

## Zusammenfassung

Entgegen der üblichen Restriktion der Simulationsboxgeometrie auf einen Würfel werden in dieser Arbeit erstmals Simulationen dichter Phasen ionenhaltiger Spezies in einer zur Laufzeit dynamisch flexiblen Simulationszelle mit einem selbst geschriebenen Monte-Carlo-Simulationsprogramm durchgeführt. Eine besondere Herausforderung stellen dabei die extrem langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen dar, die mittels Ewald-Summation berücksichtigt werden müssen.

Am Beispiel des Salzes Lithiumiodid werden verschiedene Potentialmodelle hinsichtlich der Reproduktion experimentell bekannter Modifikationen überprüft. Mit den neuen Randbedingungen des kanonisch-harmonischen Ensembles und der damit verbundenen Vergrößerung des Konfigurationsraums kann, neben der thermodynamisch stabilsten kubischen Phase und einer bereits experimentell synthetisierten Wurtzit-Struktur, eine weitere bislang experimentell nicht bekannte hexagonale Modifikation des LiI vorhergesagt werden. Aus dem in der Simulation auftretenden Mechanismus der Phasenumwandlung lässt sich sogar ein möglicher Syntheseweg erschließen.

Mit einem "united-atom"-Modell der ionischen Flüssigkeit 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphat ([bmim][PF<sub>6</sub>]) wird die Auswirkung der neu eingeführten flexiblen Simulationsbox auf die thermodynamischen Eigenschaften in einer dichten flüssigen Phase überprüft. Detailliert werden Größen wie die Beweglichkeit der Ionen, Dichte und vor allem die Gaslöslichkeit von CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit verschiedenen Potentialmodellen untersucht.

Durch die Erweiterung einer neu eingeführten flexiblen Simulationsbox werden viele thermodynamische Größen besser als bisher wiedergegeben. Die Teilchenbeweglichkeit verbessert sich und die Gefahr der Glasbildung wird verringert. Insbesondere für die Gaspotentiale mit expliziten Partialladungen, wie beim Kohlenstoffdioxid, sind wesentlich bessere Voraussagen möglich. Dies könnte in Zukunft sogar die Vorhersage von Löslichkeiten in Mischungen und aufwändig zu messenden Substanzen ermöglichen.

## Abstract

In contrast to the common restriction of the simulation cell to a cube, in this work simulations of dense phases of ionic species are carried out in a dynamic flexible parallelepiped simulation cell with a self-written Monte-Carlo-program for the first time. The extreme long-range Coulomb forces are a special challenge in this work, because they have to be handled by the Ewald summation formalism and artifacts resulting from inaccurate calculation of these forces must be avoided.

Taking lithium iodide as an example, two potential models are compared with respect to the reproduction of experimentally known modifications. With the new boundary conditions of this canonical-harmonical ensemble and the resulting extension of the configuration space, it is possible to predict a not yet known hexagonal phase of lithium iodide in addition to the experimentally known cubic and the synthesised wurtzite modification. It is even possible to deduce a possible synthetic route from the mechanism of phase transformation.

With a united-atom model of the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF<sub>6</sub>]) the influence of the new introduced flexible simulation box geometry on the resulting thermodynamic properties of a dense liquid has been studied. A detailed investigation of the mobility of the ions, the density and especially the solubility of the gases CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> with different potential models has been carried out.

With the newly introduced flexible simulation box a lot of thermodynamic properties can be obtained more accurately. The particle mobility is clearly improved and the risk of having simulation runs ending in a vitreous state is reduced. Especially for models of gas molecules with explicit electrostatic charges like the carbon dioxide model, the solubility predictions are much better.

In future the prediction of solubilities of mixtures and complex measurable substances could become possible.