117	Ir	-0.1250	-0.5000	-4.9669
46	Co	0.3750	-0.5000	1.6556	118	Ir	0.3750	-0.5000	-4.9669
47	Sb	0.1250	0.3358	1.6556	119	Ir	0.1250	0.3358	-4.9669
48	Sb	-0.3750	0.3358	1.6556	120	Ir	-0.3750	0.3358	-4.9669
49	Sb	-0.1250	0.1642	1.6556	121	Ir	-0.1250	0.1642	-4.9669
50	Sb	0.3750	0.1642	1.6556	122	Ir	0.3750	0.1642	-4.9669
51	Sb	0.1250	-0.3358	1.6556	123	Ir	0.1250	-0.3358	-4.9669
52	Sb	-0.3750	-0.3358	1.6556	124	Ir	-0.3750	-0.3358	-4.9669
53	Sb	-0.1250	-0.1642	1.6556	125	Ir	-0.1250	-0.1642	-4.9669
54	Sb	0.3750	-0.1642	1.6556	126	Ir	0.3750	-0.1642	-4.9669
55	O	0.0291	-0.5000	1.6556	127	O	0.0291	-0.5000	-4.9669
56	O	-0.4709	-0.5000	1.6556	128	O	-0.4709	-0.5000	-4.9669
57	O	0.2209	-0.5000	1.6556	129	O	0.2209	-0.5000	-4.9669
58	O	-0.2791	-0.5000	1.6556	130	O	-0.2791	-0.5000	-4.9669
59	O	0.0263	0.1736	1.6556	131	O	0.0263	0.1736	-4.9669
60	O	-0.4737	0.1736	1.6556	132	O	-0.4737	0.1736	-4.9669

		x/a	y/b	z			x/a	y/b	z
61	O	0.2237	0.1736	1.6556	133	O	0.2237	0.1736	-4.9669
62	O	-0.2763	0.1736	1.6556	134	O	-0.2763	0.1736	-4.9669
63	O	0.0263	-0.1736	1.6556	135	O	0.0263	-0.1736	-4.9669
64	O	-0.4737	-0.1736	1.6556	136	O	-0.4737	-0.1736	-4.9669
65	O	0.2237	-0.1736	1.6556	137	O	0.2237	-0.1736	-4.9669
66	O	-0.2763	-0.1736	1.6556	138	O	-0.2763	-0.1736	-4.9669
67	O	-0.1250	0.0000	0.3854	139	O	-0.1250	0.0000	-6.2371
68	O	0.3750	0.0000	0.3854	140	O	0.3750	0.0000	-6.2371
69	O	-0.1250	0.3264	0.3483	141	O	-0.1250	0.3264	-6.2742
70	O	0.3750	0.3264	0.3483	142	O	0.3750	0.3264	-6.2742
71	O	-0.1250	-0.3264	0.3483	143	O	-0.1250	-0.3264	-6.2742
72	O	0.3750	-0.3264	0.3483	144	O	0.3750	-0.3264	-6.2742

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *CO₂ Emissions from Fuel Combustion 2019*, Technical report, Paris, Frankreich **2019**.
- [2] F. HEIN, J. HERREINER, P. GRAICHEN AND T. LENCK: *Die Energiewende im Corona-Jahr: Stand der Dinge 2020. Rückblick auf die wesentlichen Entwicklungen sowie Ausblick auf 2021*, Technical report, Agora Energiewende, Berlin, Deutschland **2021**.
- [3] D. FRANKE, S. LADAGE, R. LUTZ, M. PEIN, T. PLETSCH, D. REBSCHER, M. SCHAUER, S. SCHMIDT AND G. VON GOERNE: *BGR Energiestudie 2021 – Daten und Entwicklungen der deutschen und globalen Energieversorgung*, Technical report, Hannover, Deutschland **2022**.
- [4] H.-O. PÖRTNER, D. ROBERTS, H. ADAMS, I. ADELEKAN, C. ADLER, R. ADRIAN, P. ALDUNCE, E. ALI, R. A. BEGUM, B. B. FRIEDL, R. B. KERR, R. BIESBROEK, J. BIRKMANN, K. BOWEN, M. CARETTA, J. CARNICER, E. CASTELLANOS, T. CHEONG, W. CHOW, G. C. G. CISSÉ AND Z. Z. IBRAHIM: *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability*, Technical Summary, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, USA **2022**.
- [5] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE: *Die Nationale Wasserstoffstrategie*, Technical report, Berlin, Deutschland **2020**.
- [6] DER NATIONALE WASSERSTOFFRAT: *Forschungs- und Entwicklungsbedarfe zum Einsatz von Wasserstoff in der Chemieindustrie*, Technical report, Berlin, Deutschland **2022**.
- [7] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND KLIMASCHUTZ: *Effiziente Nutzung von Wasserstoff in der Glas-, Keramik-, Papier- und NE-Metallindustrie*, Technical report, Berlin, Deutschland **2022**.

- [8] EUROPEAN COMMISSION AND DIRECTORATE-GENERAL FOR COMMUNICATION: *European green deal : delivering on our targets*, Technical report, Brüssel, Belgien **2021**.
- [9] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE: *Bericht der Bundesregierung zur Umsetzung der Nationalen Wasserstoffstrategie*, Technical report, Berlin, Deutschland **2021**.
- [10] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND KLIMASCHUTZ: *Nutzung von wasserstoff-basierten CCU-Verfahren in der Industrie*, Technical report, Berlin, Deutschland **2022**.
- [11] R. I. MASEL *et al.*: *Chemical Kinetics and Catalysis*, volume 10, Wiley-Interscience New York **2001**.
- [12] M. ROBERTS: "Birth of the catalytic concept (1800-1900)", *Catalysis Letters* **2000**, 67, 1.
- [13] M. F. HOHMANN-MARRIOTT AND R. E. BLANKENSHIP: "Evolution of photosynthesis", *Annu. Rev. Plant Biol.* **2011**, 62, 515.
- [14] S. P. BELL AND A. DUTTA: "DNA replication in eukaryotic cells", *Annu. Rev. Biochem.* **2002**, 71, 333.
- [15] C. R. CATLOW, M. DAVIDSON, C. HARDACRE AND G. J. HUTCHINGS: "Catalysis making the world a better place", **2016**.
- [16] J. HUMPHREYS, R. LAN AND S. TAO: "Development and recent progress on ammonia synthesis catalysts for Haber–Bosch process", *Adv. Energy Sustainability Res.* **2021**, 2, 2000043.
- [17] K. A. ALI, A. Z. ABDULLAH AND A. R. MOHAMED: "Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, 44, 508.
- [18] G. P. VAN DER LAAN AND A. BEENACKERS: "Kinetics and selectivity of the Fischer–Tropsch synthesis: A literature review", *Catal. Rev.* **1999**, 41, 255.
- [19] H. MAHMOUDI, M. MAHMOUDI, O. DOUSTDAR, H. JAHANGIRI, A. TSOLAKIS, S. GU AND M. LECHWYSZYNSKI: "A review of Fischer–Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation", *Biofuels Eng.* **2017**, 2, 11.
- [20] R. M. HECK, R. J. FARRAUTO AND S. T. GULATI: *Catalytic air pollution control: commercial technology*, John Wiley & Sons **2016**.

- [21] I. GARCIA-HERRERO, M. MARGALLO, R. ONANDÍA, R. ALDACO AND A. IRABIEN: "Life cycle assessment model for the chlor-alkali process: A comprehensive review of resources and available technologies", *Sustain. Prod. Consum.* **2017**, *12*, 44.
- [22] A. A. RAHIM, A. S. TIJANI, S. KAMARUDIN AND S. HANAPI: "An overview of polymer electrolyte membrane electrolyzer for hydrogen production: Modeling and mass transport", *J. Power Sources* **2016**, *309*, 56.
- [23] S. S. KUMAR AND V. HIMABINDU: "Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review", *Mater. Sci. Energy Technol.* **2019**, *2*, 442.
- [24] N.-T. SUEN, S.-F. HUNG, Q. QUAN, N. ZHANG, Y.-J. XU AND H. M. CHEN: "Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives", *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 337.
- [25] M. BERNT, A. HARTIG-WEISS, M. F. TOVINI, H. A. EL-SAYED, C. SCHRAMM, J. SCHRÖTER, C. GEBAUER AND H. A. GASTEIGER: "Current challenges in catalyst development for PEM water electrolyzers", *Chem. Ing. Tech.* **2020**, *92*, 31.
- [26] Z. LU, H. WANG, D. KONG, K. YAN, P.-C. HSU, G. ZHENG, H. YAO, Z. LIANG, X. SUN AND Y. CUI: "Electrochemical tuning of layered lithium transition metal oxides for improvement of oxygen evolution reaction", *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4345.
- [27] J. SONG, C. WEI, Z.-F. HUANG, C. LIU, L. ZENG, X. WANG AND Z. J. XU: "A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts", *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2196.
- [28] Y. CAO, J. ROMERO, J. P. OLSON, M. DEGROOTE, P. D. JOHNSON, M. KIEFEROVÁ, I. D. KIVLICHAN, T. MENKE, B. PEROPADRE, N. P. SAWAYA *et al.*: "Quantum chemistry in the age of quantum computing", *Chem. Rev.s* **2019**, *119*, 10856.
- [29] B. BAUER, S. BRAVYI, M. MOTTA AND G. K.-L. CHAN: "Quantum algorithms for quantum chemistry and quantum materials science", *Chem. Rev.s* **2020**, *120*, 12685.
- [30] K. BURKE AND L. O. WAGNER: "DFT in a nutshell", *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 96.

- [31] G. R. SCHLEDER, A. C. PADILHA, C. M. ACOSTA, M. COSTA AND A. FAZZIO: "From DFT to machine learning: recent approaches to materials science—a review", *J. Phys.: Mater.* **2019**, 2, 032001.
- [32] F. JENSEN: *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons **2017**.
- [33] A. HOLLEMAN: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie/Holleman-Wiberg*, volume 101, De Gruyter **1995**.
- [34] T. HELGAKER, P. JORGENSEN AND J. OLSEN: *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons **2014**.
- [35] K. GOTTFRIED: *Quantum Mechanics: Fundamentals*, CRC Press **2018**.
- [36] E. SCHRÖDINGER: "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules", *Phys. Rev.* **1926**, 28, 1049.
- [37] A. SZABO AND N. S. OSTLUND: *Modern Quantum Chemistry*, MacMillan Publ. **1982**.
- [38] M. BORN AND J. R. OPPENHEIMER: "On the quantum theory of molecules", *Ann. Phys.* **1927**, 457.
- [39] P. J. MOHR, B. N. TAYLOR AND D. B. NEWELL: "CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2008**, 80, 633.
- [40] P. A. M. DIRAC: "A new notation for quantum mechanics", "Math. Proc. Camb. Philos. Soc.", Cambridge University Press, volume 35, 416–418.
- [41] D. R. HARTREE: "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods", "Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society", Cambridge university press, volume 24, 89–110.
- [42] V. FOCK: "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems", *Z. Phys.* **1930**, 61, 126.
- [43] I. EKELAND: "On the variational principle", *J. Math. Anal. Appl.* **1974**, 47, 324.
- [44] J. C. SLATER: "The theory of complex spectra", *Phys. Rev.* **1929**, 34, 1293.
- [45] W. PAULI: "The connection between spin and statistics", *Phys. Rev.* **1940**, 58, 716.

- [46] C. C. J. ROOTHAAN: "New developments in molecular orbital theory", *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
- [47] G. HALL: "The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials", *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **1951**, 205, 541.
- [48] R. S. MULLIKEN: "Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I", *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- [49] E. ENGEL AND R. M. DREIZLER: *Density Functional Theory*, Springer **2011**.
- [50] L. H. THOMAS: "The calculation of atomic fields", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1927**, 23, 542–548.
- [51] E. FERMI: "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente", *Z. Phys.* **1928**, 48, 73.
- [52] P. HOHENBERG AND W. KOHN: "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [53] W. KOHN AND L. J. SHAM: "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- [54] W. KOCH AND M. C. HOLTHAUSEN: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, John Wiley & Sons **2015**.
- [55] J. P. PERDEW AND K. SCHMIDT: "Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy", "AIP Conference Proceedings", American Institute of Physics, volume 577, 1–20.
- [56] Y. ZHANG AND W. YANG: "A challenge for density functionals: Self-interaction error increases for systems with a noninteger number of electrons", *J. chemical physics* **1998**, 109, 2604.
- [57] J. L. BAO, L. GAGLIARDI AND D. G. TRUHLAR: "Self-interaction error in density functional theory: An appraisal", *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 2353.
- [58] L. GOERIGK, A. HANSEN, C. BAUER, S. EHRLICH, A. NAJIBI AND S. GRIMME: "A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 32184.

- [59] M. BURSCH, J.-M. MEWES, A. HANSEN AND S. GRIMME: "Best practice DFT protocols for basic molecular computational chemistry", *Angew. Chem. Int. Edit.* **2022**, *61*, e202205735.
- [60] J. P. PERDEW, A. RUZSINSZKY, J. TAO, V. N. STAROVEROV, G. E. SCUSERIA AND G. I. CSONKA: "Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits", *J. chemical physics* **2005**, *123*, 062201.
- [61] J. C. SLATER: "A simplification of the Hartree-Fock method", *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385.
- [62] J. P. PERDEW: "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [63] A. D. BECKE: "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [64] J. P. PERDEW, K. BURKE AND M. ERNZERHOF: "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [65] S. F. SOUSA, P. A. FERNANDES AND M. J. RAMOS: "General performance of density functionals", *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439.
- [66] J. SUN, A. RUZSINSZKY AND J. P. PERDEW: "Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional", *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 036402.
- [67] J. TAO, J. P. PERDEW, V. N. STAROVEROV AND G. E. SCUSERIA: "Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids", *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [68] K. EICKORN, O. TREUTLER, H. OEHM, M. HÄSER AND R. AHLRICHS: "Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials", *Chem. Phys.* **1995**, *242*, 652.
- [69] A. D. BECKE: "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories", *J. chemical physics* **1993**, *98*, 1372.
- [70] G. I. CSONKA, J. P. PERDEW AND A. RUZSINSZKY: "Global hybrid functionals: A look at the engine under the hood", *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 3688.
- [71] J. HARRIS: "Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory", *Phys. Rev. A* **1984**, *29*, 1648.

