

Zusammenfassung

Ein einfaches Doppelschicht-Modell für das Grenzsystem Platin-Wasser kann die meisten experimentellen Ergebnisse erklären, versagt aber bei der Interpretation von Details. In dieser Arbeit werden wir nachweisen, daß cooperative Effekte sehr wichtig für die Feinstruktur der Grenzschicht sind. Die Platin-Wasser Bindung und die Wasserstoffbrückenbindung sind einander sehr ähnlich (Kapitel 6) und intermolekularer Ladungstransfer, wie er auch im Wassertrimer beobachtet wird, kann einzelne Wassermoleküle aus ihrer idealen Position bringen (Kapitel 8).

Unser neues Wasser-Wasser-Wechselwirkungspotential (Kapitel 4) wurde benutzt, um die Energiehyperfläche des Wassertrimers (Kapitel 4) und des Wasserhexamers (Kapitel 8) zu untersuchen. Die Ergebnisse für das Hexamer lassen vermuten, das ein nahtloser Übergang zwischen der Platinoberfläche und einem Eiskristall wie bisher angenommen nicht möglich ist. Strukturen, ähnlich einer zweidimensionalen Schicht flüssigen Wassers auf Eis (engl. QLL, **Q**uasi **L**iquid **L**ayer), wurden an der Grenze zwischen Metall und Eis beobachtet. Solch ein Strukturmodell erklärt den kleinen Anteil des Dipolmoments eines Wassermoleküls in der Grenzschicht senkrecht zur Metalloberfläche, während die oben erwähnten cooperativen Kräfte erstmals eine Deutung für den zweiten Desorptionspeak (165 K) in TDS Experimenten (**T**hermal **D**esorption **S**pectroscopy) bieten.

Die schwache Bindung zwischen Platin und Wasser kann mit zwei einander widersprechenden Kräften erklärt werden: Die Coulomb-Abstoßung zwischen den 6s Elektronen des Platins und dem negativ geladenem Sauerstoff im Wassermolekül ist die erste Kraft und die zweite bindende folgt aus dem Überlappen eines freien Elektronenpaares des Wassermoleküls mit einem Platin 5d Orbital. Eine hohe 6s Besetzungsdichte, die das Wassermolekül abstößt, erzeugt aber gleichzeitig eine starke Platin-Platin Bindung. Es gibt entweder eine starke Platin-Platin Bindung im Metallcluster oder eine starke Metall-Wasser Bindung, aber nie beides gleichzeitig.

Die 6s Elektronendichte erwies sich als Schlüssel zu einem realitätsnahen Oberflächenmodell. Eine Modifikation der Hückel-Theorie (Kapitel 5) half uns, die elektronische Struktur des Platinclusters und die Bewegung der Elektronen während der Wasseradsorption zu verstehen. So war es uns möglich, gezielt nach geeigneten Kandidaten für die Oberflächenmodellen zu suchen.

Die Metall-Metall Bindung im Platincluster wird von den 6s Orbitalen dominiert, während die 5d Orbitale nur wichtig sind für die Bindung des Wassermoleküls an ein aktives Oberflächentom. Diese Annahme führte zu der Entwicklung eines funktionierenden 1 Valenzelektronen ECP (**E**ffective **C**ore **P**otential), daß in Zukunft die Untersuchung großer Oberflächenmodelle ermöglichen wird.

Contents

1	Introduction	1
1.1	General Introduction	1
1.1.1	Properties of Water	2
1.1.2	Properties of Platinum	4
1.1.3	Literature Survey	4
1.2	This work	10
2	Theory	15
2.1	Hartree-Fock Calculations	15
2.2	Møller-Plesset Perturbation Theory	19
2.3	Configuration Interaction and Multiconfiguration SCF Theory	22
2.4	Basis Sets and Basis Set Superposition Error	23
2.5	The Morokuma Energy Decomposition Scheme	26
2.6	Pseudopotentials	30
2.6.1	Non Relativistic Core Potentials	30
2.6.2	Relativistic Quantum Mechanics and Core Potentials	34
2.7	Interactions between different electronic states	38
2.7.1	Intersection of Potential Energy Curves	38
2.7.2	Photoexcitation and Intersystem Crossings	39
2.8	Dipole-Dipole Interaction and Polarisation	40
3	Quantum Chemistry of small Water Clusters	45
3.1	The Water Molecule	45
3.2	Water Dimer	50
3.2.1	Single Point Calculations	50
3.2.2	Potential Curve with a Flexible Geometry	61
3.2.3	Potential Curve with a Fixed Geometry	65
3.2.4	Calculation of the BSSE corrected geometry of the water dimer	70
3.3	Energy Decomposition	72
3.4	Water Trimer	74
3.5	Summary of the Quantum Mechanical Calculations	81
4	Classical Water-Water Interaction Potentials	85
4.1	Classification of the Different Potentials	85
4.2	Comparison with the Quantum Mechanical Potential Curves	88