

Untersuchung der Löslichkeit von Gasen in Ionischen Flüssigkeiten mit Methoden der Molekulardynamischen Simulation

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

**Universität
Rostock**



Traditio et Innovatio

vorgelegt von

Daniela Kerlé

aus Rostock

geboren am 4. September 1983 in Schwerte an der Ruhr

Gutachter:

1. Gutachter:

Prof. Dr. Ralf Ludwig

Institut für Chemie, Universität Rostock

2. Gutachter:

Prof. Dr. Oliver Kühn

Institut für Physik, Universität Rostock

Datum der Einreichung: 29. Mai 2013

Datum der Verteidigung: 18. Juli 2013

*Die Aufgabe ist es nicht zu sehen,
was noch nie jemand gesehen hat,
sondern über dasjenige,
was jeder schon gesehen hat,
zu denken,
was noch nie jemand gedacht hat.*

Erwin Schrödinger¹
(1887-1961)

¹ zitiert nach: Christian Hesse: *Warum Mathematik glücklich macht*. München: Verlag C. H. Beck, 2010, S. 84.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Ionische Flüssigkeiten.....	1
1.1.1 Historische Entwicklung	1
1.1.2 Eigenschaften	2
1.1.3 Anwendungen	3
1.2 Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten.....	5
1.2.1 Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Löslichkeiten	5
1.3 Ziel dieser Arbeit.....	9
2. Methoden der molekulardynamischen Simulation	11
2.1 Grundlagen	12
2.1.1 Periodische Randbedingungen	14
2.1.2 Behandlung der langreichweitigen Kräfte	14
2.1.3 Thermostate und Barostate	15
2.1.4 Grenzen der molekulardynamischen Simulation	17
2.2 Kräfte	18
2.3 Kraftfelder und Potentiale.....	21
2.3.1 Ionische Flüssigkeiten.....	21
2.3.2 Wasser.....	22
2.3.3 Kohlenstoffdioxid.....	22
2.3.4 Sauerstoff und Stickstoff	23
2.3.5 Edelgase	23
2.3.6 Methan.....	23
2.3.7 Wasserstoff.....	23
2.3.8 Weeks-Chandler-Andersen-Potential	24
2.4 Berechnung des exzess-chemischen Potentials	25
2.4.1 Widom-Testteilchen-Methode	26
2.4.2 Overlapping-Distribution-Methode.....	28
2.4.3 Differenzmethoden.....	30
2.5 Berechnung von Größen aus dem chemischen Potential.....	32
2.5.1 Ableitungen.....	32
2.5.2 Henry-Konstante	32

2.5.3	Aktivitätskoeffizient	33
3.	Durchführung	35
3.1	Untersuchte Systeme	35
3.2	Verwendete Programme und Parameter	36
3.2.1	Molekulardynamische Simulation	36
3.2.2	Widom-Testteilchen- und Overlapping-Distribution-Methode	36
3.2.3	Diffusionskoeffizienten	37
3.2.4	Proximale radiale Verteilungsfunktionen	37
4.	Ergebnisse	39
4.1	Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid	39
4.1.1	Überprüfung der Simulationsergebnisse	39
4.1.2	Einfluss der Ladung des Solutes	42
4.1.3	Längenvariation der Bindungslänge des Solutes	44
4.1.4	Einfluss der Länge des Alkylrestes am Kation	45
4.2	Löslichkeit der weiteren Gase	49
4.2.1	Abschätzung des kritischen Punkts	50
4.2.2	Einfluss der Größe und Ladung des Solutes	52
4.2.3	Diffusionskoeffizienten der gelösten Gase	54
4.3	Enthalpie-Entropie-Kompensation	57
4.3.1	Anpassung zur Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens	57
4.3.2	Anwendung der Anpassung	59
4.3.3	Erklärung der Enthalpie-Entropie-Kompensation	61
4.4	Einfluss von Verunreinigungen	63
4.5	Lösungsmechanismus	67
5.	Ausblick	69
6.	Zusammenfassung	71
	Literaturverzeichnis	73
	Abbildungsverzeichnis	89
	Tabellenverzeichnis	92
	Anhang	93
A.	Simulationsergebnisse: Henry-Konstanten	93
A.1	Gaslöslichkeiten	93
A.2	Thermodynamische Größen	96
B.	Übersicht über Literaturwerte	97

B.1 Gaslöslichkeiten	97
B.2 Diffusionskoeffizienten.....	100
C. Vergleich mit Literaturwerten	101
C.1 Kohlenstoffdioxid	101
C.2 Xenon.....	104
C.3 Argon.....	104
C.4 Methan	105
C.5 Sauerstoff.....	106
C.6 Stickstoff.....	108
C.7 Wasserstoff	109
Danksagung.....	111
Selbstständigkeitserklärung	113

1. Einleitung

1.1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind Salze, die sich von den Salzschnmelzen (*molten salts*) durch ihren geringeren Schmelzpunkt von unter 100 °C abgrenzen [1]. Eine besonders interessante Teilgruppe der ionischen Flüssigkeiten sind die Raumtemperatur-ionischen Flüssigkeiten (*Room Temperature Ionic Liquids*), die sich durch einen so geringen Schmelzpunkt auszeichnen, dass sie bei Laborbedingungen flüssig sind. Im Gegensatz zu ionischen Lösungen aus Salzen in einem molekularen Lösungsmittel, bestehen ionische Flüssigkeiten vollständig aus Ionen [2]. In den sogenannten protischen ionischen Flüssigkeiten kann es allerdings durch Ladungstransfer zur Ausbildung von neutralen Aggregaten kommen. Nach dem Vorschlag von MacFarlane und Seddon [3] fällt eine Substanz unter die Definition der ionischen Flüssigkeit, solange der Anteil der ionischen Spezies weiterhin bei mindestens 99 % liegt.

Durch die zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten von unterschiedlichen Kationen und Anionen, entsteht eine große Vielfalt an ionischen Flüssigkeiten. Die Anzahl der potentiell möglichen ionischen Flüssigkeiten wird auf 10^{18} geschätzt [4].

Der niedrige Schmelzpunkt wird durch das Vorhandensein großer Ionen mit delokalierter Ladung bewirkt. Typischerweise ist das Kation, manchmal aber auch das Anion, organisch und sperrig. Durch unsymmetrische Ionen wird die Symmetrie des Kristallgitters gebrochen und der Schmelzpunkt weiter herabgesetzt.

1.1.1 Historische Entwicklung

Eine Reihe von Salzen, die nach heutiger Definition als ionische Flüssigkeit bezeichnet werden, waren schon lange in der Forschung bekannt, aber es wurde ihnen keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Bei Raumtemperatur flüssige Salze wurden als Kuriosität angesehen [4], für die man keine Verwendung sah.

So berichtete O. Wallach schon 1884 über verschiedene Imidazoliumsalze mit niedrigen Schmelzpunkten (*u.a.* $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{I}]$) [5], maß ihnen aber keine besondere Bedeutung bei und vertiefte seine Forschungen in diesem Gebiet nicht weiter [6].

S. Gabriel und J. Weiner beschrieben 1888 die Darstellung von Ethanolammoniumnitrat [7] mit einem Schmelzpunkt knapp über 50 °C. 1914 veröffentlichte P. Walden die Synthese eines sehr ähnlichen Salzes [8]. Das von ihm beschriebene Ethylammoniumnitrat hat einen Schmelzpunkt von 12 °C und ist somit das erste bekannte bei Raumtemperatur flüssige Salz.

1982 berichteten Wilkes *et al.* über Dialkylimidazolium-Chloroaluminat als neue Klasse der ionischen Flüssigkeiten [9]. Bei den Chloroaluminaten ist problematisch, dass sie

extrem hygroskopisch und empfindlich gegenüber Feuchtigkeit sind [10, 11]. Sie sind nur unter inerten Bedingungen stabil, was ihre Anwendbarkeit erheblich einschränkt. Zehn Jahre später konnte durch die Wahl geeigneter Anionen ($[\text{BF}_4]$, $[\text{PF}_6]$, $[\text{NO}_3]$) von J. S. Wilkes und M. J. Zaworotko an der Luft stabile ionische Flüssigkeiten hergestellt werden, die auch relativ unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit sind [12]. Bei einigen kommt es jedoch unter Einwirkung von Wasser und insbesondere unter Metallkatalyse zur Bildung von Fluorwasserstoff [13, 14].

In den folgenden Jahren beschleunigte sich die Entwicklungen im Bereich der ionischen Flüssigkeiten und es wurde eine Vielzahl an verschiedenen Systemen hergestellt. Das Bis((trifluormethyl)sulfonyl)imid-Anion ($[\text{NTf}_2]$) wurde zuerst von Bonhôte *et al.* [15] beschrieben und führte zur Einführung von hydrophoben ionischer Flüssigkeiten, welche sich zusätzlich durch eine geringere Viskosität als die zuvor beschriebenen ionischen Flüssigkeiten auszeichnen.

1.1.2 Eigenschaften

Die hier dargestellten Eigenschaften gelten für die Mehrzahl der heutzutage charakterisierten ionischen Flüssigkeiten. Da es eine so große Vielfalt an Ionen gibt, weichen einzelne ionische Flüssigkeiten von dem typischen Verhalten erheblich ab.

Ganz besonders zeichnen sich ionische Flüssigkeiten durch ihren sehr geringen Dampfdruck aus [16]. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass sie bei vermindertem Druck destilliert werden können [17]. Dieser geringe Dampfdruck macht sie für industrielle Anwendungen interessant, denn der überwiegende Teil der ionischen Flüssigkeiten ist nur schwer entflammbar [18]. So muss insbesondere im Vergleich zu den klassischen organischen Lösungsmitteln ein geringerer Aufwand bei der Sicherheitstechnik und beim Arbeiterschutz betrieben werden.

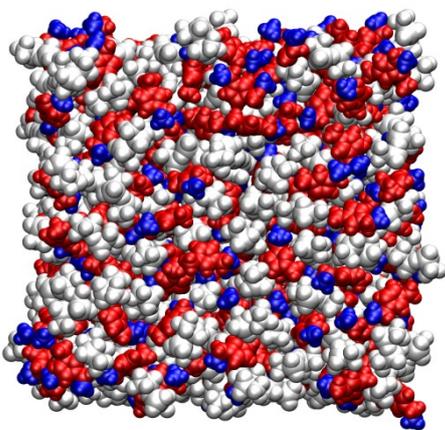


Abb. 1a: Ansicht einer Simulationsbox mit $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. In Weiß sind die Anionen, in Rot der polare Teil und in Blau der unpolare Teil der Kationen eingezeichnet.

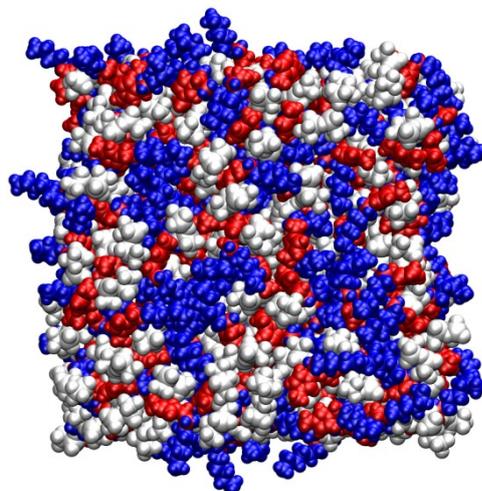


Abb. 1b: Ansicht einer Simulationsbox mit $[\text{C}_8\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. In Weiß sind die Anionen, in Rot der polare Teil und in Blau der unpolare Teil der Kationen eingezeichnet.

Allgemein weisen sich ionische Flüssigkeiten durch thermische Stabilität und einen breiten Flüssigkeitsbereich, der mehrere hundert Kelvin betragen kann, aus [19]. Ihre Viskosität ist in der Regel deutlich höher als die von klassischen organischen Lösungsmitteln und variiert zwischen 10 und 500 mPa s [4].

Die Leitfähigkeit σ beträgt in ionischen Flüssigkeiten bei Raumtemperatur bis zu $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ und ist somit vergleichbar zu einigen in der Elektrochemie eingesetzten Elektrolytlösungen [20]. Viele ionische Flüssigkeiten haben große elektrochemische Fenster im Bereich von 5 – 6 V, vereinzelt sind sie sogar noch größer [21].

Die Struktur der flüssigen Phase von ionischen Flüssigkeiten ist mit Hilfe von Neutronenstreuung untersucht worden [22]. Dabei zeigen sich langreichweitige, ladungsgeordnete Strukturen, wie sie auch in Abb. 2 in den Paarverteilungsfunktionen aus der molekulardynamischen Simulation $g_{ij}(r)$ zu erkennen sind. In Abb. 1 sind Ansichten der Simulationsboxen gezeigt. In Weiß sind die Anionen eingezeichnet, in Rot der polare Teil und in Blau der unpolare Teil der Kationen. Bei $[\text{C}_8\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ ist eine Domänenstruktur zu erkennen, die sich dadurch ausbildet, dass sich die unpolare Alkylketten zusammen lagern. Diese strukturellen Heterogenitäten sind in vielen ionischen Flüssigkeiten, die unpolare Anteile haben, zu beobachten [23].

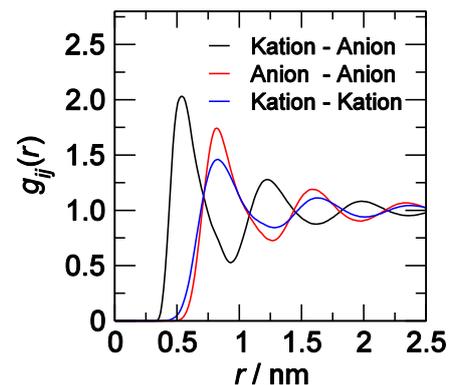


Abb. 2: Gegenüberstellung der Paarverteilungsfunktionen der Massenschwerpunkte bei 400 K von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. Gut zu erkennen ist das alternierende Muster der Ionen.

Die Toxizität von ionischen Flüssigkeiten darf nicht vernachlässigt werden [24]. Die biologische Abbaubarkeit ist sehr begrenzt, insbesondere aufgrund des Fluorgehalts vieler Anionen. Mit der Alkylkettenlänge des Kations steigt die potentielle Toxizität, da diese maßgeblich durch die Lipophilie bestimmt wird [25].

1.1.3 Anwendungen

Durch die große Anzahl von Anionen- und Kationenfamilien und diverse Substituenten ist es möglich sehr unterschiedliche ionische Flüssigkeiten zu synthetisieren, deren Eigenschaften für spezifische Anwendungen optimiert werden können.

Somit wird der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten heute viel weiter gehend diskutiert als nur für Batterien als Elektrolyt oder zur Substitution von organischen Lösungsmitteln. Zahlreiche zur Anwendungsvorschläge werden diskutiert [26, 27], von denen hier nur eine Auswahl derer, die schon in die Praxis umgesetzt wurden, gezeigt wird.

Die bekannteste industrielle Anwendung von ionischen Flüssigkeiten ist der Basil-Prozess (*Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids*) [28]. 1-Methylimidazol wird bei der Herstellung von Alkoxyphenylphosphinen, die ein Grundstoff zur Lackherstellung

sind, als Säurefänger eingesetzt. Es bildet sich die ionische Flüssigkeit 1-Methylimidazoliumchlorid $[C_1MIm][Cl]$, welche einem Schmelzpunkt von 75 °C hat. Diese wird als Flüssigkeit von dem Reaktionsgemisch abgepumpt und kann anschließend aufbereitet werden.

Eine ganz andere Aufgabe hat eine ionische Flüssigkeit in einem „*ionic compressor*“ [29, 30]. Dieser Kompressor, der für Wasserstofftankstellen konzipiert worden ist, hat deutlich weniger bewegliche Teile als ein vergleichbarer Kolbenkompressor und arbeitet bei Drücken von bis zu 450 bar. Da die ionische Flüssigkeit kaum Wasserstoff löst und gleichzeitig die Wärme gut ableitet, arbeitet dieser Kompressor isotherm und deutlich effizienter als die klassischen Hubkolbenmembranverdichter.

Kürzlich in Betrieb gegangen ist in Malaysia eine Anlage zur Quecksilberabsorption aus Erdgas [31]. Sie arbeitet mit *Solid Supported Ionic Liquids*, die zwei Aufgaben gleichzeitig erfüllen. Zum einen wird elementares $Hg(0)$ und organisches $Hg(I)$ zu $Hg(II)$ oxidiert; zum anderen wird gleichzeitig das gesamte Quecksilber vollständig und zuverlässig aus dem Gasstrom absorbiert.

Wenn auch noch nicht in die industrielle Anwendung gebracht, so werden ionische Flüssigkeiten als vielversprechender Ansatz für die *carbon capture*-Technology angesehen [32]. Insbesondere mit Aminien funktionalisierte ionische Flüssigkeiten werden als potentielle Absorber für Kohlenstoffdioxid aus den Rauchgasen von Kraftwerken gehandelt. Um diese Prozesse weiter zu entwickeln und die Effizienz zu steigern, hilft ein Verständnis des Lösungsmechanismus verschiedener Gase erheblich.

1.2 Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit ist nicht nur in der Chemie und Chemietechnik eine wichtige Größe, sondern beeinflusst auch das alltägliche Leben. Fische benötigen den im Wasser gelösten Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid ist für den Schaum auf Bier und Sekt verantwortlich und Kaffee wird mit überkritischem CO_2 entkoffeiniert. Schon William Henry untersuchte 1803 die Löslichkeit von Gasen in Wasser [34] und versuchte das Verhalten zu erklären.

Die Löslichkeit eines Gases wird nicht nur durch die Wechselwirkungsenergie zwischen dem gelösten

Teilchen, dem Solut, und dem Lösungsmittel, dem Solvens, bestimmt, sondern auch durch strukturelle Aspekte. Dort ist insbesondere wichtig, wie die Reorganisation des Lösungsmittels um das Solut stattfinden kann, als auch mögliche Konfigurationsänderungen des Solutes selber. Abb. 3 zeigt einen Einblick in die Umgebung eines gelösten Kohlenstoffdioxidmoleküls in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ als Momentaufnahme aus der molekulardynamischen Simulation. Schon hier erkennt man, dass mehr Anionen als Kationen dem Solut nahe sind; Eine genauere quantifizierte Untersuchung erfolgt in dieser Arbeit.

Die Gaslöslichkeit in den ionischen Flüssigkeiten hat fundamentalen Einfluss auf die möglichen Verwendungen von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel in der Katalyse [35], für Extraktionsprozesse unter Verwendung von überkritischem CO_2 [36] und in der Gastrennung und -speicherung [37, 38]. Daher wurden zahlreiche experimentelle Studien zur Bestimmung der Löslichkeit verschiedener Gase in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Die Methoden dazu sind im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt.

1.2.1 Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Löslichkeiten

Zur Bestimmung von Gaslöslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten wurden bisher fünf verschiedene experimentelle Ansätze beschrieben [39]. Im Folgenden werden diese Methoden kurz vorgestellt, da Kenntnisse über die experimentellen Grundprinzipien wichtig für die Einordnung und Bewertung im Vergleich zu den Ergebnissen der Simulation sind. Die Tab. 15 in Anhang B.1 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Arbeitsgruppen, ihren verwendeten Messmethoden und den untersuchten Gasen. Desweiteren sind dort alle Quellen für Gaslöslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten des Typs $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ angegeben.

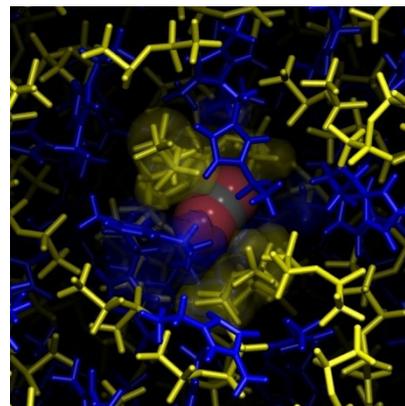


Abb. 3: Einsicht in die Umgebung eines CO_2 -Moleküls in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die Kationen sind in Blau, die Anionen in Gelb eingezeichnet [33].

Die Messung von Gaslöslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten kann mit Hilfe der *gravimetric microbalance* Methode vorgenommen werden [40]. Eine Feinwaage auf deren Messpfanne sich ionische Flüssigkeit befindet, ist in einer evakuierten Gaskammer. In diese wird das zu untersuchende Gas eingeleitet. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Gewichtsänderung durch die Absorption des Gases mit der Zeit beobachtet werden kann. Des Weiteren kann auch die Löslichkeit von Gasmischungen untersucht werden, indem die Gaszusammensetzung im Probenraum mit Hilfe eines Gaschromatographen analysiert wird. Große Verfälschungen der Messungen würden durch den Auftrieb der Messpfanne im Gasraum entstehen. Die Auftriebseffekte werden deutlich reduziert, indem eine symmetrische Waage mit einem Gegengewicht in ähnlicher Größe verwendet wird.

Sehr ähnlich zur *gravimetric microbalance* funktioniert die *quarz crystal microbalance* [41]. Dort wird die Gewichtsänderung während des Absorptionsvorgangs von einem Quarzkristall aufgenommen, auf dem sich ein dünner Film der ionischen Flüssigkeit befindet. Die Schwingungsfrequenz des Quarzkristalls ändert sich sowohl mit der Masse als auch mit der Viskosität der auf ihm befindlichen Flüssigkeit. Meistens ist die Viskositätsänderung der ionischen Flüssigkeit durch Aufnahme eines Gases so gering, dass dieser Effekt bei der Auswertung vernachlässigt wird.

Zur Bestimmung von Gaslöslichkeiten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie werden meistens Hochdruck-NMR-Experimente in Saphirprobenröhrchen durchgeführt. Mit der NMR-Spektroskopie kann nur eine begrenzte Anzahl von Gasen untersucht werden, denn sie müssen ein Isotop mit einem Kernspin ungleich null besitzen. Dieses Atom muss in der Lösung der ionischen Flüssigkeit zusätzlich noch gut beobachtbar sein, *d.h.* das Signal des beobachteten Gases darf sich nicht mit Signalen des Lösungsmittels überlagern. Hierzu bietet sich die Beobachtung des Wasserstoffatoms in der ^1H -NMR-Spektroskopie an, wie für H_2 [42] und H_2S [43] geschehen, als auch das Kohlenstoffatom mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie wie *z.B.* für CO [44], wobei mit ^{13}C angereichertes Kohlenstoffmonoxid genutzt wurde.

Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Diffusion und Löslichkeit eines Gases in viskoser Flüssigkeit ist die *lag-time technique* [45]. Hierbei wird sowohl die instationäre als auch die stationäre Diffusion ausgewertet. Die zwei Hälften einer evakuierten Diffusionszelle sind durch eine Membran oder im Fall von viskosen Flüssigkeiten durch einen Flüssigkeitsfilm auf einem porösen Trägermaterial getrennt. In die obere Kammer werden 5 bis 10 mL des zu untersuchenden Gases injiziert. Dieses diffundiert durch die ionische Flüssigkeit und der Druckanstieg in der unteren Zelle wird ausgewertet. Allerdings liefert diese Methode keine großen Genauigkeiten, da sowohl der Einfluss des Trägermaterials als auch der Grenzflächen vernachlässigt wird. Bei der Diffusion wird von einem Fehler von $\pm 15\%$ und bei der Gaslöslichkeit von $\pm 10\%$ ausgegangen.

Zahlreiche Methoden nutzen den Druckabfall aus, der während der Absorption des Gases auftritt. Bei diesen sogenannten *pressure drop methods* wird die ionische Flüssigkeit in einem Autoklaven vorgelegt [39, 46, 47]. Nach der Evakuierung wird das zu untersuchende Gas hinzugegeben und der Druckunterschied vom Anfangsdruck zum Gleichgewichtsdruck gemessen. Um diesen schneller zu erreichen wird die ionische Flüssigkeit gerührt. Die absorbierte Gasmenge kann durch Wiegen des Autoklaven oder durch eine Zustandsgleichung des Gases bestimmt werden. Eine Variante hiervon ist die *thin film pressure drop method* [48], bei der eine geringe Menge ionische Flüssigkeit in einem Autoklaven vorgelegt und der Druckabfall, ohne dass gerührt wird, beobachtet wird. Aus der speziellen Anpassung dieses Druckabfalls erhält man sowohl die Diffusion als auch die Löslichkeit des untersuchten Gases.

Bei der *optical method* [49] wird in eine zylindrische Hochdruckmesszelle mit Saphirfenstern eine bekannte Menge ionische Flüssigkeit und Gas vorgegeben. Über eine Hochdruckspindelpresse wird der Druck so eingestellt, dass sich das Gas komplett in der Flüssigkeit löst. Nach einer Equilibrierung wird der Druck solange durch Entfernen von Lösungsmittel mit Hilfe der Presse reduziert, bis sich die erste stabile Blase in der Flüssigkeit bildet. Die gelöste Gasmenge wird wieder gravimetrisch oder über Zustandsgleichungen bestimmt.

Abschließend lässt sich sagen, dass all diese Messungen umso schwieriger und komplexer werden, je geringer die molare Masse des zu untersuchenden Gases ist und je schlechter sich dieses in den ionischen Flüssigkeiten löst. Für aggressive und reaktive Gase (wie H_2S und O_2) sind die Experimente nur unter besonderen Sicherheitsmaßnahmen durchführbar. Die Experimente sind zeit- und materialaufwendig, da komplexe Apparaturen benötigt werden und hinreichend lange auf einen Gleichgewichtszustand gewartet werden muss. Meist wird eine größere Menge (synthetisierter) ionischer Flüssigkeit benötigt, die sich zwar einige Male regenerieren lässt, allerdings mit der Gefahr, dass Verunreinigungen oder Abbauprodukte die Messergebnisse verfälschen können. Die häufigste Ursache ist hierbei die Absorption von Wasser aus der Luft. In der ionischen Flüssigkeit enthaltenes Wasser verändert zahlreiche Eigenschaften dieser merklich [50]. Auf die Ursachen für die verminderte Löslichkeit von Gasen, wenn die ionische Flüssigkeit Wasser enthält, wird in Kapitel 4.4 genauer eingegangen.

1.3 Ziel dieser Arbeit

ionische Flüssigkeiten sind aufgrund ihrer vielen speziellen Eigenschaften eine hochinteressante Substanzklasse. Durch die große Anzahl von möglichen Kombinationen der Kationen und Anionen, kann experimentell nur ein geringer Bruchteil dieser Menge untersucht werden. Daher „ist ein Verständnis ihrer Eigenschaften auf molekularer Ebene unabdingbar. Allerdings wird dies durch die Komplexität ihrer zwischenmolekularen Wechselwirkungen erschwert“ [20].

Die molekulardynamische Simulation ist die geeignete Methode um Flüssigkeiten *in silico* zu beschreiben und zu untersuchen, wie die Auswirkungen von zwischenmolekularen Kräften und Strukturen auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften sind. Die gelösten Moleküle werden als Proben für die lokale Struktur in ionischen Flüssigkeiten verwendet. Die Löslichkeit ist direkt proportional zur Gibbs-Energie der Solvatation und aus ihrer Temperaturabhängigkeit können die Entropie und Enthalpie der Solvatation bestimmt werden.

Die ionischen Flüssigkeiten des Typs 1-n-Alkyl-3-methyl-imidazolium Bis((trifluormethyl)sulfonyl)imid ($[C_nMIm][NTf_2]$) werden für diese Arbeit ausgewählt, da zum einen ein sehr zuverlässiges Kraftfeld vorliegt [51] und zum anderen experimentelle Daten von unterschiedlichen Arbeitsgruppen, auch zur Löslichkeit von Gasen (vgl. Tab. 15), vorhanden sind. Somit ist es möglich die Ergebnisse der Simulation zu validieren und mit Hilfe der Simulation anschließend Systeme und Größen zu untersuchen, die experimentell nicht oder nur schwer zugänglich sind.

In der Literatur gibt es kein einheitliches Bild zum Lösungsmechanismus und Verhalten von Gasen in ionischen Flüssigkeiten. Hierzu soll diese Arbeit einen Beitrag liefern und zeigen wie Löslichkeiten mit Hilfe der Computersimulation zuverlässig bestimmt werden können.

Das Verständnis der Eigenschaften auf molekularer Ebene sollte eine gezielte Synthese wesentlich erleichtern und die Entwicklung neuer Technologien begünstigen.

2. Methoden der molekulardynamischen Simulation

Mit Hilfe der molekulardynamischen Simulation wird ein Film der Atombewegungen erzeugt. Dieser Film, wissenschaftlich Trajektorie genannt, enthält die Positionen und Geschwindigkeiten aller im System enthaltenen Atome und bietet einen Einblick in die molekulare Ebene einer Flüssigkeit. Aus den gespeicherten Konfigurationen ist es möglich eine Vielzahl an strukturellen, thermodynamischen und dynamischen Daten zu berechnen.

Die molekulardynamische Simulation wird insbesondere zur Beschreibung von Flüssigkeiten genutzt. Kristalline Festkörper können durch die Reduktion auf wenige Freiheitsgrade durch Symmetrieeigenschaften „einfach“ mit Hilfe der klassischen statistischen Mechanik beschrieben werden. Die Beschreibung von Gasen ist durch die Verdünnung und somit die Reduktion auf wenige Teilchen geradezu „trivial“ [52]. Bei einer Flüssigkeit hat man es jedoch mit einem essentiellen Vielteilchensystem zu tun, bei dem eine Vereinfachung nicht mehr möglich ist. Bei ihrem komplexen Verhalten stoßen viele Theorien an ihre Grenzen, was zur (Weiter-)Entwicklung der Simulationstechniken führte.

Nachdem Alder und Wainwright die molekulardynamische Simulation anhand von harten Kugeln in den späten 1950er Jahren eingeführt hatten [53, 54], führte Rahman 1964 eine erste molekulardynamische Simulation einer Flüssigkeit mit realistischen Potentialen am Beispiel von Argon durch [55]. Ein weiterer wichtiger Schritt zur Beschreibung realer Systeme war die Arbeit von Rahman und Stillinger 1974, in der flüssiges Wasser mit Hilfe der molekulardynamischen Simulation beschrieben wurde [56]. In den letzten 50 Jahren haben sich die Simulationstechniken rasant weiterentwickelt und verbreitet. Dieses wird durch die immer größere Rechenkapazität und preiswertere Rechenzeit gefördert. Für eine Simulation, für die ein Rechenzentrum in den sechziger Jahren noch Tage gebraucht hätte, benötigt ein heutiger Arbeitsplatzrechner Minuten oder gar nur noch Sekunden. So können immer komplexere Systeme beschrieben werden, wie z.B. Grenzflächen und Biomoleküle. Aber auch Fluide bergen noch viele Rätsel und sind noch nicht vollständig verstanden. Die molekulardynamische Simulation ist eine herausragende Methode, um Wechselwirkungen und ihre Folgen in den unterschiedlichsten Medien zu untersuchen. Vollständig ersetzen kann die molekulardynamische Simulation Experimente nicht. Um gute Kraftfelder anzupassen, werden meistens experimentelle Daten genutzt und auch zur Überprüfung der Simulationsergebnisse sind Experimente unerlässlich. Doch anschließend ist es mit Hilfe der molekulardynamischen Simulation möglich, Vorhersagen zu Eigenschaften zu tätigen, die im Experiment nicht oder nur schwer zugänglich sind. Somit tragen die verschiedenen Simulationen ganz

erheblich zu einem besseren Verständnis der Chemie bei, denn nur mit ihnen ist es möglich die Bewegung von Atomen direkt zu beobachten.

In den folgenden Kapiteln werden nun die wichtigsten Techniken und Grundlagen der molekulardynamischen Simulation kurz vorgestellt, die zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Eine vollständige Darstellung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Daher sei für eine detailliertere Betrachtung und für den mathematischen Hintergrund auf die zahlreich vorhandene Literatur verwiesen, z.B. [52, 57 – 60].

2.1 Grundlagen

Die molekulardynamische Simulation ist grundsätzlich eine deterministische Methode, d.h. die zeitliche Entwicklung ist eindeutig vorherbestimmt, wenn man von Ungenauigkeiten aufgrund der begrenzten Variablengröße absieht. Von grundlegender Bedeutung sind die Newton'sche Bewegungsgesetze, nach denen die Bewegung der Atome propagiert wird.

Aus einer Startkonfiguration mit N wechselwirkenden Atomen bzw. Wechselwirkungszentren wird der zeitliche Verlauf als $6N$ -dimensionale Trajektorie berechnet. In dieser Anfangskonfiguration sind sämtliche Orte $\mathbf{r}_i = (x_i \ y_i \ z_i)^T$ und Geschwindigkeiten $\mathbf{v}_i = (v_{xi} \ v_{yi} \ v_{zi})^T$ aller Wechselwirkungszentren gegeben.

Anschließend werden für jedes dieser Teilchen die aufgrund seiner Nachbarn auf es wirkenden Kräfte berechnet. Dieses ist in der Simulation der zeitaufwändigste Schritt, denn die Anzahl der theoretisch zu berechnenden Paarabstände wächst äußerst schnell mit der Anzahl der Teilchen. So ist die Zahl der zu berechnenden Kräfte nach dem dritten Newton'schen Gesetz (*actio = reactio*) $N(N - 1)/2$, da das Potential V_{ij} sowohl eine Funktion des Abstandes \mathbf{r}_{ij} als auch der Orientierung $\boldsymbol{\Omega}_{ij}$ ist. Daher ist es sinnvoll einen *Cut-Off*-Radius r_c einzuführen, ab dem die Paarpotentiale nicht mehr berechnet werden (siehe hierzu Kapitel 2.1.2 „Behandlung der langreichweitigen Kräfte“) und auf eine effiziente Programmierung dieses Rechenschritts zu achten. So ist in den meisten Simulationspaketen diese Kraftberechnung prozessornah in Assemblersprache geschrieben.

Die Kraft $\mathbf{F}_i(t)$, die auf ein Teilchen i wirkt, ist gleich der negativen Summe über den Gradienten des Potentials V_{ij} .

$$\mathbf{F}_i(t) = - \sum_j \nabla V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\Omega}_{ij}) \quad (2.1)$$

Zur Zusammensetzung und Parametrisierung des Paarpotentials V_{ij} siehe Kapitel 2.2 „Kräfte“ und 2.3 „Krauffelder und Potentiale“.

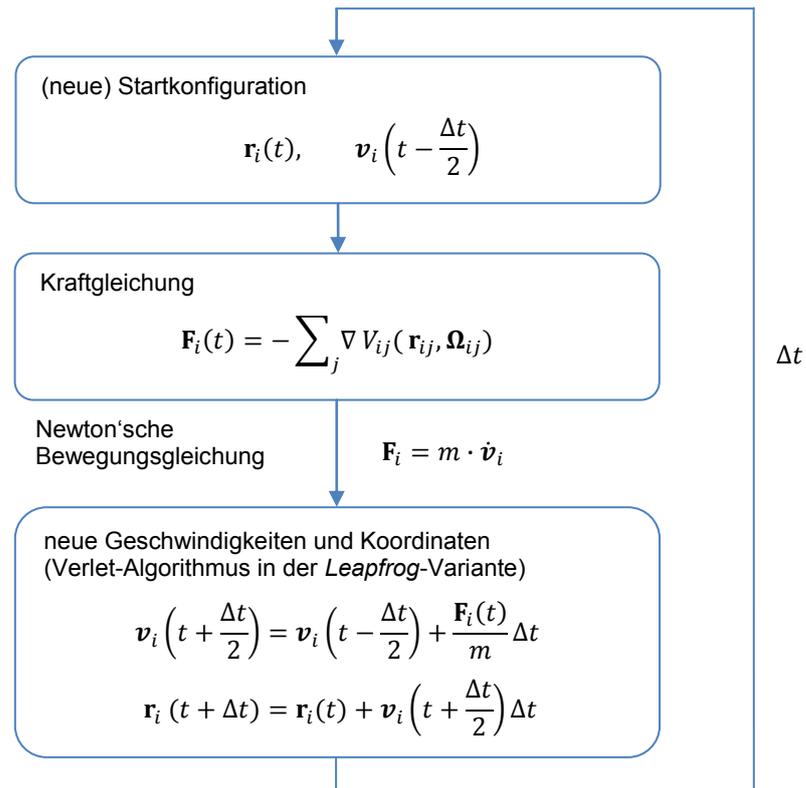


Abb. 4: Grundschemata des Kernablaufs der molekulardynamischen Simulation, der für jeden Zeitschritt Δt wiederholt wird.

Aus den Kräften zwischen den Wechselwirkungszentren kann anschließend über das zweite Newton'sche Gesetz der neue Aufenthaltsort der Teilchen bestimmt werden.

$$\mathbf{F} = \dot{\mathbf{p}} = m\dot{\mathbf{v}} \quad (2.2)$$

Die Kraft \mathbf{F} ist die Änderung des Impulses \mathbf{p} nach der Zeit. Der Impuls ist das Produkt aus Masse m und Geschwindigkeit \mathbf{v} .

Diese beiden Gleichungen werden zur zentralen Bewegungsgleichung der molekulardynamischen Simulation umgeformt.

$$-\frac{dU}{d\mathbf{r}} = m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \quad (2.3)$$

Sie verknüpft die Ableitung der potentiellen Energie U nach dem Ort mit der Ableitung des Ortes nach der Zeit. Für ein gegebenes Potential ist es somit möglich, aus einer Konfiguration die nächste Konfiguration zu berechnen. Diese Bewegungsgleichung ist jedoch bereits für ein Drei-Körper-Problem nicht mehr analytisch lösbar.

Daher muss auf numerische Näherungen zurückgegriffen werden. Hierbei haben sich der Verlet-Algorithmus [61] und der *velocity*-Verlet-Algorithmus [62] bewährt, denn sie laufen stabil und die von ihnen erzeugten Trajektorien fluktuieren um die tatsächliche Trajektorie des Systems [58]. Der Verlet-Algorithmus wird in der *Leapfrog*-Variante [63]

verwendet. Das bedeutet, dass die neuen Positionen bei den Zeiten t und $t + \Delta t$ berechnet werden, wohingegen die neuen Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt $t + \Delta t/2$ errechnet werden, also genau zwischen der Berechnung der Positionen.

Der Zeitschritt Δt liegt üblicherweise im Bereich von wenigen Femtosekunden und seine Wahl hängt von dem untersuchten System und seinen Freiheitsgraden ab.

2.1.1 Periodische Randbedingungen

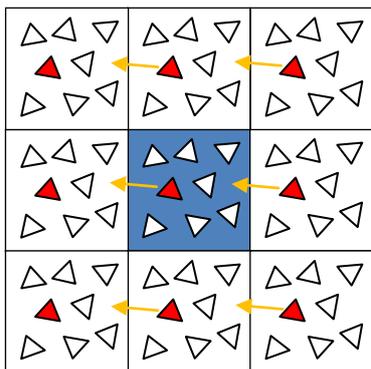


Abb. 5: Schema zu Verdeutlichung der periodischen Randbedingungen. In Blau die eigentliche Simulationsbox, die in alle Raumrichtungen mit identischen Abbildung ihrer selbst umgeben ist, eingezeichnet.

Da man zumeist an Eigenschaften der flüssigen Phase und nicht in der Grenzfläche interessiert ist, man aber gleichzeitig die Systeme möglichst klein halten möchte, wird mit periodischen Randbedingungen gearbeitet. Dazu wird die zentrale Simulationsbox in allen Raumrichtungen von virtuellen Abbildungen ihrer selbst umgeben. Ein Teilchen, das die Simulationsbox an einer Seite verlässt, wird an der gegenüberliegenden wieder eingefügt. So werden die Anzahl der Teilchen und die Energie in der Simulationsbox konstant gehalten.

Grundsätzlich ist es möglich, jeden geometrischen Körper als Grundlage zu verwenden, sofern er durch Translationen den Raum vollständig ausfüllen kann. Im dreidimensionalen Raum sind das der Spat, das hexagonale Prisma, der abgeschnittene Oktaeder, der rhombische Dodekaeder und der am häufigsten verwendete Körper, der Würfel.

2.1.2 Behandlung der langreichweitigen Kräfte

Insbesondere in ionischen Flüssigkeiten sind aufgrund des ionischen Charakters Auswirkungen von langreichweitigen Kräften zu beachten, denn die Coulomb-Wechselwirkung klingt nur sehr langsam mit r^{-1} ab. Die Boxgröße und die Reichweite der Kräfte müssen so aufeinander abgestimmt sein, dass ein Teilchen sich nicht selbst in einer der angrenzenden, virtuellen Simulationsboxabbildung sieht. Dieses würde die Kräfte verdoppeln und zu verfälschten Ergebnissen führen. Hinzu kommt, dass mit jedem Wechselwirkungszentrum, welches ein Teilchen sieht, die Kräfte berechnet werden müssen. Dieses führt dazu, dass Simulationen mit langreichweitigen Kräften schnell sehr aufwändig werden.

Deshalb wurden häufig Funktionen verwendet, die das Potential ab einem gewissen Abstand r_s vom Kernort auf null zurückführen. Diese sogenannten *Shift*- und *Switch*-Funktionen stören allerdings die Simulation, da sie physikalisch nicht sinnvolle Kräfte in das System einführen [64] und die Dynamik einfrieren können, werden sie heute nur noch in speziellen Fällen verwendet.

Cut-off-Radien verringern die Anzahl der zu berechnenden Kräfte. Die Paarpotentiale werden nur innerhalb des festgelegten *Cut-off*-Radius r_c berechnet, daher kann es passieren, dass Kräfte vernachlässigt werden. Schon besser geeignet sind *Cut-off*-Radien in Kombination mit *Reaction field*-Techniken [65].

