

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

STABILITÄT VON „SALTY CLATHRATES“  
UNTERSUCHT MIT QUANTENCHEMISCHEN  
METHODEN UND MOLEKULARDYNAMISCHEN  
SIMULATIONEN

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.) der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Universität Rostock

Rostock, 14. Mai 2024

vorgelegt von:  
Sebastian Fritsch  
geb. am 02.05.1997 in Wittenberge



I luoghi più caldi  
dell'inferno sono  
riservati a coloro  
che in tempi  
di grande crisi morale  
si mantengono neutrali.

*Der heißeste Platz der Hölle  
ist für jene bestimmt,  
die in Zeiten der Krise  
neutral bleiben.*  
Dante Alighieri



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XIV
<b>I Hauptteil</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2 Grundlagen der Clathrathydrate</b>	<b>5</b>
2.1 Einschlussverbindungen . . . . .	5
2.2 Clathrate . . . . .	6
2.3 Clathrathydratstrukturen . . . . .	7
2.4 Clathrathydratbildung . . . . .	12
<b>3 Methodik</b>	<b>13</b>
3.1 Quantenchemie . . . . .	13
3.1.1 Methode . . . . .	14
3.1.2 Hybridfunktional . . . . .	15
3.1.3 Basissatz . . . . .	16
3.1.4 Dispersionskorrektur . . . . .	18
3.1.5 Supramolekulare Methode . . . . .	19
3.1.6 Natural-Resonance-Theory und Natural-Bond-Orbital . . . . .	20
3.1.7 Durchführung quantenchemischer Rechnungen . . . . .	21
3.2 Molekulardynamik . . . . .	23
3.2.1 Kraftfelder . . . . .	25
3.2.2 Potenziale . . . . .	27
3.2.3 Simulationsbox . . . . .	28

3.2.4	Barostat und Thermostat . . . . .	29
3.2.5	Paarverteilungsfunktionen . . . . .	32
3.2.6	$F_4$ -Ordnungsparameter . . . . .	32
3.2.7	$T_3$ -Temperatur . . . . .	34
3.2.8	Durchführung molekulardynamischer Simulationen . . . . .	35
3.3	Modellsysteme . . . . .	38
3.3.1	Grenzflächen . . . . .	38
3.3.2	Monoclathrate . . . . .	40
3.3.3	Diclathrate . . . . .	41
3.3.4	Simulationsboxen . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Auswertung und Diskussion</b>	<b>43</b>
4.1	Auswertung Quantenchemischer Rechnungen . . . . .	43
4.1.1	Ermittlung von Wirt-Gast-Wechselwirkung durch die Betrachtung von Monoclathraten . . . . .	43
4.1.2	Wechselwirkungen bei Mehr-Gast-Systemen mit Abstands- und Gastabhängigkeiten . . . . .	49
4.1.3	Fazit . . . . .	70
4.2	Auswertung Molekulardynamischer Simulationen . . . . .	72
4.2.1	Simulationsverlauf . . . . .	73
4.2.2	Makroskopische Stabilitätskriterien . . . . .	76
4.2.3	Fazit . . . . .	92
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblicke</b>	<b>95</b>
	<b>Literatur</b>	<b>99</b>
<b>II</b>	<b>Anhang</b>	<b>107</b>
<b>A</b>	<b>Inputstrukturen</b>	<b>108</b>
<b>B</b>	<b>Input quantenchemischer Simulation</b>	<b>122</b>

C	Ablauf quantenchemischer Rechnungen	124
D	Verschiedene QC-Potenziale	126
E	Input molekulardynamischer Simulationen	141
F	Ablauf molekulardynamischer Simulationen	145
G	Weitere Strukturen molekulardynamischer Simulationen	152
H	Zusätzliche Diagramme für molekulardynamische Auswertung	157
I	Weitere Informationen für die molekulardynamische Simulation	165

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Vergleich der Winkel in Wassermolekülen und regelmäßigen Polygonen . . . . .	8
2.2	Verschiedene Monoclatkratkäfige . . . . .	9
2.3	Clathrathydrat Strukturtypen . . . . .	10
3.1	Zweidimensionale Darstellung der periodischen Randbedingungen für ein Beispielpartikelchen . . . . .	24
3.2	Struktur eines Wassermoleküls nach dem TIP4P/2005-Modell . . .	26
3.3	Auftragung einer O-O-Paarverteilungsfunktionen . . . . .	32
3.4	Darstellung des Winkels zur Berechnung des $F_4$ -Formparameter . .	33
3.5	Beispiel $F_4$ -Parameter und $T_3$ -Temperatur . . . . .	34
3.6	Pentagonale und hexagonale Grenzfläche . . . . .	39
3.7	W20-W24 Diclathrat . . . . .	41
3.8	Struktur Simulationsbox . . . . .	42
4.1	Wechselwirkungspotenziale in Abhängigkeit von der Position im W24-Käfig . . . . .	47
4.2	Vergleich reiner und abgeschirmter COULOMB-Wechselwirkungen .	52
4.3	Vergleich der Gast-Wirt-Interaktionen auf verschiedenen Seiten der Grenzfläche. . . . .	53
4.4	Vergleich der Gast-Wirt-Interaktionen an einer pentagonalen Grenzfläche . . . . .	53
4.5	Gast-Wirt-Potenziale in Abhängigkeit von Größe, Art der Grenzfläche und Distanz . . . . .	54

---

4.6	Vergleich der Gast-Wirt-Interaktionen an einer pentagonalen Grenzfläche im Coclathrat . . . . .	57
4.7	Darstellung der ionischen Ladungen für geringe Distanzen . . . . .	58
4.8	Darstellung der ionischen Ladungen für größere Distanzen . . . . .	59
4.9	Auftragung der Summe der Kationen- und Anionenladungen gegen die Distanz über die größeren Distanzen von der pentagonalen Grenzfläche. . . . .	60
4.10	Auftragung der Summe der Kationen- und Anionenladungen gegen die Distanz über die größeren Distanzen von der hexagonalen Grenzfläche. . . . .	60
4.11	Inputstruktur W20-W20-Diclathrat . . . . .	62
4.12	Auftragung der Ionenladung der W20-W20-Kombination gegen den Abstand . . . . .	63
4.13	Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit vom Ionen-schwerpunktsabstand für W20-W20-Diclathrat . . . . .	63
4.14	Inputstruktur W20-W24-Diclathrat . . . . .	64
4.15	Auftragung der NBO-berechneten ionischen Ladungen für W20-W20-Diclathrat . . . . .	65
4.16	Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit vom Ionen-schwerpunktsabstand für W24-W20-Kombination . . . . .	65
4.17	Inputstruktur W24-W24-Diclathrat mit pentagonaler Grenzfläche . . . . .	66
4.18	Abstandsabhängige Ladungsverteilung für die W24-W24-Kombination . . . . .	67
4.19	Energieprofil der W24-W24-Kombination mit pentagonaler Grenzfläche . . . . .	67
4.20	Inputstruktur W24-W24-Diclathrat mit hexagonaler Grenzfläche . . . . .	68
4.21	Auftragung der abstandsabhängigen NBO-berechneten Ionenladungen für das symmetrische W24-W24-Diclathrat . . . . .	69
4.22	Abstandsabhängiges Energieprofil des W24-W24-Diclathrats mit hexagonaler Grenzfläche . . . . .	69

4.23	Ausgangsstruktur, bestehend aus festem Clathrat und flüssiger Wasser-Gast-Mischung . . . . .	73
4.24	Endstruktur, bestehend komplett aus festem Clathrat . . . . .	74
4.25	Endstruktur, bestehend aus Mischung aus festem Clathrat, flüssiger Phase und Gasblase . . . . .	75
4.26	Endstruktur, bestehend aus getrennten Wasser- und Gastphasen. . . . .	75
4.27	$F_4$ -Formparameter der Simulation im Vergleich mit Literaturwerten . . . . .	77
4.28	Vergleich der Auftragung des $F_4$ -Parameters und der potenziellen Energie an einem Beispielsystem . . . . .	78
4.29	Finale Ionenstruktur der Simulation bei $T = 280$ K . . . . .	79
4.30	Temperaturabhängiger $F_4$ -Formparameter gegen Zeit bei $p = 400$ bar und $q = 0.05 e$ . . . . .	82
4.31	$T_3$ Ladung gegen Temperatur bei $p = 400$ bar . . . . .	82
4.32	Temperaturabhängiger $F_4$ -Formparameter gegen Zeit bei $p = 400$ bar und $q = 0.35 e$ . . . . .	83
4.33	Endstruktur komplett gemischt . . . . .	84
4.34	Einfluss der Flächenladungsdichte auf die $T_3$ -Temperatur . . . . .	86
4.35	Stabilität der Clathrate bei Einsatz ungeladener Äquivalente . . . . .	87
4.36	Stabilität der Clathrate in Abhängigkeit vom prozentualen Anteil an Neutralteilchen . . . . .	88
4.37	Druckabhängige Stabilität der Clathrate . . . . .	90
4.38	Phasendiagramm Methanclathrat . . . . .	91
A.1	Optimierte Inputstruktur pentagonale Grenzfläche . . . . .	108
A.2	Optimierte Inputstruktur hexagonale Grenzfläche . . . . .	108
A.3	Optimierte Inputstruktur W20-Käfig . . . . .	109
A.4	Optimierte Inputstruktur W24-Käfig . . . . .	110
A.5	Optimierte Inputstruktur W28-Käfig . . . . .	111
A.6	Optimierte Inputstruktur W20-W20-Diclathrat . . . . .	112
A.7	Optimierte Inputstruktur W20-W24-Diclathrat . . . . .	113
A.8	Optimierte Inputstruktur W24-W24-Diclathrat mit hexagonaler Grenzfläche . . . . .	114

---

A.9	Optimierte Inputstruktur W24-W24-Diclatrat mit pentagonaler Grenzfläche . . . . .	115
A.10	Optimierte Inputstruktur Schlauchclathrat W24 . . . . .	116
A.11	Optimierte Inputstruktur W86-Käfigsystem . . . . .	117
A.12	Simulationsbox vor der Simulation . . . . .	119
A.13	Verlängerte Simulationsbox vor der Simulation . . . . .	120
A.14	In alle Dimensionen vergrößerte Simulationsbox vor der Simulation	121
C.1	Fließschema Ablauf quantenchemischer Rechnungen . . . . .	125
D.1	Wirt-Gast-Interaktion des W20-Käfigs . . . . .	127
D.2	Wirt-Gast-Interaktion des W24-Käfigs pentagonale Achse . . . . .	128
D.3	Wirt-Gast-Interaktion des W24-Käfigs hexagonale Achse . . . . .	129
D.4	Wirt-Gast-Interaktion des W28-Käfigs pentagonale Achse . . . . .	130
D.5	Wirt-Gast-Interaktion des W28-Käfigs hexagonale Achse . . . . .	131
D.6	Gast-Gast-Wechselwirkungen an pentagonaler Grenzfläche . . . . .	132
D.7	Gast-Gast-Wechselwirkungen an hexagonaler Grenzfläche . . . . .	132
D.8	Gast-Gast-Wechselwirkungspotenziale gleicher Anionen mit einer pentagonalen Grenzfläche dazwischen . . . . .	133
D.9	Gast-Gast-Wechselwirkungspotenziale gleicher Kationen mit einer pentagonalen Grenzfläche dazwischen . . . . .	133
D.10	Seitenabhängigkeit der pentagonalen Grenzfläche . . . . .	134
D.11	Seitenabhängigkeit der hexagonalen Grenzfläche . . . . .	134
D.12	Gast-Wirt-Wechselwirkungspotenziale für verschiedene Käfigtypen für große Anionen . . . . .	135
D.13	Gast-Wirt-Wechselwirkungspotenziale in verschiedenen Käfigen für kleine Anionen . . . . .	136
D.14	Gast-Wirt-Wechselwirkungspotenziale in verschiedenen Käfigen für kleine Kationen . . . . .	137
D.15	Gast-Wirt-Wechselwirkungspotenziale in verschiedenen Käfigen für große Kationen . . . . .	138
D.16	Einfluss Dispersionskorrektur W20-Käfig . . . . .	139

D.17	Einfluss Dispersionskorrektur W24-Käfig . . . . .	140
D.18	Einfluss Dispersionskorrektur W28-Käfig . . . . .	140
F.1	Clathratabbauprozess . . . . .	145
F.2	Simulationsverhalten der kleinen Simulationsbox: Schmelzen . . . . .	146
F.3	Simulationsverhalten der kleinen Simulationsbox: Aufbau . . . . .	148
F.4	Simulationsverhalten der verlängerten Simulationsbox . . . . .	151
F.5	Simulationsverhalten der größten Simulationsbox . . . . .	151
G.1	Aufschlüsselung in Phasen: Startstruktur . . . . .	153
G.2	Aufschlüsselung in Phasen: Abbau . . . . .	154
G.3	Aufschlüsselung in Phasen: Aufbau . . . . .	155
G.4	Aufschlüsselung in Phasen: Koexistenz . . . . .	156
H.1	Vergleich potenzieller Energie für Systeme verschiedener Tempera- tur und Ladung . . . . .	158
H.2	Vergleich Enthalpie bei verschiedenen Ladungen und Temperaturen	159
H.3	Vergleich Volumina bei verschiedenen Ladungen und Temperaturen	160
H.4	Vergleich potenzieller Energie für verschiedene Ladungen im Coclathrat . . . . .	161
H.5	Vergleich Volumina für verschiedene Ladungen im Coclathrat . . . . .	162
H.6	Druck-Koexistenztemperatur-Diagramm . . . . .	163
H.7	Koexistenztemperatur-Diagramm für normale und verlängerte Si- mulationsbox . . . . .	164

# Tabellenverzeichnis

2.1	Beispiele für verschiedene Arten an Einschlussverbindungen. . . . .	6
2.2	Zusammenfassung der beiden betrachteten Strukturtypen in Anlehnung an Sloan [48]. . . . .	11
3.1	Parameter TIP4P/2005 nach Referenz [101]. Die Rolle der LJ-Parameter $\sigma$ und $\epsilon$ werden in 3.2.2 genauer beschrieben. . . . .	26
3.2	MD-Systeme der mit GROMACS-5.0.6 durchgeführten Simulationen. 36	
3.3	Durchgeführte MD-Simulationen des reinen Salzclathratsystems mit verschiedenen Ausgangsbedingungen. . . . .	37
3.4	Durchgeführte MD-Simulationen des Coclathratsystems mit neutralen Äquivalenten. . . . .	37
4.1	Ladungsabhängiger Abstand aus Radialverteilungen . . . . .	80
4.2	$F_4$ -Formparameter für verschiedene Strukturphasen . . . . .	81
4.3	Enthalpiedifferenz $\Delta H$ und Volumendifferenz $\Delta V$ zwischen Clathratphase und entmischter Phase . . . . .	85
4.4	Volumina Clathrate und entmischte Phase . . . . .	89
E.1	Kraftfeldparameter Atome . . . . .	143
E.2	Kraftfeldparameter Wasser . . . . .	143
E.3	SETTLE Parameter . . . . .	143
I.1	Ionenradien eingesetzter Ionen . . . . .	166
I.2	LJ-Parameter verschiedener Ladungen . . . . .	166

# Abkürzungsverzeichnis

**B3LYP** Becke-3-Parameter-Lee-Yang-Parr-Hybridfunktional

**BSSE** Basissatzsuperpositionsfehler (Basis-Set-Superposition-Error)

**DFT** Dichtefunktionaltheorie

**DZ-Basissatz** double-zeta-Basissatz

**GTOs** Gaussian-type Orbitals

**LJ** Lennard-Jones

**MD-Simulation** molekulardynamische Simulation

**MO-Rechnung** Molekülorbitalrechnung

**NAO** Natural-Atom-Orbital

**NBO** Natural-Bond-Orbital

**NRT** Natural-Resonance-Theory

**QC** Quantenchemie

**QZ-Basissatz** quadruple-zeta-Basissatz

**SCF** Self-Consistent-Field

**SP-Rechnung** Einzelzustand-Rechnung (Single-Point-Rechnung)

**TZ-Basissatz** triple-zeta-Basissatz

Teil I.  
Hauptteil

# 1. Einleitung

Clathrathydrate wurden zuerst von SIR HUMPHREY DAVY im Jahre 1811 [1] beinahe zufällig beim Abkühlen von Chlorgas in Wasser entdeckt. Er erhielt dabei eine schneeähnliche Substanz, die er irrtümlicherweise für festes Chlor hielt. Bereits 1864 veröffentlichte AUGUST KARL KRÖNIG eine Leitschrift zu seiner Betrachtung von Chlorhydrat, welches er als „krystallinischen Körper“ bei der Abkühlung von mit Chlorgas versetztem Wasser oder dem Einblasen von Chlorgas in gekühltes Wasser erhielt [2].

Clathrathydrate sind Einschlussverbindungen, in denen Wasser als Gerüstmolekül um eines oder mehrere Gastmoleküle angeordnet ist. Ein weiterer Trivialname lautet Eishydrate, basierend auf ihrer Struktur mit mehrdimensionalen Wassergewürten und ihrem Auftreten nahe dem Gefrierpunkt von Wasser. Clathrathydrate, insbesondere Methanhydrate, kommen an unterseeischen Steilhängen und Meeresböden sowie in Permafrostböden vor. Ein direkter Kontakt mit dem Menschen ergibt sich beispielsweise durch Clathratbildung in russischen Gaspipelines. Sie verengen den Gasdurchfluss und sorgen so für Probleme beim Transport des Energieträgers [3]. Methanhydrate gelten als ökonomisch interessante Energiequellen [4] und potenziell größtes verbliebenes Kraftstoffreservoir. Gleichzeitig ist eine unkontrollierte Freisetzung von Methan bei der Förderung oder passiv durch globale Erwärmung ein enormes ökologisches Risiko, denn  $\text{CH}_4$  trägt stärker zum Treibhauseffekt bei als Kohlenstoffdioxid.

Neben Gasmolekülen wie Methan und Kohlenstoffdioxid können ebenfalls kleine Moleküle organischer Flüssigkeiten als Gäste eingelagert werden. Dies wurde für Tetrahydrofuran beispielhaft gezeigt. Es liegen ausführliche Untersuchungen der Struktur der THF-Clathrathydrate und der Dynamik der Gastmoleküle vor BACH-VERGES et al. [5].

In den Arbeiten von KRÖNIG werden Halogenspezies als die Hydratstruktur stabilisierende Gäste angenommen. Von Halogenhydraten scheint es nur ein kurzer Weg bis zu Salzhydraten zu sein. Darin würden Kationen und Anionen beispielsweise aus Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) oder Cäsiumbromid ( $\text{CsBr}$ ) als Gäste fungieren.

---

NaCl vor allem befindet sich in großen Mengen ebenfalls in den Meeren, an deren unterseeischen Steilhängen sich häufig Methanclathrate bilden. Wegen der abstoßenden Kräfte zwischen den gleichnamig geladenen Ionen und den anziehenden Kräften zwischen den ungleichnamig geladenen Ionen und ist eine hinreichend stabilisierende Wechselwirkung zwischen den Ionen und den Wassermolekülen in der Wirtsstruktur eine vielleicht gewagte Annahme.

In dieser Arbeit wurde deshalb die Stabilität von möglichen Clathrathydraten mit verschiedenen ionischen Gastteilchen eingehend untersucht. Die von uns sogenannten „Salty Clathrates“ wurden für verschiedene Kombinationen von Kationen und Anionen mithilfe von quantenchemischen und molekulardynamischen Methoden systematisch analysiert. Das Ziel dabei war es, die Stabilitätsbedingungen zu bestimmen und kinetische Aufbau- und Abbaumechanismen zu verstehen. Der Fokus wurde zunächst auf die thermodynamische Stabilität der Bildung von „Salty Clathrates“ gelegt, später dann auf die notwendigen Bedingungen, die zur Bildung dieser Strukturen beitragen können.

Untersucht wurde auch, wie eine zusätzliche Einlagerung von ungeladenen, gasförmigen Gästen die Stabilität der „Salty Clathrates“ zu erhöhen vermag. Besonders im Fokus stand dabei die Frage, in welcher Weise die unterschiedlich stark unterstützenden Gastmoleküle die Stabilitätskriterien ändern. Herausgefunden werden sollte, bei welchen Temperaturen und Drücken die Herstellung von „Salty Clathrates“ möglich ist und inwieweit Co-Clathrate dabei helfen können. Dabei musste stets darauf geachtet werden, dass Kationen und Anionen ausschließlich Gäste der Wirtsstruktur blieben und nicht in sogenannten Semiclathraten in die Wirtsstruktur eingebaut wurden.

Die den quantenchemischen Berechnungen zugrundeliegenden Käfigstrukturen basieren auf Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen [6–9], Neutronenstreuexperimenten [10–12] sowie verschiedenen NMR-[13–15] und IR-[16, 17] Spektroskopieverfahren. Einige Strukturelemente wurden aus den Arbeiten von POLET [18] übernommen. In den quantenchemischen Berechnungen der Strukturelemente von Gashydraten, „Salty Clathrates“ und Co-Clathraten spielte die Untersuchung der unterschiedlichen Wechselwirkungsbeiträge durch Coulomb-Kräfte, Wasserstoffbrücken und Dispersionskräfte eine besondere Rolle. Im Fokus standen hier die Wechselwirkungen zwischen den Wirtsmolekülen in Anwesenheit der Gäste sowie der Gastspezies untereinander in Abhängigkeit von der Käfigstruktur.

Die molekulardynamischen Simulationen [12, 19–21] erlaubten dann die Untersuchung der Stabilitätskriterien der Gashydrate, „Salty Clathrates“ und Co-Clathrate als Funktion von Druck und Temperatur. Der besondere Vorteil der MD-Simulationen besteht in der möglichen Variation der Ionenladungen. Auf diese Weise können die sich ändernden Stabilitätskriterien für den Übergang von molekularen zu ionischen Gästen untersucht werden. Daraus ergeben sich wichtige Anhaltspunkte für eine mögliche Herstellung von Clathrathydraten, besonders von „Salty Clathrates“.

In dieser Arbeit stehen folgende Fragestellungen im Vordergrund. Welche Rolle spielen Coulomb-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Dispersionswechselwirkungen für die Stabilität von Clathrathydraten mit molekularen Gästen? Inwieweit wird dadurch die Besetzung der kleinen und großen Käfige bestimmt? Unter welchen Bedingungen von Druck und Temperatur sind „Salty Clathrates“ thermodynamisch stabil? Wieweit muss die Ladung der ionischen Gäste herabgesetzt werden, um experimentell erreichbare Stabilitätskriterien zu erreichen? Mit welchen Gastmolekülen und welcher Konzentration können die „Salty Clathrates“ weiter stabilisiert werden? Spielen dabei die schwachen Dispersionswechselwirkungen überhaupt eine Rolle? Welchen Einfluss haben Druck und Temperatur auf die Clathratbildung und die Ionenverteilung in den „Salty Clathrates“? Kann die Bulkphase überhaupt sinnvoll mit der quantenchemischen Untersuchung einzelner Käfige oder Käfigcluster untersucht werden? Welchen Beitrag leistet besonders die Kombination von quantenchemischen Berechnungen und molekulardynamischen Simulationen zum Verständnis der Clathrathydrate auf mikro- und makroskopischer Ebene?

## 2. Grundlagen der Clathrathydrate

In diesem Abschnitt werden die für das Verständnis des Forschungsinteresses der Arbeit unerlässlichen und darüber hinaus für ein Nachvollziehen der untersuchten und ausgewerteten Inhalte notwendigen Grundlagen zum Thema der Clathrathydrate beschrieben. Eine allgemeine Erklärung der Einschlussverbindungen führt zu der spezielleren Definition der Clathrate, wonach die gängigen und verwendeten Strukturtypen erläutert werden. Es folgt eine Einführung in die natürlichen Bildungsumstände von Clathrathydraten.

### 2.1. Einschlussverbindungen

Die Betrachtung von Clathraten setzt zunächst eine rudimentäre Befassung mit sogenannten Käfigeinschlussverbindungen voraus. Diese sind per definitionem als Feststoffe anzutreffende und komplex strukturierte homogene Mischungen, in denen sogenannte Wirtsmoleküle Raumelemente zur Einlagerung von Gastmolekülen aufspannen. Neben Käfigen sind auch Tunnel und Schichten möglich. Des Weiteren können nebst Molekülen auch einfachere Atome oder Ionen an Stelle der Wirts- und Gastteilchen treten. Eine direkte Unterscheidung der verschiedenen Strukturtypen kann über die Ordnung, respektive die Anzahl der Öffnungen und Flächen und über die Periodizität der kleinsten Strukturmodule erfolgen.

Zwischen den Gast- und den Wirtsmolekülen herrschen unterschiedlich starke Van-der-Waals-Kräfte [22, 23]. Durch die Mannigfaltigkeit an anorganischen, organischen und biochemischen Einschlussverbindungen kommen diese in jeder chemischen Teildisziplin vor. Ein paar Vertreter sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Die Bedeutung der Einschlussverbindungen ergibt sich durch ihre besonderen Eigenschaften. So sind zum Beispiel die Montmorillonite in der Lage, zwischen ihren Schichten kleine Lösungsmittelmoleküle und Alkalimetalle einzulagern [24, 25].

**Tab. 2.1.:** Beispiele für verschiedene Arten an Einschlussverbindungen.

Gruppe	Wirt	Gast
<b>Käfige</b>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , MeOH
<b>Tunnel</b>	Harnstoff	Carbonsäureanhydride ( $n=3-10$ )
<b>Schichten</b>	Montmorillonite	H <sub>2</sub> O, Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>

Analoge Verbindungen existieren auch auf Graphitbasis, was ein Einsatzgebiet in der Elektrotechnik eröffnet [26].

Tunneleinschlussverbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie außerhalb und innerhalb der Tunnelstruktur verschiedene Eigenschaften haben können. Es existieren Tunneleinschlussverbindungen, die außen hydrophil und innen hydrophob sind und somit zum Stofftransport für hydrophobe Substanzen genutzt werden können [27]. Als weitere besondere Art der Einschlussverbindungen werden nachfolgend die Clathrate erläutert.

## 2.2. Clathrate

Einschlussverbindungen können als Clathrate bezeichnet werden, wenn der Gaststoff in Käfigen des Wirtstoffs eingelagert ist. Das bedeutet, dass eine geringe Anzahl (meist eins bis zwei) an Gastmolekülen von allen Seiten von der Wirtsmatrix umgeben ist. Dabei handelt es sich häufig um binäre oder ternäre Mischungen. Zwischen den Molekülen der einzelnen Stoffe kommt es zu verschiedenen Wirt-Gast-Interaktionen, welche gemeinsam mit den Wirt-Wirt- und Gast-Gast-Interaktionen den größten Einfluss auf die Stabilität dieser Struktur motive ausmachen. Während starke Interaktionen von Molekülen eines Stoffes die Entstehung einer Reinphase bevorzugen, also einer Entmischung oder der Bildung von anderen Einschlussverbindungen zuträglich sind, stabilisieren die Wirt-Gast-Interaktionen die Bildung der einzelnen Clathratkäfige. Übertreffen diese Wechselwirkungen die Wirt-Wirt-Interaktionen, so kann die Bildung der Clathrate aus einer gemischten Flüssigkeitsphase beobachtet werden. Die Stärke dieser Wechselwirkungen kann von der Kavitätsgröße, Molekülgröße und Art abhängen. Abhängig von diesen Eigenschaften kann auch die Besetzungszahl der Clathratkäfige variieren. Ein Besetzungsgrad von über 100% bedeutet, dass jeder Käfig im Durchschnitt mehr als ein Gastmolekül besitzt. Umgekehrt bedeuten geringere Besetzungsgrade, dass nicht jedem Käfig ein Gastmolekül zuteilwird.

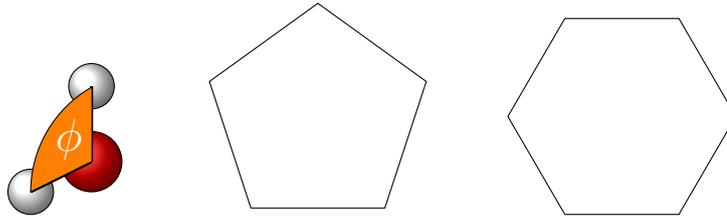
Der Besetzungsgrad  $a$  kann als Quotient der Anzahl  $N$  der in den Käfigen befindlichen Gastteilchen und der Gesamtanzahl  $M$  der Käfige berechnet werden. Die durchschnittliche Anzahl der in einem Käfig befindlichen Gastmoleküle wird auch als Besetzungszahl beschrieben. Umgekehrt kann auch die Hydratationszahl, also die Anzahl der pro Gastmoleküle vorhandenen Wassermoleküle, verwendet werden, welche vor allem Abhängigkeiten von Druck, Temperatur, Bildungsdynamik und Gastlöslichkeit zeigt [28, 29].

$$a = N/M \quad (2.1)$$

Neben der Betrachtung der Besetzungsgrade anhand der Besetzungszahlen sind auch die Besetzungszahlverhältnisse zwischen verschiedenen Käfigtypen unterschiedlicher Kavitätsgröße von großem wissenschaftlichem Interesse. Als Wirtsmoleküle bieten sich Moleküle an, welche starke Wasserstoffbrücken oder Van-der-Waals-Kräfte untereinander und zum Gastmolekül aufbauen können. Bilden die Wirtsmoleküle untereinander Gitter zweidimensionaler oder dreidimensionaler Natur, so kann die Bildung von Clathraten bevorzugt werden. Dies können organische Moleküle wie Hydrochinon sein, aber auch anorganische Moleküle wie Wasser bilden eine Vielzahl verschiedener Clathratstrukturen. Diese Strukturen mit Wasser werden als Clathrathydrate bezeichnet und nachfolgend für flüssige und gasförmige Gaststoffe beschrieben. Zusätzlich existieren auch Feststoffclathrate zum Beispiel aus Cadmium und Germanium, welche über Metallbindung andere Formen der Stabilisierung haben [30].

## 2.3. Clathrathydratstrukturen

Clathrathydrate werden maßgeblich durch Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen im Wirtsgitter und Dispersionswechselwirkungen zwischen Wirtsmolekülen und Gaststoffen im Inneren der Käfige stabilisiert. Dabei entstehen spezielle wiederkehrende Strukturen. Es werden diverse Struktur motive unterschieden, welche sich aus den kleinsten dreidimensionalen Einheiten der Clathrate, sogenannten Monoclathraten, zusammensetzen. Die Form der Monoclathrate ergibt sich überwiegend aus regelmäßigen Fünf- und Sechsecken. Diese Strukturen bilden sich durch die natürlich im Wassermolekül vorkommenden Winkel zwischen den Wasserstoffatomen.



**Abb. 2.1.:** Die geringe sterische Instabilität der pentagonalen und hexagonalen Strukturen ist begründet durch die gute Übereinstimmung zwischen den Winkeln innerhalb der Wassermoleküle und den Innenwinkeln der Polygone, speziell des Pentagons. Diese betragen für das Wasser (links)  $104.45^\circ$ , für das Pentagon (mittig)  $108^\circ$  und für das Hexagon (rechts)  $120^\circ$ .

Gleichzeitig sind diese Strukturflächen durch ein hohes Maß an Kooperativität zwischen den Wasserstoffmolekülen ausgezeichnet. Die höhere Stabilität erklärt auch die Strukturen von hexagonalem Eis [31, 32]. Der kooperative Effekt ist die Erhöhung der Bindungsaffinität eines der beteiligten Moleküle durch die Anwesenheit eines oder mehrerer anderer Moleküle und deren induktive Effekte. Mit steigender Ringgröße sinkt die durch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen erhaltene Stabilisierungsenergie pro Molekül. Dies unterliegt letztlich dem steigenden Entropiedefizit, welches die Instabilität der Strukturen bei zunehmend geringeren Drücken bedingt. Somit sind Pentagone und Hexagone die stabilsten Ringstrukturen, aus denen Clathrathydrate gebaut werden können. Werden nun Pentagone und Hexagone zu dreidimensionalen Käfigen zusammengesetzt, so ergibt sich ein Hohlraum, in welchem die Gastmoleküle Platz finden.

Durch die Anzahl an Pentagonen und Hexagonen können verschiedene Monoclatrate gebildet werden. Zwölf Pentagone ergeben einen pentagonalen Dodekaeder ( $5^{12}$ , W20). Durch wiederholtes Hinzufügen von zwei Hexagonflächen werden Tetrakaidekaeder ( $5^{12}6^2$ , W24) sowie Hexakaidekaeder ( $5^{12}6^4$ , W28) erhalten. Die in Klammern aufgeführten Abkürzungen ergeben sich mit  $5^x6^y$  aus der Anzahl  $x$  und  $y$  der jeweiligen regelmäßigen  $n$ -Ecksflächen oder der Anzahl an Wassermolekülen. Diese werden nachfolgend kurz im Einzelnen beschrieben.

**5<sup>12</sup>- Dodekaeder**

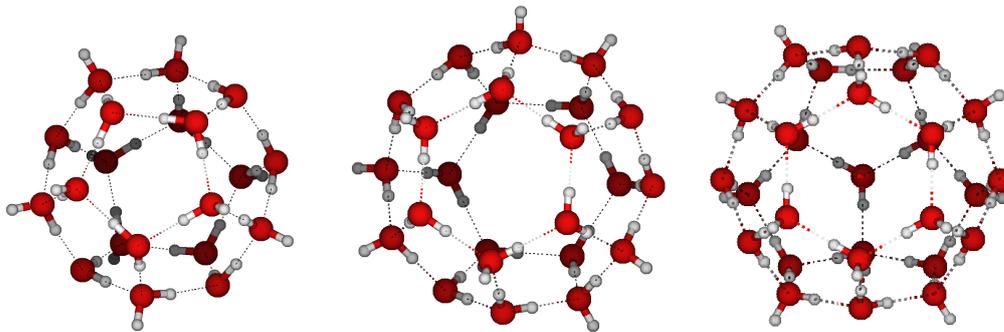
Das Monoclathrat Dodekaeder besteht aus zwölf regelmäßigen pentagonalen Flächen und gehört somit zu den platonischen Körpern. Aufgrund der relativ festen Wasserstoffbrückenabstände in den Clathratstrukturen kann als mittlerer Innenradius 3.95 Å angegeben werden. Der Käfig besteht insgesamt aus zwanzig Wassermolekülen und tritt in der Regel als Wirtsstruktur für kleinere Gastmoleküle auf [33–35].

**5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>- Tetrakaidekaeder**

Der Käfigtyp Tetrakaidekaeder besteht aus zwölf regelmäßigen pentagonalen Flächen und zwei regelmäßigen hexagonalen Flächen. Aufgrund der relativ festen Wasserstoffbrückenabstände in den Clathratstrukturen kann ein mittlerer Innenradius von 4.33 Å bestimmt werden. Der Käfig besteht insgesamt aus 24 Wassermolekülen und ist geeignet für kleine stabförmige Gastmoleküle [4, 36, 37].

**5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>- Hexakaidekaeder**

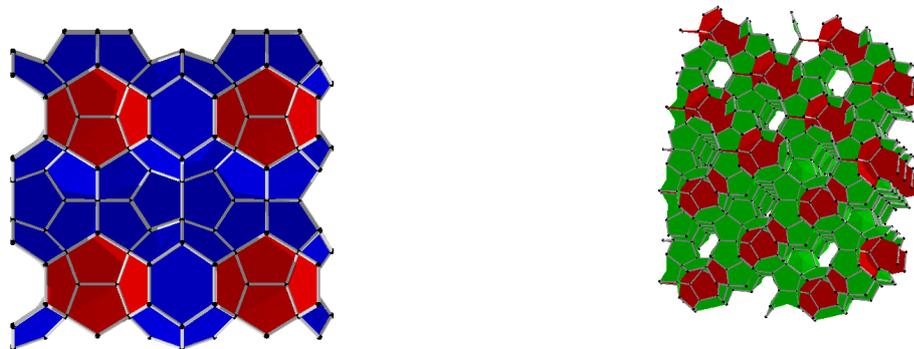
Der Käfigtyp Hexakaidekaeder besteht aus zwölf regelmäßigen pentagonalen Flächen und vier regelmäßigen hexagonalen Flächen. Es kann ein mittlerer Innenradius von 4.71 Å festgestellt werden. Der Käfig besteht insgesamt aus 28 Wassermolekülen und eignet sich für vergleichsweise große beinahe sphärische Gastmoleküle [38, 39]. Auch die Besetzung mit zwei zweiatomigen Molekülen in Tetraederanordnung ist nicht ausgeschlossen [40].



**Abb. 2.2.:** Abbildung des W20-Käfigs (links), des W24-Käfigs (mittig) und des W28-Käfigs (rechts).

In der Abbildung 2.2 ist zu erkennen, dass ein Teil der Wasserstoffatome aus den Ebenen herausragen, da das Verhältnis von Wasserstoffatomen zu Kanten 4:3 ist.

Eine vollständig alternierende Orientierung ist aufgrund der pentagonalen Flächen nicht möglich, sodass zum Teil auch benachbarte Wasserstoffatome nach außen gerichtet sind. Dies verursacht Konflikte zwischen verschiedenen Positionen bei der Anlagerung weiterer Wassermoleküle sowie eine gröbere Struktur der Phasengrenze, was eine erleichterte Anlagerung von Gastteilchen zur Folge hat. Bei steigender Anzahl hexagonaler Flächen steigt der Abstand zwischen den nach außen gerichteten Wasserstoffatomen. Aus diesen Monoclathraten können verschiedene Clathrathydratstrukturtypen gebildet werden. Zwei Strukturen, welche lückenlos aus der Kombination der beschriebenen Monoclathrate gebildet werden können, sind die zuerst von Stackelberg [36, 38] 1949 und 1954 beschriebenen Strukturtypen SI und SII. Ebenfalls eine hohe Häufigkeit weist der Strukturtyp SH auf, welcher neben den zuvor beschriebenen Monoclathraten auch Lücken der Formen  $5^{12}6^8$  und  $4^35^{12}6^3$  aufweist und erstmals 1987 von Ripmeester nachgewiesen wurde [41]. Die thermodynamischen Eigenschaften der einzelnen Strukturtypen sowie Bildungsmechanismen und -bedingungen in Abhängigkeit von verschiedenen Gaststoffen, die bei den betrachteten Temperaturen entweder in gasförmiger oder flüssiger Form auftreten können, stehen seitdem im Fokus der Clathratforschung [42–44]. Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Strukturtypen SI und SII werden nachfolgend kurz beschrieben und in Abbildung 2.3 grafisch dargestellt. Eine Zusammenfassung der wichtigen Strukturdaten ist in Tabelle 2.2 zu finden.



**Abb. 2.3.:** Struktur der Clathrathydrate mit SI (links) und SII (rechts). Die W20-Käfige sind in beiden Darstellungen rot dargestellt, während die W24-Käfige blau und die W28-Käfige grün dargestellt sind.

**Strukturtyp SI**

Strukturtyp SI kommt in der Natur mit der höchsten Häufigkeit vor und kann ebenfalls im anthropogenen Umfeld gefunden werden. Das schnelle Auftreten in sibirischen Erdgasleitungen [3, 4] bedingte das frühe Interesse an dieser Art von Clathrathydraten und an der Erforschung von Clathratinhibitoren. Häufig als Methanhydrat vorkommend, hat dieser Strukturtyp eine besondere Bedeutung für die aktuell stark debattierte Treibhausthematik.

Eine Elementarzelle umfasst 46 Wassermoleküle in zwei unterschiedlich großen Monoclathratkäfigen. Der kleinere W20-Käfig kommt doppelt in der Elementarzelle vor, während der größere W24-Käfig sechsfach vorkommt. Das Verhältnis von 2:6 begünstigt die Clathratbildung mit hohen Besetzungszahlen, da ein Übermaß an großen Käfigen vorhanden ist.

Die ellipsoide Form des W24-Käfigs bevorzugt stäbchenförmige Moleküle wie etwa Kohlenstoffdioxid. Es kann eine erhöhte Stabilität dieser Clathrate im Vergleich zu Gashydraten identischer Struktur, aber mit anderen Gästen, etwa Xenon, Methan und Ethan, festgestellt werden [4, 18, 33–37].

**Strukturtyp SII**

Strukturtyp SII weist eine komplexere Struktur auf, in der 136 Wassermoleküle in 24 Käfigen enthalten sind. Dabei beträgt das Verhältnis von W20-Käfigen zu W28-Käfigen 16:8 vorzufinden. Da beide Käfige eher kugelförmig sind und der kleinere Käfig häufiger auftritt, werden auch kleinere kugelförmige Gäste bevorzugt. Dazu zählen unter anderem Argon, Krypton und Stickstoff, aber auch kleine organische Moleküle wie Tetrahydrofuran bilden diese Struktur aus [38–40].

Besonders bei kleinen Gästen und einer hohen Besetzungszahl der W20-Käfige kann ein druckabhängiger Übergang zwischen den SI- und SII-Strukturen bei identischen Gastmolekülen festgestellt werden [45–47].

**Tab. 2.2.:** Zusammenfassung der beiden betrachteten Strukturtypen in Anlehnung an Sloan [48].

Strukturtyp	SI		SII	
Bezeichnung involvierter Käfige	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$
Mittlerer Radius / Å	3.96	4.34	3.91	4.70
Anzahl Wassermoleküle	20	24	20	28
Anzahl pro Elementarzelle	2	6	16	8

## 2.4. Clathrathydratbildung

Herrschen in einem Gebiet hohe Drücke sowie geringe Temperaturen und kommen dort zeitgleich auch Wasser und konzentrierte Gase vor, so können Clathrathydrate auf natürliche Weise gebildet werden. Diese Bedingungen sind an Unterseehängen der Meere und in den Permafrostböden der nördlichen Hemisphäre erfüllt. Trivialerweise werden ähnliche Umstände auch im Inneren sibirischer Erdgaspipelines erreicht [3, 4].

Nicht zu unterschätzen ist neben dem herrschenden Druck und der Umgebungstemperatur auch die Größe der Gastmoleküle oder -atome. In der Regel kann davon ausgegangen werden, dass Clathratbildung genau in den Fällen bevorzugt ist, in welchen der Kavitätsradius ähnlich dem Moleküldurchmesser ist. Darüber hinaus kann das Löslichkeitsprodukt des Gastmoleküls in der Wirtsmatrix einen wichtigen Faktor für die Clathratbildung darstellen. In diesem Zusammenhang wird ein großer Fokus auf die Molekülbewegung und die Sterik in Form sterischer Behinderungen gesetzt, welche zentrale Inhibitoren für eine fehlstellenfreie Clathratbildung sein können [10, 49].

Diese Eigenschaften korrelieren mit dem VAN-DER-WAALS-Radius der Gäste und der Wirtsmoleküle. Da Wasser in den Clathrathydraten das einzige Wirtsmolekül darstellt, ist dessen Wert somit für alle Betrachtungen als konstant anzunehmen. Für Gastmoleküle der SI- und SII-Strukturen werden zumeist Radien im Bereich von 1.75–3.50 Å betrachtet, ein Wert, der nach Abzug der Wasserradien für die Kavitäten erhalten wird. Die größten unterstützten Gastmoleküle dieses Strukturtyps haben somit einen Durchmesser von weniger als 7.00 Å. Größere Moleküle können noch vom Strukturtyp SH unterstützt werden oder bilden keine oder nur wenig stabile Clathrathydrate. Die Form ist dabei ebenfalls wichtig. Stimmt die Form des Gastmoleküls mit der Form der Kavität überein, so können mehr stabilisierende Wechselwirkungen beobachtet werden. Darüber hinaus sorgen tetraederförmige Molekülstrukturen allgemein für eine erhöhte Stabilität der Clathrathydrate. Die Komplexität dieser Betrachtungen ist vielfältig in anderen Werken diskutiert [18, 43, 48]. Diese Beobachtungen können entlang zusätzlicher thermodynamischer Größen zur Vorhersage des Käfigtyps, in welchem bestimmte Strukturen auskristallisieren, genutzt werden. Besonders Form und Radius der Gastmoleküle lassen Quervernetzungen zwischen ähnlichen Clathratsystemen zu [50]. Im Rahmen molekulardynamischer Simulationen können Aufbaumechanismen der Clathrathydrate in Abhängigkeit von verschiedenen thermodynamischen Größen beobachtet werden [51–54].

## 3. Methodik

In den ersten beiden Abschnitten des Kapitels werden die für die Erlangung der Daten eingesetzten quantenchemischen und molekulardynamischen Methoden erläutert. Dabei wird der Fokus auf eine zweckdienliche Herleitung im Gegensatz zu einer exakten mathematischen Erklärung der gesamten Grundlagen gelegt. Letztere kann in den jeweils in den Abschnitten angeführten Quellen gefunden werden. Im dritten Teil dieses Kapitels wird auf die verschiedenen betrachteten Modellsysteme eingegangen, deren Struktur und Nomenklatur erläutert sowie auf Zusammenhänge zwischen den Strukturen der molekulardynamischen Simulation und quantenchemischen Rechnung hingewiesen. Diverse Grafiken dieser Modellsysteme befinden sich ebenfalls in Anhang A und G.

### 3.1. Quantenchemie

Der Einsatzbereich der Quantenmechanik ist die Betrachtung der physikalischen Eigenschaften von Materie im Größenbereich von Clustern, Molekülen und Atomen. Aus diesen grundlegenden Betrachtungen leiten sich moderne Erklärungen für Phänomene von Atom-, Festkörper-, aber auch Kernphysik sowie Quantenchemie ab. Diese Ableitungen basieren auf der Annahme, dass die Physik großer Systeme sich durch ein allgemeines Verständnis der physikalischen Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten der kleinsten Partikel herleiten lässt [55, 56].

Das Verhalten und der Zustand jedes Teilchens kann dabei einzeln oder als Kombination von Wellenfunktionen beschrieben werden. Physikalische Observablen ergeben sich aus diesen Funktionen, indem ein Operator auf diese Wellenfunktion angewandt wird.

Bei quantenchemischen Methoden wird die Anzahl der Atome oder Moleküle im Allgemeinen auf ein kleines Ensemble begrenzt, häufig auch auf einzelne Moleküle oder Ionen. Dies ist erforderlich, da sehr genaue Methoden häufig eine hohe Rechenzeit aufweisen. Im Zeitalter rapide zunehmender Rechenkapazität wird dieses Limit mit wachsend komplexen Systemen ausgeschöpft.

Demnach muss durch eine intelligente Kombination von gewählter Methode und betrachtetem System Rechenzeit gespart werden, um in endlicher Zeit eine Lösung auf potenziell beliebige Fragestellungen zu finden. Durch Verwendung zuvor bestimmter Potenziale können bei kürzeren Rechenzeiten ähnliche Ergebnisse erhalten und daraus resultierende Nachteile ausgeglichen werden [57].

Für die quantenchemischen Betrachtungen in dieser Arbeit werden Single-Point-Rechnungen (SP-Rechnungen) und Optimierungen unterschieden. Beispiele davon sind im Anhang B aufgeführt. SP-Rechnungen wenden die Methode auf eine statische Struktur an, ohne diese dabei zu verändern. Sie sind besonders zeitsparend und können in richtiger Anwendung zum Vergleich verschiedener Geometrien verwendet werden. Im Gegensatz dazu ist das Ziel einer Optimierung, durch Geometrieänderung ein Minimum auf der Energiehyperfläche zu finden. Da es mehrere Minima gibt, wird durch verschiedene Startstrukturen eine Optimierung zum globalen Minimum ermöglicht. Für einfache Betrachtungen kann aber auch die Betrachtung eines lokalen Minimums einen hohen Aussagegehalt liefern. Ein Minimum wird erhalten, indem mehrere SP-Rechnungen nacheinander durchgeführt werden und Geometrieänderungen entlang der Ableitung der Hesse-Matrix zwischen den aufeinanderfolgenden Rechnungen durchgeführt werden. Eine optimierte Struktur ist erreicht, wenn die Energiedifferenz zwischen zwei SP-Rechnungen geringer als ein zuvor festgelegter Grenzwert ist [58]. Sowohl die Größe der Geometrieschritte und die Rechenmethodik können angepasst werden, was sich sowohl auf die mögliche Genauigkeit als auch die Rechenzeit auswirkt.

#### 3.1.1. Methode

Im Einsatz quantenchemischer Rechnungen wird zwischen variationellen und nicht-variationellen Methoden unterschieden [59]. Variationelle Methoden folgen dem HOHENBERG-KOHN-Variationstheorem und nähern sich somit stets der minimalen Energie von oben an, während nicht-variationelle Methoden diese wahre Energie unterschreiten können. Dichtefunktionalmethoden wie die in dieser Arbeit verwendete B3LYP-Methode gehören zu den nicht-variationellen Methoden [60–62]. Die Benennung der verwendeten Methode basiert auf den verwendeten Funktionalen. Zusätzlich kommen Erweiterungen in der Benennung unter, die nicht Teil der ursprünglichen Methode sind, aber auch nicht Teil der Basissatzfunktionen. Im Falle der BECKE-3-PARAMETER-LEE-YANG-PAR-Hybridfunktionale wird die Abkürzung B3LYP gewählt.

Die Hinzunahme von Dispersionskorrekturen, siehe Kapitel 3.1.4, wird sich im Namen der Methode zum Beispiel als B3LYP-D3 widerspiegeln. Energiekorrigierte Werte, wie sie unter anderem mit der Counterpoise-Korrektur erhalten werden können, werden ebenfalls durch diese Bezeichnung gekennzeichnet. Dabei sind diese Korrekturen in der Lage, die Energie einer variationellen Methode unter den Wert der wahren Energie zu korrigieren. Deshalb ist der Einsatz stets vorsichtig zu wählen.

### 3.1.2. Hybridfunktional

Hybridfunktionale sind eine Klasse von Näherungen der Austausch-Korrelations-Energie in der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Sie verbinden die exakte HARTREE-FOCK-Theorie mit dem Rest der Austausch-Korrelations-Energie der ab-initio-Rechnungen. Das bedeutet, dass ein Teil des Austausch-Korrelations-Potentials exakt analog zur Hartree-Fock-Methode berechnet wird, während der Rest über lokale Dichtenäherung (LDA) und verallgemeinerte Gradientennäherung (GGA) approximiert wird. Das am häufigsten verwendete Hybridfunktional ist B3LYP [63]. Dieses wurde bereits in anderen Arbeiten als adäquate Beschreibung von Clathratsystemen bewiesen [18].

Die normale Form solcher globalen Hybridfunktionale ist durch

$$E_x^{\text{hyb}} = a_0 E_x^{\text{exact}} + a_1 E_x^{\text{GGA}} + (1 - a_0 - a_1) E_x^{\text{LDA}} \quad (3.1)$$

und

$$E_c^{\text{hyb}} = b_1 E_c^{\text{GGA}} + (1 - b_1) E_c^{\text{LDA}} \quad (3.2)$$

gegeben. Dabei sind die Parameter  $a_0$ ,  $a_1$  und  $b_1$  beim B3LYP-Funktional empirisch zur Beschreibung gemessener thermodynamischer Eigenschaften definiert worden [63–67].

Für gewöhnlich ist die Nutzung von Hybridfunctionalen mit höherem Rechenaufwand verbunden als bei Meta-GGA-Funktionalen [68]. Eine Aufteilung der Rechenschritte in Strukturvoroptimierung, Frequenzberechnung und Energieberechnungen etc. erscheint somit sinnvoll, statt jeder Frequenz- und single-point-Energieberechnung noch eine Optimierung vorzusetzen.

Im Falle der betrachteten Systeme zeigt sich allerdings die Notwendigkeit der Hybridfunktionale (oder analog gleich- oder höherwertiger Funktionale) durch die Anwesenheit von schweren Elementen [69, 70]. Diese sind häufig bei kleineren Funktionalen geringerer Rechenlevel nicht definiert, da sie zum einen eine hohe Anzahl an Elektronen aufweisen und zum anderen relativistische Effekte eine Rolle einnehmen, die bereits bei den schwereren Elementen der vierten Periode nicht mehr ohne erhebliche Genauigkeitsverluste vernachlässigt werden können [71].

#### 3.1.3. Basissatz

Die Gesamtheit der in einer Molekülorbitalrechnung (MO-Rechnung) verwendeten Basisfunktionen wird als Basissatz bezeichnet. Basisfunktionen sind dabei atomzentrierte Eielektronen-Wellenfunktionen, welche durch Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) zu Molekülorbitalen vereinigt werden. Diese Eielektronen-Wellenfunktionen können Slater-Orbitale (Slater-type orbitals, STOs), primitive Gauß-Orbitale (Gaussian-type orbitals, GTOs) und kontrahierte Gauß-Orbitale (contracted Gaussian-type orbitals, cGTOs) sein. Während STOs eine gute Beschreibung der Wellenfunktion über den gesamten Distanzbereich aufweisen, sind GTOs mit einem numerisch bedeutend geringeren Aufwand behaftet, weisen aber ein falsches asymptotisches Verhalten in Kernnähe auf. Durch die Kombination mehrerer GTOs kann ein cGTO erzeugt werden. Diese haben einen geringen Rechenaufwand bei gleichzeitig guter Beschreibung über den gesamten Distanzbereich.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \tag{3.3}$$

Um die ROOTHAAN-HALL-Gleichung 3.3, eine analytisch lösbare Matrix-Variante der Hartree-Fock-Gleichungen zur Berechnung der Zustandssumme, zu lösen, ist die Nutzung von Spinorbitalen  $\psi_i$  nötig, die durch eine Linearkombination dieser festgelegten Basisfunktionen  $\phi_\mu$  angenähert werden können. Nachfolgend werden die in der Arbeit verwendeten Basissätze kurz beschrieben und deren Einsatz diskutiert.

Die Voroptimierung einer Struktur bietet sich mit einem kleineren Basissatz an, um eventuell während der Strukturerstellung vorhandene Fehler schnell zu identifizieren und sich dem stationären Punkt, also der optimierten Struktur, bereits grob anzunähern. Dafür bieten sich split-valence-Basissätze an.