- [72] A. D. BECKE: "Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics", *J. chemical physics* **2014**, *140*, 18A301.
- [73] J.-D. CHAI AND M. HEAD-GORDON: "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- [74] J.-D. CHAI AND M. HEAD-GORDON: "Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals", *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084106.
- [75] C. MØLLER AND M. S. PLESSET: "Note on an approximation treatment for many-electron systems", *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [76] H. ESHUIS, J. E. BATES AND F. FURCHE: "Electron correlation methods based on the random phase approximation", *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1.
- [77] Y. ZHAO, B. J. LYNCH AND D. G. TRUHLAR: "Doubly hybrid meta DFT: New multi-coefficient correlation and density functional methods for thermochemistry and thermochemical kinetics", *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4786.
- [78] S. GRIMME: "Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation", *J. chemical physics* **2006**, *124*, 034108.
- [79] S. GRIMME: "Improved second-order møller–plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies", *J. chemical physics* **2003**, *118*, 9095.
- [80] S. SPICHER, E. CALDEWEYHER, A. HANSEN AND S. GRIMME: "Benchmarking London dispersion corrected density functional theory for noncovalent ion– π interactions", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 11635.
- [81] S. DOHM, A. HANSEN, M. STEINMETZ, S. GRIMME AND M. P. CHECINSKI: "Comprehensive thermochemical benchmark set of realistic closed-shell metal organic reactions", *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 2596.
- [82] F. CORÀ, M. ALFREDSSON, G. MALLIA, D. S. MIDDLEMISS, W. C. MACK-RODT, R. DOVESI AND R. ORLANDO: "The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry", *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II* **2004**, 171.
- [83] M. A. MARQUES, J. VIDAL, M. J. OLIVEIRA, L. REINING AND S. BOTTI: "Density-based mixing parameter for hybrid functionals", *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 035119.

- [84] A. ALKAUSKAS, P. BROQVIST AND A. PASQUARELLO: "Defect levels through hybrid density functionals: Insights and applications", *Phys. Status Solidi B* **2011**, 248, 775.
- [85] J. C. CONESA: "Modeling with hybrid density functional theory the electronic band alignment at the zinc oxide–anatase interface", *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 18884.
- [86] "Analysis of the heyd-scuseria-ernzerhof density functional parameter space", .
- [87] T. SHIMAZAKI AND T. NAKAJIMA: "Dielectric-dependent screened Hartree–Fock exchange potential and Slater-formula with Coulomb-hole interaction for energy band structure calculations", *J. chemical physics* **2014**, 141, 114109.
- [88] Z.-H. YANG, F. SOTTILE AND C. A. ULLRICH: "Simple screened exact-exchange approach for excitonic properties in solids", *Phys. Rev. B* **2015**, 92, 035202.
- [89] J. H. SKONE, M. GOVONI AND G. GALLI: "Self-consistent hybrid functional for condensed systems", *Phys. Rev. B* **2014**, 89, 195112.
- [90] G. STRINATI: "Application of the Green's functions method to the study of the optical properties of semiconductors", *Riv. Nuovo Cimento* **1988**, 11, 1.
- [91] G. ONIDA, L. REINING AND A. RUBIO: "Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches", *Rev. Mod. Phys.* **2002**, 74, 601.
- [92] B. KIRTMAN, F. L. GU AND D. M. BISHOP: "Extension of the Genkin and Mednis treatment for dynamic polarizabilities and hyperpolarizabilities of infinite periodic systems. I. Coupled perturbed Hartree–Fock theory", *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 1294.
- [93] G. J. HURST, M. DUPUIS AND E. CLEMENTI: "Ab initio analytic polarizability, first and second hyperpolarizabilities of large conjugated organic molecules: Applications to polyenes C_4H_6 to $C_{22}H_{24}$ ", *J. chemical physics* **1988**, 89, 385.
- [94] A. ERBA: "Self-consistent hybrid functionals for solids: a fully-automated implementation", *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, 29, 314001.
- [95] U. MÜLLER: *Anorganische Strukturchemie*, Springer, 6 edition **2008**.
- [96] C. KITTEL: *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons **2004**.
- [97] R. HOFFMANN: "How chemistry and physics meet in the solid state", *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 846.

- [98] R. A. EVARESTOV: *Quantum chemistry of solids: the LCAO first principles treatment of crystals*, volume 153, Springer Science & Business Media **2007**.
- [99] L. BRILLOUIN: "Les électrons libres dans les métaux et le rôle des réflexions de Bragg", *J. phys. radium* **1930**, 1, 377.
- [100] N. W. ASHCROFT, N. D. MERMIN AND J. GRESS: *Festkörperphysik*, volume 3, Oldenbourg **2013**.
- [101] F. BLOCH: "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern", *Z. Phys.* **1929**, 52, 555.
- [102] M. BORN AND T. VON KÁRMÁN: "Über Schwingungen im Raumgittern", *Phys. Z.* **1912**, 13, 297.
- [103] A. BALDERESCHI: "Mean-value point in the Brillouin zone", *Phys. Rev. B* **1973**, 7, 5212.
- [104] D. J. CHADI AND M. L. COHEN: "Special points in the Brillouin zone", *Phys. Rev. B* **1973**, 8, 5747.
- [105] H. J. MONKHORST AND J. D. PACK: "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 5188.
- [106] J. D. PACK AND H. J. MONKHORST: "Special points for Brillouin-zone integrations – a reply", *Phys. Rev. B* **1977**, 16, 1748.
- [107] G. GILAT AND L. RAUBENHEIMER: "Accurate numerical method for calculating frequency-distribution functions in solids", *Phys. Rev.* **1966**, 144, 390.
- [108] G. GILAT: "Analysis of methods for calculating spectral properties in solids", *J. Comput. Phys.* **1972**, 10, 432.
- [109] R. HOFFMANN: *Solids and Surfaces: a Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Publishers **1988**.
- [110] E. FERMI: "Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases", *Z. Phys.* **1926**, 36, 902.
- [111] W. HARRISON: "Electronic structure and properties of solids", **1989**.
- [112] T.-Y. WU: "On the nature of theories of irreversible processes", *Int. J. Theor. Phys.* **1969**, 2, 325.
- [113] G. K. MADSEN AND D. J. SINGH: "BoltzTraP. a code for calculating band-structure dependent quantities", *Comput. Phys. Commun.* **2006**, 175, 67.

- [114] G. PIZZI, D. VOLJA, B. KOZINSKY, M. FORNARI AND N. MARZARI: "BoltzWann: A code for the evaluation of thermoelectric and electronic transport properties with a maximally-localized Wannier functions basis", *Comput. Phys. Commun.* **2014**, *185*, 422.
- [115] R. DOVESI, A. ERBA, R. ORLANDO, C. M. ZICOVICH-WILSON, B. CIVALLERI, L. MASCHIO, M. RÉRAT, S. CASASSA, J. BAIMA, S. SALUSTRO *et al.*: "Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL", *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1360.
- [116] G. SANSONE, A. FERRETTI AND L. MASCHIO: "Ab initio electronic transport and thermoelectric properties of solids from full and range-separated hybrid functionals", *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 114101.
- [117] F. JENSEN: "Atomic orbital basis sets", *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2013**, *3*, 273.
- [118] E. PERLT: *Basis Sets in Computational Chemistry*, Springer **2021**.
- [119] J. SIMONS, J. NICHOLS *et al.*: *Quantum Mechanics in Chemistry*, Oxford University Press New York **1997**.
- [120] X. REN, P. RINKE, V. BLUM, J. WIEFERINK, A. TKATCHENKO, A. SANFILIPPO, K. REUTER AND M. SCHEFFLER: "Resolution-of-identity approach to Hartree–Fock, hybrid density functionals, RPA, MP2 and GW with numeric atom-centered orbital basis functions", *New J. Phys.* **2012**, *14*, 053020.
- [121] T. GASEVIC, J. B. STUECKRATH, S. GRIMME AND M. BURSCH: "Optimization of the r2SCAN-3c composite electronic-structure method for use with Slater-type orbital basis sets", *J. Phys. Chem. A* **2022**.
- [122] H. L. WILLIAMS, E. M. MAS, K. SZALEWICZ *et al.*: "On the effectiveness of monomer-, dimer-, and bond-centered basis functions in calculations of intermolecular interaction energies", *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7374.
- [123] R. DOVESI, V. SAUNDERS, C. ROETTI, R. ORLANDO, C. ZICOVICH-WILSON, F. PASCALE, B. CIVALLERI, K. DOLL, N. HARRISON, I. BUSH, I. D'ARCO, M. LLUNELL, M. CAUSA, Y. NOEL, A. ERBA, M. RERAT AND C. S: *CRYSTAL17 User's manual*, University of Torino, Torino, Italy **2017**.
- [124] M. DOLG: "Relativistic effective core potentials", "Theoretical and computational chemistry", Elsevier, volume 11 **2002**, 793–862.

- [125] P. PYYKKÖ: "Relativistic quantum chemistry", "Advances in Quantum Chemistry", Elsevier, volume 11 **1978**, 353–409.
- [126] H. HELLMANN: "A new approximation method in the problem of many electrons", *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 61.
- [127] J. C. PHILLIPS AND L. KLEINMAN: "New method for calculating wave functions in crystals and molecules", *Phys. Rev.* **1959**, 116, 287.
- [128] "ECP Datenbank", <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html> **2023**, accessed: 02/14/2023.
- [129] I. MAYER: "Towards a "chemical" Hamiltonian", *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, 23, 341.
- [130] I. MAYER AND P. VALIRON: "Second order møller–plesset perturbation theory without basis set superposition error", *J. chemical physics* **1998**, 109, 3360.
- [131] I. MAYER AND Á. VIBÓK: "SCF equations in the chemical Hamiltonian approach", *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 148, 68.
- [132] I. MAYER, P. SURJÁN AND A. VIBÓK: "BSSE-free SCF methods for intermolecular interactions", *Int. J. Quantum Chem.* **1989**, 36, 281.
- [133] S. F. BOYS AND F. BERNARDI: "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors", *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
- [134] M. F. PEINTINGER, D. V. OLIVEIRA AND T. BREDOW: "Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations", *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 451.
- [135] J. LAUN, D. VILELA OLIVEIRA AND T. BREDOW: "Consistent Gaussian basis sets of double-and triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations", *J. Comput. Chem.* **2018**, 39, 1285.
- [136] D. VILELA OLIVEIRA, J. LAUN, M. F. PEINTINGER AND T. BREDOW: "BSSE-correction scheme for consistent Gaussian basis sets of double-and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations", *J. Comput. Chem.* **2019**, 40, 2364.
- [137] J. LAUN AND T. BREDOW: "BSSE-corrected consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations", *J. Comput. Chem.* **2022**, 43, 839.

- [138] J. LAUN AND T. BREDOW: "BSSE-corrected consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality of the sixth period for solid-state calculations", *J. Comput. Chem.* **2021**, 42, 1064.
- [139] L. M. SEIDLER, J. LAUN AND T. BREDOW: "BSSE-corrected consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence quality of the lanthanides La-Lu for solid-state calculations", *J. Comput. Chem.* **2023**, submitted.
- [140] G. KRESSE AND J. FURTHMÜLLER: "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169.
- [141] G. KRESSE AND J. FURTHMÜLLER: "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", *Comput. Mater. Sci* **1996**, 6, 15.
- [142] G. KRESSE AND J. HAFNER: "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 558.
- [143] P. GIANNOZZI, S. BARONI, N. BONINI, M. CALANDRA, R. CAR, C. CAVAZZONI, D. CERESOLI, G. L. CHIAROTTI, M. COCOCCIONI, I. DABO *et al.*: "Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, 21, 395502.
- [144] P. GIANNOZZI, O. ANDREUSSI, T. BRUMME, O. BUNAU, M. B. NARDELLI, M. CALANDRA, R. CAR, C. CAVAZZONI, D. CERESOLI, M. COCOCCIONI *et al.*: "Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO", *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, 29, 465901.
- [145] S. J. CLARK, M. D. SEGALL, C. J. PICKARD, P. J. HASNIP, M. I. PROBERT, K. REFSON AND M. C. PAYNE: "First principles methods using CASTEP", *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2005**, 220, 567.
- [146] X. GONZE, B. AMADON, G. ANTONIUS, F. ARNARDI, L. BAGUET, J.-M. BEUKEN, J. BIEDER, F. BOTTIN, J. BOUCHET, E. BOUSQUET *et al.*: "The ABINIT project: Impact, environment and recent developments", *Comput. Phys. Commun.* **2020**, 248, 107042.
- [147] J. J. MORTENSEN, L. B. HANSEN AND K. W. JACOBSEN: "Real-space grid implementation of the projector augmented wave method", *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 035109.

- [148] J. ENKOVAARA, C. ROSTGAARD, J. J. MORTENSEN, J. CHEN, M. DUŁAK, L. FERRIGHI, J. GAVNHOLT, C. GLINSVAD, V. HAIKOLA, H. HANSEN *et al.*: “Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method”, *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 253202.
- [149] F. NEESE: “The ORCA program system”, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73.
- [150] F. NEESE: “Software update: the ORCA program system, version 4.0”, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [151] F. NEESE, F. WENNMOHS, U. BECKER AND C. RIPLINGER: “The ORCA quantum chemistry program package”, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [152] S. G. BALASUBRAMANI, G. P. CHEN, S. CORIANI, M. DIEDENHOFEN, M. S. FRANK, Y. J. FRANZKE, F. FURCHE, R. GROTHJAHN, M. E. HARDING, C. HÄTTIG *et al.*: “TURBOMOLE: Modular program suite for ab initio quantum-chemical and condensed-matter simulations”, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184107.
- [153] A. IRMLER, A. M. BUROW AND F. PAULY: “Robust periodic fock exchange with atom-centered Gaussian basis sets”, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 4567.
- [154] R. ŁAZARSKI, A. M. BUROW AND M. SIERKA: “Density functional theory for molecular and periodic systems using density fitting and continuous fast multipole methods”, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 3029.
- [155] A. M. BUROW, M. SIERKA AND F. MOHAMED: “Resolution of identity approximation for the Coulomb term in molecular and periodic systems”, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 214101.
- [156] A. M. BUROW AND M. SIERKA: “Linear scaling hierarchical integration scheme for the exchange-correlation term in molecular and periodic systems”, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3097.
- [157] M. FRISCH, G. TRUCKS, H. SCHLEGEL, G. SCUSERIA, M. ROBB, J. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, G. PETERSSON, H. NAKATSUJI *et al.*: “Gaussian 16”, **2016**.
- [158] Y. SHAO, Z. GAN, E. EPIFANOVSKY, A. T. GILBERT, M. WORMIT, J. KUSSMANN, A. W. LANGE, A. BEHN, J. DENG, X. FENG *et al.*: “Advances in

- molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package", *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 184.
- [159] E. EPIFANOVSKY, A. T. GILBERT, X. FENG, J. LEE, Y. MAO, N. MARDIROSIAN, P. POKHILKO, A. F. WHITE, M. P. COONS, A. L. DEMPWOLFF *et al.*: "Software for the frontiers of quantum chemistry: An overview of developments in the Q-Chem 5 package", *J. Chem. Phys.* **2021**, *155*, 084801.
- [160] T. D. KÜHNE, M. IANNUZZI, M. DEL BEN, V. V. RYBKIN, P. SEEWALD, F. STEIN, T. LAINO, R. Z. KHALIULLIN, O. SCHÜTT, F. SCHIFFMANN *et al.*: "CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package-Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations", *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 194103.
- [161] R. DOVESI, A. ERBA, R. ORLANDO, C. M. ZICOVICH-WILSON, B. CIVALLERI, L. MASCHIO, M. RÉRAT, S. CASASSA, J. BAIMA, S. SALUSTRO *et al.*: "Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL", *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1360.
- [162] G. TE VELDE AND E. BAERENDS: "Precise density-functional method for periodic structures", *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 7888.
- [163] G. TE VELDE, F. M. BICKELHAUPT, E. J. BAERENDS, C. FONSECA GUERRA, S. J. A. VAN GISBERGEN, J. G. SNIJDERS AND T. ZIEGLER: "Chemistry with ADF", *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [164] T. BREDOW AND K. JUG: "Theory and range of modern semiempirical molecular orbital methods", *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *113*, 1.
- [165] B. AHLWEDE AND K. JUG: "Consistent modifications of SINDO1: I. Approximations and parameters", *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 563.
- [166] K. JUG, G. GEUDTNER AND T. HOMANN: "MSINDO parameterization for third-row main group elements", *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 974.
- [167] T. BREDOW, G. GEUDTNER AND K. JUG: "MSINDO parameterization for third-row transition metals", *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 861.
- [168] J. M. SOLER, E. ARTACHO, J. D. GALE, A. GARCÍA, J. JUNQUERA, P. ORDEJÓN AND D. SÁNCHEZ-PORTAL: "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation", *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745.
- [169] A. GARCIA, N. PAPIOR, A. AKHTAR, E. ARTACHO, V. BLUM, E. BOSONI, P. BRANDIMARTE, M. BRANDBYGE, J. I. CERDÁ, F. CORSETTI *et al.*: "Siesta: Recent developments and applications", *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 204108.