Zumeist werden heutzutage verschiedene Methoden, die auf der Ewald-Summation [66] basieren, verwendet, denn sie ist eine effiziente Methode zur Berechnung langreichweitiger Potentiale im periodischen Raum. Insbesondere das elektrostatische Potential $\phi(\mathbf{r})$ wird in einen schnell $\phi_{\text{sr}}(\mathbf{r})$ und einem langsam konvergierenden $\phi_{\text{lr}}(\mathbf{r})$ Teil zerlegt:

$$\phi(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \phi_{\text{sr}}(\mathbf{r}) + \phi_{\text{lr}}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

Der Trick dabei ist, dass der schnell konvergierende Teil im Real-Raum gelöst wird, wohingegen der langsam konvergierende Anteil im reziproken Fourier-Raum behandelt wird, wo dieser schnell konvergiert. Bei großen Teilchenzahlen wird die Ewald-Summation aber immer langsamer und daher wurde die *Particle-Mesh-Ewald*-Methode (PME) [67] eingeführt, die bei Essmann *et al.* im Detail beschrieben ist [68]. Die Anzahl der zu berechnenden Kräfte skaliert hierbei mit $N \cdot \log(N)$ bei der Teilchenanzahl N . Dieses ist ein deutlicher Fortschritt im Vergleich zur Skalierung mit N^2 für den Fall, dass ohne besondere Behandlung der langreichweitigen Kräfte gearbeitet wird.

2.1.3 Thermostate und Barostate

Das natürliche Ensemble der molekulardynamischen Simulation ist das mikrokanonische Ensemble ($N, V, E = \text{const.}$) [58]. Die meisten Experimente finden jedoch bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, also im kanonisch-harmonischen Ensemble ($N, P, T = \text{const.}$) statt. Daher möchte man diese Parameter kontrollieren, sie aber nicht so fixieren, dass die natürlichen Fluktuationen unterdrückt werden.

Thermostate

Um die Temperatur während der Simulation konstant zu halten, werden Thermostate verwendet. Das bekannteste ist dabei der Berendsen-Thermostat [69], welcher eine gute Methode zur Equilibrierung ist, da er schnell große Energiemengen aus dem System entfernen kann. Er arbeitet nach dem Prinzip der schwachen Kopplung; alle Geschwindigkeiten \mathbf{v} der Teilchen werden mit dem Faktor λ_T multipliziert.

$$\mathbf{v}_{\text{neu}} = \lambda_T \cdot \mathbf{v}_{\text{alt}} \quad (2.5)$$

$$\lambda_T = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2}$$

Hierbei ist T die momentane Temperatur und T_0 die Zieltemperatur des Systems, Δt ist die Größe des Zeitschritts und τ_T die Relaxationszeit, welche der Stärke der Kopplung entspricht. Durch eine Erhöhung der Kopplungsstärke erhält man eine schnellere Equilibrierung, greift aber auch stärker ins System ein.

Ein anderer Ansatz wurde 1984 von Nosé [70] veröffentlicht und später von Hoover [71] modifiziert. Dieser sogenannte Nosé-Hoover-Thermostat wird während der Produktionsläufe bevorzugt, da er, im Gegensatz zum Berendsen-Thermostaten, exakt das kanonische Ensemble wiedergibt.

Zur Ankopplung eines Wärmebades wird in den Hamilton-Operator \mathcal{H} des Systems eine zusätzliche Koordinate s und ihr konjugierter Impuls \mathbf{p}_s eingefügt.

$$\mathcal{H}_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2ms^2} + \Phi(\mathbf{r}^N) + \frac{\mathbf{p}_s^2}{2Q} + g \frac{\ln s}{\beta} \quad (2.6)$$

Das Wärmebad selbst wird über seinen Massenparameter Q definiert. Die Bewegungsgleichung eines Teilchens wird über den Reibungsparameter ξ wie folgt korrigiert:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} &= \frac{F_i}{m_i} - \xi \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \\ \frac{d\xi}{dt} &= \frac{1}{Q} (T - T_0) \\ Q &= \frac{\tau_T^2 T_0}{4\pi^2} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Barostate

Um auch den Druck innerhalb der Simulation konstant zu halten, wird sehr ähnlich vorgegangen. In der Equilibrierung wird der Berendsen-Barostat [69] verwendet. Dieser arbeitet nach demselben Prinzip der schwachen Kopplung wie der oben beschriebene Berendsen-Thermostat. Bei diesem wird der Druck durch eine Skalierung der Boxgröße L nach jedem Schritt konstant gehalten.

$$L_{\text{neu}} = \lambda_P \cdot L_{\text{alt}} \quad (2.8)$$

Damit keine Teilchen das Boxvolumen verlassen, müssen auch alle Orte der Atome \mathbf{r}_i mit diesem Faktor skaliert werden.

$$\mathbf{r}_{\text{neu}} = \lambda_P \cdot \mathbf{r}_{\text{alt}} \quad (2.9)$$

Der Skalierungsfaktor λ_P ist dabei wie folgt gegeben:

$$\lambda_P = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau_P} (P - P_0) \right]^{1/3} \quad (2.10)$$

Für die Simulationsläufe wurde der Parrinello-Rahman-Barostat [72, 73] benutzt, welcher zwar eine stärkere Oszillation um den gewünschten Druck aufweist, aber in Kombination mit dem Nosé-Hoover-Thermostaten ein thermodynamisch exaktes isobar-isothermes Ensemble beschreibt [58].

Der Parrinello-Rahman-Barostat arbeitet ähnlich wie der Nosé-Hoover-Thermostat und führt *u.a.* einen Reibungsterm in die Bewegungsgleichung ein. Hierbei gehorchen die Box-Vektoren, die durch die Matrix \mathbf{B} repräsentiert werden, folgender Gleichung:

$$\frac{d^2\mathbf{B}}{dt^2} = V\mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}'^{-1}(P - P_0) \quad (2.11)$$

$$\mathbf{M} = \mathbf{B}^{-1} \left[\mathbf{B} \frac{d\mathbf{B}'}{dt} + \frac{d\mathbf{b}}{dt} \mathbf{B}' \right] \mathbf{B}'^{-1}$$

Die neue Bewegungsgleichung enthält die Kopplungsmatrix \mathbf{M} und sieht wie folgt aus:

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} - \mathbf{M} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (2.12)$$

2.1.4 Grenzen der molekulardynamischen Simulation

Obwohl sich die Computertechnik in den letzten Jahrzehnten rasant entwickelt hat, sind die Simulationsdauern und –größen beschränkt. So werden mit der molekulardynamischen Simulation Zeiträume im Bereich von Nanosekunden, vordringend in den Bereich der Mikrosekunden beschrieben. Die Systemgrößen sind auf einige 100 bis 10000 Moleküle beschränkt. Insbesondere durch Parallelisierung, also die Verwendung vieler Rechenknoten gleichzeitig, können größere Simulationstrajektorien immer schneller erzeugt werden. Allerdings verliert man dabei Rechenzeit, die für die Kommunikation zwischen den einzelnen Prozessoren gebraucht wird. Daher kann es beim Bedarf von mehreren Datenpunkten (*z.B.* mit unterschiedlicher Temperatur, Druck, Solut) sinnvoll sein, diese zeitgleich laufen zu lassen und jede Simulation auf weniger Kerne zu verteilen.

Mit viel Zeit und der sich immer schneller entwickelnden Rechenkapazität lassen sich diese Grenzen zu immer größeren Systemen verschieben [57]. Ein Grundprinzip der klassischen molekulardynamischen Simulation ist jedoch, dass die Bewegung der Elektronen nicht beschrieben wird. Grundlage für die Abkopplung der Elektronenbewegung von der Kernbewegung ist die Born-Oppenheimer Näherung [74], die auf dem Massenunterschied der Elektronen zum Atomkern beruhen. So ist allein ein Proton fast 2000 mal schwerer als ein Elektron, daher kann der Einfluss der Bewegung der Elektronen auf die Kernbewegung vernachlässigt werden. Dieses hat die Vorteile, dass deutlich weniger Partikel beschrieben werden müssen, durch die langsamere Bewegung ein größerer Zeitschritt gewählt werden kann und dass die Kernbewegungen im Gegensatz zu den Elektronenbewegungen der klassischen Mechanik folgen. Ein Nachteil ist, dass alle Effekte, die auf der Bewegung von Elektronen beruhen, nicht erfasst werden. Dieses sind insbesondere die Anregung von Atomen, aber auch Bindungsbrüche und –bildung. Somit ist es mit der klassischen molekulardynamischen Simulation nicht möglich chemische Reaktionen zu untersuchen.

2.2 Kräfte

Von zentraler Bedeutung für die molekulardynamische Simulation ist die Art und Weise, wie die im System herrschenden Kräfte abgebildet werden. Wie in Gleichung (2.1) beschrieben, werden alle in der Simulation vorkommenden Kräfte aus dem Paarpotential V_{ij} berechnet. Daher ist es wichtig, wie dieses Potential, das häufig auch als Kraftfeld bezeichnet wird, aus verschiedenen Funktionen zusammengesetzt und parametrisiert wird.

Eigentlich wäre das Gesamtpotential für ein N -Teilchensystem eine Summe verschiedener Potentiale, wobei der erste Term $V_1(\mathbf{r}_i)$ nur von den Koordinaten der eigenen Position abhängt und nur vorkommt wenn eine äußere Kraft, wie z.B. ein elektrisches Feld wirkt. Der zweite Term $V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ sind die Paarpotentiale die zwischen zwei Teilchen wirken. $V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ sind dann die Dreikörperpotentiale. Hinzu würden noch die Terme höherer Ordnung kommen.

$$V(x_1, \dots, x_i) = \sum_i V_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.13)$$

Aber schon die Dreikörperpotentiale tragen (bei moderaten Dichten) wenig zum Gesamtpotential bei, sind aber sehr aufwendig zu berechnen [75, 76]. Daher werden im Allgemeinen effektive Zweikörperpotentiale verwendet, in denen die Dreikörperwechselwirkungen nur implizit berücksichtigt werden.

$$V(x_1, \dots, x_i) \approx \sum_i \sum_{j>i} V_2^{\text{eff}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = V_{ij} \quad (2.14)$$

Das effektive Paarpotential V_{ij} lässt sich in einen bindenden (b) und einen nichtbindenden (nb) Anteil zerlegen.

$$V_{ij} = V_b + V_{\text{nb}} \quad (2.15)$$

Der bindende Anteil wird unterteilt in Bindungslängen- (V_{BL}), Bindungswinkel- (V_{BW}) und Diederwinkelpotentiale (V_{DW}).

$$V_b = V_{\text{BL}} + V_{\text{BW}} + V_{\text{DW}} \quad (2.16)$$

Das Bindungslängenpotential V_{BL} wird entsprechend dem Hookschen Gesetz mit einem harmonischen Ansatz beschrieben. Hierbei beschreibt r_0 die Gleichgewichtsbindungs-länge und k ist die Kraftkonstante.

$$V_{\text{BL}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{Bindungen}} k_{\text{BL}}(r - r_0)^2 \quad (2.17)$$

Ähnlich ist der Ansatz für das Bindungswinkelpotential V_{BW} , wobei ϕ_0 der Gleichgewichtswinkel ist.

$$V_{BW} = \frac{1}{2} \sum_{\text{Winkel}} k_{BW} (\phi - \phi_0)^2 \quad (2.18)$$

Das Diederwinkelpotential V_{DW} lässt sich nur bei kleinen Änderungen durch ein harmonisches Potential beschreiben. Bei größeren Auslenkungen existieren Rotationsbarrieren, daher ist die Anwendung einer Fourier-Reihe aus Cosinusfunktionen sinnvoll. n beschreibt die Multiplizität der Fourier-Komponente. Desweiteren werden sogenannte unechte Diederwinkelpotentiale eingesetzt, die nicht entlang von Bindungen sondern teilweise durch den Raum verlaufen. Sie werden als Zwangskräfte verwendet, um z.B. planare Strukturen wie aromatische Ringe zu erzeugen.

$$\begin{aligned} V_{DW} &= V_{\text{echte DW}} + V_{\text{unechte DW}} \\ &= \sum_{\text{Dieder}} k_{eDW} [1 + \cos(n\psi - \psi_0)] + \frac{1}{2} \sum_{\text{Dieder}} k_{uDW} (\psi - \psi_0)^2 \end{aligned} \quad (2.19)$$

Die nichtbindenden Anteile des Gesamtpotentials treten sowohl inter- als auch intramolekular auf. Sie werden aus dem Coulomb-Potential V_C und dem Lennard-Jones-Potential V_{LJ} zusammengesetzt.

$$V_{nb} = V_C + V_{LJ} \quad (2.20)$$

Die Kräfte zwischen den Ladungen q werden mit dem Coulomb-Gesetz [77, 78] beschrieben:

$$V_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=2}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.21)$$

Alle weiteren nichtbindenden Kräfte werden als Lennard-Jones-Kräfte [79] mit dem Stoßdurchmesser σ und der Potentialtiefe ϵ zusammengefasst. Der attraktive Beitrag des Potentials beruht auf den London-Kräften und fällt daher mit der sechsten Potenz zum Abstand ab. Für den abstoßenden Teil (Pauli-Repulsion) wird häufig die zwölfte Potenz gewählt, da sie das Quadrat der auch benötigten sechsten Potenz ist und so Rechenoperationen gespart werden können und auch wenn es keine physikalische Begründung für die Verwendung gibt, hat sich dieses 12-6-Lennard-Jones-Potential als sehr geeignet herausgestellt.

$$V_{LJ} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.22)$$

Für die Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Atomtypen werden die Lennard-Jones-Parameter σ_{ij} und ε_{ij} üblicherweise aus den definierten Parametern σ_i , σ_j und ε_i , ε_j der homonuklearen Wechselwirkungen berechnet. Hierbei wird für die Potentialtiefe das geometrische Mittel und für den Stoßdurchmesser entweder das arithmetische (OPLS-Kombinationsregel) oder auch das geometrische Mittel (Lorentz-Berthelot-Kombinationsregel) verwendet:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (2.23)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad \text{oder} \quad \sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \quad (2.24)$$

Die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen Atomen in direkter Nachbarschaft innerhalb eines Moleküls müssen deaktiviert werden, da die Kräfte bereits durch die bindenden Wechselwirkungen beschrieben sind. Dies betrifft die Atome, welche über Bindungspotentiale (1-2-Wechselwirkungen) und Bindungswinkelpotentiale (1-3-Wechselwirkungen) miteinander verbundenen sind. Hinzu kommen noch die 1-4-Wechselwirkungen, falls die Atome über Torsionspfade gekoppelt sind.

2.3 Krauffelder und Potentiale

Semiempirische Krauffelder, wie sie hier verwendet wurden, entstehen, indem die Geometrie der Moleküle durch quantenchemische Rechnungen bestimmt wird und die Wechselwirkungsparameter anschließend an experimentelle Daten angepasst werden. Die Güte der Simulationsergebnisse ist stark von der Wahl des Krauffeldes abhängig. Je nachdem für welchen Bereich (Temperatur, Druck, Phase, ...) das Krauffeld parametrisiert wurde, ist es zur Untersuchung verschiedener Eigenschaften unterschiedlich gut geeignet. Bei der Wahl des Krauffeldes müssen außerdem Genauigkeit und Rechenaufwand gegeneinander abgewogen werden.

2.3.1 Ionische Flüssigkeiten

In dieser Arbeit wurde das von T. Köddermann *et al.* [51] entwickelte Krauffeld zur Beschreibung der ionischen Flüssigkeiten verwendet. Es basiert auf dem Krauffeld von J. N. C. Lopes *et al.* [80, 81] und wurde durch Anpassung an zuverlässige experimentelle Daten verbessert. Diese sind insbesondere die Dichte [81], Selbstdiffusionskoeffizienten der Anionen und Kationen [82] und Rotationskorrelationszeiten von Wasser [83] in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$.

Bei diesem Krauffeld tragen die Ionen ganzzahlige Ladungen ($\pm e$), obwohl durch Ladungstransfer und Polarisierung die effektive Ladung einzelner Ionen verringert werden kann [84]. Diese Effekte wurden durch die Anpassung der nahreichweitigen Wechselwirkungen an experimentelle Daten berücksichtigt. Das Krauffeld ist so konzipiert, dass die Kettenlänge des Alkylrests am Kation variiert werden kann, ohne dass eine erneute Parametrisierung vorgenommen werden muss. Somit ist dieses Krauffeld geeignet sowohl energetische als auch dynamische Eigenschaften dieser ionischen Flüssigkeitenfamilie wiederzugeben, was für die Verdampfungsenthalpien [85] und die Viskosität [51] gezeigt wurde.

Nachfolgend seien die wesentlichen Punkte der Parametrisierung des Krauffelds zusammengefasst: Die molekulare Geometrie und die Coulombparameter wurden aus dem Krauffeld von Lopes *et al.* [80, 81] unverändert übernommen. Die quantenmechanische Optimierung der Geometrie ist auf dem HF/6-31G*-Level erfolgt, die der Elektronendichte auf dem MP2/cc-pVTZ(-f)-Niveau. Die Lennard-Jones-Parameter wurden anhand der experimentellen Daten deutlich modifiziert. Die Bindungs-, Winkel- und Diederwinkelpotentiale wurden größtenteils von Lopes *et al.* [80, 81] übernommen. Lediglich die Diederwinkelpotentiale des Anions wurden mittels Torsionsscan auf MP2/6-311+G**-Level neu bestimmt. Die Parameter können aus der Literatur [51] und [86] entnommen werden.

Dieses Krauffeld, das harmonische Bindungspotentiale vorsieht, wird hier in leicht abgewandelter Form verwendet. Die Bindungslängen werden mit dem SHAKE-Algorithmus [87] auf den Gleichgewichtsabstand fixiert. Diese Vereinfachung spart

Rechenzeit und liefert für viele Betrachtungen sinnvolle Ergebnisse, da Freiheitsgrade mit hoher Frequenz und kleinen Amplituden sehr wenig oder gar keine Korrelation mit den übrigen Freiheitsgraden zeigen. Es zeigte sich, dass einige Diederwinkelpotentiale im Kation mit diesen Zwangskräften unvereinbar sind, da nun eine Überbestimmung vorliegt. Daher werden einige Diederwinkelpotentiale, die in den Ring hinein zeigen, entfernt. Eine Auflistung dieser ist in Quelle [88] zu finden.

2.3.2 Wasser

Zur Beschreibung von Wasser wurde das TIP4P-Ew-Modell [89] verwendet, welches 2003 von Horn *et al.* veröffentlicht worden ist. Es hat sich zu einem Standardmodell für flüssiges Wasser entwickelt, da es sowohl das Dichtemaximum als auch die Verdampfungsenthalpien gut wiedergibt. Es ist ein starres Vierzentren-Modell, mit drei Massenzentren und einem masselosen Zentrum nahe dem Sauerstoff, das die Coulomb-Ladung $-q$ trägt. Die Wasserstoffatome kompensieren diese Ladung. Das Lennard-Jones-Potential ist auf dem Sauerstoffatom positioniert.

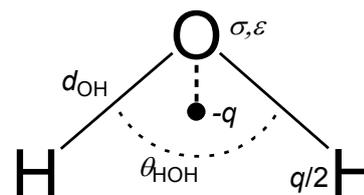


Abb. 6: Skizze des TIP4P-Ew-Wassersmodells.

Tab. 1: Kraftfeldparameter von Wasser [17].

	m / u	q / e	$\epsilon \cdot k_B / K$	$\sigma / \text{Å}$	$d / \text{Å}$
O	15,9994	-	81,95	3,16435	
H	1,0079	0,52422	-	-	O-H: 0,9572
V	-	-1,04844	-	-	O-V: 0,1250
$\theta_{\text{HOH}} / ^\circ$	104,52				

2.3.3 Kohlenstoffdioxid

Für Kohlenstoffdioxid wurde das EPM2-Modell von Harris und Yung [90] in einer leicht abgewandelten Form verwendet; die Bindungslängen wurden fixiert. Da der verwendete SHAKE-Algorithmus [87] bei einem dreiatomigen linearen Molekül versagt, werden die Atommassen nach der Methode von Ciccotti *et al.* [91], so auf zwei Wechselwirkungszentren gelegt, dass die Gesamtmasse und das Trägheitsmoment erhalten bleiben.

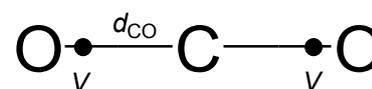


Abb. 7: Skizze des CO₂-Modells.

Tab. 2: Kraftfeldparameter von Kohlenstoffdioxid [90].

	m / u	q / e	$\epsilon \cdot k_B / K$	$\sigma / \text{Å}$	$d / \text{Å}$
C	-	0,6512	28,129	2,757	
O	-	-0,3256	80,507	3,033	C-O: 1,149000
V	22,005	-	-	-	C-V: 0,989975

2.3.4 Sauerstoff und Stickstoff

Für die zweiatomigen Moleküle Sauerstoff [92] und Stickstoff [93] wird jeweils ein Krauffeld mit drei Wechselwirkungszentren gewählt. Auf den Atomursprüngen befindet sich neben den Lennard-Jones-Parametern auch eine Coulomb-Ladung, die durch eine Gegenladung im Schwerpunkt des Moleküls (COM) ausgeglichen wird. So wird auch das Quadrupolmoment der Moleküle in der Gasphase gut wiedergegeben.

Tab. 3: Krauffeldparameter von Sauerstoff (Hansen *et al.* [92]) und Stickstoff (TraPPE [93]).

	m / u	q / e	$\epsilon \cdot k_B / K$	$\sigma / \text{Å}$	$d / \text{Å}$
O	15,9994	-0,123	49,048	3,013	O-O: 1,21
COM	-	0,246	-	-	
N	14,0067	-0,482	36,0	3,310	N-N: 1,10
COM	-	0,964	-	-	

2.3.5 Edelgase

Edelgase lassen sich mit der Masse und den Lennard-Jones-Parametern am Kernort gut beschreiben. Es wurden die Angaben nach Guillot und Guissani [94] benutzt, die auf den Parametern von Hirschfelder *et al.* [95] basieren.

Tab. 4: Krauffeldparameter der Edelgase [94].

	m / u	$\epsilon \cdot k_B / K$	$\sigma / \text{Å}$
Neon	20,1797	18,6	3,035
Argon	39,9480	125,0	3,415
Krypton	83,7980	169,0	3,675
Xenon	131,2930	214,7	3,975

2.3.6 Methan

Aufgrund der Kugelsymmetrie lässt sich auch Methan durch ein einzelnes Lennard-Jones-Zentrum beschreiben [96]. Hierzu werden ebenfalls die von Guillot und Guissani [94] verwendeten Parameter eingesetzt.

Tab. 5: Krauffeldparameter von Methan [94].

	m / u	$\epsilon \cdot k_B / K$	$\sigma / \text{Å}$
CH₄	15,9900	147,4	3,730

2.3.7 Wasserstoff

Für Wasserstoff wird aus der sehr genau berechneten Potentialkurve eines Wasserstoffdimers von Patkowski *et al.* [97] die Tiefe und Position des Minimums für die Lennard-Jones-Parameter verwendet. Das Wasserstoffmolekül ist so klein, dass es als Kugel dargestellt werden kann und so wenig polarisierbar, dass auch dieses vernachlässigt werden kann. Nach Cracknell [98], der die Wasserstoffadsorption auf Graphit untersucht hat, führt die Vernachlässigung der Quanteneffekte zu einem so kleiner Fehler, dass

dieser keinen Einfluss auf das Gesamtergebnis hat. Daher muss bei den untersuchten Temperaturen die Quantenstatistik nicht explizit berücksichtigt werden.

Tab. 6: Kraftfeldparameter von Wasserstoff.

	m / u	$\varepsilon \cdot k_B / K$	$\sigma / \text{Å}$
H₂	2,01588	35,45	3,460

2.3.8 Weeks-Chandler-Andersen-Potential

Das Weeks-Chandler-Andersen-Potential (WCA) [99] beschreibt ein Fluid ohne attraktive Wechselwirkungen. Es hat die gleichen repulsiven Kräfte wie das Lennard-Jones-Potential $V_{L,ij}$ und wird wie folgt beschrieben:

$$V_{ij}(r) = V_{L,ij}(r) + \varepsilon_{ij} \quad \text{für } r \leq 2^{1/6} \sigma_{ij} \quad (2.25)$$

$$V_{ij}(r) = 0 \quad \text{für } r > 2^{1/6} \sigma_{ij} \quad (2.26)$$

2.4 Berechnung des exzess-chemischen Potentials

Im Folgenden wird die Herleitung der Berechnung des chemischen Potentials zuerst am kanonischen Ensemble ($N, V, T = \text{const.}$) gezeigt, da dieses das natürliche Ensemble der Monte-Carlo-Simulation ist, für welches diese Methoden zuerst entwickelt wurden. Im zweiten Schritt werden die Ergebnisse auf das verwendete isotherme-isobare Ensemble ($N, P, T = \text{const.}$) übertragen.

Das chemische Potential μ_i eines Stoffes i kann durch folgende partielle Ableitungen ausgedrückt werden (vgl. [58, 59, 100, 101]):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_{j \neq i}} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{V, E, N_{j \neq i}} \quad (2.27)$$

Das chemische Potential ist die Ableitung des Helmholtz-Potentials F , auch freie Energie genannt, nach der Teilchenzahl N_i bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur und kann für große Systeme als Differenzenquotient ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{F(N+1, V, T) - F(N, V, T)}{(N+1) - N} \\ &= F(N+1, V, T) - F(N, V, T) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Die Zustandssumme Z dient als Brücke zwischen den thermodynamischen Eigenschaften und den quantenmechanisch bestimmbareren Energiezuständen eines Systems.

$$F(N, V, T) = -k_B T \cdot \ln Z(N, V, T) \quad (2.29)$$

Die kanonische Zustandssumme über alle Quantenzustände $E_i(N, V)$ lautet:

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= \sum_i \exp[-\beta E_i(N, V)] \\ \text{mit } \beta &= \frac{1}{k_B T} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Diese Summe kann im klassischen Grenzfall, wo ein Kontinuum von Zuständen vorliegt, durch ein Zustandsintegral beschrieben werden. Des Weiteren kann man annehmen, dass der kinetische und potentielle Teil des Hamiltonians nicht gekoppelt sind und man somit die Integration über alle unabhängigen $3N$ Impulskoordinaten getrennt ausführen kann.

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_V \dots \int_V \exp[-\beta U(\mathbf{q}^N)] d\mathbf{q}^N \quad (2.31)$$

Hierbei entspricht $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ der thermischen Wellenlänge, \mathbf{q} ist die Teilchenzustandssumme und U die potentielle Energie.

Üblicherweise führt man hier skalierte Koordinaten \mathbf{s}^N ein. Durch die Substitution von $\mathbf{s}^N = \mathbf{q}^N/L$ ergibt sich für ein kubisches System mit der Kantenlänge L und dem Volumen V folgendes:

$$Z(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)] d\mathbf{s}^N \quad (2.32)$$

Dieses wird nun in Gleichung (2.29) eingesetzt:

$$\begin{aligned} F(N, V, T) &= -k_B T \cdot \ln \left\{ \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)] d\mathbf{s}^N \right\} \\ &= -k_B T \cdot \ln \left\{ \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \right\} - k_B T \cdot \ln \left\{ \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)] d\mathbf{s}^N \right\} \\ &= F^{\text{id}}(N, V, T) + F^{\text{ex}}(N, V, T) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Der erste Term der Gleichung beschreibt den Fall eines wechselwirkungsfreien *idealen* Gases, der zweite Term den wechselwirkungsbasierten Anteil, den sogenannten *Exzessanteil*. Hieraus folgend kann man auch das chemische Potential in einen Ideal- und einen Exzessanteil aufteilen.

$$\begin{aligned} \mu &= F(N + 1, V, T) - F(N, V, T) \\ &= F^{\text{id}}(N + 1, V, T) + F^{\text{ex}}(N + 1, V, T) - F^{\text{id}}(N, V, T) - F^{\text{ex}}(N, V, T) \\ &= F^{\text{id}}(N + 1, V, T) - F^{\text{id}}(N, V, T) + F^{\text{ex}}(N + 1, V, T) - F^{\text{ex}}(N, V, T) \\ &= \mu^{\text{id}} + \mu^{\text{ex}} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Um aus molekularen Simulationen das exzess-chemische Potential zu berechnen, wurden zahlreiche Methoden entwickelt (vgl. [58, 102]). Im Folgenden wird nun genauer auf die verwendete Widom-Testteilchen-Methode und die Overlapping-Distribution-Methode eingegangen.

2.4.1 Widom-Testteilchen-Methode

Die auf Benjamin Widom zurückgehende Testteilchenmethode [103 – 105] ist einfach in der Durchführung und wird bei zahlreichen unterschiedlichen Systemen verwendet [100, 106, 107].

Ein Testteilchen wird an einem zufälligen Ort in das zuvor simulierte reine Lösungsmittel eingefügt und die Wechselwirkungsenergie des Testteilchens mit dem Restsystem bestimmt.

Diese Methode versagt allerdings bei Systemen mit hohen Dichten [107, 108] und auch bei struktur-

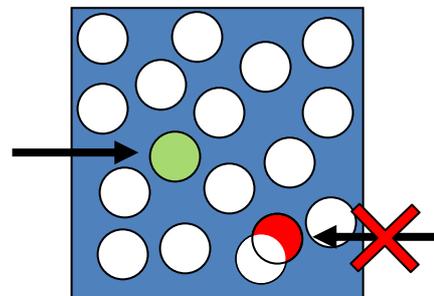


Abb. 8: Schema der Testteilchen-Insertions-Methode. Links wird eine mögliche Insertion (grün), rechts eine verbotene Insertion gezeigt (rot), da es zur Überlappung der Teilchen kommt.

bildenden oder großen Soluten, da es hier sehr unwahrscheinlich ist, zufällig auf eine Struktur im reinen Lösungsmittel zu treffen, die für die Solvataion geeignet ist.

Durch die im vorherigen Abschnitt gezeigten Gleichungen, kann das chemische Potential wie folgt ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned}
 \mu &= F(N+1, V, T) - F(N, V, T) \\
 &= -k_B T \cdot \ln \left\{ \frac{Z(N+1, V, T)}{Z(N, V, T)} \right\} \\
 &= -k_B T \cdot \ln \left\{ \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \right\} - k_B T \cdot \ln \left\{ \frac{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{s}^{N+1}; L)] d\mathbf{s}^{N+1}}{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)] d\mathbf{s}^N} \right\} \\
 &= \mu^{\text{id}} + \mu^{\text{ex}}
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Im Folgenden beschäftigen wir uns mit der Berechnung des Exzessanteil μ^{ex} . Da die Wechselwirkungen paarweise additiv sind, kann $U(\mathbf{s}^{N+1}; L) = \phi + U(\mathbf{s}^N; L)$ aufspalten werden. ϕ ist dabei Insertionsenergie, also die Wechselwirkung des $N+1$ -Teilchens mit dem Restsystem. Folglich können auch die Mehrfachintegrale aufgelöst werden:

$$\begin{aligned}
 \mu^{\text{ex}} &= -k_B T \cdot \ln \left\{ \frac{\int \dots \int \exp[-\beta\{\phi + U(\mathbf{s}^N; L)\}] d\mathbf{s}^{N+1}}{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)] d\mathbf{s}^N} \right\} \\
 &= -k_B T \cdot \ln \left\{ \frac{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)] d\mathbf{s}^N \cdot \int \exp[-\beta\phi] d\mathbf{s}_{N+1}}{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)] d\mathbf{s}^N} \right\} \\
 &= -k_B T \cdot \ln \left\{ \int d\mathbf{s}_{N+1} \langle \exp(-\beta\phi) \rangle_N \right\}
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

Hierbei bedeutet $\langle \dots \rangle_N$ die kanonische Ensemble-Mittelung über den Konfigurationsraum des N -Teilchen-Systems. So kann μ^{ex} mit einem Metropolis-Algorithmus [109] bestimmt werden. Es werden Insertionen an zufälligen Positionen mit einer zufälligen Orientierung des Testteilchens durchgeführt und deren Energie aufsummiert. Da das insertierte Testteilchen nicht im System verbleibt, kann dieser Vorgang an schon erzeugten Trajektorien durchgeführt werden.

In der molekulardynamischen Simulation wird meist ein NPT -Ensemble anstelle des NVT -Ensembles der Monte-Carlo-Simulation verwendet. Hier muss nun zusätzlich die Volumenarbeit durch die Fluktuation des Volumens berechnet werden. Dieses ist insbesondere in Systemen mit großen Volumenfluktuationen wichtig, z.B. nahe dem kritischen Punkt. Die Herleitung dazu erfolgt, wie Gleichung (2.27) entnehmen werden kann, über die Gibbs-Energie (vgl. dazu [110]) und man erhält schließlich:

$$\mu^{\text{ex}} = -k_B T \cdot \ln \left\{ \frac{\langle V \exp(-\beta\phi) \rangle}{\langle V \rangle} \right\} \tag{2.37}$$

Wenn jedoch Volumenänderung bei Systemen mit kleinen Fluktuation vernachlässigt wird, kann der Fehler dadurch auf kleiner $0,02 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgeschätzt werden [111].

Zur Steigerung der Effizienz des Insertionsverfahrens gibt es weitere Methoden. Viele der zufälligen durchgeführten Insertionen leisten keinen Beitrag zum exzess-chemischen Potential, da sie sehr nah an einem Atomzentrum stattgefunden haben. Dort geht die Wechselwirkungsenergie des Testteilchens $\phi \rightarrow \infty$ und somit verschwindet der Betrag zum exzess-chemischen Potential $\exp(-\beta\phi) \rightarrow 0$. Wenn dieses Volumen, das durch Lösungsmittelmoleküle schon besetzt ist, vorher ausgeschlossen wird, z.B. mit einer gitterbasierten *excluded volume map* (EVM) [102, 112] oder einer Voronoi-Delaunay-Konstruktion [113], reduziert sich der Rechenaufwand erheblich.

2.4.2 Overlapping-Distribution-Methode

Die zuvor beschriebene Widom-Testteilchen-Methode verfügt über keine intrinsische Überprüfungsmöglichkeit, wann genügend erfolgreiche Insertionen durchgeführt wurden und somit das Ergebnis zuverlässig ist. Daher wurde in dieser Arbeit auch die aufwendigere Overlapping-Distribution-Methode (ODM) verwendet, welche 1976 von Charles H. Bennett [114] vorgeschlagen und später von Kathryn S. Shing und Keith E. Gubbins [115, 116] weiterentwickelt wurde. Hierbei werden die Energien der Insertion als auch der Deletion, also der Entfernung eines Testteilchens betrachtet. Deshalb muss eine Trajektorie des Systems mit dem Testteilchen an jedem Datenpunkt und für jedes der zu untersuchenden Gase simuliert werden.

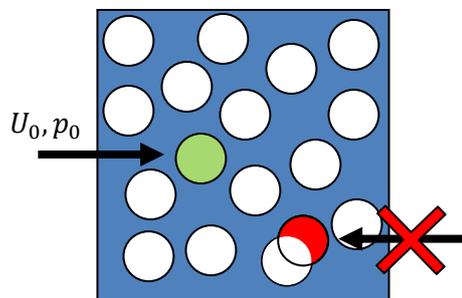


Abb. 9a: Insertion

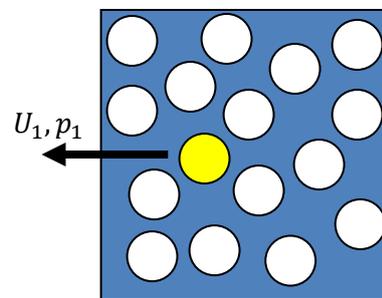


Abb. 9b: Deletion bzw. Löschung des Testteilchens

Durch diese Kombination aus Insertionen und Deletionen kann man abschätzen, ob genügend erfolgreiche Insertionen durchgeführt wurden. Viele der zufälligen Insertionen finden in Anordnungen mit hoher Energie statt. Bei der Deletion wird ein Teilchen in einem virtuellen Vorgang, welcher nach dem eigentlichen Simulationslauf stattfinden kann, aus dem System entfernt und somit die Energie in einer typischen Umgebungssituation bestimmt. Wenn hinreichend lange simuliert und insbesondere genügend Insertionen durchgeführt wurden, kommt es zu einer Überlappung dieser beiden Energien, wie in Abb. 11 ersichtlich ist.

Die Effizienz dieser Methode steigert sich, wenn Histogramme zur Auswertung konstruiert werden. $p_0(\Delta U)$ ist dabei die Wahrscheinlichkeitsdichte der potentiellen Energie U_0 der

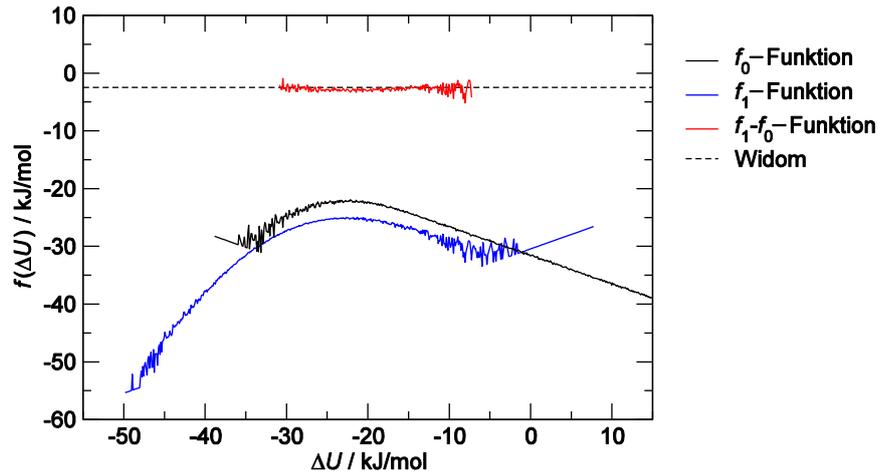


Abb. 10: f_0 -, f_1 - und Differenzfunktion am Beispiel von Kohlenstoffdioxid in $[\text{C}_8\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ bei 300 K. Zum Vergleich ist das Ergebnis der Widom-Testteilchen-Methode eingezeichnet.

Die f_0 -Funktion durchläuft ein Maximum, was ein guter Hinweis darauf ist, dass bei der Insertion genügend Zustände mit niedriger Energie sondiert werden.

Insertion des Testteilchens in ein N -Molekülsystem und $p_1(\Delta U)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte der Energie U_1 der Deletion des betrachteten Teilchens aus dem $N + 1$ -System.

$$\begin{aligned}
 p_1(\Delta U) &= \frac{q_1 \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{q_1} \\
 &= \frac{\int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U_1) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{q_1} \\
 &\text{mit } \delta(i) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } i = 0 \\ 0, & \text{wenn } i \neq 0 \end{cases} \quad (\text{Kronecker-Delta})
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

q_i ist der skalierte Konfigurationsanteil der Zustandssumme Z_i . U_1 darf in diesem Fall durch $U_0 + \Delta U$ ersetzt werden:

$$\begin{aligned}
 p_1(\Delta U) &= \frac{\int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta(U_0 + \Delta U)] \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{q_1} \\
 &= \frac{q_0}{q_1} \exp(-\beta \Delta U) \frac{\int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U_0) \delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{q_0} \\
 &= \frac{q_0}{q_1} \exp(-\beta \Delta U) p_0(\Delta U)
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

Diese Gleichung wird umgeformt und $\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{q_1}{q_0}\right)$ eingesetzt:

$$\begin{aligned}
 \ln p_1(\Delta U) &= \ln \frac{q_0}{q_1} - \beta \Delta U + \ln p_0(\Delta U) \\
 &= \beta(\Delta F - \Delta U) + \ln p_0(\Delta U)
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

Für den praktischen Einsatz wird hieraus die f_0 - und f_1 -Funktion definiert:

$$f_0(\Delta U) = \ln p_0(\Delta U) - \frac{\beta \Delta U}{2} \tag{2.41}$$

$$f_1(\Delta U) = \ln p_1(\Delta U) + \frac{\beta \Delta U}{2} \tag{2.42}$$

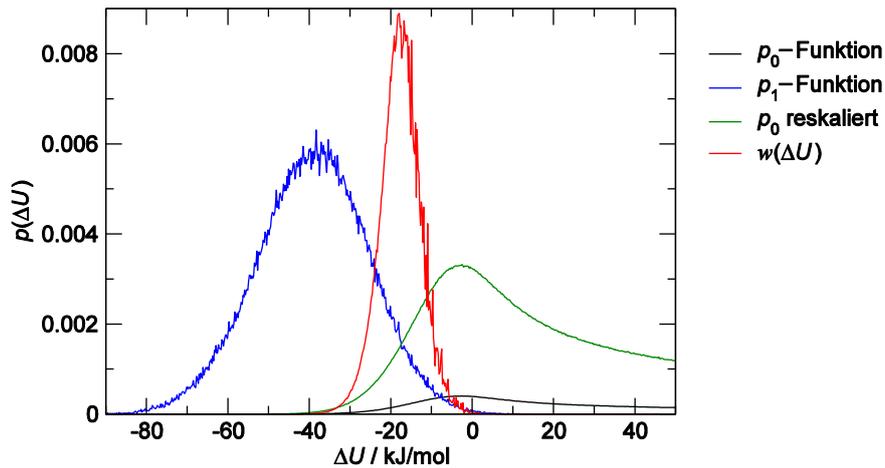


Abb. 11: p_0 - und p_1 -Funktion am Beispiel von Wasser in $[C_2MIm][NTf_2]$ bei 400 K. In Rot ist zusätzlich die Gewichtungsfunktion $w(\Delta U)$ zur Auswertung mit der WHAV-Methode eingezeichnet.