Da die Strukturen der Moleküle weniger vom Verhalten der inneren Schalen beeinflusst wird, ist die Beschreibung dieser weniger ausführlich und damit weniger genau als die der Valenzschalen. Häufig werden die auf der Arbeit von POPLE et al. [72] basierenden Basissätze verwendet. Die Notation dieser Basissätze folgt der Form  $X$ - $YZG$ . Dabei bezeichnet  $X$  die Anzahl der GTOs, aus denen durch Linearkombination die Beschreibung der weniger zur Gleichgewichtsenergie beitragenden inneren Atomorbitale erfolgt. Je nach Anzahl der nun folgenden Ziffern handelt es sich um eine double-zeta-Basis (DZ) oder eine höhere triple-zeta-Basis (TZ) (bei drei Ziffern). Bezeichnend ist dabei, dass jede  $\zeta$ -Basisfunktion durch eine Menge an primitiven Gauß-Funktionen beschrieben wird, die der zugehörigen Ziffer entspricht. Der Vorteil dieser Basissätze liegt in ihrer guten Verfügbarkeit mit unterschiedlichen Spezifikationen und geringen Basissatzgrößen [73]. Es werden GTOs verwendet, da diese im Gegensatz zu den STOs einfach analytisch zu integrieren sind und somit eine kurze Rechenzeit erreicht werden kann. Der kleinste verwendete Basissatz, 6-31+G\*, hat nach diesem Schema somit sechs primitive GTOs zur Beschreibung der inneren Orbitale sowie eine DZ-Basis bestehend aus zwei cGTOs. Eines dieser cGTOs wird mit drei GTOs beschrieben und das andere lediglich mit einem GTO, der Unterscheidung wegen wird der Begriff cGTO jedoch beibehalten. Das einfache Plus (+) bedeutet die Addition einer Diffus-Funktion. Durch Hinzufügen eines einfachen Sternes (\*, alternativ (d)) kann eine Polarisationsfunktion für schwere Atome in Form einer d-Wellenfunktion hinzugefügt werden. Ein Doppels Stern (\*\*, alternativ (p,d)) erweitert den Einsatz der Polarisationsfunktion auch auf Wasserstoffatome als p-Wellenfunktion. Die Anwendung von Polarisations- und Diffusfunktionen verbessert deutlich die Beschreibung von Wasserstoffbrücken bei geringen Basissatzgrößen [74]. Als allgemeines Problem der POPLE-Basissätze ergibt sich jedoch die begrenzte Basissatzgröße und daher auch vergleichsweise hohe Abweichungen vom Energieminimum. Daher wird dieser Basissatz nur zur Voroptimierung der Clathratkäfige verwendet. Auf eine Berücksichtigung des Basissatzsuperpositionsfehlers (Basis Set Superposition Error, BSSE) wird im Rahmen der Arbeit verzichtet. Der BSSE ist ein Fehler, der durch eine unvollständige Basis und damit durch die Überlappung der Funktionen zweier Teilfragmente der Strukturen erzeugt wird. Dadurch fällt die berechnete Energie zu gering aus, da die Gesamtstruktur im Vergleich zu den Monomeren als zu wenig rigide berechnet wird.

Der für die meisten Rechnungen in dieser Arbeit verwendete Basissatz Def2-TZVP ist ein triple-zeta-Basissatz (TZ-Basissatz) und gehört zu den Karlsruhe-Basissätzen von Weigend und Ahlrichs [75].

Dieser weist neben seiner höheren Genauigkeit ebenfalls eine Polarisationsfunktion für schwere Atome und Wasserstoff auf. Im Vergleich zu den POPLE-Basissätzen, welche ebenfalls als triple-zeta-Basissätze verfügbar sind, ist dieser für alle Elemente von Wasserstoff bis Radon ausgenommen der Actinoide und Lanthanoide definiert. Es fehlt die Diffusfunktion der Pople-Basissätze, welche allerdings für das betrachtete Wassersystem bei großen Basissatzgrößen wie beim Def2-TZVP-Basissatz nicht unbedingt notwendig ist.

#### 3.1.4. Dispersionskorrektur

Verschiebt sich die Elektronendichteverteilung durch Elektronenbewegung, so wird die Elektronendichte eines benachbarten Moleküls oder Atoms gestört. Dabei entsteht ein temporäres Dipolmoment. Durch dieses Dipolmoment kommt es zur Polarisation der Ladung im ersten Teilchen. Somit bilden sich attraktive Kräfte auf andere Atome oder Moleküle, sogenannte Dispersionswechselwirkungen [76] aus. Diese Wechselwirkungen nehmen mit  $r^{-6}$  asymptotisch ab. Beschreibbar ist die LONDON-Dispersion durch Gleichung 3.4 mit der Ionisierungsenergie  $I$ , der Polarisierbarkeit  $\alpha$  und der Distanz  $r$  [77].

$$V_{12} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (3.4)$$

B3LYP und andere LDA-Methoden können diese auf nichtlokalen, langreichweitigen Elektronenkorrelationen basierenden Effekte nicht gut beschreiben. Deshalb werden Dispersionskorrekturen eingeführt, um die Beschreibung größerer Systeme zu ermöglichen. Auf diese Weise kann die Methode konkurrenzfähig gegenüber anderen Methoden bleiben. DFT-D3 soll speziell für nichtkovalente Interaktionen zwischen Molekülen und für supramolekulare Komplexe in Lösungen (Cluster) eine bessere Beschreibung der Wechselwirkungsenergien bieten [70]. Dadurch können Probleme in der Methode ausgeglichen werden, die auf Nichtberücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen zurückzuführen sind. Dies bietet sich durch den Einfluss der Wassermoleküle auf die Gastmoleküle und umgekehrt auch für das betrachtete Modellsystem an.

Besonders Wechselwirkungen über die Distanz von einigen Ångström können auf diese Weise besser beschrieben werden, indem Zwei- und Dreikörperwechselwirkungen [78] als Korrekturterme zur KOHN-SHAM-Energie hinzuaddiert werden.

Dabei ist der Einsatz von Korrekturen und Näherungen stets kritisch zu sehen, da durch die fehlende Variationalität der Methode die wahre Energie auch unterschätzt werden kann [79]. Dadurch ergeben sich Änderungen in der berechneten Energiehyperfläche, sodass bei der Optimierung eine andere Struktur erhalten wird.

Der Einfluss der Dispersionskorrektur ist für elektronenreiche Teilchen größer als für elektronenarme. So wirkt sich die Dispersionskorrektur stark auf die Sauerstoffatome der Käfigstruktur und die Anionen aus. Ein geringerer Einfluss kann für die Kationen beobachtet werden. Durch die Interaktion zwischen daraus resultierenden attraktiven Wechselwirkungen können Strukturen stabilisiert oder auch destabilisiert werden.

### 3.1.5. Supramolekulare Methode

Durch den Einsatz der supramolekularen Methode werden mithilfe von quantenchemischen Rechnungen die Wechselwirkungsenergien zwischen einzelnen Atomen, Molekülen oder Strukturen berechnet. Zum Einsatz dieser Methode müssen nach

$$E_{\text{total}} = E_{\text{A}} + E_{\text{B}} + E_{\text{interA-B}} \quad (3.5)$$

$$E_{\text{interA-B}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}}) \quad (3.6)$$

die Stabilitätsenergien des Gesamtsystems, der Einzelkomponente A und der Einzelkomponente B berechnet werden. Somit ergibt sich für die Clathratsysteme

$$E_{\text{Wirt-Gast-Interaktion}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{Wirt}} + E_{\text{Gast}}). \quad (3.7)$$

Dieser Ansatz kann beliebig auf weitere Wechselwirkungen erweitert werden. In Abhängigkeit von der Anzahl an interagierenden Komponenten werden weitere Rechnungen benötigt, da jeweils zwischen zwei Komponenten eines Systems spezielle Wechselwirkungen auftreten. Diese addieren sich zu den Termen der Einzelkomponenten dazu. Durch die Nutzung der Differenzen der Energien aus den Einzelrechnungen wird zusätzlich dazu beigetragen, dass der sich aus den Einzelrechnungen ergebende BSSE in den Rechenergebnissen kaum widerspiegelt wird. Daher kann auf eine zusätzliche Counterpoise-Korrektur verzichtet werden [80].

### 3.1.6. Natural-Resonance-Theory und Natural-Bond-Orbital

F. WEINHOLD prägte in seinem Lebenswerk die Landschaft der quantenchemischen Berechnungen nachhaltig durch seine Beiträge zur Untersuchung von molekularen Resonanzsystemen in der Natural-Resonance-Theory (NRT). NRT arbeitet dabei so, dass verschiedene Resonanzstrukturen aus den Natural-Bond-Orbitalen (NBOs) einer optimierten Lewis-Struktur kreiert werden. Im Anschluss werden die Resonanzgewichte dieser Strukturen bestimmt. Durch diese können die Bindungsordnungen und andere Eigenschaften der einzelnen Bindungen bestimmt werden. Genauer bedeutet das, dass ionische und kovalente Bindungsbeiträge ebenso untersucht werden können wie Bindungspolarität und Atomwertigkeiten.

Insgesamt kann dieser Prozess in drei Unterprozesse eingeteilt werden. Zuerst muss die arbiträre Input-Atomorbitalbasis in eine orthonormale Gruppe an Natural-Atomic-Orbitals (NAOs) transformiert werden. Dazu wird die Dichtematrix zuerst diagonalisiert und anschließend mithilfe eines Drei-Schritt-LÖWDIN-SCHMIDT-LÖWDIN-Prozesses orthonormalisiert.

Dies führt zur Minimierung des Terms

$$\sum_i^{\text{besetzt}} \|\psi_i^L - \psi_i\|^2, \quad (3.8)$$

während dabei beinahe vollständig gefüllte und beinahe leere Orbitale gleich behandelt werden. Ist eine Gewichtung vonnöten, so kann die Behandlung der beinahe vollständig gefüllten Valenzen mithilfe von

$$\sum_i^{\text{besetzt}} w_i \|\psi_i^w - \psi_i\|^2 \quad (3.9)$$

der WSW-Methode (Weighted-LÖWDIN-SCHMIDT-Weighted-LÖWDIN) verbessert werden. Anschließend wird die NBO-Transformation durchgeführt, indem jedes Bindungsorbital (BO) auf die Elektronenverteilung optimiert wird. Es folgt die Energieanalyse mithilfe von

$$E_{\text{SCF}} = E_{\sigma\sigma} + E_{\sigma\sigma^*} \quad (3.10)$$

$$\Delta E = E_{\text{Dimer}} - 2 \cdot E_{\text{Monomer}} = \Delta E_{\sigma\sigma} + \Delta E_{\sigma\sigma^*}. \quad (3.11)$$

Während der Donor-Akzeptor-Term  $E_{\sigma\sigma^*}$  als Teil der SCF (Self consistent field)-Energie gegenüber dem Beitrag der bindenden Orbitale vergleichsweise gering ist, ist dieser für die Interaktionsenergie nicht unerheblich [59].

Zur Anwendung kommt diese Theorie innerhalb des NBO-Programms. Aus einer gegebenen Wellenfunktion  $\Psi$  wird eine Liste optimierter LEWIS-artiger NBOs und nicht LEWIS-artiger NBOs generiert. Der Beitrag der nicht LEWIS-artigen NBOs entspricht einer Delokalisierung und damit einer Abweichung von der idealen LEWIS-Wellenfunktion. Mithilfe dieser Delokalisierungen wird eine Liste von Abweichungen von der Ausgangsstruktur erzeugt, sodass die daraus abgeleiteten Alternativstrukturen den Delokalisierungen entsprechen. Nach den Auswahlkriterien (zum Beispiel Oktettregel, unsinnige Formalladungen) können unphysikalische Resonanzstrukturen aussortiert werden. Identische Resonanzstrukturen sowie redundante ionische Strukturen werden ebenfalls aussortiert. Die Anzahl der erzeugten Resonanzstrukturen kann über das Einstellen einer Energieschwelle (NRT-threshold, auch NRTTHR) reguliert werden. Anschließend können die NBOs für die verschiedenen Resonanzstrukturen berechnet werden. Zudem können über verschiedene Optionen zusätzliche Resonanzstrukturen definiert werden, die dann in der Rechnung vorkommen.

### 3.1.7. Durchführung quantenchemischer Rechnungen

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten quantenchemischen Rechnungen wurden auf den Linux-Rechenclustern der Universität Rostock (Titan und Haumea) durchgeführt. Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 16 [81] und einem Submittierungsmodul für SLURM auf Linux von Andreas Appelhagen durchgeführt. Zur Auswertung wurden mehrere eigene Skripte in den Programmiersprachen Python und Bash verwendet. Insgesamt sind dabei etwa 750 GB Rechen- und Auswertungsdaten entstanden.

Die in den Abbildungen A.2 bis A.11 aufgeführten und in Kapitel 2.3 erläuterten Strukturen wurden mithilfe der B3LYP-Methode mit und ohne Grimme-D3-Dispersionskorrektur [77] berechnet.

Zur Geometrieoptimierung wurde der 6-31+G\*-Basissatz [72] verwendet. Basierend auf den daraus gewonnenen Systemen wurden Single-Point-DFT-Rechnungen mit dem Def2-TZVP-Basissatz durchgeführt. Für eine Vielzahl von Systemen wurden darüber hinaus auch Frequenz und NBO-Rechnungen als SP-Rechnungen durchgeführt (siehe Kapitel 3.1).

Die Strukturen wurden in Übereinstimmung mit der supramolekularen Methode komplett mit Ionen gleicher und unterschiedlicher Ladung besetzt, mit Methan besetzt sowie halb besetzt berechnet. Ein Fließschema dieses Ablaufs ist in Abbildung C.1 zu finden. Eine Inputdatei für die Gaussian-Rechnung ist in Anhang B aufgeführt.

Es wurden Berechnungen der pentagonalen und hexagonalen Grenzflächen, der W20-, W24- und W28- Monocathrate und der daraus zusammengesetzten Diclathrate mit  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  durchgeführt und im Kapitel 4.1 ausgewertet.

## 3.2. Molekulardynamik

Wie aus der Beschreibung zur Quantenchemie deutlich wird, eignen sich die Hybrid-Methoden auf Grund der komplexen und damit zeitintensiven Berechnungen nur für Untersuchungen mit relativ kleinen Systemen. Eine geringe Anzahl an Molekülen begrenzter Größe kann in kurzer Zeit sehr genau beschrieben werden. Die molekulardynamische Simulation (MD-Simulation) ermöglicht es, auch Systeme mit hoher Anzahl an Atomen und Molekülen zu untersuchen. Systematische Einführungen in die Molekulardynamische Simulation können der Fachliteratur [82, 83] entnommen werden, nachfolgend sollen jedoch die grundlegenden Prinzipien erklärt werden.

$$\frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad (3.12)$$

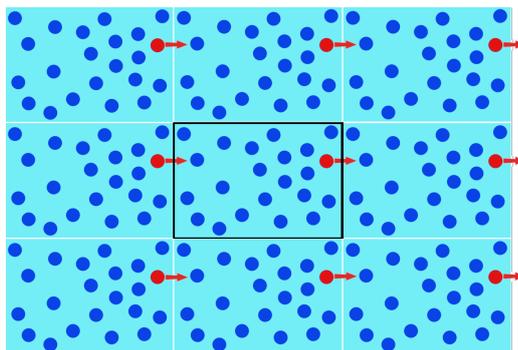
Diese Methode basiert auf der Lösung der NEWTON'schen Bewegungsgleichung 3.12, durch die zeitabhängig die Positionen der Teilchen und damit deren Geschwindigkeiten berechnet werden. Sie eignet sich besonders für die Betrachtung dynamischer Prozesse, kann gleichzeitig auch die Struktureigenschaften des Systems darstellen.

In MD-Simulationen wird eine vorbereitete Gesamtstruktur vorgegeben und eine Positionsveränderung der Moleküle über die Simulationszeit erhalten. Der Fokus liegt dabei auf intermolekularen Veränderungen. Zur Berechnung der wirkenden Kräfte wird ein sogenanntes Kraftfeld (Kapitel 3.2.1) verwendet. In einem Kraftfeld werden zu diesem Zweck alle Parameter, die zur Berechnung der Wechselwirkungen benötigt werden, zusammengefasst. Dabei werden speziell auf vorhandene Moleküle eingestellte Kraftfeldparameter und mögliche Eigenschaften wie Polarisierbarkeiten verwendet, um das betrachtete System möglichst genau zu beschreiben. MD-Programmpakete wie MOSCITO [84], GROMACS [85–90] oder CHARMM [91–93] können zur Durchführung einer solchen Simulation verwendet werden. Das System oder auch Ensemble ist dabei stets abhängig von verschiedenen intensiven und extensiven Zustandsgrößen.

In Abhängigkeit davon wird das Ensemble anhand der im Ensemble konstanten Zustandsgrößen unterschiedlich bezeichnet. Unterschieden werden dabei mikrokanonische ( $NVE$ ), kanonische ( $NVT$ ), großkanonische ( $\mu VT$ ), isobarisch-isothermale (GIBBS,  $NpT$ ) und isenthalpisch-isobarische ( $NpH$ ) Ensemble. Im Rahmen dieser Arbeit werden vor allem Rechnungen des GIBBS-Ensembles durchgeführt, bei denen die Temperatur  $T$ , die Teilchenzahl  $N$  und der Druck  $p$  konstant gehalten werden.

Den Startpunkt einer MD-Simulation bildet eine Simulationsbox (Kapitel 3.2.3) mit einem Anfangsvolumen  $V_{\text{begin}}$  mit  $N$  zufällig angeordneten Molekülen. Gleichzeitig können Zwangsbedingungen (constraints) für die Molekülstrukturen oder die Anordnung von Atomgruppen eingestellt werden. Dabei weicht die Struktur innerhalb dieser Gruppen über die Dauer der Simulation nicht von den eingestellten Parametern, etwa Bindungslängen und Winkel, ab. Den Atomen und Molekülen dieser Startstruktur werden nun einem Algorithmus basierend auf dem verwendeten Thermostaten (Kapitel 3.2.4) folgend eine Startgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Starttemperatur zugeordnet.

Um trotz der begrenzten Größe der Simulationsbox die Bulkphase beschreiben zu können, werden für die Simulationsboxen in dieser Arbeit periodische Randbedingungen angenommen, sodass Moleküle, die die Simulationsbox verlassen, auf der anderen Seite wieder eintreten, wie in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Den periodischen Randbedingungen folgend sind diese eintretenden Teile die Analoga der Nachbarbox. Trotz begrenzter Teilchenanzahl wird so die Bulkphase gut beschrieben und Grenzflächeneffekte vermieden. Gleichzeitig werden nur Wechselwirkungen zwischen Teilchen betrachtet, die nicht weiter voneinander entfernt sind als die halbe Länge der kürzesten Boxseite. Dies ist als Cutoff definiert und dient dazu, um unphysikalisches Verhalten auszuschließen.



**Abb. 3.1.:** Zweidimensionale Darstellung der periodischen Randbedingungen für ein Beispielteilchen (rot).

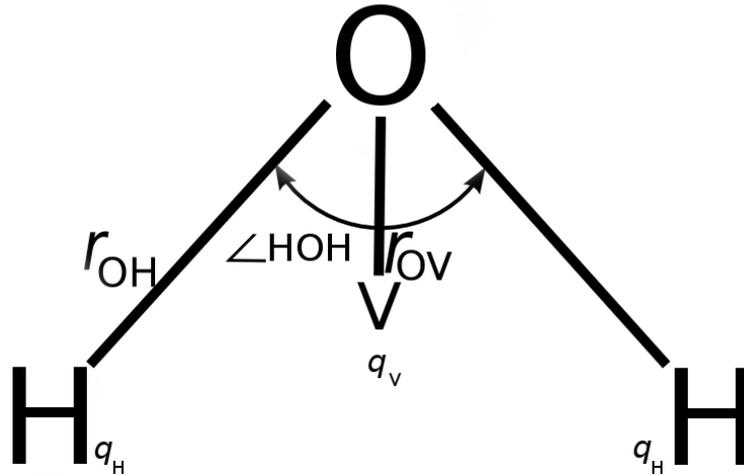
Durch Simulationen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen können differenziertere Informationen über die Interaktionen in der flüssigen Phase gewonnen werden [94].

### 3.2.1. Kraftfelder

Als Kraftfeld wird die Summe der zur Darstellung der Moleküle in einer MD-Simulation erforderlichen Parameter Atomladungen und -massen, Bindungswinkel und -längen, LENNARD-JONES-Parameter (LJ) und Atompotenziale bezeichnet. Eine gute Parametrisierung von Kraftfeldern ist herausfordernd und gelingt häufig durch die Anpassung an experimentelle Größen wie Dichten, Diffusionskoeffizienten und Oberflächenparameter. Für eine Vielzahl von Molekülen haben sich bereits namhafte Kraftfelder etabliert. Dabei ist es wichtig zu wissen, dass jedes Kraftfeld nur in einem bestimmten Temperatur/Druck-Bereich getestet und etabliert ist, verwendet man diese Kraftfelder davon abweichend unter extremen Bedingungen sollte nach Möglichkeit die Validität des Kraftfeldes zuerst untersucht werden.

Es werden verschiedene Arten von Kraftfeldern unterschieden. Eine Einteilung basierend auf der physikalischen Beschreibung der Moleküle in unterschiedlicher Abstrahierung erfolgt in All-Atom-Kraftfelder [95–98], United-Atom-Kraftfelder [99] und Coarse-Grained-Kraftfelder [100].

All-Atom-Kraftfelder umfassen eine Beschreibung jedes Atoms als ein einzelnes Wechselwirkungszentrum. Es gibt demnach genau so viele Wechselwirkungszentren wie Atome, während in United-Atom-Kraftfeldern mehrere Atome zu einem Wechselwirkungszentrum zusammengefasst werden können. Im Rahmen dieser Arbeit werden Wassermoleküle mit dem All-Atom-Kraftfeld TIP4P/2005 von VEGA et al. [101] beschrieben. Dieses zeichnet sich dadurch aus, dass die Ladung des Sauerstoffatoms auf einem virtuellen Zentrum V sitzt, wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist. Dadurch kann die tetraedrische Wasserstruktur sehr genau beschrieben werden, ohne den Molekülschwerpunkt räumlich zu verzerren. Die Polarisierbarkeit des Moleküls wird somit besser wiedergegeben.



**Abb. 3.2.:** Struktur eines Wassermoleküls nach dem TIP4P/2005-Modell.  $r_{\text{OH}}$  bezeichnet den Abstand des Sauerstoffatoms zum Wasserstoffatom.  $r_{\text{OV}}$  bezeichnet den Abstand des Sauerstoffatoms zum virtuellen Zentrum V.  $q$  stellt die Ladung an seiner jeweiligen Position dar. Der Winkel zwischen den Wasserstoff-Sauerstoff-Bindungen  $\angle_{\text{HOH}}$  ist mit  $104.52^\circ$  festgelegt.

**Tab. 3.1.:** Parameter TIP4P/2005 nach Referenz [101]. Die Rolle der LJ-Parameter  $\sigma$  und  $\epsilon$  werden in 3.2.2 genauer beschrieben.

$r_{\text{OH}}/\text{\AA}$	$r_{\text{OV}}/\text{\AA}$	$\angle_{\text{HOH}}/^\circ$	$\sigma/\text{\AA}$	$\epsilon/k_{\text{B}}/\text{K}$	$q_{\text{O}}/e$	$q_{\text{H}}/e$	$q_{\text{V}}/e$
0.9572	0.1546	104.52	3.1589	93.2	0	0.564	-1.128

TIP4P/2005 ist optimiert und parametrisiert zur Simulation von flüssigen Wasserphasen [101]. Daher ist es für die Betrachtung des Übergangs zwischen flüssigem Wasser und Clathratphasen geeignet [21]. Alternativ kann das TIP4P/2005-Ice Kraftfeld verwendet werden, welches die Clathrat-Feststoff-Phase besser beschreiben soll. Im Rahmen der Arbeit wird der Fokus der Molekulardynamik primär auf die Bildung der Clathratphase gesetzt. Um die Clathratstabilität nicht zu überschätzen, wird das TIP4P/2005 verwendet.

Zur Beschreibung der Methanmoleküle werden die Parameter aus Referenz [102] und [103] verwendet. Der Arbeit von VEGA et al. [21] folgend wird Methan als einzelnes Wechselwirkungszentrum (United-Atom-Näherung) betrachtet. Dadurch wird das Methan als ein Pseudo-Atom betrachtet und in diesem Fall dem Volumen einer Kugel angenähert.

### 3.2.2. Potenziale

Die zur dynamischen Betrachtung notwendige, auf jedes Wechselwirkungszentrum einwirkende Kraft, wird aus den Ableitungen der Potenziale  $V$  des Wechselwirkungszentrums erhalten als

$$\vec{F}_i = -\nabla_i V_{\text{pot}}. \quad (3.13)$$

Paarpotenziale dienen der Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen. Diese beiden Atome müssen keine nächsten Nachbarn sein, sondern können je nach Cutoff bis zur halben Boxlänge voneinander entfernt sein. Auf diese Weise wird verhindert, dass Wechselwirkungen zwischen einem Teilchen und sich selbst auftreten. Zusätzlich zu den Paarpotenzialen wirken auch Mehrkörperpotenziale auf das Wechselwirkungszentrum. Die Berechnung der verschiedenen Wechselwirkungen können die erforderliche Rechenzeit pro Wechselwirkungszentrum enorm erhöhen, weshalb häufig eine bedeutende Vereinfachung getroffen wird. Anstelle der Drei- und Mehrkörperpotenziale werden effektive Paarpotenziale verwendet, welche durch Ergänzungsterme die Drei- und Mehrkörperwechselwirkungen annähern.

Zusammengesetzt wird die potenzielle Energie eines Wechselwirkungszentrums aus intramolekularen und intermolekularen Beiträgen nach Gleichung 3.14. Dabei ergeben sich die intermolekularen Beiträge aus den COULOMB- und LENNARD-JONES-Wechselwirkungen nach Gleichung 3.15, während die intramolekularen Beiträge wie in Gleichung 3.16 zusätzlich zu diesen noch die Bindungsbeiträge in Abhängigkeit von Bindungslänge und -winkel enthalten.

$$V_{\text{pot}} = V_{\text{inter}} + V_{\text{intra}} \quad (3.14)$$

$$V_{\text{inter}} = V_{\text{COULOMB}} + V_{\text{LJ}} \quad (3.15)$$

$$V_{\text{intra}} = V_{\text{COULOMB}} + V_{\text{LJ}} + V_{\text{Bindung}} \quad (3.16)$$

In dieser Arbeit werden die intramolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Wassermoleküle durch die Zwangsbedingungen (constraints) ausgeschaltet. Die Zwangsbedingungen legen die relative Position der Atome eines Wassermoleküls fest und werden mit dem SETTLE-Algorithmus [104] analytisch berechnet. Bei Rotationen und Translationen des Moleküls ändern sich dadurch die Winkel und Abstände innerhalb eines Moleküls nicht. Der intramolekulare Anteil wird somit bei der Berechnung durch einen Näherungsbeitrag ersetzt.

Durch die Ladungsverteilung innerhalb der Wassermoleküle mit positiven Partialladungen an den Wasserstoffatomen und einer negativen Partialladung am virtuellen Zentrum ergibt sich auch für die neutralen Moleküle eine COULOMB-Interaktion zwischen zwei Wechselwirkungszentren  $i$  und  $j$  mit

$$V_{\text{COULOMB}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (3.17)$$

Der LJ-Beitrag ergibt sich als 12-6-Potenzial aus den LJ-Parameter  $\sigma$ , der Distanz des Nulldurchgangs des Wechselwirkungspotenzials, und  $\epsilon$ , der Potenzialtiefe und damit Maß für die Wechselwirkungsstärke zwischen zwei Atomen, als

$$V_{\text{LJ}} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.18)$$

Die Potenzialberechnung folgt dabei der PME-Summation (Particle-Mesh-EWALD-Summation [105]). Das Interaktionspotenzial wird als Summe eines Potenzialterms für kurzreichweitige Interaktionen  $V_{\text{sr}}$  und eines für langreichweitige Interaktionen  $V_{\text{lr}}$  dargestellt

$$V(r) = V_{\text{sr}}(r) + V_{\text{lr}}(r). \quad (3.19)$$

Den gegebenen Bedingungen folgend konvergiert der kurzreichweitige Term schnell im realen Raum, während der langreichweitige Term im inversen Raum, also im Fourierraum, konvergiert. Somit können beide Terme schnell durch Integration beziehungsweise durch Fouriertransformation analytisch berechnet werden.

#### 3.2.3. Simulationsbox

Die MD-Simulation benötigt neben dem Kraftfeld 3.2.1 ebenfalls die Startkoordinaten der Teilchen und das Anfangsvolumen der Gesamtstruktur. Diese werden als Simulationsbox zusammengefasst. Als Ausschnitt der Bulkphase kann diese nun mit periodischen Randbedingungen simuliert werden. Das bedeutet, dass Teilchen, die die Box auf der einen Seite verlassen, auf der gegenüberliegenden Seite unter Erhalt der Geschwindigkeit wieder eintreten. Man kann sich also vorstellen, dass die Box in allen Raumrichtungen von Abbildungen ihrer selbst umgeben ist. Dies verhindert unerwünschte Grenzflächeneffekte und ermöglicht die Simulation von Bulkphasen mit relativ kleiner Teilchenzahl von einigen hundert Molekülen [106].

In den durchgeführten Simulationen handelt es sich bei Simulationsstart um eine quaderförmige Simulationsbox mit den Dimensionen  $50.8 \text{ \AA} \times 25.3 \text{ \AA} \times 25.3 \text{ \AA}$ . Während die Boxlänge im Rahmen der Druckerhaltung verändert werden kann, bleiben die relativen Dimensionen sowie die Form der Simulationsbox erhalten.

### 3.2.4. Barostat und Thermostat

Um die verschiedenen statistischen Ensembles für die Simulation verfügbar zu machen, müssen Wege gefunden werden, um die jeweiligen Größen konstant zu halten. Im Fokus der aktuellen Arbeit steht die Simulation von GIBBS ( $NpT$ ) Ensembles. Diese wurden bei verschiedenen  $p - T$ -Kombinationen durchgeführt. Die Simulationen werden verwendet, wenn zum Beispiel Vergleiche mit Laborergebnissen oder natürlichen Bedingungen unter bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen durchgeführt werden sollen. Die Methoden, mit denen Temperatur und Druck kontrolliert werden, werden als Thermostat und Barostat bezeichnet.

Als möglicher Thermostat wurde unter anderem der BERENDSEN-Thermostat betrachtet. Dieser ist für eine schnelle Einstellung der festgelegten Temperatur und damit ein schnelles Erreichen des Gleichgewichts geeignet. In guter Näherung kann ein kanonisches Ensemble beschrieben werden, der BERENDSEN-Thermostat stellt dieses jedoch selbst nicht dar.

Dadurch greift der Thermostat jedoch recht stark in die Simulation ein, es erfolgt eine direkte Skalierung der Teilchengeschwindigkeiten mit der Temperatur via

$$v(t) = \lambda \cdot v(t) \quad (3.20)$$

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T(t - \frac{\Delta t}{2})} - 1 \right) \right]. \quad (3.21)$$

mit der Oszillationszeit  $\tau_T = 1.0 \text{ ps}$ . Eine geringere Oszillationszeit bedeutet für die Simulation eine häufigere Anpassung der Temperatur. Dies kann in Einzelfällen sinnvoll sein, geht jedoch auf Kosten einer längeren Rechenzeit.

Die einzelnen Phasen in der Simulationsbox können aufgrund der Berechnung unterschiedliche Temperaturen aufweisen. Ein Thermostat, bei welchem die Wahrscheinlichkeit dieses Problems verringert werden kann, ist der NOSÉ-HOOVER-Thermostat [107, 108]. Bei diesem Thermostat kann eine genauere Beschreibung der Temperatureigenschaften erreicht werden, die allerdings eine längere Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung benötigt.

Dabei erfolgt die Temperaturbeschreibung durch die Kopplung an ein externes Wärmebad. Der Bewegungsgleichung des Systems wird der Term

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i} - \xi \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad (3.22)$$

hinzugefügt. Der Parameter  $\xi$  hängt vom Massenparameter  $Q$  ab, welcher sich aus der Oszillationszeit  $\tau_T$  ableiten lässt als

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q}(T - T_0) \quad (3.23)$$

$$Q = \frac{\tau_T^2 T_0}{4\pi^2}. \quad (3.24)$$

Dabei ist  $T$  die aktuell im System vorhandene Temperatur und  $T_0$  die eingestellte Referenztemperatur, die im Mittel über die Simulationszeit auch eingehalten wird. Zwischen einzelnen Zeitschritten kann die Temperatur aufgrund der Berechnungsmethode teilweise stark schwanken.

Der PARRINELLO-RAHMAN-Barostat [109] kontrolliert den Druck durch einen zusätzlichen Reibungsterm  $\mathbf{S}$  in der Bewegungsgleichung. Dadurch kann der Druck auch bei veränderlichen Boxgrößen effizient konstant gehalten werden. In der Arbeit wird dieser Barostat verwendet, da er die anisotrope Kompressibilität der Clathratphase mit genügender Genauigkeit beschreiben kann.

Dabei ist das Volumen der Box definiert als

$$V = \det \mathbf{H} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}). \quad (3.25)$$

Die Position eines Teilchens  $r_i$  kann durch das Produkt der Matrix  $\mathbf{H}$  und eines Spaltenvektors  $\vec{s}_i$  mit den Komponenten  $\xi, \eta_i$  und  $\zeta_i$  beschrieben werden. Die Komponenten sind dabei im Bereich von 0 bis 1 angesiedelt.

Durch komplexe Umstellungen und die Definition der Position von Teilchen in dieser Box kann nun ein LAGRANGE-Multiplikator berechnet werden, aus welchem die Bewegungsgleichungen erhalten werden.

Ein einfacherer Barostat ist der BERENDSEN-Barostat [110]. Dieser kann besonders für Boxen eingesetzt werden, welche im Zuge der Simulation geringere Volumenänderungen erfahren.

Dies ist im Rahmen dieser Arbeit besonders bei Betrachtungen kleinerer Gastteilchen der Fall. Bei jedem Zeitschritt wird das System angepasst via

$$\frac{dp(t)}{dt} = \frac{p_{\text{MD}} - p(t)}{\tau_p}. \quad (3.26)$$

Dabei ist  $p(t)$  der Druck des jeweiligen Zeitschritts,  $p_{\text{MD}}$  ist der gewünschte Druck und  $\tau_p$  die Relaxationszeit des Barostaten. Es wird eine hohe Relaxationszeit von  $\tau_p = 2.0$  ps gewählt, damit die Anpassung an den Druck nicht zu abrupt stattfindet, wodurch unphysikalisches Verhalten hervorgerufen werden würde. Der BERENDSEN-Barostat stellt dabei den Druck durch direkte Skalierung der Boxgröße ein

$$l_x(t + \Delta t) = \lambda_p \cdot l_x(t). \quad (3.27)$$

Der Parameter  $\lambda_p$  ist über die Relaxationszeit des Barostaten sowie den momentanen und gewünschten Druck definiert als

$$\lambda_p = \left[ 1 + \frac{\kappa_T}{\tau_p} \Delta t (p(t) - p_{\text{MD}}) \right]. \quad (3.28)$$

$\kappa_T$  bezeichnet in diesem Fall die isotherme Kompressibilität von Wasser. Im direkten Vergleich zeigt der BERENDSEN-Barostat eine bessere Orientierung der Clathrate entlang der Boxlänge, während der PARRINELLO-RAHMAN-Barostat eher eine beliebige Orientierung der Clathrate unterstützt. Dadurch kommt es aufgrund der periodischen Randbedingungen allerdings nur zu geringen Unterschieden, da die Ausrichtung ohne Existenz einer Grenzfläche keinen Einfluss auf die Systemeigenschaften hat.

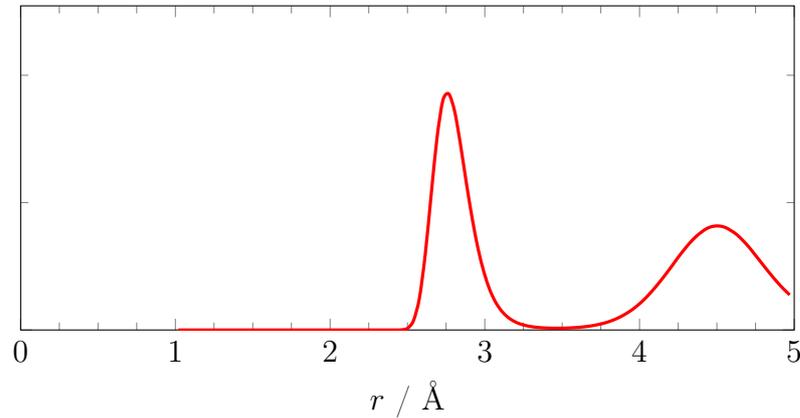
Die Kombination aus BERENDSEN-Barostat und -Thermostat wurde für Equilibrierungen verwendet. Für die in Kapitel 4.2 besprochenen Simulationen wurden der PARRINELLO-RAHMAN-Barostat und der NOSÉ-HOOVER-Thermostat eingesetzt.

### 3.2.5. Paarverteilungsfunktionen

Paarverteilungsfunktionen dienen zur Beschreibung der relativen Dichte einer Teilchensorte B im Abstand  $r$  um ein Zentralteilchen A und erlauben die Untersuchung der lokalen Ordnung und Strukturierung. Dafür wird die lokale, mittlere Dichte  $\langle \rho_{B,\text{lokal}}(r) \rangle$  ins Verhältnis mit der globalen, mittleren Dichte  $\langle \rho_{B,\text{global}} \rangle$  gesetzt

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_{B,\text{lokal}}(r) \rangle}{\langle \rho_{B,\text{global}} \rangle} = \frac{1}{N_A} \frac{1}{\langle \rho_{B,\text{global}} \rangle} \left\langle \sum_{k=1}^{N_A} \sum_{l=1}^{N_B} \delta(\vec{r} + \vec{r}_k - \vec{r}_l) \right\rangle. \quad (3.29)$$

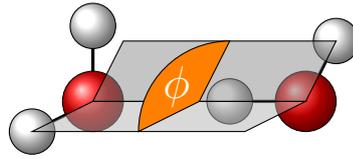
Aus dem Verlauf der Paarverteilungsfunktionen lassen sich Schlüsse auf Korrelationen zwischen den Teilchen A und B und auf die Struktur der betrachteten Phase ziehen. Die Maxima der Verteilungsfunktion sind mit vermehrter Teilchendichte und damit übergeordneten Strukturen wie etwa Solvathüllen gleichzusetzen [111].



**Abb. 3.3.:** Beispielhafte O-O-Paarverteilungsfunktion für Clathratsysteme aus 736 Wassermolekülen und 128 Gastmolekülen bei  $p = 400$  bar und  $T = 294$  K.

### 3.2.6. $F_4$ -Ordnungsparameter

Werden größere Wasserstrukturen untersucht, so können durch Paarverteilungsfunktionen Nah- und Fernordnungen untersucht werden. Diese sind jedoch nur abhängig vom Abstand der einzelnen Wassermoleküle. Somit können weniger Informationen über Diederwinkel oder die relative Ausrichtung der Moleküle zueinander getroffen werden. Ein Parameter, der die Ordnung innerhalb von Wasserstrukturen betrachtet, ist der  $F_4$ -Ordnungsparameter. Dieser wird als Funktion des Torsionswinkels zwischen benachbarten Sauerstoffatomen nach Gleichung 3.30 berechnet.



**Abb. 3.4.:** Darstellung der Winkel zur Berechnung des  $F_4$ -Formparameter.

Eine graphische Darstellung liefert Abbildung 3.4.

$$F_4 = \langle \cos(3\psi) \rangle \quad (3.30)$$

Zur Berechnung von  $F_4$  wird zuerst ein Cutoff festgelegt, in welchem das benachbarte Sauerstoffatom sich befinden muss. Dieser ist notwendig, damit nur nächste Nachbarn für die Berechnung herangezogen werden. Dann werden die am weitesten voneinander entfernten Wasserstoffatome des Wasser-Wasser-Paares gewählt und der Winkel zwischen den Wasserstoff-Sauerstoff-Vektoren berechnet [112, 113]. Für die Ausbildung idealer Clathrate wird ein Ordnungsparameter von 0.7 erhalten, während für komplett ungeordnete Mischungen ein Ordnungsparameter nahe 0.0 berechnet wird. Daher kann dieser Parameter zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Flüssigkeits- und Clathratphase im Verlauf der Simulation verwendet werden. Dabei findet Gleichung 3.31 Einsatz.

Für diese Arbeit wird als Cutoff für benachbarte Wassermoleküle ein O-O-Abstand von 3.0 Å gewählt, da in diesem Radius nur die nächsten Nachbarn im Clathrat (etwa 2.7 Å, sichtbar in Abbildung 3.3) und die erste Wasserhülle in der Flüssigkeit (etwa 2.9 Å) enthalten sind.

Aufgrund der hohen Spezifität des Parameters zwischen geordneter Clathratphase und ungeordneter Flüssigphase kann der Anteil der Clathrat- und Flüssigphase innerhalb der Simulationsbox bestimmt werden. Dafür wird die Gleichung

$$F_4 = x_C(F_C - F_L) + F_L \quad (3.31)$$

mit  $F_4$  als momentaner Ordnungsparameter,  $F_L$  als Ordnungsparameter der reinen Flüssigphase und  $F_C$  als Ordnungsparameter der Clathratphase verwendet. Aus der Auftragung der Gleichung kann nun  $x_C$  als

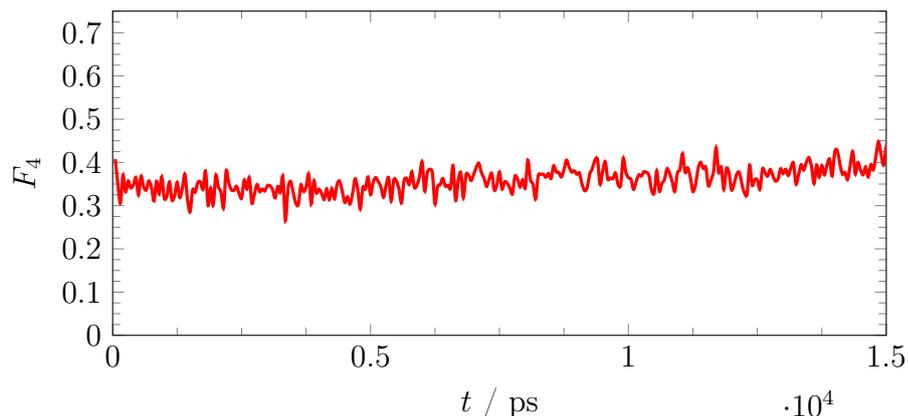
$$x_C = \frac{F_4 - F_L}{F_C - F_L} \quad (3.32)$$

definiert werden.

Wird dieser Anteil nun als Funktion der Zeit betrachtet, so können zeitabhängige durchschnittliche Wachstumsraten in Abhängigkeit von der betrachteten Temperatur berechnet werden. Eine Regelmäßigkeit des Wachstums ist allerdings unter Umständen nicht gewährleistet, da starke Fluktuationen bei der Anlagerung von Gastteilchen an vorhandene Clathratstrukturen in früheren Untersuchungen gefunden werden konnten [18]. Daher wird versucht, einen eher richtungsabhängigen Ansatz für die Bestimmung der Wachstumsraten zu verwenden oder durch eine richtige Wahl des betrachteten Systems das Wachstum in eine Richtung zu erzwingen, indem ein Querschnitt der Box komplett mit festem Clathrat gefüllt wird.

#### 3.2.7. $T_3$ -Temperatur

Sowohl Clathratbildung als auch -abbau können über einen breiten Temperaturbereich von  $-30$  bis  $+30$  °C erfolgen. Aufgrund von zufälligen Schwankungen überschneiden die beiden Bereiche sich allerdings in einem schmalen Temperaturband, in welchem die Abbau- und Bildungsraten annähernd identisch sind. Somit ist in diesem Bereich über lange Zeiträume ein stabiles Dreiphasensystem vorhanden. Es kommt zum dynamischen Austausch zwischen diesen Phasen, insgesamt ändert sich die Verteilung der einzelnen Phasen jedoch nicht. Die mittlere Temperatur dieses Temperaturbandes wird als  $T_3$ -Temperatur bezeichnet. Sie dient maßgeblich zum Vergleich der einzelnen Systeme und deren Stabilitäten untereinander. Eine höhere  $T_3$ -Temperatur entspricht einem stabileren Clathratsystem, während eine geringere  $T_3$ -Temperatur einer Destabilisierung des Systems entspricht.



**Abb. 3.5.:** Temperaturabhängiger  $F_4$ -Ordnungsparameter aufgetragen gegen die Zeit  $t$  bei  $p = 400$  bar und  $q = 0.05$  e bei der Koexistenztemperatur von  $T_3 = 293$  K.

### 3.2.8. Durchführung molekulardynamischer Simulationen

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Simulationen wurden überwiegend auf dem Linux-Rechencluster der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ralf Ludwig an der Universität Rostock durchgeführt. Die Simulationen wurden mit dem GROMACS [85–90]-Programmpaket Version 5.0.6 durchgeführt. Für die Auswertung der Simulationen wurden mehrere eigene Skripte sowie die GROMACS-Version verwendet. Zur Temperatur- und Druckkontrolle wurden während der Simulation ein PARRINELLO-RAHMAN-Barostat [109] und ein NOSÉ-HOOVER-Thermostat [107, 108] mit den Kopplungszeiten  $\tau_T = 1.0$  ps und  $\tau_p = 2.0$  ps verwendet. Maßgeblich wurden  $NpT$ -Simulationen über 100 ns mit Zeitschritten von 2 fs durchgeführt. Für fixierte Bindungslängen wurde der SETTLE-Algorithmus [104] verwendet. Weitere Spezifikationen können in Anhang E nachgelesen werden. Insgesamt wurden bei den Simulationen und zugehörigen Auswertungen etwa 5.0 TB Simulations- und Analysedaten erschaffen.

#### Methanclathrathydrat-Simulationen

Die Simulationen von mehrphasigen Wasser-Methanclathrathydrat-Systemen wurden für System A von 368 Wassermolekülen (beschrieben mit TIP4p/2005-Kraftfeld [101] und 64, als einzelne Wechselwirkungszentren (united-atom) definierte, Methanmolekülen basierend auf den Atomkoordinaten von VEGA et al. [21] durchgeführt. Diese befinden sich in einer kubischen Simulationsbox. Es wurden  $NpT$ -Rechnungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, bei denen das Clathrat entweder stabil war, sich in eine Flüssigkeits- und eine Gasphase auflöste oder abhängig von Druck und Temperatur eine Flüssigkeitsphase bildete, in der Methan in Wasser gelöst vorkommt. Bei 400 bar Druck wurden die Simulationen im Bereich von 290-300 K aus diesen ebenfalls die weiter genutzten Systeme aus 736 Wassermolekülen mit 128 Gastmolekülen erzeugt.

### Salzclathrathydrat-Simulationen

Für eine systematische Untersuchung der Salz-Clathrat-Systeme wurden die Methanclathrathydrat-Simulationsboxen mit flüssigen Wasserboxen zusammen simuliert. Gleichzeitig wurden die Methanwechselwirkungszentren abwechselnd zufällig mit positiven und negativen Ladungen versehen um den Übergang zum Salzclathrathydrat zu erleichtern.

Aus einer kubischen Clathratphase und einer kubischen Flüssigkeitsphase, jeweils mit der Zusammensetzung von 368 Wassermolekülen mit 32 Kationen und 32 Anionen, wurde ein allgemeines System B (siehe Abschnitt 3.2.3) für die Simulationen zusammengesetzt.

Die  $NpT$ -Simulationen wurden bei Temperaturen im Bereich zwischen 250 K und 300 K in 5 K bei 200, 400 und 800 bar Druck durchgeführt. Einzelne Simulationen wurden stichprobenartig in Bereichen zwischen zwei Temperaturen des Temperaturrasters gerechnet.

Neben dem System aus 736 Wassermolekülen und 128 Gästen (davon 64 Kationen und 64 Anionen) wurde das System B um eine zusätzliche Flüssigphasenbox zum System C und System C wiederum zu einer kubischen Box D erweitert. Aufgrund der deutlich höheren Simulationszeit wurden die meisten Betrachtungen am System B durchgeführt. Dieses System wird auch ausschließlich in Kapitel 4.2 beschrieben. Die verschiedenen Systeme sind in Tabelle 3.2 aufgeführt sowie in Anhang F und Abbildungen A.12 bis A.14 aufgeführt.

Systematisch wurden die Ladungen auf den ionischen Gästen um  $0.05 e$  erhöht und

**Tab. 3.2.:** MD-Systeme der mit GROMACS-5.0.6 durchgeführten Simulationen.

System	Hydratphase	Flüssigphase	$x_{\text{guest}}$
A	368 Wasser + 64 Gast	0	$\approx 0.15$
B	368 Wasser + 64 Gast	368 Wasser + 64 Gast	$\approx 0.15$
C	368 Wasser + 64 Gast	736 Wasser + 128 Gast	$\approx 0.15$
D	3312 Wasser + 576 Gast	6624 Wasser + 1152 Gast	$\approx 0.15$

für die Systeme die Koexistenztemperaturen ermittelt. Ebenso wurden testweise die Kraftfeldparameter der ionischen Gäste angepasst, sodass die Flächenladungsdichte für die Testreihe konstant war. Diese verschiedenen Anpassungen sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

**Tab. 3.3.:** Durchgeführte MD-Simulationen des Salzclathratsystems B mit verschiedenen Ausgangsbedingungen.

<b>Gastladung <math>q/e</math></b>	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
$q/A = \text{konst}, p = 400 \text{ bar}$					×	×	×	×	×	×	×
$\sigma = \text{konst}, p = 200 \text{ bar}$	×	×	×	×	×	×	×	×			
$\sigma = \text{konst}, p = 400 \text{ bar}$	×	×	×	×	×	×	×	×			
$\sigma = \text{konst}, p = 800 \text{ bar}$	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	

### Coclathrathydrat-Simulationen

Um höhere Ladungsfraktionen zu erreichen, wurden Teile der Ionen in System B durch neutrale Äquivalente ersetzt. Dabei wurden die in Tabelle 3.4 aufgeführten Systeme und deren Koexistenztemperaturen untersucht. Ansonsten wurden diese Simulationen analog zu den Salzclathratsimulationen mit unterschiedlichen Ionenladungen in Schritten von  $0.05 e$  durchgeführt. Für die Coclathrate wurden weiterhin Simulationen mit steigenden Drücken von 50 bar bis 6400 bar durchgeführt. Dabei wurde der Druck bis 3200 bar stets verdoppelt, danach um je 1600 bar erhöht.

**Tab. 3.4.:** Durchgeführte MD-Simulationen des Coclathratsystems B mit neutralen Äquivalenten.

<b>Bereich Gastladung <math>q/e</math></b>	0.20-0.60	0.20-0.85	0.20-0.85	0.20-0.85	0.20-0.85
<b>Anteil Neutraläquivalente</b>	0.50	0.70	0.80	0.90	0.95

### 3.3. Modellsysteme

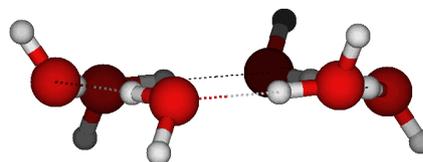
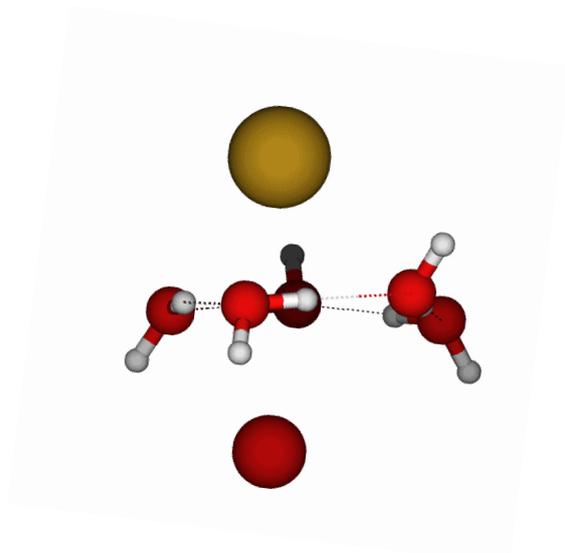
Die in dieser Arbeit gestellten Fragestellungen verlangen verschiedene Methoden zu ihrer vollständigen Beantwortung. Genauso wie einzelne Herangehensweisen jeweils verschiedene Komponenten des Gesamtsystems behandeln können, so kann eine Methode an verschiedenen Strukturen jeweils unterschiedliche Informationen liefern, welche für ein umfangreiches Bild vonnöten sind. Die kleinste dabei betrachtete Struktur ist nicht mehr als ein regelmäßiges Pentagon oder Hexagon von Wassermolekülen. Die größte Struktur weist eine Vielzahl von Clathratkäfigen auf. Für QC-Rechnungen und MD-Simulationen sind jeweils andere Modellsysteme interessant, da die Umfänge der Methoden und die Ziele im Einsatz sich stark unterscheiden. Eine detaillierte, grafische Aufstellung der verschiedenen Strukturen und zusätzlich berechneter Strukturen ist ebenfalls im Anhang A auffindbar.

#### 3.3.1. Grenzflächen

Um mithilfe der quantenchemischen Berechnung die Interaktionsenergien an Grenzflächen zu berechnen, wird eine Grenzflächenstruktur benötigt. Dabei kommt es zunächst nur darauf an, wie die Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie durch die Anwesenheit einer Wassergrenzschicht hexagonaler oder pentagonaler planarer Struktur verändert wird. Dem supramolekularen Ansatz aus Gleichung 3.5 folgend, kann die Wechselwirkungsenergie nach

$$E_{GG} = E_{G WG} + E_W - E_{WG} - E_{GW} \quad (3.33)$$

berechnet werden. Zur Vereinfachung steht der Index G für Gast und W für die Wasser-Grenzfläche. Die Energien basieren auf den Strukturen, welche ihren Indizes folgend eine spezifische Zusammensetzung dieser zwei Komponenten haben. Diese Strukturen haben den Vorteil gegenüber vollständigen Käfigen, dass eine Berechnung deutlich schneller vonstattengeht und der Gast-Gast-Radius beliebig erhöht werden kann, ohne mit einer anderen Grenzschicht zu kollidieren. So können die auf die Gast-Gast-Interaktion wirkenden Einflussgrößen besser untersucht werden.