- [170] R. NEEDS, M. TOWLER, N. DRUMMOND, P. LOPEZ RIOS AND J. TRAIL: "Variational and diffusion quantum Monte Carlo calculations with the CASINO code", *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 154106.
- [171] R. J. NEEDS, M. D. TOWLER, N. D. DRUMMOND AND P. L. RÍOS: "Continuum variational and diffusion quantum Monte Carlo calculations", *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *22*, 023201.
- [172] P. PULAY: "Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules: I. Theory", *Mol. Phys.* **1969**, *17*, 197.
- [173] G. FRANCIS AND M. PAYNE: "Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations", *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, 4395.
- [174] J. BAKER AND P. PULAY: "Geometry optimization of atomic microclusters using inverse-power distance coordinates", *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11100.
- [175] J. W. COOLEY AND J. W. TUKEY: "An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series", *Math. Comput.* **1965**, *19*, 297.
- [176] J. PAIER, R. HIRSCHL, M. MARSMAN AND G. KRESSE: "The Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set", *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234102.
- [177] D. FELLER: "The role of databases in support of computational chemistry calculations", *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571.
- [178] B. P. PRITCHARD, D. ALTARAWY, B. DIDIER, T. D. GIBSON AND T. L. WINDUS: "New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community", *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 4814.
- [179] R. KRISHNAN, J. S. BINKLEY, R. SEEGER AND J. A. POPLE: "Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions", *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [180] M. M. FRANCL, W. J. PIETRO, W. J. HEHRE, J. S. BINKLEY, M. S. GORDON, D. J. DEFREES AND J. A. POPLE: "Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements", *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [181] H. G. KÜMMEL: "A biography of the coupled cluster method", *Int. J. Mod. Phys. B* **2003**, *17*, 5311.

- [182] J. ČÍŽEK: "On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods", *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256.
- [183] C. MØLLER AND M. S. PLESSET: "Note on an approximation treatment for many-electron systems", *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [184] T. H. DUNNING JR: "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen", *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [185] D. E. WOON AND T. H. DUNNING JR: "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon", *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- [186] D. E. WOON AND T. H. DUNNING JR: "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties", *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2975.
- [187] D. E. WOON AND T. H. DUNNING JR: "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon", *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4572.
- [188] A. K. WILSON, T. VAN MOURIK AND T. H. DUNNING JR: "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon", *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1996**, *388*, 339.
- [189] F. JENSEN: "Polarization consistent basis sets: Principles", *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9113.
- [190] T. HELGAKER, W. KLOPPER, H. KOCH AND J. NOGA: "Basis-set convergence of correlated calculations on water", *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639.
- [191] A. SCHÄFER, H. HORN AND R. AHLRICHS: "Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr", *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [192] F. WEIGEND AND R. AHLRICHS: "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [193] F. WEIGEND, M. HÄSER, H. PATZELT AND R. AHLRICHS: "RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency", *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143.

- [194] A. SCHÄFER, C. HUBER AND R. AHLRICHS: "Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr", *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [195] F. WEIGEND, F. FURCHE AND R. AHLRICHS: "Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H–Kr", *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753.
- [196] S. GRIMME: "A simplified Tamm-Dancoff density functional approach for the electronic excitation spectra of very large molecules", *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 244104.
- [197] "CRYSTAL Basissatz Datenbank", https://www.crystal.unito.it/basis_sets.html **2023**, accessed: 02/14/2023.
- [198] L. E. DAGA, B. CIVALLERI AND L. MASCHIO: "Gaussian basis sets for crystalline solids: All-purpose basis set libraries vs system-specific optimizations", *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 2192.
- [199] J. LEE, X. FENG, L. A. CUNHA, J. F. GONTHIER, E. EPIFANOVSKY AND M. HEAD-GORDON: "Approaching the basis set limit in Gaussian-orbital-based periodic calculations with transferability: Performance of pure density functionals for simple semiconductors", *J. Chem. Phys.* **2021**, *155*, 164102.
- [200] R. GULDE, P. POLLAK AND F. WEIGEND: "Error-balanced segmented contracted basis sets of double- ζ to quadruple- ζ valence quality for the lanthanides", *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 4062.
- [201] I. S. LIM, P. SCHWERDTFEGER, B. METZ AND H. STOLL: "All-electron and relativistic pseudopotential studies for the group 1 element polarizabilities from K to element 119", *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 104103.
- [202] I. S. LIM, H. STOLL AND P. SCHWERDTFEGER: "Relativistic small-core energy-consistent pseudopotentials for the alkaline-earth elements from Ca to Ra", *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034107.
- [203] K. A. PETERSON, D. FIGGEN, M. DOLG AND H. STOLL: "Energy-consistent relativistic pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 4d elements Y–Pd", *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124101.
- [204] D. FIGGEN, G. RAUHUT, M. DOLG AND H. STOLL: "Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: adjustment to multi-configuration Dirac–Hartree–Fock data", *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 227.

- [205] B. METZ, H. STOLL, M. DOLG *et al.*: "Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO", *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.
- [206] K. A. PETERSON, D. FIGGEN, E. GOLL, H. STOLL AND M. DOLG: "Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements", *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113.
- [207] K. A. PETERSON, B. C. SHEPLER, D. FIGGEN AND H. STOLL: "On the spectroscopic and thermochemical properties of ClO, BrO, IO, and their anions", *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13877.
- [208] I. S. LIM, P. SCHWERDTFEGER, B. METZ AND H. STOLL: "All-electron and relativistic pseudopotential studies for the group 1 element polarizabilities from K to element 119", *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 104103.
- [209] I. S. LIM, H. STOLL AND P. SCHWERDTFEGER: "Relativistic small-core energy-consistent pseudopotentials for the alkaline-earth elements from Ca to Ra", *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034107.
- [210] M. DOLG, H. STOLL, A. SAVIN AND H. PREUSS: "Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements", *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173.
- [211] M. DOLG, H. STOLL AND H. PREUSS: "Energy-adjusted abinitio pseudopotentials for the rare earth elements", *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1730.
- [212] X. CAO AND M. DOLG: "Segmented contraction scheme for small-core lanthanide pseudopotential basis sets", *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2002**, *581*, 139.
- [213] D. FIGGEN, K. A. PETERSON, M. DOLG AND H. STOLL: "Energy-consistent pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 5 d elements Hf–Pt", *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164108.
- [214] D. FIGGEN, G. RAUHUT, M. DOLG AND H. STOLL: "Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: adjustment to multi-configuration Dirac–Hartree–Fock data", *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 227.
- [215] B. METZ, M. SCHWEIZER, H. STOLL, M. DOLG AND W. LIU: "A small-core multiconfiguration Dirac–Hartree–Fock-adjusted pseudopotential for Tl–application to TlX (X= F, Cl, Br, I)", *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 22.

- [216] B. METZ, H. STOLL AND M. DOLG: "Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO", *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.
- [217] K. A. PETERSON, D. FIGGEN, E. GOLL, H. STOLL AND M. DOLG: "Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements", *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113.
- [218] R. BRUN AND F. RADEMAKERS: "ROOT—an object oriented data analysis framework", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **1997**, *389*, 81.
- [219] S. F. BOYS AND F. BERNARDI: "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors", *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- [220] T. BREDOW AND A. R. GERSON: "Effect of exchange and correlation on bulk properties of MgO, NiO, and CoO", *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 5194.
- [221] J. P. PERDEW AND Y. WANG: "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [222] T. BREDOW: "Theoretical investigation of nitrogen substitution in cubic zirconia", *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 144102.
- [223] V. V. MASLYUK, M. M. ISLAM AND T. BREDOW: "Electronic properties of compounds of the Li₂O-B₂O₃ system", *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 125101.
- [224] J. P. PERDEW, K. BURKE AND M. ERNZERHOF: "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [225] M. MARSMAN, J. PAIER, A. STROPPA AND G. KRESSE: "Hybrid functionals applied to extended systems", *J. Phys. Condens. Mat.* **2008**, *20*, 064201.
- [226] F. WEIGEND, F. FURCHE AND R. AHLRICH: "Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H–Kr", *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753.
- [227] J. PAIER, M. MARSMAN AND G. KRESSE: "Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals?", *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 024103.
- [228] A. CHICHAGOV, D. VARLAMOV, R. DILANYAN, T. DOKINA, N. DROZHZHINA, O. SAMOKHVALOVA AND T. USHAKOVSKAYA: "MINCRYST: A crystallographic database for minerals, local and network (WWW) versions", *Crystallogr. Rep.* **2001**, *46*, 876.

- [229] A. MOROZKIN: "Gd–Co–Ge system at 870/1070 K", *Intermetallics* **2012**, 25, 136.
- [230] A. MOROZKIN: "Phase equilibria in the Dy–Ti–Si system at 1200 K", *J. Alloys Compd.* **2002**, 345, 155.
- [231] F. SPEDDING, J. HANAK AND A. DAANE: "High temperature allotropy and thermal expansion of the rare-earth metals", *J. Less-Common Met.* **1961**, 3, 110.
- [232] M. A. RODRIGUEZ, C. S. SNOW, R. R. WIXOM, A. LLOBET AND J. F. BROWNING: *Adv. X-Ray Anal.* **2011**, 54, 44.
- [233] I. BIGUN AND Y. KALYCHAK: "Crystal structure of RE₁₂Fe_{2+x}Pb_{3-x} (RE=Tm, Lu) compounds", *J. Alloys Compd.* **2010**, 502, 300.
- [234] W. SETYAWAN AND S. CURTAROLO: "High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools", *Comput. Mater. Sci* **2010**, 49, 299.
- [235] M. MERAWA, P. LABEGUERIE, P. UGLIENGO, K. DOLL AND R. DOVESI: "The structural, electronic and vibrational properties of LiOH and NaOH: An ab initio study", *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 387, 453.
- [236] E. APRA, M. CAUSA, M. PRENCIPE, R. DOVESI AND V. R. SAUNDERS: "On the structural properties of NaCl: an ab initio study of the B1-B2 phase transition", *J. Phys. Condens. Mat.* **1993**, 5, 2969.
- [237] R. DOVESI, C. ROETTI, C. FREYRIA-FAVA, M. PRENCIPE AND V. SAUNDERS: "On the elastic properties of lithium, sodium and potassium oxide: An ab initio study", *Chem. Phys.* **1991**, 156, 11.
- [238] R. NADA, C. CATLOW, C. PISANI AND R. ORLANDO: "An ab-initio Hartree-Fock perturbed-cluster study of neutral defects in LiF", *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **1993**, 1, 165.
- [239] T. BREDOW, K. JUG AND R. A. EVARESTOV: "Electronic and magnetic structure of ScMnO₃", *Phys. Status Solidi B* **2006**, 243, R10.
- [240] L. VALENZANO, F. TORRES, K. DOLL, F. PASCALE, C. ZICOVICH-WILSON AND R. DOVESI: "Ab initio study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds; the case of CaCO₃ calcite", *Z. Phys. Chem.* **2006**, 220, 893.

- [241] R. DOVESI, C. ERMONDI, E. FERRERO, C. PISANI AND C. ROETTI: "Hartree-Fock study of lithium hydride with the use of a polarizable basis set", *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 3591.
- [242] J. CHASE, M.W.: *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, American Inst. of Physics, 4th edition **1998**.
- [243] F. PASCALE, C. M. ZICOVICH-WILSON, F. LÓPEZ GEJO, B. CIVALLERI, R. ORLANDO AND R. DOVESI: "The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code", *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 888.
- [244] C. M. ZICOVICH-WILSON, F. PASCALE, C. ROETTI, V. SAUNDERS, R. ORLANDO AND R. DOVESI: "Calculation of the vibration frequencies of α -quartz: The effect of Hamiltonian and basis set", *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1873.
- [245] C. M. ZICOVICH-WILSON, F. J. TORRES, F. PASCALE, L. VALENZANO, R. ORLANDO AND R. DOVESI: "Ab initio simulation of the IR spectra of pyrope, grossular, and andradite", *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 2268.
- [246] K. DUPRE, K. RECKER AND F. WALLRAFEN: "Directional solidification of the LiF-LiBaF₃ eutectic", *Mater. Res. Bull.* **1992**, 27, 311.
- [247] B. RAO AND S. SANYAL: "Structural and elastic properties of sodium halides at high pressure", *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 1810.
- [248] A. CHICHAGOV: "Information-calculating system on crystal structure data of minerals (MINCRYST)", "Materials Science Forum", Trans Tech Publ, volume 166, 193–198.
- [249] A. CHRISTENSEN: "The temperature factor parameters of some transition metal carbides and nitrides by single crystal X-ray and neutron diffraction", *Acta Chem. Scand. A* **1978**, 32, 89.
- [250] M. STRAUMANIS AND A. XXX: *Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode*, J. Springer **1940**.
- [251] D. WALKER, P. VERMA, L. CRANSWICK, R. JONES, S. CLARK AND S. BUHRE: "Halite-sylvite thermoelasticity", *Am. Mineral.* **2004**, 89, 204.
- [252] P. TOUZAIN, F. BRISSE AND M. CAILLET: "Systemes metaux alcalins-oxygene. 3me partie. polymorphisme du monoxyde de potassium K₂O", *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 3358.