Somit ergibt sich:

$$f_1(\Delta U) = f_0(\Delta U) + \beta \Delta F \quad (2.43)$$

Im betrachteten Fall der Testteilchen-Insertion und Deletion entspricht die Differenz der Helmholtzenergie dem Exzessanteil des chemischen Potentials.

$$\beta \mu^{\text{ex}} = f_1(\Delta U) - f_0(\Delta U) \quad (2.44)$$

Die f_0 - und f_1 -Funktionen werden grundsätzlich aus zwei verschiedenen Simulationen bestimmt. Wenn das System aber hinreichend groß ist, ist es zulässig, die Insertion und Deletion an dem gleichen System durchzuführen, solange die f_1 -Funktion durch die Anwesenheit des Testteilchens nicht gestört wird [58].

2.4.3 Differenzmethoden

Das exzess-chemische Potential kann nach Gleichung (2.44) als Mittelwert der Differenzfunktion bestimmt werden, da diese keine Steigung aufweisen darf. Jedoch ist die Unsicherheit an den Kanten dieser Funktion am größten, denn diese Energien ΔU wurden nur wenige Male berechnet. Somit wäre ein Ansatz zur Auswertung, die Enden wo die Streuung am stärksten ist, abzuschneiden und nur den mittleren Teil auszuwerten. Allerdings hat man keinen Anhaltspunkt, wie weit dabei vorgegangen werden muss und verliert die Information über den Fehler der untersuchten Größe.

Daher ist es sinnvoller, den jeweiligen Funktionswert mit der Häufigkeit seines Auftretens zu gewichten. Diese Häufigkeiten sind über die p -Funktionen zugänglich, so dass sich der Gewichtungsfaktor $w(\Delta U)$ ergibt. Dieses Vorgehen ist ähnlich dem WHAM-Algorithmus (*weighted histogram analysis method*) von Kumar *et al.* [117]. Der hier verwendete WHAV-Algorithmus ist von Hempel *et al.* [118] beschrieben.

Der Gewichtungsfaktor $w(\Delta U)$ wird bei diesem Verfahren über die Wahrscheinlichkeitsdichten $p_0(\Delta U)$ und $p_1(\Delta U)$ errechnet.

$$w(\Delta U) = \frac{1}{\left(\frac{\sum p_0(\Delta U)}{p_0(\Delta U)}\right)^2 + \left(\frac{\sum p_1(\Delta U)}{p_1(\Delta U)}\right)^2} \quad (2.45)$$

Unter Berücksichtigung dieser Gewichtung wird dann das exzess-chemische Potential μ^{ex} bestimmt:

$$\mu^{\text{ex}} = \sum_{\Delta U} w(\Delta U) \cdot (f_1(\Delta U) - f_0(\Delta U)) \quad (2.46)$$

Der Fehler des exzess-chemischen Potentials $\sigma(\mu^{\text{ex}})$ ergibt sich dann nach:

$$\sigma(\mu^{\text{ex}}) = \pm \sqrt{\frac{\sum w(\Delta U) \cdot [(f_1(\Delta U) - f_0(\Delta U)) - \mu^{\text{ex}}]^2}{1 - \sum w(\Delta U)^2}} \quad (2.47)$$

Der Beitrag durch den Fehler des fluktuierenden Volumens ist im Gegensatz zu den anderen Faktoren so klein, dass er vernachlässigt werden kann.

2.5 Berechnung von Größen aus dem chemischen Potential

Um weitere Erkenntnisse aus den Simulationen gewinnen und die Ergebnisse mit experimentellen Daten vergleichen zu können, werden aus den exzess-chemischen Potentialen die in diesem Kapitel beschriebenen Größen berechnet.

2.5.1 Ableitungen

Aus der Temperaturabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials lassen sich der Entropie- und Enthalpieanteil der Solvataion bestimmen, um somit wichtige Aussagen zur Triebkraft der Absorption zu treffen.

$$s^{\text{ex}} = - \left(\frac{\partial \mu^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_p \quad (2.48)$$

$$h^{\text{ex}} = \mu^{\text{ex}} + T s^{\text{ex}} = \mu^{\text{ex}} - T \left(\frac{\partial \mu^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_p \quad (2.49)$$

2.5.2 Henry-Konstante

Die Löslichkeit eines Solutes b in einer Flüssigkeit a wird über den Löslichkeitskoeffizienten nach Ostwald L als Quotient aus der Teilchenzahldichte des Solutes in der Flüssigkeit ρ_b^l und in der Gasphase ρ_b^g ausgedrückt

$$L = \frac{\rho_b^l}{\rho_b^g} \quad (2.50)$$

Befinden sich beide Phasen im Gleichgewicht, so gilt:²

$$L = \exp\{-(\mu_b^{\text{ex},l} - \mu_b^{\text{ex},g})/k_B T\} \quad (2.51)$$

Wenn die Gasphase eine geringe Dichte hat, ist $\mu_b^{\text{ex},g} \approx 0$ kJ/mol und somit die Löslichkeit L nur noch von dem exzess-chemischen Potential des Solutes in der flüssigen Phase $\mu_b^{\text{ex},l}$ abhängig.

$$L = \exp(-\mu_b^{\text{ex},l}/k_B T) \quad (2.52)$$

Eine Alternative zum Löslichkeitskoeffizienten nach Ostwald ist die auf Sir William Henry zurückgehende Henry-Konstante k_H [34]. Sie gilt für geringe Konzentrationen und verknüpft die Fugazität des Solutes f_b mit seinem Stoffmengenanteil x_b .

$$\lim_{x_b \rightarrow 0} \frac{f_b}{x_b} = k_H \quad (2.53)$$

Die Henry-Konstante ist gut geeignet zum Vergleich verschiedener Messungen oder Systeme.

² In der Literatur (vgl. [72, 97]) wird $k_B T$ oder RT im Nenner verwendet. Dieses ist davon abhängig, ob das chemische Potential je Teilchen oder je Mol aufgefasst wird. Die Umrechnung kann über $R = N_A k_B$ erfolgen.

Nach Kennan und Pollack [119] kann Gleichung (2.53) umgeformt werden zu:

$$k_H = \frac{\rho_b^l RT}{\exp(-\mu_b^{\text{ex},l}/k_B T) \cdot x_b} \quad (2.54)$$

Da der Molenbruch $x_b = \rho_b^l / (\rho_a^l + \rho_b^l)$ ist und $\rho_b^l \ll \rho_a^l$ und somit vernachlässigt werden kann, folgt schließlich:

$$k_H = \frac{\rho_a^l RT}{\exp(-\mu_b^{\text{ex},l}/k_B T)} \quad (2.55)$$

Die Teilchenzahldichte ρ_a^l bezieht sich auf die Anzahl neutraler Moleküle. In der ionischen Flüssigkeit muss daher das Volumen V durch die Anzahl der Ionenpaare geteilt werden. In Mischungen von ionischen Flüssigkeiten mit einem weiteren molaren Solvens c wird die Teilchenzahldichte wie folgt berechnet:

$$\rho_a^l = V / (N_{\text{IL}} + N_c) \quad (2.56)$$

2.5.3 Aktivitätskoeffizient

Die Aktivität a eines Stoffes b ist über den Aktivitätskoeffizienten γ_b mit dem Stoffmengenanteil x_b verknüpft.

$$a_b = \gamma_b x_b \quad (2.57)$$

Der Aktivitätskoeffizient einer Mischung mit Stoffmengenanteil x_b ist (vgl. [120]):

$$\gamma_b = \frac{(N + x_b^{-1}) \rho \exp(-\beta \mu_b^{\text{o,ex}})}{(N x^{\text{o}} + 1) \rho^{\text{o}} \exp(-\beta \mu_b^{\text{ex}})} \quad (2.58)$$

Als Referenzzustand (bezeichnet mit $^{\text{o}}$) wird das reine Lösungsmittel gewählt.

$$x_b = 1 = x^{\text{o}} \quad (2.59)$$

Der Ausdruck für den Grenzaktivitätskoeffizienten γ^{∞} in unendlicher Verdünnung lässt sich nach Gleichung (2.58) wie folgt vereinfachen zu:

$$\gamma^{\infty} \approx \frac{\rho}{\rho^{\text{o}}} \exp\{\beta(\mu_b^{\text{ex}} - \mu_b^{\text{o,ex}})\} \quad (2.60)$$

Die Grenzaktivitätskoeffizienten γ^{∞} sind eine Schlüsselgröße zur Auslegung von Trennverfahren, da sie über die Selektivität S_{ij}^{∞} das Vermögen des Lösungsmittels beschreibt, zwei Substanzen i und j zu trennen.

$$S_{ij}^{\infty} = \frac{\gamma_i^{\infty}}{\gamma_j^{\infty}} \quad (2.61)$$

3. Durchführung

3.1 Untersuchte Systeme

Diese Arbeit beschränkt sich auf die Untersuchung imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten. Hierbei wird insbesondere die IUPAC-Referenzchemikalie $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ betrachtet, aber auch die Veränderung der Eigenschaften in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge am Kation. Es werden die gebräuchlichen gradzahligen Kettenlängen Ethyl, Butyl, Hexyl und Oktyl als Reste R (siehe Abb. 12) verwendet. Die Systeme werden im Temperaturbereich von 300 – 500 K bei einem Druck von 1 bar untersucht. Als Solute werden Kohlenstoffdioxid, Methan, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und die Edelgase Xenon, Krypton, Argon und Neon gewählt. Die verwendeten Kraftfelder sind in Kapitel 2.3 beschrieben. Die Systeme bestehen aus 343 Ionenpaaren und für die Overlapping-Distribution-Methode wird *ein* Solut-Molekül zusätzlich mitsimuliert. Damit sind die Gase in unendlicher Verdünnung in der ionischen Flüssigkeit gelöst.

Zur Untersuchung des Einflusses von Wasser auf die Löslichkeit wird mit kleineren Systemgrößen gearbeitet. Diese Systeme bestehen aus 173 Ionenpaaren und zusätzlich 13, 25, 37, 56 oder 74 Wassermolekülen. Die sich dadurch ergebenden Konzentrationen sind in der Tab. 7 aufgeführt.

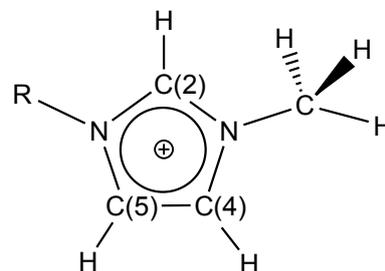


Abb. 12: Strukturformel des Kations C_nMIm : 1-n-Alkyl-3-methyl-imidazolium, R = Ethyl-, Butyl-, Hexyl- oder Oktyl.

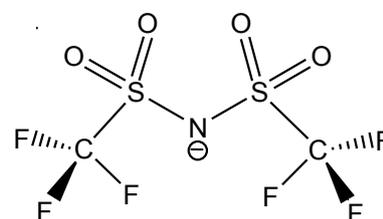


Abb. 13: Strukturformel des Anions NTf_2 : Bis(trifluormethylsulfonyl)imid.

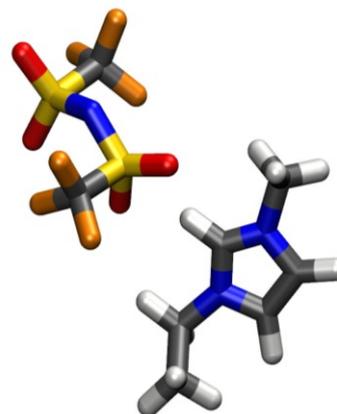


Abb. 14: Schnappschuss eines Ionenpaares aus der Simulation.

Tab. 7: Die Konzentrationen der ionischen Flüssigkeiten/ Wasser-Systeme.

$N_{\text{H}_2\text{O}}$	13	25	37	56	74
	$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$				
Massenanteil $\omega_{\text{H}_2\text{O}} / \text{m\%}$	0,35	0,66	1,0	1,5	1,9
Stoffmengenanteil $x_{\text{H}_2\text{O}}$	0,070	0,126	0,176	0,245	0,300
	$[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$				
Massenanteil $\omega_{\text{H}_2\text{O}} / \text{m\%}$	0,32	0,60	0,9	1,4	1,8
Stoffmengenanteil $x_{\text{H}_2\text{O}}$	0,070	0,126	0,176	0,245	0,300

Es wurden 10 Simulationsabschnitte von je 1 ns Dauer ausgewertet. Für die Widom-Testteilchen- und für die Overlapping-Distribution-Methode ist es besonders wichtig, dass möglichst viele unabhängige Konfigurationen untersucht werden. Daher wird alle 50 fs eine Konfiguration gespeichert, was häufiger ist, als bei den meisten molekulardynamischen Simulationen.

3.2 Verwendete Programme und Parameter

3.2.1 Molekulardynamische Simulation

Der Aufbau und die Vorequilibration der Systeme erfolgt mit dem Moscito-Simulationspaket [121], wohingegen die eigentlichen Simulationsläufe mit Gromacs durchgeführt werden. Für den Großteil der Simulationen wurde Gromacs 3.2.1 [122] verwendet. Jede Simulation besteht aus einer Equilibration in der die Temperatur und der Druck mit den Berendsen-Thermostaten und -Barostaten angepasst werden. Es werden immer zuerst die Simulationen bei 500 K durchgeführt und anschließend die Systeme auf die tieferen Temperaturen abgekühlt, um Artefakte aus dem kristallinen Aufbau zu vermeiden.

Der Zeitschritt der Simulation beträgt 2 fs. Die Nachbarschaftsliste wird alle 6 Schritte aktualisiert. Die Fixierung aller Bindungslängen findet über den SHAKE-Algorithmus statt.

Für die Simulationsläufe wird der Nosé-Hoover-Thermostat mit einer Kopplungszeit τ_T von 1,0 ps und der Parrinello-Rahman-Barostat mit dem Kopplungsparameter τ_P von 2,0 ps genutzt.

Als *Cut-Off*-Radius r_c wird 1,2 nm verwendet. Die elektrostatischen Wechselwirkungen werden mit der Particle-Mesh-Ewald-Methode behandelt. Der Abstand von zwei Gitterpunkten beträgt dabei 0,12 nm, dazwischen wurde mit einem Polynom vierter Ordnung extrapoliert.

3.2.2 Widom-Testteilchen- und Overlapping-Distribution-Methode

Die Berechnung des exzess-chemischen Potentials μ^{ex} findet bei beiden Methoden nach den eigentlichen Simulationen statt. Dazu werden die Programme `f0_sample` (Insertion) und `f1_sample` (Deletion) aus dem Moscito-Simulationspaket genutzt. In jeder der $2 \cdot 10^5$ Konfigurationen werden 1000 Insertionsversuche durchgeführt.

Die weitere Verarbeitung erfolgt mit selbst geschriebenen Skripten. Die Gewichtung für die Overlapping-Distribution-Methode erfolgt wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben.

Das Volumen der Simulationsbox, welches für die Teilchenzahldichte benötigt wird um die Ergebnisse in Henrykonstanten umzurechnen, wird mit `g_energy` von Gromacs ausgewertet.

3.2.3 Diffusionskoeffizienten

Die Selbstdiffusionskoeffizienten D_{12} werden nach der Einstein-Gleichung [123] berechnet.

$$D_{12} = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle \quad (3.1)$$

Der Term $\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle$ wird auch als mittlere quadratische Verschiebung eines Massenzentrums bezeichnet und mit dem Programm `g_msd` aus dem Gromacs-Paket berechnet. Anschließend wird die mittlere quadratische Verschiebung gegen die Zeit aufgetragen und durch eine lineare Anpassung eines geeigneten Zeitintervalls, das hinreichend lang sein muss und die erhöhte Anfangsdiffusion nicht enthalten darf, wird $6D_{12}$ bestimmt.

3.2.4 Proximale radiale Verteilungsfunktionen

Die proximale radiale Verteilungsfunktion $\rho_{\text{prox}}(R)$ ist mit der proximalen radialen Paarverteilungsfunktion $g_{\text{prox}}(R)$ über die Bulk-Dichte ρ verknüpft.

$$\rho_{\text{prox}}(R) = \rho \cdot g_{\text{prox}}(R) \quad (3.2)$$

$$\rho_{\text{prox}}(R) = \frac{dN}{dV} = \frac{dN}{4\pi r^2 dr} \quad (3.3)$$

Sie geht von mehreren Referenzzentren gleichzeitig aus. Das Normalisierungsvolumen wird durch das Volumen mit dem kürzesten Abstand R zum nächsten Referenzzentrum bestimmt (vgl. Abb. 15). Um die komplexe Geometrieberechnung zu vermeiden, wird dieses Volumen mit einem Monte-Carlo-Algorithmus numerisch berechnet.

Zur Berechnung der proximalen radialen Paarverteilungsfunktion wird `gofr_prox` aus dem Moscito-Auswertungspaket genutzt.

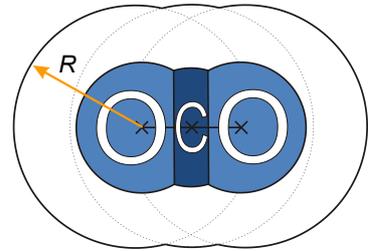


Abb. 15: Skizze zur Berechnung der proximalen radialen Verteilungsfunktion ausgehend von CO₂.

4. Ergebnisse

4.1 Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid

Im Folgenden wird zuerst das Verhalten von Kohlenstoffdioxid in imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten genauer untersucht. So hat nicht nur die Größe des Solute, sondern auch seine Ladungsverteilung einen erheblichen Einfluss auf die Löslichkeit. Kohlenstoffdioxid ist ein gut geeignetes Beispielsystem, da zum einem zahlreiche Daten vorliegen, es zum anderen eine hohe technische Relevanz hat.

Zuvor muss die Zuverlässigkeit der gewonnenen Werte überprüft werden. Dieses geschieht durch einen Vergleich der beiden verwendeten Methoden. Des Weiteren wird Bezug zu experimentellen Ergebnissen hergestellt, welche zahlreich und zuverlässig für Kohlenstoffdioxid in ionischen Flüssigkeiten vorliegen.

Tab. 8: Exzess-chemische Potentiale und Henry-Konstanten von CO₂ in [C_nMIm][NTf₂]; berechnet mit der Overlapping-Distribution-Methode.

T / K	$\mu^{\text{ex}}(\text{CO}_2) / \text{kJ/mol}$				$k_{\text{H}}(\text{CO}_2) / \text{bar}$			
	[C ₂ MIm]	[C ₄ MIm]	[C ₆ MIm]	[C ₈ MIm]	[C ₂ MIm]	[C ₄ MIm]	[C ₆ MIm]	[C ₈ MIm]
300	-2,54±0,21	-2,77±0,24	-2,37±0,22	-2,86±0,23	34±3	28±3	29±3	22±3
350	-0,59±0,21	-0,77±0,18	-0,89±0,17	-0,99±0,17	87±6	73±5	63±4	56±6
400	0,60±0,19	0,51±0,18	0,48±0,18	0,46±0,18	140±8	121±6	107±6	98±9
450	1,86±0,19	1,60±0,20	1,57±0,19	1,52±0,19	207±10	171±9	152±8	139±11
500	2,79±0,19	2,64±0,20	2,43±0,19	2,63±0,19	262±12	224±11	191±9	185±13

4.1.1 Überprüfung der Simulationsergebnisse

Aus den Simulationen erhält man sowohl mit der Widom-Testteilchen-Methode, als auch mit der aufwändigeren Overlapping-Distribution-Methode das exzess-chemische Potential. Dieses kann, wie in Kapitel 2.5 gezeigt, in Henry-Konstanten umgerechnet werden. Tab. 9 zeigt eine Gegenüberstellung der Simulationsergebnisse, innerhalb der statistischen Unsicherheit stimmen die erhaltenen Werte überein. Dieses ist jedoch nur der Fall, sofern für die Widom-Testteilchen-Technik ausreichend Konfigurationen mit einer niedrigen Insertionsenergie analysiert werden, also für das Testteilchen eine

Tab. 9: Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der Overlapping-Distribution-Methode (ODM) und der Widom-Testteilchen-Methode am exzess-chemisches Potential und der Henry-Konstante von CO₂ in [C₆MIm][NTf₂].

T / K	$\mu^{\text{ex}}(\text{CO}_2) / \text{kJ/mol}$		$k_{\text{H}}(\text{CO}_2) / \text{bar}$	
	ODM	Widom	ODM	Widom
300	-2,37±0,22	-2,46±0,19	29±3	28±2
350	-0,89±0,17	-0,87±0,08	63±4	63±2
400	0,48±0,18	0,36±0,05	107±6	104±2
450	1,57±0,19	1,49±0,04	152±8	149±2
500	2,43±0,19	2,45±0,04	191±9	192±2

passende Umgebung getroffen wird. Um dieses hinreichend häufig zu gewährleisten, wurden 200 000 unabhängige Konfigurationen untersucht und jeweils 1000 zufällige Insertionen durchgeführt. Bei diesen Insertionsraten ist mit der Overlapping-Distribution-Methode eine deutliche Überlappung der p -Funktionen zu erkennen und die Teilergebnisse der einzelnen Trajektorienabschnitten von je 1 ns streuen kaum. Die Fehler der Widom-Testteilchen-Methode werden aus der Standardabweichung der einzelnen Simulationsabschnitte von je 1 ns gewonnen.

Des Weiteren werden die Simulationsergebnisse im Vergleich zu experimentellen Daten und Modellierungsergebnissen anderer Gruppen gezeigt. $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ wurde von der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) zur Referenzchemikalie erklärt [124, 125]; daher wurden vor allem für diese ionische Flüssigkeit zahlreiche Untersuchungen mit verschiedenen Methoden (siehe hierzu Kapitel 1.2.1) und von verschiedenen Gruppen vorgenommen.

Abb. 16 zeigt die logarithmische Auftragung der inversen Henry-Konstanten gegen die Temperatur für diese Referenzsubstanz. Die inverse Henry-Konstante spiegelt die Gaslöslichkeit wieder; je größer diese ist, desto größer ist die Gaslöslichkeit. Die Abbildungen für die ionischen Flüssigkeiten mit Ethyl-, Butyl- und Oktylrest am Kation befinden sich in Anhang C.1 und zeigen eine genauso gute Übereinstimmung. Diese qualitative Beschreibung der experimentellen Werte ist insbesondere hervorzuheben, da die Wechselwirkungen zwischen dem Gas und der ionischen Flüssigkeit nicht parametrisiert wurden und zur Beschreibung der Gase Standardparameter aus der Literatur (siehe Kapitel 2.1) genutzt wurden.

Besonders hervorgehoben sind die Messwerte von Kumelan *et al.* [126], die mit der *optical method* über einen großen Temperaturbereich von 293 – 413 K gewonnen wurden. Weitere Experimente, insbesondere aus den frühen Untersuchungen, ergeben leicht geringere Löslichkeiten von Kohlenstoffdioxid in der ionischen Flüssigkeit. Hierzu sei auf den teilweise deutlich erhöhten Wassergehalt der ionischen Flüssigkeiten verwiesen, welcher teilweise deutlich oberhalb von 100 ppm lag. Auf den Einfluss von Wasser als Cosolvens wird in Kapitel 4.4 im Detail eingegangen.

Shi *et al.* [127, 128] haben die *advanced continuous fractional component* Monte-Carlo-Methode (CFC-MC) verwendet, eine Simulationsmethode die molekulardynamische und Monte-Carlo-Schritte miteinander verknüpft. Obwohl eine andere Simulationsmethode, als auch ein anderes Kraftfelder [129] benutzt wurde, weichen die Werte nur geringfügig von den in dieser Arbeit gewonnen ab. Die größte Abweichung tritt bei hohen Temperaturen auf, für die keine experimentellen Ergebnisse mehr vorliegen. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass die Kraftfelder eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die meisten Daten, die zur Parametrisierung genutzt werden, wurden bei Raumtemperatur ermittelt, so dass die Zuverlässigkeit der Kraftfelder bei hohen Temperaturen nicht überprüft werden kann. Zu geringe Insertionsraten, die als

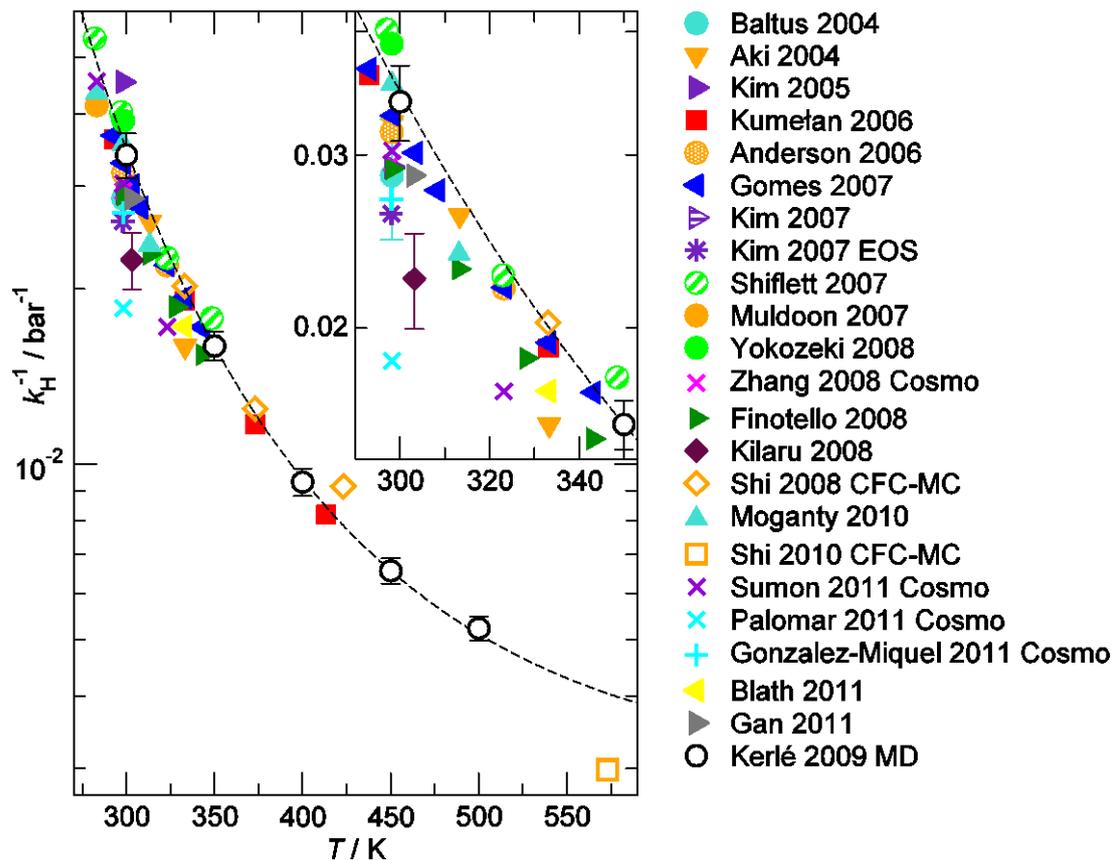


Abb. 16: Vergleich der inversen Henrykonstanten am Beispiel von Kohlenstoffdioxid in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Offene Symbole stehen für molekulare Simulationen, Kreuze für Modellierungsmethoden und die gefüllten Symbole für experimentelle Werte; sind diese gestreift, so handelt es sich um aus Druckdaten selbst kalkulierte Werte. Quadrate verweisen auf die *optical method*, Kreise auf Methoden unter Verwendung von *microbalances*, Rauten auf *lag-time experiments* und Dreiecke auf *pressure drop methods*. Wenn keine Fehlerbalken eingetragen sind, so ist der angegebene Fehlerbereich kleiner als das Symbol, oder in den Veröffentlichungen wurden keine Angaben getätigt (vgl. hierzu Tab. 15).

häufigste Fehlerursache bei Testteilchenmethoden angesehen werden, hätten sich eher durch Abweichungen bei tiefen Temperaturen bemerkbar gemacht, da dort die Dynamik des Systems langsamer und die Dichte größer ist.

Die gestrichelte Linie wird mit der in Kapitel 4.3 entwickelten Fit-Funktion erzeugt. Sie wird nur mit dem Wert der Henry-Konstante bei 350 K bestimmt und gibt den Temperaturverlauf sehr gut wieder.

Mit steigender Temperatur sinkt die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in den ionischen Flüssigkeiten, so wie es auch für Gase in Wasser [130] und anderen strukturbildenden Flüssigkeiten [131] beobachtet wird. Dieser Effekt wird „anomales“ Löslichkeitsverhalten genannt, und im Fall von Wasser auch als „*hydrophobic hydration*“ bezeichnet [132, 133]. Es wird darauf zurückgeführt, dass das Wasserstoffbrückennetzwerk in der Hydrathülle energetisch bevorzugt ist und es günstiger ist, wenn dieses intakt bleibt und nicht gestört wird. Im Fall von unpolaren Polymeren wird dieser Effekt mit der Konfigurationsentropie der Polymerketten begründet [134]. Ionische Flüssigkeiten sind geladen und können teilweise Wasserstoffbrücken ausbilden. Weiterhin haben sie

unpolare Domänen, wie z.B. lange Alkylketten und zeigen somit ähnliches Verhalten wie Polymere. Zur Aufklärung des Verhaltens dieses äußerst komplexen Systems soll diese Arbeit beitragen und einige Einflüsse im Detail beleuchten.

4.1.2 Einfluss der Ladung des Solutes

Aus der Temperaturabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials lassen sich sowohl der Entropie- als auch der Enthalpiebeitrag zur freien Solvations-Energie bestimmen. Hierzu werden die exzess-chemischen Potentiale mit folgender Gleichung angepasst:

$$\mu^{\text{ex}}(T) = \mu^{\text{ex},0} - s^{\text{ex},0}(T - T^0) - c_p^{\text{ex}}\{T[\ln(T/T^0) - 1] + T^0\} \quad (4.1)$$

Als Referenzzustand wird $T^0 = 298 \text{ K}$ und $P^0 = 1 \text{ bar}$ gewählt. Es wird angenommen, dass die Wärmekapazität c_p^{ex} über den beobachteten Temperaturbereich konstant ist. Anschließend werden die Solvationsenthalpie und -entropie als Ableitung nach Gleichung (2.48) und (2.49) bestimmt.

Die molekulardynamische Simulation bietet neben dem Einblick auf atomarer Ebene noch einen weiteren ganz erheblichen Vorteil; Verschiedene Parameter lassen sich vollständig kontrolliert ändern und es ist auch möglich Systeme zu untersuchen, die im Experiment nicht beobachtbar sind oder in der Natur gar nicht vorkommen. So werden hier die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem gelösten CO_2 -Molekül und der ionischen Flüssigkeit gezielt ausgeschaltet. Dazu werden beim Kohlenstoffdioxidmolekül

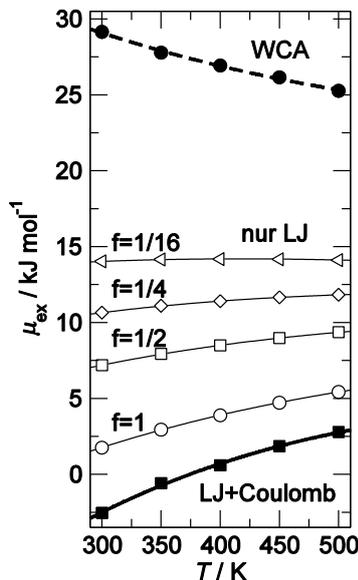


Abb. 17a: Temperaturabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials von CO_2 in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$.

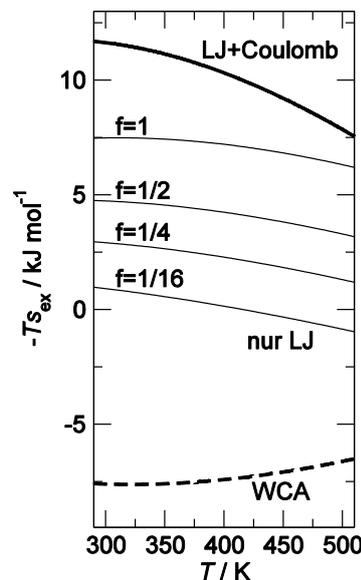


Abb. 17b: Entropiebeitrag zur freien Solvationsenergie von CO_2 in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$.

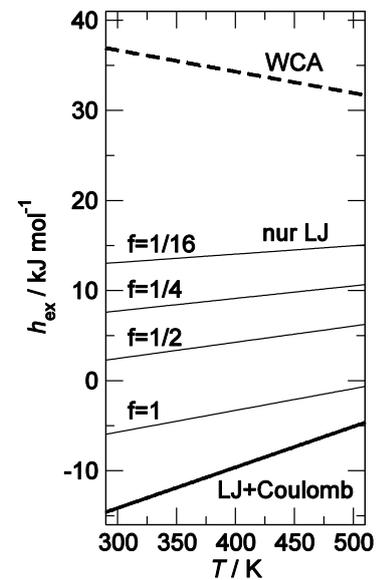


Abb. 17c: Enthalpiebeitrag zur freien Solvationsenergie von CO_2 in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$.

Schwarze Quadrate bzw. die dicken Linien bezeichnen die Ergebnisse mit vollen Wechselwirkungen. Die offenen Symbole bzw. dünne Linien beruhen nur auf Lennard-Jones-Wechselwirkungen zwischen CO_2 und der IL, die mit dem Faktor f skaliert wurden. Die schwarzen Quadrate bzw. gestrichelte Linien wurden mit dem repulsiven WCA- CO_2 erzeugt.

alle Ladungen $q = 0 e$ gesetzt. Dadurch verändert sich das berechnete exzess-chemische Potential, die Löslichkeit des Kohlenstoffdioxids ohne Ladungen ist geringer, als die des unmodifizierten Moleküls. Die Änderung beträgt 3 – 5 kJ/mol. Deutlich größer ist die Veränderung, wenn die Lennard-Jones-Wechselwirkungen verkleinert werden.

Hierzu wird der Faktor f in das geometrische Mittel für den gemischten Lennard-Jones-Parameter ε_{ij} zwischen CO_2 und der ionischen Flüssigkeit eingeführt.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{f \cdot \varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \quad (4.2)$$

Wird anschließend das völlig abstoßende Kohlenstoffdioxidmolekül betrachtet, welches mit einem Weeks-Chandler-Andersen Potential (WCA- CO_2) [99] beschrieben wird, sind die Änderungen am gravierendsten. Die Temperaturabhängigkeit kehrt sich um und es sind positive Entropien zu beobachten. Dieses verweist darauf, dass die Struktur der ionischen Flüssigkeit erheblich gestört wird, um eine Kavität in der Größe eines Kohlenstoffdioxidmoleküls zu erzeugen. Die Annahme wird durch den großen Enthalpiebeitrag von über 30 kJ/mol für das WCA- CO_2 unterstützt. Dieses zeigt, dass Kavitäten dieser Größe sehr selten in diesen ionischen Flüssigkeiten auftreten.

Experimentell wurde allerdings beobachtet, dass es selbst bei Zugabe von großen Mengen Kohlenstoffdioxid zu der ionischen Flüssigkeit zu keiner oder nur einer sehr geringen Volumenexpansion kommt [135]. Aufgrund dieser Beobachtung schlugen Blanchard *et al.* 2001 [136] einen „*space-filling mechanism*“ vor, welcher dadurch charakterisiert ist, dass das CO_2 das freie Volumen *bzw.* den „*void space*“ in der ionischen Flüssigkeit besetzt. Dieses widerspricht den hier gezeigten Ergebnissen. Wäre freies Volumen vorhanden, so müsste sich das abstoßende WCA- CO_2 gleichgültig wie CO_2 mit vollen Wechselwirkungen lösen, denn die Lücke wäre schon zuvor da gewesen. Blanchard *et al.* gingen davon aus, dass die Ionen aufgrund der starken anziehenden Coulomb-Kräften, nicht separiert werden können. Allerdings zeichnen sich ionische Flüssigkeiten unter den Salzen dadurch aus, dass sie eine so geringe Gitterenergie besitzen, so dass sie bei sehr geringen Temperaturen schmelzen. Dies ist hauptsächlich auf die Größe und Anzahl der Konfigurationen der Ionen zurückzuführen [137].

Hier kann gezeigt werden, dass der Prozess der Solvation stärker durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen dominiert wird, wohingegen der Coulomb-Anteil der Solvationsenthalpie nur 10 % beträgt. *In situ* ATR-IR-Messungen [138] von überkritischem CO_2 in ionischen Flüssigkeiten bei hohem Druck unterstützen diese Aussage. Im Spektrum von Kohlenstoffdioxid sind typische Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen zu sehen, welche bevorzugt mit dem fluorierten Anion ausgebildet werden. Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen sind folglich von entscheidender Bedeutung für das Lösungsverhalten von Kohlenstoffdioxid in ionischen Flüssigkeiten.

4.1.3 Längenvariation der Bindungslänge des Solutes

Nachdem im vorherigen Abschnitt der Einfluss der Ladung untersucht wurde, wird hier die Bedeutung der Größe des Testteilchens betrachtet. Hierzu wird das Kohlenstoffdioxidmolekül anhand der Bindungsachse verlängert bzw. gestaucht. Die Ladungen und Lennard-Jones-Parameter werden unverändert beibehalten. Wie in Abb. 18 zu erkennen ist, weist ein verkürztes CO_2 -Molekül eine geringfügig bessere Löslichkeit auf. Dieses ist mit dem geringeren Volumen des Testteilchens zu erklären. Wenn das Testteilchen jedoch entlang der Bindungsachse verlängert wird, sich also der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom und den Sauerstoffatomen vergrößert, verbessert sich die Löslichkeit sogar erheblich. Aufgrund der Insertionsmethode vergrößern sich ebenfalls die statistischen Unsicherheiten, da es seltener zu einer erfolgreichen Insertion kommt. Zur

Abschätzung des Trends ist die schnelle Widom-Testteilchenmethode aber ausreichend. Je weiter die Partialladungen voneinander entfernt sind, desto höher ist die Löslichkeit. Wenn die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem Testteilchen und der ionischen Flüssigkeit ausgeschaltet werden, tritt dieser Effekt nicht auf. Dort beobachtet man einen starken (bei logarithmischer Skalierung linearen) Abfall der inversen Henry-Konstanten. Ohne Partialladungen ist für die Löslichkeit also ausschließlich die Größe des Testteilchens von Bedeutung. Wenn das Solut allerdings Partialladungen trägt, so sind deren Größe und der Abstand zueinander entscheidend. Unabhängig von der Größe des CO_2 -Molekül besitzt es aufgrund der Symmetrie kein resultierendes Dipolmoment. Mit zunehmender Bindungslänge vergrößert sich jedoch das Quadropolmoment, an dem die Ladungen der ionischen Flüssigkeit angreifen können und somit die Löslichkeit erhöhen.

Interessant ist, dass ein Kohlenstoffdioxidmolekül beschrieben mit dem EPM2-Modell, welches zahlreiche Eigenschaften des natürlichen Kohlenstoffdioxids sehr gut wiedergibt, genau das Minimum der Löslichkeit von CO_2 in dieser ionischen Flüssigkeit bei 400 K beschreibt.

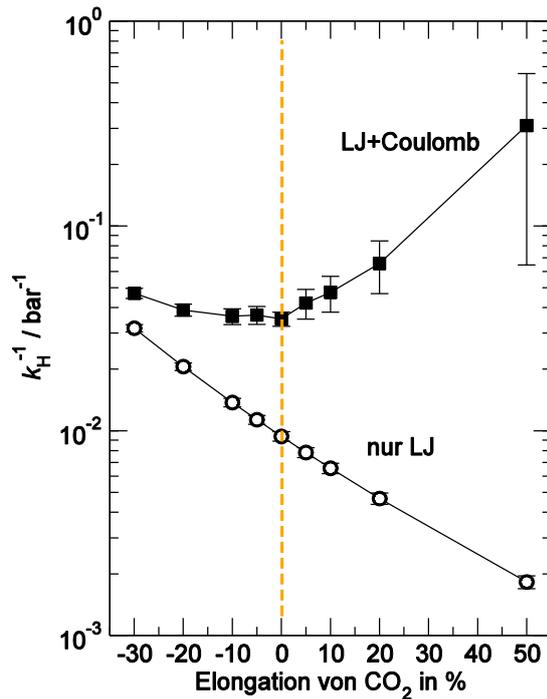


Abb. 18: Änderung der inversen Henry-Konstanten in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ bei der Verlängerung und Verkürzung der Bindungen im Kohlenstoffdioxidmolekül. Bei den offenen Symbolen ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffdioxidmolekül und der ionischen Flüssigkeit ausgeschaltet.

Außerhalb der molekulardynamischen Simulation kann die Elongation des Kohlenstoffdioxidmoleküls natürlich nicht vorgenommen werden. In der Praxis bleibt daher nur, bei niedrigeren Temperaturen zu arbeiten oder chemische Modifikationen an der ionischen Flüssigkeit vorzunehmen, um die Gaslöslichkeit zu erhöhen.