**Abb. 3.6.:** Die pentagonale (links) und hexagonale (rechts) Grenzfläche bildet den Kern der Gast-Wirt-Gast-Interaktionen. Dabei kann der Abstand zwischen den Gästen stark variieren. Links ist ein geringer Abstand, rechts im identischen Maßstab ein sehr großer abgebildet.

Die pentagonale und hexagonale Grenzschicht werden zunächst planar aufgebaut. Dabei wird darauf geachtet, dass ein minimales Dipolmoment der Struktur durch eine möglichst alternierende Positionierung der Wasserstoffatome erreicht werden kann. Die Strukturen werden mit der Methode B3LYP-D3 und dem Basissatz 6-31+G\* voroptimiert. So werden die Winkel wie auch die Bindungsabstände und die Winkel der Sauerstoffatome optimiert, damit die Optimierung mit dem größeren TZ-Basissatz besser funktioniert. Nach der Optimierung können die Strukturen ohne weitere Optimierung für die Berechnung der abstandsabhängigen Potenziale mit dem Basissatz Def2-TZVP verwendet werden, indem die Gastionen eingesetzt werden. Werden anstelle der einatomigen Ionen mehratomige verwendet, so müssen diese zuvor noch mit dem richtigen Basissatz optimiert werden. Auf einen Vergleich verschiedener Basissätze und Methoden zur Betrachtung der Clathrathydrate wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da diese bereits umfangreich in anderen Arbeiten beschrieben werden [18].

#### 3.3.2. Monoclathrate

Die Monoclathratstrukturen oder auch Einzelkäfige werden als Modellsystem in verschiedenen Grundlagenuntersuchungen verwendet. Da der Aussagegehalt aus einem einzelnen Käfig für die Gesamtstabilität eines Systems meist geringgeschätzt wird, werden meist größere Strukturen aus diesen Monoclathraten gebildet. Aus den Berechnungen mit Monoclathratstrukturen kann die Wechselwirkungsstärke zwischen dem Gast und dem Wirtskäfig mit relativ geringem Arbeitsaufwand berechnet werden. Darüber hinaus kann die Anzahl der Gastmoleküle pro Käfig bestimmt werden. Der geringe zeitliche und speichertechnische Aufwand dieser Berechnungen zeigt sich als große Stärke dieser Strukturtypen. Während in vielen Arbeiten die Wechselwirkungen zwischen dem Wirtskäfig und dem Gast als instabil berechnet werden, was allerdings gegen die thermodynamische Stabilität dieser Strukturen im Vergleich zu Eis- und Wasserstrukturen sprechen würde, kann durch eine sinnvolle Betrachtung von Dispersionswechselwirkungen ein stabiles Gast-Wirt-System betrachtet werden [44].

Der Betrachtung der pentagonalen und hexagonalen Grenzflächen schließen sich die drei daraus resultierenden Monoclathrate W20, W24 und W28 an. Diese Strukturen sind in Kapitel 2.3 genauer beschrieben. Analog zur Konstruktion der Grenzflächen erfolgt auch der Aufbau der Käfige. Dafür werden die winkeleingefrorenen Sauerstoffatome analog der Arbeit von POLET [18] im Abstand von  $2.7 \text{ \AA}$  gesetzt und anschließend mit Wasserstoffatomen bestückt. Zusätzlich zu den zwischen den Sauerstoffatomen befindlichen Atomen sind die überzähligen Wasserstoffatome vom Kavitätzentrum wegstehend positioniert, um die Position innerhalb eines größeren Clathrats abzubilden. Die Anzahl dieser entspricht einem Viertel der insgesamt vorhandenen Wasserstoffatome. Somit weist die Hälfte der Sauerstoffatome ein solches abstehendes Wasserstoffatom auf. Die Strukturen werden mit der Methode B3LYP-D3 und dem Basissatz 6-31+G\* voroptimiert. So sind sowohl die Winkel als auch die Bindungsabstände der Wasserstoffatome optimiert, während die Winkel der Sauerstoffatome konstant gehalten werden. Werden diese nicht konstant gehalten, so ist die Struktur ohne ein Gastmolekül nicht stabil. Die Schwerpunkte der Strukturen werden als jeweilige Zentren für die Positionierung der Schwerpunkte der Gäste berechnet. Nach der Optimierung können die Strukturen ohne weitere Optimierung für die Berechnung der Wechselwirkungsenergien mit dem Basissatz Def2-TZVP verwendet werden, indem die Gastionen eingesetzt werden. Pro Käfig wird jeweils ein einzelner Gast verwendet.

Zu keinem Zeitpunkt in der weiteren Betrachtung wird eine Mehrfachbesetzung bewusst herbeigeführt. Werden anstelle der einatomigen Ionen mehratomige Moleküle oder Molekülionen verwendet, so müssen diese zuvor noch mit dem richtigen Basissatz optimiert werden.

### 3.3.3. Diclathrate

Durch die Konstruktion der Monoclathrate aus pentagonalen und hexagonalen Flächen, lassen sich die verschiedenen Monoclathrate miteinander zu Diclathraten verbinden. Dabei müssen nicht identische Käfige miteinander kombiniert werden. Die Strukturtypen SI und SII liefern die gängigen Kombinationen W20-W20, W20-W24, W24-W24 und W20-W28. Im Bereich von ionischen Gästen können Informationen über die Kräfte zwischen Gästen gleicher und entgegengesetzter Ladung gewonnen werden und wie sich diese Kräfte in das Gleichgewicht der Wechselwirkungen zwischen den Käfigen und den Gästen einfügen. Die Kombination von zwei Käfigen ergänzt die Betrachtung der Grenzflächen um vollständige Umgebungen für jedes Ion.

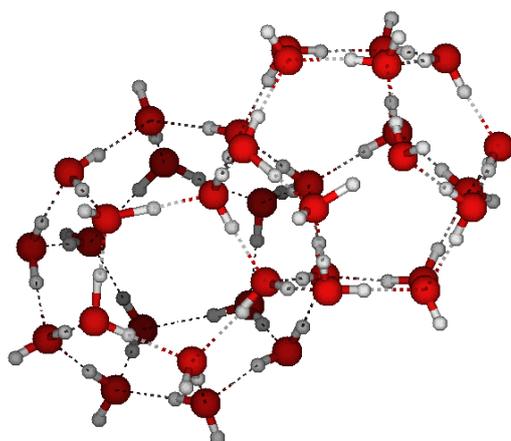
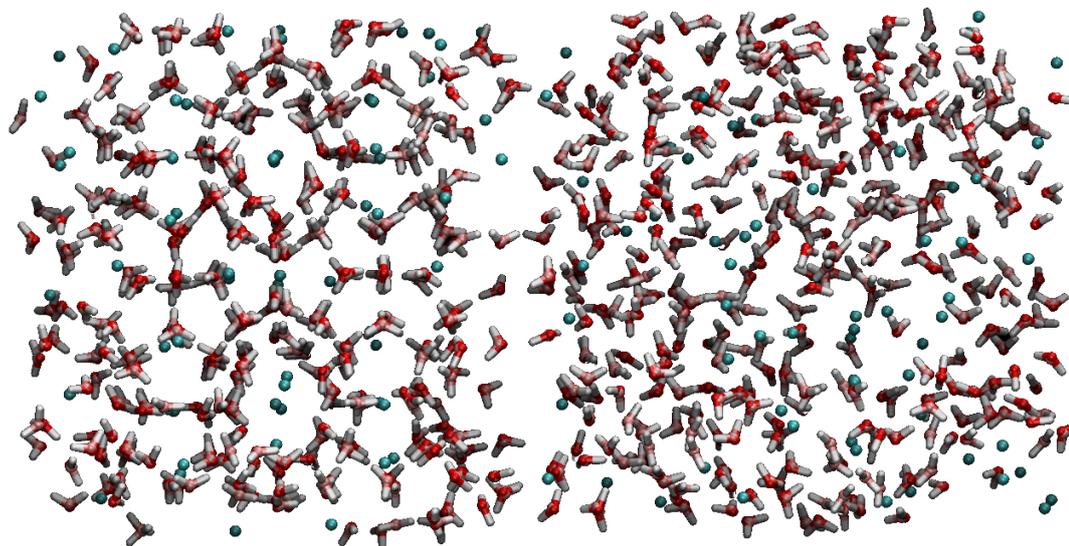


Abb. 3.7.: Kombination von W24- und W20-Käfig als Diclathrat.

### 3.3.4. Simulationsboxen

Manche Informationen sind mithilfe von quantenchemischen Berechnungen nicht zugänglich. Deshalb werden neben diesen Berechnungen auch molekulardynamische Simulationen durchgeführt. Diese benötigen andere Startstrukturen. In Anlehnung an die Arbeit von VEGA et al. [21] werden dafür Simulationsboxen verwendet, welche aus einem Teil bereits geformter Clathratkäfige und einem Teil Flüssigphase zusammengesetzt sind. Dabei besteht jede Phase aus 368 Wassermolekülen und 64 Gastteilchen. Für verschiedene Simulationen werden diesen Gastteilchen unterschiedliche hohe Ladungen sowie verschiedene Anteile an Neutralteilchen zugeteilt. Dieses Verhältnis von 368 Wirtsmolekülen und 64 Gastteilchen entspricht dem 100 % Besetzungsgrad entsprechend nach Gleichung 2.1, die für die meisten Rechnungen und Simulationen angenommen wird. Dementsprechend können auch Simulationen mit einer geringeren Anzahl an Gastteilchen durchgeführt werden.



**Abb. 3.8.:** 368 Wassermoleküle können bis zu 64 Käfige bilden. Diese sind mit der identischen Anzahl an Kationen und Anionen besetzt und bilden den linken Teil dieser Simulationsbox. Der rechte Teil besteht aus einer Flüssigkeitsphase mit identischer Zusammensetzung.

## 4. Auswertung und Diskussion

Der erste Abschnitt des Kapitels ist der Auswertung der durchgeführten quantenchemischen Rechnungen gewidmet. Der zweite Abschnitt enthält die Auswertung der molekulardynamischen Simulationen.

### 4.1. Auswertung Quantenchemischer Rechnungen

Die einfachen Clathratmodellssysteme, welche in den Kapiteln 3.3.1-3.3.3 beschrieben werden, werden mit den im Abschnitt 3.1 erläuterten Methoden behandelt und ausgewertet. Daraus können erste Rückschlüsse auf die Stabilitätskriterien der Salzclathrate gezogen werden sowie stabilisierende und destabilisierende Einflüsse und Mechanismen verglichen werden. Ein Beispiel für möglichen Input einer quantenchemischen Rechnung ist unter B zu finden. Der Ablauf der quantenchemischen Rechnungen mit Zwischenschritten und Überlegungen ist unter C zu finden. Im Zentrum der Überlegungen stehen folgende zwei Fragestellungen: Welche Abhängigkeit gibt es zwischen der Wirt-Gast-Wechselwirkung und den Eigenschaften des Gastes? Wann können Dispersionswechselwirkungen in Konkurrenz treten mit ionischen Wechselwirkungen?

#### 4.1.1. Ermittlung von Wirt-Gast-Wechselwirkung durch die Betrachtung von Monoclathraten

Werden einzelne Käfige der Salzclathrate berechnet, wie in Kapitel 3.3.2 definiert und in Anhang A.3, A.4 und A.5 grafisch dargestellt, so können aufgrund der Größe der Ionen nur einzeln besetzte kationische und anionische Strukturen untersucht werden. Daraus kann dennoch eine Bedeutung für die Stabilität größerer Strukturen herausgefunden werden, indem in Abhängigkeit vom Ionenradius das Gast-Käfig-Wechselwirkungspotenzial zwischen dem Käfig und den Ionen berechnet wird. Dafür wird das Ion im Zentrum des Käfigs platziert.

Diese Position ist von allen Grenzflächen am weitesten entfernt. In einer komplexeren Clathratstruktur weist jeder Gast zwölf oder vierzehn nächste Gastnachbarn identischer, entgegengesetzter oder neutraler Ladung auf. Die Wahrscheinlichkeit ist deshalb sehr hoch, dass in dieser Struktur sowohl mehrere identisch als auch entgegengesetzt geladene Gäste als nächste Nachbarn auftreten. Somit kann zunächst keine Bevorzugung einer Grenzfläche des Monoclathrats angenommen werden. Die Positionierung des Gastteilchens abseits vom Kavitätzentrum sollte dennoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Unter anderem aus diesem Grund wird die Abstandsabhängigkeit anhand einer einzelnen Grenzfläche in Kapitel 4.1.2 diskutiert. Werden nun sowohl einzelne Kationen als auch einzelne Anionen innerhalb der W20-, W24- und W28-Käfige berechnet, so kann ein deutlicher Trend beobachtet werden. Dieser Trend ist in Abbildung D.1 und Abbildungen D.2, D.3 sowie Abbildungen D.4 D.5 aufgezeigt. Für die kleineren W20-Käfige weisen die im Vergleich zu den Anionen kleineren Kationen insgesamt die stärkere Interaktionsenergie mit dem Wirtskäfig auf. Diese Differenz kann Größen von 5 kJ/mol pro Wassermonomer im Käfig annehmen. Somit ist zu erkennen, dass der kleinere Käfig deutlich stabiler ist, wenn er mit Kationen besetzt ist. Da vornehmlich eine Interaktion mit den elektronenreichen nichtbindenden Orbitalen an den Sauerstoffatomen der Käfigstruktur erwartet wird, ist diese Entwicklung nicht unerwartet und wird auch für die W24-Struktur in ähnlicher Form erwartet. Für die größeren W24- und W28-Strukturen wird dieser Effekt in ähnlicher Intensität wahrgenommen. Dort weisen die Strukturen zunächst eine stärkere stabilisierende Gast-Wirt-Wechselwirkung auf.

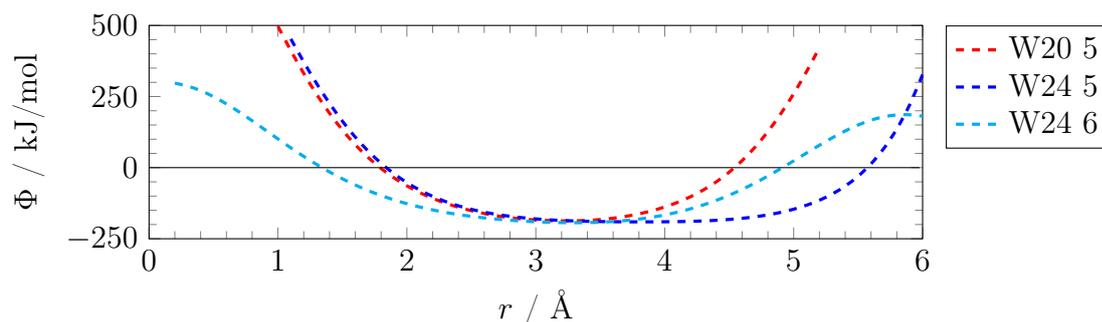
Zur Stabilisierung dieser Strukturtypen bietet es sich an, den Einfluss der Dispersionskorrektur und damit einhergehend der Dispersionswechselwirkungen auf die Stabilität einzelner Käfige in Abhängigkeit von Käfigtyp und Gastion zu diskutieren. Mithilfe der supramolekularen Methode nach Gleichung 3.5 kann die Interaktionsenergie zwischen den Gastionen und dem Wirtskäfig berechnet werden. In Abbildung D.16 kann für den W20-Käfig besonders für mittelgroße Anionen mit Ionenradien von etwa 175-200 pm beobachtet werden, dass eine Erhöhung der Stabilisierungsenergie von etwa 20 kJ/mol erfolgt. Größere und kleinere Anionen, wie das Iodid- und Fluorid-Ion, werden durch den Einsatz der Dispersionswechselwirkung in der identischen Positionierung destabilisiert. Das kann für beide Strukturen unterschiedliche Einflüsse haben.

Eine mögliche Erklärung wäre im Fall der kleinen Ionen, dass der große, mit dem geringen Ionenradius einhergehende Abstand zwischen Käfig und Ion eine geringe Beteiligung der Dispersionskräfte fördert, die eher in einer Verschiebung aus der Zentrallage in Richtung einer der Grenzflächen resultiert. Bei großen Ionen hingegen geben die Dispersionswechselwirkungen eine stark attraktive Wechselwirkung zwischen dem Ion und den partiell positiv geladenen Wasserstoffatomen, mit einem resultierenden Zug, dem die Wasserstoffatome aufgrund des fehlenden Platzes nicht folgen können. Die Wechselwirkung zwischen Kationen und dem Wirtskäfig sind insgesamt stärker als jene der Anionen. Ebenfalls stärker ist der absolute Beitrag der Dispersionskorrektur. In Relation zur Gesamtwechselwirkung ist der Einfluss jedoch geringer. Wird Gleichung 3.4 betrachtet, so kann der Beitrag der LONDON-Dispersion bisweilen nicht als Null angesehen werden, obgleich bereits Ionen vorliegen. In diesen Fällen werden Ionisierungsenergien höherer Ordnung verwendet, die um ein Vielfaches größer sind als die Ionisierungsenergien erster Ordnung [114]. Die Ionisierungsenergie eines Anions ist umgekehrt meistens geringer als die Ionisierungsenergie des neutralen oder kationischen Systems. Dies liegt an der Definition dieser Energie als jener Beitrag, der bei der Entfernung eines Elektrons frei wird. Aufgrund der höheren Stabilität des Anions gegenüber dem neutralen System, ist dieses Verhalten unweigerlich anzutreffen.

Ein abgewandelter Effekt kann für den W24-Käfig beobachtet werden, mit Ausnahme der beobachteten Überschneidungen der Wechselwirkungsenergien. Im bedeutend größeren Käfig sind die mit Dispersionskorrektur berechneten Interaktionsenergien für alle betrachteten Ionen in Größenordnungen von etwa 10 kJ/mol pro Wassermolekül stabiler. Gleichzeitig nimmt der Einfluss der Ionengröße auf die Wirt-Käfig-Interaktion des Monoclatraths ab. Für den W28-Käfig ist das Verhalten analog zum W24-Käfig, mit etwa 8 kJ/mol pro Wassermolekül Stabilisierungsenergie. Dabei sind die W24-Strukturen jedoch durchgehend stabilisierter, wie in den Grafiken D.16, D.17 und D.18 zu erkennen ist. Der W20-Käfig besteht aus zwölf pentagonalen Flächen, die sich lediglich durch die Positionierung der Wasserstoffatome außerhalb der Flächen unterscheiden lassen. Somit sind sie aus Sicht des Gastes als quasi-identisch anzusehen. Im Gegensatz dazu weist der W24-Käfig zwölf pentagonale und zwei hexagonale Flächen auf. Somit kann eine direkte Unterscheidung zwischen diesen Grenzflächen aus der Sicht des Gastes erfolgen. Diese Unterschiede lassen Fragen über die optimale Position des Gastes innerhalb dieser Strukturen, mit Relation zum Halbachsenverhältnis der eher ellipsenförmig als rund anzunehmenden Struktur zu.

Eine identische Betrachtung kann für den W28-Käfig getroffen werden, dessen hexagonale Grenzflächen in einer tetraederförmigen Anordnung positioniert sind. Demnach sind diese Flächen nicht so wie bei dem W24-Käfig echt parallel, was ein interessantes Verhalten bei der positionsabhängigen Betrachtung zur Folge hat. Somit ergibt sich eine positionsabhängige Betrachtung für den kleineren W20-Käfig und jeweils zwei unterscheidbare Betrachtungen für den größeren W24-Käfig und W28-Käfig. Diese Abhängigkeit lässt sich durch die supramolekulare Methode nach Kapitel 3.5 und die Positionierung des Gastteilchens entlang der Achse zwischen den beiden hexagonalen und zwischen zwei gegenüberliegenden pentagonalen Grenzflächen untersuchen. Für den W28-Käfig und die zweite Achse des W24-Käfigs ergibt sich die Achse senkrecht zur betrachteten pentagonalen oder hexagonalen Ebene.

Beispielhaft ist diese Auftragung in Abbildung D.12 zu sehen, mit den vollständigen Auftragungen in D.1 bis D.4. In dieser Abbildung sind die verschiedenen Abhängigkeiten für den W20, W24 und W28-Käfig zu erkennen, für letztere beiden zusätzlich aufgeteilt in die unterschiedlichen Positionachsen zwischen jeweils zwei ungefähr gegenüberliegenden pentagonalen und den zwei hexagonalen Grenzflächen. Dabei ist der Verlauf innerhalb des W20-Käfigs sehr symmetrisch im Bereich der betrachteten  $6 \text{ \AA}$  von der Grundfläche bis zu der Oberfläche der Betrachtung. Selbiges kann für den W24-Käfig zwischen den hexagonalen Flächen beobachtet werden, allerdings mit einem größeren Abstand zwischen den beiden Ebenen. Für die pentagonale Achse bei dem W24-Käfig ist die identische Betrachtung mit einem größeren Abstand der beiden Flächen möglich, weist allerdings leichte Asymmetrien in Bezug auf die Annäherung der Oberfläche auf. Die Achsen bei dem W28-Käfig verlaufen nicht zwischen zwei identischen Ebenen, sondern entlang der Drehachse. Das Zentrum des Minimums liegen bei  $2.9 \text{ \AA}$  für die W20-Struktur. Bei dem W24-Käfig liegen die Zentren der Minima bei  $2.8 \text{ \AA}$  für die hexagonale Achse und  $3.6 \text{ \AA}$  für die pentagonale Achse. Bei dem W28-Käfig liegen die Zentren der Minima bei  $3.5 \text{ \AA}$  für die hexagonale Achse und  $4.0 \text{ \AA}$  für die pentagonale Achse.



**Abb. 4.1.:** Wechselwirkungspotenziale einzelner  $\text{Cs}^+$ -Ionen in Abhängigkeit von der Position entlang der Achse zwischen zwei gegenüberliegenden Flächen. Die Abhängigkeit der Stabilität von der Position der Ionen hat eine besondere Bewandtnis in Bezug auf die finale Positionierung innerhalb der vollständigen Käfige.

Zu erkennen ist in Abbildung 4.1, dass obgleich der unterschiedlichen Verläufe und besonders unterschiedlichen Potenziale, die Positionierung in der Mitte der jeweiligen Kavitäten die höchste Stabilität besonders für große Ionen innehat. Für besonders kleine Ionen wie  $\text{Li}^+$  (Abbildung D.14) oder  $\text{F}^-$  (Abbildung D.13) können mehrere Minima in geringen Abständen von den betrachteten Flächen erhalten werden. Diese weichen in ihrer Wechselwirkungsenergie jedoch nur gering vom Plateau zwischen diesen Minima ab. In jedem Fall kann die ursprünglich angenommene Stabilität der Strukturen mit den Gastteilchen im Zentrum bestätigt werden.

Bei einer Betrachtung von kleineren Ionen wird ersichtlich, dass der tiefe Stabilitätstopf einem breiten Stabilitätsbereich mit deutlich weniger hohen Potenzialrändern für die kleineren pentagonalen Oberflächen weicht. Im Falle der hexagonalen Oberfläche kann in Abbildung D.13 keine direkte Grenze gesehen werden, da beinahe über den gesamten Bereich eine Positionierung des Fluoridions eine Stabilitätserhöhung der Struktur zur Folge hat. Diese fällt an der einen Grenzfläche bedeutend geringer aus als bei Annäherung an die andere Grenzfläche. Insgesamt kann gesehen werden, dass der Stabilitätstopf der W20-Struktur für kleinere Ionen tiefer ausfällt.

Für Kationen wird ein ähnlicher Verlauf erwartet, welcher in den Abbildungen D.14 und D.15 dargestellt ist. Der Verlauf des größeren  $\text{Cs}^+$  ist analog zum  $\text{I}^-$ , verschoben zu höheren Stabilisierungsenergien. Wo das Anion nur gering stabilisierende Wirt-Gast-Wechselwirkungen aufweist, ist das Kation 5 bis 8 kJ/mol pro Wassermolekül stabiler.

Das kleinere  $\text{Li}^+$  weist einen ähnlich stabilisierten Verlauf auf, wobei gleichzeitig eine höhere Stabilisierung zur gegenseitigen Käfigoberfläche festgestellt werden kann. Somit ist der Verlauf genau gegenläufig zum Anion.

Werden große Ionen mit diesen Strukturen verwendet, so kann die Verallgemeinerung der Positionierung im Zentrum der Kavitäten getroffen werden, ohne einen Genauigkeitsverlust fürchten zu müssen.

Es ergeben sich tiefere Wechselwirkungstöpfe für den W24- und den W28-Käfig, sodass ein größerer Anteil dieser Käfigtypen als sinnvoll angesehen wird. Der höchste Anteil dieser Käfigtypen ist innerhalb des Strukturtyps I, welcher zu 75 % aus W24-Käfigen besteht. Der SII-Typ besteht im Gegenteil aus einer größeren Menge W20-Käfige, wird somit als weniger stabil angenommen.

Somit suggeriert der Vergleich der einzelnen Kationen und Anionen, dass kleinere Ionen in der Regel weniger stabil in den Zentren der jeweiligen Käfige verankert sind als die größeren Analoga. Dies deckt sich mit der hohen Flächenladungsdichte, welche für kleinere Ionen als Konsequenz erhalten wird. Diese führt zu stärkeren COULOMB-Wechselwirkungen, welche die Dispersionswechselwirkungen bei Betrachtung mit weiteren Gastionen überwiegen würden.

Eine Bewertung der verschiedenen Käfige offenbart, dass das Vorhandensein von hexagonalen Grenzflächen zu einem deutlichen Stabilitätsgewinn führt. Dabei muss abgewägt werden, inwiefern die Größe eines Gastmoleküls mit dem Auftreten des jeweiligen Käfigtyps und der möglichen Stabilisierung übereinstimmt. Daher wird für die folgende Betrachtung die SI-Struktur der SII-Struktur vorgezogen. Der Überschuss an W24-Käfigen (75 %) im Vergleich zu den W28-Käfigen der SII-Struktur (33 %) kann eine höhere Stabilität ermöglichen, da die identischen Gäste in die verschiedenen Kavitäten passen. Bei dem SII-Strukturtyp ist eine Diskrepanz zwischen den Kavitätsgrößen der beiden Käfigtypen vorhanden, die eine einfache Besetzung deutlich erschwert. Während manche Gäste sehr gut in die kleineren Käfige passen, sind die stabilsten Gäste des W28 Käfigs deutlich zu groß für die kleineren Käfige. Dadurch wird eine direkte Abhängigkeit von der Verteilung der Gastteilchen sowie von der Konvektion im System sichtbar. Die richtigen Gäste müssten im Rahmen des Bildungsvorganges zu den richtigen Kavitäten gelangen. Dadurch wird der Bildungsprozess der festen Clathratphase behindert. Darum wird auf die Betrachtung der W28-Käfige der SII-Struktur im weiteren Verlauf dieser Arbeit verzichtet. Die Interaktion von W20-Käfigen untereinander wird weiterhin untersucht, damit ein Vergleich zu den W24-W24-Interaktionen gezogen werden kann.

### 4.1.2. Wechselwirkungen bei Mehr-Gast-Systemen mit Abstands- und Gastabhängigkeiten

Wird das System außerhalb des Monoclathrats betrachtet, so kommen zu den Gast-Käfig-Wechselwirkungen ebenfalls Gast-Gast-Wechselwirkungen hinzu. Diese entstehen sowohl zwischen Ionen gleicher Ladung als auch Ionen entgegengesetzter Ladung, wobei sich die wirkenden Kräfte in ihrer Richtung unterscheiden, in jedem Fall jedoch die zuvor betrachtete stabile Positionierung kompromittieren können. Durch die Bestimmung der Gast-Gast- und Gast-Käfig-Wechselwirkungspotenziale für eine Reihe an Gastionen mit verschiedenen Abständen kann die Salzkonzentration mit der höchsten Stabilität für eine potenzielle experimentelle Betrachtung im Labor herausgefunden werden. Des Weiteren können die Stabilitätskriterien für folgende molekulardynamische Simulationen erhalten oder bestätigt werden. Durch die Bestimmung der Gast-Gast- und Gast-Käfig-Wechselwirkungspotenziale für verschiedene Gastionen können die Salze mit der höchsten Stabilität für eine potenzielle experimentelle Betrachtung im Labor herausgefunden werden. Des Weiteren kann mehr über den Gastradius als Stabilitätskriterium für die Clathrathydrate erfahren werden. Eine Übereinstimmung mit den Betrachtungen der Monoclathrate in Kapitel 4.1.1 wird dabei erwartet.

#### Betrachtung von Systemen mit einer einzelnen Grenzfläche

Die in Kapitel 3.3.1 beschriebenen pentagonalen und hexagonalen Grenzstrukturen werden verwendet, um die abstandsabhängigen Gast-Gast- und Gast-Käfig-Wechselwirkungspotenziale zu erhalten. Diese Potenziale sind für diverse neutrale Gas- und Flüssigkeitsmoleküle bereits hinreichend bekannt [18] und ebenfalls durch quantenchemische Methoden untersucht und belegt. Wichtig ist dabei, dass eine stabile Clathratstruktur ein Energieminimum im Bereich der Kavität, idealerweise exakt in der Mitte dieser, benötigt. Wird dieses allerdings nicht beobachtet, so können Salzclathrate dennoch stabil sein, werden allerdings durch die Wechselwirkungen der Gäste untereinander destabilisiert, statt wie gewünscht stabilisiert zu werden. Fällt diese Destabilisierung geringer aus als gleichzeitig wirkende stabilisierende Gast-Gast- und Gast-Wirt-Wechselwirkungen, so wird dennoch eine thermodynamische Stabilität der Clathratphase angenommen.

In Abbildung D.6 sind die Gast-Gast-Wechselwirkungspotenziale nach Gleichung 3.33 für  $\text{Br}^-$  und  $\text{Cs}^+$  mit Wechselwirkungspartnern verschiedener Ladung an pentagonalen Grenzstrukturen aufgetragen.

Dabei ist zu erkennen, dass für ein Paar aus Kation und Anion sowie für die Kombination aus Anion und Neutralgast ein Energieminimum auftritt, während für ein Anionenpaar kein Minimum erreicht wird. Der Einfluss der langreichweitigen COULOMB-Wechselwirkung nach

$$|F(r)| = k_e \frac{|q_1||q_2|}{r^2} \quad (4.1)$$

$$\Delta E(r) = k_e \frac{|q_1||q_2|}{r} \quad (4.2)$$

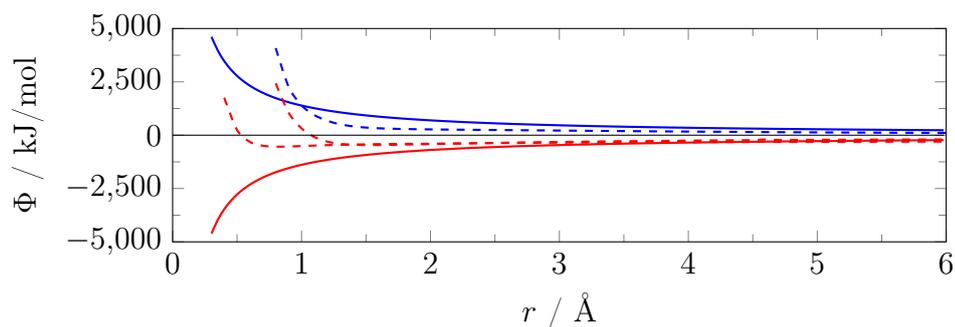
kann durch die Auftragung der Ionenpaare im Vergleich zur Ion-Methan-Kombination beurteilt werden. In letzterem Fall fällt die Wechselwirkungsenergie innerhalb von wenigen Längeneinheiten auf null, während zwischen Ionen gleicher Ladung bei deutlich größeren Abständen noch repulsive Kräfte wirken und analog bei Ionen entgegengesetzter Ladung attraktive Wechselwirkungen bei großen Abständen vorhanden sind. Das vorhandene Minimum im Wechselwirkungspotenzial beschreibt einen optimalen Abstand von Ionen unterschiedlicher Ladung von etwa 3.0 Å, während ein deutlich breiteres Minimum für die ladungsunabhängige Wechselwirkung mit dem Methan-Gast zwischen 3.0 und 3.4 Å aufgezeigt wird. Ähnliches Verhalten, jedoch mit höheren Potenzialen, kann für Kombinationen, in denen das Anion durch ein Caesium-Kation ersetzt wird, erhalten werden. Dabei ist auffällig, dass das Cs<sup>+</sup>-CH<sub>4</sub>-Paar kein Minimum aufweist. Diese Effekte werden im Rahmen von Kapitel 4.1.2 diskutiert.

Insgesamt sind die Potenzialminima bei der Betrachtung analoger Systeme mit der hexagonalen Grenzstruktur flacher, wie in Abbildung D.7 dargestellt ist. Gleichzeitig ist der Unterschied zwischen den Anionen- und Kationensystemen geringer. Dies zeigt einen geringeren Einfluss des Ionenradius. Gleichzeitig ist die Wechselwirkung der Ion-CH<sub>4</sub>-Paare bedeutend schwächer als bei Betrachtung der pentagonalen Grenzfläche, sodass das Minimum der Anionenstruktur zwischen 3.4 und 3.8 Å und bei einer Energie von wenigen kJ/mol liegt, während die Kationenstruktur sich nach wenigen Å an null annähert. Die zum Minimum zuzuordnende Distanz des entgegengesetzt geladenen Paares liegt bei 3.2 Å. Werden die günstigen Abstände mit den Abständen innerhalb der Kavitäten verglichen, so offenbart sich eine Tendenz sowohl für die hexagonale als auch die pentagonale Struktur. Die optimale Kern-Kern-Distanz bei Ionen entgegengesetzter Ladung ist etwas geringer (etwa 5-10 %) als der Gast-Käfig-Gleichgewichtsabstand der Einzelclathrate, befindet sich aber nach wie vor im Bereich deutlicher stabilisierender Wechselwirkungen.

Die Abstände sind dabei stets als mittlerer Abstand der mittleren Positionen der jeweiligen Kerne, dementsprechend ohne Eigenvolumen der Gast- oder Wirtspartikel, berechnet. Gleichzeitig entspricht die optimale Kern-Kern-Distanz der Ion-CH<sub>4</sub>-Paare in guter Übereinstimmung dem Mittelpunkt des beobachteten Minimum-Plateaus.

Im Vergleich der beiden Strukturen zeigt sich, dass die hexagonale Grenzfläche die Wechselwirkungen der beiden Gäste zueinander stärker schwächt als die pentagonale Grenzfläche. Diesem Umstand folgend, sollte die Wechselwirkung zwischen der hexagonalen Grenzfläche und den Gastteilchen stärker sein. Eine Betrachtung der Wirt-Gast-Wechselwirkungsstärke erscheint somit sinnvoll für den direkten Vergleich zwischen den verschiedenen Besetzungen entlang pentagonaler und hexagonaler Grenzflächen sowie eine Betrachtung der Ladungsverteilung zwischen Ionen und Käfig.

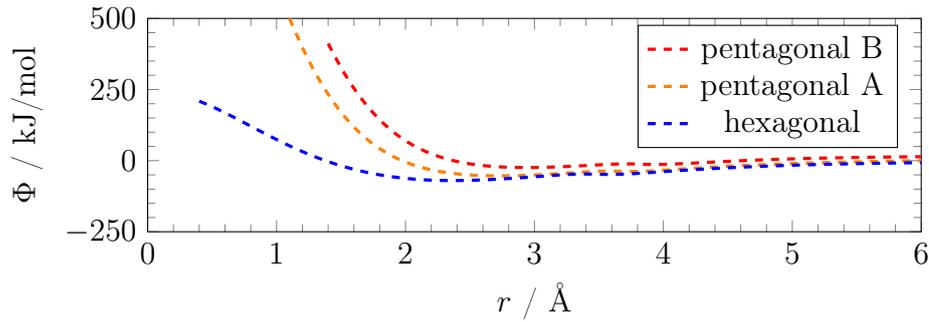
Ebenfalls von erheblicher Bedeutung für die Stabilität der Clathrathydrate ist die Energiebilanz der Gast-Käfig-Wechselwirkungen. Wird ein Minimum in der Wechselwirkungsenergie bei einem ähnlichen Abstand wie das Minimum der Gast-Gast-Wechselwirkung erreicht, so können die bereits hohen Stabilisierungsenergien noch verbessert werden. Dieser Beitrag speist sich maßgeblich aus Dispersionswechselwirkungen und wird somit im Fall einer einzelnen Grenzfläche nicht die Größe der deutlich COULOMB-basierten Gast-Gast-Wechselwirkungen erreichen. Ein Ausgleich der zum Teil destruktiven COULOMB-Gast-Gast-Wechselwirkungen durch die Beiträge reiner Gast-Käfig-Wechselwirkungen ist somit unwahrscheinlich, wenn die vollständige Besetzung der Käfige mit Ionen gewährleistet ist. Ein geringerer Besetzungsgrad oder eine zusätzliche Besetzung mit neutralen Gästen als Coclathrat wird die Stabilität erhöhen können, indem die Anzahl der Gast-Käfig-Interaktionen in Relation zu den Ion-Ion-Wechselwirkungen reduziert wird. Werden nun allerdings die Ladungen partiell auf die Grenzflächen übertragen, so kann der COULOMB-Beitrag zugunsten von Dispersionswechselwirkungen reduziert werden. So kann eine höhere Stabilität prognostiziert werden. Der Ladungsübertrag sowie der Bindungscharakter der Gäste können mithilfe der NBO-Methode untersucht werden. Existiert zwischen den Ionen ein geringerer COULOMB-Bindungsanteil (100 % entspräche der normalen, unbeeinträchtigten ionischen Wechselwirkung), so kann die Involvierung der Wassermoleküle in der Abschirmung der ionischen Wechselwirkungen nachgewiesen werden. Dieses Verhalten kann im Vergleich zu ungeschirmten COULOMB-Wechselwirkungen in Abbildung 4.2 betrachtet werden.



**Abb. 4.2.:** Vergleich rein ionischer Wechselwirkungen nach dem COULOMB-Gesetz (durchgezogene Linien, identische Ladung blau, entgegengesetzte Ladung rot) und berechneter Gast-Gast-Wechselwirkungen für Cs-Br (rot, größerer Radius) und F-Li (rot, kleinerer Radius) sowie I-I (blau). Erkennbar ist der abgeflachte Verlauf bei mittleren und kurzen Distanzen.

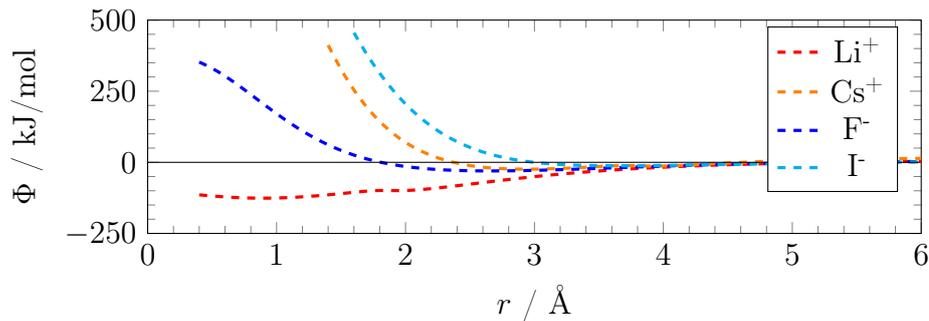
Nach Gleichung 3.7 kann die Wechselwirkung zwischen einem Gast und der Grenzfläche berechnet werden. Dieser Zusammenhang ist für  $\text{Li}^+$  an der pentagonalen Grenzfläche in Abbildung D.10 aufgeführt. Die zwei Graphen zeigen die Wechselwirkungen zwischen der Grenzfläche und dem Kation in Abhängigkeit von der Seite, auf welcher sich das Ion befindet. Da die pentagonale Grenzfläche nicht symmetrisch ist, ist eine Seite energetisch bevorzugt. Die langreichweitigen Interaktionen mit den Wasserstoffatomen der bevorzugten Seite sind größer. Gleichzeitig kann erkannt werden, dass die Position des Energieminimums um  $0.2 \text{ \AA}$  zwischen den beiden Seiten verschoben ist. Die Wechselwirkungsenergie des Minimums weicht lediglich um wenige Prozente voneinander ab. Insgesamt kann gesehen werden, dass das Abstandsoptimum bedeutend geringer ist, als die zentrale Position im Inneren des W20- oder W24-Käfigs erlauben würde. Da dieser Abstand etwas größer ist als der Ionenradius des Lithiumkations, wird hier von einer starken Abstandsabhängigkeit ausgegangen.

Eine identische Betrachtung kann auch für die hexagonale Grenzfläche durchgeführt werden, welche ein geringer Teil der größeren W24-Käfige ist. Den bisherigen Erkenntnissen folgend, wird eine größere Wechselwirkungsenergie erwartet. Da diese Grenzfläche eine gerade Anzahl von Wassermolekülen besitzt, sind die beiden Seiten der Grenzfläche bedeutend ähnlicher. Diese Resultate können in Abbildung D.11 gesehen werden. Ein geringer Unterschied ist zwischen den Minima der beiden beinahe identischen Seiten vorhanden, jedoch ist dieser erwartungsgemäß bedeutend kleiner.

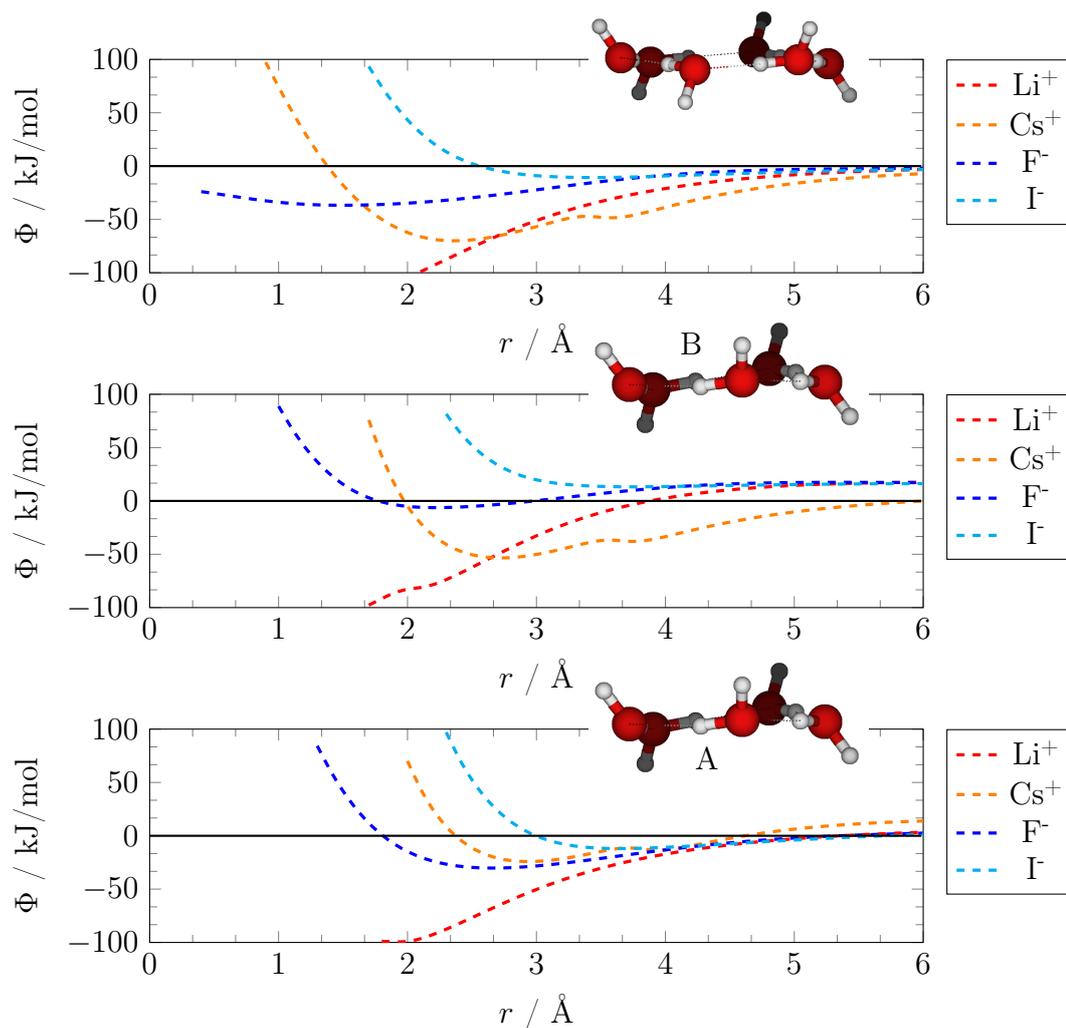


**Abb. 4.3.:** Vergleich der distanzabhängigen Gast-Wirt-Interaktionen von  $\text{Cs}^+$  auf verschiedenen Seiten der pentagonalen und hexagonalen Grenzfläche. Die Energiebarriere der hexagonalen Grenzfläche ist deutlich flacher.

Im Vergleich der Gast-Wirt-Interaktionen für  $\text{Cs}^+$ -Ionen an den verschiedenen Seiten der pentagonalen und hexagonalen Grenzfläche in Abbildung 4.3 kann erkannt werden, dass die Energiebarriere der hexagonalen Grenzfläche deutlich flacher ist, sodass kleinere Kationen und Anionen ebenfalls durch diese Grenzfläche diffundieren können. Dass verschiedene Gastionen in Abhängigkeit von ihrer Ladung unterschiedliches Verhalten aufweisen, kann in den Abbildungen 4.4 und 4.5 gesehen werden. Letztere Abbildung zeigt ebenfalls eindeutig das unterschiedliche Verhalten an den verschiedenen Seiten der pentagonalen Grenzfläche. Im Vergleich von Anionen und Kationen ist erkennbar, dass die A-Seite mit nur zwei Wasserstoffatomen außerhalb der Ebene eine stärkere Wirt-Gast-Interaktion mit den Anionen aufweist, während die B-Seite mit drei Wasserstoffatomen außerhalb der Ebene stärkere stabilisierende Interaktionen mit Kationen hat.



**Abb. 4.4.:** Vergleich der Gast-Wirt-Interaktionen für verschiedene kleine und große Ionen an einer pentagonalen Grenzfläche. Für  $\text{Li}^+$  ist keine Energiebarriere zu erkennen, während für die bedeutend größeren  $\text{Cs}^+$  und  $\text{I}^-$ -Ionen eine starke Barriere vorhanden ist.



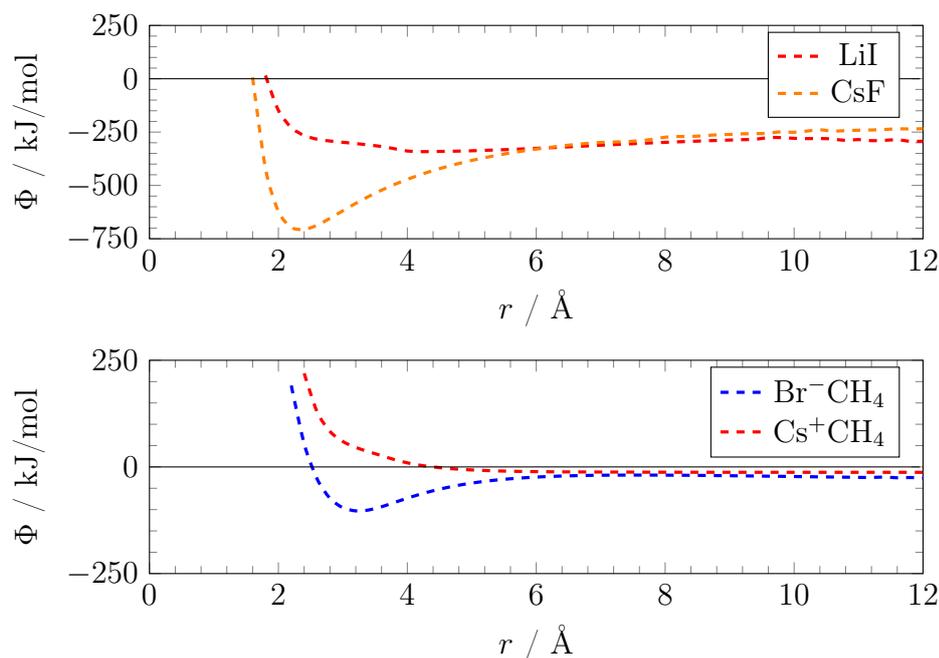
**Abb. 4.5.:** Gast-Wirt-Potenziale in Abhängigkeit von Größe, Art der Grenzfläche und Distanz. Zu erkennen ist, dass die Positionierung auf den unterschiedlichen Seiten der pentagonalen Grenzfläche einen konkreten Effekt hat, dabei Seite A für Anionen bevorzugt ist und Seite B für Kationen. Für hexagonale Grenzflächen gibt es diesen Effekt nicht, insgesamt sind jedoch die bevorzugten Eigenschaften der A und B pentagonalen Seiten für die hexagonale Grenzfläche vorhanden. Somit ist diese Fläche dem Pentagon zwar in absoluter Anzahl unterlegen, in der Stabilität und Flexibilität der Besetzung jedoch überlegen.

### Gastabhängigkeit

Die in Kapitel 3.3.1 beschriebenen pentagonalen und hexagonalen Grenzflächenstrukturen werden verwendet, um die Gast-Gast- und Gast-Käfig-Wechselwirkungspotenzialtöpfe bei verschiedenen Gastradien zu vergleichen. Der Einfluss des Kavitätsradius ist durch diese Betrachtung ausgeschaltet. Somit kann erwartet werden, dass die Gast-Gast-Wechselwirkungspotenziale für identische Ladungen keine großen Unterschiede bei identischem Abstand aufweisen sollten. Bei geringen Radien zeigen sich nur dann große Unterschiede im Potenzialverlauf, wenn deutlich unterschiedliche Ionenradien für die betrachteten Paare auftreten. Diese Unterschiede weisen sowohl eine Abhängigkeit vom Ionenradius, als auch von der Kombination der Ionen und deren Gesamtladung auf. So weisen die zweifach negativ geladenen  $F^-I^-$ -,  $F^-Br^-$ - und  $F^-Cl^-$ -Kombinationen ein Minimum (bei  $F^-I^-$ ) beziehungsweise Plateaus (bei  $F^-Br^-$  und  $F^-Cl^-$ ) bei Trennung durch eine pentagonale Grenzfläche auf.

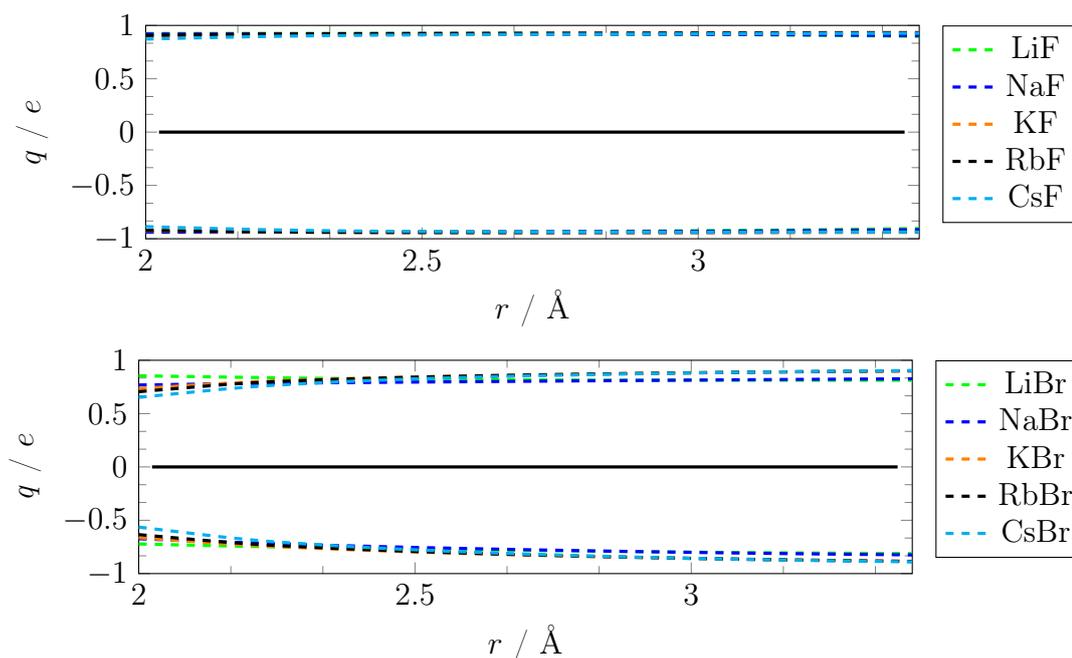
Abbildung D.8 zeigt diese unterschiedlichen Verläufe für die anionischen Kombinationen an der pentagonalen Grenzfläche deutlich auf. Wie erwartet gleichen sich die Verläufe bei höheren Abständen einander an, sodass vor allem die Differenzen bei geringen Abständen nachfolgend diskutiert werden. Innerhalb dieser Distanzen liegen auch die optimalen Gast-Gast-Abstände für die energetisch stabilen Fälle. Im Vergleich dieser wird ein deutlicher Unterschied erwartet, da die Oberflächenladungsdichte abhängig vom Ionenradius ist. Von dieser Dichte sollte die Interaktion mit der Grenzfläche und eventuelle Überladungen von den herrschenden elektrischen Feldern beeinflusst werden. Für größere Anionen können Energieplateaus mit Andeutung von lokalen Minima entdeckt werden, welche durch die geringe Ausprägung allerdings keinen eindeutigen Stabilitätsunterschied zu den kleineren Ionen ausmachen. Die Stabilität der Salzhydrate muss somit, obgleich der verringerten COULOMB-Repulsion durch die Grenzflächen, primär in der Anion-Kation-Interaktion gesucht werden. In Abbildung D.9 sind die Verläufe für die zweifach positiv geladenen Kation-Kation-Kombinationen mit einer pentagonalen Grenzfläche aufgetragen. Diese zeigen analoge Verläufe mit deutlicherer Übereinstimmung ab  $4.0 \text{ \AA}$  und ohne Ausbildung von lokalen Minima.