- [253] N. SAVIGNY, C. ADOLPHE, A. ZALKIN AND D. TEMPLETON: "Structure de NdSBr et des sulfobromures de terres rares isotopes", *Acta Crystallogr. B* **1973**, 29, 1532.
- [254] W. DAVID, M. JONES, D. GREGORY, C. JEWELL, S. JOHNSON, A. WALTON AND P. EDWARDS: "A mechanism for non-stoichiometry in the lithiumamide/lithiumimide hydrogen storage reaction", *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1594.
- [255] C. SHULL, E. WOLLAN, G. MORTON AND W. DAVIDSON: "Neutron diffraction studies of NaH and NaD", *Phys. Rev.* **1948**, 73, 842.
- [256] V. KUZNETSOV AND M. SHKRABKINA: "X-ray diffraction study of NaH and KH at temperatures from 20 to 400 C", *J. Struct. Chem.* **1962**, 3, 532.
- [257] F. F. WANG AND D. COX: "The coherent neutron scattering amplitude of Rb: a neutron diffraction study of RbCl", *Acta Crystallogr. A* **1970**, 26, 377.
- [258] J. SCHOENES, A.-M. RACU, K. DOLL, Z. BUKOWSKI AND J. KARPINSKI: "Phonons and crystal structures of the β -pyrochlore superconductors KOs_2O_6 and RbOs_2O_6 from micro-Raman spectroscopy", *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 134515.
- [259] E. APRA, M. CAUSA, M. PRENCIPE, R. DOVESI AND V. SAUNDERS: "On the structural properties of NaCl: an ab initio study of the B1-B2 phase transition", *J. Phys.: Condens. Matter* **1993**, 5, 2969.
- [260] O. J. RUTT, G. R. WILLIAMS AND S. J. CLARKE: "Reversible lithium insertion and copper extrusion in layered oxysulfides", *Chem. Commun.* **2006**, 2869.
- [261] E. HEIFETS, E. KOTOMIN, A. BAGATURYANTS AND J. MAIER: "Ab initio study of BiFeO_3 : Thermodynamic stability conditions", *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 2847.
- [262] T. BREDOW, K. JUG AND R. A. EVARESTOV: "Electronic and magnetic structure of ScMnO_3 ", *Phys. Status Solidi B* **2006**, 243, R10.
- [263] B. O'CONNOR AND T. VALENTINE: "A neutron diffraction study of the crystal structure of the C-form of yttrium sesquioxide", *Acta Crystallogr. B* **1969**, 25, 2140.
- [264] S. GENNARD AND F. CORA: "Y_ECP_HAYWSC", https://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/yttrium.html **2000**, accessed: 02/14/2023.

- [265] S. GHATAK, G. CHAKRABORTY, M. SINHA, S. PRADHAN AND A. MEIKAP: "Dielectric relaxation and magnetic field dependent alternating current conductivity of nanocrystalline cadmium–zinc ferrite below room temperature", *Physica B: Condensed Matter* **2011**, 406, 3261.
- [266] Y. DOU, R. EGDELL, D. LAW, N. HARRISON AND B. SEARLE: "An experimental and theoretical investigation of the electronic structure of CdO", *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, 10, 8447.
- [267] G. B. GONZÁLEZ, J. B. COHEN, J.-H. HWANG, T. O. MASON, J. P. HODGES AND J. D. JORGENSEN: "Neutron diffraction study on the defect structure of indium–tin–oxide", *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 2550.
- [268] J. HEYD, J. E. PERALTA, G. E. SCUSERIA AND R. L. MARTIN: "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional", *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 174101.
- [269] T. YAMANAKA, R. KURASHIMA AND J. MIMAKI: "X-ray diffraction study of bond character of rutile-type SiO₂, GeO₂ and SnO₂", *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2000**, 215, 424.
- [270] M. CALATAYUD, J. ANDRES AND A. BELTRAN: "A theoretical analysis of adsorption and dissociation of CH₃OH on the stoichiometric SnO₂ (110) surface", *Surf. Sci.* **1999**, 430, 213.
- [271] R. W. G. WYCKOFF: *Crystal structures*, volume 1, Interscience publishers New York **1963**.
- [272] G. SOPHIA, P. BARANEK, C. SARRAZIN, M. RERAT AND R. DOVESI: "Systematic influence of atomic substitution on the phase diagram of ABO₃ ferroelectric perovskites", https://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/caesium.html **2014**, accessed: 02/14/2023.
- [273] L.-G. LIU AND W. A. BASSETT: "Effect of pressure on the crystal structure and the lattice parameters of BaO", *J. Geophys. Res.* **1972**, 77, 4934.
- [274] J. HEYD, J. E. PERALTA, G. E. SCUSERIA AND R. L. MARTIN: "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional", *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 174101.
- [275] E. RUDY: "The crystal structures of Hf₃N₂ and Hf₄N₃", *Metall. Mater. Trans. B* **1970**, 1, 1249.

- [276] D. M. RAMO, J. GAVARTIN, A. SHLUGER AND G. BERSUKER: "Spectroscopic properties of oxygen vacancies in monoclinic HfO₂ calculated with periodic and embedded cluster density functional theory", *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 205336.
- [277] T. I. DYUZHEVA, N. A. BENDELIANI AND S. S. KABALKINA: "Compressibility and polymorphism of ReO₃ up to 30 GPa", *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1988**, 298, 100.
- [278] F. CORA: "Re_cora_1991", https://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/rhenium.html **1991**, accessed: 02/14/2023.
- [279] SUTARNO, O. KNOP AND K. REID: "Chalcogenides of the transition elements. V. crystal structures of the disulfides and ditellurides of ruthenium and osmium", *Can. J. Chem.* **1967**, 45, 1391.
- [280] J. SCHOENES, A.-M. RACU, K. DOLL, Z. BUKOWSKI AND J. KARPINSKI: "Phonons and crystal structures of the β -pyrochlore superconductors KOs₂O₆ and RbOs₂O₆ from micro-Raman spectroscopy", *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 134515.
- [281] O. MULLER AND R. ROY: "Formation and stability of the platinum and rhodium oxides at high oxygen pressures and the structures of Pt₃O₄, β -PtO₂ and RhO₂", *J. Less-Common Met.* **1968**, 16, 129.
- [282] K. DOLL: "CO adsorption on the Pt (111) surface: a comparison of a gradient corrected functional and a hybrid functional", *Surf. Sci.* **2004**, 573, 464.
- [283] P. BERASTEGUI, S. ERIKSSON, S. HULL, F. G. GARCIA AND J. ERIKSEN: "Synthesis and crystal structure of the alkaline-earth thallates M_nTl₂O_{3+n} (M= Ca, Sr)", *Solid State Sci.* **2004**, 6, 433.
- [284] F. BACHHUBER, I. ANUSCA, J. ROTHBALLER, F. PIELNHOFER, P. PETER AND R. WEIHRICH: "Is Tl₂Ni₃S₂ a mixed valent compound? Crystal and electronic structure investigations", *Solid State Sci.* **2011**, 13, 337.
- [285] Y. SYONO AND S. AKIMOTO: "High pressure synthesis of fluorite-type PbO₂", *Mater. Res. Bull.* **1968**, 3, 153.
- [286] D. ZAGORAC, K. DOLL, J. SCHÖN AND M. JANSEN: "Ab initio structure prediction for lead sulfide at standard and elevated pressures", *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 045206.
- [287] Y. NODA, K. MASUMOTO, S. OHBA, Y. SAITO, K. TORIUMI, Y. IWATA AND I. SHIBUYA: "Temperature dependence of atomic thermal parameters of lead chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe", *Acta Crystallogr. C* **1987**, 43, 1443.

- [288] H. BOMMER: "Die Gitterkonstanten der C-Formen der Oxyde der seltenen Erdmetalle", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 241, 273.
- [289] J. K. DESMARAIS, A. ERBA AND R. DOVESI: "Generalization of the periodic LCAO approach in the CRYSTAL code to g-type orbitals", *Theor. Chem. Acc.* **2018**, 137, 1.
- [290] K. E. EL-KELANY, C. RAVOUX, J. DESMARAIS, P. CORTONA, Y. PAN, J. TSE AND A. ERBA: "Spin localization, magnetic ordering, and electronic properties of strongly correlated Ln_2O_3 sesquioxides (Ln= La, Ce, Pr, Nd)", *Phys. Rev. B* **2018**, 97, 245118.
- [291] J. ROSSAT-MIGNOD, P. BURLET, S. QUEZEL, J. EFFANTIN, D. DELACÔTE, H. BARTHOLIN, O. VOGT AND D. RAVOT: "Magnetic properties of cerium monopnictides", *J. Magn. Magn. Mater.* **1983**, 31-34, 398.
- [292] E. KÜMMERLE AND G. HEGER: "The structures of $\text{C-Ce}_2\text{O}_3^+$ δ , Ce_7O_{12} , and $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ ", *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 485.
- [293] H. P. KLESNAR AND P. ROGL: "Phase relations in the ternary systems rare-earth metal (RE)-boron-nitrogen, where RE= Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Sc, and Y", *High Temp. – High Press.* **1990**, 22, 453.
- [294] H. A. EICK, N. C. BAENZIGER AND L. EYRING: "Lower oxides of samarium and europium. the preparation and crystal structure of $\text{SmO}_{0.4-0.6}$, SmO and EuO ", *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5147.
- [295] D. TAYLOR: "Thermal expansion data: I. Binary oxides with the sodium chloride and wurtzite structures, M O ", *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **1984**, 83, 5.
- [296] A. V. E. A. P. ETTMAYER, J. WALDHART: "The formation of solid solutions between ThN and LaN , CeN , PrN , SmN , GdN and ErN ", *Monatsh. Chem.* **1980**, 111, 945–948.
- [297] A. DOENNI, P. FISCHER, A. FURRER, W. BACSA AND P. WACHTER: "Fcc type-III antiferromagnetism in YbN ", *Z. Phys. B* **1990**, 80, 269.
- [298] C. PISANI, L. MASCHIO, S. CASASSA, M. HALO, M. SCHÜTZ AND D. USVYAT: "Periodic local MP2 method for the study of electronic correlation in crystals: Theory and preliminary applications", *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 2113.
- [299] C. PISANI, M. SCHÜTZ, S. CASASSA, D. USVYAT, L. MASCHIO, M. LORENZ AND A. ERBA: "Cryscor: a program for the post-Hartree–Fock treatment of periodic systems", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 7615.

- [300] A. M. REILLY AND A. TKATCHENKO: "Understanding the role of vibrations, exact exchange, and many-body van der Waals interactions in the cohesive properties of molecular crystals", *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 024705.
- [301] S. GRIMME, J. ANTONY, S. EHRLICH AND H. KRIEG: "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu", *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [302] S. GRIMME, S. EHRLICH AND L. GOERIGK: "Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory", *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- [303] E. CALDEWEYHER, C. BANNWARTH AND S. GRIMME: "Extension of the D3 dispersion coefficient model", *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 034112.
- [304] E. CALDEWEYHER, S. EHLERT, A. HANSEN, H. NEUGEBAUER, S. SPICHER, C. BANNWARTH AND S. GRIMME: "A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction", *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 154122.
- [305] A. ERBA, J. K. DESMARAIS, S. CASASSA, B. CIVALLERI, L. DONÀ, I. J. BUSH, B. SEARLE, L. MASCHIO, L. EDITH-DAGA, A. COSSARD *et al.*: "CRYSTAL23: A program for computational solid state physics and chemistry", *J. Chem. Theory Comput.* **2022**.
- [306] T. REIER, M. OEZASLAN AND P. STRASSER: "Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: A comparative study of nanoparticles and bulk materials", *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1765.
- [307] U.S. GEOLOGICAL SURVEY: "Mineral commodity summaries 2021: U.S. Geological Survey", **2021**.
- [308] M. YAGI, E. TOMITA, S. SAKITA, T. KUWABARA AND K. NAGAI: "Self-assembly of active IrO₂ colloid catalyst on an ITO electrode for efficient electrochemical water oxidation", *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21489.
- [309] M. BERNICKE, D. BERNSMEIER, B. PAUL, R. SCHMACK, A. BERGMANN, P. STRASSER, E. ORTEL AND R. KRAEHNERT: "Tailored mesoporous Ir/TiO_x: Identification of structure-activity relationships for an efficient oxygen evolution reaction", *J. Catal.* **2019**, *376*, 209.
- [310] E. OAKTON, D. LEBEDEV, M. POVIA, D. F. ABBOTT, E. FABBRI, A. FEDOROV, M. NACHTEGAAL, C. COPÉRET AND T. J. SCHMIDT: "IrO₂-TiO₂: A high-surface-area, active, and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction", *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2346.

- [311] M. FRISCH, M. H. RAZA, M.-Y. YE, R. SACHSE, B. PAUL, R. GUNDER, N. PINNA AND R. KRAEHNERT: "ALD-coated mesoporous iridium-titanium mixed oxides: Maximizing iridium utilization for an outstanding OER performance", *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, *9*, 2102035.
- [312] A. FUJISHIMA, X. ZHANG AND D. A. TRYK: "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena", *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515.
- [313] S.-Y. LEE AND S.-J. PARK: "TiO₂ photocatalyst for water treatment applications", *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 1761.
- [314] J. MACAK, P. BARCZUK, H. TSUCHIYA, M. NOWAKOWSKA, A. GHICOV, M. CHOJAK, S. BAUER, S. VIRTANEN, P. KULESZA AND P. SCHMUKI: "Self-organized nanotubular TiO₂ matrix as support for dispersed Pt/Ru nanoparticles: Enhancement of the electrocatalytic oxidation of methanol", *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1417.
- [315] S. SHANMUGAM AND A. GEDANKEN: "Carbon-coated anatase TiO₂ nanocomposite as a high-performance electrocatalyst support", *Small* **2007**, *3*, 1189.
- [316] H.-J. KIM, D.-Y. KIM, H. HAN AND Y.-G. SHUL: "PtRu/C-Au/TiO₂ electrocatalyst for a direct methanol fuel cell", *J. Power Sources* **2006**, *159*, 484.
- [317] W. M. CAMPBELL, A. K. BURRELL, D. L. OFFICER AND K. W. JOLLEY: "Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitised TiO₂ solar cell", *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1363.
- [318] H.-M. LIN, C.-H. KENG AND C.-Y. TUNG: "Gas-sensing properties of nanocrystalline TiO₂", *Nanostructured Mater.* **1997**, *9*, 747.
- [319] M. NI, M. K. LEUNG, D. Y. LEUNG AND K. SUMATHY: "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production", *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 401.
- [320] R. W. MATTHEWS: "Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase", *Solar energy* **1987**, *38*, 405.
- [321] Z.-X. LU, Y. SHI, C.-F. YAN, C.-Q. GUO AND Z.-D. WANG: "Investigation on IrO₂ supported on hydrogenated TiO₂ nanotube array as OER electro-catalyst for water electrolysis", *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 3572.
- [322] W. YAN AND X. LIU: "Niobium-doped TiO₂: Effect of an interstitial oxygen atom on the charge state of niobium", *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 3090.