4.1.4 Einfluss der Länge des Alkylrestes am Kation

Wie bereits Tab. 8 auf Seite 39 entnommen werden kann, ändern sich die exzess-chemischen Potentiale von Kohlenstoffdioxid in der ionischen Flüssigkeit kaum, wenn die Länge des Alkylrestes am Kation der ionischen Flüssigkeit verändert wird. Im Gegensatz zur Temperatur wirkt sich die Länge des Alkylrestes deutlich weniger stark auf die Henry-Konstante aus. Der geringe Abfall der Henry-Konstante mit der Länge des Alkylrests ist nahezu temperaturunempfindlich und entsteht durch die veränderte Teilchenzahldichte des Lösungsmittels. Die leichte Zunahme der Löslichkeit mit steigender Alkylrestlänge ist in Übereinstimmung mit allen bekannten experimentellen Studien (vgl. Tab. 15).

Dieses zeigt wiederholt wie wichtig es ist, dass das Kraftfeld der ionischen Flüssigkeit die Volumeneigenschaften sehr gut beschreibt. Die Wechselwirkungen mit der Umgebung, die das Testteilchen bei der Insertion erfährt, scheinen also auf den ersten Blick nicht von der Kettenlänge des Alkylrestes abhängig zu sein. Anders verhält es sich beim repulsiven WCA-Teilchen. Wie in Abb. 19 ersichtlich ist, ist das exzess-chemische Potential μ^{ex} des repulsiven WCA-CO₂ in [C₂MIm][NTf₂] und [C₈MIm][NTf₂] deutlich unterschiedlich, während beim (unmodifizierten) CO₂ kaum ein Unterschied festzustellen ist. Strukturelle Eigenschaften ändern sich deutlich mit länger werdendem Alkylrest [82]. Daher ist davon auszugehen, dass sich die Umgebung des Testmoleküls ändert, es aber Gegeneffekte gibt, die sich gegenseitig kompensieren. Daher wird im folgenden die Umgebung des gelösten Teilchens genauer untersucht.

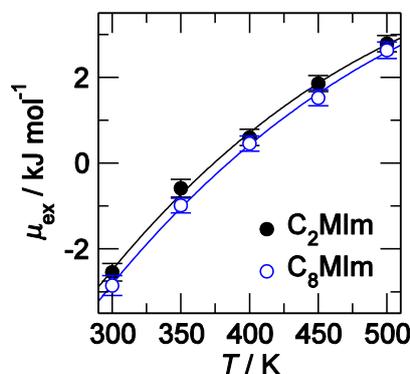


Abb. 19a: Temperaturabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials von CO₂ in [C₂MIm][NTf₂] und [C₈MIm][NTf₂].

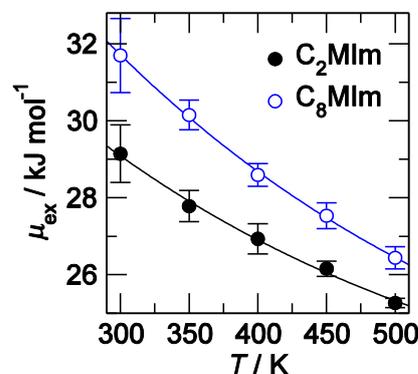


Abb. 19b: Temperaturabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials von WCA-CO₂ in [C₂MIm][NTf₂] und [C₈MIm][NTf₂].

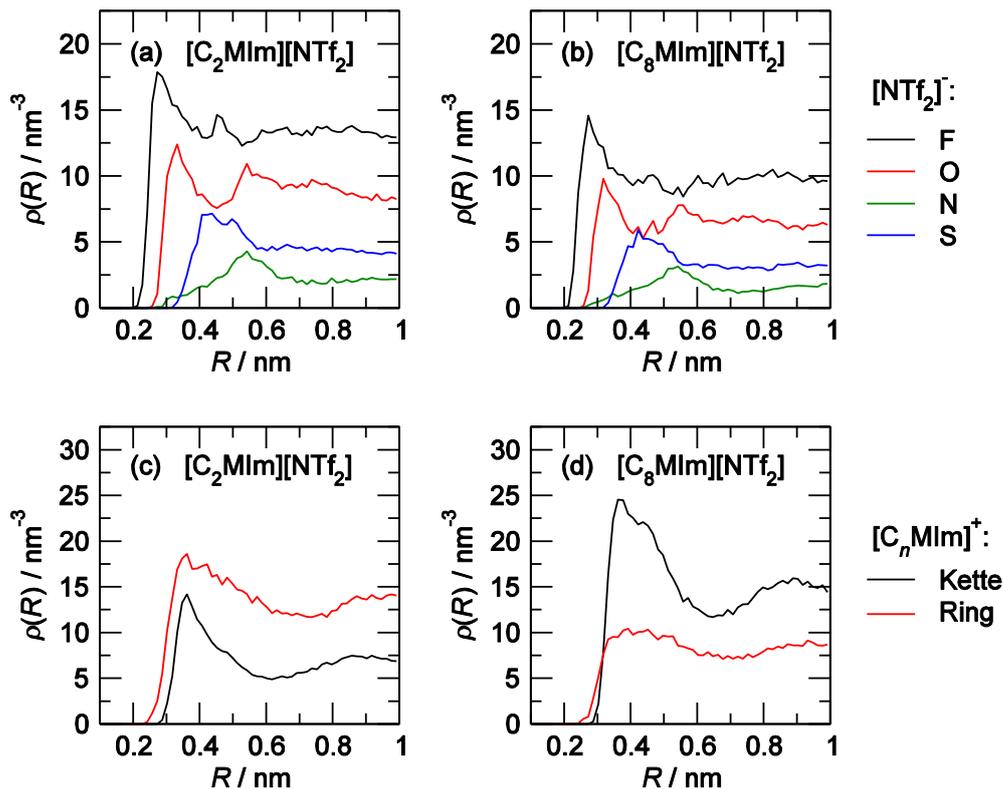


Abb. 20a-d: Proximale radiale Verteilungsfunktionen $\rho(R)$ von ausgewählten Gruppen oder Atomen in einem Abstand R vom CO_2 -Molekül ausgehend bei 350 K. Die Wasserstoffatome wurden hierbei nicht betrachtet. (a, b) Verteilungsfunktionen der einzelnen Atome des Anions in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ (a) und $[\text{C}_8\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ (b). (c, d) Verteilungsfunktionen des Kations, wobei als Ring die 5 schweren Atome des Imidazoliums rings zusammengefasst werden und als Kette die beiden Alkylreste an der 1- und 3-Position.

Um die Struktur zu beschreiben, wird häufig mit der radialen Paarverteilungsfunktion $g(r)$ gearbeitet. Wenn aber die Strukturen in der Umgebung eines Solut-Moleküls beschreiben werden sollen, verursachen die schnell fluktuierende Umgebung und die geringe Konzentration des Testteilchens eine schlechte Statistik. Daher wird mit proximalen radialen Verteilungsfunktionen $\rho_{\text{prox}}(R)$ gearbeitet [139]. Diese gehen von mehreren Referenzzentren aus (vgl. Abb. 15 in Kapitel 3.2.4) und bieten den Vorteil weniger Artefakte z.B. durch Abnahme der Lösungsmitteldichte. In diesem Fall werden alle drei Atome des CO_2 -Moleküls als Referenzzentren gewählt.

In Abb. 20 a und b sind die proximalen radialen Verteilungsfunktionen von dem Kohlenstoffdioxid-Molekül aus zu einzelnen Atomen des Anions aufgetragen. Es wird deutlich, dass sich das CO_2 -Molekül bevorzugt in der Nähe des Fluors aufhält. Dieses ist in Einklang mit experimentellen Studien, die in fluorierten Lösungsmitteln [140] und ionischen Flüssigkeiten [141] eine erhöhte Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid gefunden haben.

Daneben sind Kontakte des CO_2 zu Anion-Sauerstoffatomen noch ausgeprägt, wohingegen Kontakte mit dem Stickstoffatom des Anions vermieden werden. Im Vergleich der ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlich langen Alkylketten fällt auf,

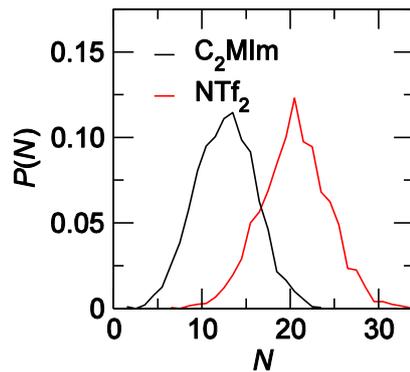


Abb. 21a: Verteilungsfunktionen der Anzahl der schweren Atome des Kations und Anions in bis zu 5 Å Abstand von dem CO₂-Molekül in [C₂MIm][NTf₂] bei 350 K.

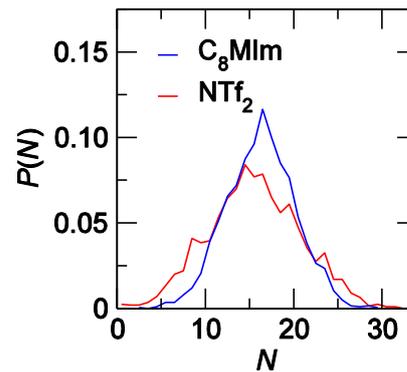


Abb. 21b: Verteilungsfunktionen der Anzahl der schweren Atome des Kations und Anions in bis zu 5 Å Abstand von dem CO₂-Molekül in [C₈MIm][NTf₂] bei 350 K.

dass die Lage der Maxima erhalten bleibt, jedoch ihre Höhe mit steigender Kettenlänge abnimmt. Dieses ist ein Indiz dafür, dass die Kontakte des CO₂-Moleküls in ionischen Flüssigkeiten mit längeren Alkylketten mehr zum Kation verschoben werden.

Die Kontaktstellen mit dem Kation werden in zwei Bereiche unterteilt. Die beiden Alkylreste an der 1- und 3-Position werde als „Kette“ zusammengefasst und die restlichen Atome (der Imidazolium-Ring) als „Ring“ bezeichnet. Die Wasserstoffatome werden hierbei nicht betrachtet, sondern es werden nur die schwereren Atome gezählt. Je länger die Alkylketten am Kation der ionischen Flüssigkeit werden, desto mehr Kontakte finden mit ihr statt. Dieses ist wichtig zu beachten, wenn man mit funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten arbeiten möchte, wie in Quelle [142] für *carbon capture technology* gefordert wird. Je länger die Alkylkette wird, desto größer sollte der Einfluss von funktionellen Gruppen an dieser Kette werden.

Wenn die Nicht-Wasserstoffatome gezählt werden, die sich in einem Abstand von bis zu 5 Å um das CO₂-Molekül aufhalten, trifft man in [C₂MIm][NTf₂] deutlich häufiger eine Überzahl von Anion-Atomen im Vergleich zu Kation-Atomen in diesem Volumenelement an (Abb. 22). Dieser bevorzugte Aufenthalt in Anionennähe ist in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden, die einen deutlichen Anioneneinfluss auf die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid nachgewiesen haben [135]. Allerdings ist bei [C₈MIm][NTf₂] kein bevorzugter Anionenkontakt mehr zu erkennen. Das Kation steht in einem größeren Wettbewerb mit dem Anion um mehr Solut-Kontakte, was sich durch eine Verschiebung in den Kontakt-Verteilungsfunktionen (Abb. 21) bemerkbar macht. Die Umgebung, in der sich ein CO₂-Teilchen in den beiden ionischen Flüssigkeiten aufhält, ist deutlich unterschiedlich. Je kürzer die Alkylkette ist, desto mehr Einfluss sollte das Anion auf das Löslichkeitsverhalten haben.

Leider gibt es nur wenige systematische Studien die den Einfluss der Kettenlänge am Alkylrest für unterschiedliche Anionen untersuchen. Bara *et al.* [143] berichten für

[C₂MIm][BF₄] eine Henrykonstante von 81 bar und für [C₄MIm][BF₄] von 57 bar (bei 298 K) im Vergleich von 37 zu 33 bar mit dem [NTf₂]-Anion. Die prozentuale Veränderung ist bei der kürzeren Alkylkette deutlich größer.

Die Unabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials von der Alkylkettenlänge in dieser ionischen Flüssigkeit, sagt also nicht aus, dass das Kation keine entscheidende Bedeutung für den Löslichkeitsprozess hat. Es legt viel mehr nahe, dass es eine Balance zwischen gegenläufigen Effekten gibt. Je länger der Alkylrest wird, desto größer wird die Wechselwirkungsenergie innerhalb eines Ionenpaars, was zu einem Ausschluss der Solut-Moleküle aus dem Lösungsmittel führt. Zum anderen bietet die längere Alkylkette vermehrte attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkungen an.

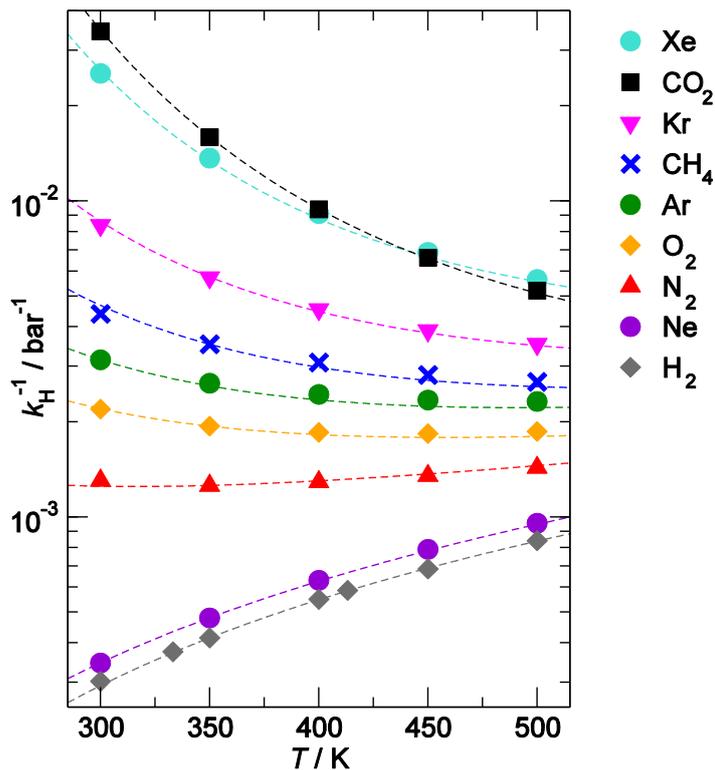


Abb. 22a: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in inversen Henry-Konstanten verschiedener Gase in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$.

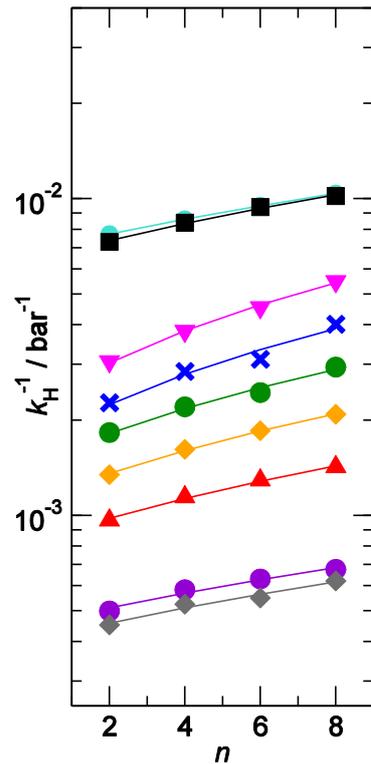


Abb. 22b: Einfluss der Länge des Alkylrestes auf die inverse Henry-Konstante bei 400 K in $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die eingezeichnete lineare Anpassung ist eine Hilfestellung.

4.2 Löslichkeit der weiteren Gase

Neben Kohlenstoffdioxid wurden weitere Gase, wie Methan, Sauerstoff, Stickstoff und die Edelgase untersucht. Im Vergleich zu CO_2 sind ihre Löslichkeiten in den Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten wesentlich geringer. Während CO_2 bei 300 K eine Henry-Konstante von 29 bar aufweist, sind es für Wasserstoff 3300 bar in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Aber nicht nur die Größenordnung der Henry-Konstanten, sondern auch deren Temperaturabhängigkeit ist unterschiedlich. Das deutlich anormale Löslichkeitsverhalten, wie bei Kohlenstoffdioxid und Xenon beobachtet, wird immer schwächer, bis beim Stickstoff kaum noch eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist. Für Neon und Wasserstoff wird die Löslichkeit bei höheren Temperaturen sogar größer; dass Temperaturverhalten ist also umgekehrt zum zuvor beschriebenen Kohlenstoffdioxid. In der weiteren Arbeit, soll nun beleuchtet werden wie es zu diesem Verhalten kommt.

Genauso wie beim Kohlenstoffdioxid hat die Verlängerung der Alkylkette am Kation nur einen sehr geringen Einfluss auf die Löslichkeit, welcher sich mit der linearen Abnahme der Teilchenzahldichte korrelieren lässt.

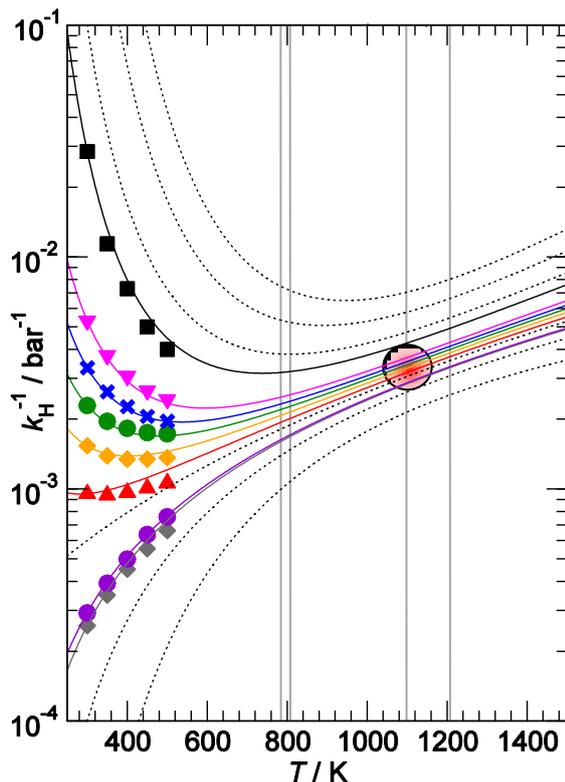


Abb. 23a: Extrapolation aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in inversen Henry-Konstanten in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ bis zum kritischen Punkt der ionischen Flüssigkeit. In grau sind die Abschätzungen des kritischen Punkts der anderen Gruppen eingezeichnet (vgl. Tab. 10).

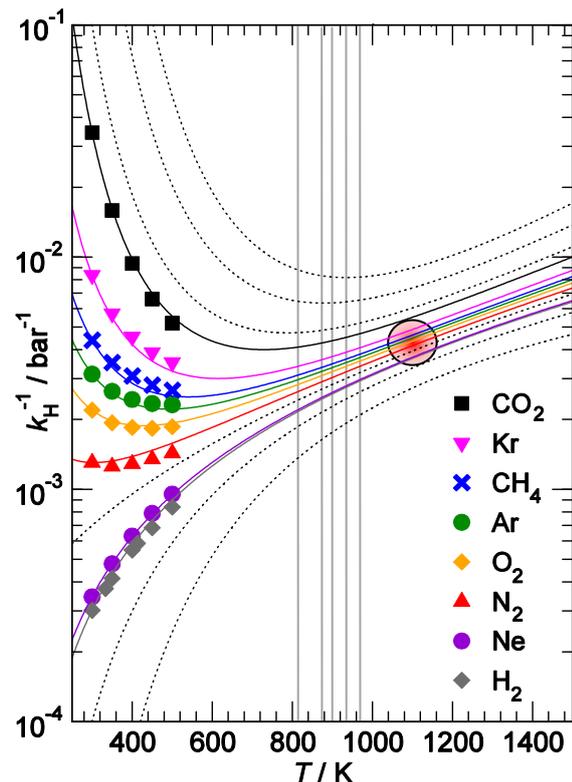


Abb. 23b: Extrapolation aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in inversen Henry-Konstanten in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ bis zum kritischen Punkt der ionischen Flüssigkeit. In grau sind die Abschätzungen des kritischen Punkts der anderen Gruppen eingezeichnet (vgl. Tab. 10).

4.2.1 Abschätzung des kritischen Punkts

Der kritische Punkt bezeichnet den thermodynamischen Zustand, bei dem die Dichte der Flüssigkeit und der Gasphase eines Stoffes den gleichen Wert annimmt, die Phasengrenze also verschwindet. Nach der Theorie von W. Hayduk und H. Laudie [144] für Wasser und andere assoziierte Lösungsmittel haben auch alle Gaslöslichkeiten am kritischen Punkt des Solvens einen gemeinsamen Wert. Dieses begründet sich darauf, dass die Solvatationsenthalpie aller Gase am kritischen Punkt des Lösungsmittels unendlich wird. D. Beutier und H. Renon [145] erweiterten diese Theorie 1978 auf alle Lösungsmittel, wiesen aber zusammen mit W. Schotte [146] darauf hin, dass es nahe des kritischen Punkts zu einer starken Änderung der Steigung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit kommen kann. Dieses macht die Bestimmung des kritischen Punkts des Lösungsmittels nur aus Gaslöslichkeiten, die bei recht tiefen Temperaturen gemessen wurden, schwieriger.

Den kritischen Punkt zu kennen ist hilfreich, denn er stellt in der Zustandsgleichung und zahlreichen anderen Abschätzungen eine wichtige Größe dar. In ionischen Flüssigkeiten ist er jedoch schwer zugänglich, da er deutlich oberhalb des Zersetzungspunkts liegt.

Für $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ wurde von Ngo *et al.* [147] ein Zersetzungspunkt für die rasche Zersetzung bei 455 °C ($= 726\text{ K}$) bestimmt und schon von Bonhôte *et al.* [15] auf $440 - 480\text{ °C}$ ($= 711 - 751\text{ K}$) für die Klasse der imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten mit dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion abgeschätzt. Sie gehören somit zu der Klasse thermisch sehr stabiler ionischer Flüssigkeiten; der kritische Punkt dürfte experimentell trotzdem nicht zugänglich sein.

Daher gibt es nur wenige Literatur zu den kritischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten. Rebelo *et al.* [148] und Freire *et al.* [149] schätzen den kritischen Punkt aus der Oberflächenspannung mit Hilfe der empirischen Gleichungen von Eötvös [150] und Guggenheim [151] ab. Yokozeki *et al.* [152] verwenden die Vetere-Methode [153], welche auf der Rackett-Gleichung [154] basiert, Shin *et al.* [155] verwenden die *group contribution method* (GCM) nach Joback [156] und Valderrama *et al.* [157] verwenden die modifizierte Lydersen-Joback-Reid-Methode (mLJR) [158] welche auch zu den *group contribution methods* gehört, um die kritischen Parameter abzuschätzen. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 zusammengefasst. Sie unterscheiden sich deutlich; während bei Rebelo *et al.* die Temperatur des kritischen Punkts mit steigender Alkylrestkettenlänge abnimmt, nimmt sie bei den Ergebnissen aus den *group contribution methods* von Valderrama *et al.* und Shin *et al.* mit länger werdenden Alkylrest zu. Bei Yokozeki *et al.* lässt sich kein systematisches Verhalten erkennen.

Mit Hilfe der hier entwickelten Anpassung (Kapitel 4.3.1, Seite 57) ist es möglich, die Gaslöslichkeiten zu höheren Temperaturen zu extrapolieren und so eine grobe Abschätzung des kritischen Punkts vorzunehmen. Da das exzess-chemische Potential nicht oder nur so wenig von der Kettenlänge abhängt, dass es innerhalb der statistischen Unsicherheit liegt (siehe Kapitel 4.1.4, Seite 45), ist auch bei dem kritischen Punkt keine Abhängigkeit von der Länge des Alkylrestes am Kation zu erkennen.

Aus dem Punkt, von dem an die Kurven nicht mehr weiter zusammenlaufen, lässt sich der kritische Punkt der ionischen Flüssigkeiten auf 1100 K abschätzen (siehe Abb. 23). Die Ergebnisse von Yokozeki *et al.*, Shin *et al.* und Valderrama *et al.* scheinen den Temperaturwert des kritischen Punktes deutlich zu unterschätzen, denn bei 800 K haben die Kurven noch eine deutlich unterschiedliche Steigung und laufen noch weiter

Tab. 10: Gegenüberstellung der abgeschätzten kritischen Temperaturen der ionischen Flüssigkeiten in der Literatur.

IL	T_c / K						
	Rebelo <i>et al.</i> [148]		Freire <i>et al.</i> [149]		Yokozeki <i>et al.</i> [152]	Shin <i>et al.</i> [155]	Valderrama <i>et al.</i> [157]
Gruppe							
Methode	Eötvös	Guggenheim	Eötvös	Guggenheim	Vetere	Joback-GCM	mLJR-GCM
$[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	1209	1100			808,8	788,05	806,1
$[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	1077	1012	1110 ± 18	1032 ± 13		831,39	851,8
$[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	967	932			815,0	876,24	897,6
$[\text{C}_8\text{MIm}][\text{NTf}_2]$						923,02	943,4

zusammen. Es ist fraglich, ob die von ihnen verwendeten Methoden, insbesondere die *group contribution method*, unmodifiziert in ionischen Flüssigkeiten angewendet werden können. Ihre Parameter wurden nicht für ionische Systeme entwickelt und es ist davon auszugehen, dass sie bedeutende Effekte nicht erfassen.

Auch wenn diese Simulationen bis 500 K durchgeführt wurden, ist dies zwar ein größerer Temperaturbereich als in den meisten Experimenten zugänglich, jedoch noch weit entfernt vom kritischen Punkt der ionischen Flüssigkeit und somit kann die ermittelte kritische Temperatur von 1100 K nur als grobe Abschätzung angesehen werden.

4.2.2 Einfluss der Größe und Ladung des Solutes

Wenn man die Temperaturabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials der verschiedenen Gase in der ionischen Flüssigkeit betrachtet, ist die Ähnlichkeit zu der Temperaturabhängigkeit des CO_2 -Testteilchens mit skalierten Wechselwirkungen offensichtlich. Die schwächer wechselwirkenden Gase weisen eine Parallele im Verhalten zum das CO_2 -Testteilchen ohne Coulomb-Wechselwirkungen und mit skalierten Lennard-Jones-Wechselwirkungen auf. Daher gelten viele Betrachtungen, die zuvor nur für Kohlenstoffdioxid gemacht wurden, für die anderen Gase analog. Diese Ähnlichkeit wird in Kapitel 4.3 „Enthalpie-Entropie-Kompensation“ verwendet, um das Lösungsverhalten zu beschreiben.

Anhand der untersuchten Edelgase lässt sich der Effekt der Größe des Testteilchens gut studieren. Je kleiner die Gase sind, desto größer ist das exzess-chemische Potential und

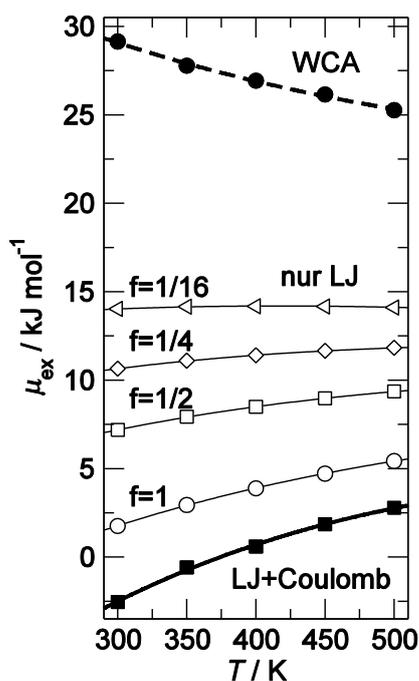


Abb. 17a: Temperaturabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials von CO_2 in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Zum direkten Vergleich ist diese Abbildung hier nochmals eingefügt.

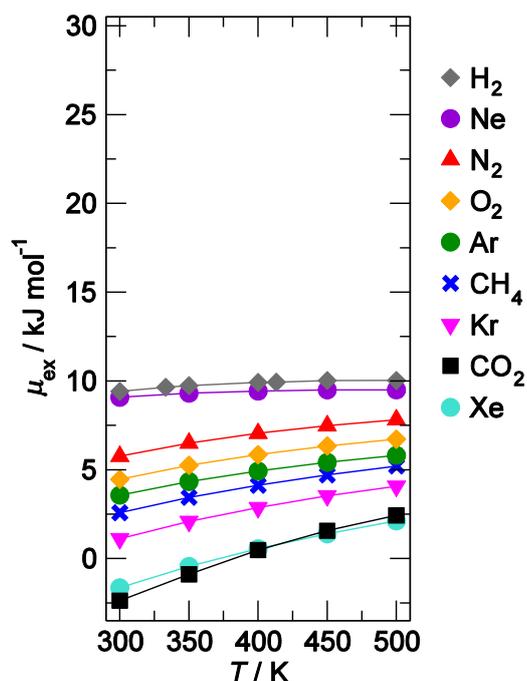


Abb. 24: Temperaturabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials verschiedener Gase in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$.

die Löslichkeit ist somit geringer. Die reine Größe des Teilchens, wie sie durch den Stoßdurchmesser σ im Lennard-Jones-Potential beschrieben wird, ist also nicht ausschlaggebend, sondern vielmehr die Potentialtiefe ε , die die attraktiven Wechselwirkungen beschreibt. Dieses spricht auch dagegen, dass Kavitäten für den Lösungsmechanismus ausschlaggebend sind.

Als Computereperiment wird dazu der Stoßdurchmesser σ des Xenon-Testteilchens auf 1/10 des ursprünglichen Werts gesetzt, die anderen Parameter werden unverändert beibehalten. Diese Veränderung hat auf die Größenordnung der Löslichkeit keine Auswirkung, lediglich die Veränderung der inversen Henrykonstanten mit der Temperatur ist deutlich schwächer ausgeprägt und stimmt nicht mehr mit den experimentellen Werten von Kumefan *et al.* [159] überein (siehe Abb. 25). Das verkleinerte Teilchen, das aber sonst die gleichen Wechselwirkungen trägt, weist immer noch ein anomales Löslichkeitsverhalten auf, welches aber deutlich weniger ausgeprägt ist. Somit sind für die Löslichkeit eines Testteilchens hauptsächlich seine attraktiven Wechselwirkungen von Bedeutung, die Größe hat nur eine untergeordnete Rolle. Die Polarisierbarkeit des Xenons wird nicht explizit berücksichtigt, da sie schon für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in Wasser nur einen kleinen Beitrag liefert [111].

Mit der entwickelten Fit-Funktion kann der Temperaturverlauf der Löslichkeit dieses hypothetischen Teilchens nicht mehr beschrieben werden. Bei diesem sehr kleinen Teilchen scheint die Enthalpie-Entropie-Kompensation nicht mehr ausschlaggebend für den Lösungsmechanismus zu sein.

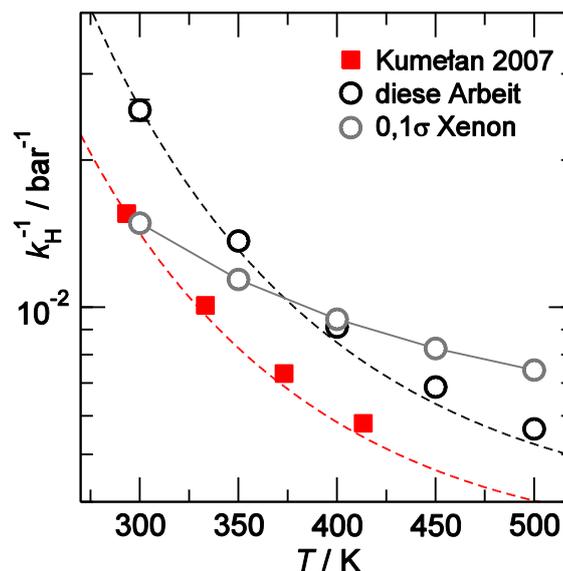


Abb. 25: Vergleich der Henry-Konstanten von Xenon in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 vergeben.

4.2.3 Diffusionskoeffizienten der gelösten Gase

Neben den thermodynamischen Aspekten ist auch die Kinetik von entscheidender Bedeutung für die Verwendung ionischer Flüssigkeiten in technischen Prozessen, wie der Trennung und Speicherung verschiedener Gase, aber auch für katalytische Prozesse. Denn wie schnell ein Gas in der Flüssigkeit transportiert wird, hat großen Einfluss auf die Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit. Somit ist es zur Bewertung der Güte eines Lösungsmittels notwendig, sowohl zuverlässige thermodynamische als auch kinetische Daten bei Operationsbedingungen zur Verfügung zu haben. Im Gegensatz zur Löslichkeit gibt es zur Diffusion von Gasen in ionischen Flüssigkeiten nur sehr wenig Daten (vgl. Tab. 16 im Anhang B.2). Erschwerend kommt hinzu, dass makroskopische Methoden zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten, die einen Gasfluss durch eine Probe messen, andere Ergebnisse für Selbstdiffusionskoeffizienten liefern können als mikroskopische, die diese direkt vermessen (NMR, FT-IR) [160].

Da hier der Diffusionskoeffizient mit Hilfe der molekulardynamischen Simulation von nur einem Teilchen über einen Zeitraum von 10 ns berechnet wurde, sind die Ergebnisse aufgrund der schlechten Statistik nur als grobe Abschätzung anzusehen. Daher ist es nicht sinnvoll Aktivierungsenergien aus ihnen zu bestimmen.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten der gelösten Gase sind mehr als eine Potenz größer als die der Ionen der ionischen Flüssigkeiten (vgl. dazu [51]). Die Gasdiffusion in ionischen Flüssigkeiten ist langsamer als in Wasser und klassischen organischen Lösungsmitteln, was insbesondere der höheren Viskosität des Solvens geschuldet ist. In

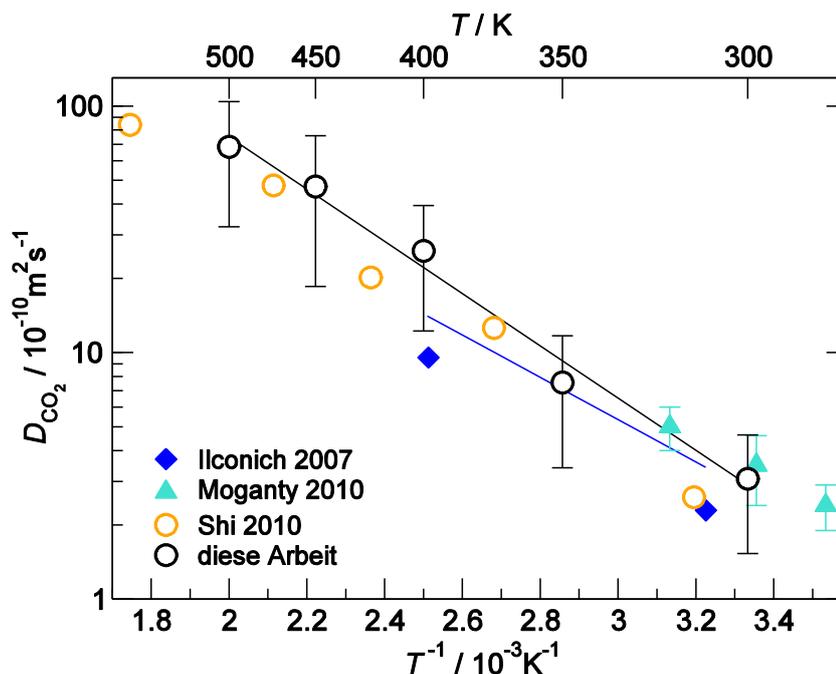


Abb. 26: Selbstdiffusionskoeffizienten von CO_2 in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Offene runde Symbole stehen für molekulardynamische Simulationen und gefüllte Symbole für experimentelle Ergebnisse.

Abb. 27 sind für drei ausgewählte Gase deren Löslichkeiten und Selbstdiffusionskoeffizienten in der ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ gegenübergestellt. Während die Löslichkeit der Gase unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten zeigen (links), nehmen die Selbstdiffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur für alle Gase zu (rechts). So kommt es bei Kohlenstoffdioxid zu dem Effekt, dass bei erhöhter Temperatur zwar die Diffusion des Gases in der ionischen Flüssigkeit schneller wird, sich die Löslichkeit aber deutlich verschlechtert. Eine erhöhte Diffusion ist meistens von Vorteil, denn sowohl die Kinetik von diffusionskontrollierten Reaktionen, als auch die Absorption durch eine Grenzfläche werden schneller. In diesem Fall kann allerdings weniger Gas in der ionischen Flüssigkeit aufgenommen werden.

Je kleiner das Gas ist und je schwächer es mit der ionischen Flüssigkeit wechselwirkt, desto größer sind seine Selbstdiffusionskoeffizienten. Welcher Effekt hierfür nun der dominierende ist, lässt sich aus den wenigen untersuchten Gasen nicht schlussfolgern.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten sind von der Viskosität des Lösungsmittels abhängig. Häufig wird hierfür die Stokes-Einstein-Gleichung [161] verwendet, die den Selbstdiffusionskoeffizient D_{12} eines gelösten Stoffes umgekehrt proportional zur Viskosität des Lösungsmittels η_2 setzt.

$$D_{12} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_2 r_{\text{eff}}} \quad (4.3)$$

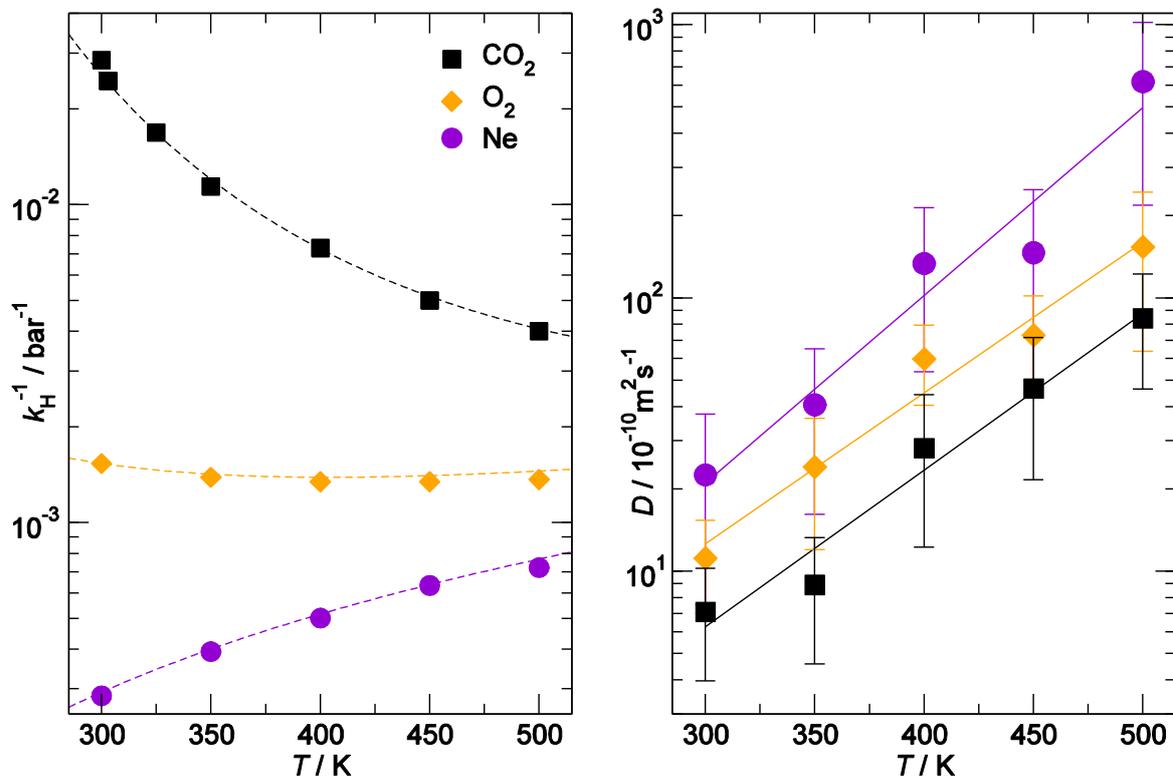


Abb. 27a: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in inversen Henry-Konstanten von drei ausgewählten Gasen in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$.

Abb. 27b: Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten der drei ausgewählten Gase in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$.

Die Stokes-Einstein-Gleichung wurde für die Diffusion von großen (sphärischen) Molekülen durch ein Kontinuum an Solvens (kleine Moleküle) entwickelt [162]. Der hier vorliegende Fall ist genau gegensätzlich dazu, da die Diffusion von sehr kleinen Gasteilchen in der ionischen Flüssigkeit beschrieben wird. Schon für reine ionische Flüssigkeiten und für Mischungen von ionischen Flüssigkeiten mit molekularen Lösungsmitteln wurde gezeigt, dass sowohl die Stokes-Einstein-Gleichung als auch die Stokes-Einstein-Debye-Gleichung [163] im Bereich hoher Konzentration ionischer Flüssigkeiten nicht gültig sind [164, 165, 166]. Dieses wird auf die auftretenden dynamischen Heterogenitäten zurückgeführt.