Eine besondere Bedeutung trägt neben der Betrachtung identischer Ionenpaare vor allem die Betrachtung der Kation-Anion-Kombinationen. Damit eine sinnvolle Aussage über die Wahl des Salzes für weitere Betrachtungen getroffen werden kann, müssen verschiedene Kombinationen von Ionen gleicher und unterschiedlicher Größe betrachtet werden. Dabei kann beobachtet werden, dass die attraktiven COULOMB-Wechselwirkungen durch die Grenzfläche unterschiedlich stark reduziert werden. Es erfolgt eine Abschirmung der Ladungsträger durch die Interaktion mit den flexiblen, partiellen Ladungen der Wasserstoff und Sauerstoffatome. Dies lässt sich auch mit einer Betrachtung der Bindungsordnungen im Rahmen der NBO-Methode in Kontext setzen. Es kommt zur Ausbildung von Bindungscharakteren überwiegend dispersiver Natur, verstärkt durch die vorhandenen Ladungen, zwischen den Gästen und der Grenzfläche, sodass die Gast-Gast-Bindung eine geringere Ordnung besitzt. Die schrittweise Herangehensweise kann nachfolgend in den Abbildungen 4.6 und 4.7 beobachtet werden. In Abbildung 4.6 ist der Einfluss der Ionengröße auf die Interaktion zu erkennen. Werden ein kleines Anion ( $F^-$ ) und ein großes Kation ( $Cs^+$ ) verwendet, so ergibt sich ein flaches Potenzial, das in seiner Tiefe dem Potenzial der Konstellation kleines Kation ( $Li^+$ ), großes Anion ( $I^-$ ) unterlegen ist. Bei der zweiten Kombination ergibt sich ein besonders tiefes Potenzialminimum, das bei sehr geringen Abständen zu finden ist. Somit ist keine der beiden Konstellationen wünschenswert, da bestimmte Abstände zwischen 6 und 8 Å durch die Form der Monoclatrate als Mittelpunktsabstände vorgegeben sind. Um diesen zu erreichen, und gleichzeitig ein Minimum der Wechselwirkungsenergie zu haben und somit eine determinierbare Position, müssen größere Kationen und ähnlich große Anionen in der Kombination vorhanden sein. So wird ein tiefes Potenzial auf einer größeren Distanz erhalten. Es kann herausgefunden werden, dass die Optimumsabstände der interionischen Wechselwirkungen auch bei größeren Ionenpaaren noch im Bereich zu geringer Abstände liegen. Dies entspricht jedoch durchaus der Erwartungshaltung, da die Lage des Potenzials maßgeblich durch die Sterik der Wirtsstruktur und der Ionen beeinflusst wird, also als veränderliche Größe vom Ionenradius abhängt. Wird nun ein Ion durch ein neutrales Methanmolekül ersetzt, so kann nach dem anfänglichen Minimum im Wechselwirkungspotenzial mit dem Anion kaum eine weitere Interaktion festgestellt werden. Beim Kation ist dieses Minimum nicht vorhanden, das Potenzial nähert sich beinahe direkt Null an. Somit können diese neutralen Äquivalente Einsatz finden, um die Gleichgewichtslage der Ionen im Käfigzentrum zu stabilisieren, indem die Anzahl der nächsten Nachbarn mit Ladungsträgern reduziert wird.



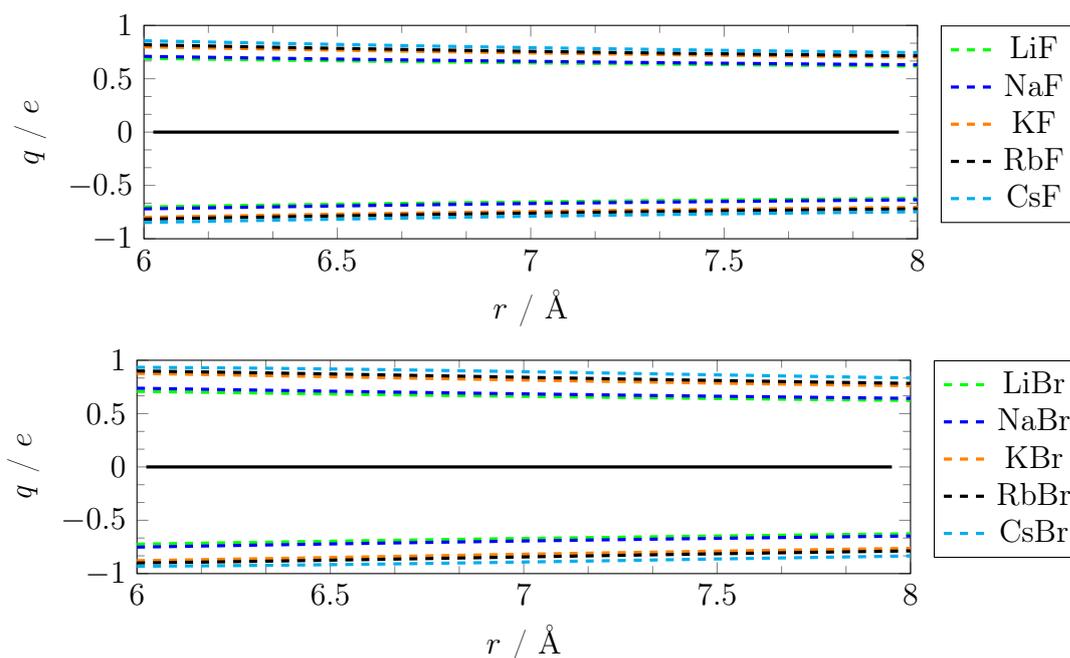
**Abb. 4.6.:** Vergleich der Gast-Gast-Interaktionen für verschiedene kleine und große Ionen an einer pentagonalen Grenzfläche sowie für die Interaktion mit einer neutralen Spezies innerhalb eines Coclathrats.

Wird nun die NBO-Methode zur Berechnung der Bindungsordnung und der herrschenden Ladungsverhältnisse untersucht, so kann bereits bei sehr geringen Abständen (siehe Abbildung 4.7) für große Anionen festgestellt werden, dass die berechneten Ladungen bedeutend von eins abweichen. Dies bedeutet, dass in verschiedenen Resonanzstrukturen, die wahrscheinliche Position der Ladungsträger in einem annehmbaren Teil der Fälle nicht am Anion sitzt. Diese Abweichung lässt sich durch die Interaktion mit der Grenzfläche erklären. Besonders die Kationen bekommen auf kurze Distanz eine Menge Ladungsdichte zugesprochen, nicht nur, wie ursprünglich angenommen, das Käfigsystem. Wirklich interessant werden allerdings erst die Verhältnisse in der Mitte der Clathratkäfige, also im Bereich von 6 bis 8 Å, wie in Abbildung 4.8 dargestellt ist.



**Abb. 4.7.:** Darstellung der ionischen Ladungen. Kationen oberhalb der schwarzen Linie, Anionen jeweils darunter. Die NBO-Analyse bei kurzen Distanzen offenbart die Ladungen, welche auf den Ionen sitzen. Dabei ist erkennbar, dass die Kationen mehr Elektronendichte besitzen als in einem rein ionischen System, die Anionen gleichzeitig weniger. Durch die Involvierung der Grenzfläche, kommt es gleichzeitig auch zu einem Austausch mit den Anionen, der die Ladungsdichte reduziert. Dieser ist besonders ausgeprägt für große Anionen. Die Größe der Kationen hat bei kleinen Anionen kaum einen Effekt.

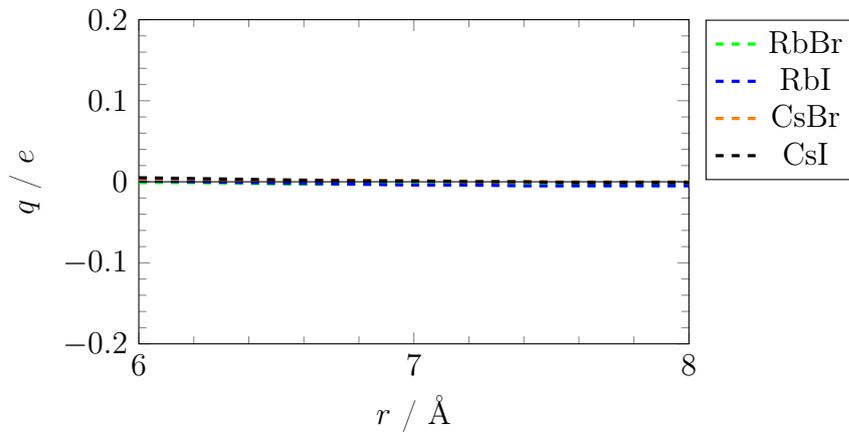
Für diese größeren Distanzen ergibt sich ein ähnliches Verhalten. Dabei sind die distanzabhängigen Unterschiede zunehmend. Für kleine Kationen sind die Beträge der Ladungen am geringsten, nähern sich für große Abstände fast  $0.5 e$  an. Umgekehrt weisen größere Kationen Ladungen von knapp  $0.75 e$  auf. Die NBO-Analyse eindeutig, dass die Ladungen der Ionen im Mittel von der vollständigen Elementarladung verschieden sind. Dabei ist gesondert zu erwähnen, dass die Beträge der Ladungen bei großen Kationen am größten sind.



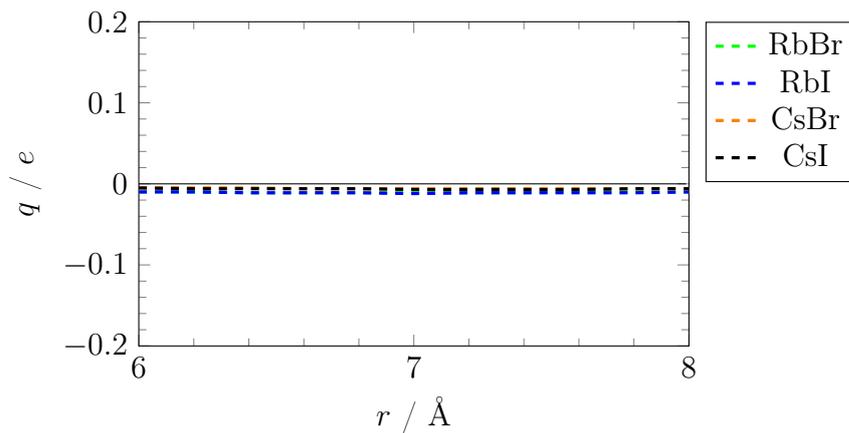
**Abb. 4.8.:** Darstellung der ionischen Ladungen für größere Distanzen. Kationen oberhalb der schwarzen Linie, Anionen jeweils darunter. Auch für größere Distanzen zeigt die NBO-Analyse eindeutig, dass die Ladungen der Ionen im Mittel von der vollständigen Elementarladung verschieden sind. Es ist nur noch ein geringer Unterschied mit steigender Distanz zu erkennen. Dabei ist gesondert zu erwähnen, dass die Beträge der Ladungen bei großen Kationen am größten sind, bei kleinen Kationen somit die stärkste Abweichung vom COULOMB-Verhalten auftritt.

Werden die Wechselwirkungsenergien zwischen den Gästen und der Grenzfläche in Abhängigkeit von der Position der Gastionen auf den zwei unterschiedlichen Seiten der pentagonalen Grenzfläche unterschieden, so ist ebenfalls ein Zusammenhang erkennbar. In Abbildung D.10 ist dieser für  $\text{Li}^+$  dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Position des Minimums um etwa zehn Prozent verschoben ist. Dabei ist der Minimumsabstand geringer für die Seite, auf der lediglich zwei Wasserstoffatome aus der Ebene herausstehen. Dieses Verhalten ist eine Konsequenz aus der ungeraden Anzahl an Wassermolekülen. Für verschiedene Ionen kann dieses Verhalten in Abhängigkeit von Größe und Ladung in unterschiedlicher Intensität beobachtet werden. Dieses Verhalten ist für die hexagonalen Grenzflächen nicht zu beobachten, da die alternierende Positionierung der aus der Ebene herausstehenden Wasserstoffatome bei einer geraden Anzahl von Wassermolekülen möglich ist.

Eine letzte Betrachtung der Gastabhängigkeit an einer einzelnen Grenzfläche ist die Summe der Ladungen innerhalb der Ionenpaare. Die betragsmäßige Differenz muss auf das Wirtssystem übergegangen sein. Im Fall der einzelnen Grenzfläche kann in Abbildung 4.9 erkannt werden, dass die Summe über die gesamte Gleichgewichtslage der verschiedenen Käfige annähernd null ist. Für Diclathrat-Systeme wird dieser Effekt potenziell mit Faktor zwölf oder vierzehn verstärkt auftreten. Bei der hexagonalen Grenzfläche tritt dieser Effekt im Gegensatz zu den bisher betrachteten geringeren Ladungsverschiebungen dieser Grenzfläche stärker auf, wobei wie in Abbildung 4.10 erkennbar die Anionenladung überwiegt.



**Abb. 4.9.:** Auftragung der Summe der Kationen- und Anionenladungen gegen die Distanz über die größeren Distanzen von der pentagonalen Grenzfläche.



**Abb. 4.10.:** Auftragung der Summe der Kationen- und Anionenladungen gegen die Distanz über die größeren Distanzen von der hexagonalen Grenzfläche.

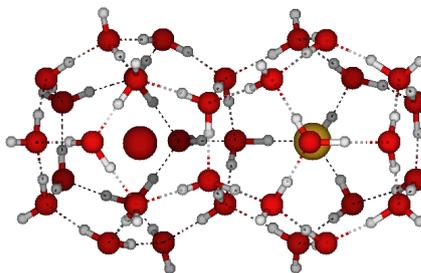
## Betrachtung von Diclathrat-Systemen

Da die Clathratkäfige jedoch im Gegensatz zu den Grenzflächenstrukturen durch die Kavitätsgröße begrenzt sind, werden dieselben Betrachtungen mit der Limitation durch die vollständigen Clathratkäfige durchgeführt. Durch das Vorhandensein von mehr Wechselwirkungen zwischen den Gastionen und der Wirtsstruktur kann eine stärkere Abschirmung der COULOMB-Wechselwirkungen erwartet werden. Gleichzeitig kommen in den jeweiligen Fällen zwölf oder vierzehn Wechselwirkungen mit den Grenzflächen auf eine Gast-Gast-Wechselwirkung. Im Beispiel der Diclathratstrukturen werden zwei Käfige mit einer gemeinsamen Grenzfläche berechnet. Dabei können, wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, drei verschiedene Strukturen erhalten werden. W20-W20 und W24-W20 sind jeweils durch eine pentagonale Grenzfläche getrennt, während W24-W24 durch eine hexagonale oder eine pentagonale Grenzfläche getrennt sein kann. Dabei tritt die Trennung durch eine pentagonale Grenzfläche entsprechend der Verteilung der Grenzflächen des Käfigs häufiger als die hexagonale Grenzfläche auf. Bisher wurde lediglich die Trennung in Abhängigkeit von dem Typ der Grenzfläche untersucht. Diese Betrachtungen können durch die Unterscheidung der verschiedenen Orientierungen identischer Nachbarkäfige ergänzt werden. Wie im Kapitel 4.1.1 beschrieben wird, ist die Bildung der SII-Struktur der Bildung von SI-Strukturen für die betrachteten Gastsysteme unterlegen, sodass in diesem Fall die W24-W24 und W20-W24 Kombinationen mit besonderem Fokus betrachtet werden müssen. Zum Vergleich ist die W20-W20-Kombination ebenfalls in die Betrachtung involviert. Diese symmetrische, aber kleinere Struktur kann Hinweise darauf geben, inwiefern das Verhältnis der Ionengröße zur Kavitätsgröße für Anionen und Kationen und im Vergleich zueinander unterschiedliche Wechselwirkungsenergien zur Folge haben.

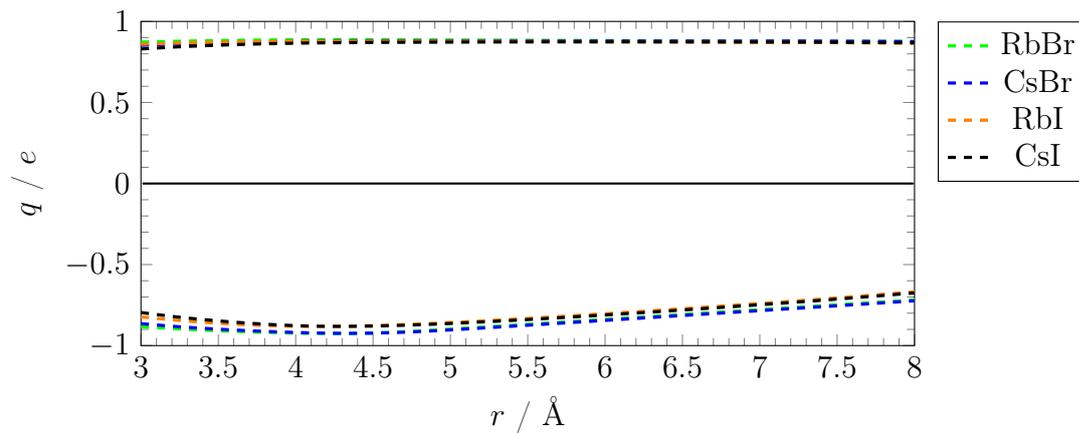
Die Systeme werden mit  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  als Kationen sowie  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  als Anionen bestückt, da diese bei den höchsten Abständen Wechselwirkungsminima mit den Grenzflächen aufweisen und bei der Betrachtung von einzelnen Käfigen in Kapitel 4.1.1 hohe Stabilität zeigten.

### W20-W20 mit pentagonaler Grenzfläche

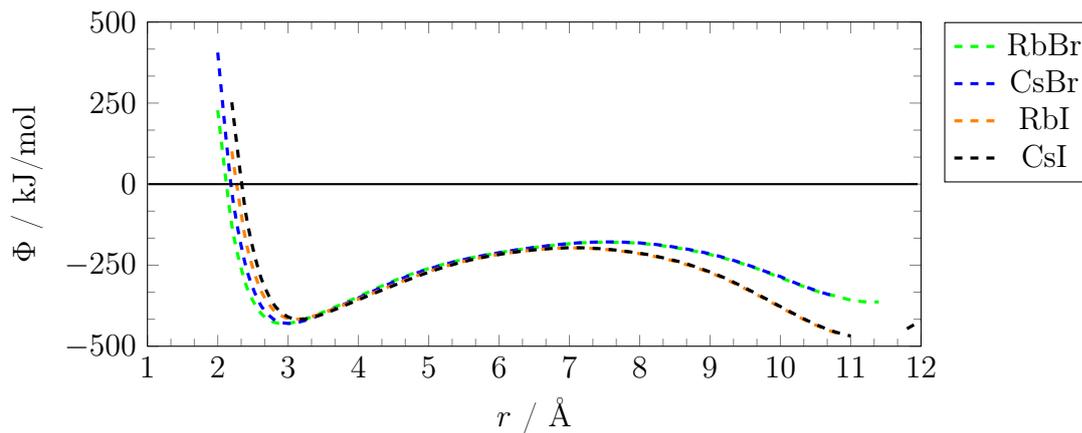
Die symmetrische Betrachtung anhand der pentagonalen Grenzfläche zwischen zwei zueinander symmetrischen W20-Käfigen ist insofern wichtig, als die Ergebnisse unsymmetrischer Kombinationen des W20-Käfigs, hier mit dem W24-Käfig, besser verstanden werden können. Unterschieden werden kann hierbei besonders zwischen dem Verhalten der Gast-Gast-Wechselwirkungen und dem Verhalten der Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Diese Grenzflächen kommen innerhalb der SI-Struktur nicht vor, liefern allerdings in der vollständigen Betrachtung sinnvoll verwertbare Daten. Die Abbildungen 4.12 und 4.13 zeigen die Abstandsabhängigkeit der Ionenladung und der Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie. Erkennbar ist aus dem Energieplot, dass bei einer Distanz von circa  $r = 3 \text{ \AA}$  die Wechselwirkung am stabilsten ist. Die mittlere Entfernung der Ionen benachbarter Käfige ist durch die Mittelpunktlage mit  $6-7 \text{ \AA}$  ermittelt. Bei dieser Distanz befindet sich die Wechselwirkungsenergie nach wie vor im negativen Bereich, sodass auch bei der Überlagerung der zwölf Potenziale mit jeweiligen Nachbarn, eine stabile Position im Käfigzentrum ermittelt werden kann. Dabei befindet sich für die betrachtete Konstellation das Energiemaximum in diesem Bereich. Damit sind sowohl die Stärke der auf die Ionen wirkenden Gast-Gast-Kräfte, als auch die Gast-Wirt-Kräfte für diese Struktur sehr stark. Die Eigenschaften der W20-Käfige als platonische Körper bedingen dabei die Potenzialform. Dadurch bekräftigt sich gleichzeitig die Annahme, dass die SI-Struktur für die Salzlathrate sinnvoller ist. Ein Vergleich mit der W24-W24-Struktur wird mehr Aufklärung darüber liefern. Die Ladung der Ionen zeigt direkte Abhängigkeit von der Distanz. Erkennbar ist, dass besonders der Betrag der Anionenladung zu höheren Abständen weiter abnimmt, während die Kationenladung einen konstanten Wert annimmt. Die Ladungsbeträge der I-Salze sind dabei geringer als ihre Br-Analoga.



**Abb. 4.11.:** Die Betrachtung der W20-W20-Kombination ermöglicht einen Vergleich mit dem häufigsten Motiv der SII-Struktur.



**Abb. 4.12.:** Aus der Auftragung der Ionenladung der W20-W20-Kombination gegen den Abstand ist erkennbar, dass besonders der Betrag der Anionenladung zu höheren Abständen weiter abnimmt, während die Kationenladung einen annähernd konstanten Wert annimmt. Die Ladungsbeträge der I-Salze sind dabei geringer als ihre Br-Analoga.

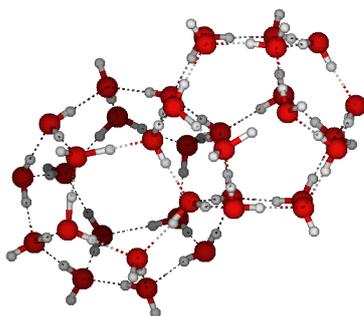


**Abb. 4.13.:** Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit vom Ionenschwerpunktsabstand. Der Energieplot der W20-W20-Kombination offenbart, dass bei einer Distanz von circa  $r = 3$  die Wechselwirkung am stabilsten ist. Die mittlere Entfernung der Ionen benachbarter Käfige ist durch die Schwerpunktlage mit 6–7 Å ermittelt.

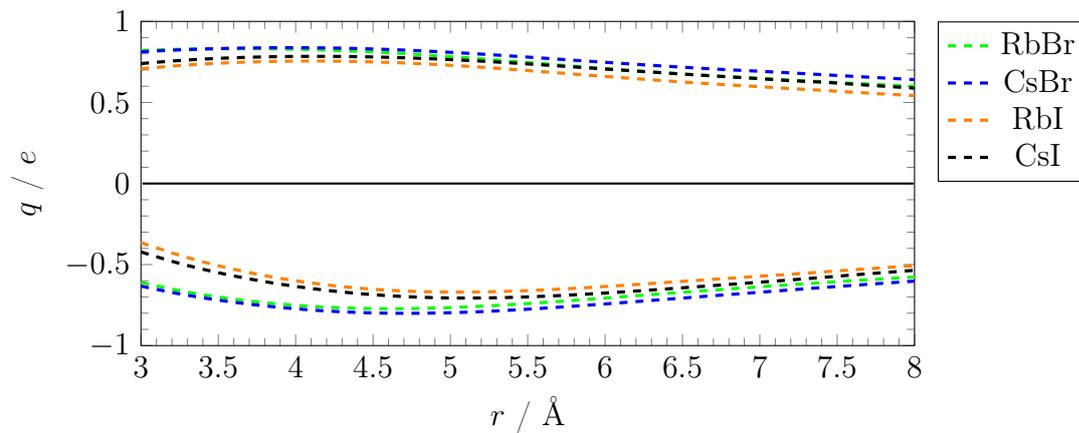
##### W20-W24 mit pentagonaler Grenzfläche

Jeder W20-Käfig der SI-Struktur hat zwölf pentagonale Grenzflächen zu zwölf angrenzenden W24-Käfigen. Dementsprechend ist diese Kombination maßgeblich für die Involvierung der kleineren W20-Käfige und deren komplexes Verhalten in Bildungs- und Austauschprozessen innerhalb der SI-Struktur verantwortlich. Die Stabilisierung durch die Interaktion angrenzender W24-Käfige verstärkt den Stabilisierungseffekt.

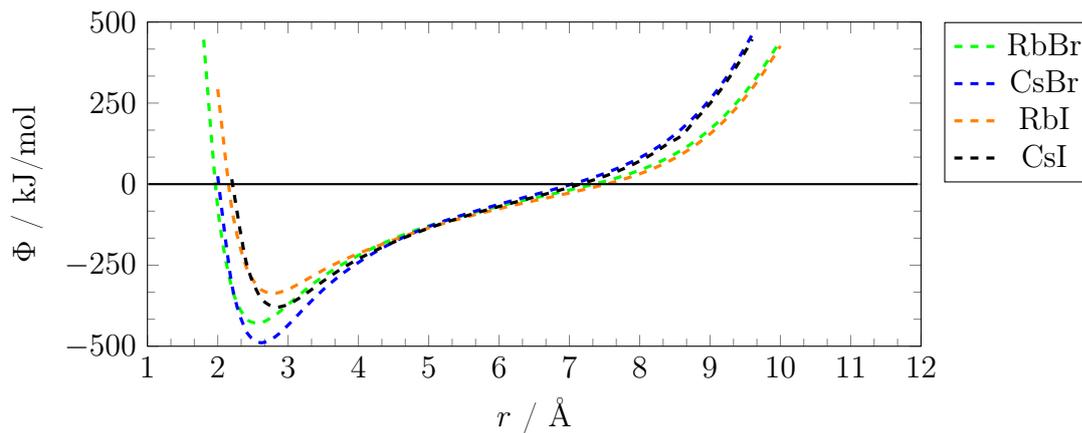
In den Berechnungen befindet sich das kleinere Kation im Inneren des kleineren W20-Käfigs. Der größere W24-Käfig umschließt das Anion. In den Abbildungen 4.15 und 4.16 sind die Ladungs- und Energieverläufe für die stabilsten Ionenkombinationen aufgeführt. Die Kationen haben insgesamt einen recht identischen Verlauf mit nur geringen Unterschieden. Das Ladungsmaximum ist mit etwa  $q = 0.8 e$  geringer, während gleichzeitig das Minimum mit  $q = 0.6 e$  höher als bei den Anionen ist. Die Anionen wiederum weist ein Verhalten auf, bei dem der Betrag der Ladung mit steigendem Abstand bis zu einem Wert von  $q = 0.5 e$  sinkt. Das Energieprofil unterscheidet sich stark von jenem der W20-W20-Struktur. Da diese Kombination nicht symmetrisch zu der pentagonalen Fläche ist, gibt es keinen Hochpunkt in der Mitte, sondern leicht zur Grenzfläche verschoben bei  $r = 4.5 \text{ \AA}$ . Dieses weist im kritischen Bereich von  $6-8 \text{ \AA}$  einen annähernd konstanten Anstieg auf. Zwischen den Rändern und dem zuvor genannten Tiefpunkt sind stärkere Unterschiede pro Distanzeinheit erkennbar. Gleichzeitig kann eine sehr geringe Gast-Gast-Interaktion für den prognostizierten Abstandsbereich beobachtet werden. Eine Überlagerung der zwölf identischen Potenzialkombinationen rund um den W20-Käfig führt dann zur Ausbildung eines Stabilitätsbereiches, der dem der Betrachtung der Monoclathrate entspricht.



**Abb. 4.14.:** Die unsymmetrische W20-W24-Kombination ist eine der häufigsten in der SI-Struktur.



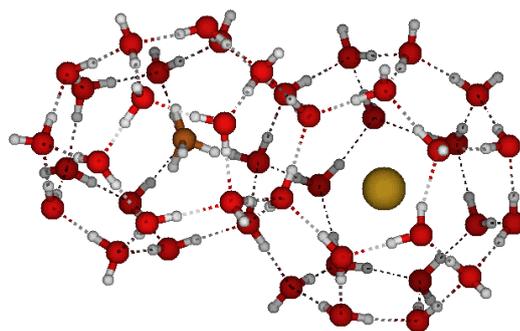
**Abb. 4.15.:** Auftragung der NBO-berechneten ionischen Ladungen (Kationen über der schwarzen Linie, Anionen darunter). Die kationische Ladung der W20-W24-Kombination fällt bedeutend geringer aus als bei der W20-W20-Kombination. Für Cs-Ionen sind Ladungen von etwa  $q = 0.5e$  zu erkennen, mit einem Ladungsmaximum bei 4-5 Å.



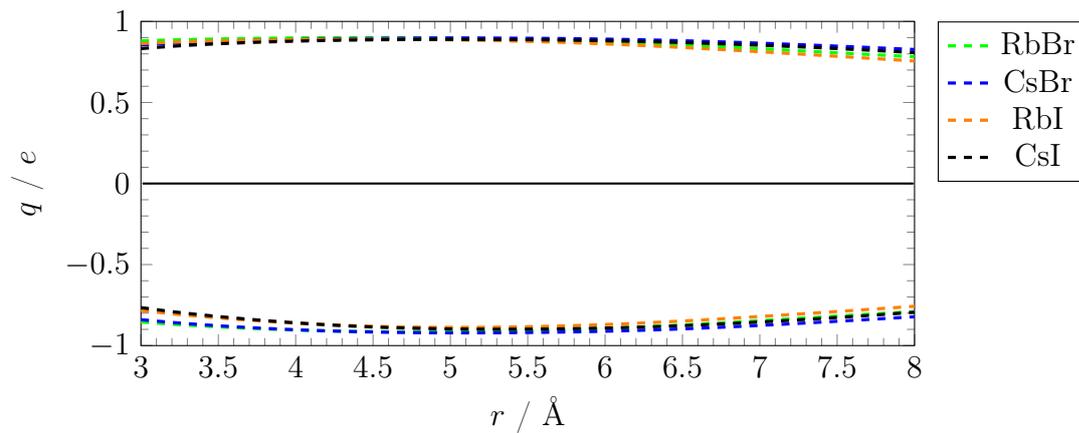
**Abb. 4.16.:** Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit vom Ionenschwerpunktsabstand für W24-W20-Kombination. Da diese Kombination nicht symmetrisch zu der pentagonalen Fläche ist, gibt es keinen Hochpunkt in der Mitte, sondern ein dauerhaftes Ansteigen nach dem Tiefpunkt bei weniger als  $r = 3\text{Å}$ .

##### **W24-W24 mit pentagonaler Grenzfläche**

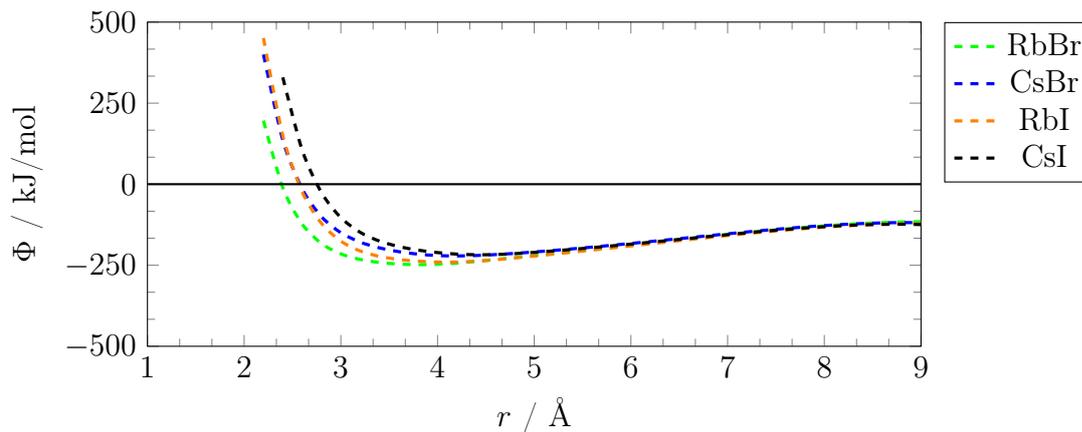
Jeder W24-Käfig hat 13 angrenzende W24-Käfige, von denen elf mit einer pentagonalen Grenzfläche angrenzen. Für das Verhalten und die Bildungsdynamik innerhalb der SI-Struktur ist diese Käfigkombination somit von besonderer Bedeutung. Neben der W20-W24-Kombination ist diese Kombination die häufigste innerhalb des SI-Strukturtyps. In den Abbildungen 4.18 und 4.19 sind die Ladungs- und Energieverläufe für die stabilsten Ionenkombinationen aufgeführt. Im Gegensatz zur W20-W20-Kombination mit ihrem interessanten Anionenladungsverhalten und der W20-W24-Kombination mit den beinahe ladungsneutralen Kationen weist die W24-W24-Kombination mit pentagonaler Grenzfläche kein extremes Ladungsverhalten auf. Es ist ein relativ flaches Potenzial im Bereich von 3.5-7 Å, mit einem schwach ausgeprägten Minimum bei circa 4 Å zu erkennen. Die Anionenladung von  $q = 0.8e$  verändert sich nur schwach mit steigendem Abstand, selbiges gilt für die Anionenladung von weniger als  $q = 0.8e$ . Dabei sind wie bei dem W20-W20-Diclathrat kaum Unterschiede in der Kationenladung zwischen Rb- und Cs-Salzen zu erkennen. Da keiner der benachbarten Käfige zwei aneinandergrenzende hexagonale Grenzflächen haben kann, und in der W24-Struktur jede pentagonale Grenzfläche stets an eine hexagonale Grenzfläche angrenzt, können die beiden Käfige nicht symmetrisch in Bezug auf ihre gemeinsame Grenzfläche sein. Somit wird ein Energiepotenzial ähnlich zu jenem der W20-W24-Kombination erhalten. Zu erkennen ist gleichzeitig auch, dass sowohl das Minimumspotenzial flacher ausfällt, als auch das Potenzial für größere Abstände in Abhängigkeit vom Abstand weniger stark ansteigt.



**Abb. 4.17.:** Die unsymmetrische W24-W24-Kombination mit pentagonaler Grenzfläche ist eine der häufigsten Kombinationen innerhalb der SI-Struktur.



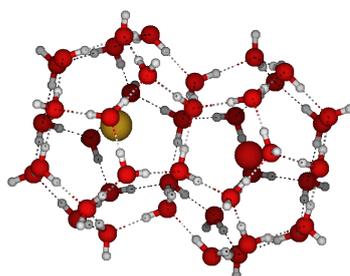
**Abb. 4.18.:** Die abstandsabhängige Ladungsverteilung für die W24-W24-Kombination zeigt nur eine geringe Veränderung der Anionenladung von etwa  $q = 0.8 e$  mit steigendem Abstand, selbiges gilt für die Anionenladung von weniger als  $q = 0.8 e$ . Dabei sind wie zuvor ebenfalls deutliche Unterschiede in der Kationenladung zwischen Rb- und Cs-Salzen zu erkennen.



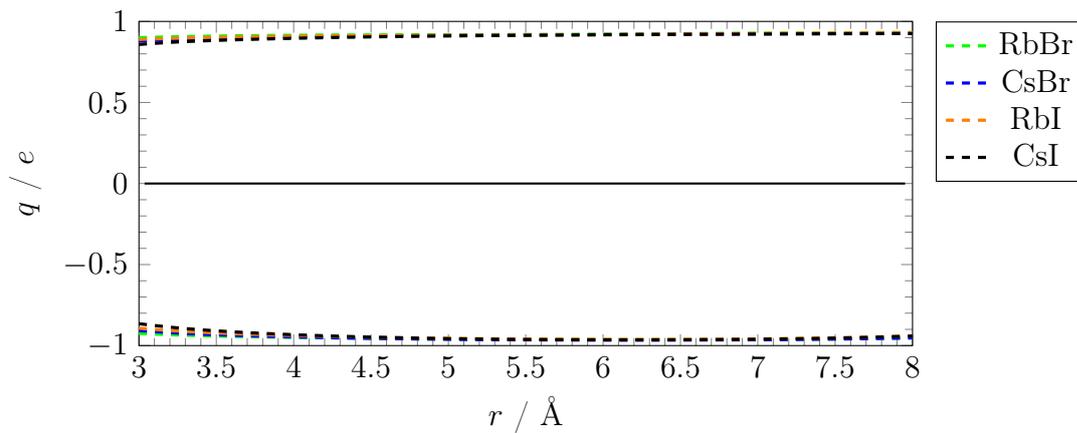
**Abb. 4.19.:** Das Energieprofil der W24-W24-Kombination mit pentagonaler Grenzfläche zeigt ein relativ flaches Potenzial im Bereich von  $3.5-7 \text{ \AA}$ , mit einem schwach ausgeprägten Minimum bei circa  $4 \text{ \AA}$  zu erkennen. Die beiden Käfige sind nicht symmetrisch zur pentagonalen Grundfläche, somit wird ein Energiepotenzial ähnlich zu jenem der W20-W24-Kombination erhalten.

##### W24-W24 mit hexagonaler Grenzfläche

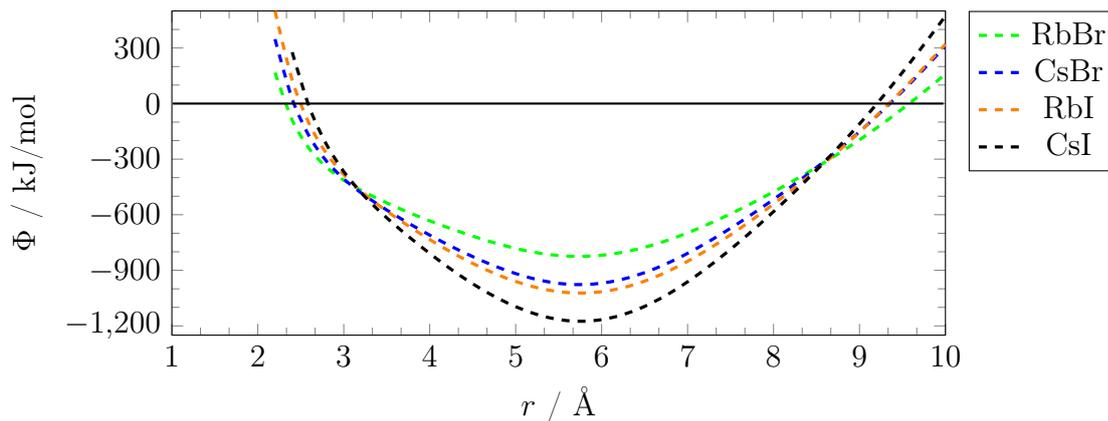
Jeder W24-Käfig hat 13 angrenzende W24-Käfige, von denen lediglich zwei mit einer hexagonalen Grenzfläche angrenzen. Somit ist der Einfluss dieser Strukturelemente eher gering. Durch den hohen Grad an Symmetrie ist die Betrachtung dieses Typs jedoch interessant. In den Abbildungen 4.21 sowie 4.22 sind die Ladungsportionen der NBO-Analyse für die Salzionen sowie die Gast-Gast-Interaktionen in Abhängigkeit vom Gast-Gast-Abstand  $r$  aufgeführt. Die hexagonal verbundenen Strukturen sind symmetrisch zu ihrer gemeinsamen Grenzfläche. Daher wird zunächst ein Verhalten analog zur W20-W20-Kombination erwartet. Jedoch kann erkannt werden, dass das Minimum der Wechselwirkungsstärke bedeutend tiefer sowie bei höheren Abständen liegt. Gleichzeitig ist die Ladung des Anions bei  $q > 0.8e$  bedeutend näher an der Elementarladung als in den anderen Strukturkombinationen. Somit blockiert die Grenzfläche vergleichsweise wenig der ursprünglichen COULOMB-Wechselwirkung. Das Verhalten der Kationenladung entspricht hier annähernd dem Verhalten für die asymmetrisch pentagonal verbundene W24-W24-Kombination. Zu erkennen ist, dass im Bereich von  $r = 10 \text{ \AA}$  bereits eine Annäherung an die andere Seite der Käfige erfolgt. Dies liegt an der leicht ovalen Form der W24-Käfige, die in dieser Dimension einfach kleiner sind als die anderen Käfige. Aufgrund der Tiefe dieses Wechselwirkungspotenzials kann davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkung in dieser Achse trotz der geringen Anzahl einen immensen Einfluss auf die Positionierung innerhalb der W24-Käfige hat. Die sechsfache Anzahl pentagonaler Grenzflächen gleicht sich mit der sechsfachen Wechselwirkungsenergie der hexagonalen Grenzfläche aus. Durch die mittlere Positionierung des Minimums der hexagonalen Ebene, welche parallel zueinander liegen und der zuvor betrachteten Eigenschaften der pentagonalen Übergänge, ist die mittlere Position der Gäste als übereinstimmend mit den Käfigmittelpunkten anzunehmen.



**Abb. 4.20.:** Die Kombination zweier W24-Käfige hat die geringste Häufigkeit innerhalb der SI-Struktur.



**Abb. 4.21.:** Auftragung der abstandsabhängigen NBO-berechneten Ionenladungen für die symmetrische W24-W24-Kombination. Das Verhalten der Kationenladung entspricht annähernd dem Verhalten für die asymmetrisch pentagonal verbundene W24-W24-Kombination.



**Abb. 4.22.:** Das abstandsabhängige Energieprofil der W24-W24-Kombination mit hexagonaler Grenzfläche zeigt, dass im Bereich von  $r = 10 \text{ \AA}$  bereits eine Annäherung an die andere Seite der Käfige erfolgt. Dies liegt an der leicht ovalen Form der W24-Käfige, die in dieser Dimension einfach kleiner sind als die anderen Käfige. Dabei ist die Tiefe des Minimumspotenzials bedeutend größer als für die anderen betrachteten Gast-Gast-Wechselwirkungen.

### 4.1.3. Fazit

Die Erwartungen an die Erkenntnisse aus den quantenchemischen Rechnungen lassen sich in wenigen Punkten zusammenfassen. Zunächst steht die Positionierung und Anzahl der Anionen und Kationen innerhalb der verschiedenen Clathrate im Fokus der Untersuchung. Dabei ist gleichzeitig auch eine Begutachtung der zur SI- und SII-Struktur gehörenden Monoclathrate wichtig für die weitere Betrachtung größerer Strukturen.

Relevant ist weiterhin die Berechnung der Wechselwirkungsstärke zwischen Ladungsträgern identischer und entgegengesetzter Ladungen sowie zwischen Gast und Wirtsstruktur. Dabei steht die Größe der Gäste und deren Positionierung ebenfalls im Fokus. Gleichzeitig ist der Einfluss der Dispersionskräfte auf die Stabilisierungsenergie, also auf das Verhältnis von Gast-Gast- und Gast-Wirt-Interaktionsenergie, wichtig.

Die Beantwortung der gestellten Fragestellungen ermöglicht eine theoretische Vorhersage, welche Salzclathrate im Rahmen weiterer Betrachtungen als stabil anzunehmen sind. Dabei sind die Käfige einzeln mit den ionischen oder neutralen Gästen im Zentrum der Monoclathrate besetzt. Der Vergleich der W24- und W28-Strukturen, also zwischen den unterscheidbaren Komponenten von Strukturtyp SI und SII, zeigt die höhere Stabilität der SI-Struktur mit den ionischen Gästen geringer Größe. Das Verhalten mehratomiger Ionen wird nicht betrachtet, jedoch ist eine höhere Stabilität der größeren SII-Struktur erwartbar.

Die Wechselwirkungen zwischen den Gästen und zwischen Gast und Wirtsstruktur kombinieren durch den Einsatz der Dispersionskorrektur genügend schwache Wechselwirkungen durch die große Anzahl an Interaktionsflächen, um die starken COULOMB-Wechselwirkungen herauszufordern und stabile Clathrate mit zentrierter Besetzung und einem Besetzungsgrad von 100% zu bilden. Durch neutrale Gäste, etwa Methan, kann die Stärke der COULOMB-Wechselwirkungen weiter verringert werden, während die Dispersionswechselwirkungen bei vergleichbarer Teilchenausdehnung in identischer Stärke vorliegen. Größere Ionen zeigen eine höhere Stabilität, während die kleinsten betrachteten Ionen aufgrund zu geringer Energiebarrieren sogar durch die Grenzflächen diffundieren können.

Gleichzeitig kann durch die NBO-Analyse festgestellt werden, dass die COULOMB-Interaktion durch Übertragung von Ladung auf die Grenzflächen und vor allem über die Grenzfläche von Anionen zu Kation reduziert wird. Somit werden die Ionen einerseits voneinander abgeschirmt, tragen gleichzeitig im Mittel aber betragsweise geringere Ladungen.

Wie sich die Ionen in komplexeren Strukturen gemeinsam mit neutralen Gästen verhalten, kann im Verlauf weiterer Untersuchungen bestimmt werden. Dadurch könnten Bewegungen elektrischer Ladungen durch die Clathratphasen in verschiedene Richtungen ebenso untersucht werden wie abschirmende Eigenschaften der neutralen Gäste. Es wird erwartet, dass die prognostizierte Stabilität durch Interkalation von neutralen Molekülen erhöht wird. Ebenfalls kann auf ein den induktiven Effekten nicht unähnliches Verhalten geschlossen werden, wenn der beobachtete Ladungsübertrag zwischen Wasserkäfig und ionischen Gästen auf ein komplexeres System aus Wasserstoffbrücken gebundenen Wassermolekülen wirkt.

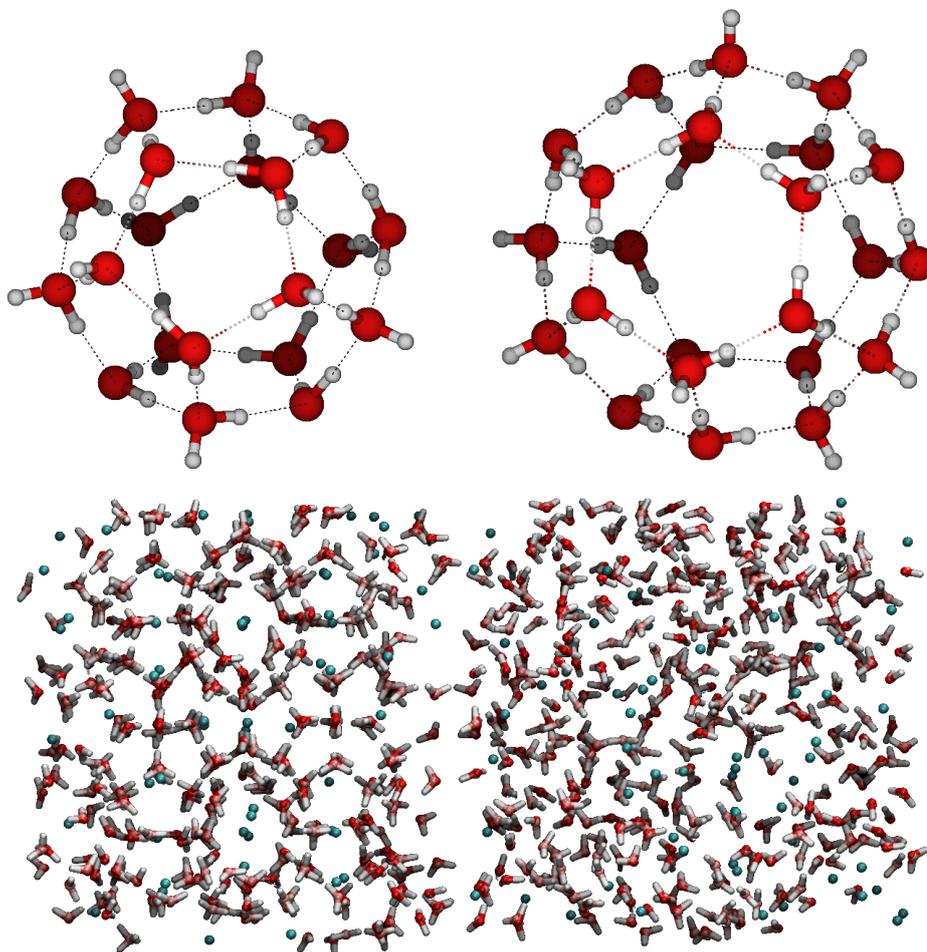
## 4.2. Auswertung Molekulardynamischer Simulationen

In diesem Kapitel wird mithilfe von molekulardynamischen Simulationen die Stabilität der mit den quantenchemischen Rechnungen begründeten und mit experimentellen Daten [48, 115] abgeglichenen Clathrathydrate von Strukturtyp SI bestimmt. Dabei werden kinetische Daten aus den Struktur-Zeit-Verläufen gewonnen und mithilfe der in Kapitel 3.2 beschriebenen Methodik analysiert. Es wird dabei versucht, folgende Fragen zu beantworten: Können Salzclathrate in makroskopischen Systemen stabil sein? Unter welchen äußeren Bedingungen kann die Stabilität von „Salty Clathrates“ antizipiert werden? Wie variiert die Stabilität in Abhängigkeit von Ionenladungen, -größe und äußeren Bedingungen?

Ein Auszug der Inputparameter mit den wichtigen Informationen in Spaltenform ist unter Abschnitt E zu finden. Ein mechanistischer Ansatz zum Clathratabbau oder -abbau ist in Anhang F.1 einsehbar. Als Ausgangsstruktur wird eine Mischung aus festem Clathrat und flüssiger Wasser-Gast-Mischung eingesetzt, welche bereits in Kapitel 3.3.4 beschrieben ist.

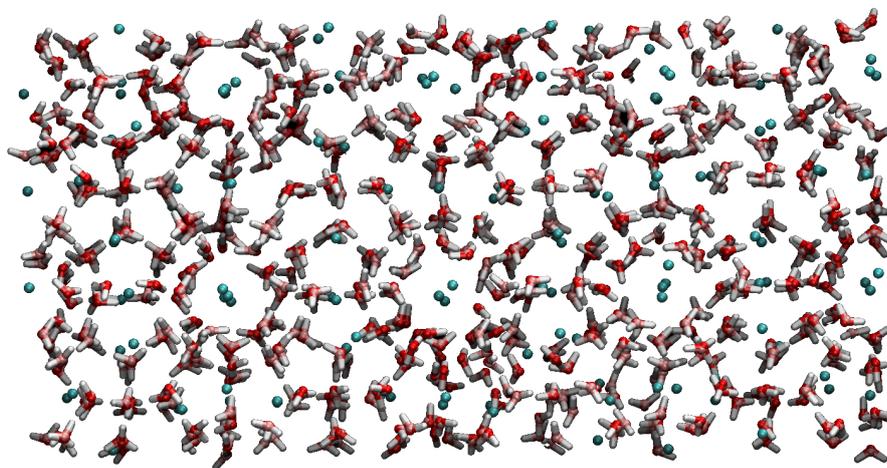
Nachfolgend sind die Start- und Endstrukturen, die als generelle Typen auftreten können, dargestellt. Es wird ein besonderer Fokus auf die Unterschiede zwischen diesen Typen und die unterschiedlichen Phasen in Start- und Endstruktur gelegt, weniger jedoch auf die dynamischen Prozesse auf dem Weg von Start- zu Endstruktur.

## 4.2.1. Simulationsverlauf

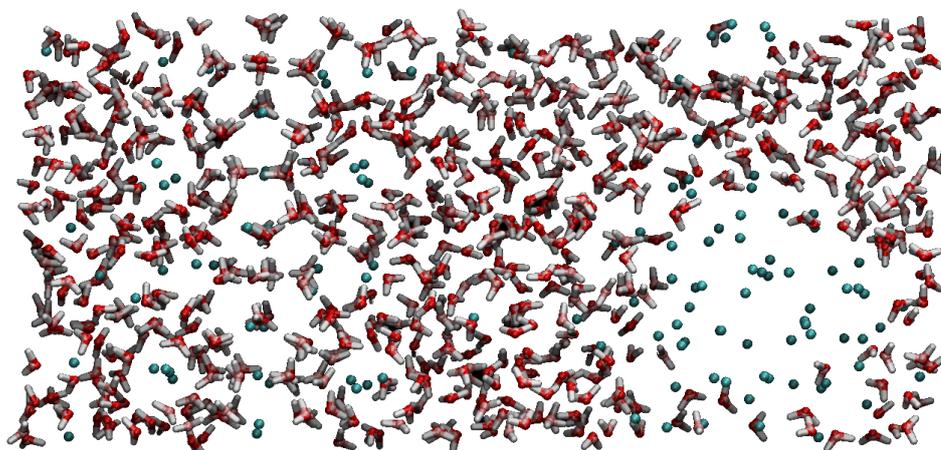


**Abb. 4.23.:** Die Ausgangsstruktur von 736 Wassermolekülen und 128 Gästen wird als Mischung aus festem Clathrat (links unten) und flüssiger Wasser-Gast-Mischung (rechts unten) angenommen. Die erkennbare Lücke in der Mitte ist ein Relikt aus der Konstruktion dieser Struktur, trägt allerdings nicht negativ zum Ergebnis der Simulation bei und dient hier zur visuellen Abgrenzung beider Phasen. Im Gegenteil ermöglicht dies einen vereinfachten Übergang zum gegebenenfalls auftretenden Aufbau oder zum Abbau der Clathratphase in Abhängigkeit von den Simulationsbedingungen im Rahmen des Equilibrierungsprozesses. Oberhalb der Simulationsbox sind die in Kapitel 2.3 beschriebenen Käfigstrukturen aufgeführt, der W20-Käfig links und der W24-Käfig rechts. In mittlerer Breite auf 25 und 75 % der Höhe der festen Clathratphase sind Längsachsen zu sehen, die eine Ansicht durch die hexagonale Rotationsachse der W24-Käfige ermöglichen. Insgesamt weist diese Phase eine erkennbare geordnete Struktur auf. Eine Version der Ausgangsstruktur mit farblicher Markierung der Phasen ist in G.1 zu finden.