- [323] S. C. PILLAI, P. PERIYAT, R. GEORGE, D. E. MCCORMACK, M. K. SEERY, H. HAYDEN, J. COLREAVY, D. CORR AND S. J. HINDER: "Synthesis of high-temperature stable anatase TiO₂ photocatalyst", *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1605.
- [324] K. LV, J. YU, L. CUI, S. CHEN AND M. LI: "Preparation of thermally stable anatase TiO₂ photocatalyst from TiOF₂ precursor and its photocatalytic activity", *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 4557.
- [325] A. DI PAOLA, M. BELLARDITA AND L. PALMISANO: "Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst", *Catalysts* **2013**, *3*, 36.
- [326] M. V. DOZZI AND E. SELLI: "Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity", *J. Photochem. Photobiol., C* **2013**, *14*, 13.
- [327] G. LIU, Y. ZHAO, C. SUN, F. LI, G. Q. LU AND H.-M. CHENG: "Synergistic effects of b/n doping on the visible-light photocatalytic activity of mesoporous TiO₂", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4516.
- [328] L. KONG, C. WANG, H. ZHENG, X. ZHANG AND Y. LIU: "Defect-induced yellow color in Nb-doped TiO₂ and its impact on visible-light photocatalysis", *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 16623.
- [329] M. S. DABNEY, M. F. VAN HEST, C. W. TEPLIN, S. P. ARENKIEL, J. D. PERKINS AND D. S. GINLEY: "Pulsed laser deposited Nb doped TiO₂ as a transparent conducting oxide", *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4133.
- [330] Y. LIU, J. M. SZEIFERT, J. M. FECKL, B. MANDLMEIER, J. RATHOUSKY, O. HAYDEN, D. FATTAKHOVA-ROHLFING AND T. BEIN: "Niobium-doped titania nanoparticles: synthesis and assembly into mesoporous films and electrical conductivity", *ACS Nano* **2010**, *4*, 5373.
- [331] F. HU, F. DING, S. SONG AND P. K. SHEN: "Pd electrocatalyst supported on carbonized TiO₂ nanotube for ethanol oxidation", *J. Power Sources* **2006**, *163*, 415.
- [332] J. YUE, C. SUCHOMSKI, P. VOEPEL, R. ELLINGHAUS, M. ROHNKE, T. LEICHTWEISS, M. T. ELM AND B. M. SMARSLY: "Mesoporous niobium-doped titanium dioxide films from the assembly of crystalline nanoparticles: study on the relationship between the band structure, conductivity and charge storage mechanism", *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1978.
- [333] M. VALLET-REGÍ, F. BALAS AND D. ARCOS: "Mesoporous materials for drug delivery", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7548.

- [334] J. KÄRGER AND D. FREUDE: "Mass transfer in micro-and mesoporous materials", *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry–Plant Equipment–Process Engineering–Biotechnology* **2002**, 25, 769.
- [335] X. FAN, X. CHEN, S. ZHU, Z. LI, T. YU, J. YE AND Z. ZOU: "The structural, physical and photocatalytic properties of the mesoporous Cr-doped TiO₂", *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 284, 155.
- [336] J. B. YIN AND X. P. ZHAO: "Preparation and electrorheological activity of mesoporous rare-earth-doped TiO₂", *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4633.
- [337] X. LÜ, X. MOU, J. WU, D. ZHANG, L. ZHANG, F. HUANG, F. XU AND S. HUANG: "Improved-performance dye-sensitized solar cells using Nb-doped TiO₂ electrodes: efficient electron injection and transfer", *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 509.
- [338] H. LIU, H. GONG, M. ZOU, H. JIANG, R. S. ABOLAJI, A. K. TAREEN, B. V. HAKALA AND M. YANG: "Mo-N-co-doped mesoporous TiO₂ microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity", *Mater. Res. Bull.* **2017**, 96, 10.
- [339] L. CHEVALLIER, A. BAUER, S. CAVALIERE, R. HUI, J. ROZIERE AND D. J. JONES: "Mesoporous nanostructured Nb-doped titanium dioxide microsphere catalyst supports for PEM fuel cell electrodes", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 1752.
- [340] Y. TANAKA, H. USUI, Y. DOMI, M. OHTANI, K. KOBIRO AND H. SAKAGUCHI: "Mesoporous spherical aggregates consisted of Nb-doped anatase TiO₂ nanoparticles for Li and Na storage materials", *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 2, 636.
- [341] Y. WANG, B. M. SMARSLY AND I. DJERDJ: "Niobium doped TiO₂ with mesoporosity and its application for lithium insertion", *Chem. Mater.* **2010**, 22, 6624.
- [342] M. BERNICKE, D. BERNSMEIER, B. PAUL, R. SCHMACK, A. BERGMANN, P. STRASSER, E. ORTEL AND R. KRAEHNERT: "Tailored mesoporous Ir/TiO_x: Identification of structure-activity relationships for an efficient oxygen evolution reaction", *J. Catal.* **2019**, 376, 209.
- [343] M. BERNICKE, E. ORTEL, T. REIER, A. BERGMANN, J. FERREIRA DE ARAUJO, P. STRASSER AND R. KRAEHNERT: "Iridium oxide coatings with templated porosity as highly active oxygen evolution catalysts: Structure-activity relationships", *ChemSusChem* **2015**, 8, 1908.

- [344] K. SCHULZ, R. SCHMACK, H. W. KLEMM, A. KABELITZ, T. SCHMIDT, F. EMMERLING AND R. KRAEHNERT: "Mechanism and kinetics of hematite crystallization in air: Linking bulk and surface models via mesoporous films with defined nanostructure", *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1724.
- [345] Y. MAO, H.-F. WANG AND P. HU: "Theory and applications of surface micro-kinetics in the rational design of catalysts using density functional theory calculations", *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2017**, *7*, e1321.
- [346] J. S. KIM, B. KIM, H. KIM AND K. KANG: "Recent progress on multimetal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction", *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702774.
- [347] M. GARCÍA-MOTA, A. VOJVODIC, H. METIU, I. C. MAN, H.-Y. SU, J. ROSSMEISL AND J. K. NØRSKOV: "Tailoring the activity for oxygen evolution electrocatalysis on rutile TiO₂ (110) by transition-metal substitution", *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1607.
- [348] J. A. GAUTHIER, C. F. DICKENS, L. D. CHEN, A. D. DOYLE AND J. K. NØRSKOV: "Solvation effects for oxygen evolution reaction catalysis on IrO₂ (110)", *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 11455.
- [349] J. J. GUTIÉRREZ MORENO AND M. NOLAN: "Ab initio study of the atomic level structure of the rutile TiO₂ (110)–titanium nitride (TiN) interface", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 38089.
- [350] N. FERDOUS AND E. ERTEKIN: "Strontium ruthenate–anatase titanium dioxide heterojunctions from first-principles: Electronic structure, spin, and interface dipoles", *J. Appl. Phys.* **2016**, *120*, 035302.
- [351] J. H. SKONE, M. GOVONI AND G. GALLI: "Self-consistent hybrid functional for condensed systems", *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 195112.
- [352] J. HE AND C. FRANCHINI: "Assessing the performance of self-consistent hybrid functional for band gap calculation in oxide semiconductors", *J Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 454004.
- [353] D. FRITSCH, B. J. MORGAN AND A. WALSH: "Self-consistent hybrid functional calculations: Implications for structural, electronic, and optical properties of oxide semiconductors", *Nanoscale Res. Lett.* **2017**, *12*, 1.
- [354] Y. HINUMA, Y. KUMAGAI, I. TANAKA AND F. OBA: "Band alignment of semiconductors and insulators using dielectric-dependent hybrid functionals: Toward high-throughput evaluation", *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 075302.

- [355] A. ERBA: "Self-consistent hybrid functionals for solids: A fully-automated implementation", *J. Condens. Matter Phys.* **2017**, *29*, 314001.
- [356] G. K. H. MADSEN, J. CARRETE AND M. J. VERSTRAETE: "BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients", *Comput. Phys. Commun.* **2018**, *231*, 140.
- [357] Y. TEZUKA, S. SHIN, T. ISHII, T. EJIMA, S. SUZUKI AND S. SATO: "Photo-emission and bremsstrahlung isochromat spectroscopy studies of TiO₂ (rutile) and SrTiO₃", *J. Phys. Soc. Jpn.* **1994**, *63*, 347.
- [358] S. RANGAN, S. KATALINIC, R. THORPE, R. A. BARTYNSKI, J. ROCHFORD AND E. GALOPPINI: "Energy level alignment of a Zinc (II) tetraphenylporphyrin dye adsorbed onto TiO₂ (110) and ZnO (1120) surfaces", *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1139.
- [359] D. BERNSMEIER, M. BERNICKE, R. SCHMACK, R. SACHSE, B. PAUL, A. BERGMANN, P. STRASSER, E. ORTEL AND R. KRAEHNERT: "Oxygen evolution catalysts based on Ir-Ti mixed oxides with templated mesopore structure: impact of Ir on activity and conductivity", *ChemSusChem* **2018**, *11*, 2367.
- [360] F. HUANG, A. YAN AND H. ZHAO: *Influences of doping on photocatalytic properties of TiO₂ photocatalyst*, IntechOpen, chapter 2 **2016**, 31–80.
- [361] T. L. THOMPSON AND J. T. YATES: "Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes", *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4428.
- [362] R. DAGHRIR, P. DROGUI AND D. ROBERT: "Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 3581.
- [363] M. KAPILASHRAMI, Y. ZHANG, Y.-S. LIU, A. HAGFELDT AND J. GUO: "Probing the optical property and electronic structure of TiO₂ nanomaterials for renewable energy applications", *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9662.
- [364] J. SCHNEIDER, M. MATSUOKA, M. TAKEUCHI, J. ZHANG, Y. HORIUCHI, M. ANPO AND D. W. BAHNEMANN: "Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials", *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9919.
- [365] T. UMEBAYASHI, T. YAMAKI, H. ITOH AND K. ASAI: "Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations", *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, *63*, 1909.

- [366] G. SHAO: "Electronic structures of manganese-doped rutile TiO_2 from first principles", *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 18677.
- [367] L. K. ZHANG, B. WU, M. WANG, L. CHEN, G. X. YE, T. CHEN, H. L. LIU, C. R. HUANG AND J. L. LI: "Crystal, electronic and magnetic structure of Co and Ag doped rutile TiO_2 from first-principles calculations", "Adv. Mat. Res.", Trans Tech Publ, volume 399, 1789–1792.
- [368] A. STASHANS AND J. ESCOBAR: "Effects of vanadium impurity on TiO_2 properties", *Int. J. Mod. Phys. B* **2015**, 29, 1550094.
- [369] M. SAINI, M. KUMAR AND T. SOM: "Ab initio study of 3d transition metal-doping effects in rutile- TiO_2 : Role of bandgap tunability in conductivity behaviour", *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 418, 302.
- [370] D. XIA, Q. HOU, Y. GUAN, Z. XU AND M. CHEN: "First-principle study on the magnetic and optical properties of TiO_2 doped with different valence Fe", *Chem. Phys.* **2020**, 539, 110949.
- [371] A. IWASZUK AND M. NOLAN: "Electronic structure and reactivity of Ce- and Zr-doped TiO_2 : assessing the reliability of density functional theory approaches", *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 12995.
- [372] K. K. GHUMAN AND C. V. SINGH: "A DFT+U study of (Rh, Nb)-codoped rutile TiO_2 ", *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, 25, 085501.
- [373] K. SONG, X. HAN AND G. SHAO: "Electronic properties of rutile TiO_2 doped with 4d transition metals: First-principles study", *J. Alloys Compd.* **2013**, 551, 118.
- [374] X. LU, T. ZHAO, X. GAO, J. REN, X. YAN AND P. LA: "Investigation of Mo-, Pt-, and Rh-doped rutile TiO_2 based on first-principles calculations", *AIP Adv.* **2018**, 8, 075014.
- [375] J. BELOŠEVIĆ-ČAVOR, V. KOTESKI, A. UMIĆEVIĆ AND V. IVANOVSKI: "Effect of 5d transition metals doping on the photocatalytic properties of rutile TiO_2 ", *Comput. Mater. Sci.* **2018**, 151, 328.
- [376] P. K. JHA, S. K. GUPTA AND I. LUKAČEVIĆ: "Electronic structure, photocatalytic properties and phonon dispersions of X-doped (X= N, B and Pt) rutile TiO_2 from density functional theory", *Solid State Sci.* **2013**, 22, 8.
- [377] A. IWASZUK AND M. NOLAN: "Charge compensation in trivalent cation doped bulk rutile TiO_2 ", *J. Phys. Cond. Mat.* **2011**, 23, 334207.

- [378] M. O. ATAMBO, D. VARSANO, A. FERRETTI, S. S. ATAËI, M. J. CALDAS, E. MOLINARI AND A. SELLONI: "Electronic and optical properties of doped TiO₂ by many-body perturbation theory", *Phys. Rev. Materials* **2019**, 3, 045401.
- [379] J. DAI, L. WANG, X. WU, Y. SONG AND R. YANG: "Effects of alloying elements on the stability of TiO₂ and their diffusion properties studied by first principles calculations", *Mater. Today Commun.* **2018**, 17, 40.
- [380] M. FRISCH, J. LAUN, J. MARQUARDT, A. ARINCHEIN, K. BAUERFEIND, D. BERNSMEIER, M. BERNICKE, T. BREDOW AND R. KRAEHNERT: "Bridging experiment and theory: enhancing the electrical conductivities of soft-templated niobium-doped mesoporous titania films", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23, 3219.
- [381] A. A. BOLZAN, C. FONG, B. J. KENNEDY AND C. J. HOWARD: "Structural studies of rutile-type metal dioxides", *Acta Crystallogr.* **1997**, 53, 373.
- [382] D. MCWHAN, M. MAREZIO, J. REMEIKA AND P. DERNIER: "X-ray diffraction study of metallic VO₂", *Phys. Rev. B* **1974**, 10, 490.
- [383] G. A. SEISENBAEVA, M. SUNDBERG, M. NYGREN, L. DUBROVINSKY AND V. G. KESSLER: "Thermal decomposition of the methoxide complexes", *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 87, 142.
- [384] G. DEMAZEAU, A. BARANOV, R. POETTGEN, L. KIENLE, M. H. MOELLER, R.-D. HOFFMANN AND M. VALLDOR: "An anhydrous high-pressure synthesis route to rutile type RhO₂", *Z. Naturforsch. B* **2006**, 61, 1500.
- [385] A. IVANOVSKII, T. CHUPAKHINA, V. ZUBKOV, A. TYUTYUNNIK, V. KRASILNIKOV, G. BAZUEV, S. OKATOV AND A. LICHTENSTEIN: "Structure and electronic properties of new rutile-like rhenium (IV) dioxide ReO₂", *Phys. Let. A* **2005**, 348, 66.
- [386] C.-E. BOMAN: "Precision determination of the crystal structure of osmium dioxide", *Acta Chem. Scand.* **1970**, 24, 123.
- [387] M. H. FERNANDEZ AND B. CHAMBERLAND: "A new high pressure form of PtO₂", *J. Less Common Metals* **1984**, 99, 99.
- [388] P. D'ANTONIO AND A. SANTORO: "Powder neutron diffraction study of chemically prepared β -lead dioxide", *Acta Crystallogr. B* **1980**, 36, 2394.
- [389] G. BERGERHOFF, I. BROWN, F. ALLEN *et al.*: "Crystallographic databases", *International Union of Crystallography, Chester* **1987**, 360, 77.