Für Diffusionskoeffizienten kleiner Teilchen in unendlicher Verdünnung wird im Allgemeinen folgende Abhängigkeit von der Viskosität angenommen,

$$D_{12} = Q\eta_2^q \quad (4.4)$$

wobei der Exponent q zwischen $-0,5$ und -1 variiert [162, S. 606]. Das Diffusionsverhalten in Wasser weicht deutlich von dem in anderen Medien ab, hier ist $q \approx -1$ [167]. Für Gase in ionischen Flüssigkeiten haben Morgan *et al.* $q = -0,6$ in ihren *Lag-Time*-Experimenten beobachtet [45].

Da Viskositäten innerhalb dieser Arbeit nicht berechnet wurden und keine Literaturdaten für die hohen Simulationstemperaturen vorliegen, lässt sich diese Abhängigkeit nur bei den tieferen Simulationspunkten überprüfen. Hinzu kommt, dass die berechneten Diffusionskoeffizienten nur eine große Abschätzung sind. Der Trend stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein (Abb. 43 in Anhang C.1).

4.3 Enthalpie-Entropie-Kompensation

4.3.1 Anpassung zur Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens

Um aus dem exzess-chemischen Potential den Enthalpie- und Entropiebeitrag zu bestimmen, wurde eine Anpassung der Temperaturabhängigkeit nach Gleichung (4.1) vorgenommen. Dabei wurden für den Referenzzustand von $T^0 = 298 \text{ K}$ und $P^0 = 1 \text{ bar}$ die Größen $\mu^{\text{ex},0}$, $s^{\text{ex},0}$ und c_p^{ex} bestimmt, wobei die Wärmekapazität in dem betrachteten Bereich als unabhängig von der Temperatur angenommen wird. Aus den gewonnenen Daten lässt sich $h^{\text{ex},0}$ über die Beziehung (2.49) bestimmen. Die Ergebnisse sind in Anhang A.2 zusammengefasst.

Inspiziert von H. Xie und R. Simha [134], die mit Hilfe der *lattice-hole theory* die Löslichkeit von Gasen in Polymeren untersucht haben und dabei einen linearen Zusammenhang zwischen der Solvations-Enthalpie und dem Logarithmus der Löslichkeit S eines Gases in den Polymeren gefunden haben, wird das exzess-chemische Potential mit der Solvations-Enthalpie korreliert. Zuerst wird dieses für Kohlenstoffdioxid und die CO_2 -Testteilchen mit skalierten Wechselwirkungen bis hin zum Weeks-Chandler-Anderson-Testteilchen durchgeführt [33]. Wie in Abb. 28a ersichtlich, findet sich ein linearer Zusammenhang, der durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann.

$$\mu^{\text{ex},0} = 0,63 h^{\text{ex},0} + 5,83 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4.5)$$

Auch die anderen Gase in den vier verschiedenen untersuchten imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten liegen annähernd auf dieser Geraden (siehe Abb. 28b). Die Anpassung kann allerdings etwas verfeinert werden und zur späteren Berechnungen wird Gleichung (4.7) genutzt, die als türkisfarbene Kurve in Abb. 28b eingezeichnet ist.

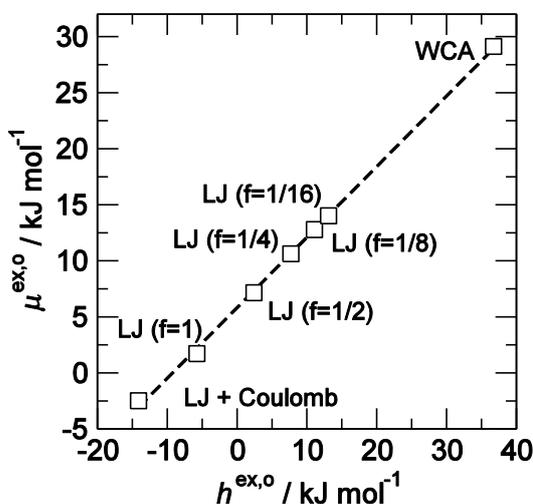


Abb. 28a: Korrelation der Solvationsenthalpie und des exzess-chemischen Potentials in $[\text{C}_2\text{Mim}][\text{NTf}_2]$ der verschiedenen Varianten von CO_2 .

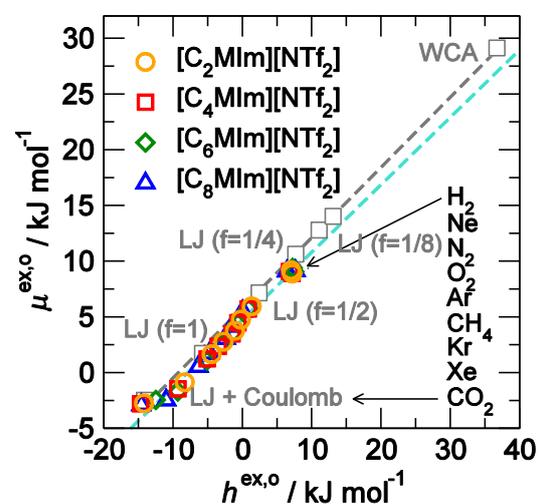


Abb. 28b: Korrelation der Solvationsenthalpie und des exzess-chemischen Potentials aller untersuchten Gase in den verschiedenen ionischen Flüssigkeiten.

$$\mu^{\text{ex},0} = 0,605 h^{\text{ex},0} + 4,7615 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4.6)$$

$$\Leftrightarrow h^{\text{ex},0} = 1,653 \mu^{\text{ex},0} - 7,8702 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4.7)$$

Für die Solvatations-Entropie erhält man folglich:

$$s^{\text{ex},0} = 2,2 \mu^{\text{ex},0} - 26,4 \text{ J mol}^{-1} \quad (4.8)$$

Die Wärmekapazität c_p^{ex} lässt sich auch als lineare Abhängigkeit von $\mu^{\text{ex},0}$ ausdrücken, auch wenn hier die Abweichungen deutlich stärker sind (siehe Abb. 29).

$$c_p^{\text{ex}} = -1,837 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \mu^{\text{ex},0} + 28,621 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (4.9)$$

Mit diesem abgeleiteten Wissen ist es nun möglich von $\mu^{\text{ex},0}$ ausgehend $\mu^{\text{ex}}(T)$, $s^{\text{ex}}(T)$, und $h^{\text{ex}}(T)$ zu berechnen. Für die temperaturabhängige Henrykonstante $k_H(T)$ wird zusätzlich lediglich das Volumen benötigt. Um den Startpunkt $\mu^{\text{ex},0}$ zu berechnen, können aber nicht nur Simulationen durchgeführt werden, sondern er kann auch aus experimentellen Daten, z.B. Henry-Konstanten, bestimmt werden. Mit dieser entwickelten Fit-Funktion kann aus einem einzelnen Datenpunkt ein sinnvoller Temperaturverlauf vorhergesagt werden.

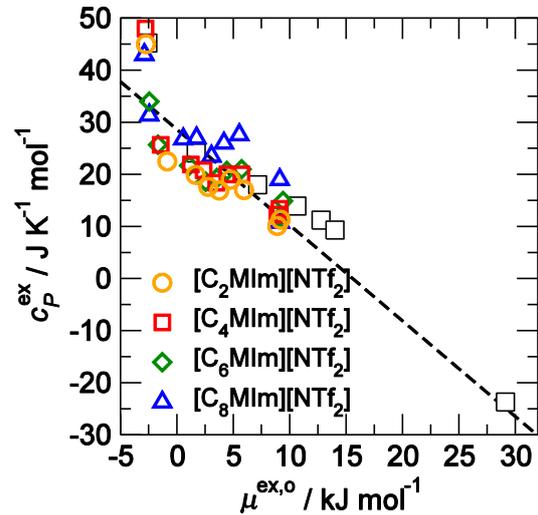


Abb. 29: Korrelation des exzess-chemischen Potentials und der Wärmekapazität bei Standardbedingungen aller untersuchten Gase in den verschiedenen ionischen Flüssigkeiten.

4.3.2 Anwendung der Anpassung

In dieser Arbeit findet sich nicht der Platz, um für jedes Gas in diesen ionischen Flüssigkeiten die Löslichkeiten im Vergleich zu experimentellen Daten im Detail zu besprechen. Die Vergleichsabbildungen befinden sich in Anhang C.1. Insgesamt ist die Übereinstimmung gut, wobei die Anzahl und Zuverlässigkeit der Studien bei den verschiedenen Gasen sehr unterschiedlich ist.

Besonders kontrovers wurde die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Wasserstoff diskutiert [42, 128, 168 – 174]. Die Bestimmung der Löslichkeit von Wasserstoff ist aufgrund der geringen Masse des Gases und seiner recht geringen Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten besonders schwierig [175]. Daher soll nun am Beispiel von Wasserstoff in IUPAC-Referenzsubstanz $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ gezeigt werden, wie hilfreich die Fit-Funktion beim Bewerten experimenteller Werte ist.

Kumelan *et al.* [168] veröffentlichten 2006 Ergebnisse aus der *optical method* im großen Temperaturbereich von 293 bis 413 K die eine bessere Löslichkeit bei erhöhter Temperatur vorhersagten. Die Werte von Gomes 2007 [169] widersprachen diesem diametral und auch die Ergebnisse von Finotello *et al.* [170] aus dem darauffolgenden

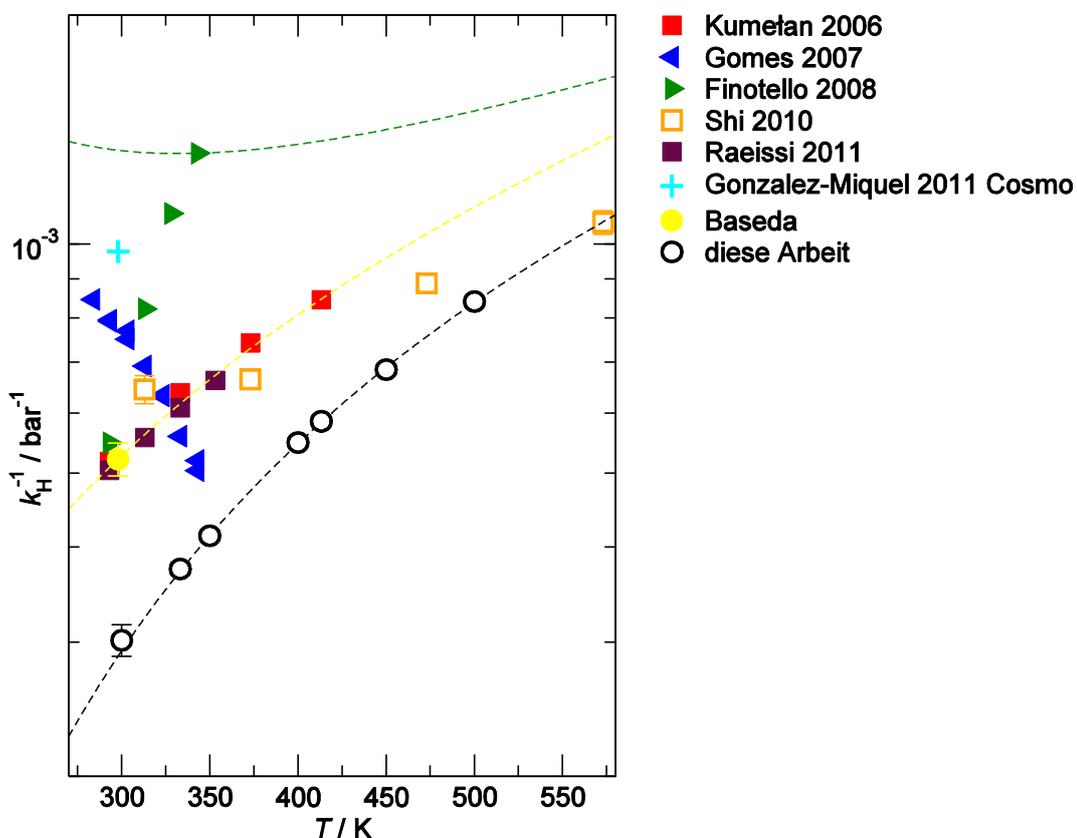


Abb. 30: Vergleich der inversen Henrykonstanten von Wasserstoff in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Offene Symbole stehen für molekulare Simulationen, Kreuze für Modellierungsmethoden und die gefüllten Symbole für experimentelle Werte. Quadrate verweisen auf Ergebnisse aus der *optical method*, Kreise auf NMR-Experimente, und Dreiecke auf *pressure drop methods*. Wenn keine Fehlerbalken eingetragen sind, so ist der angegebene Fehlerbereich kleiner als das Symbol, oder in den Veröffentlichungen wurden keine Angaben getätigt (vgl. hierzu Tab. 15).

Jahr stimmten mit keiner der anderen Untersuchungen überein. Diese Unstimmigkeit war die Motivation, zu versuchen die Löslichkeit von Wasserstoff zu simulieren.

Bei der klassischen molekulardynamischen Simulation werden keine Quanteneffekte berücksichtigt, allerdings wird mit effektiven Potentialen gearbeitet und der Einfluss der Quanteneffekte wird bei den untersuchten Temperaturen als nur gering angesehen (vgl. [98]).

Die hier durchgeführten Simulationen verwenden für Wasserstoff ein Ein-Zentren Lennard-Jones-Teilchen mit der Tiefe und Position des Minimums nach der Potentialkurve von Patkowski *et al.* [97]. Auch wenn das Wasserstoffmolekül sehr klein und wenig polarisierbar ist, so liefert dieses als Kugel zwar die Größenordnung und Temperaturentwicklung der Löslichkeit, kann aber keine Absolutwerte wiedergeben.

Shi *et al.* [128] haben auch molekulare Simulationen zu dieser Fragestellung durchgeführt und zwei verschiedene Potentiale genutzt. Zum einem das von V. Buch [176] und zum anderen das von R. F. Cracknell [98], wobei das letztere die bessere Übereinstimmung mit den Ergebnisse von Kumelan *et al.* zeigte. Diese Ergebnisse wurden 2011 durch Messungen von Raeissi *et al.* [171] ebenfalls mit der *optical method* bestätigt und können daher nun als gesichert angenommen werden.

M. Baseda und W. Baumann [177] haben kürzlich die Löslichkeit von Wasserstoff bei Raumtemperatur auf 1,4 mmol/L in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ und 1,6 mmol/L in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ mit Hilfe der NMR-Technik bestimmt, indem die sie die ionische Flüssigkeit mit Wasserstoff gesättigt und anschließend vermessen haben [178]. Der Fehler beträgt ungefähr 5 %. In Henry-Konstanten umgerechnet sind das (2772 ± 138) bar bzw. (1916 ± 96) bar. Mit dieser Methode ist es nur relativ schwierig möglich temperaturabhängig zu messen. Mit Hilfe der Fit-Funktion ist es nun möglich aus diesen einem Wert die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit vorherzusagen (gestrichelte gelbe Linie). Die Übereinstimmung mit den Werten von Kumelan *et al.* und Raeissi *et al.* ist hervorragend.

Dieses Beispiel zeigt, wie hilfreich das Wissen um die Enthalpie-Entropie-Kompensation und die daraus entwickelte Fit-Funktion ist. Aus nur einem verlässlichen Datenpunkt lässt sich eine sinnvolle Temperaturvorhersage entwickeln.

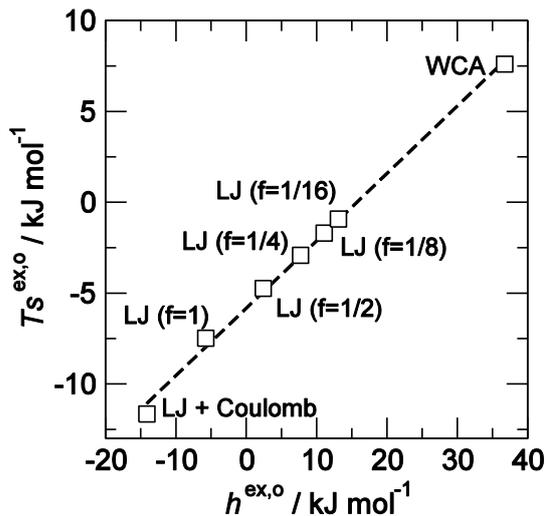


Abb. 31a: Korrelation der Solvations-Enthalpie und Solvations-Entropie bei Standardbedingungen in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ der verschiedenen Varianten von CO_2 .

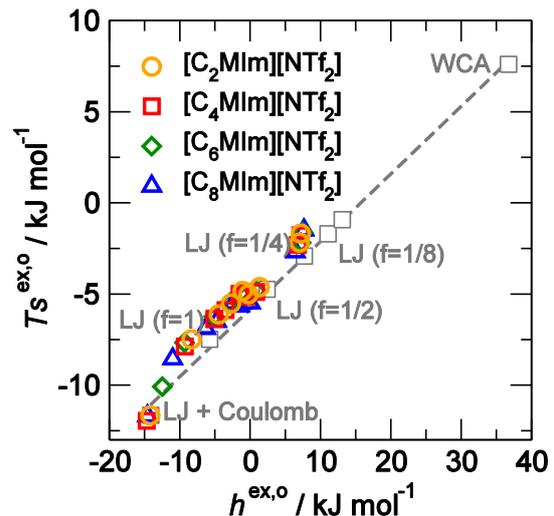


Abb. 31b: Korrelation der Solvations-Enthalpie und Solvations-Entropie bei Standardbedingungen aller untersuchten Gase in den verschiedenen ionischen Flüssigkeiten.

4.3.3 Erklärung der Enthalpie-Entropie-Kompensation

Wenn man die Entropie und Enthalpie der Solvation gegeneinander aufträgt, erhält man ebenfalls eine Gerade, sowohl für die CO_2 -Testteilchen, als auch für alle anderen untersuchten Gase. Eine große positive Solvations-Enthalpie wird für die schwach wechselwirkenden Solute beobachtet und ist verknüpft mit einer positiven Solvations-Entropie, wohingegen eine negative Solvations-Enthalpie mit einer negativen Solvations-Entropie einhergeht. Dieses kann darin begründet sein, dass durch das Solut-Molekül ein gewisser Grad an Ordnung in das System eingebracht wird, indem es seine direkte Umgebung strukturiert und somit dem Solvens weniger Freiheitsgrade zur Verfügung stehen. Eine alternative Erklärung könnte sein, dass bevorzugte Wechselwirkungen den Konfigurationsraum des Solut-Moleküls einschränken.

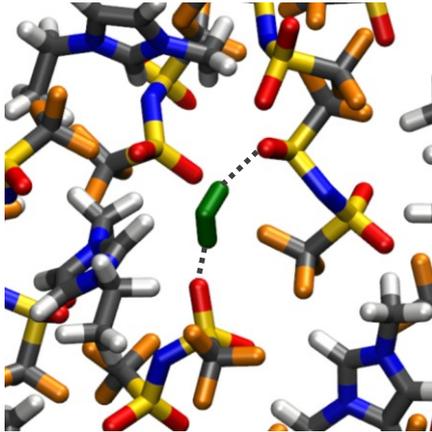


Abb. 32a: Isoliertes Wassermolekül in $[C_2MIm][NTf_2]$ in einer typischen *double donor* Konfiguration. Durch das Wasser wird eine Brücke zwischen zwei Anionen gebildet.

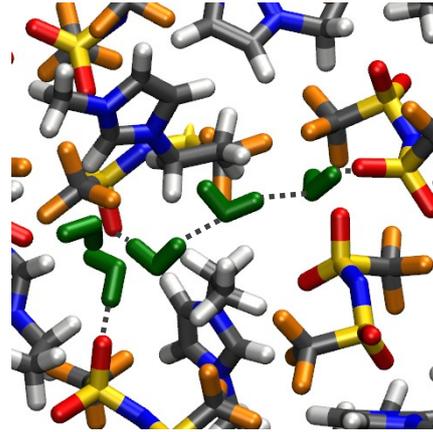


Abb. 32b: Bei höheren Wasserkonzentrationen kommt es zur Ausbildung von Wasserclustern in der ionischen Flüssigkeit.

4.4 Einfluss von Verunreinigungen

Verunreinigungen in ionischen Flüssigkeiten sind im Experiment leider nie ganz auszuschließen und können zu Abweichungen von Simulationsergebnissen führen. Die häufigsten Verunreinigungen in ionischen Flüssigkeiten sind organische Lösungsmittel, Chlorid und Wasser [50]. Chlorid und Lösungsmittel können als Verunreinigung aus der Synthese enthalten sein. Ein viel größeres Problem ist Wasser, das auch von diesen relativ hydrophoben ionischen Flüssigkeiten aus der Atmosphäre aufgenommen wird, da sie hygroskopisch sind. Spuren von Wasser im Bereich von 100 ppm sind nahezu immer enthalten. Da die ionischen Flüssigkeiten vom Typ $[C_nMIm][NTf_2]$ eine relativ große Mischungslücke mit Wasser aufweisen, sei hier der Bereich kleiner Wasserkonzentrationen von bis zu zwei Gewichtsprozenten betrachtet.

Bereits diese geringen Wasserkonzentrationen haben einen Einfluss auf die physikochemischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten. So reduzieren schon geringe Mengen Wasser die Viskosität deutlich, was für industrielle Anwendungen von Vorteil sein kann [179].

Wasser verändert auch die Gaslöslichkeitseigenschaften der ionischen Flüssigkeit. Die Anzahl der Studien zu diesem Gebiet ist sehr begrenzt. Schon 2004 hatten Baltus *et al.* [41] für CO_2 in $[C_8MIm][NTf_2]$ Veränderungen durch Feuchtigkeitseinwirkung untersucht und einen Anstieg der Löslichkeit festgestellt.

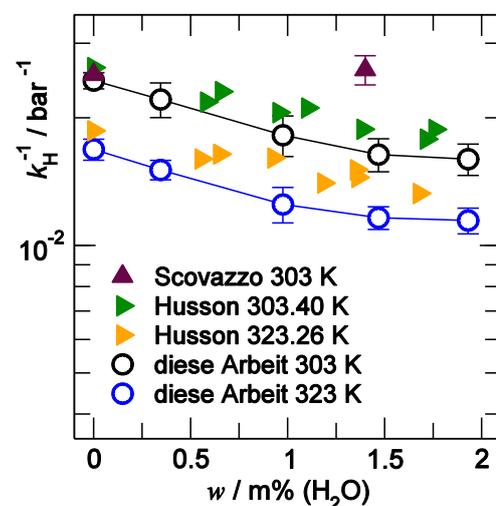


Abb. 33: Vergleich der Löslichkeit von CO_2 in $[C_2MIm][NTf_2]$ -Wasser-Mischungen mit experimentellen Daten.

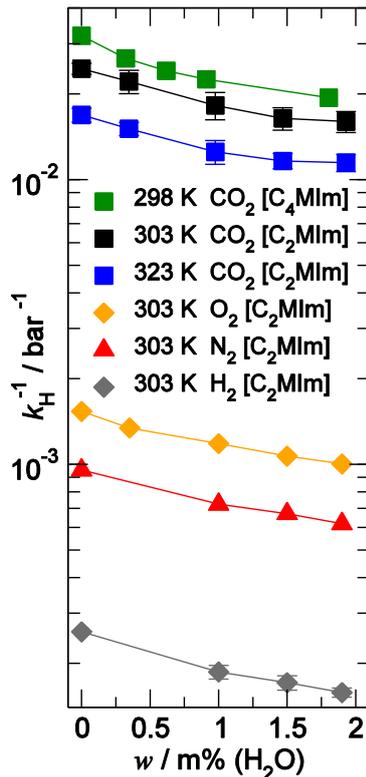


Abb. 34: Einfluss der Wasserkonzentration in der ionischen Flüssigkeit mit [NTf₂]-Anion auf die inversen Henry-Konstanten verschiedener Gase.

Alkylrestes am Kation und eine veränderte Temperatur, wie am Beispiel des CO₂ überprüft, liefern den nahezu gleichen linearen Abfall der Löslichkeit, so dass folgende Proportionalität aufgestellt werden kann:

$$k_H^{-1} \propto \exp[(-0,23 \pm 0,02)\mathcal{W}_{\text{H}_2\text{O}}] \quad (4.10)$$

Die Abnahme der Löslichkeit setzt sich aus zwei Effekten zusammen, zum einem aus der Änderung der freien Solvationsenergie, zum anderem aus der Änderung der Teilchenzahldichte, die in die Berechnung der Löslichkeit eingeht. Die Änderung der freien Solvationsenergie kann Abb. 35 als relatives exzess-chemisches Potential entnommen werden. Der Einfluss der Teilchenzahldichte folgt Gleichung (2.56) und trägt zu ungefähr einem Drittel zur Verringerung der Löslichkeit bei. Der größere Beitrag kommt also aus der Reduktion des exzess-chemischen Potentials von z.B. $-2,42$ kJ/mol für CO₂ in der reinen trockenen ionischen Flüssigkeit zu $-1,87$ kJ/mol, wenn 1 m% Wasser in der Lösung vorhanden ist.

Um über die Effekte, die zur Löslichkeit beitragen, genauere Aussagen machen zu können, wird wieder mit der rein abstoßenden Kohlenstoffdioxidvariante gearbeitet, dem WCA-CO₂. In Abb. 35 ist zu sehen, dass bei diesem Teilchen, welches keine attraktiven Wechselwirkungen (rot) enthält, Wasser einen größeren Einfluss auf das exzess-

Und auch Scovazzo *et al.* [180] haben im gleichen Jahr in einer mit Wasser gesättigten Lösung von [C₄MIm][NTf₂] eine leicht erhöhte Löslichkeit gefunden. Dem widersprechen die systematischen Studien von Husson *et al.* [181], die eine Abnahme der Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid mit steigender Wasserkonzentration in der ionischen Flüssigkeit sehen. Genau dieser Effekt wird auch in diesen Simulationen beobachtet und das in nahezu quantitativer Übereinstimmung mit den Werten von Husson *et al.* (vgl. Abb. 33). Dies ist besonders dadurch bemerkenswert, da drei verschiedene Kraftfelder (für ionische Flüssigkeit, Wasser und CO₂) verwendet wurden, die nicht explizit für diese Mischungen oder Löslichkeiten parametrisiert wurden.

Die Verringerung der Löslichkeit beträgt bei der Zugabe von einem Massenprozent Wasser (1 m%), was einem Stoffmengenanteil von 0,17 entspricht, rund 30 %. Diese Abnahme ist für alle der hier untersuchten Gase gleich. Und auch die Länge des

chemische Potential hat. Die Löslichkeit wird stärker herabgesetzt als beim klassischen CO_2 in den identischen ionischen Flüssigkeiten.

Kohlenstoffdioxid und Wasser scheinen also in einem Konkurrenzkampf um die bevorzugten attraktiven Wechselwirkungsplätze der ionischen Flüssigkeit zu stehen. Hierbei kann das WCA- CO_2 , das keine attraktiven Wechselwirkungen aufweist, weniger mithalten; seine Löslichkeit verschlechtert sich stärker. Die Wassermoleküle wirken wie Hindernisse, die die Aufenthaltsorte für die weiteren Gase blockieren; Wasser kann daher auch als *antisolvent* bezeichnet werden, da sich in seiner Gegenwart die Löslichkeit der anderen Solute reduziert.

Die Abnahme der Löslichkeit mit der Wasserkonzentration bietet eine Analogie zur Abnahme der Löslichkeit bei kürzer werdenden Alkylrest am Kation (vgl. dazu Abb. 22b). Die Löslichkeit von Gasen wird also von vielen Parametern beeinflusst, die alle als Stellschrauben zur Steuerung der Eigenschaften genutzt werden können.

Die leicht geringere Kohlenstoffdioxid-Löslichkeit in vielen Literaturdaten zu den in dieser Arbeit simulierten Werten (vgl. Abb. 18, Abb. 38 – Abb. 40) ist insbesondere in den frühen Studien signifikant, bei denen noch kein besonderes Augenmerk auf die Trocknung der ionischen Flüssigkeiten gelegt wurde, ist also wahrscheinlich auf einen erhöhten Wassergehalt zurückzuführen.

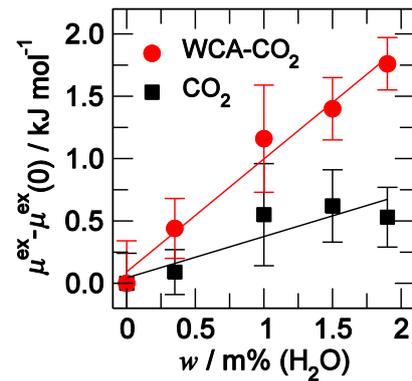


Abb. 35: Relatives exzess-chemisches Potential von CO_2 und WCA- CO_2 bei 303 K in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ als Funktion des Wassergehalts. Die eingezeichnete lineare Anpassung ist eine Hilfestellung.

4.5 Lösungsmechanismus

Wie Gomes *et al.* [23] betonten, sind Mischungen von ionischen Flüssigkeiten mit molekularen Komponenten „*complex fluids*“, mit reichhaltigen strukturellen Charakteristika, die aus dem Wechselspiel von Coulomb- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen entstehen und von energetischen und entropischen Beiträgen beeinflusst werden. Die Eigenschaften werden nicht nur durch die Wechselwirkungsenergien, sondern auch durch den Konfigurationsraum, der Reorganisation des Solvens und eventueller Konfigurationsänderungen des Solut-Moleküls bestimmt.

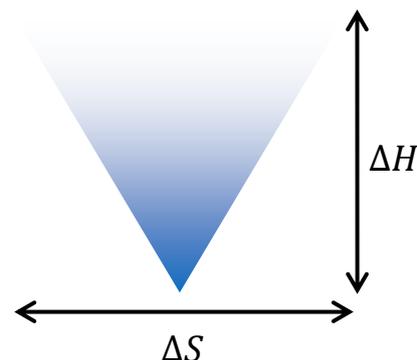


Abb. 36: Schema zur Verdeutlichung des *funnel-like free energy space*.

Beim Lösungsmechanismus von kleinen Solut-Molekülen in ionischen Flüssigkeiten zeigen sich Parallelen zur hydrophoben Hydratation, wie sie beim Wasser bekannt ist, jedoch ist es der ionischen Flüssigkeit aufgrund ihrer Geometrie nicht möglich, ein vollständiges Wasserstoffbrückennetzwerk in der Stärke auszubilden, wie es beim Wasser vorliegt. In Wasser spricht man von einem „*hole-type*“ Löslichkeitsverhalten, denn die Solvatationsentropie ist auch für völlig repulsive Teilchen negativ [182].

Davon unterscheidet sich das Verhalten in den ionischen Flüssigkeiten deutlich. Sie sind nicht fähig, völlig repulsive Teilchen zu solvatisieren. Der Lösungsmechanismus, der zu dem anormalen Löslichkeitsverhalten führt, muss in den ionischen Flüssigkeiten also ein anderer als in Wasser sein. Das spontane Auftreten von größeren Kavitäten ist in den ionischen Flüssigkeiten äußerst selten. Es bestehen Analogien zum Löslichkeitsverhalten von Gasen in Polymerlösungen. Der prägende Mechanismus ist eine Enthalpie-Entropie-Kompensation.

Die Löslichkeitseigenschaften lassen sich mit einer „*funnel-like free energy landscape*“ beschreiben, also einem trichterartigen Konfigurationsraum, in dem viele repulsive Konfigurationen, mit hoher potentieller Energie und nur wenige attraktive Zustände mit geringer potentieller Energie existieren; letztere verursacht durch spezifische Solut-Solvens-Wechselwirkungen. Dies ist in Übereinstimmung mit den beobachteten Anionen- [183, 184] und Kationeneffekten [185].

Wittich und Deiters [186] haben den Lösungsmechanismus verschiedener Gase in $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{PF}_6]$ ebenfalls mit der Widom-Testteilchenmethode untersucht. Zum einem weisen sie darauf hin, dass die Boxgeometrie Einfluss auf die Simulationsergebnisse haben kann. Dieses wird in dieser Arbeit umgangen, indem mit deutlich größeren Systemen gearbeitet wird (343 im Vergleich zu 64 Ionenpaaren). Zum andern postulierten sie, dass Polarisierbarkeit und Elektrostatik ausschlaggebend für die

Löslichkeit sind. Obgleich das Deaktivieren der Coulomb-Wechselwirkungen einen starken Einfluss hat und das exzess-chemische Potential um 3-4 kJ/mol vergrößert, wirkt sich die Veränderung der Lennard-Jones-Wechselwirkungen des CO_2 deutlich stärker aus. In dem Fall des rein repulsiven WCA- CO_2 kommt es zu einer Änderung von ungefähr 30 kJ/mol in der freien Solvatationsenergie, was zu einer Reduzierung der Löslichkeit um mehrere Größenordnungen führt. Wenn man die Veränderungen in den exzess-chemischen Potentialen vergleicht, die zum einem von elektrostatischen, zum anderen durch die attraktiveren Van-der-Waals-Wechselwirkungen verursacht werden, scheint es unwahrscheinlich, dass die Polarisierung des Solutes qualitative Änderungen im Löslichkeitsverhalten hervorruft.

Andere Lösungsmittel in der ionischen Flüssigkeit treten mit den zu solvatisierenden Gasen in Konkurrenz um die bevorzugten Wechselwirkungszentren und reduzieren somit die Löslichkeit. Genauso wird bei Temperaturanstieg das Gas ausgetrieben, da es weniger Struktur motive in der Flüssigkeit gibt, die von dem Gas als Umgebung energetisch favorisiert werden.

5. Ausblick

Wieweit sich ionische Flüssigkeiten technologisch durchsetzen werden, ist noch offen. Mittlerweile gibt es einige Anwendungen und viele weitere Ideen. Allerdings sind die Herstellungskosten ionischen Flüssigkeiten noch so hoch, dass sich der Einsatz in den meisten Fällen nicht rentiert. Die hohen Erwartungen [2] die vor 10 Jahren, insbesondere im Bereich der „*Green Chemistry*“ [187], an den zukünftigen Einsatz von ionischen Flüssigkeiten gestellt wurden, konnten bislang nicht erfüllt werden. Wahrscheinlich werden ionische Flüssigkeiten in naher Zukunft einen Nischenmarkt einnehmen. Neben dem Basil-Prozess, der ersten wirklichen Anwendung von ionischen Flüssigkeiten im industriellen Maßstab [188], werden sie mittlerweile z.B. zur Quecksilberadsorption [31] und als Schmiermittel in Hochdruckpumpen für Wasserstofftankstellen [29] eingesetzt.

In der wissenschaftlichen Forschung erregen ionische Flüssigkeiten aber weiterhin ein hohes Interesse. Mit ihrem hochkomplexen Verhalten und besonderen Eigenschaften, aber auch durch die unzähligen Möglichkeiten Kationen und Anionen zu kombinieren, liefern sie Forschungsansätze in den unterschiedlichsten Bereichen der Chemie, Physik und Ingenieurwissenschaften. Die Wechselwirkungen von ionischen Flüssigkeiten mit Soluten sind so komplex, dass sie noch nicht vollständig verstanden sind, was Anlass zu weiteren Studien gibt.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass in $[C_nMIm][NTf_2]$ eine Enthalpie-Entropie-Kompensation das Lösungsverhalten von kleinen Soluten bestimmt. Ihr Temperaturverhalten lässt sich mit Hilfe der neu entwickelten Anpassung sehr gut beschreiben. Nun ist zu überprüfen, ob dieses Verhalten auch in anderen ionischen Flüssigkeiten und komplexen Lösungsmitteln auftritt, und ob sich das Temperaturverhalten mit ähnlichen Methoden beschreiben lässt.

Interessant ist es auch, die Löslichkeit in weiteren Mischungen von ionischen Flüssigkeiten mit molekularen Lösungsmitteln zu untersuchen. Für die $[C_nMIm][NTf_2]$ /Wasser-Mischungen ist dies bereits geschehen, allerdings nur im Bereich kleiner Wasserkonzentrationen, da diese Mischungen eine große Mischungslücke aufweisen. Für weitere Studien geeignete Lösungsmittel, die vollständig mischbar sind, wären z.B. Alkohole oder Alkylencarbonate. Mischungen von ionischen Flüssigkeiten erfahren immer größere Aufmerksamkeit, da sie technologisch äußerst interessant sind. Durch den Einsatz von Mischungen werden nicht nur die Kosten pro Volumeneinheit reduziert, sondern es werden auch zahlreiche Eigenschaften verbessert. Insbesondere wird durch die Verwendung von Mischungen die häufig zu hohe Viskosität der reinen ionischen Flüssigkeit verringert. Mischungen von Carbonaten und ionischen Flüssigkeiten werden als Elektrolyt für Lithium-Ionen-Akkus diskutiert, da sie die Entflammbarkeit deutlich herabsetzen [189].

Ein weiterer Schritt zur Fortsetzung ist es andere Solute zu untersuchen. Für die in dieser Arbeit untersuchten, relativ kleinen Gase konnte mit Hilfe der Overlapping-Distribution-Methode gezeigt werden, dass die schnelle Widom-Testteilchen-Insertionsmethode ausreichend ist. Für größere Moleküle und solche, die spezifische Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel haben, ist davon nicht mehr auszugehen. Interessante Solute sind z.B. CO, H₂S, H₂O und Hg. All diese Stoffe sind bei der Erdgasaufbereitung von großer Bedeutung. Um ihre Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten zuverlässig untersuchen zu können, müssen andere Methoden zur Kalkulation des exzess-chemischen Potentials verwendet werden. Hierzu gibt es zahlreiche Testteilchenmethoden die eine schrittweise Insertion durchführen, sowie die CFC-MC-Methode [190], in welcher Monte-Carlo-Schritte mit molekulardynamischen Schritten kombiniert werden. Der Aktivitätskoeffizient von Wasser in ionischen Flüssigkeiten ist damit schon erfolgreich untersucht worden [129].

Ein weiterer Ansatzpunkt für fortführende Arbeiten sind neue experimentelle Werte. Die Henry-Konstante von Wasserstoff in [C₆MIm][NTf₂] liegt mittlerweile relativ gesichert vor; drei Arbeitsgruppen haben ähnliche Werte gemessen. An diesen Datenpunkt kann ein Wasserstoffpotential angepasst werden, welches dann geeignet wäre, die Henry-Konstanten auch in absoluter Übereinstimmung mit Messdaten wiederzugeben. Dieses neue Wasserstoffpotential ließe sich für weitere Simulationen verwenden und sollte die Löslichkeit in unterschiedlichen ionischen Systemen deutlich besser beschreiben.

Ionische Flüssigkeiten haben in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit in der Forschung erhalten, aber trotzdem sind noch einige Fragen unbeantwortet. Insbesondere das komplexe Wechselspiel der in ihnen dominierenden Kräfte, gibt Anlass zu wissenschaftlichen Kontroversen. Dieses spannende Forschungsgebiet birgt noch viele Geheimnisse, welche auch durch die sich beständig weiterentwickelnden Möglichkeiten der Computersimulation erschlossen werden können.

6. Zusammenfassung

Mit Hilfe der molekulardynamischen Simulation konnten nicht nur experimentell gemessene Gaslöslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten reproduziert werden, sondern auch entscheidende Hinweise zum Lösungsmechanismus gegeben werden.

In dieser Arbeit wurde insbesondere die Löslichkeit von CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 , H_2 und von den Edelgasen in den Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ mit $n = 2, 4, 6, 8$ untersucht. Bei den gut löslichen Gasen Kohlenstoffdioxid und Xenon wird ein deutlich anomales Löslichkeitsverhalten beobachtet, denn bei höherer Temperatur sinkt zwar die Dichte, aber es stehen weniger bevorzugte Umgebungsplätze zur Verfügung. Bei den weniger gut löslichen Gasen ist dieses Verhalten immer schwächer ausgeprägt, bis beim Stickstoff kaum noch eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist. Für Neon und Wasserstoff wird die Löslichkeit bei höheren Temperaturen sogar größer.

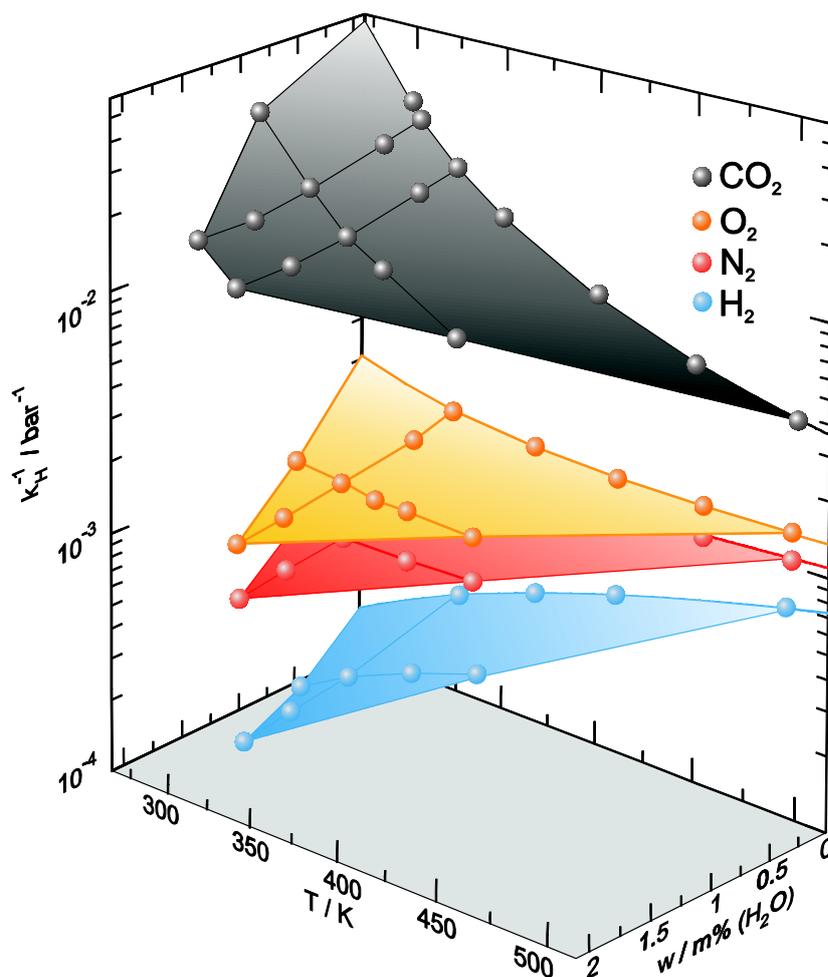


Abb. 37: 3D-Plot der inversen Henrykonstanten von vier Gasen in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ in Abhängigkeit von der Temperatur und Wassergehalt in der ionischen Flüssigkeit.