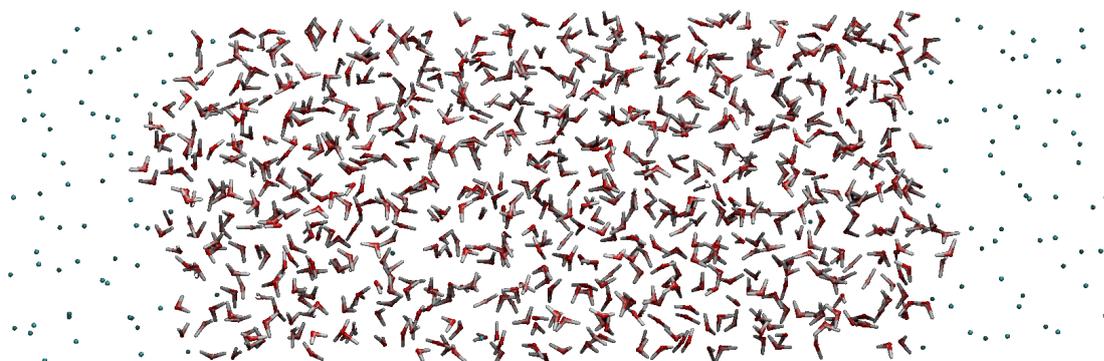
Aus der in Abbildung 4.23 aufgezeigten Anfangsstruktur werden in den molekulardynamischen Simulationen verschiedene Endstrukturen erhalten. Dabei kann die Bildung einer stabilen Clathratphase über die gesamte Simulationsbox in Abbildung 4.24, eine stabile Mischung aus Clathratphase, Wasserphase und Gastphase in Abbildung 4.25 und die Auflösung aller Clathratkäfige und vollständige Entmischung in Abbildung 4.26 beobachtet werden. Häufig werden diese Strukturen in der Simulation bereits in wenigen Nanosekunden erreicht. Eine vereinfachte grafische Darstellung dieser Abläufe mit einem Zwischenschritt ist unter F.2 und F.3 zu sehen.



**Abb. 4.24.:** Endstruktur der Simulation von 736 Wassermolekülen und 128 Gästen komplett bestehend aus festem Clathrat. Gut zu erkennen sind die parallel zur Bildebene ausgerichteten Käfige. An diesen können aus dieser Betrachtungsposition hintereinander angeordnet die Gastmoleküle gesehen werden. Dabei ist erkennbar, dass die Positionierung dieser in der Mitte des Käfigs keineswegs statisch ist, sondern im Zuge der Simulation um eine fixe Position im Potenzialminimum bewegt wird. Dabei ist aus dieser Positionierung kein Unterschied zwischen den positiv und den negativ geladenen Gastteilchen erkennbar. Was jedoch zu erkennen ist, sind die gelegentlichen Unregelmäßigkeiten der Clathratstruktur. Diese bewegen sich während der Simulation durch die Box, bleiben im Mittel über längere Zeit somit bestehen. Dadurch begründet sich auch die Diskrepanz zwischen dem Formparameter des idealen Clathrats und des simulierten Clathrats wie in Tabelle 4.2 beschrieben. Hier ist eine Unregelmäßigkeit im rechten unteren Viertel zu erkennen. Die Ebenen der Clathratstrukturen sind an dieser Stelle nicht mehr deckungsgleich, wodurch überlagerte Struktur motive zu sehen sind. Eine Version der Ausgangsstruktur mit farblicher Markierung der Phasen ist in G.3 zu finden.



**Abb. 4.25.:** Endstruktur von 736 Wassermolekülen und 128 Gästen bestehend aus Mischung aus festem Clathrat (links), flüssiger Phase und Gasblase (rechts). Diese Struktur bildet sich häufig als Übergangsstruktur, während die feste Clathratphase in Auflösungsprozessen involviert ist. Da die Dynamik in der Flüssigkeit deutlich schneller ist, entmischen sich zuerst die Flüssigkeit und die Gastteilchen, bevor die feste Phase komplett aufgelöst ist. Wird diese Gleichgewichtsstruktur als stabile Endstruktur erhalten, so ist die Gleichgewichtstemperatur erreicht. Eine Version der Ausgangsstruktur mit farblicher Markierung der Phasen ist in G.4 zu finden.



**Abb. 4.26.:** Endstruktur von 736 Wassermolekülen und 128 Gästen, bestehend aus getrennten Wasser- und Gastphasen. Diese Struktur entwickelt sich häufig aus einer Simulation mit der in Abbildung 4.25 dargestellten Struktur als Übergangszustand. Aufgrund der periodischen Randbedingungen zeigt sich eine Trennung der Phasen als bedeutend stabiler als die Ausbildung von Gasblasen, kann jedoch für längere Zeiträume durch kinetische Hemmung verzögert werden. Eine Version der Ausgangsstruktur mit farblicher Markierung der Phasen ist in G.2 zu finden.

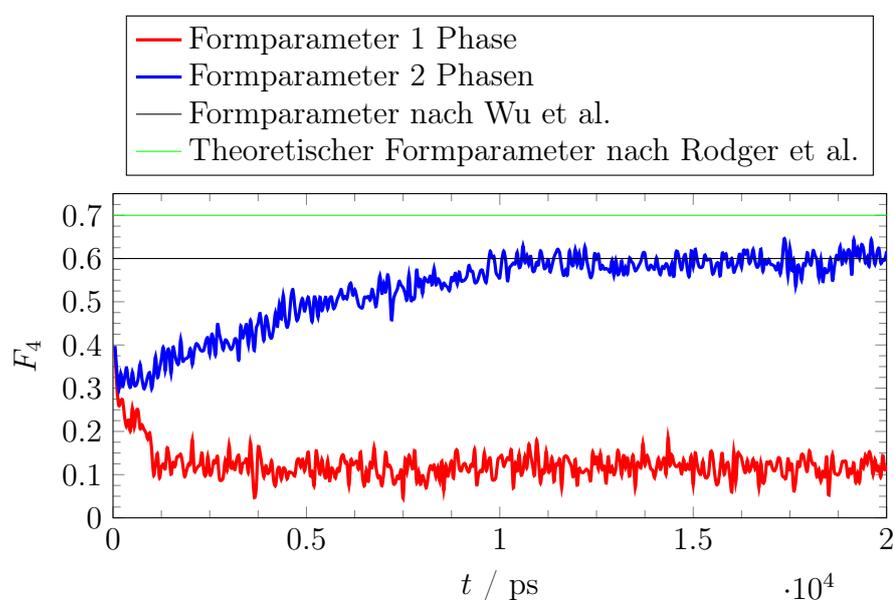
### 4.2.2. Makroskopische Stabilitätskriterien

Die Stabilität der Clathrate kann als Funktion abhängig von mehreren Faktoren beschrieben werden. Maßgeblich ist bekannt, dass Methanclathrate bereits bei moderaten Bedingungen gebildet werden können, bei einem Druck von  $p = 400$  bar und Raumtemperatur  $T = 293.15$  K [21]. Prozesse der Clathratbildung reagieren primär auf Änderungen von Druck und Temperatur. Bei moderat niedrigen Temperaturen neigt Wasser bereits bei Atmosphärendruck zum Gefrieren, somit sind zur Bildung von festen Strukturen Temperaturen um den Gefrierpunkt bevorzugt, da die Bewegung der Moleküle eingeschränkt ist. Werden nun ionische Ladungsträger als Gäste hinzugefügt, erweitert sich das System um innere Faktoren wie Besetzungsgrad und Ionenladung. Diese Eigenschaften und die Gründe für stabile Salzclathrate wurden bereits für Systeme limitierter Größe in Kapitel 4.1 diskutiert und werden nun um eine makroskopische Betrachtung erweitert.

In diesem Kapitel wird gesondert auf die Beantwortung der folgenden Frage eingegangen: Können Salzclathrate in makroskopischen Systemen stabil sein? Zur Beantwortung dieser Frage müssen sowohl der Einfluss von äußeren Faktoren, wie Temperatur und Druck, als auch die Bedeutung von inneren Faktoren, etwa Besetzungsgrad und Ionenladung, diskutiert werden.

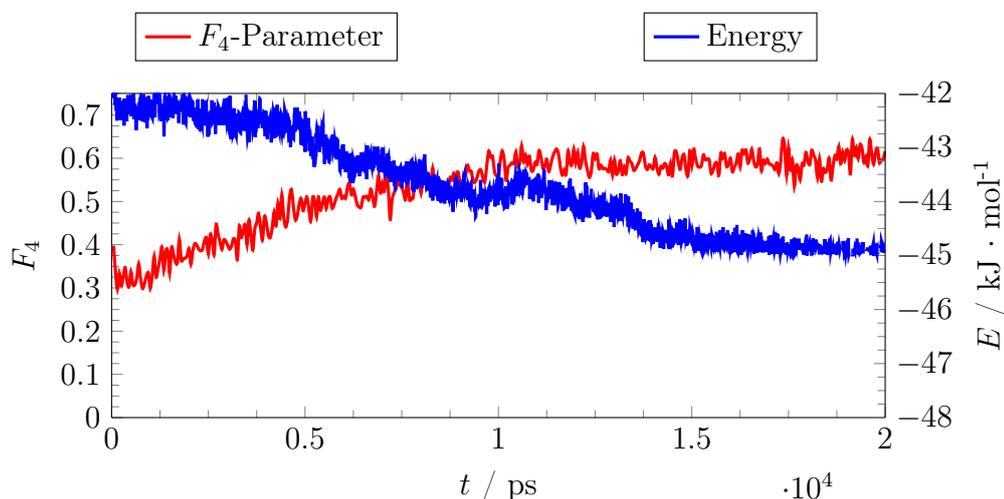
Da sich die Clathratstrukturen grundsätzlich von Eisstrukturen unterscheiden (erkennbar in Tabelle 4.2), muss das Clathrat aus flüssigem Wasser gebildet werden. Die dafür notwendigen Temperaturen können in Abhängigkeit von Druck und Ladung betrachtet werden. Dies ermöglicht eine weniger abstrakte Betrachtung als die des Drucks in Abhängigkeit von den anderen Parametern. Bei der Betrachtung von verschiedenen Ladungsfractionen wird zunächst ebenfalls die fixierte Zusammensetzung beibehalten. So bleibt innerhalb der gesamten Betrachtung der Anteil an Gastmolekülen innerhalb der Simulationsbox bei  $x_{\text{guest}} = 0.15$ .

Abbildung 4.27 zeigt einen in der Simulation erhaltenen Verlauf des  $F_4$ -Ordnungsparameters im Vergleich zu den aus den Betrachtungen von Wu et al. [116] und Rodger et al. [117] erhaltenen Formparametern. Es ist zu erkennen, dass weder die in dieser Arbeit erhaltene noch die von Wu et al. simulierten Strukturen komplett unbeeinträchtigte Clathratphasen ausbilden, weshalb das theoretische Maximum des Formparameters nach Rodger et al. nicht erreicht wird. Gleichzeitig stimmt der Wert dieser Arbeit gut mit den Werten nach Wu et al. über ein. Diese Abweichung lässt sich durch die Anwesenheit der in Abbildung 4.24 bereits identifizierten Unregelmäßigkeiten erklären. Diese können sich aufgrund sterischer Unterschiede zwischen den H-O-H Winkeln und den Innenwinkeln der Polygone bilden.



**Abb. 4.27.:**  $F_4$ -Formparameter einer Simulation bei  $p = 400$  bar und  $T = 285$  K im Vergleich zu berechneten Ordnungsparametern von Wu et al. [116] und Rodger et al. [117]. Zu erkennen ist, dass der theoretisch mögliche Formparameter nicht erreicht wird, eine gute Übereinstimmung mit dem Parameter nach Wu et al. jedoch erkennbar ist.

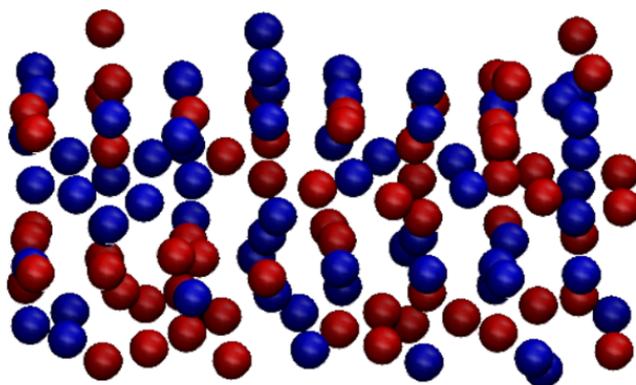
Thermodynamische und physikalische Eigenschaften, die sich über die Dauer einer molekulardynamischen Simulation ändern, lassen sich als Vergleichsgröße zur Auswertung von Simulationsfortschritt und Struktur der Simulationen und zum Vergleich von Simulationen mit verschiedenen Bedingungen einsetzen. Solche veränderlichen Größen sind unter anderem das Systemvolumen und die Enthalpie. Diese schwanken allerdings nicht nur zwischen flüssiger und fester Phase, sondern hängen auch stark von der eingesetzten Ladung ab. Der eingesetzte  $F_4$ -Ordnungsparameter hängt in seiner Berechnung nicht von der Ladung, sondern nur von der Struktur der Clathrat- und Flüssigphase ab. Deshalb kann auf diese Weise eine Identifizierung der Gesamtstruktur der Simulationsbox durchgeführt werden, sowie einzelne Simulationen einfach untereinander verglichen werden. Ein Vergleich der Aussagekraft der Enthalpie im Vergleich zum Ordnungsparameter einer Rechnung ist in Abbildung 4.28 dargestellt.



**Abb. 4.28.:** Vergleich der Auftragung des  $F_4$ -Parameters und der potenziellen Energie. Zu erkennen ist, dass der Ordnungsparameter mit seiner fixen Zuordnung zwischen 0.1 als unmisch und 0.6 als komplett Clathrat deutlich größere prozentuelle Änderung aufweist und dadurch mehr Aussagekraft über den Zustand der Simulationsbox hat als die Energie.

In Abbildung 4.29 ist eine mögliche Clathratstruktur aufgeführt, die als Ergebnis einer Simulation bei  $T = 280 \text{ K}$  und  $q = 0.2 e$  erhalten wurde. Dabei sind in der Abbildung zur besseren Erkennbarkeit der Ionen die Wassermoleküle ausgeblendet. Eine Ausbildung von Clustern identischer Ladung ist durch Anordnungen blauer oder roter Kugeln zu erkennen, bedingt durch die Struktur der Clathrate mit zwölf oder vierzehn Flächen pro Käfig und die vollständige Besetzung mit Gastteilchen.

In Anbetracht der in Kapitel 4.1 beschriebenen Kräfte zwischen Ionen identischer Ladung sind diese Strukturen eher kritisch zu betrachten. Eine starke Destabilisierung der Clathrate kann auch durch die kurzzeitige Ausbildung dieser Motive prognostiziert werden. Dementsprechend komplex ergibt sich die Annäherung an stabile Salzclathrate.



**Abb. 4.29.:** Ionenstruktur einer stabilen Clathratstruktur bei  $T = 280$  K und  $q = 0.2 e$ . Die Kationen sind rot und die Anionen blau dargestellt. Wie zu erkennen ist, können die Ionen identischer Ladung nicht stark voneinander separiert werden, da jedes Gastteilchen zwölf oder vierzehn Nachbarn besitzt. Dadurch bilden sich zum Teil stärker ausgeprägte Gruppen identischer Ladung. Diese können in der Abbildung zum Beispiel links unten (Kationencluster als Ansammlung roter Punkte) und links in der Mitte (Anionencluster als Anordnung blauer Punkte) gesehen werden. Aneinandergrenzende Käfige haben stets fünf oder sechs gemeinsame Nachbarn. Somit ist die alternierende Besetzung schlicht nicht möglich. Diese Darstellung ergibt sich aus der Simulationsbox, indem grafisch alle Wassermoleküle ausgeblendet werden.

Der erste Versuch stabile salzbasierte Clathrathydrate zu erzeugen, basiert auf dem Ansatz in bereits stabile Methanclathrate ganze Ladungen einzufügen. Dieser Ansatz war jedoch nicht erfolgreich, auch bei der Beachtung der Ladungsneutralität des Gesamtsystems konnten keine stabilen Strukturen erhalten werden. Somit ist es nötig, zuerst geringe Ladungsfraktionen hinzuzufügen, um sich somit den Stabilitätskriterien anzunähern. Mit der erforderlichen Finesse ist es möglich, Informationen über die ladungsabhängige Systemstabilität zu extrahieren.

### Ladungsabhängige Stabilität

Der Ansatz, von einem stabilen Methanclathrat über Einführung geringer Ladungen in Portionen  $q < e$  zu stabilen salzbasierten Clathrathydraten zu gelangen, erfordert eine Annäherung über die Betrachtung der Stabilität bei geringen Ladungsfraktionen. Es können verschiedene Anpassungen zum Erreichen zusätzlicher Stabilität vorgenommen werden. Im Nachfolgenden wird die Nutzung dieser auf Erkenntnissen des Kapitels 4.1 basierenden Anpassungen durch den Vergleich mit dem nicht angepassten System begründet.

Eine Anpassung ist die Erhöhung des Ionenradius, damit die Flächenladungsdichte auf den Wert einer stabilen Struktur festgelegt wird. Nach den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.2 sollte dies eine größere Stabilität liefern sowie einen größeren Beitrag der Dispersionskräfte.

Eine andere mögliche Anpassung ist die Mischung mit ungeladenen Gastspezies, um die Ladungsverteilung etwas aufzuweiten. Die Idee ist, dass Interaktionen zwischen den Ionen abgeschwächt werden, wodurch eine höhere Stabilität der Käfig-Gast-Wechselwirkung erreicht werden kann. Es werden nach Abbildung 4.6 keine zusätzlichen Gast-Gast-Wechselwirkungen durch diese Substitution hinzugefügt. Die Bildung einer reinen Gastphase wird dadurch weniger wahrscheinlich. Durch die Betrachtung der Strukturen und insbesondere der ionischen Gäste innerhalb der Strukturen kann eine Veränderung in Abhängigkeit von der Ladung beobachtet werden. So nimmt die mittlere Größe der Käfige mit steigender Ladung ab. Dabei sinkt der Abstand der entgegengesetzt geladenen Ionen mit steigender Ladung, wie aus Tabelle 4.1 zu erkennen ist.

Dieser Effekt zeigt im Rahmen der zuvor erwähnten potenziellen Käfigbesetzung mit neutralen Äquivalenten in einem Coclathrat einen verschwindend geringen Einfluss.

**Tab. 4.1.:** Ladungsabhängiger Abstand zwischen benachbarten Massenzentren erhalten aus Radialverteilungen. Dabei steht + für die Kationen, – für die Anionen und w für die Wassermoleküle. Erkennbar sind verschiedene Verläufe: Wasserkäfige werden kleiner mit steigender Ladung, besonders um die Anionen herum. Gleichzeitig kommen Ladungsträger entgegengesetzter Ladung einander näher. Die Simulationen wurden bei  $p = 400$  bar und der Koexistenztemperatur durchgeführt.

$q / e$	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
$d_{+-} / \text{Å}$	6.757	6.700	6.680	6.643	6.600	6.567
$d_{+w} / \text{Å}$	3.930	3.927	3.925	3.923	3.920	3.907
$d_{-w} / \text{Å}$	3.935	3.927	3.917	3.904	3.889	3.869

**Betrachtung ohne Anpassungen**

Werden die Ausgangsbedingungen von  $p = 400$  bar betrachtet, so ergeben sich in Abhängigkeit von der Temperatur Systeme, in welchen eine komplette Entmischung der Wasser- und Gastphase, eine komplette Ausbildung der Clathratphase oder ein Gleichgewicht zwischen Clathrat-, Wasser- und Gastphase auftreten. Diese Gleichgewichtstemperatur wird der Arbeit von VEGA et al. [21] folgend als  $T_3$ -Punkt bezeichnet. Eine genauere Definition ist in Kapitel 3.2.7 zu finden.

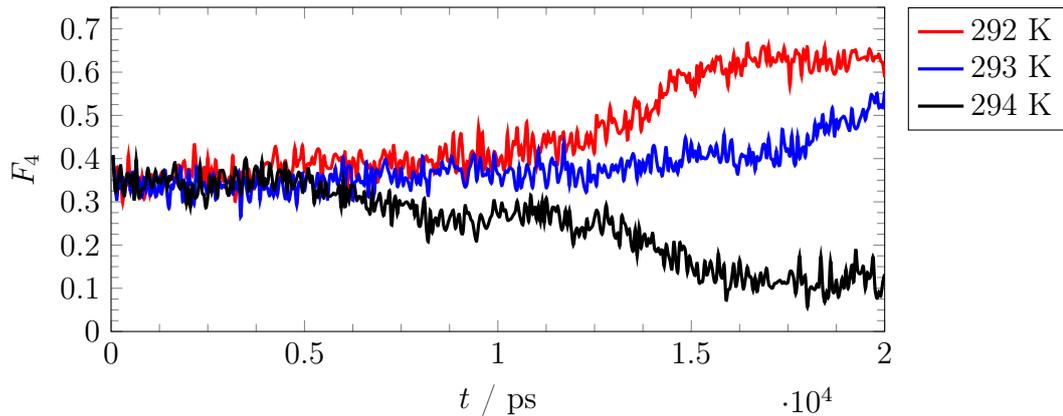
**Tab. 4.2.:**  $F_4$ -Formparameter für verschiedene Strukturphasen von Wasser.

	Eis[116]	Wasser[116] (flüssig)	entmischt	Mischung bei $T_3$	Clathrate (Simulation)
$F_4$	-0.4	-0.04	0.1	0.4	0.6

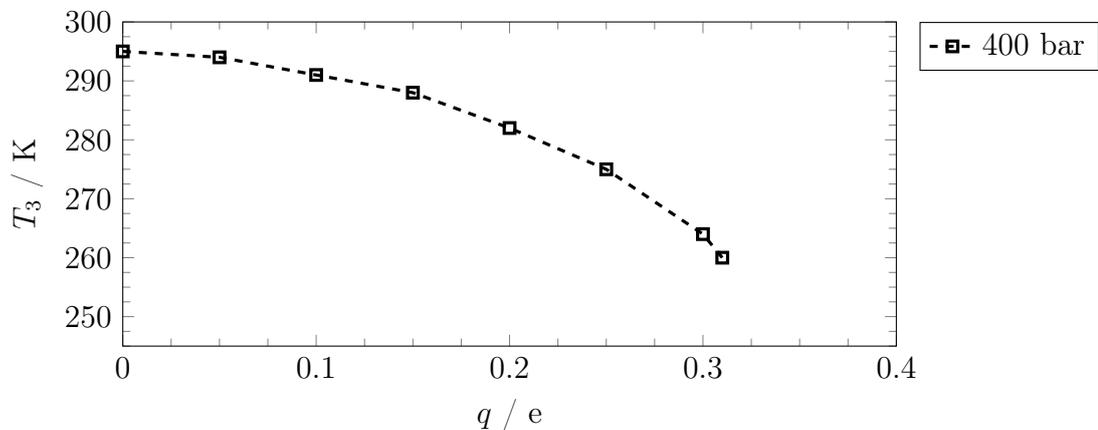
Dabei kann die Stabilität der Clathrate über die Auftragung des  $F_4$ -Formparameters (siehe Kapitel 3.2.6) gegen die Zeit betrachtet werden. Bildet sich eine vollständige Clathratphase aus, wird ein Formparameter von 0.6 bis 0.7 erreicht, während bei komplett entmischten Wasserphasen ein Formparameter von 0.1 bis 0.0 erreicht wird. Die verschiedenen unterscheidbaren Wasserphasensysteme sind mit ihren zugehörigen Formparametern in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Der  $T_3$ -Punkt wird durch einen konstanten Verlauf von  $F_4$  nahe dem Formparameter der Ausgangsstruktur von  $F_4 = 0.4$  identifiziert. Dies ist für ein Beispiel in Abbildung 4.30 dargestellt. Bereits geringe Temperaturunterschiede in der mittleren Temperatur können über den Unterschied zwischen Mischung, Entmischung und Clathratbildung entscheiden.

Die steigenden Gastladungen sind in Abbildung 4.31 aufgeführt. Ein durchgehend zunehmende Reduktion der Koexistenztemperatur stellt sich mit der steigenden Ladung ein. Die höchste Ladung, bei der eine stabile Clathratstruktur unter diesen Bedingungen erhalten wird, beträgt  $q = 0.31 e$ . Um sich nun dem Niveau der in Kapitel 4.1 beobachteten Ladungen anzunähern, müssen entweder die Systemzusammensetzung, die Eigenschaften der ionischen Gäste oder der Druck angepasst werden.

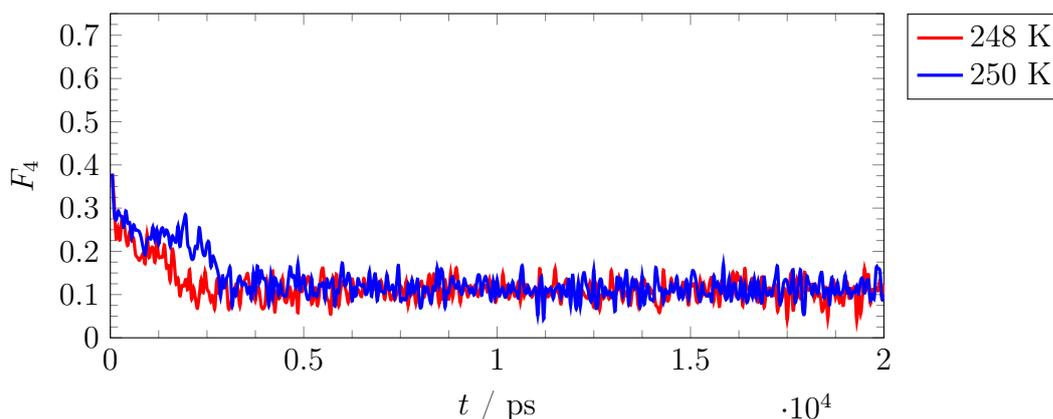


**Abb. 4.30.:** Temperaturabhängiger  $F_4$ -Ordnungsparameter aufgetragen gegen die Zeit  $t$  bei  $p = 400$  bar und  $q = 0.05 e$ . Zu erkennen ist, dass bei  $T = 292$  K eine komplette Ausbildung der Clathratphase erreicht wird. Bei  $T = 294$  K kann eine Entmischung der Phasen beobachtet werden. Zwischen den beiden Temperaturen kann ein Gleichgewicht über eine lange Zeit notiert werden. Dieses Gleichgewicht kann mit der Zeit in die eine oder andere Richtung umschlagen, reicht jedoch zur groben Identifikation der  $T_3$ -Koexistenztemperatur. Dieses Phänomen kann auch bei anderen Konstellationen beobachtet werden, wobei der Übergang zwischen flüssiger und fester Phase auch 5 K oder mehr betragen kann. Gerade wegen der schnellen Schwankungen in der Systemtemperatur ist die Reproduzierbarkeit genau definierter Punkte überraschend.



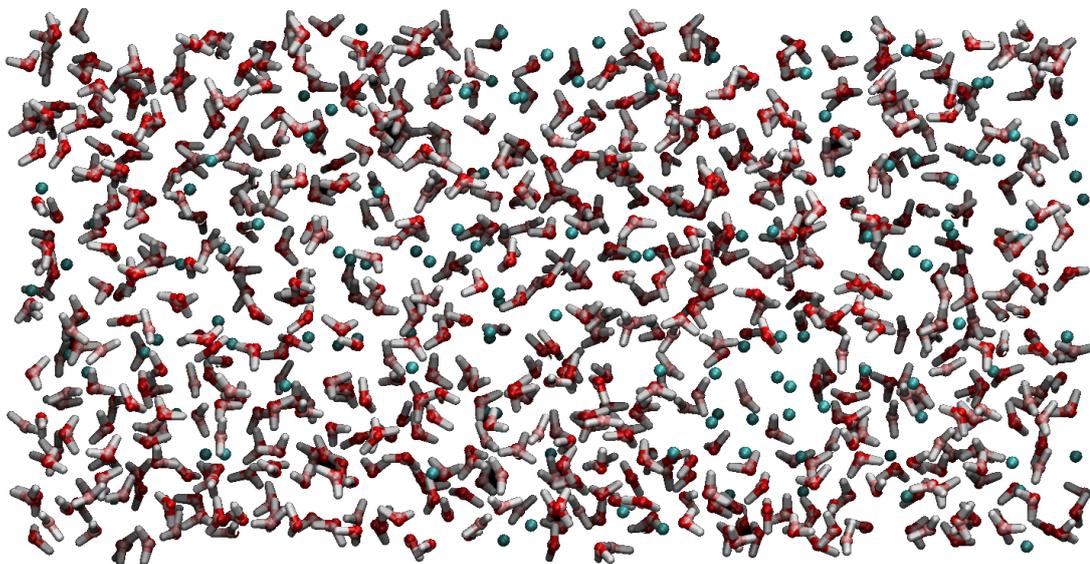
**Abb. 4.31.:** Auftragung der Gleichgewichtstemperatur  $T_3$  gegen die Ladung  $q$  bei  $p = 400$  bar. Wie zu erwarten war, reduziert sich die Koexistenztemperatur mit zunehmender Rate bei steigender Ladung. Die höchste Ladung, bei der eine stabile Clathratstruktur erhalten wird, ist  $q = 0.31 e$ . Ein Versuch, größere Ladungsfractionen zu stabilisieren, erfordert den Einsatz der zuvor genannten und später in diesem Kapitel betrachteten Anpassungen.

Der Einsatz höherer Ladungsfractionen führt zur Bildung einer flüssigen Mischphase, die auch bei geringeren Temperaturen keine Entmischung zeigte. In dieser Phase können lediglich geringe Fluktuationen in der Orientierung der Wassermoleküle festgestellt werden. Dennoch nähert der Formparameter  $F_4$  sich dem Wert der reinen Wasserphase an. Das weist auf ein Problem bei der Nutzung dieses Formparameters bei der Bewertung hin und ist in Abbildung 4.32 aufgezeigt. Da nur die Positionierung der Wassermoleküle zu ihren direkten Nachbarn betrachtet wird, wird keine Aussage über die Position der Gastmoleküle in dieser Konstellation getroffen. Ein niedriger Formfaktor suggeriert somit nicht lediglich die getrennten Wasser- und Gastphasen, sondern auch die Bildung einer gemeinsamen Flüssigphase ohne besondere Nahordnung der Wassermoleküle. Bei noch tieferen Temperaturen erfolgt im Zeitbereich der Simulation lediglich noch eine Schwingung der Wassermoleküle um ihre Ruhelage, sodass weder Bildung noch Zerstörung des Clathrats stattfindet.



**Abb. 4.32.:** Auftragung des temperaturabhängigen  $F_4$ -Formparameters gegen die Zeit  $t$  bei  $p = 400$  bar und  $q = 0.35 e$ . Zu erkennen ist, dass der zuvor zu signifikant anderem Verhalten führende Temperaturunterschied hier kaum einen Einfluss hat. Lediglich die Geschwindigkeit, mit der das Clathrat abgebaut wird, ist für die geringere Temperatur insignifikant höher, was auf die zuvor beschriebenen Fluktuationen in der Clathratabbaugeschwindigkeit zurückzuführen ist.

Die dabei resultierende Struktur hat im Vergleich zu den anderen Endstrukturen keine spezielle Nahordnung. Dementsprechend handelt es sich dabei um eine Flüssigphase, wie in Abbildung 4.33 dargestellt ist. Da bei geringeren Temperaturen ebenfalls keine Umformungen über diesen Punkt hinweg stattfinden, scheint der Übergang annähernd wie der Vorgang des Glasübergangs.



**Abb. 4.33.:** Die komplett gemischte Endstruktur von 736 Wassermolekülen und 128 Gästen ohne Clathratstrukturmerkmale. Durch die Mischung der Wasser- und Gastmoleküle wird keine Phasengrenze ausgebildet. Dieser Zustand ist über einen großen Temperaturbereich stabil, aber weder für die Strukturauswertung noch für die Clathratbildung aussagekräftig.

Eine Folgebetrachtung dieser komplett gemischten Strukturen wird nicht durchgeführt, kann allerdings für Arbeiten, in denen der Fokus weniger auf der Clathratbildung als auf dem Verhalten von dissoziierten Salzen in Wasser liegt, empfohlen werden. Die thermodynamischen Eigenschaften der stabilen Ladungsfractionen sind in Abbildungen H.1, H.2 und H.3 abgebildet. Dabei werden die potenziellen Energien, die Enthalpien und die Volumina der Simulationsboxen aufgeführt. Eine Abhängigkeit von der Ladung ergibt sich mit folgendem Zusammenhang: mit steigender Ladung werden die Volumendifferenzen zwischen flüssiger Phase und Clathratphase geringer. Dies lässt sich auf den Einfluss der Ladung auf die Systemenergie und die stärker werdenden Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und Gastteilchen zurückführen. Dabei sind die Verläufe der potenziellen Energie und der Enthalpie sehr ähnlich. Die Abhängigkeit der Unterschiede in Volumen und Enthalpie sind in Tabelle 4.3 aufgezeigt. Die Enthalpie kann eingesetzt werden, um mit den Gleichungen 4.3 und 4.4 den Prozentsatz an Clathrat innerhalb der Simulationsbox zeitabhängig genau zu bestimmen. Dies ist für Betrachtungen der Wachstums- oder Abbaugeschwindigkeiten interessant.

$$\Delta H = H_C - H_L \quad (4.3)$$

$$H = x_C \cdot H_C + (1 - x_C) \cdot H_L \quad (4.4)$$

**Tab. 4.3.:** Volumendifferenz  $\Delta V$  und Enthalpiedifferenz  $\Delta H$  zwischen Clathratphase und entmischter Phase.

$q / e$	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
$\Delta H / \text{J/mol}$	5990	5700	5400	5000	4500
$\Delta V / \text{nm}^3$	4.73	4.52	3.50	2.46	1.70

Die Volumendifferenz suggeriert, dass mit steigender Ladung ebenfalls ein bedeutend geringerer Einfluss des Drucks zu erwarten ist. Diese Erwartung wird im Abschnitt „Druckabhängige Stabilität“ untersucht.

### Flächenladungsdichte

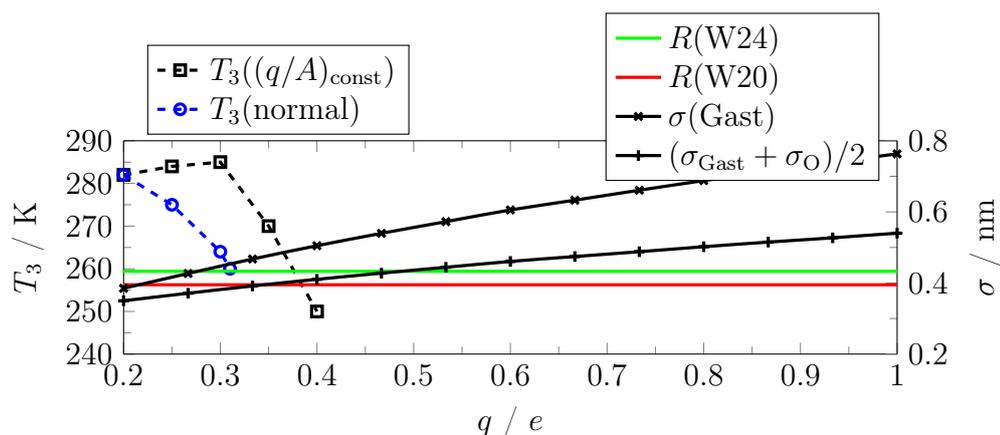
Eine geringere Flächenladungsdichte  $q/A$  bedingt zwar keine reduzierten COULOMB-Wechselwirkungen bei Betrachtung der Gesetzmäßigkeiten für Punktladungen nach Gleichung 3.17, jedoch ein schwächeres elektrisches Feld um den Ladungsträger, also für die Ladungen mit Eigenvolumen eine effektiv geringere COULOMB-Interaktion. Damit der Einfluss der Flächenladungsdichte auf die Stabilität vernachlässigt werden kann, wird sie im Folgenden konstant gehalten. Um die Flächenladungsdichte  $q/A$  konstant zu halten, wird der LJ-Parameter  $\sigma$  im Verhältnis zu den eingesetzten Ladungen erhöht. Dieser Parameter bezeichnet den Teilchenabstand zweier identischer Teilchen, bei welchem das LJ-Potenzial eine Nullstelle besitzt.  $\sigma$  wird stellvertretend als Teilchendurchmesser eingesetzt, um mittels der Gleichungen 4.5 und 4.6 aus der Flächenladungsdichte  $q/A$  und der Ladung  $q$  den für die Simulation wichtigen Parameter zu berechnen. Diese sind in Tabelle I.2 aufgeführt.

$$A = \pi \sigma^2 \quad (4.5)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{qA}{\pi q_{\text{konst}}}} \quad (4.6)$$

Da die Ausgangspunkte der Simulation, die neutralen Methanclathrate, keine eigenen Ladungen besitzen und somit auch keine Flächenladungsdichte, muss ein Punkt gewählt werden, der über Stabilität trotz eingesetzter Partialladung verfügt. Dafür wird in Anbetracht der Abbildung 4.31 die Flächenladungsdichte der stabilen Clathratbildung bei  $q_{\text{konst}} = 0.2e$  verwendet.

Während der Equilibrierung bilden sich die Mindestabstände zwischen Teilchen zunächst aus den mittleren Teilchendurchmessern aus. Daher kann die Stabilität des Gastmoleküls im Hydratkäfig durch die Betrachtung des Mittelwerts des Gastradius und des Wasserradius evaluiert werden. Die Parameter, Mittelwerte sowie die daraus resultierende Veränderung in den  $T_3$ -Temperaturen sind in Abbildung 4.34 dargestellt. Zu erkennen ist, dass mit steigendem Radius zunächst die Stabilität der Clathrate zunimmt, oberhalb des Innenradius des kleineren W20-Käfigs jedoch stark abfällt und keine Strukturen mit einem durchschnittlichen Abstand größer als der größere W24-Käfig gebildet werden. Somit stimmen die MD-Simulationsdaten mit der These aus Kapitel 4.1 überein, dass Strukturen, bei denen die Kavität vom Ion vollständig ausgefüllt wird, die höchste Stabilität aufweisen. Werden größere Gastteilchen eingesetzt, so sinkt die Stabilität rapide.



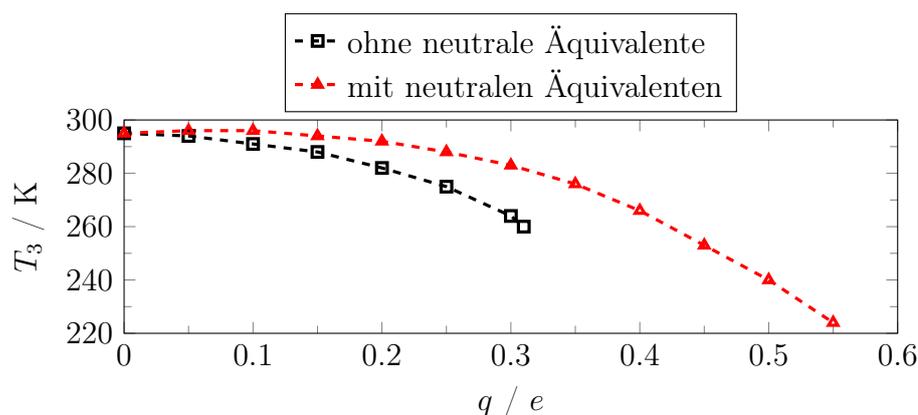
**Abb. 4.34.:** Auftragung  $T_3$ -Temperatur und LJ-Parameter gegen Ladung bei konstanter Flächenladungsdichte.

Der Einfluss der Flächenladungsdichte kann anhand von  $T_3$ -Temperatur und LJ-Parameter  $\sigma$  überprüft werden. Dieser kann als stellvertretend für den Molekülradius in der Simulation angesehen werden. Wie zu erkennen ist, kann eine höhere Stabilität erreicht werden für Fälle, in denen der mittlere Radius von Wassermolekül und Gastmolekül geringer als der Innenradius des kleineren Käfigs ist. Fälle, in denen der mittlere Radius größer als der des größten verwendeten Käfigs ist, bilden keine stabilen Clathrate mehr aus.

### Mischung mit ungeladenen Spezies

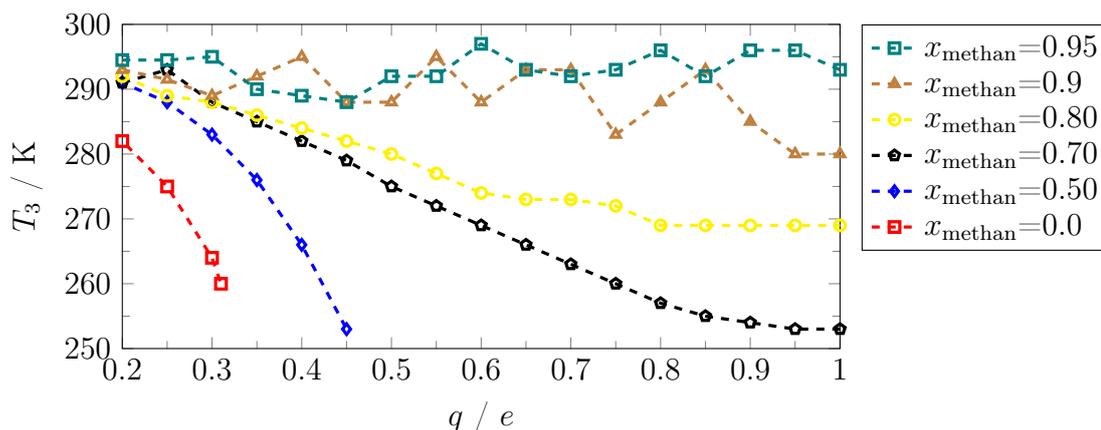
Wie bereits in Kapitel 4.1 untersucht, ist die Interaktion zwischen zwei Gastpartikeln stark von der jeweiligen Ladung sowie vom Abstand abhängig. Wird der mittlere Abstand von zwei identisch geladenen Ionen erhöht, sinken die repulsiven Kräfte. Sowohl die attraktiven Kräfte, die die Ionen zusammenführen, als auch die repulsiven Kräfte, die den gegenteiligen Effekt haben, forcieren Gleichgewichtsabstände, die den Mittelpunktsabständen benachbarter Käfige widersprechen. Somit kann, durch eine Erhöhung der Anzahl freier Käfige zwischen den geladenen Gästen, ein signifikanter Stabilitätsanstieg erreicht werden. Dies kann durch eine geringere Besetzung erreicht werden, jedoch verringern leere Käfige auch die Stabilität [21, 48]. Um dem entgegenzuwirken, können die leeren Käfige wiederum mit neutralen Gästen befüllt werden, in diesem Fall Methan. Der Einsatz dieser ungeladenen Äquivalente in verschiedenen Prozentsätzen der Gesamtgäste kann die Gesamtstabilität bei höheren Ladungen erhöhen.

Diesem Ansatz folgend ist in Abbildung 4.35 die  $T_3$ -Temperatur gegen den Betrag der Ladung der eingesetzten Gastionen aufgetragen. Zu erkennen ist, dass die Stabilität durch den Einsatz der ungeladenen Teilchen deutlich erhöht wird und auf diese Weise auch bedeutend höhere Ladungsfractionen eingesetzt werden können.



**Abb. 4.35.:** Vergleich  $T_3$ -Temperaturen für verschiedene Ladungen, mit und ohne neutrale Äquivalente. Die Darstellung der Stabilität der Clathrate bei Einsatz von 50 % ungeladener Äquivalente bei  $p = 400$  bar unterscheidet sich stark von bisherigen MD-Simulationen. Der Vergleich mit der Betrachtung ohne neutrale Gastteilchen ist anhand der  $T_3$ -Temperatur abgebildet, welche ein Maß für die Ausbildungsbedingungen und somit auch die thermodynamische und kinetische Stabilität der Clathrate ist. Deutlich zu erkennen ist, dass der Bereich, in welchem stabile Clathrate erhalten werden, deutlich größer ist als ohne neutrale Gastteilchen.

Größere Ladungsfractionen werden durch den Einsatz höherer Anteile an neutralen Äquivalenten stabilisiert. Dabei bleibt die Gesamtladung des Systems stets neutral, es werden also genauso viele positive wie negative Ladungsträger ersetzt. Entsprechend der Erwartung wird die Stabilität bei höheren Temperaturen mit steigendem Anteil an Neutralteilchen erhöht, wie in Abbildung 4.36 dargestellt.



**Abb. 4.36.:** Darstellung der Stabilitätstemperatur der Clathrate in Abhängigkeit vom prozentualen Anteil an Neutralteilchen. Zu erkennen ist, dass für sehr hohe Anteile an Neutralteilchen keine Abhängigkeit von der Ladung vorhanden ist. Dieser Übergang ist bei einer Besetzung mit 90 % Neutralteilchen.

Für die anderen Fälle sinkt die Gleichgewichtstemperatur mit steigender Ladung. Die Rate scheint dabei mit der Anzahl an Ladungsträgern zu korrelieren.

Die Ergebnisse von Kapitel 4.1 zeigen, dass eine skalierte Ladung von  $q = 0.85e$  genügt, um die Ladungen der Gäste in den Salzclathratstrukturen zu beschreiben. Die Nutzung von skalierten Ladungen zur Darstellung ionischer Ladungen in molekulardynamischen Simulationen ohne polarisierbare Kraftfelder wurde in den frühen Jahren des vergangenen Jahrzehnts verstärkt im Vergleich mit experimentellen Daten erforscht [118–122]. In diesen Betrachtungen konnte festgestellt werden, dass die Interaktionen von Wasser mit Ionen nur mit diesen skalierten Ladungen sinnvolle COULOMB-Wechselwirkungen ergeben. Für unskalierte Fälle werden in der Regel zu starke Wasser-Ionen-Wechselwirkungen berechnet, wodurch andere physikalische Eigenschaften verfälscht werden [123].

Größere Anteile neutraler Äquivalente sorgen für vermehrte Entmischung der Gastmoleküle, sodass neutrale Methanclathrate gebildet werden und die geringe Anzahl an Ladungsträgern in einer durchmischten Flüssigkeitsphase als Fehlstellen der Clathratstruktur auftreten. Daher ist für besonders geringe Anteile an Salzen (5 %) gewährleistet, dass die Salzionen bereits in dem Teil der Simulationsbox vorliegen, in denen Clathrat noch nicht vorhanden ist. Somit lässt sich überwiegend eine Clathratstruktur feststellen, die aber nur unregelmäßig die eingesetzten Ionen enthält. Anhand des  $F_4$ -Formparameters können diese Strukturen dennoch bewertet werden, da dieser bereits geringe Unterschiede in der allgemeinen Struktur durch signifikante Verringerung aufzeigt.

**Tab. 4.4.:** Volumendifferenz  $\Delta V$  zwischen Clathratphase und entmischter Phase für 70% Neutralteilchen.

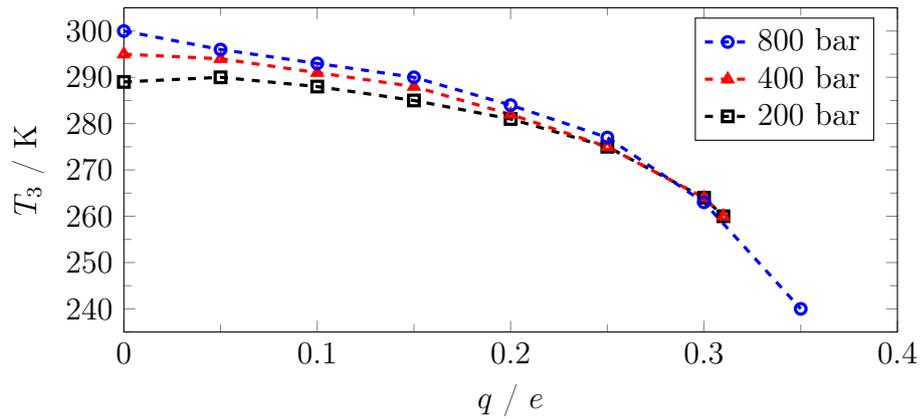
$q / e$	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
$\Delta V(0.7) / \text{nm}^3$	5.46	4.82	4.82	4.62	4.42	4.13	3.71
$q / e$	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85
$\Delta V(0.7) / \text{nm}^3$	3.39	2.31	1.89	1.32	0.83	0.5	0.3

Diese Betrachtung kann noch verfeinert werden, indem für Anionen und Kationen der MD-Simulation die in I.1 aufgeführten realen Ionenradien Verwendung finden. Dabei ergeben sich dann potenzielle Änderungen zur bisherigen Betrachtung. Die Einflüsse der verschiedenen Radien können in Kapitel 3.1 nachgelesen werden.

### Druckabhängige Stabilität

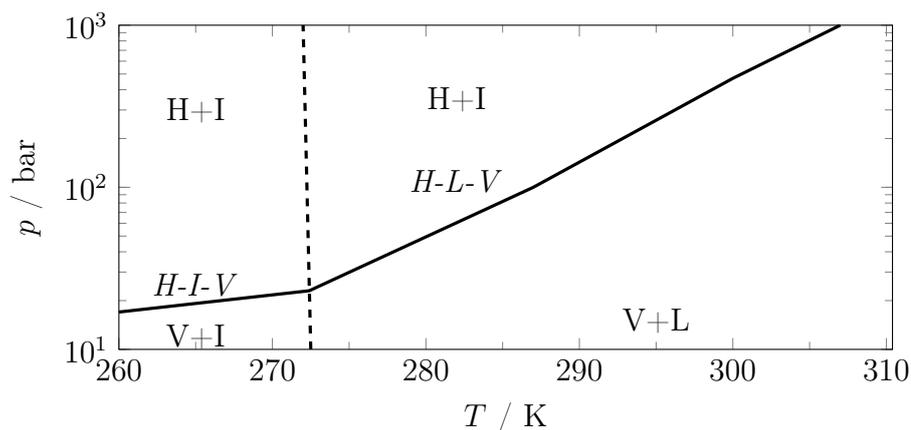
In Abhängigkeit vom Druck können bis zur Ausbildung von Clathraten wenige Nanosekunden bis einige Mikrosekunden vergehen. Je weniger lange Gesamtzeit eine Simulation benötigt, umso genauer kann die Dynamik innerhalb des Systems beschrieben werden, indem mehr diverse Simulationen durchgeführt werden. Somit können mehr Daten in gleicher Zeit erzeugt werden. Dafür werden einige der Simulationen bei verschiedenen Drücken, 200, 400 und 800 bar, durchgeführt. Somit kann überprüft werden, inwiefern die Stabilitätstemperaturen der Clathrate sich entlang der geringeren Simulationszeiten verändern.

Die Koexistenztemperaturen dieser Simulationen sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Stabilität besonders bei geringen Ladungsfractionen stärker vom Druck abhängig ist. Gleichzeitig kann für den höchsten eingesetzten Druck von 800 bar festgestellt werden, dass stabile Clathrate für eine größere Ladungsfraction gebildet werden können. Eine minimale Erhöhung der Stabilität durch zusätzliche Ladung kann für den geringsten Druck der Aufstellung,  $p = 200$  bar, bis zu  $q = 0.3 e$  erkannt werden.



**Abb. 4.37.:** Darstellung der druckabhängigen Stabilitätstemperatur der Clathrate für verschiedene Drücke bei 100 % Ionenbesetzung. Dies wird anhand der  $T_3$ -Temperatur abgebildet, da die Gleichgewichtstemperatur ein Maß für die Ausbildungsbedingungen und somit auch die thermodynamische und kinetische Stabilität der Clathrate ist. Zu erkennen ist, dass der Druck zwischen den einzelnen Fällen stets verdoppelt wird, die Stabilitätstemperaturen sich nur für geringe Ladungen dadurch beeinflussen lassen. Eine erkennbare Besonderheit ist, dass für  $p = 800$  bar stabile Strukturen bei  $q = 0.35 e$  existieren.

Ein Blick auf das Phasendiagramm für Methanclathrathydrate kann eine Erklärung für das Verhalten liefern. In Abbildung 4.38 ist das Phasendiagramm nach Duan [124] dargestellt. Der lineare Verlauf der Clathrat-Flüssig-Gas-Grenze in der logarithmischen Auftragung erklärt auch, warum die Stabilität bei Verdopplung des Systemdrucks nur marginal wenig verändert wird. Da die Volumendifferenz zwischen Clathrat und Gas-Flüssigsystem, wie in Tabelle 4.4 und 4.3 aufgeführt, mit steigender Ladung abnimmt, nimmt auch der Druckeinfluss bedeutend ab.



**Abb. 4.38.:** Phasendiagramm Methanclathrat nach Duan [124]. H steht dabei für das Clathrat, I steht für Eis, L für Flüssigkeit, V für Gas. Die Phasenübergänge zwischen den verschiedenen Phasen sind dabei mit Bindestrichen markiert, während die Zusammensetzungen der Phasen bei den bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen durch Pluszeichen markiert sind.

Zu erkennen ist der beinahe lineare Verlauf in der logarithmischen Auftragung des Drucks gegen die Temperatur. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass geringe Druckänderungen bei hohen Drücken praktisch keinen Einfluss haben.

Die Gleichgewichtstemperatur nimmt mit steigender Ladung nicht um einen absoluten Wert, sondern in Proportion zur Anfangstemperatur ab. Somit nähern sich die Kurven der drei unterschiedlichen Drücke einander an.

Die Gleichgewichtstemperatur und damit die Stabilität der rein ionenbesetzten Clathrate ist also für höhere Ladungsfraktionen vom Druck unabhängig. Diese Betrachtung wird innerhalb einer Versuchsreihe auf das Maximum getrieben. Dass verschiedene Festkörperstrukturen über Stabilitätsbereiche, also minimale und maximale Drücke des Auftretens verfügen, ist hinreichend bekannt. Für die Salzclathrate im Vergleich zu den Methanclathraten kann diese Tendenz in Abbildung H.6 gesehen werden. Das Verhalten der beiden Systeme ist dabei sehr unterschiedlich. Die Salzclathrate weisen für geringere Drücke eine geringere Abhängigkeit vom Druck auf und haben ein Stabilitätsmaximum bei circa 3000 bar, während das Methanclathrat das Maximum bei circa 5000 bar hat.