- [390] J. RIGA, C. TENRET-NOËL, J. J. PIREAUX, R. CAUDANO, J. J. VERBIST AND Y. GOBILLON: "Electronic structure of rutile oxides TiO_2 , RuO_2 and IrO_2 studied by X-ray photoelectron spectroscopy", *Phys. Scr.* **1977**, 16, 351.
- [391] D. PAYNE, G. PAOLICELLI, F. OFFI, G. PANACCIONE, P. LACOVIG, G. BEAMSON, A. FONDACARO, G. MONACO, G. VANKO AND R. EGDELL: "A study of core and valence levels in $\beta\text{-PbO}_2$ by hard X-ray photoemission", *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **2009**, 169, 26.
- [392] M. STAPELBROEK AND B. EVANS: "Exciton structure in the U.V.-absorption edge of tetragonal GeO_2 ", *Solid State Commun.* **1978**, 25, 959.
- [393] F. ARLINGHAUS: "Energy bands in stannic oxide (SnO_2)", *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, 35, 931.
- [394] J. E. POST: "Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance", *Proc. Natl. Ac. Sci.* **1999**, 96, 3447.
- [395] H. SATO, T. ENOKI, M. ISOBE AND Y. UEDA: "Transport properties and magnetism of a helically Hund-coupled conductor: $\beta\text{-MnO}_2$ ", *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 3563.
- [396] J. B. GOODENOUGH: "Metallic oxides", *Prog. Solid State Chem.* **1971**, 5, 145.
- [397] A. A. BOLZAN, C. FONG, B. J. KENNEDY AND C. J. HOWARD: "A powder neutron diffraction study of semiconducting and metallic niobium dioxide", *J. Solid State Chem.* **1994**, 113, 9.
- [398] K. JACOB, V. SAJI, J. GOPALAKRISHNAN AND Y. WASEDA: "Thermodynamic evidence for phase transition in $\text{MoO}_{2-\delta}$ ", *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, 39, 1539.
- [399] S. SHIBATA, Y. HIROSE, A. CHIKAMATSU, E. IKENAGA AND T. HASEGAWA: "Strain-induced structural transition of rutile type ReO_2 epitaxial thin films", *Appl. Phys. Lett.* **2020**, 117, 111903.
- [400] K. C. BAUERFEIND, J. LAUN, M. FRISCH, R. KRAEHNERT AND T. BREDOW: "Metal substitution in rutile TiO_2 : Segregation energy and conductivity", *J. Electron. Mater.* **2021**, 1.
- [401] F. TRAN, J. STELZL AND P. BLAHA: "Rungs 1 to 4 of DFT Jacob's ladder: Extensive test on the lattice constant, bulk modulus, and cohesive energy of solids", *J. Chem. Phys.* **2016**, 144, 204120.

- [402] M. LANDMANN, E. RAULS AND W. SCHMIDT: "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂", *J. Phys. Cond. Matter* **2012**, 24, 195503.
- [403] H.-Y. LEE, S. J. CLARK AND J. ROBERTSON: "First-principles study of oxygen deficiency in rutile titanium dioxide", *MRS Online Proc. Librar.* **2011**, 1352, 3.
- [404] H. NAKAI, J. HEYD AND G. E. SCUSERIA: "Periodic-boundary-condition calculation using Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional: Electronic structure of anatase and rutile TiO₂", *J. Comput. Chem. Jpn.* **2006**, 5, 7.
- [405] A. MALASHEVICH, M. JAIN AND S. G. LOUIE: "First-principles DFT+GW study of oxygen vacancies in rutile TiO₂", *Phys. Rev.B* **2014**, 89, 075205.
- [406] A. C. ULPE, K. C. BAUERFEIND AND T. BREDOW: "Influence of spin state and cation distribution on stability and electronic properties of ternary transition-metal oxides", *ACS Omega* **2019**, 4, 4138.
- [407] H.-Y. LEE AND J. ROBERTSON: "Doping and compensation in Nb-doped anatase and rutile TiO₂", *J. Appl. Phys.* **2013**, 113, 213706.
- [408] T. YAMAMOTO AND T. OHNO: "Screened hybrid density functional study on Nb- and Ta-doped TiO₂", *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 033104.
- [409] K. YANG, Y. DAI, B. HUANG AND Y. P. FENG: "First-principles GGA+U study of the different conducting properties in pentavalent-ion-doped anatase and rutile TiO₂", *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2014**, 47, 275101.
- [410] B. J. MORGAN, D. O. SCANLON AND G. W. WATSON: "Small polarons in Nb- and Ta-doped rutile and anatase TiO₂", *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5175.
- [411] K. BAUERFEIND: *Katalytische Aktivität ternärer Übergangsmetalloxide*, Dissertation, Universität Bonn **2023**.
- [412] L. DE TRIZIO, R. BUONSANTI, A. M. SCHIMPF, A. LLORDES, D. R. GAMELIN, R. SIMONUTTI AND D. J. MILLIRON: "Nb-doped colloidal TiO₂ nanocrystals with tunable infrared absorption", *Chem. Mater.* **2013**, 25, 3383.
- [413] A. GOMER AND T. BREDOW: "Effect of doping on rutile TiO₂ surface stability and crystal shapes", *ChemistryOpen* **2022**, 11, e202200077.
- [414] A. GOMER AND T. BREDOW: "Tuning the OER activity of rutile TiO₂ with doping and adlayers", *in preparation* **2023**.

- [415] G. K. K. GUNASOORIYA AND J. K. NØRSKOV: "Analysis of acid-stable and active oxides for the oxygen evolution reaction", *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 3778.
- [416] Z. WANG, Y.-R. ZHENG, I. CHORKENDORFF AND J. K. NØRSKOV: "Acid-stable oxides for oxygen electrocatalysis", *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 2905.
- [417] J. REIMERS, J. GREEDAN, C. STAGER AND R. KREMER: "Crystal structure and magnetism in CoSb_2O_6 and CoTa_2O_6 ", *J. Solid State Chem.* **1989**, *83*, 20.
- [418] A. B. CHRISTIAN, A. REBELLO, M. G. SMITH AND J. J. NEUMEIER: "Local and long-range magnetic order of the spin- $\frac{3}{2}$ system CoSb_2O_6 ", *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 174425.
- [419] A. Y. NIKULIN, E. A. ZVEREVA, V. B. NALBANDYAN, I. L. SHUKAEV, A. I. KURBAKOV, M. D. KUCHUGURA, G. V. RAGANYAN, Y. V. POPOV, V. D. IVANCHENKO AND A. N. VASILIEV: "Preparation and characterization of metastable trigonal layered MSb_2O_6 phases ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{and Mg}$) and considerations on FeSb_2O_6 ", *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6059.
- [420] Q.-B. YANG AND S. ANDERSSON: "Application of coincidence site lattices for crystal structure description. Part I: $\Sigma = 3$ ", *Acta Crystallogr. B* **1987**, *43*, 1.
- [421] F. PASCALE, C. ZICOVICH-WILSON, R. ORLANDO, C. ROETTI, P. UGLIENGO AND R. DOVESI: "Vibration frequencies of $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ pyrope. An ab initio study with the CRYSTAL code", *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6146.
- [422] P. CORTONA: "Direct determination of self-consistent total energies and charge densities of solids: A study of the cohesive properties of the alkali halides", *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 2008.
- [423] K. DOLL AND H. STOLL: "Ground-state properties of heavy alkali halides", *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 4327.
- [424] W. KLEMM, H. SODOMANN AND P. LANGMESSER: "Beiträge zur Kenntnis der Alkalimetallchalkogenide", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 281.
- [425] T. BREDOW, P. HEITJANS AND M. WILKENING: "Electric field gradient calculations for Li_xTiS_2 and comparison with ^7Li NMR results", *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 115111.
- [426] L. G. N. M. HARRISON, B. MONTANARI: "Sc_864-11G*_harrison_2006", https://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/scandium.html **2006**, accessed: 02/14/2023.

- [427] M. D. TOWLER, N. L. ALLAN, N. M. HARRISON, V. R. SAUNDERS, W. C. MACKRODT AND E. APRA: "Ab initio study of MnO and NiO", *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 5041.
- [428] M. CATTI, G. VALERIO AND R. DOVESI: "Theoretical study of electronic, magnetic, and structural properties of α -Fe₂O₃ (hematite)", *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 7441.
- [429] E. RUIZ, M. LLUNELL AND P. ALEMANY: "Calculation of exchange coupling constants in solid state transition metal compounds using localized atomic orbital basis sets", *J. Solid State Chem.* **2003**, *176*, 400.
- [430] A. KIRFEL AND K. EICHHORN: "Accurate structure analysis with synchrotron radiation. the electron density in Al₂O₃ and Cu₂O", *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 271.
- [431] D. LEVY, V. DIELLA, A. PAVESE, M. DAPIAGGI AND A. SANI: "PV equation of state, thermal expansion, and PT stability of synthetic zincchromite (ZnCr₂O₄ spinel)", *Am. Mineral.* **2005**, *90*, 1157.
- [432] J. E. JAFFE AND A. C. HESS: "Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure", *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 7903.
- [433] M. CATTI, G. SANDRONE, G. VALERIO AND R. DOVESI: "Electronic, magnetic and crystal structure of Cr₂O₃ by theoretical methods", *J. Phys. Chem. Sol.* **1996**, *57*, 1735.
- [434] T. YAMANAKA AND S. MORIMOTO: "Isotope effect on anharmonic thermal atomic vibration and refinement of ¹²C and ³C diamond", *Acta Crystallogr. B* **1996**, *52*, 232.
- [435] M. CATTI, A. PAVESE, R. DOVESI AND V. SAUNDERS: "Static lattice and electron properties of MgCO₃ (magnesite) calculated by ab initio periodic Hartree-Fock methods", *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 9189.
- [436] C. YEH, Z. LU, S. FROYEN AND A. ZUNGER: "Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors", *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 10086.
- [437] M. CATTI, G. VALERIO, R. DOVESI AND M. CAUSÀ: "Quantum-mechanical calculation of the solid-state equilibrium MgO⁺α-Al₂O₃⇌MgAl₂O₄ (spinel) versus pressure", *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14179.
- [438] C. ZICOVICH-WILSON, A. BERT, C. ROETTI, R. DOVESI AND V. SAUNDERS: "Characterization of the electronic structure of crystalline compounds through their localized Wannier functions", *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1120.

- [439] R. DOVESI, M. CAUSA, R. ORLANDO, C. ROETTI AND V. SAUNDERS: "Ab initio approach to molecular crystals: A periodic Hartree–Fock study of crystalline urea", *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 7402.
- [440] P. BONNEAU, R. JARVIS JR AND R. KANER: "Solid-state metathesis as a quick route to transition-metal mixed dichalcogenides", *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2127.
- [441] M. TOWLER: "TCM CRYSTAL basis set library", <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/mdt26/crystal.html> **1996**, accessed: 05/08/2019.
- [442] A. STEVENSON: "Thermal vibrations and bonding in GaAs: An extended-face crystal study", *Acta Crystallogr. A* **1994**, *50*, 621.
- [443] R. PANDEY, J. JAFFE AND N. HARRISON: "Ab initio study of high pressure phase transition in GaN", *J. Phys Chem. Solids* **1994**, *55*, 1357.
- [444] M. RABADANOV, A. LOSHMANOV AND Y. SHALDIN: "Anharmonic thermal vibrations of atoms in crystals with sphalerite structure-GaP, ZnS, ZnSe, and ZnTe: High-temperature X-ray structure studies", *Crystallogr. Rep.* **1997**, *42*, 592.
- [445] I. DUBROVIN, L. BUDENNAYA, I. MIZETSKAYA AND E. SHARKINA: "Phase equilibria in the SnTe-ZnS system.", *Inorg. Mater.* **1984**, *19*, 1603.
- [446] T. KOBAYASHI AND Y. SHIMIZU: "Structurally stable regions of NaCl-type Mn_2SnS_4 and the associated Mn_2SnSe_4 at high pressures and high temperatures", *Eng. Appl. Sci. Res.* **1985**, *48*, 9.
- [447] V. KUPCIK, J. GROCHOWSKI AND P. SERDA: "Twinning model for a new pseudo-hexagonal BN", *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 236.
- [448] R. ORLANDO, R. DOVESI, C. ROETTI AND V. SAUNDERS: "Ab initio Hartree–Fock calculations for periodic compounds: application to semiconductors", *J. Phys. Condens. Mat.* **1990**, *2*, 7769.
- [449] Z. LI AND R. BRADT: "Thermal expansion of the cubic (3C) polytype of SiC", *J. Mat. Sci.* **1986**, *21*, 4366.
- [450] T. BREDOW, P. HEITJANS AND M. WILKENING: "Electric field gradient calculations for Li_xTiS_2 and comparison with 7Li NMR results", *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 115111.
- [451] J. ZHAO, S. YOU, L. YANG AND C. JIN: "Structural phase transition of Cu_3N under high pressure", *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 1521.

- [452] K. NAKAMURA AND M. YASHIMA: "Crystal structure of NaCl-type transition metal monocarbides MC (M= V, Ti, Nb, Ta, Hf, Zr), a neutron powder diffraction study", *Mat. Sci. Eng. B* **2008**, 148, 69.
- [453] W. MACKRODT, N. HARRISON, V. SAUNDERS, N. ALLAN, M. TOWLER, E. APRA AND R. DOVESI: "Ab initio Hartree-Fock calculations of CaO, VO, MnO and NiO", *Philos. Mag. A* **1993**, 68, 653.
- [454] N. GAJBHIYE AND R. NINGTHOUJAM: "Low temperature synthesis, crystal structure and thermal stability studies of nanocrystalline VN particles", *Mat. Res. Bull.* **2006**, 41, 1612.
- [455] M. HASEGAWA AND T. YAGI: "Systematic study of formation and crystal structure of 3d-transition metal nitrides synthesized in a supercritical nitrogen fluid under 10 GPa and 1800K using diamond anvil cell and YAG laser heating", *J. Alloys Compd.* **2005**, 403, 131.
- [456] J. SWEENEY AND D. HEINZ: "Compression of α -MnS (alabandite) and a new high-pressure phase", *Phys. Chem. Miner.* **1993**, 20, 63.
- [457] A. HELMS AND W. KLEMM: "Die Kristallstrukturen von Rubidium-und Cäsium-Oxyd", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 242, 33.
- [458] R. W. G. WYCKOFF: *Crystal structures*, volume 1, Interscience publishers New York **1963**.
- [459] G. BRAUER AND O. MÜLLER: "Zur Kristallchemie des Strontiumchlorids", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 295, 218.
- [460] H. HOLLECK AND E. SMAILOS: "Mischnitride von Thorium mit seltenen Erden", *J. Nucl. Mater.* **1980**, 91, 237.
- [461] H. SCHOENBURG: "The structure of the metallic quaternary phase ZrTaNO", *Acta Chem. Scand* **1954**, 8, 7.
- [462] T. BREDOW AND M. LERCH: "Anion distribution in Zr₂ON₂", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2262.
- [463] K. BECKER AND F. EBERT: "Die Kristallstruktur einiger binärer Carbide und Nitride", *Z. Phys.* **1925**, 31, 268.
- [464] S. DALL'OLIO, R. DOVESI AND R. RESTA: "Spontaneous polarization as a Berry phase of the Hartree-Fock wave function: The case of KNbO₃", *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 10105.