Zur Berechnung des exzess-chemischen Potentials, welches die Grundlage zur Berechnung von Henry-Konstanten ist, wurde sowohl die Overlapping-Distribution-Methode als auch die Widom-Testteilchen-Methode verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass die deutlich schnellere Widom-Methode zur Berechnung der Löslichkeiten der untersuchten Gase in ionischen Flüssigkeiten genutzt werden kann, wenn die Insertionsraten hoch genug gewählt werden.

Die Übereinstimmung der berechneten Henry-Konstanten mit experimentellen Werten ist gut, wobei die Datenlage bei den untersuchten Gasen sehr unterschiedlich ist. Während sich für die Löslichkeit von Wasserstoff die verschiedenen Publikationen sogar in der Temperaturabhängigkeit widersprechen, ist das Bild für Kohlenstoffdioxid sehr konsistent. Hier konnte sogar gezeigt werden, dass die etwas geringeren Löslichkeiten im Experiment auf den Wassergehalt der ionischen Flüssigkeit zurückgeführt werden können. Dazu wurden die Henry-Konstanten der Gase in $[C_nMIm][NTf_2]$ /Wassermischungen bestimmt. Mit steigendem Wassergehalt sinkt die Löslichkeit der Gase, da das Wasser mit den Gasen um die gleichen Wechselwirkungszentren konkurriert.

Die molekulardynamische Simulation bietet den Vorteil, auch Parameter verändern zu können, die im Experiment nicht variabel sind. So wurde durch die systematische Skalierung der Wechselwirkungen eines Testteilchens in der Größe eines CO_2 -Moleküls gezeigt, dass Kavitäten in dieser Größe nur eine untergeordnete Rolle für das Lösungsverhalten spielen.

Aus der Temperaturabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials lassen sich sowohl der Entropie- als auch der Enthalpiebeitrag zur freien Solvatationsenergie bestimmen. Die Löslichkeit wird maßgeblich durch eine Solvatationsenthalpie-Entropie-Kompensation bestimmt. Mit diesem Wissen konnte eine Anpassung entwickelt werden, die das Temperaturverhalten der Gaslöslichkeit aus nur einem Datenpunkt voraussagt und somit zur Überprüfung der Konsistenz von Daten gut geeignet ist. Diese Funktion erlaubt Prognosen der Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit für viele Gase im kompletten Temperaturbereich der ionischen Flüssigkeiten.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Wasserscheid und T. Welton: *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Edition, Weinheim: WILEY-VCH Verlags GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [2] R. Rogers und K. R. Seddon: „Ionic Liquids – Solvents of the Future“, *Science*, Bd. 302, S. 792-793, **2003**.
- [3] D. R. MacFarlane und K. R. Seddon: „Ionic Liquids – Progress on the fundamental issues“, *Aust. J. Chem.*, Bd. 60, S. 3-5, **2007**.
- [4] F. Endres und S. Z. E. Abedin: „Air and water stable ionic liquids in physical chemistry“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 8, S. 2101-2116, **2006**.
- [5] O. Wallach: „Ueber Oxaline und Glyoxaline. II“, *Chem. Ber.*, Bd. 16, S. 534-547, **1884**.
- [6] W. Hückel: „Otto Wallach 1847–1931“, *Chem. Ber.*, Bd. 94, S. VII–CVIII, **1961**.
- [7] S. Gabriel und J. Weiner: „Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins“, *Ber. dt. Chem. Ges.*, Bd. 21, S. 2669-2679, **1888**.
- [8] P. Walden: „Über die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze“, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, S. 405-422, **1914**.
- [9] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson und C. L. Hussey: „Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis“, *Inorg. Chem.*, Bd. 21, S. 1263-1264, **1982**.
- [10] R. H. Hurley und T. P. Wier: „The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 98, S. 207-212, **1951**.
- [11] J. Robinson und R. A. Osteryoung: „An Electrochemical and Spectroscopic Study of Some Aromatic Hydrocarbons in the Room Temperature Molten Salt System Aluminum Chloride-n-Butylpyridinium Chloride“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 101, S. 323-327, **1979**.
- [12] J. S. Wilkes und M. J. Zaworotko: „Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids“, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, S. 965-967, **1992**.
- [13] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey und R. D. Rogers: „Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate“, *Green Chem.*, Bd. 5, S. 361-363, **2003**.
- [14] G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira und J. Dupont: „The Use of Imidazolium Ionic Liquids for the Formation and Stabilization of Ir⁰ and Rh⁰ Nanoparticles: Efficient Catalysts for the Hydrogenation of Arenes“, *Chem. Eur. J.*, Bd. 9, S. 3263-3269, **2003**.
- [15] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram und M. Grätzel: „Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts“, *Inorg. Chem.*, Bd. 35, S. 1168-1178, **1996**.

- [16] A. Heintz: „Recent Developments in Thermodynamics and Thermophysics of Non-Aqueous Mixtures Containing Ionic Liquids.“, *J. Chem. Thermodyn.*, Bd. 37, S. 525-535, **2005**.
- [17] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon und J. A. Widegren: „The distillation and volatility of ionic liquids“, *Nature*, Bd. 439, S. 831-834, **2006**.
- [18] M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky und R. D. Rogers: „Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth?“, *Chem. Commun.*, S. 2554-2556, **2006**.
- [19] M. Kosmulski, J. Gustafsson und J. B. Rosenholm: „Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited“, *Thermochim. Acta*, Bd. 412, S. 47-53, **2004**.
- [20] H. Weingärtner: „Zum Verständnis ionischer Flüssigkeiten auf molekularer Ebene: Fakten, Probleme und Kontroversen“, *Angew. Chem.*, Bd. 120, S. 664-682, **2008**.
- [21] P. Hapiot und C. Lagrost: „Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids“, *Chem. Rev.*, Bd. 108, S. 2238–2264, **2008**.
- [22] M. Deetlefs, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, A. A. H. Padua, O. Sheppard und A. K. Soper: „Liquid Structure of the Ionic Liquid 1,3-Dimethylimidazolium Bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 110, S. 12055-12061, **2006**.
- [23] M. F. C. Gomes, J. N. C. Lopes und A. A. H. Padua: „Thermodynamics and Micro Heterogeneity of Ionic Liquids“, *Top. Curr. Chem.*, Bd. 290, S. 161-183, **2009**.
- [24] D. Zhao, Y. Liao und Z. Zhang: „Toxicity of Ionic Liquids“, *Clean*, Bd. 35, S. 42-48, **2007**.
- [25] M. G. Freire, P. J. Carvalho, R. L. Gardas, I. M. Marrucho, L. M. N. B. F. Santos und J. A. P. Coutinho: „Mutual Solubilities of Water and the [C_nmim][Tf₂N] Hydrophobic Ionic Liquids.“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 112, S. 1604-1610, **2008**.
- [26] N. V. Plechkova und K. R. Seddon: „Applications of ionic liquids in the chemical industry“, *Chem. Rev.*, Bd. 37, S. 1123-150, **2008**.
- [27] M. Smiglak, A. Metlen und R. D. Rogers: „The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced Materials - Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 40, S. 1182-1192, **2007**.
- [28] M. Freemantle: „BASF's smart Ionic Liquid“, *Chem. Eng. News*, Bd. 81, S. 9, 31. März **2003**.
- [29] M. Kömpf: „Mobility under high pressure“, *Linde Technology*, S. 24-26, **2006**.
- [30] E. Schluecker, L. Szarvas und E. Uerdingen: „New developments in pumps and compressors using Ionic Liquids“, *Process*, S. 5-7, **2008**.
- [31] M. Absi, M. P. Atkins, K. Y. Cheun, J. Holbrey, P. Nockemann, K. Seddon, G. Srinivasan und Y. Zou, „Removal of mercury from mercury-containing hydrocarbon fluid feed used in oil and gas refineries, involves contacting mercury-containing hydrocarbon fluid feed with ionic liquid, and separating hydrocarbon fluid product from ionic liquid“. Patent GB2484301-A; WO2012046057-A2; WO2012046057-A3, **2012**.

- [32] J. F. Brennecke und B. E. Gurkan: „Ionic Liquids for CO₂ Capture and Emission Reduction“, *J. Phys. Chem. Lett.*, Bd. 1, S. 3459-3464, **2010**.
- [33] D. Kerlé, R. Ludwig, A. Geiger und D. Paschek: „Temperature Dependence of the Solubility of Carbon Dioxide in Imidazolium-Based Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 113, S. 12727-12735, **2009**.
- [34] W. Henry: „Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures“, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, Bd. 93, S. 29-274, **1803**.
- [35] F. Jutz, J.-M. Andanson und A. Baiker: „Ionic Liquids and Dense Carbon Dioxide: A Beneficial Biphasic System for Catalysis“, *Chem. Rev.*, Bd. 111, S. 322-353, **2011**.
- [36] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman und J. F. Brennecke: „Green processing using ionic liquids and CO₂“, *Nature*, Bd. 399, S. 28-29, **1999**.
- [37] J. Huang und T. Rütger: „Why are Ionic Liquids Attractive for CO₂ Absorption? An Overview“, *Aust. J. Chem.*, Bd. 62, S. 298-308, **2009**.
- [38] D. J. Tempel, P. B. Henderson, J. R. Brzozowski, R. M. Pearlstein und H. Cheng: „High Gas Storage Capacities for Ionic Liquids through Chemical Complexation“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 130, S. 400-401, **2008**.
- [39] J. Blath, M. Christ, N. Deubler, T. Hirth und T. Schiestel: „Gas solubilities in room temperature ionic liquids - Correlation between RTiL-molar mass and Henry's law constant“, *Chem. Eng. J.*, Bd. 172, S. 167-176, **2011**.
- [40] J. L. Anthony, E. J. Maginn und J. F. Brennecke: „Solution Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Water“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 105, S. 10942-10949, **2001**.
- [41] R. E. Baltus, B. H. Culbertson, S. Dai und H. D. D. Luo: „Low-Pressure Solubility of Carbon-Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids Measured with a Quartz Crystal Microbalance“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 108, S. 721-727, **2004**.
- [42] P. J. Dyson, G. Laurency, C. A. Ohlin, J. Vallance und T. Welton: „Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation“, *Chem. Commun.*, S. 2418-2419, **2003**.
- [43] C. S. Pomelli, C. Chiappe, A. Vidis, G. Laurency und P. J. Dyson: „Influence of the Interaction between Hydrogen Sulfide and Ionic Liquids on Solubility: Experimental and Theoretical Investigation“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 111, S. 13014-13019, **2007**.
- [44] C. A. Ohlin, P. J. Dyson und G. Laurency: „Carbon monoxide solubility in ionic liquids: determination, prediction and relevance to hydroformylation“, *Chem. Commun.*, S. 1070-1071, **2004**.
- [45] D. Morgan, L. Ferguson und P. Scovazzo: „Diffusivities of Gases in Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations Obtained Using a Lag-Time Technique“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 44, S. 4815-4823, **2005**.
- [46] A. Berger, R. F. de Souza, M. R. Delgado und J. Dupont: „Ionic liquid-phase asymmetric catalytic hydrogenation: hydrogen concentration effects on enantioselectivity“, *Asymmetry*, Bd. 12, S. 1825-1828, **2001**.

- [47] D. Camper, P. Scovazzo, C. Koval und R. Noble: „Gas Solubilities in Room-Temperature Ionic Liquids“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 43, S. 3049-3054, **2004**.
- [48] Y. Hou und R. E. Baltus: „Experimentail Measurment of the Solubility and Diffusivity of CO₂ in Room-Temperature Ionic Liquids Using a Transient Thin-Liquid-Film Method“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 46, S. 8166-8175, **2007**.
- [49] J. Xia, M. Jödecke, Á. P.-S. Kamps und G. Maurer: „Solubility of CO₂ in (CH₃OH + H₂O)“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 49, S. 1756-1759, **2004**.
- [50] K. R. Seddon, A. Stark und M.-J. Torres: „Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids“, *Pure Appl. Chem.*, Bd. 72, S. 2275-2287, **2000**.
- [51] T. Köddermann, D. Paschek und R. Ludwig: „Molecular Dynamics Simulation of Ionic Liquids: A Reliable Description of Structure, Thermodynamics and Dynamics.“, *ChemPhysChem*, Bd. 8, S. 2464-2470, **2007**.
- [52] W. F. van Gunsteren und H. J. C. Berendsen: „Moleküldynamik-Computersimulationen; Methodik, Anwendungen und Perspektiven in der Chemie“, *Angew. Chem.*, Bd. 102, S. 1020-1055, **1990**.
- [53] B. J. Alder und T. E. Wainwright: „Phase Transition for a Hard Sphere System“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 27, S. 1208-1209, **1957**.
- [54] B. J. Alder und T. E. Wainwright: „Studies in Molecular Dynamics. I. General Method“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 31, S. 459-466, **1959**.
- [55] A. Rahman: „Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon“, *Phys. Rev.*, S. A405-A411, **1964**.
- [56] A. Rahman und F. Stillinger: „Molecular Dynamics Study of Liquid Water“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 55, S. 3336-3359, **1971**.
- [57] W. F. van Gunsteren, D. Bakowies, R. Baron, I. Chandrasekhar, M. Christen X. Daura, P. Gee, D. P. Geerke, A. Glättli, P. H. Hünenberger, M. A. Kastholz, C. Oostenbrink, M. Schenk, D. Trzesniak, N. F. A. van der Vegt und H. B. Yu: „Biomolekulare Modellierung: Ziele, Probleme, Perspektiven“, *Angew. Chem.*, Bd. 118, S. 4168-4198, **2006**.
- [58] D. Frenkel und B. Smit: *Understanding Molecular Simulation - From Algorithms to Applications*, 2nd Edition, San Diego: Academic Press, **2002**.
- [59] R. J. Sadus: *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object-Oriented*, Amsterdam: Elsevier, **2002**.
- [60] C. J. Cramer: *Essentials of computational chemistry: theories and models*, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, **2002**.
- [61] L. Verlet: „Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules“, *Phys. Rev.*, Bd. 159, S. 98-103, **1967**.
- [62] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens und K. R. Wilson: „A computer-simulation method for the calculation of equilibrium-constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 76, S. 637-649, **1982**.

- [63] R. W. Hockney, S. P. Goel und J. Eastwood: „Quiet High Resolution Computer Models of a Plasma“, *J. Comp. Phys.*, Bd. 14, S. 148-158, **1974**.
- [64] H. Schreiber und O. Steinhauser: „Molecular dynamics studies of solvated polypeptides: Why the cut-off scheme does not work“, *Chem. Phys.*, Bd. 168, S. 75-89, **1992**.
- [65] J. E. Roberts und J. Schnitker: „Boundary-conditions in simulations of aqueous ionic solutions - a systematic study“, *J. Phys. Chem.*, Bd. 99, S. 1322-1331, **1995**.
- [66] P. P. Ewald: „Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale“, *Ann. Phys.*, Bd. 64, S. 253-287, **1921**.
- [67] T. A. Darden, D. York und L. Pedersen: „Particle mesh Ewald: An N log(N) method for Ewald sums in large systems“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 98, S. 10089-10092, **1993**.
- [68] U. Essmann, L. Petera, M. Berkowitz, T. Darden, H. Lee und L. Pedersen: „A smooth particle mesh Ewald method“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 103, S. 8577-8593, **1995**.
- [69] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, A. DiNola und J. R. Haak: „Molecular dynamics with coupling to an external bath“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 81, S. 3684-3690, **1984**.
- [70] S. Nosé: „A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble“, *Mol. Phys.*, Bd. 52, S. 255-268, **1984**.
- [71] W. G. Hoover: „Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions“, *Phys. Rev. A*, Bd. 31, S. 1695-1697, **1985**.
- [72] M. Parrinello und A. Rahman: „Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 52, S. 7182-7190, **1981**.
- [73] S. Nosé und M. L. Klein: „Constant pressure molecular dynamics for molecular systems“, *Mol. Phys.*, Bd. 50, S. 1055-1076, **1983**.
- [74] M. Born und J. R. Oppenheimer: „Zur Quantentheorie der Molekeln.“, *Ann. Phys.*, Bd. 84, S. 457-484, **1927**.
- [75] J. A. Barker, R. A. Fisher und R. Watts: „Liquid argon: Monte Carlo and molecular dynamics calculations“, *Mol. Phys.*, Bd. 21, S. 657-673, **1971**.
- [76] P. Monson, M. Rigby und W. A. Steele: „Non-additive energy effects in molecular liquids“, *Mol. Phys.*, Bd. 49, S. 893-898, **1983**.
- [77] C. A. de Coulomb: „Premier mémoire sur l'électricité et le magnétisme“, *Histoire de l'Académie Royale des Sciences*, S. 569-577, **1785**.
- [78] C. A. de Coulomb: „Second mémoire sur l'électricité et le magnétisme“, *Histoire de l'Académie Royale des Sciences*, S. 578-611, **1785**.
- [79] J. E. Jones: „On the Determination of Molecular Fields, II. From the Equation of State of a Gas“, *Proc. R. Soc. Lond. A*, Bd. 106, S. 463-477, **1926**.
- [80] J. N. C. Lopes, J. Deschamps und A. A. H. Padua: „Modelling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field.“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 108, S. 2038-2047, **2004**.
- [81] J. N. C. Lopes und A. A. H. Padua: „Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions.“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 108, S. 16893-16898, **2004**.

- [82] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. B. H. Susan und M. Watanabe: „Physico-chemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 109, S. 6103–6110, **2005**.
- [83] A. Wulf, R. Ludwig, P. Sasisanker und H. Weingärtner: „Molecular reorientation in ionic liquids: A comparative dielectric and magnetic relaxation study“, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 439, S. 326-329, **2007**.
- [84] F. Dommert, K. Wendler, R. Berger, L. Delle Site und C. Holm: „Force Fields for Studying the Structure and Dynamics of Ionic Liquids: A Critical Review of Recent Developments“, *ChemPhysChem*, Bd. 13, S. 1625-1637, **2012**.
- [85] T. Köddermann, D. Paschek und R. Ludwig: „Ionic Liquids: Dissecting the Enthalpies of Vaporization“, *ChemPhysChem*, Bd. 9, S. 549-555, **2008**.
- [86] T. Köddermann: *Molekulardynamik-Simulation und FTIR-Spektroskopie: Neue Einsichten in Struktur, Dynamik und Thermodynamik Ionischer Flüssigkeiten*, TU Dortmund: Dissertation, **2008**.
- [87] J. P. Ryckaert, G. Ciccotti und H. J. C. Berendsen: „Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints; molecular dynamics of n-alkanes.“, *J. Comp. Phys.*, S. 327-341, **1977**.
- [88] D. Kerlé: *Molekulardynamische Simulation von imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten*, TU Dortmund: Diplomarbeit, **2008**.
- [89] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura und T. Head-Gordon: „Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 120, S. 9665- 9678, **2004**.
- [90] J. G. Harris und K. H. Yung: „Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model“, *J. Phys. Chem.*, Bd. 99, S. 12021-12024, **1995**.
- [91] G. Ciccotti, M. Ferrario und J.-P. Ryckaert: „Molecular dynamics of rigid systems in cartesian coordinates - A general formulation“, *Mol. Phys.*, Bd. 47, S. 1253-1264, **1982**.
- [92] N. Hansen, F. A. B. Agbor und F. J. Keil: „New force fields for nitrous oxide and oxygen and their application to phase equilibria simulations“, *Fluid Phase Equilib.*, Bd. 259, S. 180-188, **2007**.
- [93] J. J. Potoff und J. I. Siepmann: „Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen“, *AIChE J.*, Bd. 47, S. 1676-1682, **2001**.
- [94] B. Guillot und Y. Guissani: „A computer simulation study of the temperature dependence of the hydrophobic hydration“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 99, S. 8075-8094, **1993**.
- [95] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss und R. B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York: John Wiley & Sons, **1954**.
- [96] D. Paschek: „How does Solute-Polarization Affect the Hydrophobic Hydration of Methane?“, *Z. Phys. Chem.*, Bd. 223, S. 1091-1104, **2009**.

- [97] K. Patkowski, W. Cencek, P. Jankowski, K. Szalewicz, J. B. Mehl, G. Garberoglio und A. H. Harvey: „Potential energy surface for interactions between two hydrogen molecules“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 129, S. 094304-19, **2008**.
- [98] R. F. Cracknell: „Molecular simulation of hydrogen adsorption in graphitic nanofibres“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 3, S. 2091-2097, **2001**.
- [99] H. C. Andersen, J. D. Weeks und D. Chandler: „Relationship between the Hard-Sphere Fluid and Fluids with Realistic Repulsive Forces“, *Phys. Rev. A*, Bd. 4, S. 1597-1607, **1971**.
- [100] D. H. Paschek: *Molekulardynamik Simulation der hydrophoben Hydratation nichtionischer Tenside*, Aachen: Mainz, **1999**.
- [101] G. H. Findenegg: *Statistische Thermodynamik*, Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, **1985**.
- [102] G. L. Deitrick, L. E. Scriven und H. T. Davis: „Efficient molecular simulation of chemical potentials“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 90, S. 2370-2385, **1989**.
- [103] B. Widom: „Some Topics in the Theorie of Fluids“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 39, S. 2808-2812, **1963**.
- [104] J. L. Jackson und L. S. Klein: „Potential Distribution Method in Equilibrium Statistical Mechanics“, *Phys. Fluids*, Bd. 7, S. 228-231, **1964**.
- [105] B. Widom: „Potential-Distribution Theory and the Statistical Mechanics of Fluids“, *J. Phys. Chem.*, Bd. 86, S. 869-872, **1982**.
- [106] R. Bieshaar: *Free energies of aqueous solutions from molecular dynamics simulations*, Aachen: Shaker Verlag, **1996**.
- [107] J. Holzmann: *Molekulardynamische Simulationen von Wasser und wäßrigen Salzlösungen*, Universität Rostock: Dissertation, **2010**.
- [108] D. S. Corti: „Alternative derivation of Widom's test particle insertion method using the small system grand canonical ensemble“, *Mol. Phys.*, Bd. 93, S. 417-420, **1998**.
- [109] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller und E. Teller: „Equation of state calculations by fast computing machines.“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 21, S. 1087-1092, **1953**.
- [110] K. S. Shing und S. T. Chung: „Computer Simulation Methods for the Calculation of Solubility in Supercritical Extraction Systems“, *J. Phys. Chem.*, Bd. 91, S. 1674-1681, **1987**.
- [111] D. Paschek: „Temperature dependence of the hydrophobic hydration and interaction of simple solute: An examination of five popular water models“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 120, S. 6674-6690, **2004**.
- [112] G. L. Deitrick, L. E. Scriven und H. T. Davis: „Efficient Test Molecule Sampling in Molecular Simulation“, *Mol. Sim.*, Bd. 8, S. 239-247, **1990**.
- [113] R. Bieshaar, A. Geiger und N. N. Medvedev: „Calculation of Chemical Potentials by a Novel Delaunay-Simplex Sampling Technique for Particle Insertion“, *Mol. Sim.*, Bd. 15, S. 189-196, **1995**.

- [114] C. H. Bennett: „Efficient Estimation of Free Energy Differences from Monte Carlo Data“, *J. Comp. Phys.*, Bd. 22, S. 245-268, **1976**.
- [115] K. S. Shing und K. E. Gubbins: „The chemical potential in dense fluids and fluid mixtures via computer simulations“, *Mol. Phys.*, Bd. 46, S. 1109-1128, **1982**.
- [116] K. S. Shing und K. E. Gubbins: „The chemical potential in non-ideal liquid mixtures-Computer simulation and theory“, *Mol. Phys.*, Bd. 49, S. 1121-1138, **1983**.
- [117] S. Kumar, D. Bouzida, R. H. Swendsen, P. A. Kollman und J. M. Rosenberg: „The Weighted Histogram Analysis Method for Free-Energie Calculations on Biomolecules. I. The Method“, *J. Comp. Chem.*, Bd. 13, S. 1011-1021, **1992**.
- [118] S. Hempel, J. Fischer, D. Paschek und G. Sadowskia: „Activity Coefficients of Complex Molecules by Molecular Simulation and Gibbs-Duhem Integration“, *Soft Mat.*, Bd. 10, S. 26-41, **2012**.
- [119] R. P. Kennan und G. L. Pollack: „Pressure dependence of the solubility of nitrogen, argon, krypton and xenon in water“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 93, S. 2724-2735, **1990**.
- [120] D. Paschek, A. Geiger, J. Fischer und G. Sadowski: „Computing Activity Coefficients of Binary Lennard-Jones-Mixtures by Gibbs-Duhem Integration“, *Z. Phys. Chem.*, Bd. 222, S. 687-694, **2008**.
- [121] D. Paschek, „*MOSCITO 4: MD simulation package*“, **2008**. [Online]. <http://139.30.122.11/MOSCITO>. [Zugriff am 16. Mai 2013].
- [122] E. Lindahl, B. Hess und D. van der Spoel: „GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis“, *J. Mol. Model.*, Bd. 7, S. 306-317, **2001**.
- [123] M. P. Allen und D. J. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids*, Oxford: Oxford University Press, **1987**.
- [124] K. N. Marsh, J. F. Brennecke, R. D. Chirico, M. Frenke, A. Heintz, J. W. Magee, C. J. Peters, L. P. N. Rebelo und K. R. Seddon: „Thermodynamic and thermophysical properties of the reference ionic liquid: 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (including mixtures). Part 1. Experimental methods and results (IUPAC Technical Report)“, *Pure Appl. Chem.*, Bd. 81, S. 781-790, **2009**.
- [125] R. D. Chirico, V. Diky, J. W. Magee, M. Frenkel und K. N. Marsh: „Thermodynamic and thermophysical properties of the reference ionic liquid: 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (including mixtures). Part 2. Critical evaluation and recommended property values (IUPAC Technical Report)“, *Pure Appl. Chem.*, Bd. 81, S. 791-828, **2009**.
- [126] J. Kumetan, Á. P.-S. Kamps, D. Tuma und G. Maurer: „Solubility of CO₂ in ionic liquid [hmim][Tf₂N]“, *J. Chem. Thermodyn.*, Bd. 38, S. 1396-1401, **2006**.
- [127] W. Shi und E. J. Maginn: „Molecular Simulation and regular Solution Theory Modeling of Pure and Mixed Gas Absorption in the Ionic Liquid 1-n-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)amide ([hmim][Tf₂N])“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 112, S. 16710-16720, **2008**.

- [128] W. Shi, D. C. Sorescu, D. R. Luebke, M. J. Keller und S. Wickramanayake: „Molecular Simulations and experimental Studies of Solubility and diffusivity for Pure and Mixed Gases of H₂, CO₂, and Ar Absorbed in the Ionic Liquid 1-n-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)amide ([hmim][Tf₂N])“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 114, S. 6531-6541, **2010**.
- [129] W. Shi und E. J. Maginn: „Atomistic Simulation of the Absorption of Carbon Dioxide and Water in the Ionic Liquid 1-n-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([hmim][Tf₂N])“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 112, S. 2045-2055, **2008**.
- [130] R. Ludwig und D. Paschek: „Anomalien und Rätsel: Wasser“, *Chem. Unserer Zeit*, Bd. 39, S. 164-175, **2005**.
- [131] E. Wilhelm und R. Battino: „Thermodynamic Functions of the Solubilities of Gases in Liquids at 25°C“, *Chem. Rev.*, Bd. 73, S. 1-9, **1973**.
- [132] N. T. Southall, K. A. Dill und A. D. J. Haymet: „A View of the Hydrophobic Effect“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 106, S. 521-533, **2002**.
- [133] L. R. Pratt: „Theory of Hydrophobic Effects“, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Bd. 36, S. 433-449, **1985**.
- [134] H. Xie und R. Simha: „Theory of solubility of gases in polymers“, *Polym. Int.*, Bd. 44, S. 348-355, **1997**.
- [135] C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke und E. J. Maginn: „Why Is CO₂ So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 126, S. 5300-5308, **2004**.
- [136] L. A. Blanchard, Z. Gu und J. F. Brennecke: „High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO₂ Systems“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 105, S. 2437-2444, **2001**.
- [137] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova und H. Weingärtner: „Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 128, S. 13427–13434, **2006**.
- [138] S. G. Kazarian, B. J. Briscoe und T. Welton: „Combining ionic liquids and supercritical fluids: in situ ATR-IR study of CO₂ dissolves in two ionic liquids at high pressures.“, *ChemComm*, S. 2047-2048, **2000**.
- [139] H. S. Ashbaugh, L. R. Pratt, M. E. Paulaitis, J. Clohery und T. L. Beck: „Deblurred Observation of the Molecular Structure of an Oil-Water Interface“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 127, S. 2808-2809, **2005**.
- [140] M. F. C. Gomes und A. A. H. Pádua: „Interactions of Carbon Dioxide with Liquid Fluorocarbons“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 107, S. 14020–14024, **2003**.
- [141] D. Almantariotis, T. Gefflaut, A. A. H. Pádua, J.-Y. Coxam und M. F. C. Gomes: „Effect of Fluorination and Size of the Alkyl Side-Chain on the Solubility of Carbon Dioxide in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 114, S. 3608-3617, **2010**.
- [142] J. E. Bara, D. E. Camper, D. L. Gin und R. D. Noble: „Room-Temperature Ionic Liquids and Composite Materials: Platform Technologies for CO₂ Capture“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 43, S. 152-159, **2010**.

- [143] J. E. Bara, T. K. Carlisle, C. J. Gabriel, D. Camper, A. Finotello, D. L. Gin und R. D. Noble: „Guide to CO₂ Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 48, S. 2739-2751, **2009**.
- [144] W. Hayduk und H. Laudie: „Solubilities of Gases in Water and Other Associated Solvents“, *AIChE J.*, Bd. 19, S. 1233-1238, **1973**.
- [145] D. Beutier und H. Renon: „Gas Solubilities Near the Solvent Critical Point“, *AIChE J.*, Bd. 24, S. 1122-1125, **1978**.
- [146] W. Schotte: „Solubilities Near the Solvent Critical Point“, *AIChE J.*, Bd. 31, S. 154-157, **1985**.
- [147] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens und A. B. McEwen: „Thermal properties of imidazolium ionic liquids“, *Thermochimica Acta*, Bd. 357, S. 97-102, **2000**.
- [148] L. P. N. Rebelo, J. N. C. Lopes, J. M. S. S. Esperança und E. Filipe: „On the Critical Temperature, Normal Boiling Point, and Vapor Pressure of Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 109, S. 6040-6043, **2005**.
- [149] M. G. Freire, P. J. Carvalho, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho, A. J. Queimada und J. A. P. Coutinho: „Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect“, *J. Colloid Interf. Sci.*, Bd. 314, S. 621-630, **2007**.
- [150] I. L. Shereshefsky: „Surface Tension of Saturated Vapors and the Equation of Eötvös“, *J. Phys. Chem.*, Bd. 35, S. 1712-1720, **1935**.
- [151] E. A. Guggenheim: „The Principle of Corresponding States“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 13, S. 253-261, **1945**.
- [152] A. Yokozeki, M. B. Shiflett, C. P. Junk, L. M. Grieco und T. Foo: „Physical and Chemical Absorptions of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 112, S. 16654-16663, **2008**.
- [153] A. Vetere: „Again the Rackett equation“, *Chem. Eng. J.*, Bd. 49, S. 27-33, **1992**.
- [154] H. G. Rackett: „Equation of state for saturated liquids“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 15, S. 514-517, **1970**.
- [155] E.-K. Shin, B.-C. Lee und J. S. Lim: „High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide“, *J. Supercrit. Fluids*, Bd. 45, S. 282-292, **2008**.
- [156] K. G. Joback und R. C. Reid: „Estimation of pure-component properties from group-contributions“, *Chem. Eng. Comm.*, Bd. 57, S. 233-243, **1987**.
- [157] J. O. Valderrama und P. A. Robles: „Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 46, S. 1338-1344, **2007**.
- [158] V. H. Alvarez und J. O. Valderrama: „A modified Lyderson-Joback-Raid methode to estimate the critical properties of biomolecules.“, *Alimentaria*, Bd. 254, S. 55-66, **2004**.
- [159] J. Kumelan, Á. P.-S. Kamps, D. Tuma und G. Maurer: „Solubility of Single Gases Methane and Xenon in the Ionic Liquid [hmim][Tf₂N]“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 46, S. 8236-8240, **2007**.

- [160] E. D. Hazelbaker, S. Budhathoki, A. Katihar, J. K. Shah, E. J. Maginn und S. Vasenkov: „Combined Application of High-Field Diffusion NMR and Molecular Dynamics Simulations To Study Dynamics in a Mixture of Carbon Dioxide and an Imidazolium-Based Ionic Liquid“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 116, S. 9141-9151, **2012**.
- [161] A. Einstein: *Investigation on the Theory of the Brownian Movement*, New York: Dover Publications, **1956**.
- [162] R. C. Reid, J. M. Prausnitz und B. E. Poling: *The Properties of Gases & Liquids*, 4th Edition, New York: McGraw-Hill, **1987**.
- [163] P. Debye: *Polar Molecules*, New York: Dover Publications, **1929**.
- [164] T. Köddermann, R. Ludwig und D. Paschek: „On the Validity of Stokes-Einstein and Stokes-Einstein-Debye Relations in Ionic Liquids and Ionic-Liquids Mixtures“, *ChemPhysChem*, Bd. 9, S. 1851-1858, **2008**.
- [165] D. Jeong, M. Y. Choi, H. J. Kim und Y. Jung: „Fragility, Stokes–Einstein violation, and correlated local excitations in a coarse-grained model of an ionic liquid“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 12, S. 2001-2010, **2010**.
- [166] H. Liu und E. Maginn: „A molecular dynamics investigation of structural and dynamic properties of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 135, S. 124507-15, **2011**.
- [167] D. M. Himmelblau: „Diffusion of Dissolved Gases in Liquids“, *Chem. Rev.*, Bd. 64, S. 527-550, **1964**.
- [168] J. Kumelan, Á. P.-S. Kamps, D. Tuma und G. Maurer: „Solubility of H₂ in the Ionic Liquid [hmim][Tf₂N]“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 51, S. 1364-1367, **2006**.
- [169] M. F. C. Gomes: „Low-Pressure Solubility and Thermodynamics of Solvation of Carbon dioxide, Ethane, and Hydrogen in 1-hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide between Temperatures of 283 K and 343 K“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 52, S. 472-475, **2007**.
- [170] A. Finotello, J. E. Bara, D. Camper und R. D. Noble: „Room-Temperature Ionic Liquids: Temperature Dependence of Gas Solubility Selectivity“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 47, S. 3453-3459, **2008**.
- [171] S. Raeissi, L. J. Florusse und C. J. Peters: „Hydrogen Solubilities in the IUPAC Ionic Liquid 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 56, S. 1105-1107, **2011**.
- [172] M. Gonzalez-Miquel, J. Palomar, S. Omar und F. Rodriguez: „CO₂/N₂ Selectivity Prediction in supported Ionic Liquid Membranes (SILMs) by COSMO-Rs“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 50, S. 5739-5748, **2011**.
- [173] J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer und M. F. C. Gomes: „Influence of the Cation on the Solubility of CO₂ and H₂ in Ionic Liquids Based on the Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion“, *J. Solution Chem.*, Bd. 36, S. 967-979, **2007**.
- [174] S. Raeissi und C. J. Peters: „Understanding Temperature Dependence of Hydrogen Solubility in Ionic Liquids, Including Experimental Data in [bmim][Tf₂N]“, *AIChE J.*, Bd. 58, S. 3553-3555, **2012**.

- [175] J. L. Anderson, J. L. Anthony, J. F. Brennecke und E. J. Maginn: *Gas Solubilities in Ionic Liquids*, 2. Edition, P. Wasserschei und T. Welton, Hrsg., Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, S. 103-129.
- [176] V. Buch: „Path integral simulations of mixed para-D₂ and ortho-D₂ clusters: The orientational effects“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 100, S. 7610-7630, **1994**.
- [177] M. Baseda Krüger und W. Baumann: *priv. Comm.*
- [178] M. Baseda Krüger, C. Selle, D. Heller und W. Baumann: „Determination of Gas Concentrations in Liquids by Nuclear Magnetic Resonance: Hydrogen in Organic Solvents“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 57, S. 1737-1744, **2012**.
- [179] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua und V. Majer: „Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids“, *Green Chem.*, Bd. 8, S. 172-180, **2006**.
- [180] P. Scovazzo, D. Camper, J. Kieft, J. Poshusta, C. Koval und R. Noble: „Regular Solution Theory and CO₂ Gas Solubility in Room-Temperature Ionic Liquids“, *Ind. Ing. Chem. Res.*, Bd. 43, S. 6855-6860, **2004**.
- [181] P. Husson, L. Pison, J. Jacquemin und M. F. C. Gomes: „Influence of water on the carbon dioxide absorption by 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide“, *Fluid Phase Equilib.*, Bd. 294, S. 98-104, **2010**.
- [182] G. Hummer, S. Garde, A. E. García und L. R. Pratt: „New perspectives on hydrophobic effects“, *Chem. Phys.*, Bd. 258, S. 349-370, **2000**.
- [183] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn und J. F. Brennecke: „Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids.“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 109, S. 6366-6374, **2005**.
- [184] M. Gonzalez-Miquel, J. Bedia, C. Abrusci, J. Palomar und F. Rodriguez: „Anion Effects on the Kinetics and Thermodynamics of CO₂ Absorption in Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 117, S. 3398-3406, **2013**.
- [185] O. Hollóczki, Z. Kelemen, L. Könczöl, D. Szieberth, L. Nyulászi, A. Stark und B. Kirchner: „Significant Cation Effects in Carbon Dioxide–Ionic Liquid Systems“, *ChemPhysChem*, Bd. 14, S. 315-320, **2013**.
- [186] B. Wittich und U. Deiters: „Calculating Thermodynamic Properties of an Ionic Liquid with Monte Carlo Simulations with an Orthorhombic and a Cubic Simulation Box“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 114, S. 8954-8960, **2010**.
- [187] R. D. Rogers und K. R. Seddon: *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry*, ACS Symposium Serie 818, Washington DC: American Chemical Society, **2002**.
- [188] K. R. Seddon: „Ionic Liquids: A taste of the future“, *Nature Mat.*, Bd. 2, S. 363-365, **2003**.
- [189] A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M. Lagacé, A. Vijh und K. Zaghbi: „Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance“, *J. Power Sources*, Bd. 195, S. 845-852, **2010**.
- [190] W. Shi und E. J. Maginn: „Improvement in molecule exchange efficiency in Gibbs ensemble Monte Carlo: Development and implementation of the continuous fractional component move“, *J. Comp. Chem.*, Bd. 29, S. 2520-2530, **2008**.

- [191] M. C. Buzzeo, O. V. Klymenko, J. D. Wadhawan, C. Hardacre, K. R. Seddon und R. G. Compton: „Voltammetry of Oxygen in the Room-Temperature Ionic Liquids 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide and Hexyltriethylammonium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide: One-Electron Reduction To Form Superoxide. Steady-State and Transient Behavior in the Same Cyclic Voltammogram Resulting from Widely Different Diffusion Coefficients of Oxygen and Superoxide“, *J. Phys. Chem. A*, Bd. 107, S. 8872-8878, **2003**.
- [192] S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer und J. F. Brennecke: „High-Pressure Phase Behavior of Carbon-dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 108, S. 20355-20365, **2004**.
- [193] Y. S. Kim, W. Y. Choi, J. H. Jang, K.-P. Yoo und C. S. Lee: „Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids“, *Fluid Phase Equilib.*, Bd. 228, S. 439-445, **2005**.
- [194] D. Camper, C. Becker, C. Koval und R. Noble: „Low Pressure Hydrocarbon Solubility in Room Temperature Ionic Liquids Containing Imidazolium Rings Interpreted Using Regular Solution Theory“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 44, S. 1928-1933, **2005**.
- [195] X.-P. Wu, Z.-P. Liu und W.-C. Wang: „Molecular Dynamics Simulation of Gas Solubility in room Temperature Ionic Liquids“, *Acta Phys.-Chem. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, Bd. 21, S. 1138-1142, **2005**.
- [196] D. G. Hert, J. L. Anderson, S. N. V. K. Aki und J. F. Brennecke: „Enhancement of oxygen and methane solubility in 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide using carbon dioxide“, *Chem. Commun.*, S. 2603-2605, **2005**.
- [197] D. Camper, C. Becker, C. Koval und R. Noble: „Diffusion and Solubility Measurements in Room Temperature Ionic Liquids“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 45, S. 445-450, **2006**.
- [198] D. Camper, J. Bara, C. Koval und R. Noble: „Bulk-Fluid Solubility and Membrane Feasibility of Rmim-Based Room-Temperature Ionic Liquids“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 45, S. 6279-6283, **2006**.
- [199] B.-C. Lee und S. L. Outcalt: „Solubilities of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 51, S. 892-897, **2006**.
- [200] J. L. Anderson, J. K. Dixon, E. J. Maginn und J. F. Brennecke: „Measurement of SO₂ Solubility in Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 110, S. 15059-15062, **2006**.
- [201] G. Hong, J. Jacquemin, P. Husson, M. F. C. Gomes, M. Deetlefs, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard und C. Hardacre: „Effect of Acetonitrile on the Solubility of Carbon Dioxide on 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 45, S. 8180-8188, **2006**.
- [202] Y. S. Kim, J. H. Jang, B. D. Lim, J. W. Kang und C. S. Lee: „Solubility of mixed gases containing carbon dioxide in ionic liquids: Measurements and predictions“, *Fluid Phase Equilib.*, Bd. 256, S. 70-74, **2007**.
- [203] M. B. Shiflett und A. Yokozeki: „Solubility of CO₂ in Room Temperature Ionic Liquid [hmim][Tf₂N]“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 111, S. 2070-2074, **2007**.