### 4.2.3. Fazit

Ziel der molekulardynamischen Simulation ist die Bestimmung der Stabilität der Clathrathydrate von Strukturtyp SI mithilfe von Struktur-Zeit-Verläufen unter verschiedenen Bedingungen. Dabei sind, wie bereits in der quantenchemischen Betrachtung festgestellt, die eingesetzten Ladungen die größte Quelle potenzieller Destabilisierung, während der Einsatz von neutralen Äquivalenten als größte Quelle zusätzlicher Stabilität zu sehen ist.

Ohne andere Anpassungen führen bereits schwache Ladungen auf allen Gästen zu einer deutlichen Destabilisierung der festen Clathratphase. So wird die maximale Ladung mit etwa  $0.3 e$  erhalten, also viel geringer als in etwaigen QC-Rechnungen. Ebenfalls ist der Beitrag des Gastradius nicht zu unterschätzen. Je besser der Gastradius mit dem Kavitätsradius übereinstimmt, desto stärker sind die Wechselwirkungen zwischen Käfig und Gast. Dabei ist die größte Stabilität der Clathrate erreicht, wenn die Übereinstimmung mit dem kleineren W20-Käfig der Fall ist. Bis dahin und ab dieser Größe bis zur Größe des größeren W24-Käfigs ist die Stabilität geringer. Noch größere Gäste können von dieser Struktur nicht unterstützt werden, wobei es auch nur zu einer marginalen Vergrößerung der Käfige durch die Gastgröße kommt. Kombinationen von einem großen und einem kleineren Gast sind ebenfalls ungünstig, da das Mengenverhältnis der Käfige untereinander im Kontrast zum Clathrat stehen. Der Druck hat nur einen marginalen Einfluss auf die Stabilität der Salzclathrate.

Werden neutrale Äquivalente in verschiedenen Prozentzahlen hinzugefügt, so kann bereits bei kleiner als optimalen Gästen eine deutlich erhöhte Clathratbildungstendenz festgestellt werden. Dabei entstehen stabile Systeme voller Ladung mit mindestens 70 % Neutrale Molekülen. Final kann durch die Kombination von richtig gewählten Gästen und neutralen Äquivalenten eine stabile Clathratphase in den molekulardynamischen Simulationen gebildet werden. Die Auswertung dieser zeigt, dass Fehlstellen vorhanden sind, diese allerdings nicht mit der Position der ionischen Gäste korrelieren. Auch größere Simulationsboxen zeigen ein identisches Verhalten (Systeme aufgeführt in F.4 und F.5).

In der Betrachtung der Clathratstrukturmotive mithilfe des  $F_4$ -Parameters kann festgestellt werden, dass durch die Anwesenheit von mehreren Ladungsträgern in benachbarten Käfigen, die Ausrichtung der Wassermoleküle aus den Käfigebenen hinaus verändert wird. Somit kann in manchen Fällen durch die Anreicherung von Ionen an einer Position eine Entmischung stattfinden. Die Salzclathrate können in diesen Fällen also in deutlich reduzierter Salzkonzentration aufgelöst werden.

Es wird davon ausgegangen, dass die Häufigkeit des Auftretens dieser Effekte mit der Anzahl vorhandener Ladungsträger skaliert, somit direkt mit der Größe der Simulationsbox. Gerade eine Anhäufung durch zufällige Verteilung der ionischen Gäste kann somit eine Entmischung induzieren.

Zukünftige Betrachtungen können komplexere ionische Gäste umfassen. Dabei wird eine Erhöhung der Stabilität erwartet, wenn bei angemessener Größe eine geringere Flächenladungsdichte erreicht wird. Diese Gäste können organischer oder anorganischer Natur sein, wobei der geringe Kavitätsradius ein eindeutiges Limit auf die Anzahl verschiedener Gastteilchen anwendet.



## 5. Zusammenfassung und Ausblicke

Im Verlauf dieser Arbeit wurde das Konzept von Clathraten mit Ionen als Gastmoleküle mit quantenchemischen und molekulardynamischen Methoden untersucht. Im Zuge der quantenchemischen Rechnungen wurden viele Indizien für eine hohe Stabilität gefunden. Diese ließen sich unter deutlichen Einschränkungen im Zuge der Stabilisierung als Coclathrate auch in den molekulardynamischen Simulationen aufweisen.

Während die quantenchemischen Berechnungen zunächst auf die Positionierung und Anzahl der Salzionen innerhalb der verschiedenen Clathratkäfige fokussiert waren, bewegte sich der Fokus zunehmend in Richtung des Einflusses von Polarisierbarkeiten und Dispersion in der Stabilität von „Salty Clathrates“.

Da die Größe der Ionen keine Mehrfachbesetzung der Clathratkäfige unterstützt, kann ein maximaler Besetzungsgrad von 100 % erreicht werden. Dies würde, den Simulationsergebnissen von VEGA et al. sowie den X-Ray-Daten nach [6–9] und Neutronenstreudaten nach [10–12] folgend dem Stoffmengenanteil  $x = 0.15$  entsprechen. Dies entspricht annähernd 4.125 mol/l (Konzentration der dissoziierten Spezies 8.25 mol/l). Meerwasser hat im Durchschnitt eine Salinität von 0.612 mol/l. Werden nun die Stabilitätsenergien der quantenchemischen Rechnungen als gegeben angenommen, so ließe sich innerhalb der Salzclathrate das Salz der Meere mehr als sechsfach anreichern. Im Zuge der molekulardynamischen Simulationen wurde diese Zusammensetzung ebenfalls ausprobiert und führe zu einer maximalen Ladung von  $0.3 e$  auf den Ionen. Die Veränderung der äußeren und inneren Einflüsse konnte die Stabilität dieses idealen Salzclathrathydrats nicht erhöhen. Demzufolge muss das Problem in der Zusammensetzung liegen. Ein Auftreten dieser Idealstrukturen in der Natur wird, diesen Erkenntnissen folgend, nicht prognostiziert. Werden nun 90 % der ionischen Gäste durch neutrale Gäste ausgetauscht, so lassen sich Strukturen finden, bei denen die Ionenladung einen geringen Einfluss auf die Koexistenztemperatur aufweist.

Im Zuge der quantenchemischen Rechnungen konnte festgestellt werden, dass die Wechselwirkungsenergie zwischen neutralen Gästen und ionischen Gästen im Gegensatz zur COULOMB-Interaktion vernachlässigbar ist. Die neutralen Methangäste weisen eine ähnliche Größe zu den ionischen Gästen auf, sodass diese ebenfalls nicht mehrfach in einem Clathratkäfig vorkommen können. Wird somit ein Vergleich zum Meerwasser angestrebt, so stimmen die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen und molekulardynamischer Simulationen für diese Systeme darin überein, dass die Summe der Wechselwirkungspotenziale zwischen ionischen Gästen und Wirtskäfigen ausreichen, um die destruktiven COULOMB-Wechselwirkungen zu überwinden und somit stabile Meerwasser-Clathrate zu erzeugen.

Gleichzeitig wurden die verschiedenen Käfigtypen im Rahmen der quantenchemischen Rechnungen untereinander verglichen. Im Vergleich der hexagonalen und pentagonalen Grenzflächen hat sich herausgestellt, dass die stabilisierende Wirt-Gast-Wechselwirkung der kleinen Ionen mit pentagonalen Grenzflächen größer ausfällt. Dies sowie die geringere Interaktion mit Käfigen größeren Radius stellt für die kleinen Ionen der Alkalimetalle und Halogene den SI-Typ mit den W20- und W24-Käfigen als erwarteten Strukturtyp heraus. Die limitierte Größe dieser Käfigmotive lässt offen, dass für größere Ionen oder asymmetrische Pärchen aus zum Teil schwachkoordinierenden Anionen und Kationen der bisher verwendeten Größe Stabilitätsuntersuchungen des durch den W20- und W28-Käfig zusammengesetzten Strukturtyp SII unbedingt als Erweiterung der bisherigen Salzclathratforschung durchgeführt werden sollen.

Die Positionierung der Gäste innerhalb der Clathratkäfige basierte auf der Interaktionsenergien der ionischen Gäste mit den Wirtsoberflächen und der ionischen Gäste untereinander. Dabei wurde von einer einzelnen Oberfläche ausgegangen, dann der komplette Käfig um einen Gast und schließlich zwei Käfige mit jeweils einem Gast untersucht. Mit zunehmender Komplexität überlagerten sich die Wechselwirkungstöpfe mit den einzelnen Oberflächen und formten einen einzelnen Topf, in welchem der Gast am stabilsten um den Mittelpunkt der Käfige herum angeordnet ist. Die ionischen Wechselwirkungspotenziale zwischen benachbarten Salzgästen zeigen ein abweichendes Verhalten mit einer deutlichen Tendenz zu kleineren Abständen für entgegengesetzte Ladungen. Ein umgekehrter Effekt ist für identische Ladungen zu erkennen.

---

Würden diese Ladungen als Gedankenexperiment nun in einer Reihe auftreten als Kation – Kation – Anion – Anion, so würden die Wechselwirkungen zwischen gleichnamigen Ladungen die beiden mittleren Ionen zusammendrücken, durch die Wechselwirkung der entgegengesetzten Ladungen verstärkt. Dadurch würden die Ionen aus ihren Ruhelagen entfernt, was insgesamt einen negativen Einfluss auf die Ionen der Nachbarkäfige haben würde. Eine solche Clusterbildung von ionischen Gästen könnte die geordnete Clathratstruktur zerstören. Bei zwölf und vierzehn nächsten Nachbarionen ist keine alternierende Besetzung möglich. Jeder dieser zwölf oder vierzehn nächsten Nachbarkäfige hat gemeinsame Seiten zu fünf oder sechs der anderen. Durch die Involvierung der neutralen Gäste kann dieses Verhalten potenziell aufgelöst werden. Bei zwölf Nachbarn werden in der Regel zehn davon durch neutrale Gäste ersetzt, sodass eine alternierende Besetzung durchaus möglich ist. Wenn die Ionenbewegung im Zuge des Clathratwachstums frei genug ist, kann somit eine direkte Abhängigkeit von der Wechselwirkungsenergie prognostiziert werden. Die Gäste suchen sich demnach die Position, welche am ehesten ihrem Energieminimum entspricht. Durch einen Vergleich zwischen Energien aus Rechnungen mit und ohne Dispersionskorrektur konnte der Einfluss dieses zusätzlichen Termes auf die Interaktionsenergie festgestellt werden. Sowohl für die Kationen als auch für die Anionen konnte eine Energiedifferenz von bis zu 200 kJ/mol, also 15-18 kJ/mol pro Fläche für die W24- und W28-Käfige, während ein deutlich geringerer Einfluss mit teilweiser Destabilisierung der kleineren und größeren Anionen. Generell konnte festgestellt werden, dass die Kationen-Wirt-Interaktion stabilisierender ist als die Anionen-Wirt-Interaktion.

Im Zuge der quantenchemischen NBO-Rechnungen wurden von den ganzen Elementarladungen abweichende Ladungen für die ionischen Gäste festgestellt. Dies ist möglich durch die von der Umgebung beeinflusste Elektronendichte. Im Mittel gibt es somit Strukturen, in denen ein Teil der Ionen als formal ungeladen vorkommen. Es wird Ladungsdichte über die Grenzfläche zum Kation übertragen, ohne dabei die Ladungsverteilung der Wirtsmoleküle stark zu beeinflussen. Dadurch wird die COULOMB-Interaktion zwischen den Ionen reduziert. Die meiste Reduzierung findet an pentagonalen Grenzflächen statt. Hexagonale Grenzflächen weisen diesen Effekt in deutlich verminderter Form auf. Für die aus den NBO-Rechnungen erhaltenen Ladungen können im Rahmen der molekulardynamischen Simulationen erhöhte Koexistenztemperaturen auch bei Besetzungsgraden von 75-80 % festgestellt werden, also mit doppelt so vielen Ionen wie in den zuvor diskutierten Systemen. Die Polarisierbarkeit ist somit ein zentraler Bestandteil in der Reduzierung der destruktiven COULOMB-Kräfte.

Ein identischer Effekt ist auch für die molekulardynamische Simulation zu erkennen. Für die Simulation von ionischen Interaktionen mit Wasser ist die veränderte Ladung als Ersatz für eine Polarisierbarkeit des Kraftfeldes einsetzbar [123, 125]. Unabhängig von den Ergebnissen der quantenchemischen Simulationen wurden für die größeren Systeme der molekulardynamischen Simulationen noch makroskopische Eigenschaften und deren Einfluss auf die Clathratstabilität untersucht. Für Systeme ohne neutrale Gäste hat der Druck einen minimalen Einfluss. Werden nun neutrale Gäste in Form von Gasteilchen (hier Methan) hinzugefügt, so kommt eine vermehrte Druckabhängigkeit hinzu. Je höher die Ladung der Ionen, desto geringer ist die aufgezeigte Volumenänderung beim Übergang von flüssig zur festen Clathratphase und die mit einer Druckänderung einhergehende Änderung der Koexistenztemperatur.

Weiterführende Untersuchungen involvieren die in den Abbildungen A.10 und A.11 aufgeführten Struktur motive. Bisher wurde im quantenchemischen Detail die Wechselwirkung durch eine Grenzfläche oder die Wirt-Gast-Interaktion untersucht. Diese Betrachtung kann durch die Interaktionsenergien durch mehrere Grenzflächen, entweder geradlinig oder diagonal, erweitert werden. Dabei können verschiedene Fragen adressiert werden: Was ist die Funktion von einem oder mehreren neutralen Gästen in dieser Interaktion? Haben leere Käfige in diesen Konstellationen mehr Stabilität? Wie verhalten sich zufällig gebildete Ladungscluster umgeben von neutralen Gästen?

Durch diese Betrachtungen können die Bewegungen elektrischer Ladungen durch die Systeme betrachtet werden ebenso wie die abschirmenden Eigenschaften der neutralen Gäste. Gleichzeitig kann analysiert werden, ob neben der grundsätzlichen Betrachtung zum Verständnis auch praktische Anwendungsgebiete für Salzclathrate gefunden werden können. Gleichzeitig kann durch die Einlagerung verschiedener neutralen Gäste ein deutlich komplexeres System gebildet werden. Es wird erwartet, dass die prognostizierte Stabilität durch Interkalation von neutralen Molekülen erhöht wird. Ebenfalls kann auf ein den induktiven Effekten nicht unähnliches Verhalten geschlossen werden, wenn der beobachtete Ladungsübertrag zwischen Wasserkäfig und ionischen Gästen auf ein komplexeres System aus Wasserstoffbrücken gebundenen Wassermolekülen wirkt.

Werden komplexere ionische Gäste betrachtet, so wird eine Erhöhung der Stabilität prognostiziert, wenn bei passender Größe eine geringere Flächenladungsdichte erreicht wird. Die Gäste können dabei organischer oder anorganischer Natur sein, wobei die Limitation durch die Kavitätsgröße nicht vernachlässigt werden darf.

# Literatur

- [1] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1811**, *101*, 155–162.
- [2] A. K. Krönig in *Die Chemie bearbeitet als Bildungsmittel für den Verstand*, (Hrsg.: A. K. Krönig), Springer, Berlin, Heidelberg, **1864**, S. 304–305.
- [3] Y. Makogon, S. Holditch, T. Makogon, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2007**, *56*, 14–31.
- [4] Y. Makogon, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2010**, *2*, 49–59.
- [5] M. Bach-Vergés, S. J. Kitchin, K. D. M. Harris, M. Zugic, C. A. Koh, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2699–2706.
- [6] J. Loveday, R. Nelmes, M. Guthrie, S. Belmonte, D. Allan, D. Klug, J. Tse, Y. Handa, *Nature* **2001**, *410*, 661–663.
- [7] T. Uchida, S. Takeya, Y. Kamata, I. Ikeda, J. Nagao, T. Ebinuma, H. Narita, O. Zatssepina, B. Buffett, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 12426–12431.
- [8] R. Ohmura, S. Takeya, T. Uchida, T. Ebinuma, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 4964–4966.
- [9] F. Takeuchi, M. Hiratsuka, R. Ohmura, S. Alavi, A. Sum, K. Yasuoka, *Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, DOI 10.1063/1.4795499.
- [10] C. Koh, R. Westacott, W. Zhang, K. Hirachand, J. Creek, A. Soper, *Fluid Phase Equilibria* **2002**, *194-197*, 143–151.
- [11] D. Staykova, W. Kuhs, A. Salamatin, T. Hansen, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 10299–10311.
- [12] K. Lokshin, Y. Zhao, D. He, W. Mao, H.-K. Mao, R. Hemley, M. Lobanov, M. Greenblatt, *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 125503–1–125503–4.
- [13] S. Subramanian, E. D. SLOAN Jr., *Annals of the New York Academy of Sciences* **2000**, *912*, 583–592.

- [14] L. Florusse, C. Peters, J. Schoonman, K. Hester, C. Koh, S. Dec, K. Marsh, E. Sloan, *Science* **2004**, *306*, 469–471.
- [15] Y.-T. Seo, I. Moudrakovski, J. Ripmeester, J.-W. Lee, H. Lee, *Environmental Science and Technology* **2005**, *39*, 2315–2319.
- [16] J.-H. Yoon, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Komai, *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 5057–5059.
- [17] T. Strobel, E. Sloan, C. Koh, *Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, DOI 10.1063/1.3046678.
- [18] W. S. K. Polet, *Promotionsschrift* **2019**.
- [19] L. Jacobson, W. Hujo, V. Molinero, *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 10298–10307.
- [20] L. Jacobson, W. Hujo, V. Molinero, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 11806–11811.
- [21] M. M. Conde, C. Vega, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 064507.
- [22] M. M. Conde, J. P. Torr e, C. Miqueu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10018–10027.
- [23] H. Tanaka, K. Nakanishi, *Mol Simul* **1994**, *12*, 317–327.
- [24] D. Gournis, A. Lappas, M. A. Karakassides, D. T obbens, A. Moukarika, *Phys. Chem. Minerals* **2008**, *35*, 49–58.
- [25] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **1981**, *30*, 139–326.
- [26] H. Podall, W. E. Foster, A. P. Giraitis, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 82–85.
- [27] S. G. Frank, *J. Pharm. Sci.* **1975**, *64*, 1585–1604.
- [28] Q. Sun, Y. T. Kang, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *62*, Publisher: Elsevier, 478–494.
- [29] M. Khurana, Z. Yin, P. Linga, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, Publisher: American Chemical Society, 11176–11203.
- [30] M. C. Sch afer, S. Bobev, *Materials* **2016**, *9*, 236.
- [31] E. Ruckenstein, I. L. Shulgin, L. I. Shulgin, *J Phys Chem B* **2007**, *111*, 7114–7121.
- [32] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Google-Books-ID: ewpREAAAQBAJ, OUP Oxford, **2005**, 315 S.

- 
- [33] P. Englezos, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1993**, *32*, 1251–1274.
- [34] W. Mao, H.-K. Mao, A. Goncharov, V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Hu, R. Hemley, M. Somayazulu, Y. Zhao, *Science* **2002**, *297*, 2247–2249.
- [35] H. Lee, J.-W. Lee, D. Kim, J. Park, Y.-T. Seo, H. Zeng, I. Moudrakovskr, C. Ratcliffe, J. Ripmeester, *Nature* **2005**, *434*, 743–746.
- [36] M. von Stackelberg, *Naturwissenschaften* **1949**, *36*, 327–333.
- [37] P. Collins, *Economic Geology* **1979**, *74*, 1435–1444.
- [38] M. v Stackelberg, H. R. Müller, *Z. Elektrochem.* **1954**, *58*, 25–39.
- [39] T. Strobel, C. Taylor, K. Hester, S. Dec, C. Koh, K. Miller, E. Sloan Jr., *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 17121–17125.
- [40] G. Jeffrey, *Journal of Inclusion Phenomena* **1984**, *1*, 211–222.
- [41] J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell, *Nature* **1987**, *325*, 135–136.
- [42] J. M. Schicks, M. Luzi-Helbing, *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 269–277.
- [43] Y. A. Dyadin, V. R. Belosludov, G. N. Chekhova, M. Y. Lavrentiev in *Inclusion Phenomena in Inorganic, Organic, and Organometallic Hosts*, (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies), Springer Netherlands, Dordrecht, **1987**, S. 195–202.
- [44] S. Patchkovskii, J. S. Tse, *PNAS* **2003**, *100*, 14645–14650.
- [45] Y. Handa, J. Tse, D. Klug, E. Whalley, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 623–627.
- [46] Y. Halpern, V. Thieu, R. W. Henning, X. Wang, A. J. Schultz, *J Am Chem Soc* **2001**, *123*, 12826–12831.
- [47] S. Dec, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 9660–9665.
- [48] E. D. Sloan, C. A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, CRC Press, **2007**.
- [49] E. Sloan, Jr., C. Koh, *Clathrate hydrates of natural gases, thrid edition*, Pages: 730, **2007**, 1 S.
- [50] *Water in Crystalline Hydrates Aqueous Solutions of Simple Nonelectrolytes*, (Hrsg.: F. Franks), Springer US, **1973**.

- [51] Y. Makogon, T. Makogon, S. Holditch, *Annals of the New York Academy of Sciences* **2000**, *912*, 777–796.
- [52] Y. Zhong, R. Rogers, *Chemical Engineering Science* **2000**, *55*, 4175–4187.
- [53] G.-J. Chen, T.-M. Guo, *Chemical Engineering Journal* **1998**, *71*, 145–151.
- [54] J. Lederhos, J. Long, A. Sum, R. Christiansen, E. Sloan Jr., *Chemical Engineering Science* **1996**, *51*, 1221–1229.
- [55] A. Einstein, B. Podolsky, N. Rosen, *Physical Review* **1935**, *47*, 777–780.
- [56] J. Pople, P. Schleyer, W. Hehre, L. Radom, *AB INITIO molecular orbital theory*, **1986**.
- [57] F. Weinhold, J. E. Carpenter in *The Structure of Small Molecules and Ions*, (Hrsg.: R. Naaman, Z. Vager), Springer US, Boston, **1988**, S. 227–236.
- [58] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 368–372.
- [59] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066–4073.
- [60] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [61] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740.
- [62] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [63] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [64] E. Engel, R. M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2011**.
- [65] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [66] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [67] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields, **2002**.
- [68] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, Publisher: American Physical Society, 146401.
- [69] M. Bursch, J.-M. Mewes, A. Hansen, S. Grimme, *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61*, e202205735.
- [70] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

- 
- [71] D. A. Pantazis, F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2014**, *4*, 363–374.
- [72] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [73] E. Derat, G. Maestri, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2013**, *3*, 529–541.
- [74] R. Ludwig, F. Weinhold, T. C. Farar, *Mol. Phys.* **1999**, *97*, 465–477.
- [75] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [76] A. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press, **2013**.
- [77] S. Grimme, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 211–228.
- [78] M. J. Elrod, R. J. Saykally, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, Publisher: American Chemical Society, 1975–1997.
- [79] F. J. Olivares del Valle, S. Tolosa, J. J. Esperilla, E. A. Ojalvo, A. Requena, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5077–5080.
- [80] P. Salvador, B. Paizs, M. Duran, S. Suhai, *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 765–786.
- [81] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian~16 Revision C.01, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2016**.

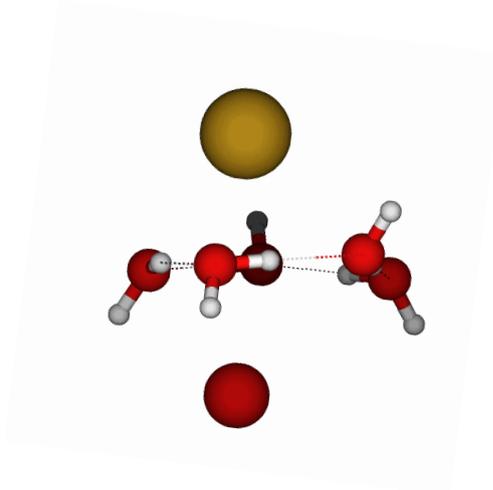
- [82] A. R. Leach, L. AR, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Pearson Education, **2001**.
- [83] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Elsevier, **2002**.
- [84] D. Paschek, MOSCITO- A free MD simulation package, MOSCITO- A free MD simulation package, Universität Dortmund, Deutschland, **1998**.
- [85] H. Berendsen, *Comp. Phys. Comm.* **1995**, *91*, DOI 10 . 1016 / 0010 - 4655(95)00042-E.
- [86] E. Lindahl, B. Hess, D. van der Spoel, *J. Mol. Model.* **2001**, *7*, 306–317.
- [87] D. V. D. Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, H. J. C. Berendsen, *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1701–1718.
- [88] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, E. Lindahl, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 435–447.
- [89] S. Pronk, S. Páll, R. Schulz, P. Larsson, P. Bjelkmar, R. Apostolov, M. R. Shirts, J. C. Smith, P. M. Kasson, D. van der Spoel, B. Hess, E. Lindahl, *Bioinformatics* **2013**, *29*, 845–854.
- [90] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, E. Lindahl, *SoftwareX* **2015**, *1-2*, 19–25.
- [91] S. Jo, T. Kim, V. G. Iyer, W. Im, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 1859–1865.
- [92] B. R. Brooks, C. L. Brooks, A. D. Mackerell, L. Nilsson, R. J. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch, A. Caffisch, L. Caves, Q. Cui, A. R. Dinner, M. Feig, S. Fischer, J. Gao, M. Hodoscek, W. Im, K. Kuczera, T. Lazaridis, J. Ma, V. Ovchinnikov, E. Paci, R. W. Pastor, C. B. Post, J. Z. Pu, M. Schaefer, B. Tidor, R. M. Venable, H. L. Woodcock, X. Wu, W. Yang, D. M. York, M. Karplus, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 1545–1614.
- [93] J. Lee, X. Cheng, J. M. Swails, M. S. Yeom, P. K. Eastman, J. A. Lemkul, S. Wei, J. Buckner, J. C. Jeong, Y. Qi, S. Jo, V. S. Pande, D. A. Case, C. L. Brooks, A. D. MacKerell, J. B. Klauda, W. Im, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 405–413.
- [94] H. Sato, F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8545–8555.
- [95] J. Wang, R. Wolf, J. Caldwell, P. Kollman, D. Case, *Journal of Computational Chemistry* **2004**, *25*, 1157–1174.

- 
- [96] C. Bayly, K. Merz, Jr., D. Ferguson, W. Cornell, T. Fox, J. Caldwell, P. Kollman, P. Cieplak, I. Gould, D. Spellmeyer, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5179–5197.
- [97] W. Jorgensen, D. Maxwell, J. Tirado-Rives, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 11225–11236.
- [98] A. MacKerell Jr., D. Bashford, M. Bellott, R. Dunbrack Jr., J. Evanseck, M. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera, F. Lau, C. Mattos, S. Michnick, T. Ngo, D. Nguyen, B. Prodhom, W. Reiher III, B. Roux, M. Schlenkrich, J. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiórkiewicz-Kuczera, D. Yin, M. Karplus, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 3586–3616.
- [99] M. Martin, J. Siepmann, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 2569–2577.
- [100] S. Marrink, H. Risselada, S. Yefimov, D. Tieleman, A. De Vries, *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 7812–7824.
- [101] J. L. F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 234505.
- [102] B. Guillot, Y. Guissani, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8075–8094.
- [103] D. Paschek, *J Chem Phys* **2004**, *120*, 6674–6690.
- [104] S. Miyamoto, P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **1992**, *13*, 952–962.
- [105] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, L. G. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, Publisher: American Institute of Physics, 8577–8593.
- [106] I.-C. Yeh, G. Hummer, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 15873–15879.
- [107] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, Publisher: American Physical Society, 1695–1697.
- [108] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, Publisher: American Institute of Physics, 511–519.
- [109] M. Parrinello, A. Rahman, *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 7182–7190.
- [110] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684–3690.
- [111] D. Wilkins, D. Manolopoulos, S. Roke, M. Ceriotti, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 181103.

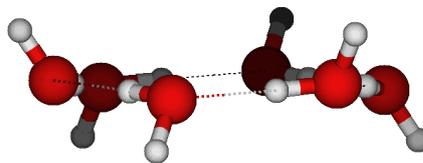
- [112] P. M. Rodger, T. R. Forester, W. Smith, *Fluid Phase Equilibria*, Proceedings of the Seventh International Conference on Fluid Properties and Phase Equilibria for Chemical Process Design **1996**, *116*, 326–332.
- [113] L. A. Báez, P. Clancy, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9837–9840.
- [114] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon Press, **1998**, 316 S.
- [115] K. A. Kvenvolden, *Chemical Geology*, Origins of Methane in the Earth **1988**, *71*, 41–51.
- [116] M. R. Walsh, C. A. Koh, E. D. Sloan, A. K. Sum, D. T. Wu, *Science* **2009**, *326*, 1095–1098.
- [117] C. Moon, R. W. Hawtin, P. M. Rodger, *Faraday Discuss.* **2007**, *136*, Publisher: The Royal Society of Chemistry, 367–382.
- [118] I. V. Leontyev, A. A. Stuchebrukhov, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, Publisher: American Chemical Society, 3153–3161.
- [119] I. V. Leontyev, A. A. Stuchebrukhov, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, Publisher: American Chemical Society, 1498–1508.
- [120] I. Leontyev, A. Stuchebrukhov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, Publisher: The Royal Society of Chemistry, 2613–2626.
- [121] I. V. Leontyev, A. A. Stuchebrukhov, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, Publisher: American Chemical Society, 3207–3216.
- [122] I. V. Leontyev, A. A. Stuchebrukhov, *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141*, 014103.
- [123] S. Blazquez, I. M. Zeron, M. M. Conde, J. L. F. Abascal, C. Vega, *Fluid Phase Equilibria* **2020**, *513*, 112548.
- [124] Z. Duan, D. Li, Y. Chen, R. Sun, *Geoscience Frontiers* **2011**, *2*, 125–135.
- [125] S. Blazquez, M. M. Conde, C. Vega, *The Journal of Chemical Physics* **2023**, *158*, 054505.

Teil II.  
Anhang

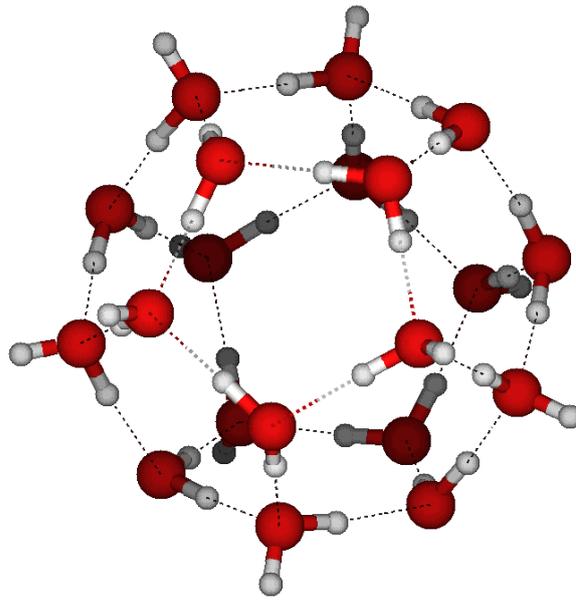
## A. Inputstrukturen



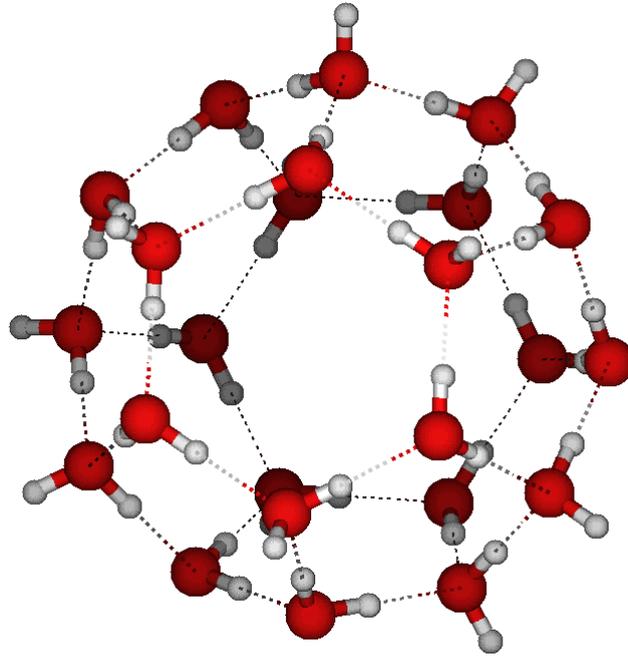
**Abb. A.1.:** Dargestellt ist die optimierte Inputstruktur für die Potenzialberechnung der pentagonalen Grenzfläche zur Bestimmung der Gast-Gast-Wechselwirkung der ionischen Gastteilchen. In dieser Darstellung sind die unterschiedlichen Seiten der pentagonalen Grenzfläche zu erkennen. Auf der oberen Seite stehen zwei Wasserstoffatome ab, während es auf der Unterseite drei Wasserstoffatome sind. Diese Abbildung enthält zwei Beispielionen mit eher geringen Mittelpunktsabständen von der Grenzfläche von knapp  $1.5\text{\AA}$ .



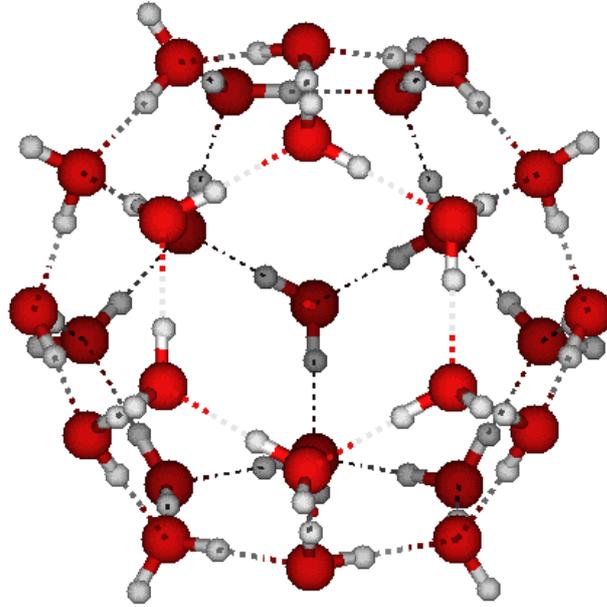
**Abb. A.2.:** Dargestellt ist die optimierte Inputstruktur für die Potenzialberechnung der hexagonalen Grenzfläche zur Bestimmung der Gast-Gast-Wechselwirkung der ionischen Gastteilchen. Die Wasserstoffatome außerhalb der Ebene sind alternierend auf der Oberseite und Unterseite der Grenzfläche. Dadurch sind die beiden Seiten identisch in der quantenchemischen Betrachtung.



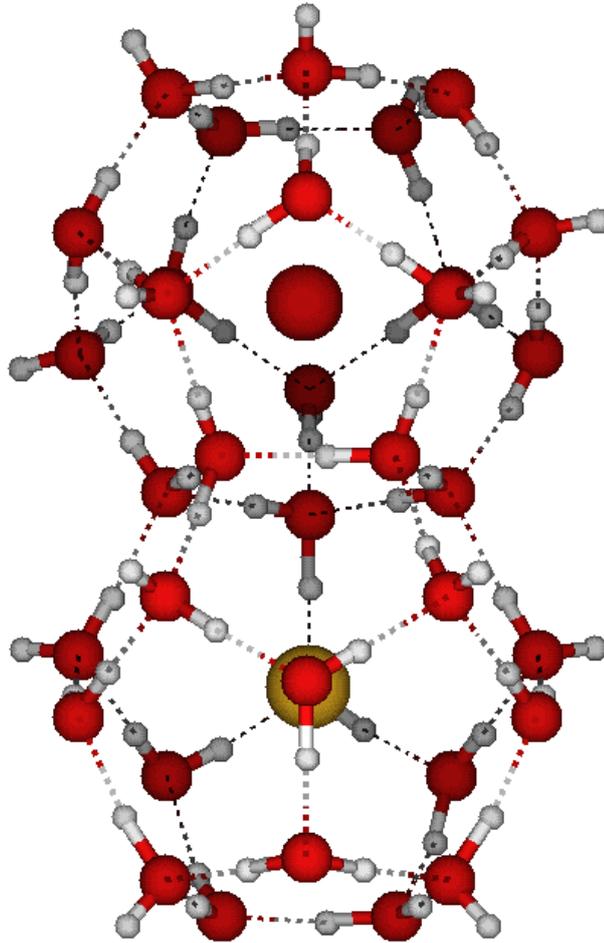
**Abb. A.3.:** Abbildung des W20-Käfigs. Zu erkennen ist, dass ein Teil der Wasserstoffatome aus den Ebenen herausragen, da zur Verteilung der 40 Wasserstoffatome nur 30 Kanten des Dodekaeders vorhanden sind. Eine vollständig alternierende Orientierung ist aufgrund des Aufbaus aus den in Abbildung A.1 dargestellten pentagonalen Grenzflächen nicht möglich, sodass auswärts gerichtete Wasserstoffatome zum Teil einander angrenzend auftreten. Dies verursacht Konflikte zwischen verschiedenen Positionen bei der Anlagerung weiterer Wassermoleküle sowie eine gröbere Struktur der Phasengrenze, was eine erleichterte Anlagerung von Gastteilchen zur Folge hat.



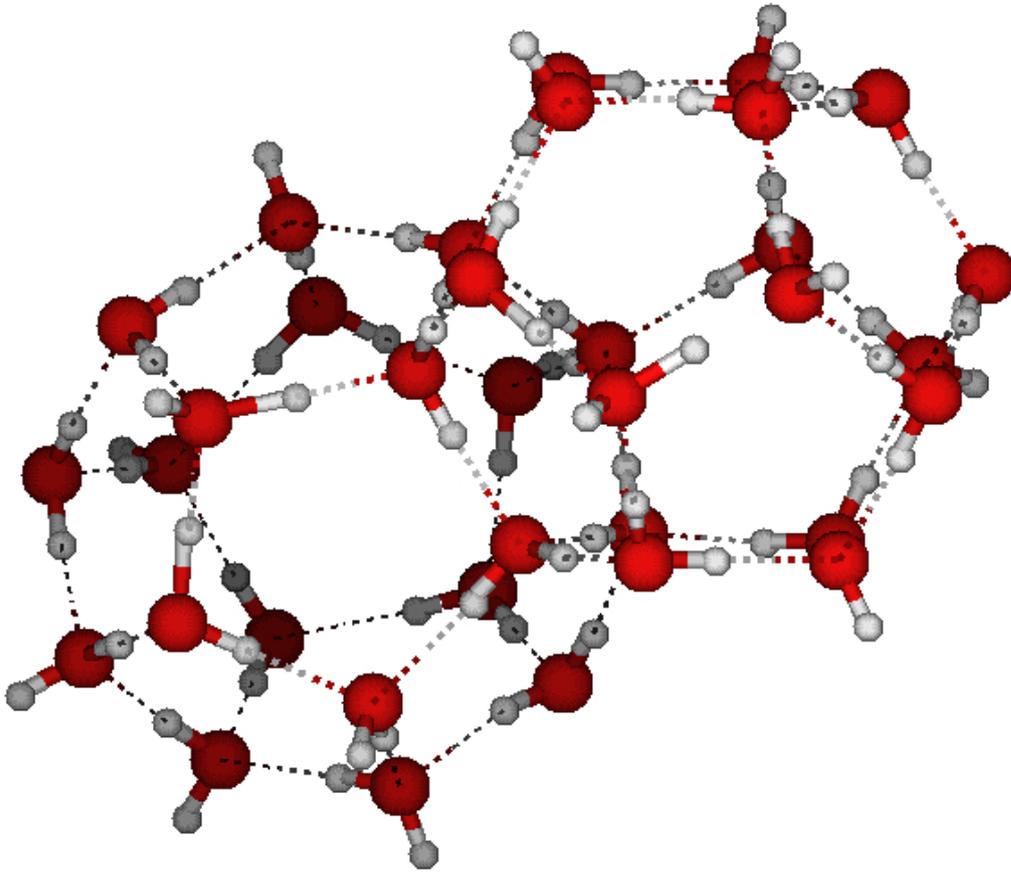
**Abb. A.4.:** Abbildung des W24-Käfigs. Die Hexagone sind zueinander gegenüberliegend angeordnet, wodurch eine ellipsoide Form entsteht. Zu erkennen ist, dass ein Teil der Wasserstoffatome aus den Ebenen herausragen, da zu den 48 Wasserstoffatomen nur 36 Kanten des Dodekaeders vorhanden sind. Eine vollständig alternierende Orientierung ist aufgrund der geringen Käfiggröße und der Art der pentagonalen Flächen nicht möglich, sodass auswärts gerichtete Wasserstoffatome zum Teil einander angrenzend auftreten.



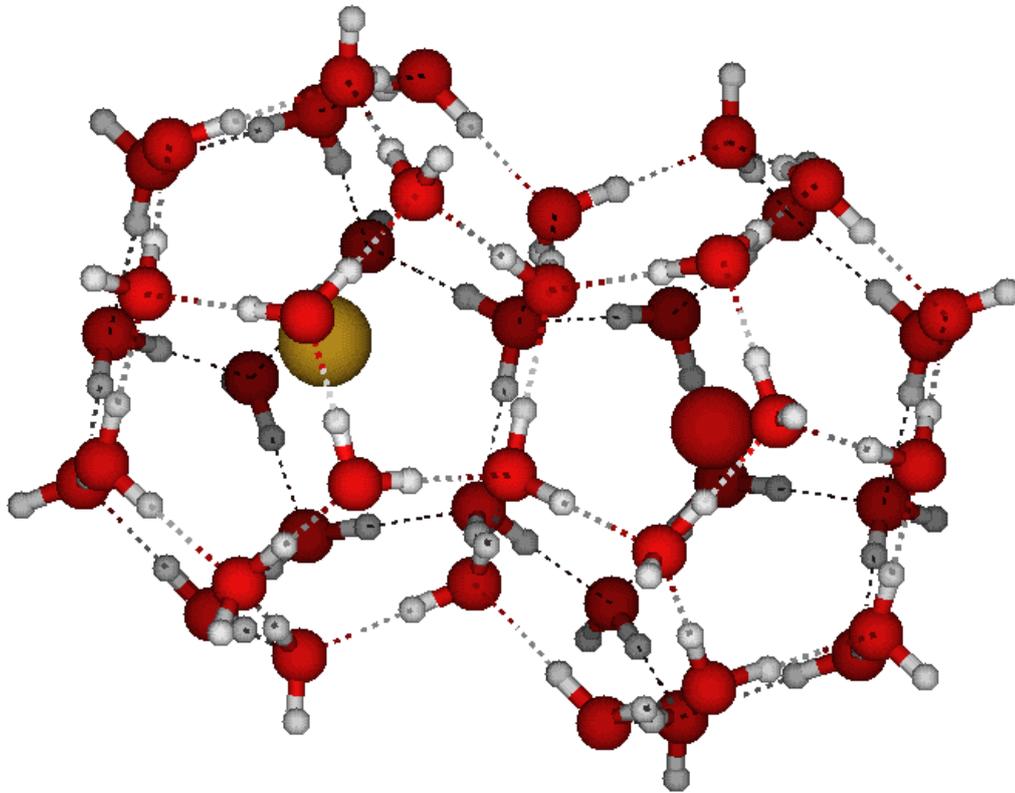
**Abb. A.5.:** Abbildung des W28-Käfigs. Die Hexagone sind tetraedrisch angeordnet, in den Lücken sitzen die Pentagone. Zu erkennen ist, dass ein Teil der Wasserstoffatome aus den Ebenen herausragen, da zur Verteilung der 56 Wasserstoffatome nur 42 Kanten vorhanden sind. Eine vollständige alternierende Orientierung ist aufgrund der größeren Käfiggröße besser als bei den anderen Käfigen möglich, im Wesentlichen auch durch den Beitrag der zusätzlichen hexagonalen Grenzflächen. Trotzdem sind auswärts gerichtete Wasserstoffatome zum Teil einander angrenzend.



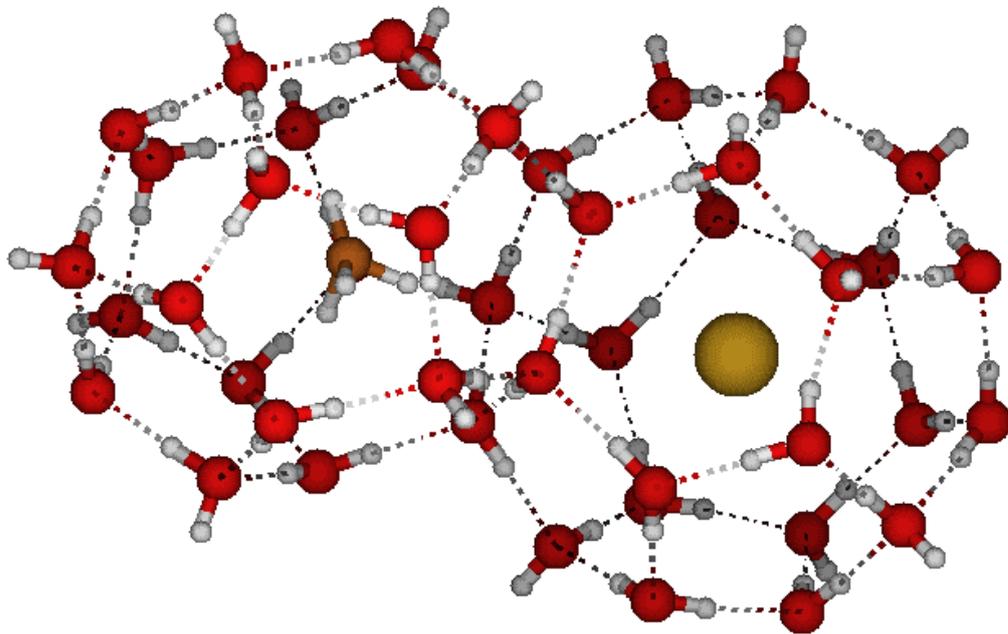
**Abb. A.6.:** Die Kombination von zwei Käfigen ergänzt die Betrachtung der Grenzflächen um vollständige Umgebungen für jedes Ion. Die Betrachtung der W20-W20-Kombination ermöglicht einen Vergleich zur symmetrischen W24-W24-Kombination.



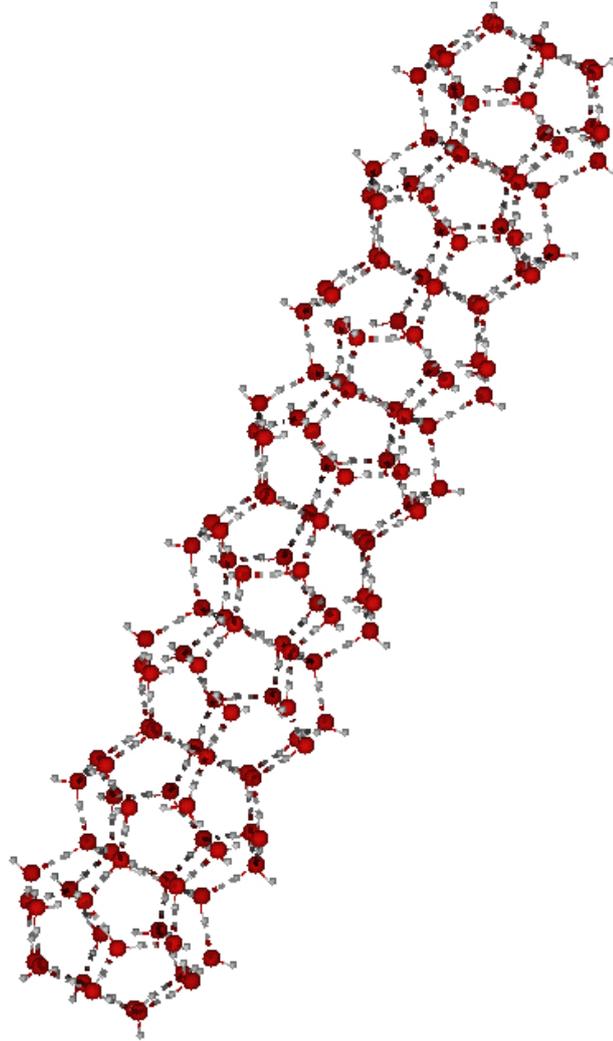
**Abb. A.7.:** Die Kombination von zwei Käfigen ergänzt die Betrachtung der Grenzflächen um vollständige Umgebungen für jedes Ion. Die unsymmetrische W20-W24-Kombination beherbergt eine größere und eine kleinere Kavität. Das ermöglicht unterschiedlich große Gastionen.



**Abb. A.8.:** Die Kombination von zwei Käfigen ergänzt die Betrachtung der Grenzflächen um vollständige Umgebungen für jedes Ion. Die Kombination zweier W24-Käfige hat das geringste Halbachsenverhältnis bei der symmetrischen Betrachtung mit einer gemeinsamen hexagonalen Grenzfläche.



**Abb. A.9.:** Die Kombination von zwei Käfigen ergänzt die Betrachtung der Grenzflächen um vollständige Umgebungen für jedes Ion. Die unsymmetrische W24-W24-Kombination mit pentagonaler Grenzfläche ist eine der häufigsten Kombinationen innerhalb der SI-Struktur.

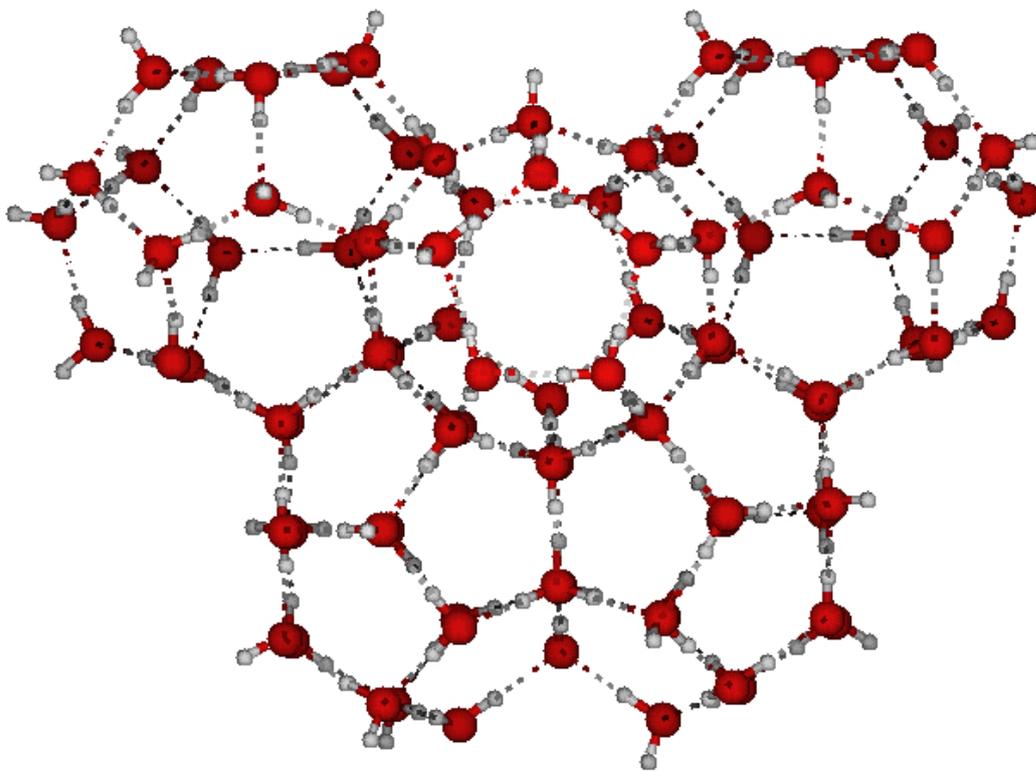


**Abb. A.10.:** Die Kombination einer Vielzahl an Käfigen kann interessante Eigenschaften hervorbringen. Für den SI-Strukturtyp kann diese Kombination mit W24-Käfigen, für die SII-Struktur mit W20-Käfigen angetroffen werden.

Wird eine Anzahl identischer Clathrate in einer Richtung aneinandergereiht, so wird ein schlauch- oder stabförmiges Clathrat erhalten. Die Bezeichnung als Schlauch ist insofern treffend, als im Inneren dieser Struktur die Gäste sitzen. Wird Strukturtyp SI angenommen, so sind Schlauchstrukturen basierend auf dem W24-Käfig innerhalb der Struktur erkennbar. Für Strukturtyp SII existieren Schlauchstrukturen basierend auf dem W20-Käfig. Theoretisch lassen sich diese Schlauchstrukturen beliebig verlängern.