- [465] T. WADA, T. SAKUMA, R. SAKAI, H. UEHARA, H. TAKAHASHI, O. KAMISHIMA, N. IGAWA, S. A. DANILKIN *et al.*: "Inter-atomic force constants of Ag₂O from diffuse neutron scattering measurement", *Solid State Ion.* **2012**, 225, 18.
- [466] K. DOLL AND N. HARRISON: "Theoretical study of chlorine adsorption on the Ag (111) surface", *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 165410.
- [467] H. SWANSON, R. FUYAT AND G. UGRINIC: "Standard X-ray powder diffraction patterns", *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1959**, 539, 20.
- [468] C. HOFFMAN, R. ROPP AND R. MOONEY: "Preparation, properties and structure of cadmium peroxide", *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3830.
- [469] F. HUND AND K. LIECK: "Das quinäre Fluorid NaCaCdYF₈", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, 271, 17.
- [470] R. NADA, C. CATLOW, C. PISANI AND R. ORLANDO: "An ab-initio Hartree-Fock perturbed-cluster study of neutral defects in LiF", *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **1993**, 1, 165.
- [471] S. MASSIDDA, A. CONTINENZA, A. FREEMAN, T. DE PASCALE, F. MELONI AND M. SERRA: "Structural and electronic properties of narrow-band-gap semiconductors: InP, InAs, and InSb", *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 12079.
- [472] Y. AGRAWAL, A. SHASHIMOHAN AND A. BISWAS: "Studies on antimony oxides: Part I", *J. Therm. Anal.* **1975**, 7, 635.
- [473] K. DOLL AND H. STOLL: "Ground-state properties of heavy alkali halides", *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 4327.
- [474] M. AHTEE: *Lattice Constants of some Binary Alkali Halide Solid Solutions*, Suomalainen Tiedeakatemia **1969**.
- [475] R. DOVESI, C. ROETTI, C. FREYRIA-FAVA, M. PRENCIPE AND V. SAUNDERS: "On the elastic properties of lithium, sodium and potassium oxide. an ab initio study", *Chem. Phys.* **1991**, 156, 11.
- [476] N. SCHÖNBERG, W. OVEREND, A. MUNTKE-KAAS AND N. SÖRENSEN: "An X-ray investigation of the tantalum-oxygen system", *Acta Chem. Scand* **1954**, 8, 240.
- [477] G. SOPHIA, P. BARANEK, C. SARRAZIN, M. RERAT AND R. DOVESI: "Systematic influence of atomic substitution on the phase diagram of ABO₃ ferroelectric perovskites", https://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/tantalum.html **2014**, accessed: 02/14/2023.

- [478] F. HULLIGER AND G. HULL: "Superconductivity in rocksalt-type compounds", *Solid State Commun.* **1970**, *8*, 1379.
- [479] I. SMIRNOV, A. GOLUBKOV, V. SERGEEVA, V. BUTTAEV, T. ZHUKOVA, L. FINKELSTEIN AND N. EFREMOVA: "Variation of Tm valence in $Tm_{1-x}La_xS$ ", *J. Magn. Magn. Mater.* **1985**, *47*, 485.
- [480] M. GUZIK, J. PEJCHAL, A. YOSHIKAWA, A. ITO, T. GOTO, M. SICZEK, T. LIS AND G. BOULON: "Structural investigations of Lu_2O_3 as single crystal and polycrystalline transparent ceramic", *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3327.
- [481] G. A. SEISENBAEVA, M. SUNDBERG, M. NYGREN, L. DUBROVINSKY AND V. G. KESSLER: "Thermal decomposition of the methoxide complexes", *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *87*, 142.
- [482] P. GHALSASI AND P. S. GHALSASI: "Single crystal X-ray structure of BeF_2 : α -quartz", *Inorg. Chem.* **2010**, *50*, 86.
- [483] R. DOVESI, C. PISANI, F. RICCA AND C. ROETTI: "Ab initio study of metallic beryllium", *Phys. Rev. B* **1982**, *25*, 3731.
- [484] H. FJELLVÁG AND P. KAREN: "Crystal structure of $ScCl_3$ refined from powder neutron diffraction data", *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 294.
- [485] C. M. WIDDIFIELD AND D. L. BRYCE: "Crystallographic structure refinement with quadrupolar nuclei: a combined solid-state NMR and GIPAW DFT example using $MgBr_2$ ", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7120.
- [486] D. PARTIN AND M. O'KEEFFE: "The structures and crystal chemistry of magnesium chloride and cadmium chloride", *J. Solid State Chem.* **1991**, *95*, 176.
- [487] O. RECKEWEG, C. LIND, A. SIMON AND F. DISALVO: "Rietveld refinement of the crystal structure of α - Be_3N_2 and the experimental determination of optical band gaps for Mg_3N_2 , Ca_3N_2 and $CaMg_2N_2$ ", *ChemInform* **2003**, *34*.
- [488] A. GUALTIERI: "Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method", *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 267.
- [489] G. GURR, P. MONTGOMERY, C. KNUTSON AND B. GORRES: "The crystal structure of trigonal diboron trioxide", *Acta Crystallogr. B* **1970**, *26*, 906.
- [490] W. GONSCHOREK, W. SCHMAHL, H. WEITZEL, G. MIEHE AND H. FUESS: "Anharmonic motion and multipolar expansion of the electron density in $NaNO_3$ ", *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 843.

- [491] F. BROMILEY, T. BALLARAN, F. LANGENHORST AND F. SEIFERT: "Order and miscibility in the otavite–magnesite solid solution", *Am. Mineral.* **2007**, *92*, 829.
- [492] J. HAINES, O. CAMBON AND S. HULL: "A neutron diffraction study of quartz-type FePO₄: high-temperature behavior and α – β phase transition", *Z. Kristallogr.* **2003**, *218*, 193.
- [493] J. BURDETT, T. HUGHBANKS, G. MILLER, J. RICHARDSON JR AND J. SMITH: "Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K", *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3639.
- [494] J. K. BURDETT, T. HUGHBANKS, G. J. MILLER, J. W. RICHARDSON JR AND J. V. SMITH: "Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K", *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3639.
- [495] R. GUERIN AND A. GUIVARCH: "Metallurgical study of Ni/GaAs contacts. I. Experimental determination of the solid portion of the Ni-Ga-As ternary-phase diagram", *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 2122.
- [496] G. CAPITANI, S. DI PIERRO AND G. TEMPESTA: "The 6H-SiC structure model: Further refinement from SCXRD data from a terrestrial moissanite", *Am. Mineral.* **2007**, *92*, 403.
- [497] Y. XU AND W. CHING: "Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals", *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 4335.
- [498] H. CLARK AND J. HOARD: "The crystal structure of boron carbide", *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2115.
- [499] G. LEVCHENKO, A. LYASHCHENKO, V. BAUMER, A. EVDOKIMOVA, V. FILIPPOV, Y. PADERNO AND N. SHITSEVALOVA: "Preparation and some properties of ScB₂ single crystals", *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 2949.
- [500] E. BARTHELEMY AND C. CARCALY: "Phase relations and ageing effects in Fe_{1-x}Co_xS system", *J. Solid State Chem.* **1987**, *66*, 191.
- [501] H. GOTSIS, A. BARNES AND P. STRANGE: "Experimental and theoretical investigation of the crystal structure of CuS", *J. Phys. Cond. Mat.* **1992**, *4*, 10461.
- [502] H. CUI, R. D. PIKE, R. KERSHAW, K. DWIGHT AND A. WOLD: "Syntheses of Ni₃S₂, Co₉S₈, and ZnS by the decomposition of diethyldithiocarbamate complexes", *J. Solid State Chem.* **1992**, *101*, 115.

- [503] M. ROOS AND G. MEYER: "Refinement of the crystal structure of gallium trifluoride, GaF₃", *Z. Kristallogr.* **2001**, 216.
- [504] J. HAINES, O. CAMBON, E. PHILIPPOT, L. CHAPON AND S. HULL: "A neutron diffraction study of the thermal stability of the α -quartz-type structure in germanium dioxide", *J. Solid State Chem.* **2002**, 166, 434.
- [505] S. HULL, S. T. NORBERG, I. AHMED, S. G. ERIKSSON AND C. E. MOHN: "High temperature crystal structures and superionic properties of SrCl₂, SrBr₂, BaCl₂ and BaBr₂", *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 2925.
- [506] A. CHEETHAM AND C. RAO: "A neutron diffraction study of niobium dioxide", *Acta Crystallogr. B* **1976**, 32, 1579.
- [507] F. CORÀ, A. PATEL, N. M. HARRISON, C. ROETTI AND C. R. A. CATLOW: "An ab initio Hartree-Fock study of α -MoO₃", *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 959.
- [508] C.-E. BOMAN: "Refinement of the crystal structure of ruthenium dioxide", *Acta Chem. Scand* **1970**, 24, 116.
- [509] A. KOKALJ: "Pd_HAYWSC-2111d31_kokalj_1998_unpub", https://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/palladium.html **1998**, accessed: 02/14/2023.
- [510] J. COEY: "The crystal structure of Rh₂O₃", *Acta Crystallogr. B* **1970**, 26, 1876.
- [511] R. SHANNON: "Synthesis and properties of two new members of the rutile family RhO₂ and PtO₂", *Solid State Commun.* **1968**, 6, 139.
- [512] O. GLEMSER AND G. PEUSCHEL: "Beitrag zur Kenntnis des Systems PdO/H₂O", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 281, 44.
- [513] I. SHAPLYGIN, G. APARNIKOV AND V. LAZAREV: "Preparation of palladium dioxide at high-pressure", *Zh. Noerg. Khim.* **1978**, 23, 884.
- [514] M. DUŠEK AND J. LOUB: "X-ray powder diffraction data and structure refinement of TeO₃", *Powder Diffraction* **1988**, 3, 175.
- [515] O. LINDQVIST: "Refinement of the structure of α -TeO₂", *Acta Chem. Scand* **1968**, 22, 977.
- [516] W. H. BAUR AND A. A. KHAN: "Rutile-type compounds. IV. SiO₂, GeO₂ and a comparison with other rutile-type structures", *Acta Crystallogr. B* **1971**, 27, 2133.

- [517] A. A. BOLZAN, C. FONG, B. J. KENNEDY AND C. J. HOWARD: "Structural studies of rutile-type metal dioxides", *Acta Crystallogr. B* **1997**, 53, 373.
- [518] F. PIELNHOFER, M. SCHÖNEICH, T. LORENZ, W. YAN, T. NILGES, R. WEIHRICH AND P. SCHMIDT: "A rational approach to IrPTe–DFT and CalPhaD studies on phase stability, formation, and structure of IrPTe", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 1099.
- [519] P. AUVRAY AND F. GENET: "Affinement de la structure cristalline du cinabre oc-HgS", *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.* **1973**, 96, 218.
- [520] R. WEIHRICH, I. ANUSCA AND M. ZABEL: "Half-antiperovskites: Structure and type-antitype relations of shandites $M_{3/2}AS$ (M: Co, Ni; A: In, Sn).", *ChemInform* **2005**, 36, no.
- [521] P. ALDEBERT AND J. TRAVERSE: "Etude par diffraction neutronique des structures de haute temperature de La_2O_3 et Nd_2O_3 ", *Mater. Res. Bull.* **1979**, 14, 303.
- [522] B. MOROSIN: "Crystal structures of anhydrous rare-earth chlorides", *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 3007.
- [523] M. GASGNIER, G. SCHIFFMACHER, P. CARO AND L. EYRING: "The formation of rare earth oxides far from equilibrium", *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 31.
- [524] O. GREIS, R. ZIEL, B. BREIDENSTEIN, A. HAASE AND T. PETZEL: "The crystal structure of the low-temperature A-type modification of Pr_2O_3 from X-ray powder and electron single crystal diffraction", *J. Alloys Compd.* **1995**, 216, 255.
- [525] H. GUNSILIUS, H. BORRMANN, B. HETTICH, R. MÜLLER, A. SIMON AND W. URLAND: "Die Struktur des $PrCl_3$ bei verschiedenen Temperaturen / the structure of $PrCl_3$ at different temperatures", *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 1369.
- [526] S. KOBAYASHI, A. MARTÍN-CID, K. TOYOKI, H. OKAZAKI, S. HIROSAWA AND T. NAKAMURA: "Influence of magnetostriction on the lattice constants of the secondary phases in Nd-Fe-B sintered magnets studied by synchrotron X-ray diffraction", *AIP Adv.* **2019**, 9, 125154.
- [527] T. D. CHIKALLA, C. E. MCNEILLY AND F. P. ROBERTS: "Polymorphic modifications of Pm_2O_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, 55, 428.
- [528] J. GOUTERON, D. MICHEL, A. LEJUS AND J. ZAREMBOWITCH: "Raman spectra of lanthanide sesquioxide single crystals: Correlation between A and B-type structures", *J. Solid State Chem.* **1981**, 38, 288.

- [529] G. CHEN, J. PETERSON AND K. BRISTER: "An energy-dispersive X-ray diffraction study of monoclinic Eu_2O_3 under pressure", *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 437.
- [530] H. GUNSILIUS, H. BORRMANN, A. SIMON AND W. URLAND: "Zur Polymorphie von TbCl_3 / polymorphism of TbCl_3 ", *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1023.
- [531] A. A. BOLZAN, B. J. KENNEDY AND C. J. HOWARD: "Neutron powder diffraction study of molybdenum and tungsten dioxides", *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 1473.
- [532] T. GOHDA, M. ICHIKAWA, T. GUSTAFSSON AND I. OLOVSSON: "The refinement of the structure of ferroelectric sodium nitrite", *J. Korean Phys. Soc.* **1996**, *29*, 551.
- [533] C. HOWARD, B. KENNEDY AND C. CURFS: "Temperature-induced structural changes in CaCl_2 , CaBr_2 , and CrCl_2 : A synchrotron X-ray powder diffraction study", *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 214114.
- [534] G. ABDULLAEV, M. ALIDZHANOV, S. ALEKSANYAN, A. ASHIROV AND K. DOVLETOV: "Physico-chemical and electric properties of solid solutions $\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}$ ", *Izv. Akad. Nauk Turkmenskoi SSR, Fiz.-Tekh. Khim. Geol. Nauk* **1985**, *2*, 93.
- [535] D. TEMPLETON AND G. F. CARTER: "The crystal structures of yttrium trichloride and similar compounds", *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 940.
- [536] J. T. MCCULLOUGH AND K. TRUEBLOOD: "The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2)", *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 507.
- [537] T. ERCIT: "Refinement of the structure of $\zeta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ and its relationship to the rutile and thoreaulite structures", *Mineral. Petrol.* **1991**, *43*, 217.
- [538] E. PARTHE, E. HOHNKE AND F. HULLIGER: "A new structure type with octahedron pairs for Rh_2S_3 , Rh_2Se_3 and Ir_2S_3 ", *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 832.
- [539] K. SCHUBERT, E. DÖRRE AND E. GÜNZEL: "Kristallchemische Ergebnisse an Phasen aus B-Elementen", *Naturwissenschaften* **1954**, *41*, 448.
- [540] T. CHATTOPADHYAY, J. PANNETIER AND H. VON SCHNERING: "Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe ", *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, *47*, 879.
- [541] M. JANSEN: "Kristallstruktur von Sb_2O_5 ", *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 141.