- [204] M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon und J. F. Brennecke: „Improving Carbon dioxide Solubility in Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 111, S. 9001-9009, **2007**.
- [205] J. L. Anderson, J. K. Dixon und J. F. Brennecke: „Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-Hexyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 40, S. 1208-1216, **2007**.
- [206] A. M. Schilderman, S. Raeissi und C. J. Peters: „Solubility of carbon dioxide in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide“, *Fluid Phase Equilib.*, Bd. 260, S. 19-22, **2007**.
- [207] D. Paschek, T. Köddermann und R. Ludwig: „Solvophobic Solvation and Interaction of Small Apolar Particles in Imidazolium-Based Ionic Liquids“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 100, S. 115901-115904, **2008**.
- [208] P. K. Kilaru, R. A. Condemarin und P. Scovazzo: „Correlations of Low-Pressure Carbon Dioxide and Hydrocarbon Solubilities in Imidazolium-, Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. Part 1. Using Surface Tension“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 47, S. 900-909, **2008**.
- [209] P. K. Kilaru und P. Scovazzo: „Correlations of Low-Pressure Carbon Dioxide and Hydrocarbon Solubilities in Imidazolium-, Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. Part 2. Using Activation Energy of Viscosity“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 47, S. 910-919, **2008**.
- [210] X. Zhang, Z. Liu und W. Wang: „Screening of Ionic Liquids to Capture CO₂ by COSMO-RS and Experiments“, *AIChE Journal*, Bd. 54, S. 2717-2728, **2008**.
- [211] J. S. Andreu und L. F. Vega: „Modeling the Solubility Behavior of CO₂, H₂, and Xe in [C_n-mim][Tf₂N] Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 112, S. 15398-15406, **2008**.
- [212] P. Scovazzo, D. Havard, M. McShea, S. Mixon und D. Morgan: „Long-term, continuous mixed-gas fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes“, *J. Membr. Sci.*, Bd. 327, S. 41-48, **2009**.
- [213] S. Raeissi und C. J. Peters: „Carbon Dioxide Solubility in the Homologous 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Family“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 54, S. 382-386, **2009**.
- [214] P. J. Carvalho, V. H. Álvarez, J. J. B. Machado, J. Pauly, J.-L. Daridon, I. M. Marrucho, M. Aznar und J. A. P. Coutinho: „High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids“, *J. Supercrit. Fluids*, Bd. 48, S. 99-107, **2009**.
- [215] J. Abildskov, M. D. Ellegaard und J. P. O'Connell: „Correlation of phase equilibria and liquid densities for gases with ionic liquids“, *Fluid Phase Equilib.*, Bd. 286, S. 95-106, **2009**.
- [216] J. Kumelan, Á. P.-S. Kamps, D. Tuma und G. Maurer: „Solubility of the Single Gases Carbon-Monoxide and Oxygen in the Ionic Liquid [hmim][Tf₂N]“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 54, S. 966-971, **2009**.
- [217] N. Ab Manan, C. Hardacre, J. Jacquemin, D. W. Rooney und T. G. A. Youngs: „Evaluation of Gas Solubility Prediction in Ionic Liquids using COSMOthermX“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 54, S. 2005-2022, **2009**.

- [218] J. Palgunadi, J. E. Kang, M. Cheong, H. Kim, H. Lee und H. S. Kim: „Fluorine-Free Imidazolium-Based Ionic Liquids with a Phosphorous-Containing Anion as Potential CO₂ Absorbents“, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Bd. 30, S. 1749-1754, **2009**.
- [219] R. Bogel-Lukasik, D. Matkowska, E. Bogel-Lukasik und T. Hofman: „Isothermal vapor-liquid equilibria in the binary and ternary systems consisting of an ionic liquid, 1-propanol and CO₂“, *Fluid Phase Equilib.*, Bd. 293, S. 168-174, **2010**.
- [220] S. S. Moganty und R. E. Baltus: „Regular Solution Theory for Low Pressure Carbon Dioxide Solubility in Room Temperature Ionic Liquids: Ionic Liquid Solubility Parameter from Activation Energy of Viscosity“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 49, S. 5846-5853, **2010**.
- [221] S. Raeissi und C. J. Peters: „High pressure phase behaviour of methane in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide“, *Fluid Phase Equilib.*, Bd. 294, S. 67-71, **2010**.
- [222] Y. Shimoyama und A. Ito: „Predictions of the cation and anion effects on the solubilities, selectivities and permeabilities for CO₂ in ionic liquid using COSMO based activity coefficient model“, *Fluid Phase Equilib.*, Bd. 297, S. 178-182, **2010**.
- [223] W. Ren, B. Sensenich und A. M. Scurto: „High-pressure phase equilibria of {carbon dioxide (CO₂) + n-alkyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide} ionic liquids“, *J. Chem. Thermodyn.*, Bd. 42, S. 305-311, **2010**.
- [224] S. Supasitmongkol und P. Styring: „High CO₂ solubility in ionic liquids and a tetraalkylammonium-based poly(ionic liquid)“, *Energy & Environ. Sci.*, Bd. 3, S. 1961-1972, **2010**.
- [225] J. Palomar, M. Gonzalez-Miquel, A. Polo und F. Rodriguez: „Understanding the Physical Absorption of CO₂ in Ionic Liquids Using the COSMO-RS Method“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 50, S. 3452-3463, **2011**.
- [226] A. A. Oliferenko, P. V. Oliferenko, K. R. Seddon und J. S. Torrecilla: „Prediction of gas solubilities in ionic liquids“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 13, S. 17262-17272, **2011**.
- [227] K. Z. Sumon und A. Henni: „Ionic liquids for CO₂ capture using COSMO-RS: Effect of structure, properties and molecular interactions on solubility and selectivity“, *Fluid Phase Equilib.*, Bd. 310, S. 39-55, **2011**.
- [228] Q. Gan, Y. Zou, D. Rooney, P. Nancarrow, J. Thompson, L. Liang und M. Lewis: „Theoretical and experimental correlations of gas dissolution, diffusion, and thermodynamic properties in determination of gas permeability and selectivity in supported ionic liquid membranes“, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, Bd. 164, S. 45-55, **2011**.
- [229] A. H. Jalili, M. Safavi, C. Ghotbi, A. Mehdizadeh, M. Hosseini-Jenab und V. Taghikhani: „Solubility of CO₂, H₂S and Their Mixtures in the Ionic Liquid 1-Octyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethyl)sulfonylimide“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 116, S. 2758-2774, **2012**.
- [230] J. Ilconich, C. Myers, H. Pennline und D. Luebke: „Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO₂/He separation at temperatures up to 125 °C“, *J. Membr. Sci.*, Bd. 298, S. 41-47, **2007**.

- [231] S. S. Moganty und R. E. Baltus: „Diffusivity of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 49, S. 9370-9376, **2010**.
- [232] K. Kortenbruck, B. Pohrer, E. Schluecker, F. Friedel und I. Ivanovic-Burmazovic: „Determination of the diffusion coefficient of CO₂ in the ionic liquid EMIM NTf₂ using online FTIR measurements“, *J. Chem. Thermodyn.*, Bd. 47, S. 76-80, **2012**.
- [233] L. Korson, W. Drost-Hansen und F. J. Millero: „Viscosity of water at various temperatures“, *J. Phys. Chem.*, Bd. 73, S. 34-39, **1969**.
- [234] W. J. McManamey und J. M. Woollen: „Die Diffusivity of Carbon Dioxide in Some Organic Liquids at 25° and 50°C“, *AIChE J.*, Bd. 19, S. 667-669, **1973**.
- [235] M. Takahashi, Y. Kobayashi und H. Takeuchi: „Diffusion Coefficients and Solubilities of Carbon Dioxide in Binary Mixed Solvents“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 27, S. 328-331, **1982**.
- [236] W. Hayduk und C. Cheng: „Review of the relation between diffusivity and solvent viscosity in dilute liquid solutions“, *Chem. Eng. Sci.*, Bd. 26, S. 635-646, **1971**.
- [237] G. A. Davis, A. B. Ponter und K. Craine: „The Diffusion of Carbon Dioxide in Organic Liquids“, *Cand. J. Chem. Eng.*, Bd. 45, S. 372-376, **1967**.
- [238] M. A. Matthews, J. B. Rodden und A. Akgerman: „High-Temperature Diffusion, Viscosity, and Density Measurements in *n*-Hexadecane“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 32, S. 317-319, **1987**.
- [239] M. A. Matthews, J. B. Rodden und A. Akgerman: „High-Temperature Diffusion of Hydrogen, Carbon Monoxide, and Carbon Dioxide in Liquid *n*-Heptane, *n*-Dodecane, and *n*-Hexadecane“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 32, S. 319-322, **1987**.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1a: Ansicht einer Simulationsbox mit $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	2
Abb. 1b: Ansicht einer Simulationsbox mit $[\text{C}_8\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	2
Abb. 2: Gegenüberstellung der Paarverteilungsfunktionen der Massenschwerpunkte bei 400 K von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	3
Abb. 3: Einsicht in die Umgebung eines CO_2 -Moleküls in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	5
Abb. 4: Grundschemata des Kernablaufs der molekulardynamischen Simulation, der für jeden Zeitschritt Δt wiederholt wird.	13
Abb. 5: Schema zur Verdeutlichung der periodischen Randbedingungen.	14
Abb. 6: Skizze des TIP4P-Ew-Wassermodells.	22
Abb. 7: Skizze des CO_2 -Modells.	22
Abb. 8: Schema der Testteilchen-Insertions-Methode.	26
Abb. 9a: Insertion.....	28
Abb. 9b: Deletion bzw. Löschung des Testteilchens	28
Abb. 10: f_0 -, f_1 - und Differenzfunktion am Beispiel von Kohlenstoffdioxid in $[\text{C}_8\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ bei 300 K.....	29
Abb. 11: p_0 - und p_1 -Funktion am Beispiel von Wasser in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ bei 400 K. In Rot ist zusätzlich die Gewichtungsfunktion $w\Delta U$ zur Auswertung mit der whav-Methode eingezeichnet.....	30
Abb. 12: Strukturformel des Kations C_nMIm : 1-n-Alkyl-3-methyl-imidazolium.....	35
Abb. 13: Strukturformel des Anions NTf_2 : Bis(trifluormethylsulfonyl)imid.....	35
Abb. 14: Schnapsschuss eines Ionenpaares aus der Simulation.	35
Abb. 15: Skizze zur Berechnung der proximalen radialen Verteilungsfunktion ausgehend von CO_2	37
Abb. 16: Vergleich der inversen Henrykonstanten am Beispiel von Kohlenstoffdioxid in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	41
Abb. 17a: Temperaturabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials von CO_2 in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	42
Abb. 17b: Entropiebeitrag zur freien Solvatationsenergie von CO_2 in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	42
Abb. 17c: Enthalpiebeitrag zur freien Solvatationsenergie von CO_2 in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	42
Abb. 18: Änderung der inversen Henry-Konstanten in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ bei der Verlängerung und Verkürzung der Bindungen im Kohlenstoffdioxidmolekül....	44
Abb. 19a: Temperaturabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials von CO_2 in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	45
Abb. 19b: Temperaturabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials von WCA- CO_2 in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	45
Abb. 20a-d: Proximale radiale Verteilungsfunktionen $\rho(R)$ von ausgewählten Gruppen oder Atomen in einem Abstand R vom CO_2 -Molekül ausgehend bei 350 K. Die Wasserstoffatome wurden hierbei nicht betrachtet. (a, b) Verteilungsfunktionen der einzelnen Atome des Anions in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ (a) und $[\text{C}_8\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ (b). (c, d) Verteilungsfunktionen des Kations, wobei als Ring die 5 schweren Atome	

des Imidazoliums rings zusammengefasst werden und als Kette die beiden Alkylreste an der 1- und 3-Position.	46
Abb. 21a: Verteilungsfunktionen der Anzahl der schweren Atome des Kations und Anions in bis zu 5 Å Abstand von dem CO ₂ -Molekül in [C ₂ MIm][NTf ₂] bei 350 K.	47
Abb. 21b: Verteilungsfunktionen der Anzahl der schweren Atome des Kations und Anions in bis zu 5 Å Abstand von dem CO ₂ -Molekül in [C ₈ MIm][NTf ₂] bei 350 K.	47
Abb. 22a: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in inversen Henry-Konstanten verschiedener Gase in [C ₆ MIm][NTf ₂].	49
Abb. 22b: Einfluss der Länge des Alkylrestes auf die inverse Henry-Konstante bei 400 K in [C _n MIm][NTf ₂].	49
Abb. 23a: Extrapolation aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in inversen Henry-Konstanten in [C ₂ MIm][NTf ₂] bis zum kritischen Punkt der ionischen Flüssigkeit.	50
Abb. 23b: Extrapolation aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in inversen Henry-Konstanten in [C ₆ MIm][NTf ₂] bis zum kritischen Punkt der ionischen Flüssigkeit.	50
Abb. 24: Temperaturabhängigkeit des exzess-chemischen Potentials verschiedener Gase in [C ₂ MIm][NTf ₂].	52
Abb. 25: Vergleich der Henry-Konstanten von Xenon in [C ₆ MIm][NTf ₂].	53
Abb. 26: Selbstdiffusionskoeffizienten von CO ₂ in [C ₆ MIm][NTf ₂].	54
Abb. 27a: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in inversen Henry-Konstanten von drei ausgewählten Gasen in [C ₂ MIm][NTf ₂].	55
Abb. 27b: Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten der drei ausgewählten Gase in [C ₂ MIm][NTf ₂].	55
Abb. 28a: Korrelation der Solvatationsenthalpie und des exzess-chemischen Potentials in [C ₂ MIm][NTf ₂] der verschiedenen Varianten von CO ₂	57
Abb. 28b: Korrelation der Solvatationsenthalpie und des exzess-chemischen Potentials aller untersuchten Gase in den verschiedenen ionischen Flüssigkeiten.	57
Abb. 29: Korrelation des exzess-chemischen Potentials und der Wärmekapazität bei Standardbedingungen aller untersuchten Gase in den verschiedenen ionischen Flüssigkeiten.	58
Abb. 30: Vergleich der inversen Henrykonstanten von Wasserstoff in [C ₆ MIm][NTf ₂].	59
Abb. 31a: Korrelation der Solvatations-Enthalpie und Solvatations-Entropie bei Standardbedingungen in [C ₂ MIm][NTf ₂] der verschiedenen Varianten von CO ₂	61
Abb. 31b: Korrelation der Solvatations-Enthalpie und Solvatations-Entropie bei Standardbedingungen aller untersuchten Gase in den verschiedenen ionischen Flüssigkeiten.	61
Abb. 32a: Isoliertes Wassermolekül in [C ₂ MIm][NTf ₂] in einer typischen <i>double donor</i> Konfiguration. Durch das Wasser wird eine Brücke zwischen zwei Anionen gebildet.	63
Abb. 32b: Bei höheren Wasserkonzentrationen kommt es zur Ausbildung von Wasserclustern in der ionischen Flüssigkeit.	63

Abb. 33: Vergleich der Löslichkeit von CO ₂ in [C ₂ MIm][NTf ₂]-Wasser-Mischungen mit experimentellen Daten.	63
Abb. 34: Einfluss der Wasserkonzentration in der ionischen Flüssigkeit mit [NTf ₂]-Anion auf die inversen Henry-Konstanten verschiedener Gase.	64
Abb. 35: Relatives exzess-chemisches Potential von CO ₂ und WCA-CO ₂ bei 303 K in [C ₂ MIm][NTf ₂] als Funktion des Wassergehalts.	65
Abb. 36: Schema zur Verdeutlichung des <i>funnel-like free energy space</i>	67
Abb. 37: 3D-Plot der inversen Henrykonstanten von vier Gasen in [C ₂ MIm][NTf ₂] in Abhängigkeit von der Temperatur und Wassergehalt in der ionischen Flüssigkeit.	69
Abb. 38: Vergleich der Henrykonstanten von Kohlenstoffdioxid in [C ₂ MIm][NTf ₂].	101
Abb. 39: Vergleich der Henry-Konstanten von Kohlenstoffdioxid in [C ₄ MIm][NTf ₂].	101
Abb. 40: Vergleich der Henry-Konstanten von Kohlenstoffdioxid in [C ₈ MIm][NTf ₂].	102
Abb. 41: Vergleich der Selbstdiffusionskoeffizienten von CO ₂ in [C ₂ MIm][NTf ₂].	102
Abb. 42: Vergleich der Selbstdiffusionskoeffizienten von CO ₂ in [C ₄ MIm][NTf ₂].	103
Abb. 43: Abhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten von CO ₂ von der Viskosität des Lösungsmittels in verschiedenen Medien.	103
Abb. 44: Vergleich der Henry-Konstanten von Xenon in [C ₆ MIm][NTf ₂].	104
Abb. 45: Vergleich der Henry-Konstanten von Argon in [C ₄ MIm][NTf ₂].	104
Abb. 46: Vergleich der Henry-Konstanten von Argon in [C ₆ MIm][NTf ₂].	104
Abb. 47: Vergleich der Henry-Konstanten von Methan in [C ₂ MIm][NTf ₂].	105
Abb. 48: Vergleich der Henry-Konstanten von Methan in [C ₄ MIm][NTf ₂].	105
Abb. 49: Vergleich der Henry-Konstanten von Methan in [C ₆ MIm][NTf ₂].	105
Abb. 50: Vergleich der Henry-Konstanten von Sauerstoff in [C ₂ MIm][NTf ₂].	106
Abb. 51: Vergleich der Henry-Konstanten von Sauerstoff in [C ₄ MIm][NTf ₂].	106
Abb. 52: Vergleich der Henry-Konstanten von Sauerstoff in [C ₆ MIm][NTf ₂].	106
Abb. 53: Vergleich der Selbstdiffusionskoeffizienten von O ₂ in [C ₂ MIm][NTf ₂].	107
Abb. 54: Vergleich der Henry-Konstanten von Stickstoff in [C ₂ MIm][NTf ₂].	108
Abb. 55: Vergleich der Henry-Konstanten von Stickstoff in [C ₄ MIm][NTf ₂].	108
Abb. 56: Vergleich der Henry-Konstanten von Stickstoff in [C ₆ MIm][NTf ₂].	108
Abb. 57: Vergleich der Henry-Konstanten von Wasserstoff in [C ₂ MIm][NTf ₂].	109
Abb. 58: Vergleich der Henry-Konstanten von Wasserstoff in [C ₄ MIm][NTf ₂].	109

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Kraftfeldparameter von Wasser [19].	22
Tab. 2: Kraftfeldparameter von Kohlenstoffdioxid [90].	22
Tab. 3: Kraftfeldparameter von Sauerstoff (Hansen <i>et al.</i> [92]) und Stickstoff (TraPPE [93]).	23
Tab. 4: Kraftfeldparameter der Edelgase [94].	23
Tab. 5: Kraftfeldparameter von Methan [94].	23
Tab. 6: Kraftfeldparameter von Wasserstoff.	24
Tab. 7: Die Konzentrationen der ionischen Flüssigkeiten/ Wasser-Systeme.	35
Tab. 8: Exzess-chemische Potentiale und Henry-Konstanten von CO ₂ in [C _n MIm][NTf ₂]; berechnet mit der Overlapping-Distribution-Methode.	39
Tab. 9: Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der Overlapping-Distribution-Methode (ODM) und der Widom-Testteilchen-Methode am exzess-chemisches Potential und der Henry-Konstante von CO ₂ in [C ₆ MIm][NTf ₂].	39
Tab. 10: Gegenüberstellung der abgeschätzten kritischen Temperaturen der ionischen Flüssigkeiten in der Literatur.	51
Tab. 11: Zusammenstellung aller berechneten Henry-Konstanten in [C _n MIm][NTf ₂].	93
Tab. 12: Zusammenstellung aller berechneten Henry-Konstanten in [C ₂ MIm][NTf ₂]+Wasser.	95
Tab. 13: Zusammenstellung aller berechneten Henry-Konstanten in [C ₄ MIm][NTf ₂]+Wasser.	95
Tab. 14: Thermodynamische Parameter, die die Temperaturabhängigkeit der freien Solvatationsenergie beschreiben [C _n MIm][NTf ₂].	96
Tab. 15: Übersicht der Literaturwerte zur Gaslöslichkeit in [C _n MIm][NTf ₂].	97
Tab. 16: Übersicht der Literaturwerte für Diffusionskoeffizienten von Gasen in [C _n MIm][Ntf ₂].	100

Anhang

A. Simulationsergebnisse: Henry-Konstanten

A.1 Gaslöslichkeiten

Tab. 11: Zusammenstellung aller berechneten Henry-Konstanten in $[C_nMIm][NTf_2]$.

T / K	$k_H(\text{CO}_2)$ / bar (Widom)				$k_H(\text{CO}_2)$ / bar (ODM)			
	[C ₂ MIm]	[C ₄ MIm]	[C ₆ MIm]	[C ₈ MIm]	[C ₂ MIm]	[C ₄ MIm]	[C ₆ MIm]	[C ₈ MIm]
	Kohlenstoffdioxid				Kohlenstoffdioxid			
300	37±4	30±3	28±2	26±3	34±3	28±3	29±3	22±3
350	82±3	70±2	63±2	58±3	87±6	73±5	63±4	56±6
400	137±3	119±2	104±2	96±2	140±8	121±6	107±6	98±9
450	200±2	171±2	149±2	137±2	207±10	171±9	152±8	139±11
500	257±2	221±1	192±2	175±2	262±12	224±11	191±9	185±13
	Xenon				Xenon			
300	69±2	48±2	40±2	27±2				
350	121±3	91±2	73±1	54±1				
400	173±2	134±2	110±1	86±2				
450	226±1	177±1	145±1	115±1				
500	270±1	215±2	177±1	144±1				
	Krypton				Krypton			
300	188±5	143±6	119±6	89±6				
350	266±4	210±3	175±2	139±3				
400	327±3	261±3	221±2	182±3				
450	377±2	306±2	257±1	214±1				
500	411±2	337±3	284±2	240±1				
	Methan				Methan			
300	300±10	224±15	214±15	142±10	311±21		226±15	
350	381±7	300±7	277±6	203±5	393±9		281±6	
400	441±3	351±4	321±4	249±3	452±6		330±4	
450	486±5	391±3	353±3	278±2	491±4		357±3	
500	509±4	415±3	373±3	299±2	515±3		376±2	
	Argon				Argon			
300	436±9	350±12	318±14	242±15				
350	508±6	418±6	378±4	303±6				
400	548±4	455±5	410±4	340±4				
450	571±3	478±3	427±2	356±2				
500	577±2	486±3	432±3	365±2				
	Sauerstoff				Sauerstoff			
300	652±22	523±21	456±23	378±26	634±37			
350	720±7	596±8	517±5	447±10	732±36			
400	744±5	619±7	540±5	480±6	756±35			
450	750±5	629±4	545±3	482±3	738±29			
500	732±4	621±5	536±3	477±3	728±28			

T / K	$k_H(\text{CO}_2)$ / bar (Widom)				$k_H(\text{CO}_2)$ / bar (ODM)			
	[C ₂ Mlm]	[C ₄ Mlm]	[C ₆ Mlm]	[C ₈ Mlm]	[C ₂ Mlm]	[C ₄ Mlm]	[C ₆ Mlm]	[C ₈ Mlm]
	Stickstoff				Stickstoff			
300	1048±47	858±42	766±46	651±53	1029±61			
350	1062±15	898±14	795±12	707±20	1073±53			
400	1036±7	875±11	775±9	703±11	1030±47			
450	991±8	844±7	741±4	666±6	985±43			
500	942±4	802±7	699±4	629±5	951±41			
	Neon				Neon			
300	3418±63	3051±88	2898±110	2752±172	3466±149	3059±132		2817±145
350	2507±23	2222±25	2088±16	1964±36	2503±106	2235±92		1968±77
400	1943±13	1716±10	1587±13	1480±8	1929±70	1707±70		1472±60
450	1570±12	1388±8	1267±5	1185±10	1560±56	1390±45		1177±42
500	1318±6	1147±5	1047±5	977±7	1306±35	1144±35		969±34
	Wasserstoff				Wasserstoff			
300	3875±98	3286±121	3313±157	2718±173				
350	2867±42	2466±44	2415±33	2066±42				
400	2216±16	1906±23	1835±19	1610±21				
450	1805±22	1552±10	1462±7	1279±9				
500	1510±5	1296±10	1190±13	1058±8				

Tab. 12: Zusammenstellung aller berechneten Henry-Konstanten in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ +Wasser.

		$k_{\text{H}}(\text{CO}_2) / \text{bar (Widom)}$				
$\omega_{\text{H}_2\text{O}} / \text{m}\%$		0	0,35	1,0	1,5	1,9
T / K	Kohlenstoffdioxid					
273				29±5		
303	41±6	45±6	55±9	61±7	63±6	
323	59±4	66±3	80±7	86±4	87±5	
343			100±8			
383			159±6			
T / K	Sauerstoff					
273			800±82			
303		746±32	846±38	936±41	997±36	
323			912±55			
343			917±36			
383			958±18			
T / K	Stickstoff					
273			1401±174			
303			1381±79	1492±93	1617±76	
343			1394±65			
383			1382±34			
T / K	Wasserstoff					
273			7098±758			
303			5362±293	5844±340	6332±234	
343			4136±170			
383			3333±65			

Tab. 13: Zusammenstellung aller berechneten Henry-Konstanten in $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ +Wasser.

		$k_{\text{H}}(\text{CO}_2) / \text{bar (Widom)}$				
$\omega_{\text{H}_2\text{O}} / \text{m}\%$		0	0,3	0,6	0,9	1,8
T / K	Kohlenstoffdioxid					
273					23±9	
298	28±3	38±5	42±6	45±6	52±8	
343				88±7		

A.2 Thermodynamische Größen

Tab. 14: Thermodynamische Parameter, die die Temperaturabhängigkeit der freien Solvatationsenergie beschreiben [C_nMIm][NTf₂].

	Thermodynamische Größen			
	[C ₂ MIm]	[C ₄ MIm]	[C ₆ MIm]	[C ₈ MIm]
Kohlenstoffdioxid				
$\mu^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	-2,57	-2,79	-2,45	-2,89
$s^{\text{ex},0} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-39,1	-40,1	-33,8	-39,2
$h^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	-14,2	-14,7	-12,5	-14,6
$c_p^{\text{ex}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	45	48	34	43
Xenon				
$\mu^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	-0,86	-1,45	-1,68	-2,46
$s^{\text{ex},0} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-25,1	-26,4	-25,7	-28,7
$h^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	-8,33	-9,31	-9,34	-11,02
$c_p^{\text{ex}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	22,5	25,7	25,7	31,4
Krypton				
$\mu^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	1,66	1,24	1,09	0,56
$s^{\text{ex},0} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-20,5	-21,3	-20,9	-23,1
$h^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	-4,45	-5,09	-5,13	-6,32
$c_p^{\text{ex}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	19,9	21,9	21,7	26,8
Methan				
$\mu^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	2,78	2,36	2,55	1,73
$s^{\text{ex},0} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-18,5	-19,7	-18,4	-21,8
$h^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	-2,72	-3,50	-2,92	-4,76
$c_p^{\text{ex}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	17,6	20,8	18,6	27,0
Argon				
$\mu^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	3,76	3,48	3,54	3,06
$s^{\text{ex},0} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-18,5	-19,7	-16,6	-18,4
$h^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	-1,07	-1,51	-1,42	-2,41
$c_p^{\text{ex}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	16,9	18,4	19,3	23,5
Sauerstoff				
$\mu^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	4,76	4,48	4,43	4,17
$s^{\text{ex},0} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-16,8	-17,2	-17,1	-19,0
$h^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	-0,23	-0,66	-0,67	-1,50
$c_p^{\text{ex}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	19,0	20,0	20,7	26,0
Stickstoff				
$\mu^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	5,95	5,72	5,73	5,53
$s^{\text{ex},0} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-15,5	-16,4	-16,2	-18,4
$h^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	1,34	0,84	0,90	0,04
$c_p^{\text{ex}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	17,0	20,0	21,0	27,6
Neon				
$\mu^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	8,89	8,90	9,07	9,13
$s^{\text{ex},0} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-5,66	-5,91	-5,36	-4,96
$h^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	7,20	7,14	7,47	7,65
$c_p^{\text{ex}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	10,1	12,3	11,7	10,8
Wasserstoff				
$\mu^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	9,19	9,09	9,40	9,11
$s^{\text{ex},0} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-7,29	-7,72	-7,29	-8,99
$h^{\text{ex},0} / \text{kJ mol}^{-1}$	7,02	6,79	7,23	6,43
$c_p^{\text{ex}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	11,3	13,4	14,9	19,0

B. Übersicht über Literaturwerte

B.1 Gaslöslichkeiten

In der nachfolgenden Tabelle sind die verschiedenen Quellen zu den Gaslöslichkeiten, sowohl für experimentelle Werte als auch Simulationen oder theoretische Betrachtungen anderer Gruppen, zusammengestellt. Um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten wurde sich auf $[C_nMIm][NTf_2]$ beschränkt.

Tab. 15: Übersicht der Literaturwerte zur Gaslöslichkeit in $[C_nMIm][NTf_2]$.

Jahr	Autoren	Zitat	Gase	Kettenlänge	Temperatur	Fehler	Methode	Anmerkungen
2003	Dyson, Laurency, Ohlin, Vallance, Welton	[42]	H ₂	4	298 K	k.A.	¹ H NMR	auch C(2)-Me
2003	Buzzeo, Klymenko, Wadhawan, Hardacre, Seddon, Compton	[191]	O ₂	2	293 K	k.A.	chronoamperometric measurements & simulations	
2004	Baltus, Culbertson, Dai, Luo, DePaoli	[41]	CO ₂	3, 4, 6, 8	298 K	C4: 7%, C6: 14%, C8: 3%	Quarz Crystal Microbalance	bei C ₈ MIm Einfluss von H ₂ O
2004	Cadena, Anthony, Shah, Morrow, Brennecke, Maginn	[135]	CO ₂	2	283–323 K	5%	Gravimetric Microbalance	
2004	Camper, Scovazzo, Koval, Noble	[47]	CO ₂ , (C ₂ H ₄)	2	303 K	1%	Pressure drop: dual-transducer, dual-volume pressure decay	
2004	Scovazzo, Camper, Kieft, Poshusta, Koval, Noble	[180]	CO ₂ , (C ₂ H ₄)	2	303 K	8%	Pressure drop: dual-transducer, dual-volume pressure decay	mit Wasser gesättigte IL
2004	Aki, Mellin, Saurer, Brennecke	[192]	CO ₂	4, 6, 8	298–333 K	<1%	Pressure Drop: stoichiometric phase equilibrium	Hochdruckmessungen, C ₆ MIm Werte nach [126], andere selbst ausgewertet
2005	Morgan, Ferguson, Scovazzo	[45]	CO ₂ , [N ₂], [O ₂], [CH ₄]	2	303 K	10% (e.A.)	Lag-Time Technique	
2005	Kim, Choi, Jang, Yoo, Lee	[193]	CO ₂	2, 6	298 K	3%	Pressure drop: equilibrium cell	C ₆ MIm Werte nach [126], selbst ausgewertet
2005	Camper, Becker, Koval, Noble	[194]	CO ₂	2	313 K	3%	Pressure drop: dual-transducer, dual-volume pressure decay	
2005	Anthony, Anderson, Maginn, Brennecke	[183]	CO ₂ , O ₂	4	283–323 K	CO ₂ : <2% O ₂ : bis zu 40%	Gravimetric Microbalance	
2005	Wu, Liu, Wang	[195]	Ar, N ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO ₂	4	298 K	k.A.	MD (Widom)	
2005	Hert, Anderson, Aki, Brennecke	[196]	O ₂ /CO ₂ , CH ₄ /CO ₂	6	298 K		constant volume view cell with gas chromatograph	Mischungen
2006	Camper, Becker, Koval, Noble	[197]	CO ₂	2	303–343 K	<2%	Pressure drop: Semi-infinite Volume approach	ersten 20 min ohne Rühren
2006	Kumelan, Kamps, Tuma, Maurer	[126]	CO ₂	6	293–413 K	2%	Optical method: high-pressure view-cell technique based on the synthetic method	k_H^0
2006	Kumelan, Kamps, Tuma, Maurer	[168]	H ₂	6	293–413 K	<1%	Optical method: high-pressure view-cell technique based on the synthetic method	k_H^0
2006	Camper, Bara, Koval, Noble	[198]	N ₂ , CH ₄	2, 6	313 K	bis 7%	Pressure drop: dual-transducer, dual-volume pressure decay	

Jahr	Autoren	Zitat	Gase	Kettenlänge	Temperatur	Fehler	Methode	Anmerkungen
2006	Lee, Outcalt	[199]	CO ₂ , u.a.	4	280-340 K	<0,5%	Pressure drop: saturation method with cylindrical equilibrium cell	
2006	Anderson, Dixon, Maginn, Brennecke	[200]	(SO ₂), CO ₂	6	298-313 K	<1%	Gravimetric Microbalance & Magnetic Suspension Balance	
2006	Hong, Jacquemin, Husson, Gomes, Deetlefs, Nieuwenhuyzen, Sheppard, Hardacre	[201]	CO ₂	2	290-335 K	0,5% (e.A.)	Pressure drop: isochoric saturation	
2007	Kim, Jang, Lim, Kang, Lee	[202]	CO ₂ , u.a.	6	298 K		Pressure drop: equilibrium cell & GC-NLF EOS	selbst ausgewertet
2007	Shiflett, Yokozeki	[203]	CO ₂	6	282-348 K		Gravimetric Microbalance	selbst ausgewertet
2007	Muldoon, Aki, Anderson, Dixon, Brennecke	[204]	CO ₂	6	283 K	<1%	Gravimetric Microbalance & Pressure drop: static high-pressure apparatus	
2007	Anderson, Dixon, Brennecke	[205]	CH ₄	6	283-333 K	bis 8%	Gravimetric Microbalance	im Sonderband
2007	Gomes	[169]	CO ₂ , (C ₂ H ₄), H ₂	6	283-343 K	<3% (e.A.)	Pressure drop: isochoric saturation	
2007	Hou, Baltus	[48]	CO ₂	4	283-323 K	bis 7%	Pressure drop: thin film	
2007	Jacquemin, Husson, Majer, Gomes	[173]	CO ₂ , H ₂	2, 4	283-343 K	<1% (e.A.)	Pressure drop: isochoric saturation	
2007	Kumelan, Kamps, Tuma, Maurer	[159]	CH ₄ , Xe	6	293-413 K	<1,5%	Optical method: high-pressure view-cell technique based on the synthetic method	k_H^0
2007	Schilderman, Raeissi, Peters	[206]	CO ₂	2	313-453 K		Optical method: Cailletet apparatus	selbst ausgewertet
2008	Paschek, Köddermann, Ludwig	[207]	CH ₄ , Xe	2, 6	273-903 K		MD (Widom)	
2008	Kilaru, Condemarin, Scovazzo	[208]	CO ₂	2, 6	303 K	10% (e.A.)	Lag-Time Technique	Werte nach [209]
2008	Zhang, Liu, Wang	[210]	CO ₂	1, 2, 4, 5, 6	298 K		COSMO-RS	
2008	Finotello, Bara, Camper, Noble	[170]	CO ₂ , N ₂ , CH ₄ , H ₂	2, 6	298-343 K	<2%	Pressure drop: equilibrium cell	
2008	Shi, Maginn	[129]	CO ₂ , H ₂ O	6	333-423 K 298 K	k.A. 25%	CFC-MC	
2008	Shi, Maginn	[127]	N ₂ , O ₂ , (SO ₂)	6	298-373 K	4%	CFC-MC & Regular Solution Theory	
2008	Yokozeki, Shiflett, Junk, Grieco, Foo	[152]	CO ₂	2, 6	298 K	k.A.	Gravimetric Microbalance	
2008	Andreu, Vega	[211]	CO ₂ , H ₂ , Xe	2, 4, 6, 8 6	313-453 K 333 K		soft-SAFT EoS	keine Henry-Konstanten
2008	Shin, Lee, Lim	[155]	CO ₂	2, 4, 6, 8	298-343 K	<15%	Pressure drop: High pressure equilibrium cell	Hochdruckwerte
2009	Scovazzo, Havard, McShea, Mixon, Morgan	[212]	CO ₂ /CH ₄ , CO ₂ /N ₂	2	303 K		Lag-Time Technique für reine Gase, Continuous flow apparatus für Gasmischungen	Membranen (SILMs)
2009	Raeissi, Peters	[213]	CO ₂	4	313-453 K		Synthetic optical method	selbst ausgewertet

Jahr	Autoren	Zitat	Gase	Kettenlänge	Temperatur	Fehler	Methode	Anmerkungen
2009	Carvalho, Álvarez, Machado, Pauly, Daridon, Marrucho, Aznar, Coutinho	[214]	CO ₂	2, 5	313-363 K	k.A.	Pressure drop: high pressure equilibrium cell, synthetic method	
2009	Abildskov, Ellegaard, O'Connell	[215]	H ₂ , CH ₄	6			EOF	Fit an exp. Werte
2009	Kumelan, Kamps, Tuma, Maurer	[216]	O ₂ , (CO)	6	293-413 K	<1,5%	Optical method: high-pressure view-cell technique based on the synthetic method	k_{H}^0
2009	Manan, Hardacre, Jacquemin, Rooney, Youngs	[217]	H ₂ , O ₂ , CO ₂	2, 4, 6, 8			COSMOthemX	Supp. Information enthält keine Henry-Konstanten
2009	Palgunadi, Kang, Cheong, Kim, Lee, Kim	[218]	CO ₂	4	313 K	k.A.	Pressure drop: isochoric saturation method	
2010	Bogel-Lukasik, Matkowska, Bogel-Lukasik, Hofman	[219]	CO ₂	10	313 K	k.A.	Pressure drop	
2010	Almantariotis, Gefflaut, Pádua, Coxam, Gomes	[141]	CO ₂	8, 10	298-343 K	5% (e.A.)	Pressure drop: isochoric saturation method & MD	
2010	Husson, Pison, Jacquemin, Gomes	[181]	CO ₂	2	303, 323 K	5% (e.A.)	Pressure drop: isochoric saturation method	Einfluss von H ₂ O untersucht
2010	Moganty, Baltus	[220]	CO ₂	2, 6	283-313 K	5%	Pressure drop: thin film	
2010	Raeissi, Peters	[221]	CH ₄	4	313-453 K		Optical method: Cailletet apparatus	Hochdruckwerte, selbst ausgewertet
2010	Shi, Sorescu, Luebke, Keller, Wickramanayake	[128]	H ₂ , CO ₂ , Ar	6	313-573 K	H ₂ , Ar: 5% CO ₂ : 2%	CFC-MC, MD	
2010	Shimoyama, Ito	[222]	CO ₂	2, 4, 6	298-313 K		COSMO-SAC	keine Henry-Konstanten
2010	Ren, Sensenich, Scurto	[223]	CO ₂	2, 6, 10	298-343 K		Pressure drop: high pressure equilibrium cell	Hochdruckwerte
2010	Supasitmongkol, Styring	[224]	CO ₂	2, 4, 6	298 K	k.A.	Thermogravimetric analyser	keine Einheit angegeben
2011	Palomar, Gonzalez-Miquel, Polo, Rodriguez	[225]	CO ₂	2, 4, 6, 8, 10	298 K		COSMO-RS	
2011	Gonzalez-Miquel, Palomar, Omar, Rodriguez	[172]	H ₂ , N ₂ , CO ₂	6, 2, 4, 6, 8	293 K, 298 K		COSMO-RS	Werte von [225] für CO ₂ reskaliert
2011	Raeissi, Florusse, Peters	[171]	H ₂	6	293-353 K	k.A.	Optical method: Cailletet apparatus	
2011	Blath, Christ, Deubler, Hirth, Schiestel	[39]	CO ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	2, 6, 6	333 K	k.A.	Isochoric pressure drop	
2011	Oliferenko, Oliferenko, Seddon, Torrecilla	[226]	Ar, Xe, H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO ₂ , u.a.	2, 4, 6	keine Angabe		QSPR	Supporting Information
2011	Sumon, Henni	[227]	CO ₂ , N ₂ , CH ₄	1, 2, 4, 6, 8	283-323 K		COSMO-RS	
2011	Gan, Zou, Rooney, Nancarrow, Thompson, Liang, Lewis	[228]	CO ₂ , CO ₂ , CH ₄ , H ₂ , N ₂	2, 4, 6, 8, 4, 4	303 K, 303-333 K	0,1% <5%	Pressure drop: equilibrium cell COSMO	
2012	Jalili, Safavi, Ghotbi, Mehdizadeh, Hosseini-Jenab, Taghikhani	[229]	CO ₂ , (H ₂ S)	(6), 8	303-353 K	<2%	Pressure drop: equilibrium cell with gas chromatograph	k_{H}^0
2012	Raeissi, Peters	[174]	H ₂	4	333-453 K		Optical method: synthetic method with view cell Cailletet apparatus	selbst ausgewertet, Werte für 2,83 MPa nicht einbezogen

Jahr	Autoren	Zitat	Gase	Kettenlänge	Temperatur	Fehler	Methode	Anmerkungen
2012	Baseda, Baumann	[177]	H ₂	2, 6	298 K	5% (e.A.)	NMR [178]	
2013	Gonzalez-Miquel, Bedia, Abrusci, Palomar, Rodriguez	[184]	CO ₂	4	298-323 K	k.A.	Magnetic Suspension Balance	

k.A. keine Angabe

e.A. eigene Angabe

B.2 Diffusionskoeffizienten

Tab. 16: Übersicht der Literaturwerte für Diffusionskoeffizienten von Gasen in [C_nMlm][Ntf₂].