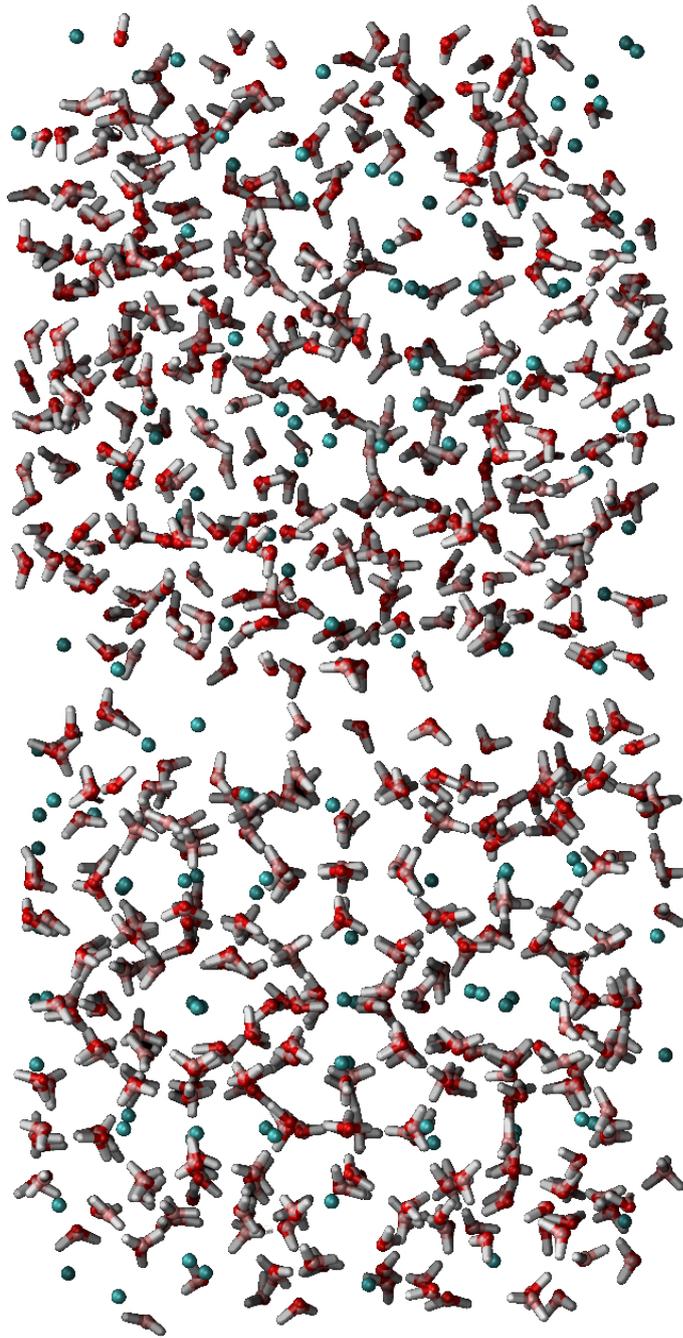
---

Zunächst wird mit einer Maximalzahl von acht verbundenen Käfigen gerechnet. Somit sind in der größten Struktur sechs Käfige zwischen den beiden Gastteilchen. In Abhängigkeit vom Ansatz der Coclathratbildung werden diese sechs Käfige ohne Gäste und mit neutraler Methanfüllung berechnet. Dadurch wird die Funktion leerer und neutral gefüllter Käfige zwischen den ladungstragenden Käfigen erforscht sowie ein anderer Ansatz zur Betrachtung der maximalen Distanz der Gast-Gast-Wechselwirkungen gewählt. Weiterhin kann ein Schluss auf eine wahrscheinliche Salzkonzentration in den Clathratstrukturen gezogen werden.

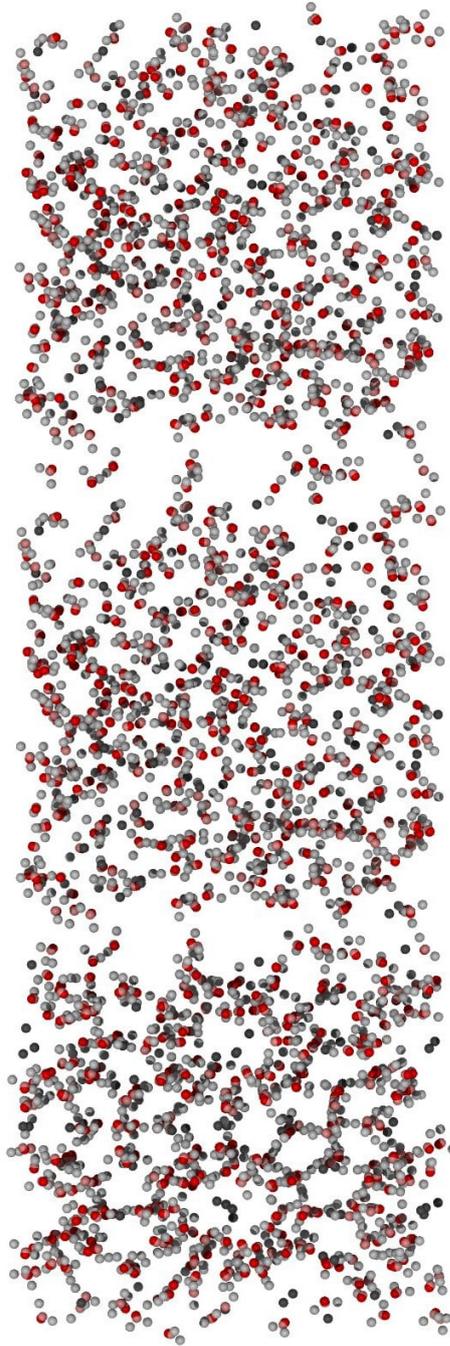


**Abb. A.11.:** Durch die Kombination von vier W24- und einem W20-Käfig können alle normalerweise in der SI-Struktur vorkommenden Wechselwirkungen auf kurze und mittlere Distanz untersucht werden. Die Stabilität des Käfigs ist dabei entsprechend höher als bei Mono- und Diclathraten.

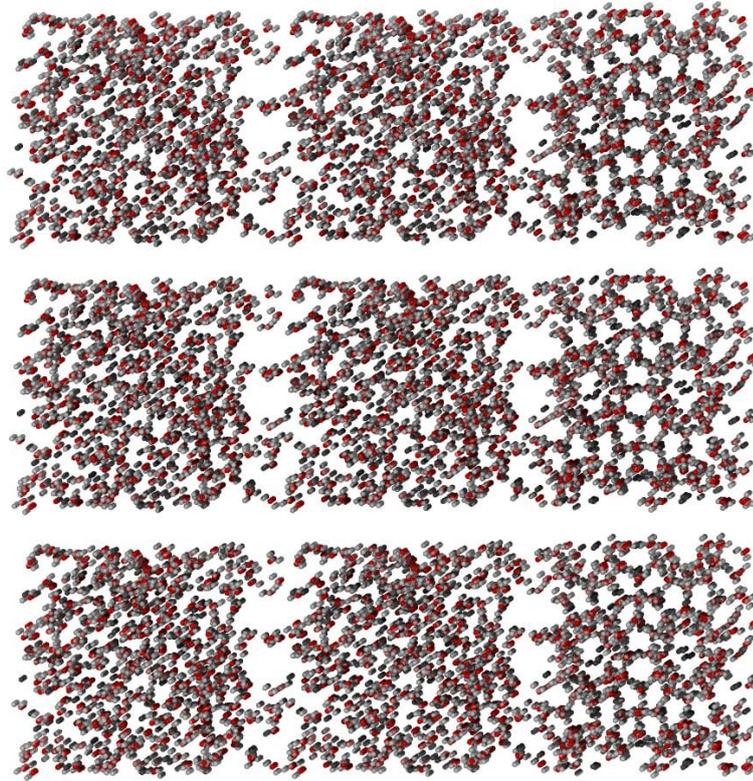
Wird neben der Wiederholung einer Struktur entlang einer Achse nun auch eine mehrdimensionale Erweiterung angestrebt, so steht die Kombination von W20- und W24-Käfigen in Form der W86-Struktur bereit. Diese besteht im Wesentlichen aus 2 Reihen von Käfigen. Eine Reihe hat die Struktur W24-W20-W24 und die andere Reihe die Struktur W24-W24. Damit bildet diese Struktur einen zentralen Teil der SI-Struktur. Alle Interaktionen zwischen den verschiedenen Gästen in den verschiedenen Käfigen können durch unterschiedliche Besetzungen dieser Käfige untersucht werden. Ebenso kann der Einfluss von verschiedenen Besetzungsgraden und neutralen Gästen zwischen den geladenen Gastteilchen beurteilt werden.



**Abb. A.12.:** 368 Wassermoleküle (rot, weiß) können bis zu 64 Käfige bilden. Diese sind mit der identischen Anzahl an Kationen und Anionen (cyan) besetzt. Eine identische Zusammensetzung in der Flüssigphase ist im oberen Teil der Abbildung zu sehen.



**Abb. A.13.:** Die Erweiterung um eine Mischphasenbox ermöglicht die Bildung von 32 weiteren Käfigen. Diese sind mit der identischen Anzahl an Kationen und Anionen (cyan) besetzt. Der Ablauf dieser Simulationen ist unter F.4 zu sehen.



**Abb. A.14.:**  $3 \cdot 3 \cdot 3$  Boxen, davon 9 solide Clathratphasen und 18 flüssige Mischphasen gleicher Zusammensetzung. Somit wird die verlängerte Struktur von zuvor zu einem Würfel erweitert. Der Ablauf dieser Simulationen ist unter F.5 zu sehen.

## B. Input quantenchemischer Simulation

Zur Durchführung der quantenchemischen Rechnungen wurde das Gaussian16-Programm verwendet [81]. Dabei wurde die DFT-Methode des B3LYP-Hybridfunktionals mit den 6-31+G\*- und Def2TZVP-Basissätzen verwendet. Als zusätzliche Korrektur wurde die D3-Dispersionsanpassung nach GRIMME et al. angewendet.

---

Beispielinput für NBO-Rechnung:

%nprocs=16

%mem=45GB

# B3LYP Def2TZVP Empiricaldispersion=GD3 SCF=XQC pop=nbo6read

W5Cl2 06.01.2023 Für Potenzialrechnungen

-2 1

O 0.106248 -0.111021 -0.088193

O 2.494457 0.135509 -1.358882

O 0.520407 0.154428 2.583480

O 4.475162 -0.161353 0.476757

O 3.178191 -0.143343 3.062316

H 3.436966 -0.956540 3.520013

H 4.923122 -0.977645 0.210965

H 3.737269 -0.033837 -0.175385

H 2.400868 0.943860 -1.883784

H 1.633918 0.026462 -0.875325

H -0.395617 -0.915373 -0.285405

H 0.093029 -0.020828 0.900768

H 0.184041 0.970753 2.981112

H 1.449843 0.054329 2.918318

H 3.801196 -0.056800 2.293942

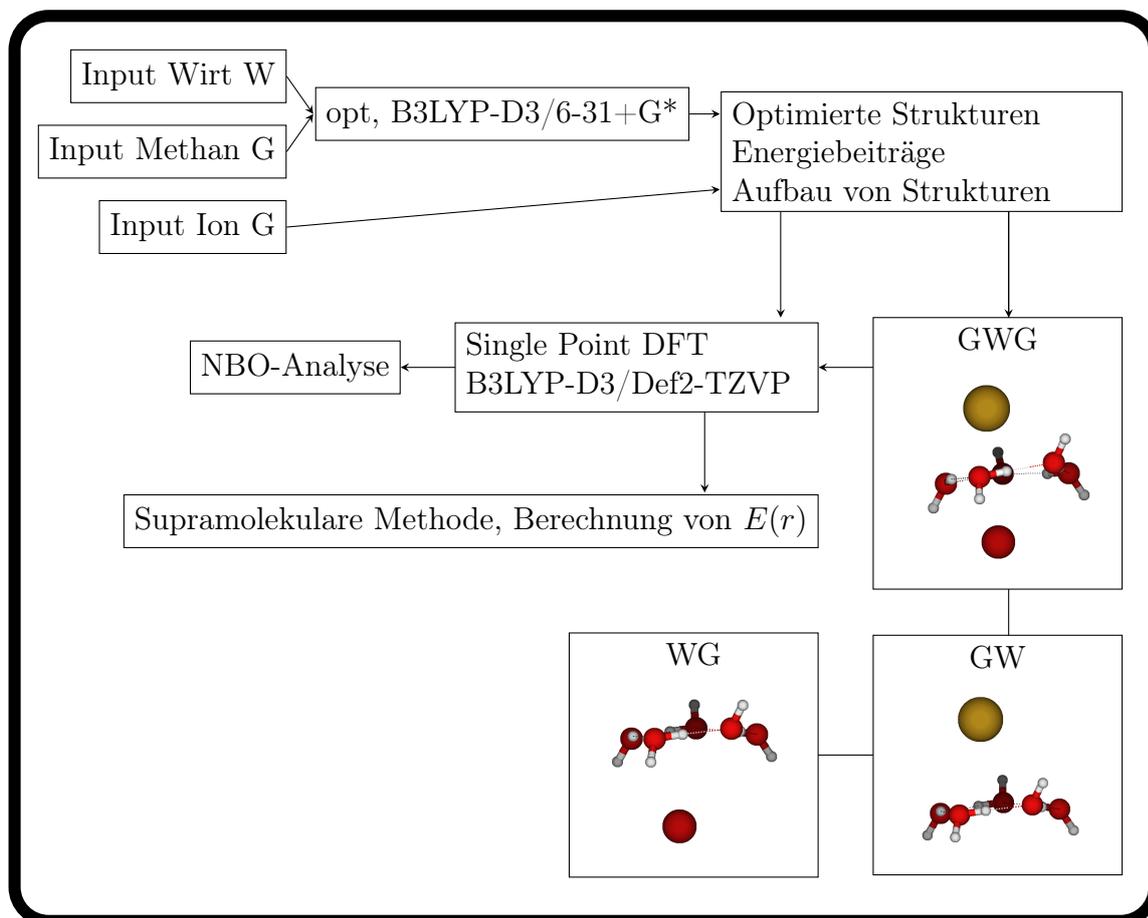
Cl 2.404023 -1.20000 1.543622

Cl 2.404023 1.20000 1.543622

\$nbo file=Cl nrt plot thresh=1.4 \$end

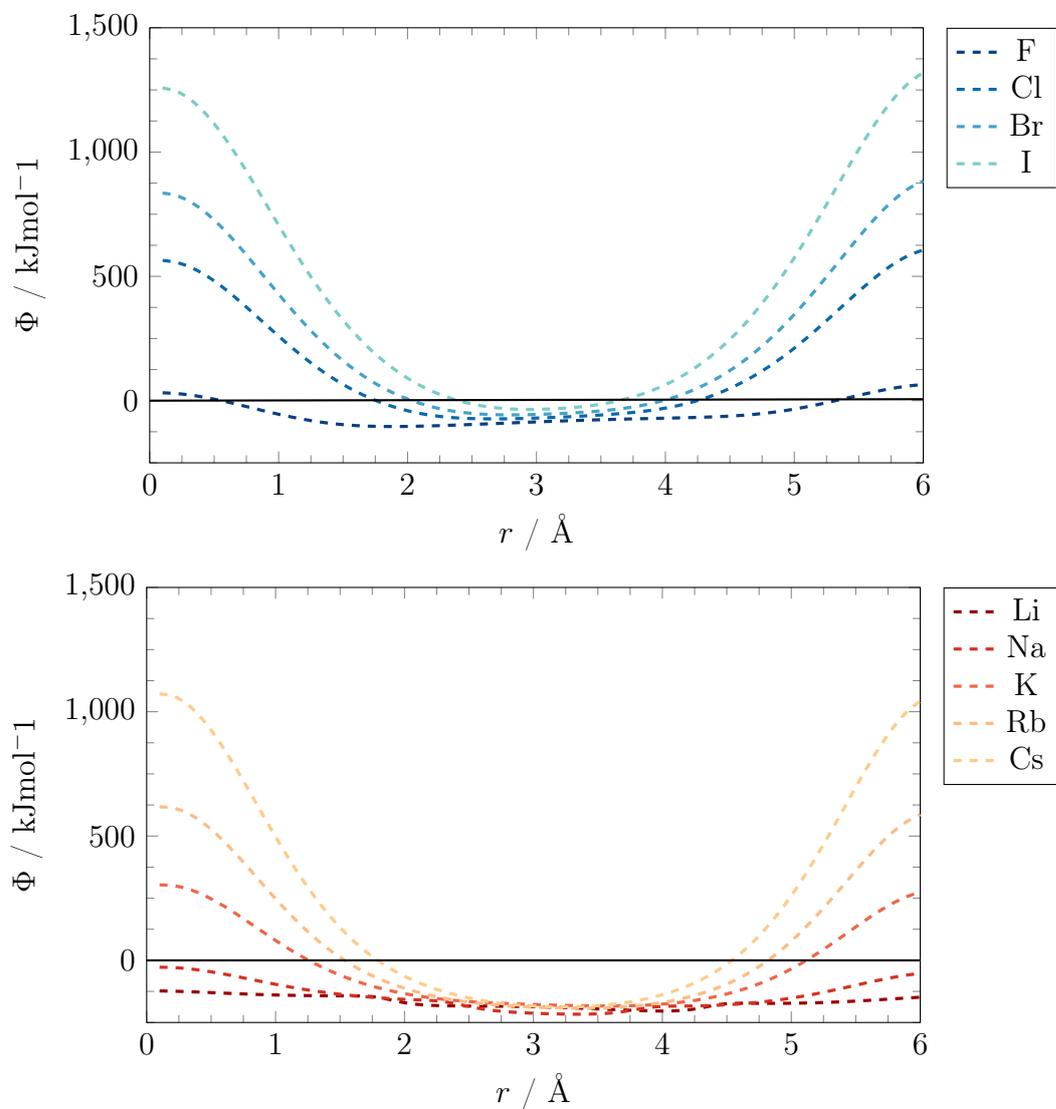
## C. Ablauf quantenchemischer Rechnungen

Der Großteil der quantenchemischen Rechnungen folgen einem gleichbleibenden Ablaufschema. Zunächst werden Gast- und Wirtsstrukturen einzeln vorbereitet und optimiert. Für komplexe Strukturen werden weniger Freiheitsgrade in der Optimierung eingesetzt, indem die Winkel festgelegt werden.

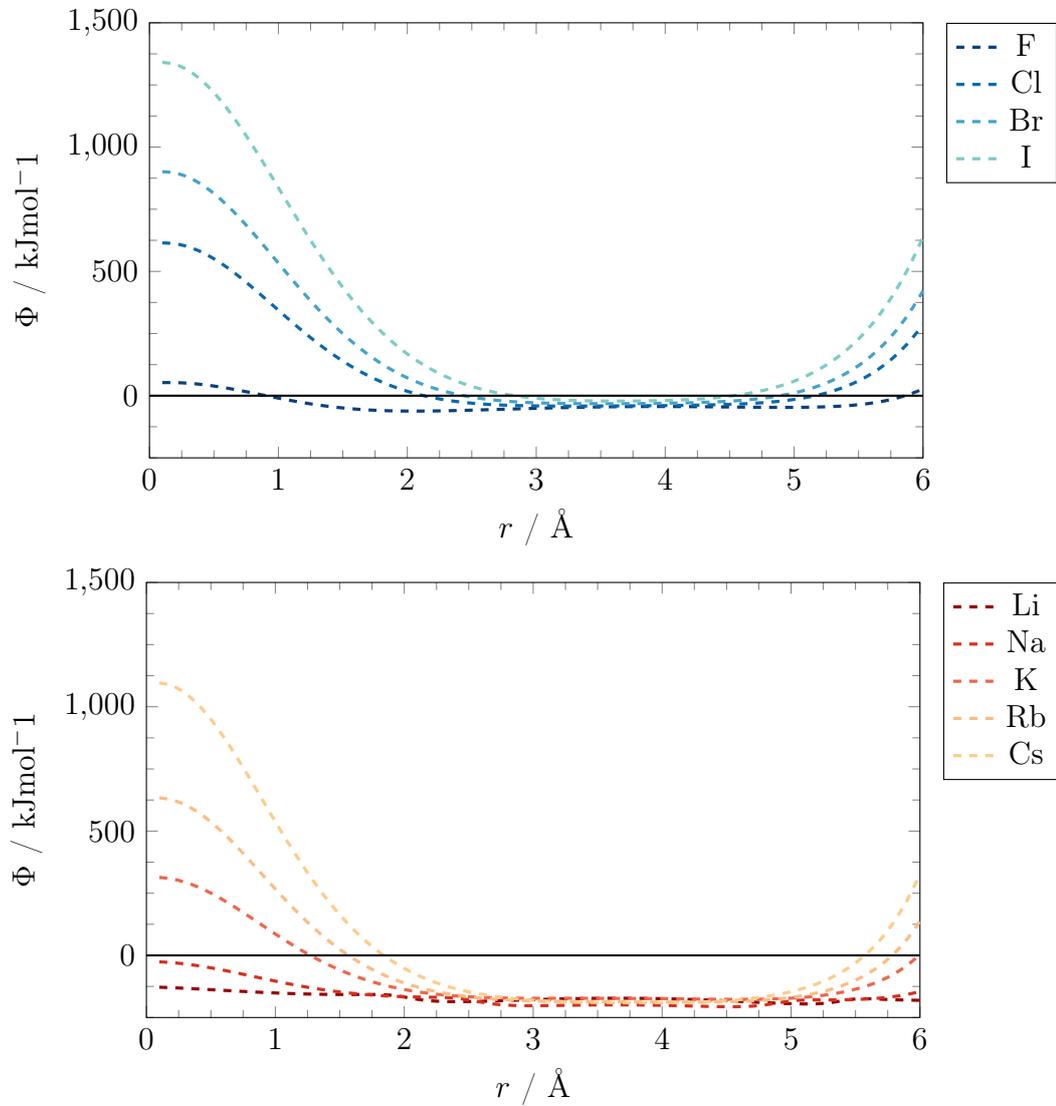


**Abb. C.1.:** Fließschema für den Ablauf quantenchemischer Berechnungen, im Besonderen der Potenzialbestimmung zwischen Wirt und verschiedenen Gästen. Auf einen Optimierungsschritt folgt die SP-Berechnung mit anschließender Weiterverarbeitung der erhaltenen Energiedaten.

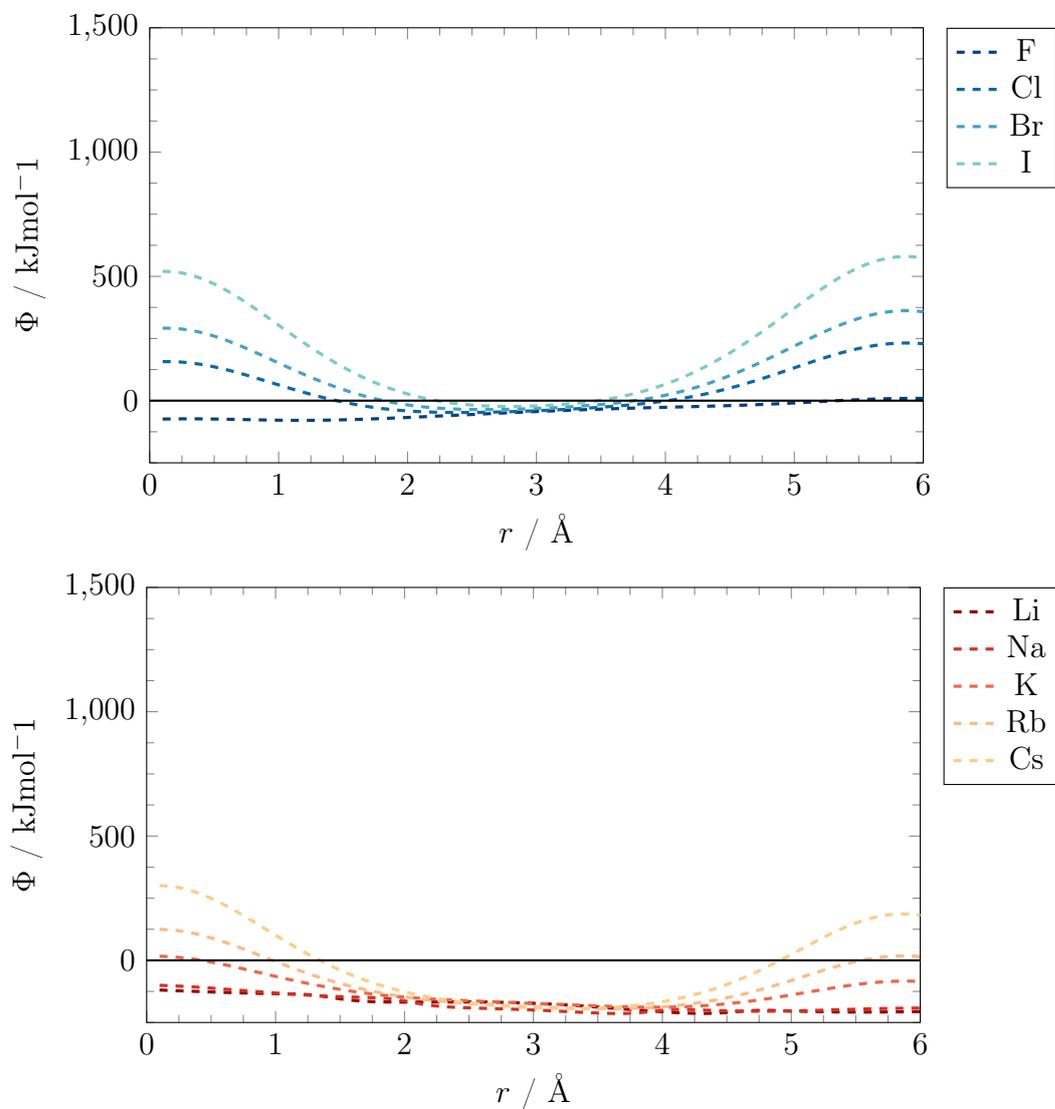
## D. Verschiedene QC-Potenziale



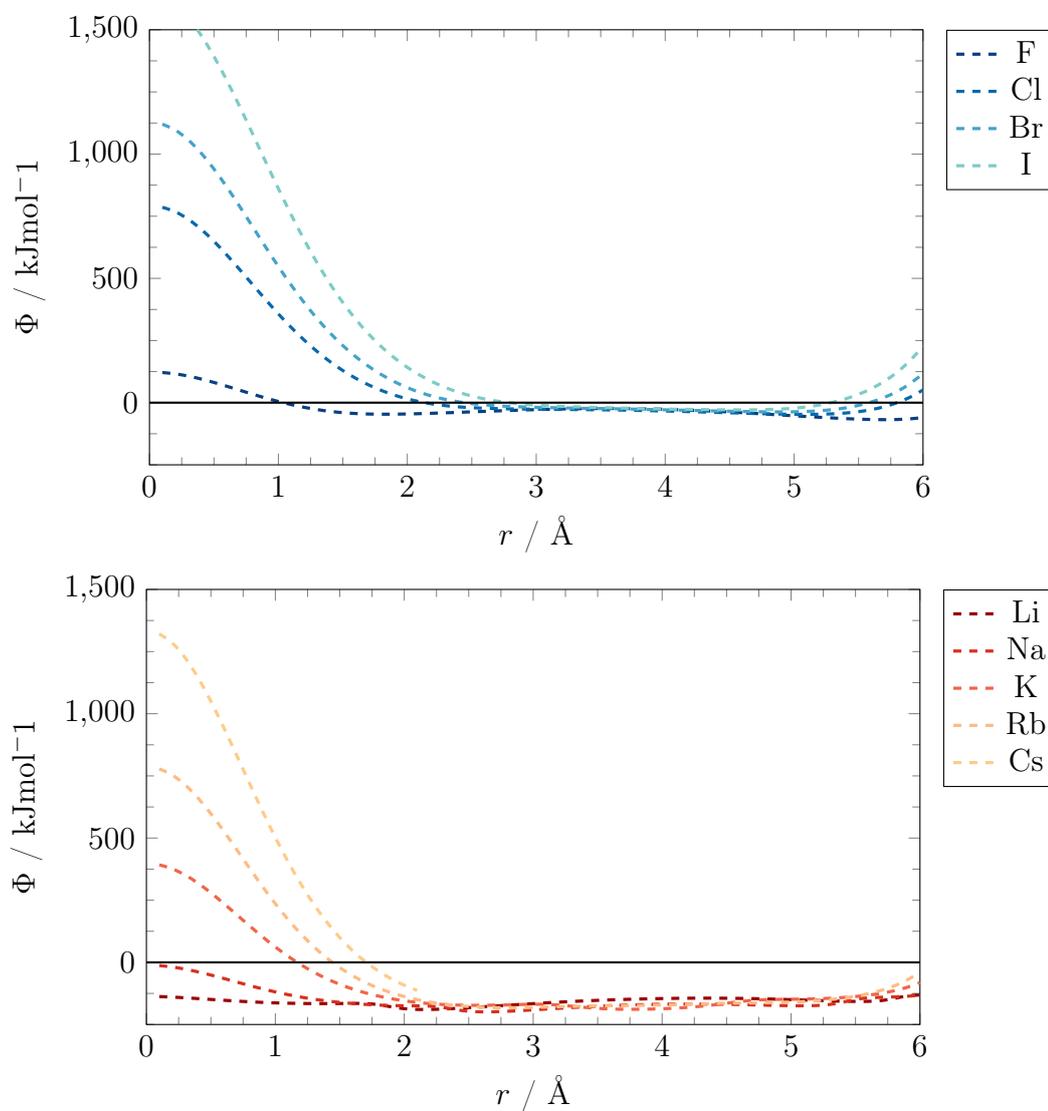
**Abb. D.1.:** Wirt-Gast-Interaktion des W20-Käfigs für verschiedene Anionen und Kationen entlang einer Achse zwischen zwei gegenüberliegenden pentagonalen Grenzflächen. In der oberen Abbildung sind die verschiedenen Anionen aufgeführt, unten sind die verschiedenen Kationen zu sehen. Beide stimmen darin überein, dass sehr kleine Ionen kaum Interaktionen mit der Grenzfläche zeigen, sondern einfach durch sie hindurchdiffundieren können.



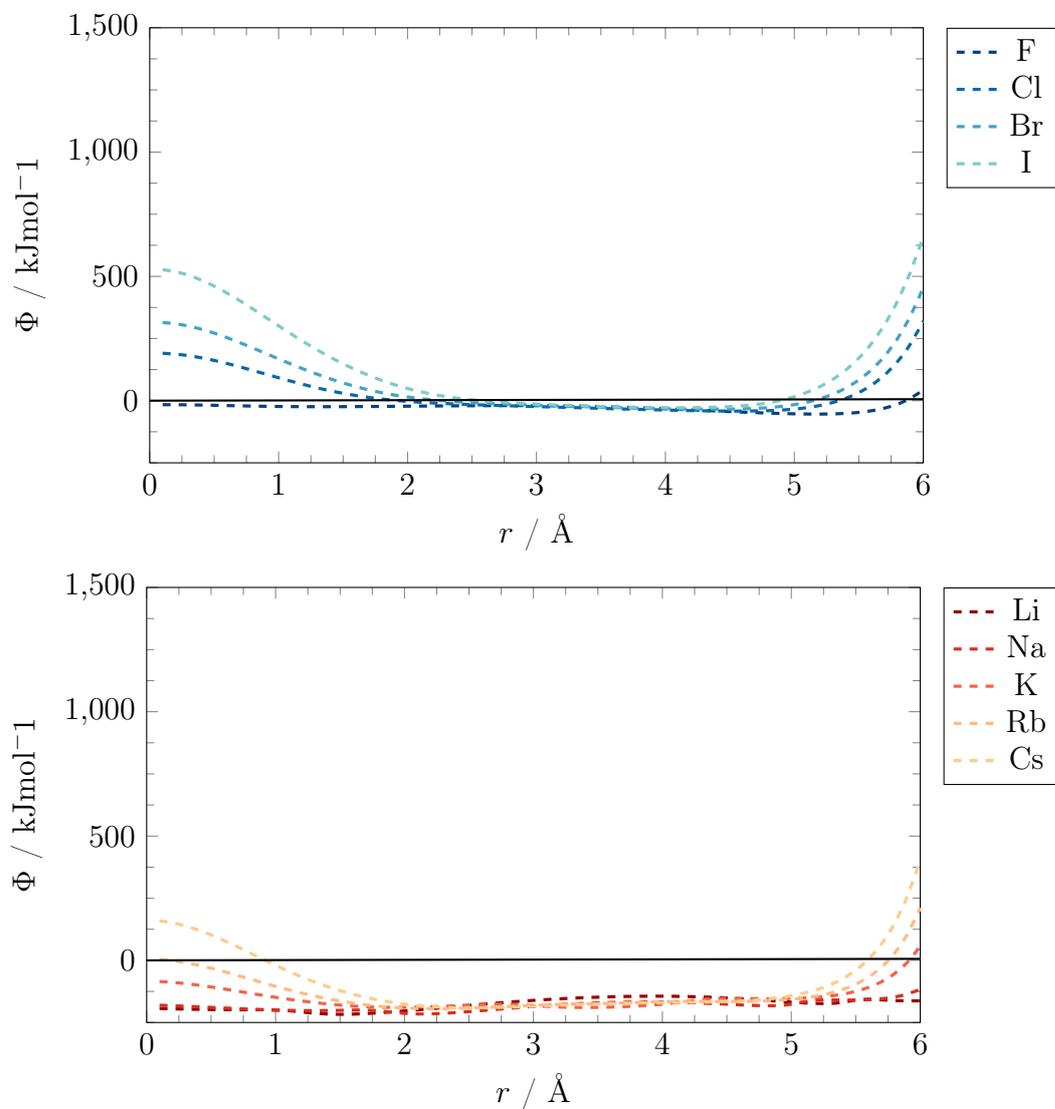
**Abb. D.2.:** Wirt-Gast-Interaktion des W24-Käfigs für verschiedene Anionen und Kationen entlang einer Achse zwischen zwei pentagonalen Grenzflächen. In der oberen Abbildung sind die verschiedenen Anionen aufgeführt, unten sind die verschiedenen Kationen zu sehen. Beide stimmen darin überein, dass sehr kleine Ionen kaum Interaktionen mit der Grenzfläche zeigen, sondern einfach durch sie hindurchdiffundieren können.



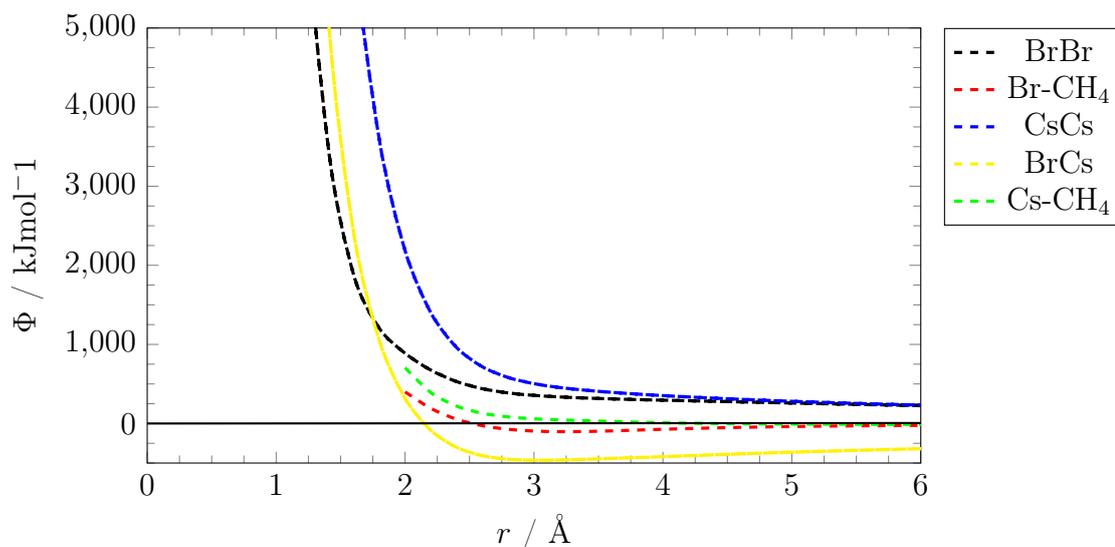
**Abb. D.3.:** Wirt-Gast-Interaktion des W24-Käfigs für verschiedene Anionen und Kationen entlang einer Achse zwischen zwei gegenüberliegenden hexagonalen Grenzflächen. In der oberen Abbildung sind die verschiedenen Anionen aufgeführt, unten sind die verschiedenen Kationen zu sehen. Beide stimmen darin überein, dass sehr kleine Ionen kaum Interaktionen mit der Grenzfläche zeigen, sondern einfach durch sie hindurchdiffundieren können.



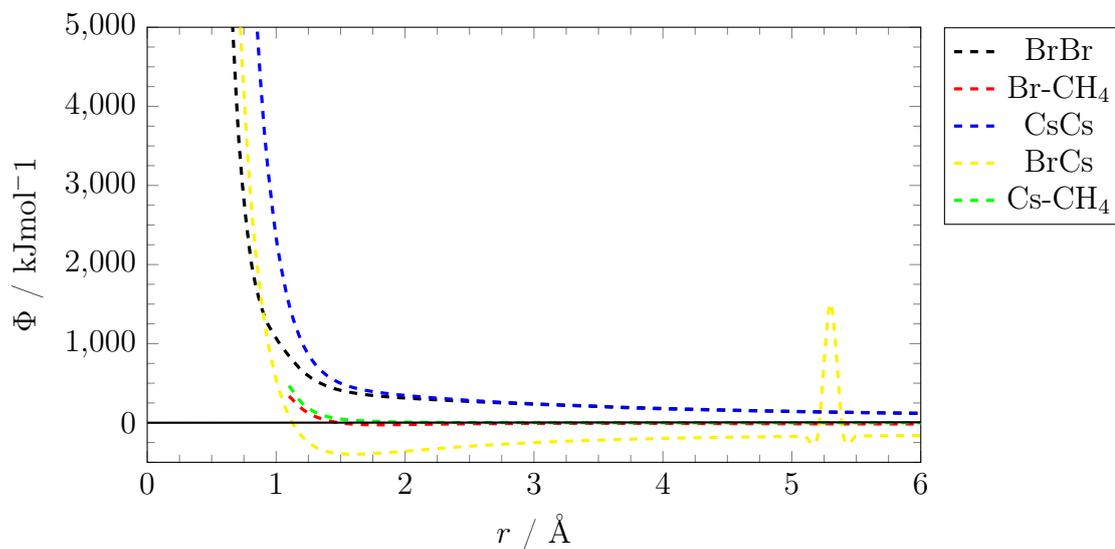
**Abb. D.4.:** Wirt-Gast-Interaktionspotenzial des W28-Käfigs für verschiedene Anionen und Kationen entlang einer Achse zwischen zwei gegenüberliegenden pentagonalen Grenzflächen. In der oberen Abbildung sind die verschiedenen Anionen aufgeführt, unten sind die verschiedenen Kationen zu sehen. Beide stimmen darin überein, dass sehr kleine Ionen kaum Interaktionen mit der Grenzfläche zeigen, sondern einfach durch sie hindurchdiffundieren können.



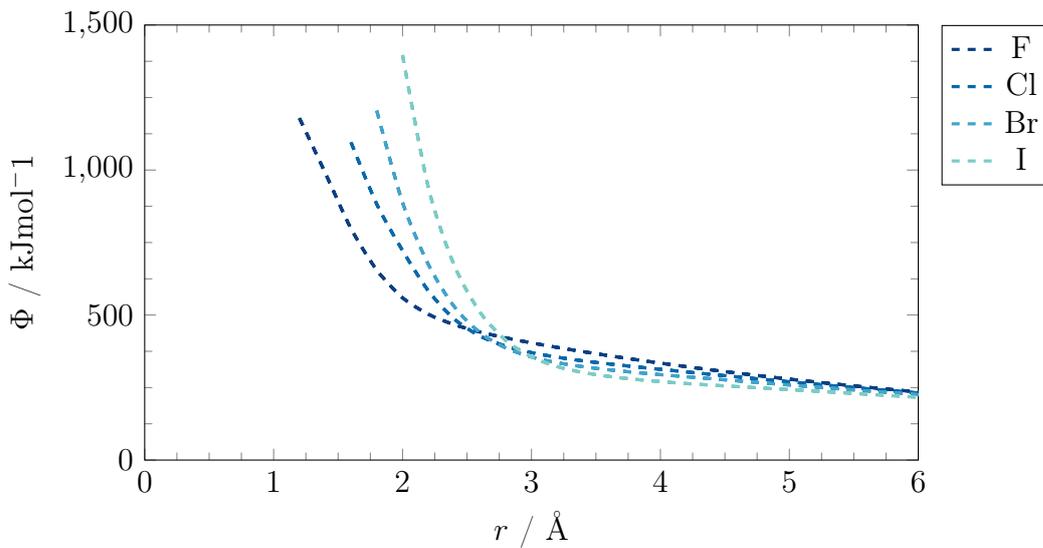
**Abb. D.5.:** Wirt-Gast-Interaktionspotenzial des W28-Käfigs für verschiedene Anionen und Kationen entlang einer Achse zwischen zwei gegenüberliegenden hexagonalen Grenzflächen. In der oberen Abbildung sind die verschiedenen Anionen aufgeführt, unten sind die verschiedenen Kationen zu sehen. Beide stimmen darin überein, dass sehr kleine Ionen kaum Interaktionen mit der Grenzfläche zeigen, sondern einfach durch sie hindurchdiffundieren können.



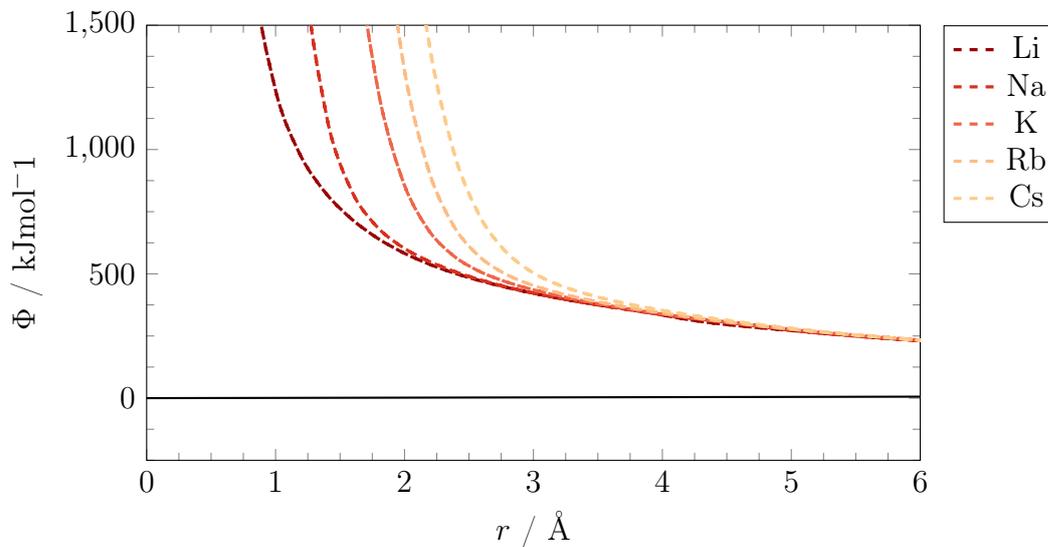
**Abb. D.6.:** Gast-Gast-Interaktionspotenziale innerhalb verschiedener Gast-Gast-Paare getrennt von einer pentagonalen Grenzfläche. Die Interaktion der Ionen mit neutralen Methangästen ist bedeutend geringer als die zwischen zwei identischen oder gegensätzlich geladenen Ionen, nähert sich sogar null an. Die Interaktion identischer Ladungsträger unterscheidet sich maßgeblich durch den Ionenradius der verschiedenen Ionen.



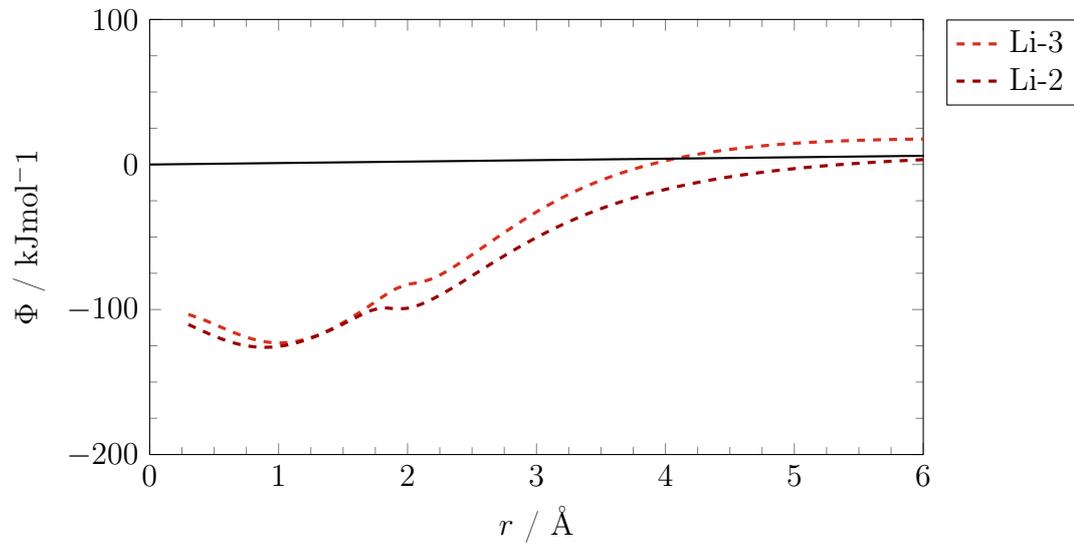
**Abb. D.7.:** Gast-Gast-Interaktionspotenziale zwischen verschiedenen Gästen entlang der hexagonalen Grenzfläche. Die Interaktion der Ionen mit neutralen Methangästen ist bedeutend geringer als die zwischen zwei identischen oder gegensätzlich geladenen Ionen, nähert sich sogar null an. Die Interaktion identischer Ladungsträger unterscheidet sich maßgeblich durch den Ionenradius der verschiedenen Ionen.



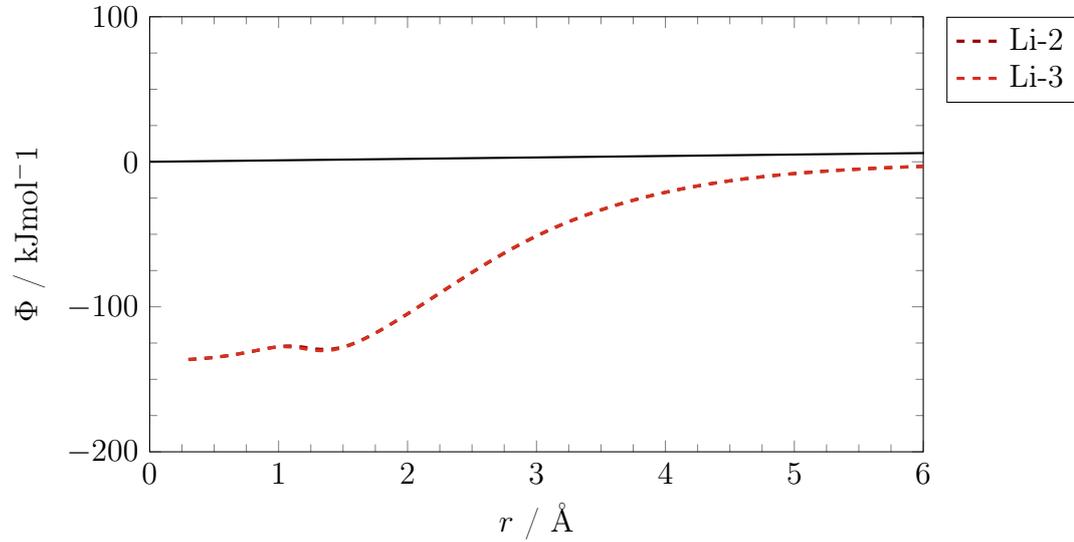
**Abb. D.8.:** Auftragung sämtlicher anionischer Gast-Gast-Wechselwirkungspotenziale gleicher Anionen mit einer pentagonalen Grenzfläche dazwischen. Zu erkennen ist, dass für manche Kombinationen eine reduzierte COULOMB-Interaktion auftritt. Einige Kombinationen zeigen beinahe unverfälschtes COULOMB-Verhalten.



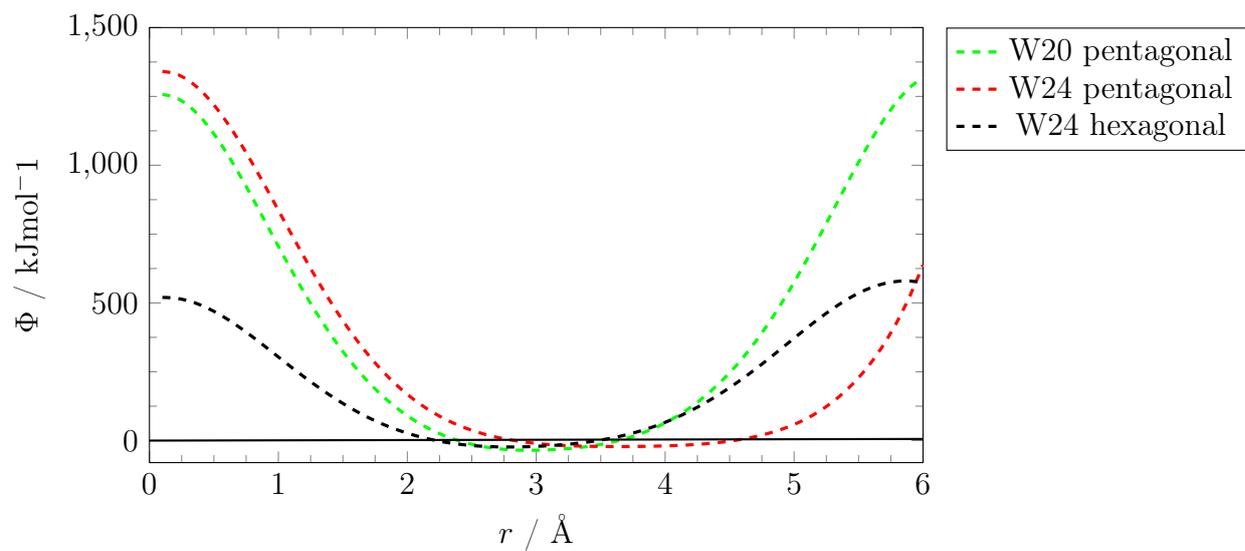
**Abb. D.9.:** Auftragung sämtlicher kationischer Gast-Gast-Wechselwirkungspotenziale gleicher Kationen mit einer pentagonalen Grenzfläche dazwischen. Zu erkennen ist, dass für manche Kombinationen eine reduzierte COULOMB-Interaktion auftritt. Einige Kombinationen zeigen beinahe unverfälschtes COULOMB-Verhalten. Das Verhalten für größere Abstände stimmt bei allen Kombinationen überein



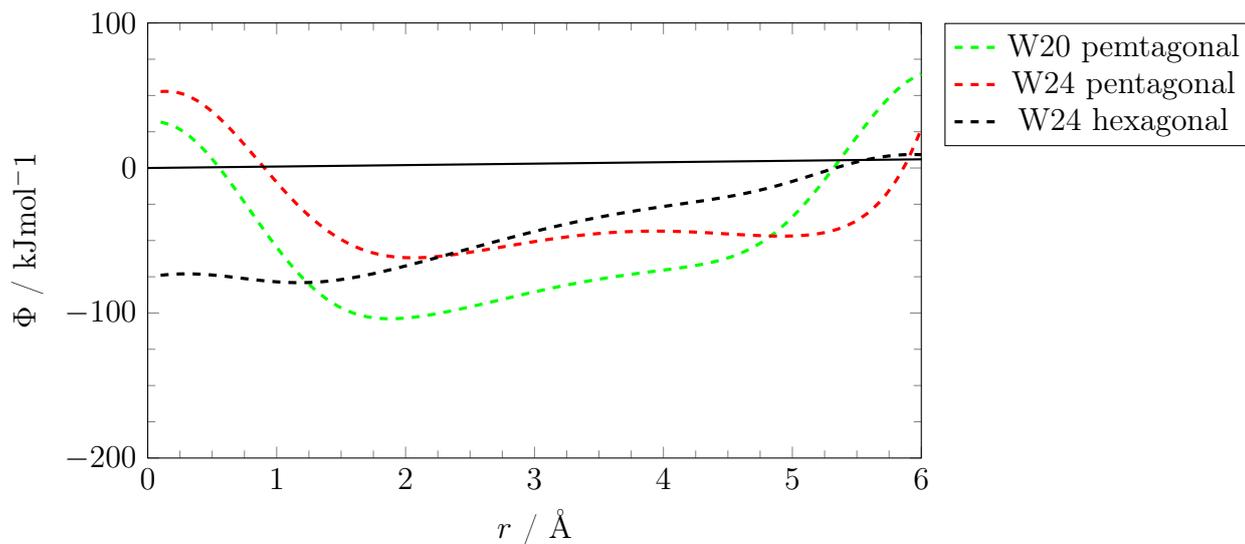
**Abb. D.10.:** Seitenabhängige Gast-Wirt-Interaktionspotenziale für pentagonale Grenzflächen am Beispiel des  $\text{Li}^+$ -Ions. Zu erkennen ist, dass die Seite mit mehr Wasserstoffatomen für mittlere und größere Abstände eine stärkere attraktive Wechselwirkung aufweist, als die Seite mit weniger Wasserstoffatomen außerhalb der Ebene.



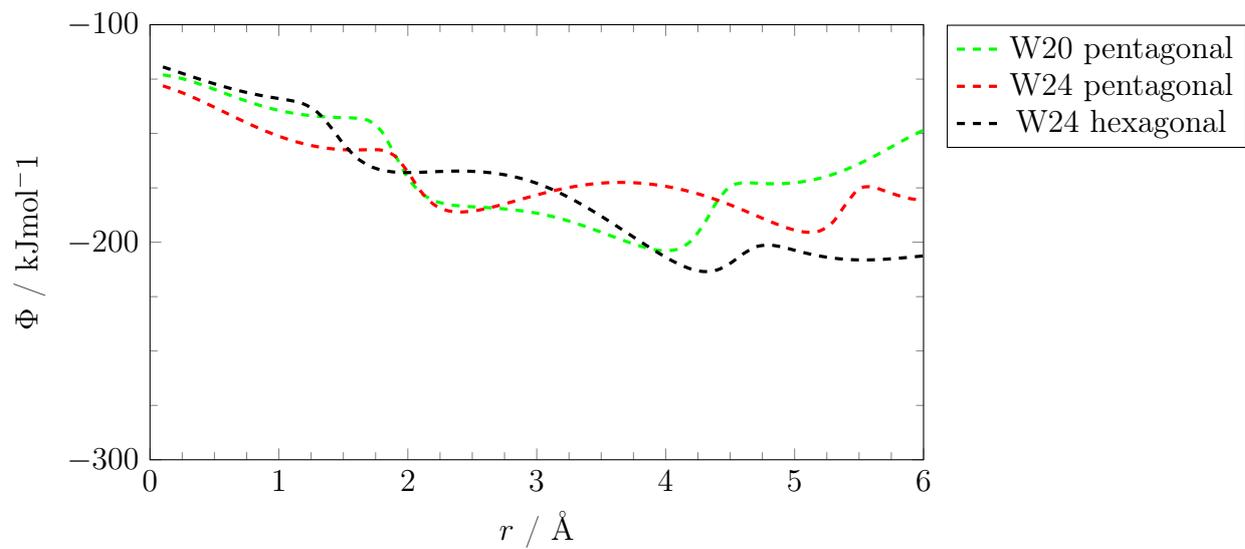
**Abb. D.11.:** Seitenabhängige Gast-Wirt-Interaktionspotenziale für hexagonale Grenzflächen am Beispiel des  $\text{Li}^+$ -Ions. Es ist kein Unterschied zwischen den beiden Kurven zu erkennen.