- [542] S. J. HENDERSON, O. SHEBANOVA, A. L. HECTOR, P. F. McMILLAN AND M. T. WELLER: "Structural variations in pyrochlore-structured $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Bi}_2\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ solid solutions as a function of composition and temperature by neutron and X-ray diffraction and Raman spectroscopy", *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1712.
- [543] M. YASHIMA, Y. LEE AND K. DOMEN: "Crystal structure and electron density of tantalum oxynitride, a visible light responsive photocatalyst", *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 588.
- [544] S. JOBIC, P. DENIARD, R. BREC, J. ROUXEL, M. DREW AND W. DAVID: "Properties of the transition metal dichalcogenides: the case of IrS_2 and IrSe_2 ", *J. Solid State Chem.* **1990**, *89*, 315.
- [545] K.-J. RANGE, F. RAU, U. KLEMENT AND A. HEYNS: " β - PtO_2 : high pressure synthesis of single crystals and structure refinement", *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 1541.
- [546] P. G. JONES, H. RUMPEL, E. SCHWARZMANN, G. M. SHELDRIK AND H. PAULUS: "Gold (III) oxide", *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 1435.
- [547] R. WEHRICH AND I. ANUSCA: "Halbantiperowskite II: zur Kristallstruktur des $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ ", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 335.
- [548] L. G. SILLÉN: "Die kristallstruktur des monoklinen α - Bi_2O_3 ", *NW* **1940**, *28*, 206.
- [549] E. HEIFETS, E. KOTOMIN, A. BAGATURYANTS AND J. MAIER: "Ab initio study of BiFeO_3 : thermodynamic stability conditions", *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2847.
- [550] B. V. BUKVETSKII AND L. S. GARASHINA: "Crystal-chemical investigation of the orthorhombic trifluorides of samarium, holmium, and ytterbium", *Russ. J. Coord. Chem.* **1977**, *3*, 1024.
- [551] D. HAKE AND W. URLAND: "Darstellung und Kristallstruktur von $\text{LnAl}_3\text{Cl}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) und thermischer Abbau zu LnCl_3 ", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *586*, 99.
- [552] M. PIOTROWSKI, H. PTASIEWICZ-BAK AND A. MURASIK: "The crystal structures of HoF_3 and TbF_3 by neutron diffraction", *Phys. Status Solidi A* **1979**, *55*, K163.

- [553] K. KRAEMER, H. ROMSTEDT, H. GUEDEL, P. FISCHER, A. MURASIK AND M. FERNANDEZ DIAZ: "Three dimensional magnetic structure of ErF_3 ", *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 273.
- [554] K. W. KRÄMER AND L. KELLER: "Phase transitions of YbBr_2 ", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 3166.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

5.1	Überblick der pob-Basissatz-Verfügbarkeit	42
5.2	Clustergenerierung zur Bestimmung des atomaren BSSE	49
5.3	Relativer Fehler der Gitterkonstanten	54
5.4	Bandstruktur Rhodium	57
5.5	Berechneter atomarer BSSE	62
6.1	Segregationsenergien von $M_{0.5}Ti_{0.5}O_2$	75
6.2	Segregationsenergie von $M_{0.25}Ti_{0.75}O_2$	77
6.3	TiO_2 -Bandstruktur	78
6.4	$Sc_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ -Bandstruktur	80
6.5	$Pd_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ - und $Sb_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ -Bandstrukturen	81
6.6	$Nb_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ -, $Ta_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ - und $Re_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ -Bandstrukturen	83
6.7	Konzentrationsabhängige Leitfähigkeit in $M_xTi_{1-x}O_2$	84
6.8	Konzentrationsabhängige Leitfähigkeit in $Nb_xTi_{1-x}O_2$	85
6.9	PDOS der Nb-substituierten Rutil-Superzellen	87
6.10	Atom-COHP der Nb-substituierten Rutil-Superzellen	89
6.11	Modell der (110) von $Nb_xTi_{1-x}O_2 MO_2$	92
6.12	Richtungsabhängige Leitfähigkeit der (110) von $Nb_xTi_{1-x}O_2 MO_2$	93
6.13	Elektrostatische Potentiale der (110) von $Nb_xTi_{1-x}O_2 IrO_2$	94
6.14	Leitfähigkeit von $M_x^1M_y^2Ti_{1-x-y}O_2$	97
6.15	Schematische Darstellung der (110) von $Nb_{0.33}Ir_{0.08}Ti_{0.58}O_2$	98
6.16	$Co(SbO_3)_2$ -Bandstruktur	101
6.17	$Fe_{0.5}Co_{0.5}(SbO_3)_2$ -Bandstruktur	103
6.18	$Ru_{0.5}Co_{0.5}(SbO_3)_2$ -Bandstruktur	104
6.19	$Ru_{0.25}Co_{0.75}(SbO_3)_2$ -Bandstruktur	105
6.20	$Fe_{0.25}Ru_{0.25}Co_{0.5}(SbO_3)_2$ -Bandstruktur	106
6.21	$Fe_{0.25}Ru_{0.25}Co_{0.5}(SbO_3)_2 IrO_2$ -Bandstruktur	108

A.1	Ru-Bandstruktur	185
A.2	Pd-Bandstruktur	186
A.3	Ag-Bandstruktur	186
A.4	Cd-Bandstruktur	187
A.5	Hf-Bandstruktur	187
A.6	Ta-Bandstruktur	188
A.7	W-Bandstruktur	188
A.8	Os-Bandstruktur	189
A.9	Ir-Bandstruktur	189
A.10	Pt-Bandstruktur	190
A.11	Au-Bandstruktur	190
A.12	Tl-Bandstruktur	191
A.13	Pb-Bandstruktur	191
B.1	$\text{Ge}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ und $\text{Pt}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ Bandstrukturen	205
B.2	$\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ und $\text{In}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ Bandstrukturen	206

| TABELLENVERZEICHNIS

5.1	Aufbau der pob-TZVP-rev2-Basissätze	48
5.2	Berechnete Gitterkonstanten der Metalle	56
5.4	Berechnete Atomisierungsenthalpien	58
5.6	Berechnete Gitterkonstanten kubischer Verbindungen auf HF-Niveau .	60
5.7	Statistik der Molekülkristalle	61
6.1	Statistische Auswertung der Oxide in Rutilstruktur	74
6.2	Relative Stabilitäten der (110) von $\text{Nb}_{0.33}\text{Ir}_{0.08}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_2$	99
6.3	Tri-Rutil Konfigurationen	102
6.4	Konfigurationen der (110) von $\text{Fe}_{0.25}\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ IrO	107
A.1	Berechnete Gitterkonstanten der kubischen Verbindungen	174
A.2	Berechnete Gitterkonstanten der hexagonalen, trigonalen und tetragonalen Verbindungen	177
A.3	Berechnete Gitterkonstanten der orthorhombischen und monoklinen Verbindungen	179
A.4	Berechnete Gitterkonstanten ausgewählter Molekülkristalle	180
A.5	Berechneter atomarer BSSE	181
A.6	Auflistung der Pseudopotentiale	184
B.1	Berechnete Gitterkonstanten der MO_2 -Oxide in Rutilstruktur	193
B.2	Berechnete Gitterkonstanten der $\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ -Oxide in Rutilstruktur .	198
B.3	Berechnete Gitterkonstanten der $\text{M}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ -Oxide in Rutilstruktur	202
B.4	Berechnete Segregationsenergien von $\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ und $\text{M}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$.	204
B.5	Fraktionale Koordinaten der Rutil- und Anatas-Superzellen	207
B.6	Konfigurationen der Rutil-Superzellen-Substitution	209
B.7	Konzentrationsabhängige Leitfähigkeiten in $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$	209
B.8	Konfigurationen der Rutil-Kosubstitution	210

B.9	Fraktionale Koordinaten von $(2 \times 1 \times 1)$ - $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$	211
B.10	Fraktionale Koordinaten von $(2 \times 2 \times 1)$ - $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$	211
B.11	Fraktionale Koordinaten von $\text{Fe}_{0.25}\text{Ru}_{0.25}\text{Co}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$ IrO	212

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AFM	Antiferromagnetismus, antiferromagnetisch
BSIE	Basissatz-Unvollständigkeitsfehler (engl. <i>Basis Set Incompleteness Error</i>)
BSSE	Basissatz-Superpositionsfehler (engl. <i>Basis Set Superposition Error</i>)
CBS	Kompletter Basissatz (engl. <i>Complete Basis Set</i>)
CHA	Chemischer Hamiltonoperator-Ansatz (engl. <i>Chemical Hamilton Approach</i>)
COHP	Kristallorbital-Hamilton-Population (engl. <i>Crystal Orbital Hamilton Populations</i>)
COOP	Kristallorbital-Überlappungs-Population (engl. <i>Crystal Orbital Overlap Populations</i>)
CPKS	Gekoppelte Kohn-Sham-Störungstheorie (engl. <i>Coupled Pertubated Kohn-Sham</i>)
CUC	Kristallographische Einheitszelle (engl. <i>Crystallographic Unit Cell</i>)
DFPT	Dichtefunktional-Störungstheorie (engl. <i>Density Functional Pertubation Theory</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>Density Functional Theorie</i>)
DOS	Zustandsdichte (engl. <i>Density of States</i>)
ECP	Effektives Rumpfpotential (engl. <i>Effective Core Potential</i>)
FFT	Schnelle Fourier-Transformation (engl. <i>Fast Fourier Transform</i>)
FM	Ferromagnetismus, ferromagnetisch
GGA	Generalisierte Gradienten-Näherung (engl. <i>Generalized Gradient Approximation</i>)

GTO	Gauß-Funktions-Orbitale (engl. <i>Gaussian-Type Orbitals</i>)
HER	Wasserstoff-Entwicklungs-Reaktion (engl. <i>Hydrogen Evolution Reaction</i>)
HF	Hartree-Fock
HOCO	Höchstes besetztes Kristallorbital (engl. <i>Highest Occupied Crystal Orbital</i>)
IBZ	Irreduzible Brillouin-Zone
KS	Kohn-Sham
LCAO	Lineare Kombination von Atomorbitalen (engl. <i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>)
LCBF	Lineare Kombination von Blochfunktionen (engl. <i>Linear Combination of Bloch Functions</i>)
LDA	Lokale Dichte-Näherung (engl. <i>Local Density Approximation</i>)
LSDA	Lokale Spin-Dichte-Näherung (engl. <i>Local Spin Density Approximation</i>)
LUCO	Niedrigstes unbesetztes Kristallorbital (engl. <i>Lowest Unoccupied Crystal Orbital</i>)
MARD	Gemittelte Absolutwerte der relativen Abweichung (engl. <i>Mean Absolute Relative Deviation</i>)
MO	Molekülorbital (engl. <i>Molecular Orbital</i>)
NM	Diamagnetismus, diamagnetisch
OER	Sauerstoff-Entwicklungs-Reaktion (engl. <i>Oxygen Evolution Reaction</i>)
PAW	(engl. <i>Projector Augmented Wave</i>)
PEM	Protonen-Austausch-Membran (engl. <i>Proton Exchange Membrane or Polymer Electrolyte Membrane</i>)
pob	Peintinger, Oliveira, Bredow
PP	Pseudopotential (engl. <i>Pseudo Potential</i>)
PSE	Periodensystem der Elemente
PW	Ebene Wellen (engl. <i>Plane Waves</i>)

PUC	Primitive Einheitszelle (engl. <i>Primitive Unit Cell</i>)
QC	Quantenchemie, quantenchemisch (engl. <i>Quantum Chemistry, Quantum Chemical</i>)
RSG	Realraum-Gitter (engl. <i>Real-Space Grid</i>)
SCF	Selbstkonsistentes Feld (engl. <i>Self-Consistent Field</i>)
SD	Standardabweichung (engl. <i>Standard Deviation</i>)
SIE	Selbstwechselwirkungsfehler (engl. <i>Self-Interaction Error</i>)
STO	Slater-Funktions-Orbitale (engl. <i>Slater-Type Orbitals</i>)
SVP	Split-Valenz mit Polarisierung (engl. <i>Split-Valence with Polarization</i>)
TZVP	Triple-Zeta Valenz mit Polarisierung (engl. <i>Triple-Zeta Valence with Polarization</i>)
WFT	Wellenfunktions-Theorie (engl. <i>Wave Function Theory</i>)
WF	Wellenfunktion (engl. <i>Wave Function</i>)

| DANKSAGUNGEN

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater *Prof. Dr. Thomas Bredow*, der es mir ermöglicht hat, meine Doktorarbeit unter ausgezeichneter fachlicher Betreuung anzufertigen. Ich danke dir Thomas vor allem für deine Zeit, die du mir für anregende und produktive Gespräche geschenkt hast.

Weiter danke ich *Prof. Dr. Barbara Kirchner* für die freundliche Übernahme des Korreferats und *Prof. Dr. Sigurd Höger* sowie *Prof. Dr. Rainer Manthey* für die Teilnahme an meiner Promotionskommission.

Daniel Vilela Oliveira, Dr. Jan-Michael Mewes, Dr. Sebastian Ehlert und *Angelina Kramm* danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Ein großes Dankeschön geht jeweils an den kompletten *AK Bredow, AK Grimme* und *AK Kirchner* für die freundliche Arbeitsatmosphäre und alle schönen Stunden innerhalb und außerhalb des MCTC. Weiterhin möchte ich mich bei *Dr. Andreas Hansen, Jens Meikelburger* und *Claudia Kronz* für die organisatorische und technische Unterstützung bedanken. Des Weiteren möchte ich mich bei *Dr. Marvin Frisch, Dr. Ralph Krähnert, Katharina Bauerfeind* und *Anna Gomer* für die tolle Zusammenarbeit im Rahmen unseres gemeinsamen Projektes bedanken. Ein besonderer Dank geht an *Daniel Vilela Oliveira* und *Dr. Sascha Thinius*, die meine ersten Schritte im MCTC begleitet haben und mir auch darüber hinaus gute Freunde geworden sind.

Der wichtigste Dank gebührt meinen Eltern *Manfred und Mechtild*, die mir mein Studium erst ermöglichten und mich in dessen Verlauf immer unterstützten.

Diese Danksagung stellt den feierlichen Abschluss meiner Arbeit dar und ist zudem das Mindeste, was ich tun kann, um die Hilfe und den Zuspruch aller Menschen anzuerkennen, die mir in dieser Zeit stets zur Seite standen. In diesem Sinne:

Danke!