Jahr	Autoren	Zitat	Gase	Kettenlänge	Temperaturbereich	Methode	Anmerkungen
2003	Buzzeo, Klymenko, Wadhawan, Hardacre, Seddon, Compton	[191]	O ₂	2	293 K	chronoamperometric measurments & simulations	
2005	Morgan, Ferguson, Scovazzo	[45]	CO ₂ , [N ₂], [O ₂], [CH ₄]	2	303 K	Lag-Time Technique	
2006	Camper, Becker, Koval, Noble	[197]	CO ₂	2	303-343 K	Pressure drop: Semi-infinite Volume approach	ersten 20 min ohne Rühren
2007	Hou, Baltus	[48]	CO ₂	4	283-323 K	Pressure drop: thin film	
2007	Ilconich, Myers, Pennline, Luebke	[230]	CO ₂	6	310-398 K	Membranen	
2010	Moganty, Baltus	[231]	CO ₂	2, 6	283-313 K	transient thin film	
2010	Shi, Sorescu, Luebke, Keller, Wickramanayake	[128]	H ₂ , CO ₂	6	313-573 K	NVE-MD	
2012	Kortenbruck, Pohrer, Schluecker, Friedel, Ivanovic-Burmazovic	[232]	CO ₂	2	303 K	FT-IR	
2012	Hazelbaker, Budhathoki, Katihar, Shah, Maginn, Vasenkov	[160]	CO ₂	4	298-351 K	high-field diffusion NMR & NVE-MD	
2013	Gonzalez-Miquel, Bedia, Abrusci, Palomar, Rodriguez	[184]	CO ₂	4	298-323 K	Magnetic Suspension Balance & Wilke-Cheng-Gleichung	

C. Vergleich mit Literaturwerten

C.1 Kohlenstoffdioxid

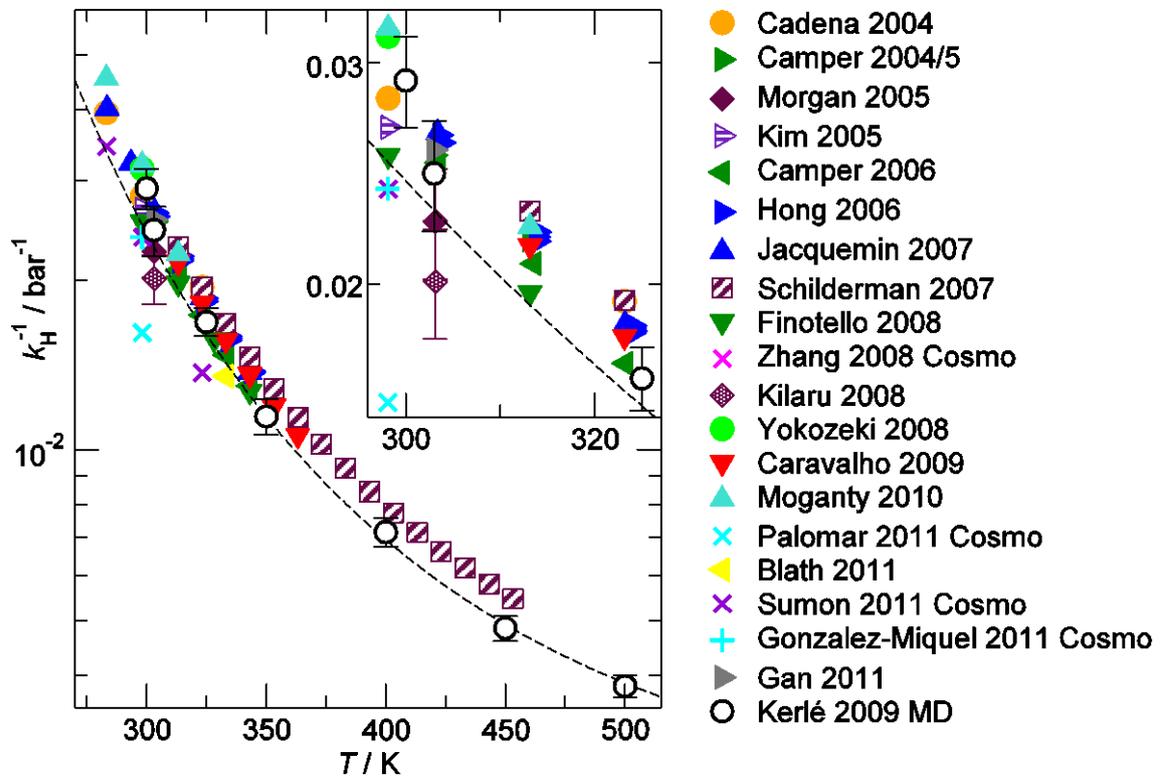


Abb. 38: Vergleich der Henrykonstanten von Kohlenstoffdioxid in $[C_2MIm][NTf_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 vergeben.

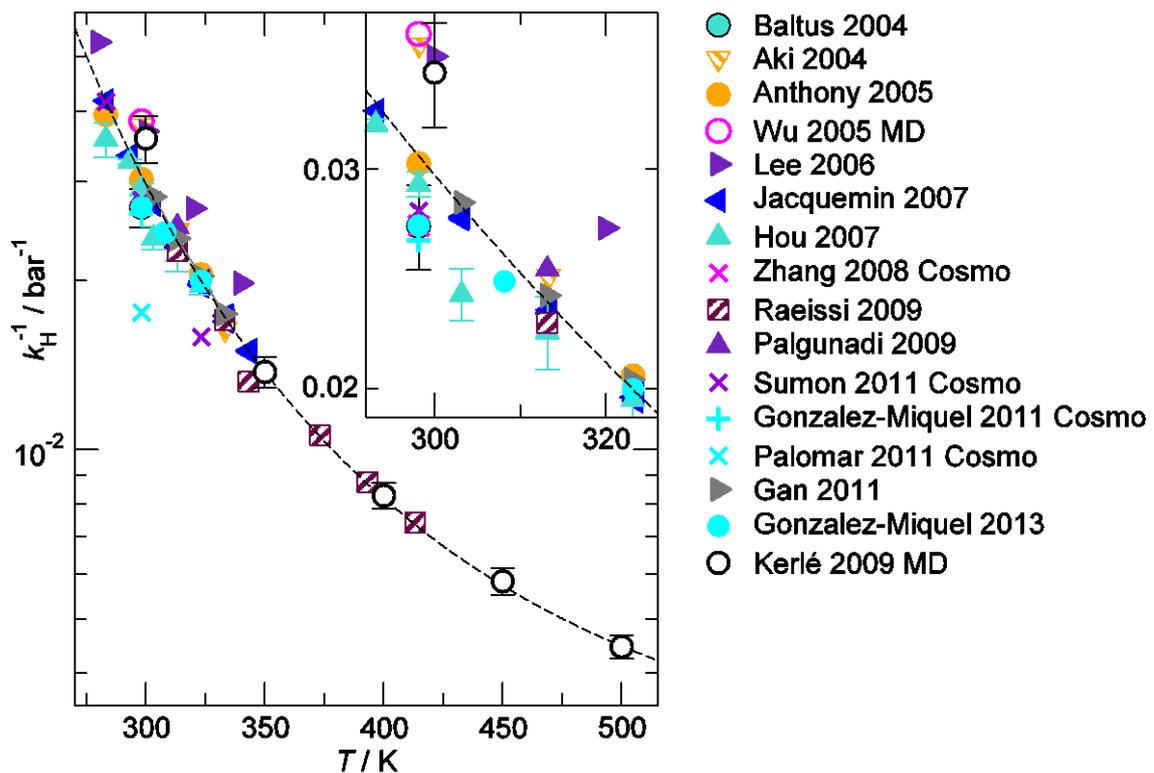


Abb. 39: Vergleich der Henry-Konstanten von Kohlenstoffdioxid in $[C_4MIm][NTf_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 vergeben.

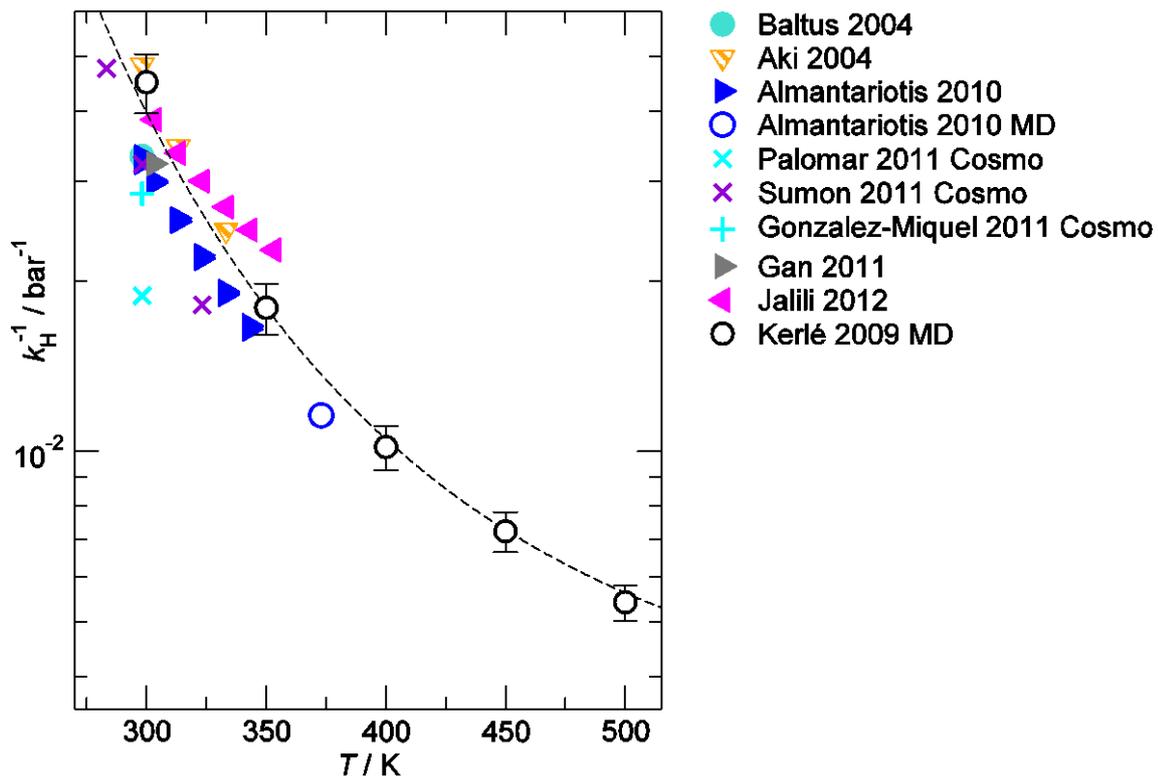


Abb. 40: Vergleich der Henry-Konstanten von Kohlenstoffdioxid in $[\text{C}_8\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 vergeben.

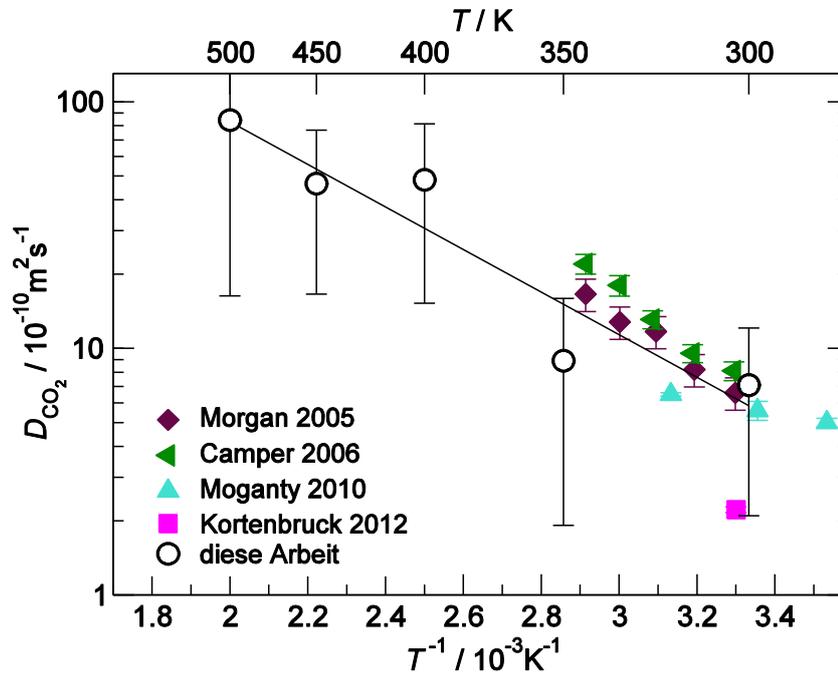


Abb. 41: Vergleich der Selbstdiffusionskoeffizienten von CO_2 in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$.

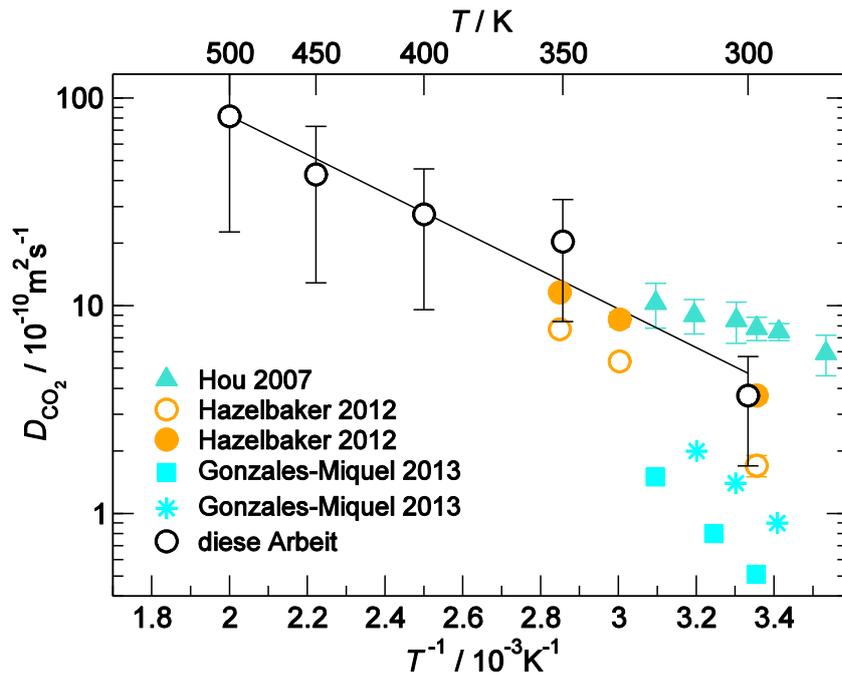


Abb. 42: Vergleich der Selbstdiffusionskoeffizienten von CO_2 in $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$.

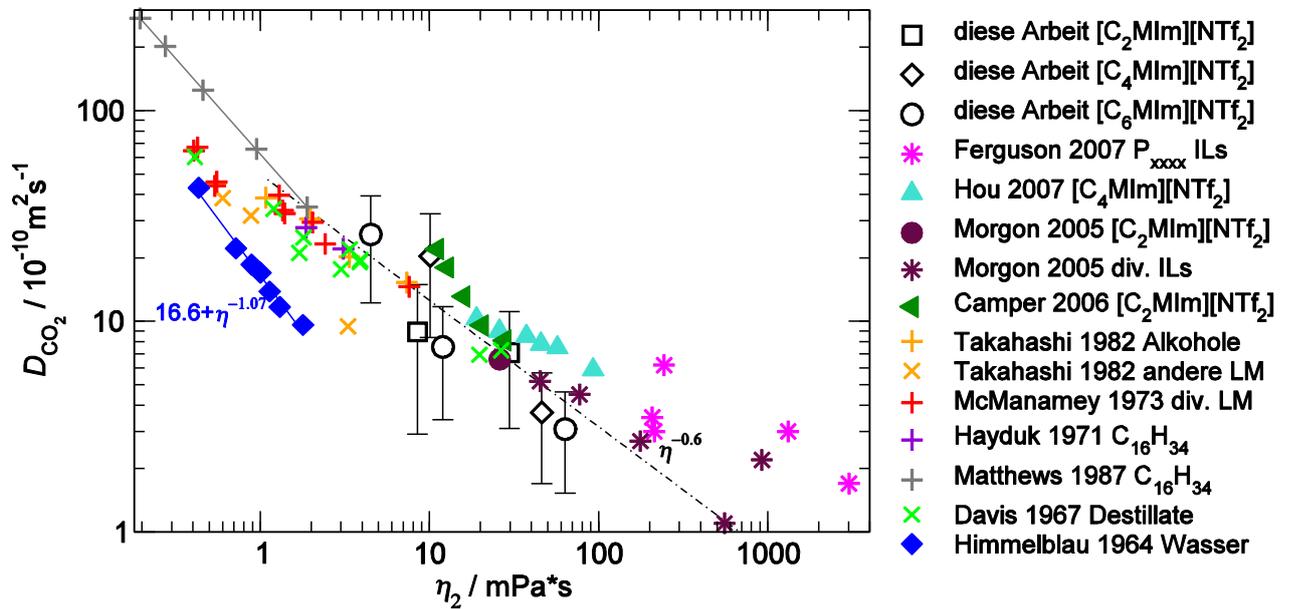


Abb. 43: Abhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten von CO_2 von der Viskosität des Lösungsmittels in verschiedenen Medien. Die Quellen für die ionischen Flüssigkeiten können Tab. 16 entnommen werden. Die Vergleichswerte von Wasser sind Himmelblau [167] entnommen mit Viskositäten nach [233], und die in organischen Lösungsmitteln sind aus [234, 235, 236, 237, 238, 239].

C.2 Xenon

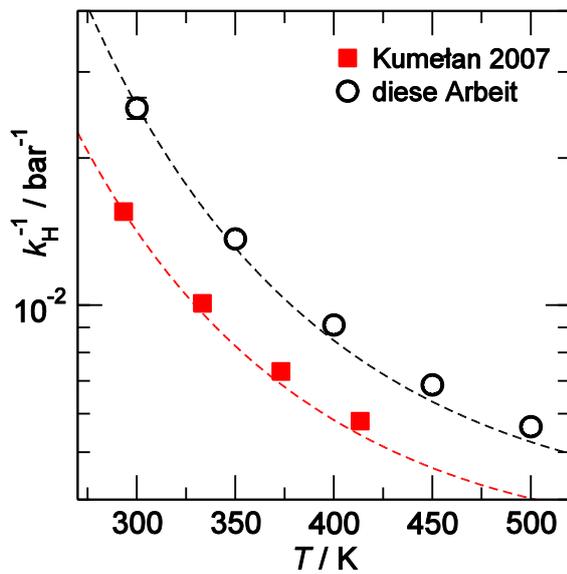


Abb. 44: Vergleich der Henry-Konstanten von Xenon in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 vergeben.

C.3 Argon

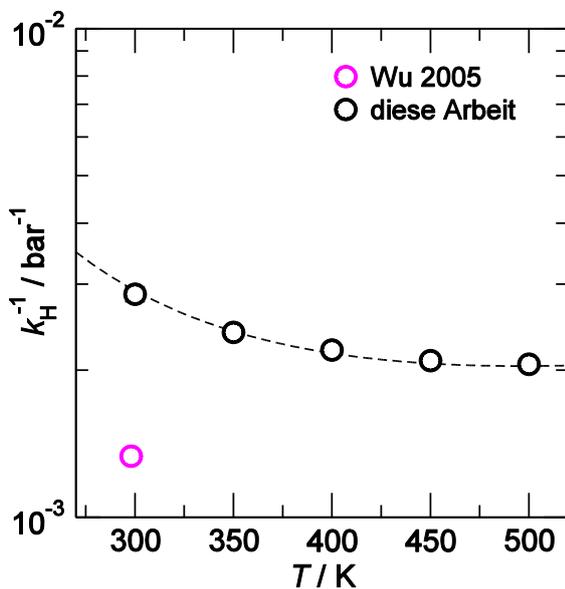


Abb. 45: Vergleich der Henry-Konstanten von Argon in $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 vergeben.

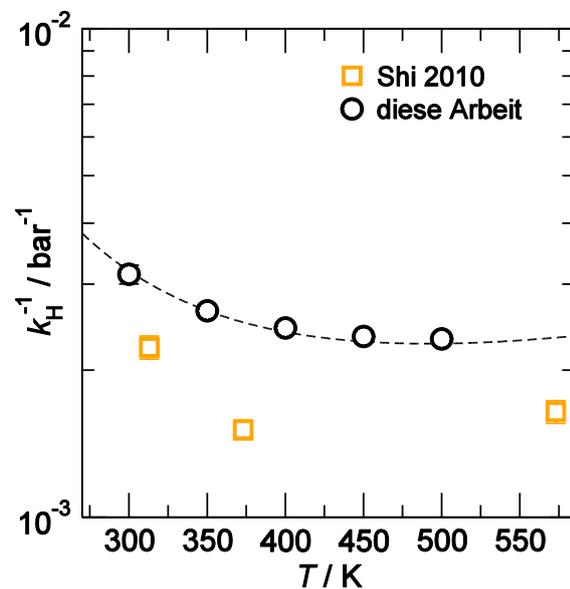


Abb. 46: Vergleich der Henry-Konstanten von Argon in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 vergeben.

C.4 Methan

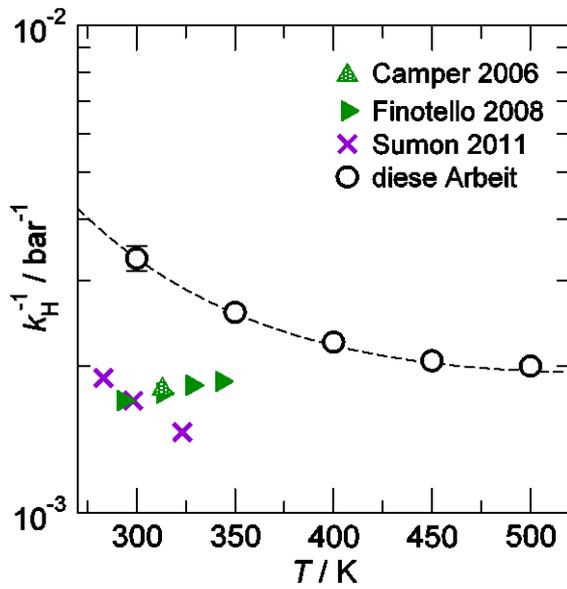


Abb. 47: Vergleich der Henry-Konstanten von Methan in $[C_2MIm][NTf_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 gegeben.

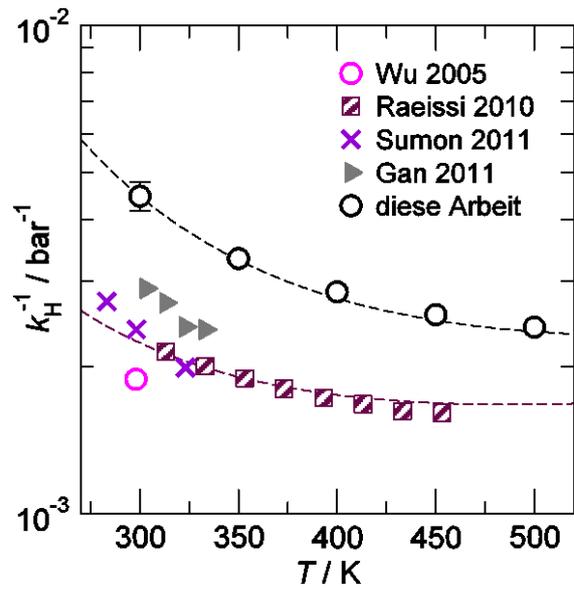


Abb. 48: Vergleich der Henry-Konstanten von Methan in $[C_4MIm][NTf_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 gegeben.

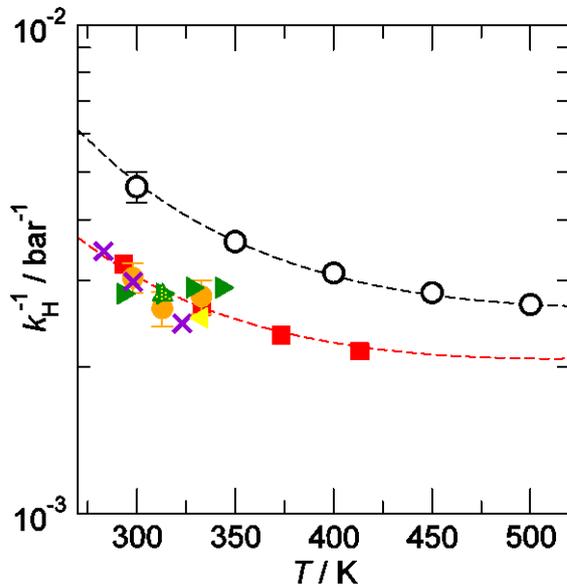


Abb. 49: Vergleich der Henry-Konstanten von Methan in $[C_6MIm][NTf_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 gegeben.

- ▲ Camper 2006
- Kumetan 2007
- Anderson 2007
- ▶ Finotello 2008
- × Sumon 2011
- ◀ Blath 2011
- diese Arbeit

C.5 Sauerstoff

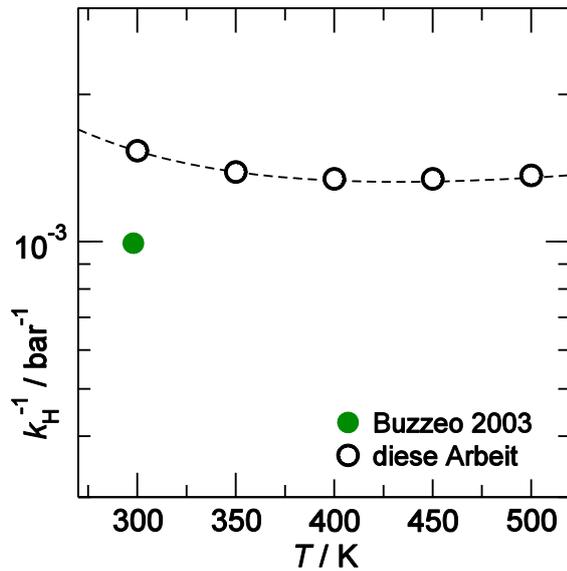


Abb. 50: Vergleich der Henry-Konstanten von Sauerstoff in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 vergeben.

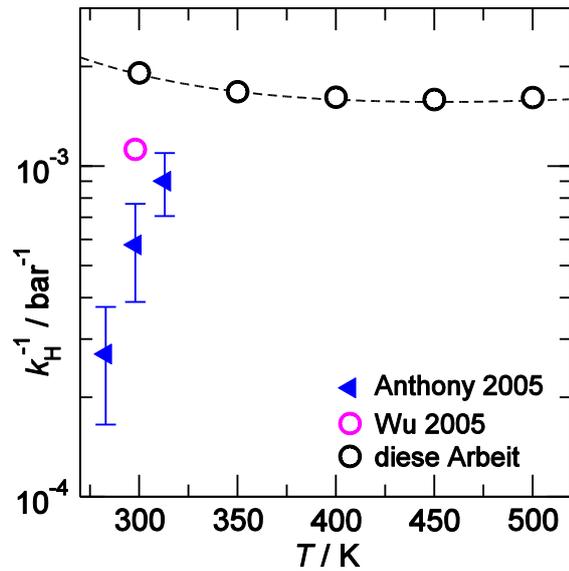


Abb. 51: Vergleich der Henry-Konstanten von Sauerstoff in $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Ausnahmsweise ist hier mehr als eine Dekade auf der y-Achse aufgetragen. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 vergeben.

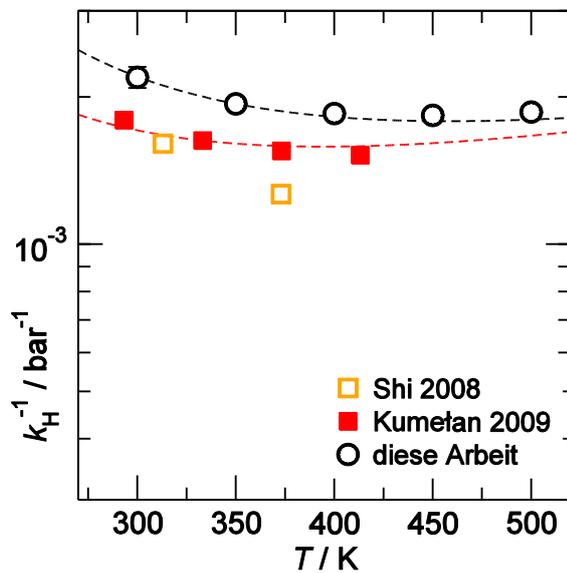


Abb. 52: Vergleich der Henry-Konstanten von Sauerstoff in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 vergeben.

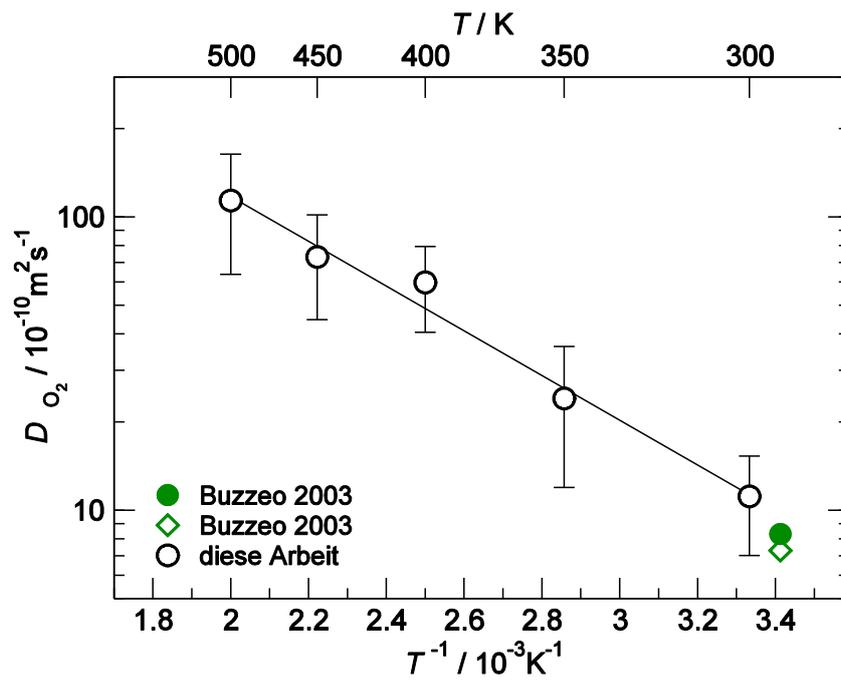


Abb. 53: Vergleich der Selbstdiffusionskoeffizienten von O_2 in $[C_2MIm][NTf_2]$.

C.6 Stickstoff

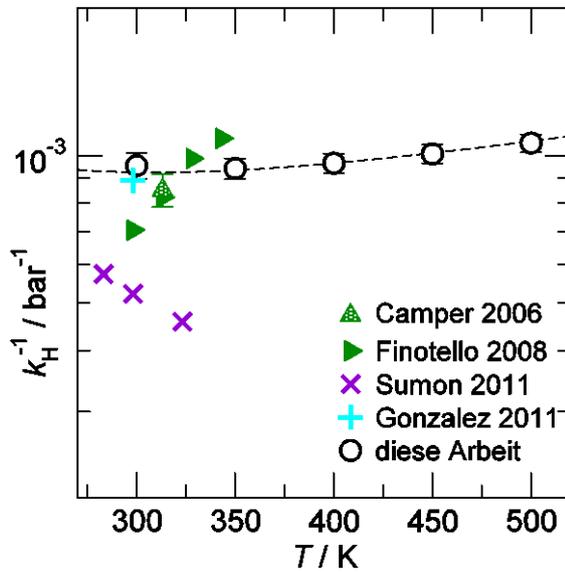


Abb. 54: Vergleich der Henry-Konstanten von Stickstoff in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 vergeben.

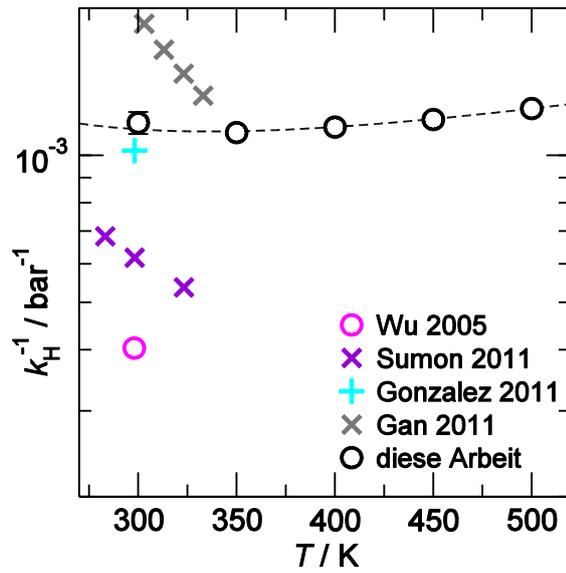


Abb. 55: Vergleich der Henry-Konstanten von Stickstoff in $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 vergeben.

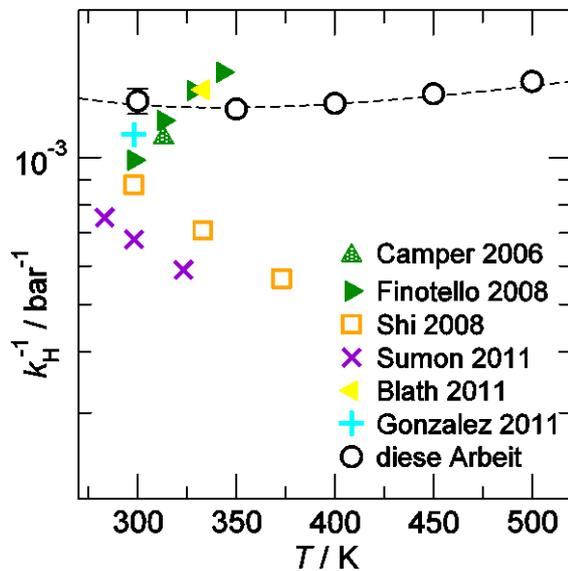


Abb. 56: Vergleich der Henry-Konstanten von Stickstoff in $[\text{C}_6\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 16 vergeben.

C.7 Wasserstoff

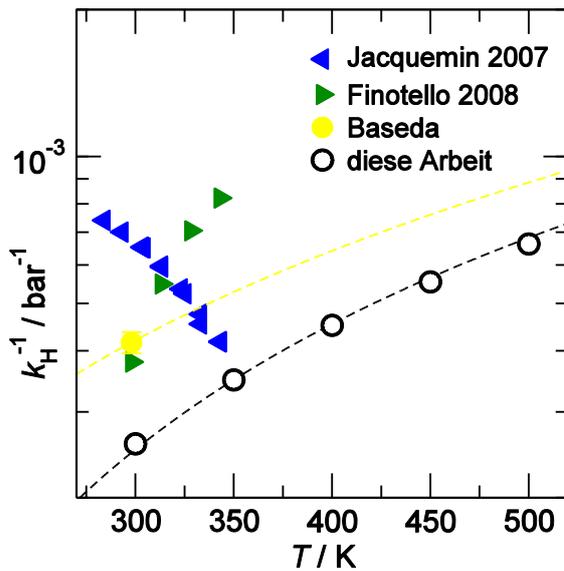


Abb. 57: Vergleich der Henry-Konstanten von Wasserstoff in $[\text{C}_2\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 30 vergeben.

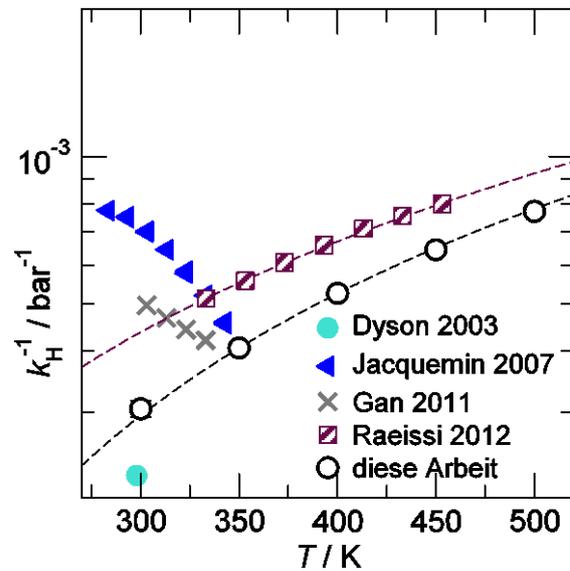


Abb. 58: Vergleich der Henry-Konstanten von Wasserstoff in $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Die Symbole sind nach der gleichen Systematik wie in Abb. 30 vergeben.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den zahlreichen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen Dank aussprechen.

Als erstes sei hier Prof. Dr. Ralf Ludwig erwähnt, der mich freundlichst in seine Arbeitsgruppe aufgenommen, gefördert und unterstützt hat. In Zusammenarbeit mit Dr. Dietmar Paschek wurde ich hervorragend betreut. Zudem wurde mir genügend Freiraum zur Verwirklichung eigener Ideen gelassen.

Den Gutachtern danke ich, dass sie sich die Zeit genommen haben sich mit dieser Arbeit auseinanderzusetzen.

Außerdem möchte ich mich bei der gesamten physikalischen Chemie der Universität Rostock und insbesondere bei unserer Arbeitsgruppe bedanken. Dazu zählt Dr. Thorsten Köddermann, der das verwendete Kraftfeld entwickelt hat und auch am SCAI (Fraunhofer-Institut für Algorithmen und Wissenschaftliches Rechnen in St. Augustin) immer erreichbar ist. Weiterhin Andreas Appelhagen, der sein umfangreiches Wissen in wertvollen Anregungen und kritischen Hinweisen geteilt hat und gleichzeitig die Administration des Clusters vorgenommen hat. Nicht zu vergessen die Korrekturleser Eliane Schmidt, Anne Knorr, Matthias Strauch und besonders meine Bürokollegin und Freundin Silke Heckhausen. Für die nette Atmosphäre und gegenseitige Unterstützung seien zusätzlich neben den ehemaligen Mitarbeitern Dr. Jörg Holzmann, Dr. Alexander Wulf, Dr. Julian Riemenschneider und Dr. Christian Roth auch die gegenwärtigen Kollegen Dr. Christoph Kubis, Dr. Koichi Fumino, Dr. Robert Hellmann, Benjamin Jäger, Kai Wittler, Enrico Barsch, Steffen Fischer, Anne-Marie Bonsa, Robert Jonas, Majid Namayandeh, Stella Schmode und Sebastian Reimann dankend erwähnt.

Hinzu kommt noch meine alte Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Alfons Geiger an der Technischen Universität Dortmund, insbesondere Dr. Melanie Fährenkämper, Roland Frach, Andreas Ruppert und Sascha Hempel, zu denen der Kontakt nie abgebrochen ist. Bei Prof. Dr. Barbara Kirchner und Ihrer gesamten Gruppe, insbesondere Martin Brehm, bedanke ich mich für eine schöne Zeit in Leipzig, wo ich einen Einblick in die Car-Parinello-Simulation erhalten habe.

Den Kollegiaten aus dem SPP 1191 und SFB 652 gilt mein Dank für die vielen Diskussionen und aufmunternde Unterstützung.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung.

Meiner Familie und meinen Freunden kann ich nicht genug für ihre Unterstützung und ihr Verständnis während dieser Zeit danken.

Und schließlich danke ich meinem Laptop, der nicht nur eine Diplomarbeit, sondern auch einen Fahrradsturz und diese Doktorarbeit überlebt hat.

Selbstständigkeitserklärung

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.
3. Ich habe ein Verfahren zur Erlangung des Doktorgrades bisher weder an der Universität Rostock noch an einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung beantragt. Die vorliegende Dissertation wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Rostock, den 28.05.2013