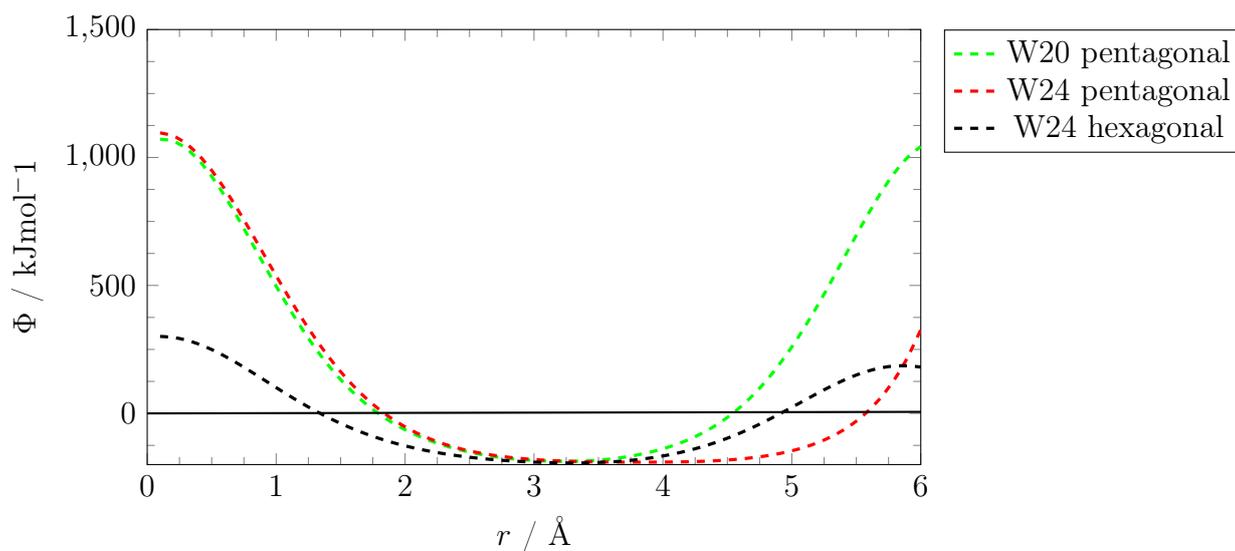
**Abb. D.12.:** Gast-Wirt-Wechselwirkungspotenziale für  $\text{I}^-$  innerhalb der verschiedenen Wirtskäfige entlang der unterschiedlichen Achsen, welche für die W20- und W24-Käfige definiert wurden. Die unterschiedliche Distanz zwischen den pentagonalen Flächen der beiden Strukturen ist deutlich zu erkennen. Ebenso die geringere repulsive Kraft, welche bei einer Annäherung an eine der hexagonalen Grenzflächen im Vergleich zur Annäherung an pentagonale Grenzflächen wirkt. Dies kann mit der größeren Fläche der hexagonalen Grenzfläche begründet werden.



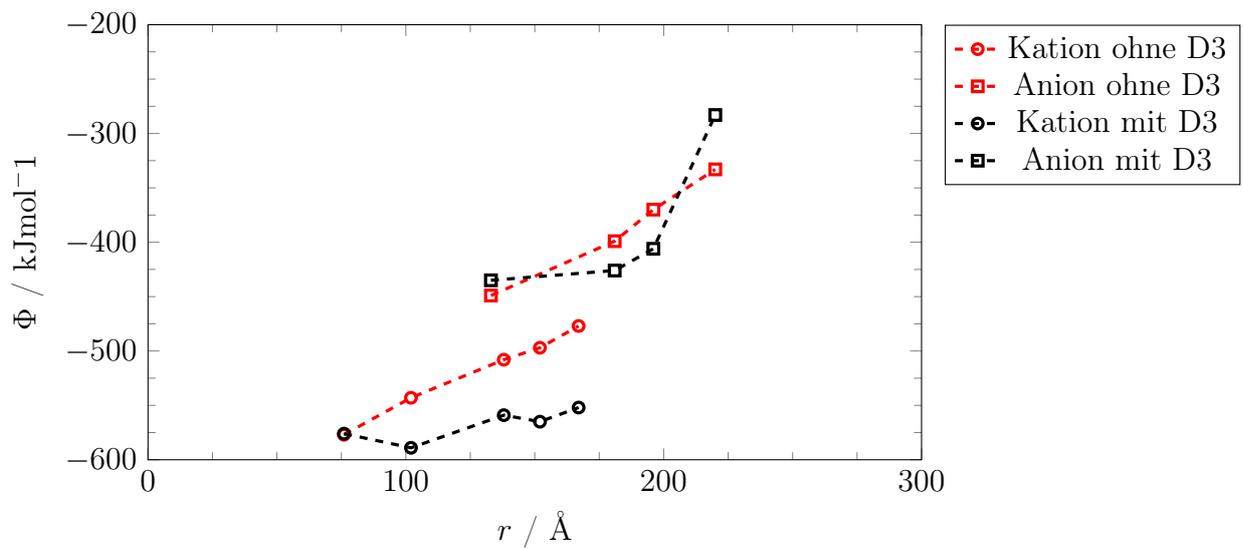
**Abb. D.13.:** Gast-Wirt-Wechselwirkung für  $\text{F}^-$  innerhalb der verschiedenen Wirtskäfige entlang der unterschiedlichen Achsen, welche für die W20- und W24-Käfige definiert wurden. Erkennbar ist, dass das kleinste betrachtete Anion, für die pentagonalen Grenzflächen deutliche Potentialtöpfe aufweist, während für die deutlich größere, hexagonale Grenzfläche ein instabileres Profil aufweist, das beinahe für die ganze betrachtete Distanz im stabilisierten Bereich vorliegt. Die pentagonalen Achsen der W24- und W20-Käfige unterscheidet sich insofern, als die W20-Interaktion über den gesamten Bereich in starker Interaktion mit dem Käfig steht. Diese ist in der Mitte für den W24-Käfig etwas geringer, sodass ein lokales Maximum im Potentialtopf beobachtet werden kann.



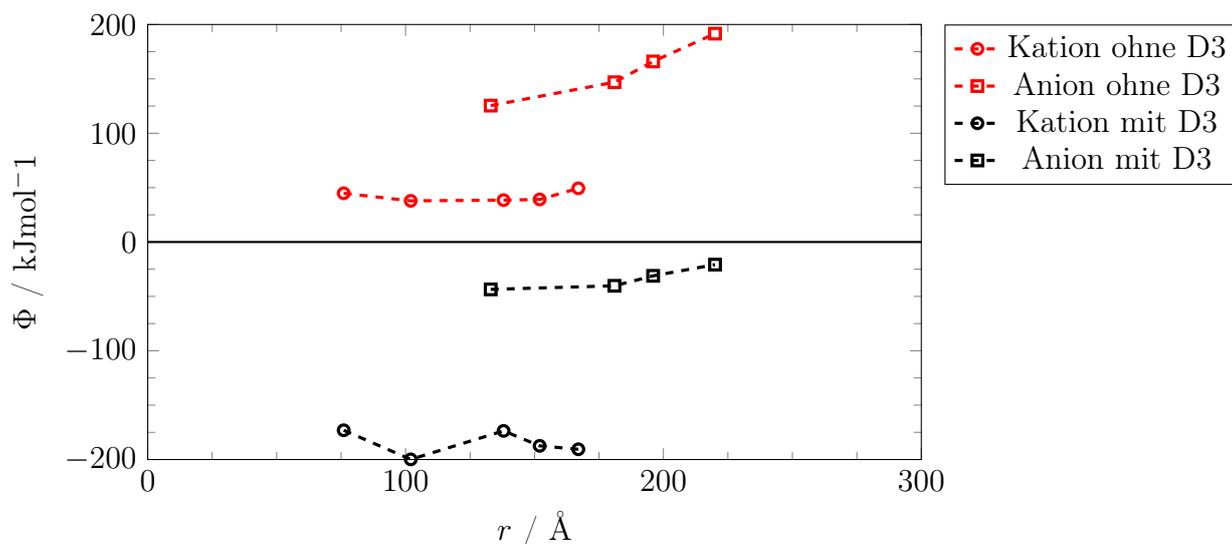
**Abb. D.14.:** Gast-Wirt-Wechselwirkungspotenziale für  $\text{Li}^+$  innerhalb der verschiedenen Wirtskäfige entlang der unterschiedlichen Achsen, welche für die W20- und W24-Käfige definiert wurden. Erkennbar ist, dass das kleinste betrachtete Kation, für die pentagonale Achse der W20-Struktur einen deutlichen Potenzialtopf aufweist, während für die deutlich größere, hexagonale Grenzfläche ein instabileres Profil aufweist, welches Minima in kurzem Mittelpunktabstand zu den beiden Grenzflächen aufweist.



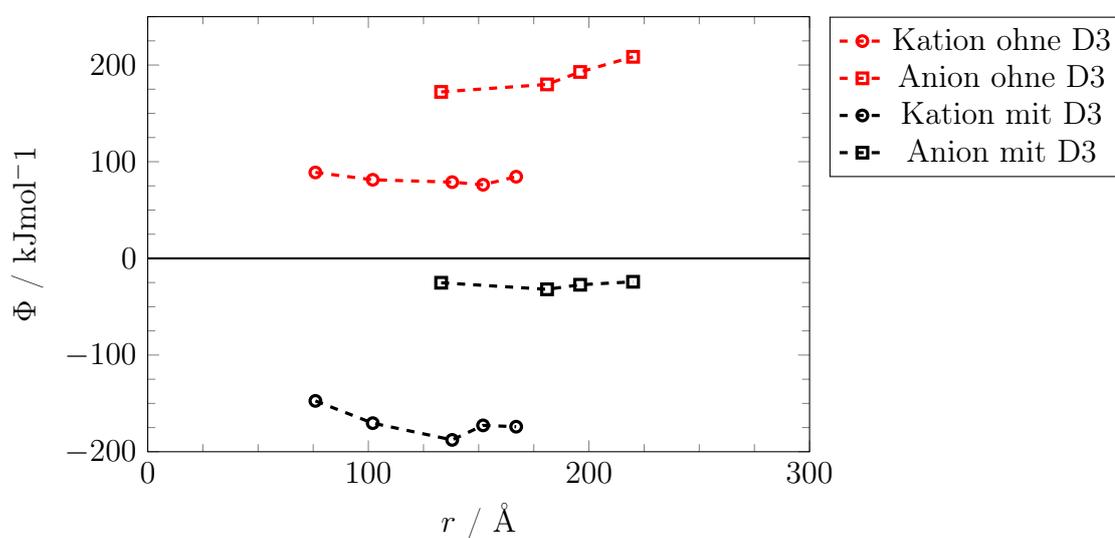
**Abb. D.15.:** Gast-Wirt-Wechselwirkungspotenziale für  $\text{Cs}^+$  innerhalb der verschiedenen Wirtskäfige entlang der unterschiedlichen Achsen, welche für die W20- und W24-Käfige definiert wurden. Ebenso wie für das  $\text{I}^-$ -Profil kann ein stark ausgeprägter Potenzialtopf festgestellt werden, sodass die Positionierung innerhalb des Potenzialtopfs deutlich kategorisiert werden kann. Ebenfalls ist die Übereinstimmung der pentagonalen Achsen der beiden Käfige deutlich erkennbar, wobei die Achse des W24-Käfigs länger ist, der Potenzialtopf somit insgesamt verbreitert ist. Der Verlauf der Achse der hexagonalen Flächen ist insgesamt etwas flacher ausgeprägt, sodass die Potenzialränder bei etwa 800  $\text{kJ/mol}$  weniger liegen.



**Abb. D.16.:** Gast-Wirt-Wechselwirkungsenergie-Ionengrößenprofil zur Bestimmung des Einflusses der Dispersionskorrektur für den W20-Käfig. Es ist erkennbar, dass besonders im Falle mittlerer oder größerer Kationen ein starker Einfluss (etwa 20 %) der Dispersionskorrektur vorhanden ist. Dieser fällt für die Anionen bedeutend geringer aus (etwa 10 %), während für  $F^-$  und  $I^-$  durch die Dispersionskorrektur eine geringere Stabilität aufweist.



**Abb. D.17.:** Gast-Wirt-Wechselwirkungsenergie-Ionengrößenprofil zur Bestimmung des Einflusses der Dispersionskorrektur für den W24-Käfig. Sowohl für Anionen als auch Kationen kann eine deutliche Stabilisierung erkannt werden, wo die Strukturen ohne Dispersionskorrektur deutlich destabilisiert sind. Insgesamt ist der Verlauf sehr ähnlich zum Verhalten im W28-Käfig.



**Abb. D.18.:** Gast-Wirt-Wechselwirkungsenergie-Ionengrößenprofil zur Bestimmung des Einflusses der Dispersionskorrektur für den W28-Käfig. Sowohl für Anionen als auch Kationen kann eine deutliche Stabilisierung erkannt werden, wo die Strukturen ohne Dispersionskorrektur deutlich destabilisiert sind. Insgesamt ist der Verlauf sehr ähnlich zum Verhalten im W24-Käfig.

## E. Input molekulardynamischer Simulationen

### Beispiel Simulationsparameter

```
title = Yo ; a string
cpp = /lib/cpp ; c-preprocessor
integrator = md
dt = 0.002 ; time step
nsteps = 5000000 ; number of steps
nstcomm = 1 ; reset c.o.m. motion
nstxout = 0 ; write coords
nstxtcout = 50
nstvout = 0 ; write velocities
nstlog = 500 ; print to logfile
nstenergy = 1000 ; print energies
nstlist = 6 ; update pairlist
ns_type = grid ; pairlist method
Coulombtype = pme
vdwtype = PME
fourierspacing = 0.12
pmeorder = 4
optimize_fft = yes
ewald_rtol = 1.0e-5
DispCorr = EnerPres
constraint_algorithm = settle
shake_tol = 1.0e-4
rlist = 0.9 ; cut-off for ns
rvdw = 0.9 ; cut-off for vdw
rCOULOMB = 0.9 ; cut-off for COULOMB
Tcoupl = nose-hoover ; temperature coupling
ref_t = 290
```

```
tc-grps = System
tau_t = 1.0
Pcoupl = Parrinello-Rahman ; pressure bath
Pcoupltype = anisotropic ; pressure geometry
tau_p = 2.0 2.0 2.0 0.0 0.0 0.0 ; p-coupling time
compressibility = 3.3e-6 3.3e-6 3.3e-6 0 0 0
ref_p = 200.0 200.0 200.0 0 0 0
gen_vel = yes ; generate initial velocities
gen_temp = 100 ; initial temperature
gen_seed = 1993 ; random seed
cutoff-scheme = Verlet
lj-pme-comb-rule = geometric
```

---

## Kraftfeldparameter Wasser TIP4P/2005:

**Tab. E.1.:** Kraftfeldparameter für Atome inklusive united Atoms.

name	mass	charge	ptype	c6	c12
ow	15.99940	0.00000	A	0.31589	0.77491
hw	1.00790	0.55640	A	0.00000	0.00000
vw	0.00000	-1.11280	A	0.00000	0.00000
ch4	16.04	0.0000	A	0.373	1.22635

**Tab. E.2.:** Kraftfeldparameter für Wasser-Moleküle.

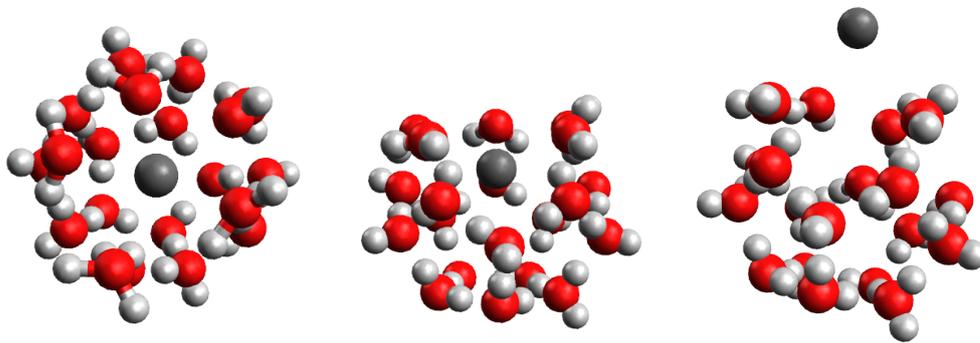
nr	type	resnr	residue	atom	cgnr	charge	mass
1	ow	1	sol	ow	1	0.0	15.99940
2	hw	1	sol	hw	1	0.5564	1.00800
3	hw	1	sol	hw	1	0.5564	1.00800
4	vw	1	sol	vw	1	-1.1128	0.0

**Tab. E.3.:** SETTLE-Parameter.

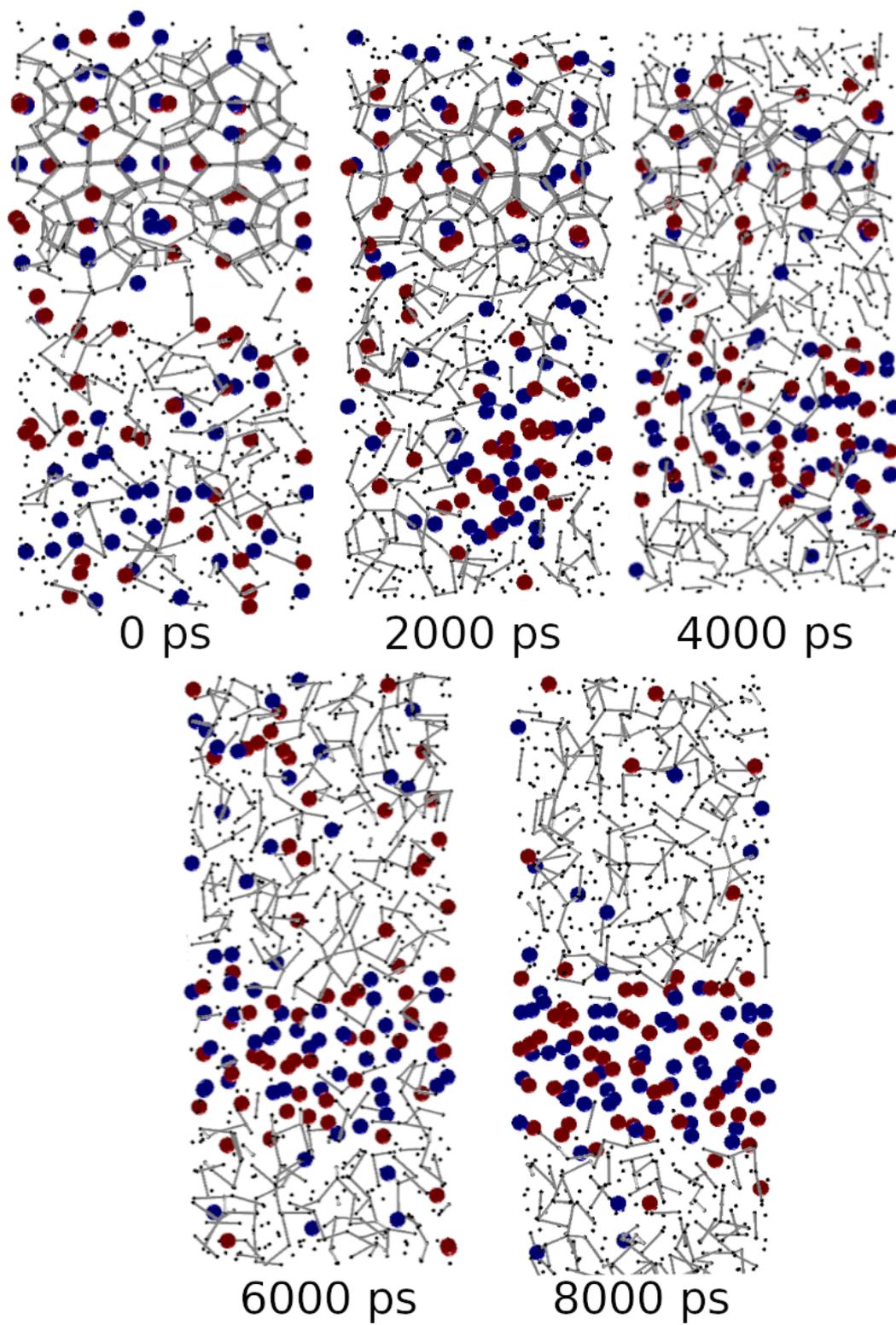
ow	funct	doh	dhh
1	1	0.09572	0.15139



## F. Ablauf molekulardynamischer Simulationen

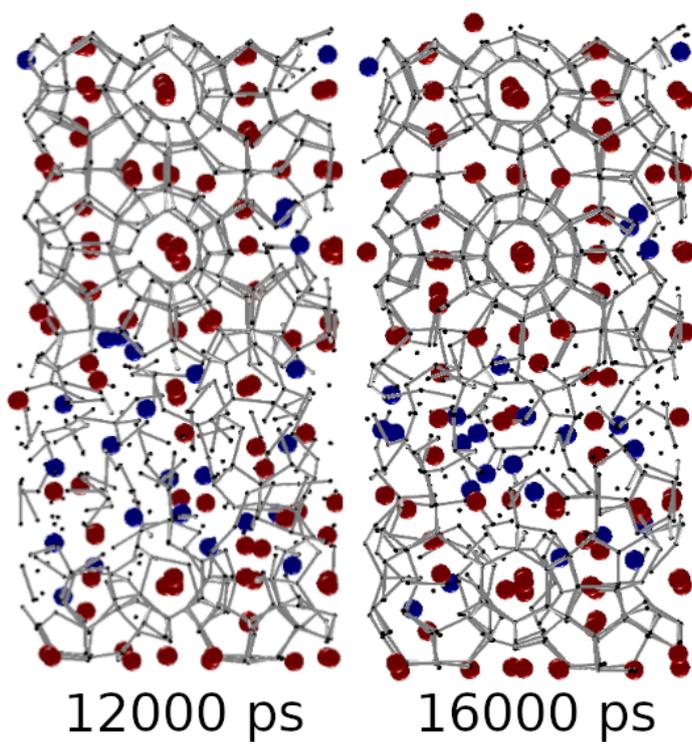
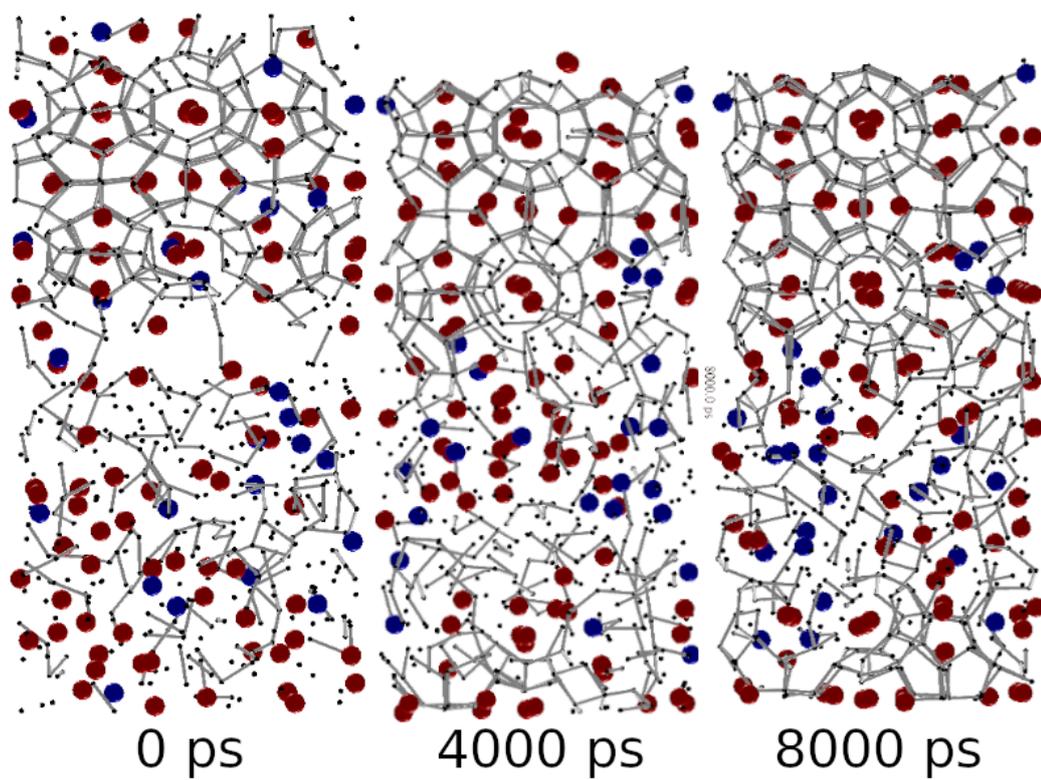


**Abb. F.1.:** Vereinfachter Ablauf von Clathratabbauprozessen. Zu erkennen ist, dass zunächst die äußere Wirtsgrenzfläche aufgebogen wird, sich dabei der mittlere Wasser-Wasser-Abstand verringert und das Gastteilchen durch den umgebenen Druck durch die geöffnete Fläche aus dem zerfallenden Käfig herausbefördert wird. Danach nimmt das Wasser zunehmenden Flüssigstruktur an. Aufbauprozesse können in umgekehrter Reihenfolge beobachtet werden. Der signifikanteste Unterschied ist dabei der Anlagerungsprozess des Gastes an die bereits vorhandenen Clathratkäfige. Durch diesen ist im Aufbauprozess weniger Trieb zu erkennen als im Abbauprozess, welcher nicht zuletzt von der Entmischung der Wasser- und Gastphase getrieben wird. Im Wechselspiel aus Auf- und Abbauprozessen ist die Durchmischung der Flüssigkeitsphase in Nähe zum Clathrat, also der Transport des Gastes zu seiner Anlagerungsposition, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Ohne Anlagerung findet keine Käfigbildung statt. In der molekulardynamischen Simulation wurde keine Bildung leerer Käfige beobachtet.



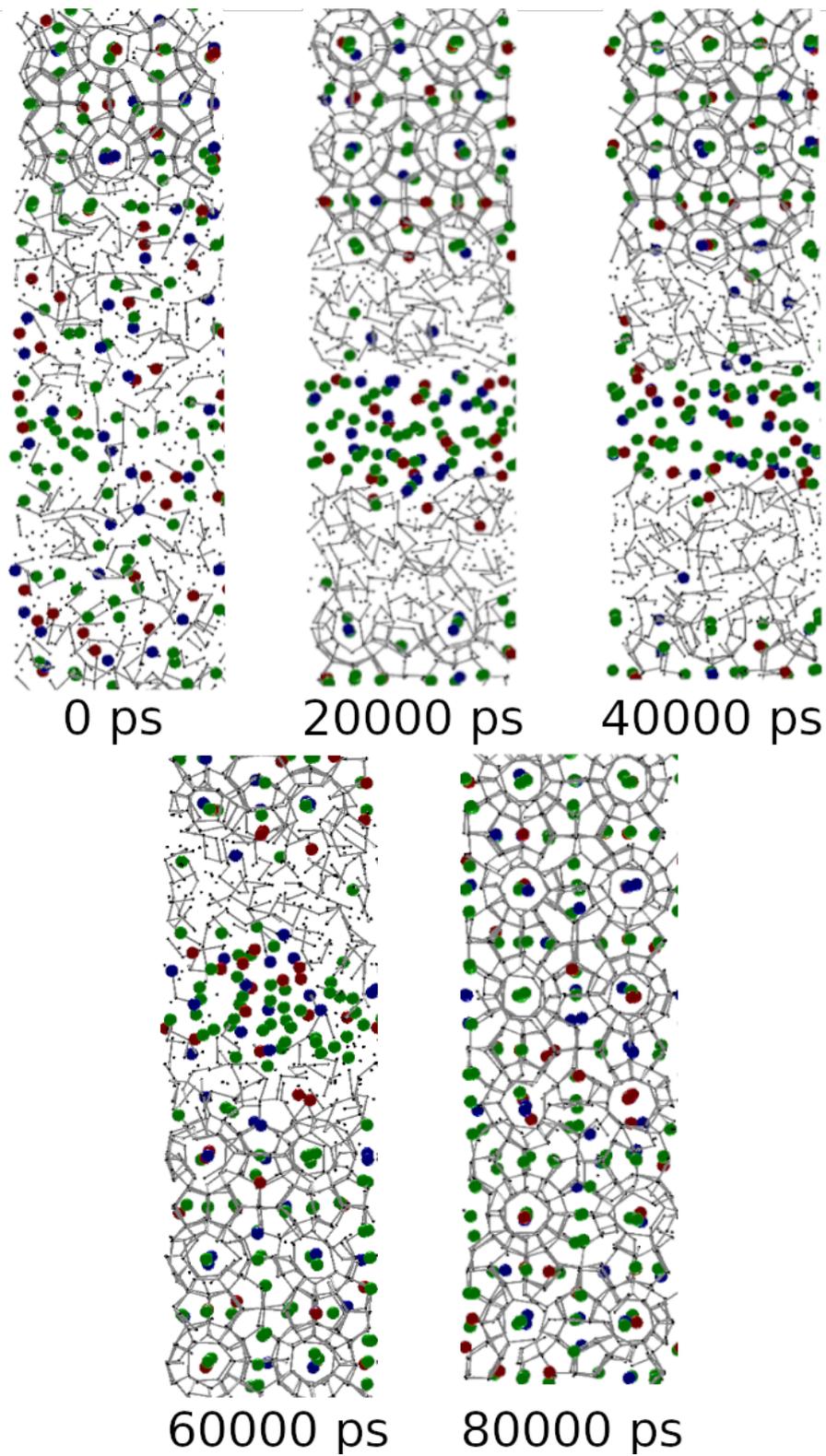
---

**Abb. F.2.:** Simulationsverhalten der ursprünglichen Struktur mit einem Anteil Flüssigkeit und einem Anteil Clathrat pro Simulationsbox. Die Simulationstemperatur ist so hoch, dass ein Schmelzen der Struktur innerhalb der unterschiedlichen Zeiten beobachtet werden kann. Zunächst kommt es zur Auftrennung der Flüssigphase mit anschließender Auflösung der festen Clathratphase. Die Darstellung ist eine Version, die die unter dem  $F_4$ -Parameter bestimmten Wasserstoffbrücken als Linien darstellt. Kationen sind rot und Anionen blau dargestellt.

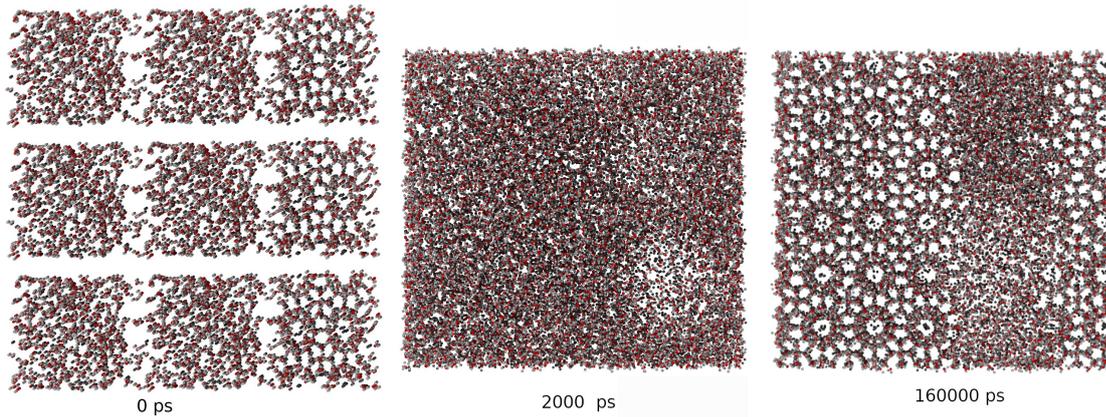


---

**Abb. F.3.:** Simulationsverhalten der ursprünglichen Struktur mit einem Anteil Flüssigkeit und einem Anteil Clathrat pro Simulationsbox. Die Simulationstemperatur ist so niedrig, dass ein Aufbau der festen Clathratstruktur innerhalb der unterschiedlichen Zeiten beobachtet werden kann. Zunächst kommt es zur Vermischung der anfänglich räumlich getrennten Phasen mit anschließender Anlagerung der Gastionen an der festen Clathratphase. Diese werden anschließend nacheinander von Wassermolekülen umschlossen, was die Gesamtstruktur um weitere Käfige erweitert. Die Darstellung ist eine Version, die die unter dem  $F_4$ -Parameter bestimmten Wasserstoffbrücken als Linien darstellt. Kationen sind rot und Anionen blau dargestellt.

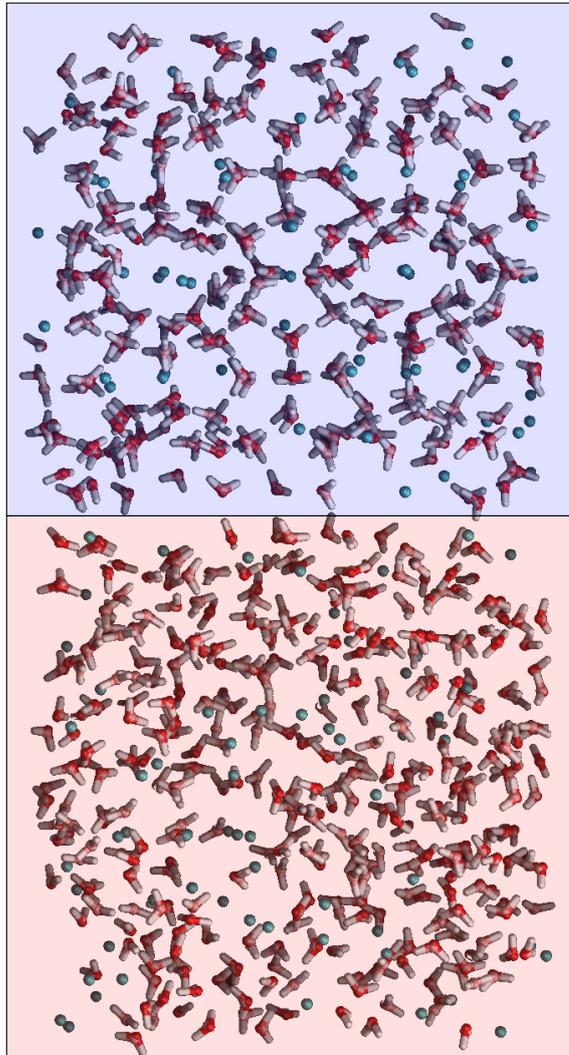


**Abb. F.4.:** Simulationsverhalten der zusätzlichen Struktur mit zwei Anteilen Flüssigkeit pro Simulationsbox. Die ursprüngliche Simulationsbox ist somit um 50% verlängert durch die Addition eines weiteren Flüssigkeitswürfels. Diese Struktur hat deutlich längere Simulationszeiten, welche in Abbildung H.7 zu sehen sind. Die Darstellung ist eine Version, die die unter dem  $F_4$ -Parameter bestimmten Wasserstoffbrücken als Linien darstellt. Kationen sind rot, Anionen blau und Neutraläquivalente grün dargestellt.

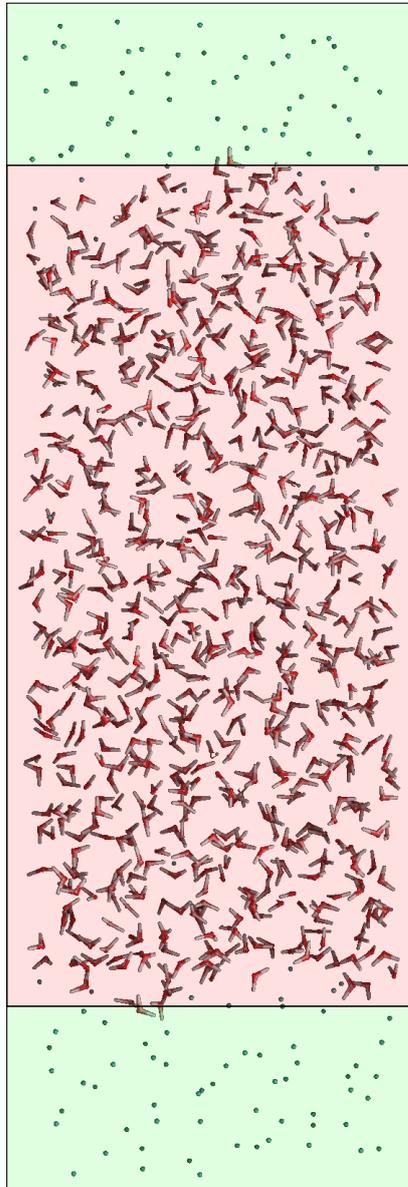


**Abb. F.5.:** Simulationsverhalten der zusätzlichen Struktur mit zwei Anteilen Flüssigkeit pro Simulationsbox und Würfelform. Diese Struktur hat deutlich längere Simulationszeiten. Direkt nach Beginn der Simulation folgt der Zusammenschluss der partiellen Simulationsboxen. Das Volumen verkleinert sich entsprechend, Clathrate werden durch die Konvektionsbewegung aufgelöst, sodass nur wenig Clathrate überhaupt am Beginn der Simulation vorhanden sind, Gastteilchen und Wasserteilchen mischen und entmischen sich zum Gleichgewicht. Im Zuge der Simulation bleibt das Volumen annähernd identisch, während sich langsam weitere Clathratkäfige bilden.

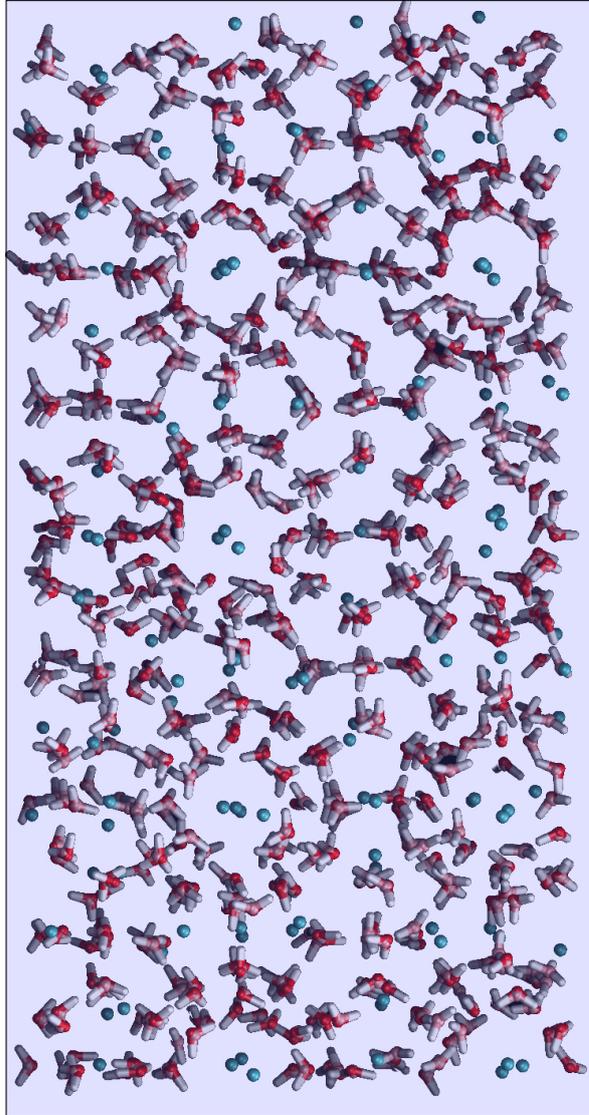
## G. Weitere Strukturen molekulardynamischer Simulationen



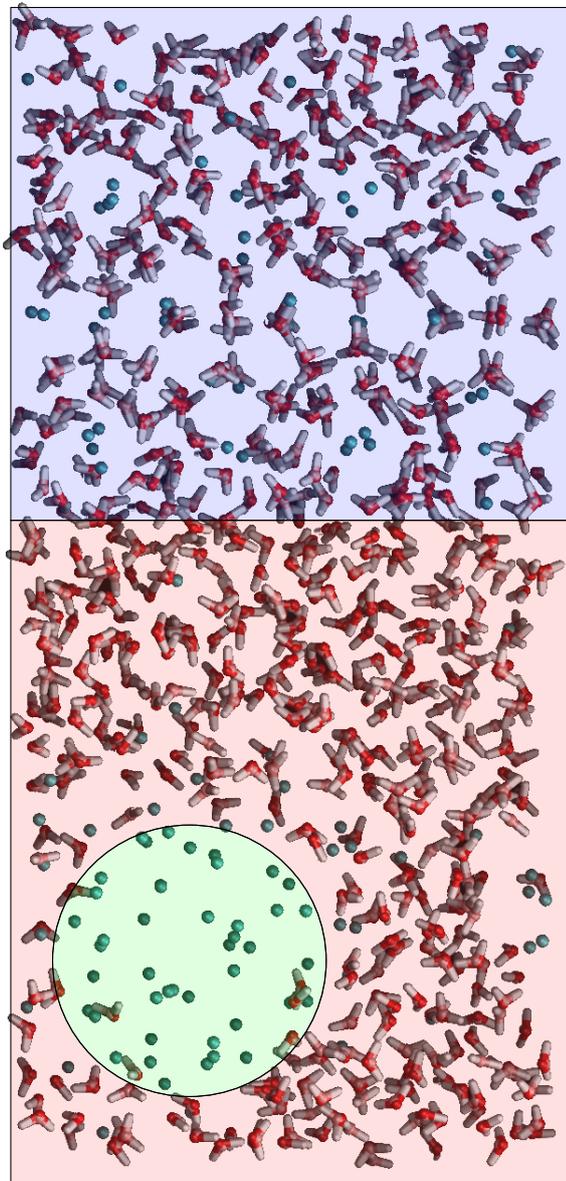
**Abb. G.1.:** Die Startstruktur der MD-Simulationen besteht aus zwei Schichten, einer flüssigen Mischphase (rot) und einer festen Clathratphase (blau) mit identischer Zusammensetzung. Eine Lücke zwischen den beiden Phasengrenzen verschwindet sofort im Rahmen der Equilibrierung.



**Abb. G.2.:** Die Hochtemperatur-Endstruktur der MD-Simulationen besteht aus zwei Schichten, einer flüssigen Wasserphase (rot) und einer „gasförmigen“ Gastphase (grün) nach einem Schmelzen der Clathratphase und vollständiger Entmischung der Mischphase.

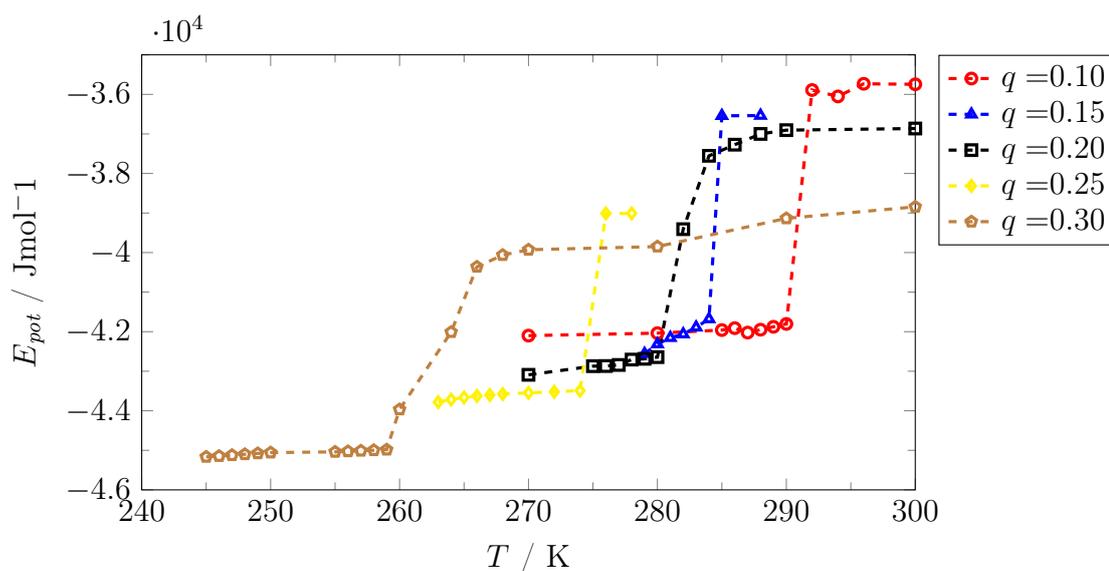


**Abb. G.3.:** Die Tieftemperatur-Endstruktur der MD-Simulationen besteht aus einer Schicht festen Clathrathydrats (blau). Dabei wird schrittweise durch Anordnung von Wasser und Gästen das Clathrat ergänzt.

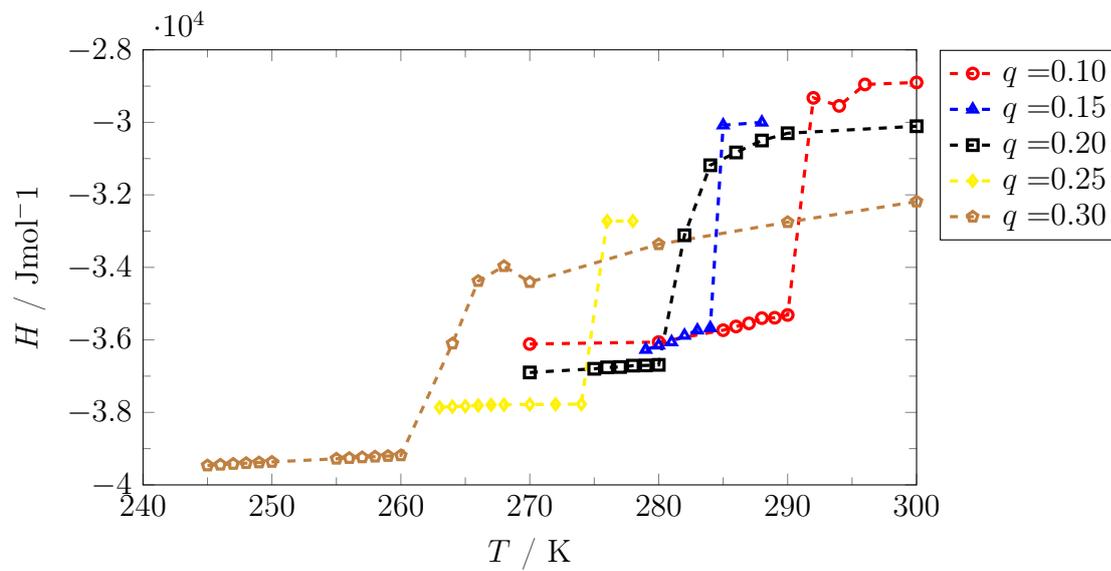


**Abb. G.4.:** Die Koexistenztemperatur-Endstruktur der MD-Simulationen besteht aus einer Schicht festen Clathrathydrats (blau), einer entmischten flüssigen Wasserphase (rot) und gasförmigen Gastphase (grün). Dabei kann sich die Position und Orientierung der festen Phase durch Auf- und Abbauprozesse verändern, während die Entmischung der Mischphase stattfindet. Aufbau und Abbauprozesse des Clathrats sind dabei im Gleichgewicht.

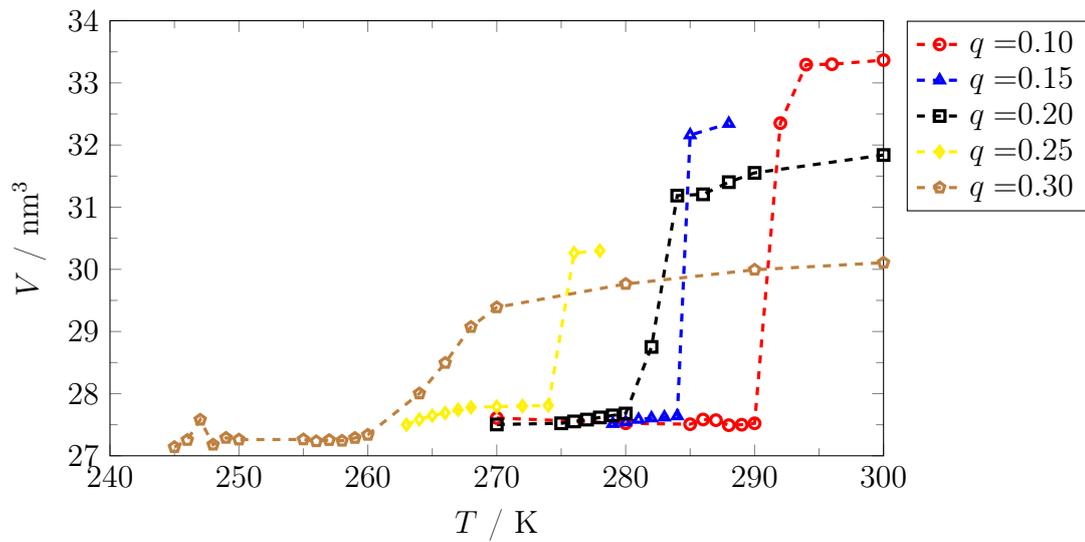
## H. Zusätzliche Diagramme für molekulardynamische Auswertung



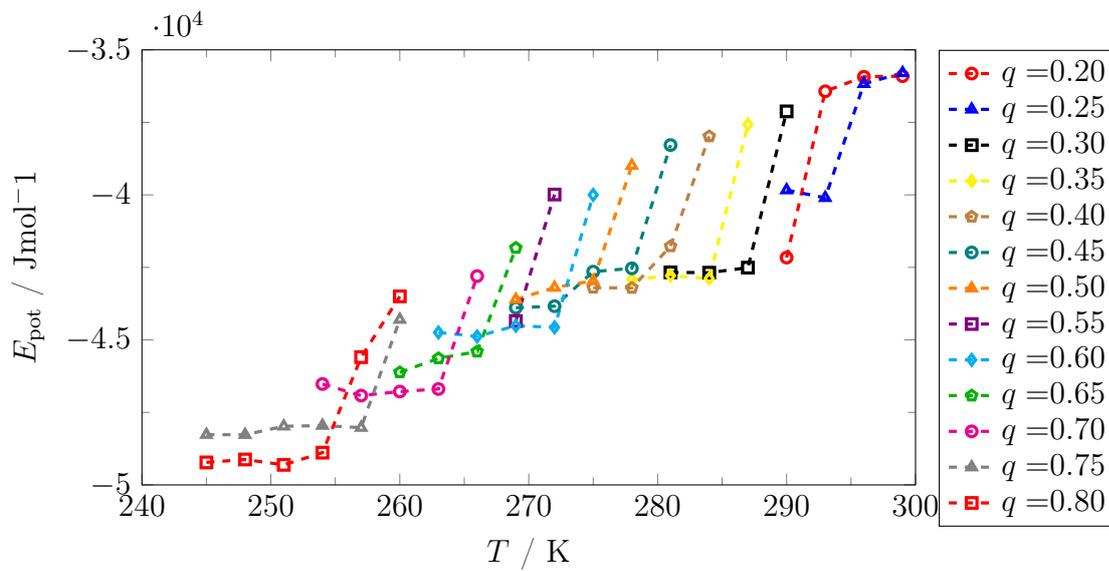
**Abb. H.1.:** Vergleich potenzieller Energie in Abhängigkeit von der Ladung und der Temperatur. Die Stabilität des Clathrates im Vergleich zur Flüssigphase sinkt mit steigender Ladungsfraction. Die Temperaturabhängigkeit der potenziellen Energie der Clathratphase sinkt mit steigender Ladungsfraction, während die potenzielle Energie der Phase bei höherer Ladungsfraction geringer ausfällt. Ein identisches Verhalten kann auch für die Betrachtung der Enthalpie festgestellt werden.



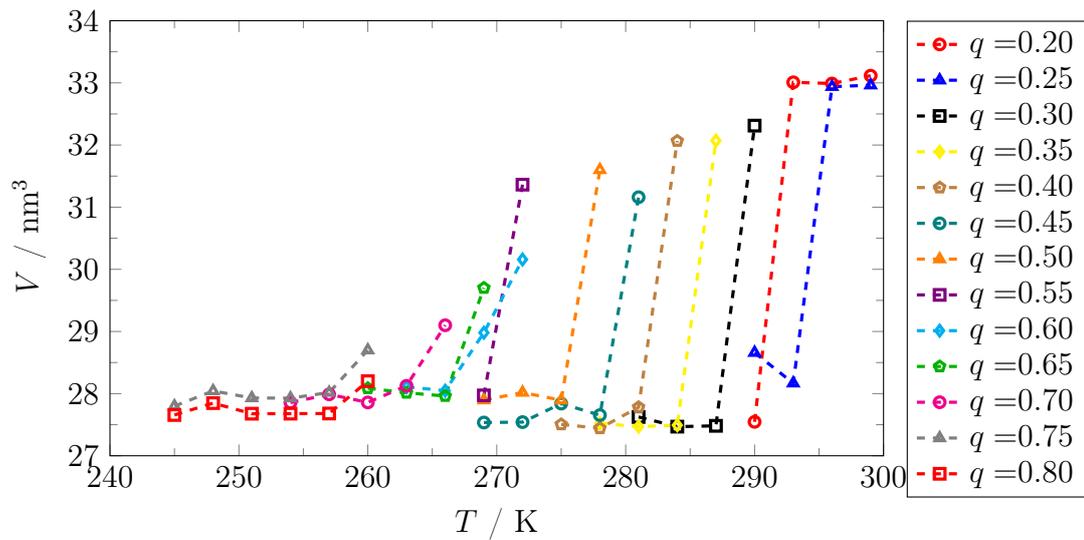
**Abb. H.2.:** Vergleich Enthalpie in Abhängigkeit von der Ladung und der Temperatur. Die Stabilität des Clathrates im Vergleich zur Flüssigphase sinkt mit steigender Ladungsfraction. Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie der Clathratphase sinkt mit steigender Ladungsfraction, während die Enthalpie der Phase bei höherer Ladungsfraction geringer ausfällt.



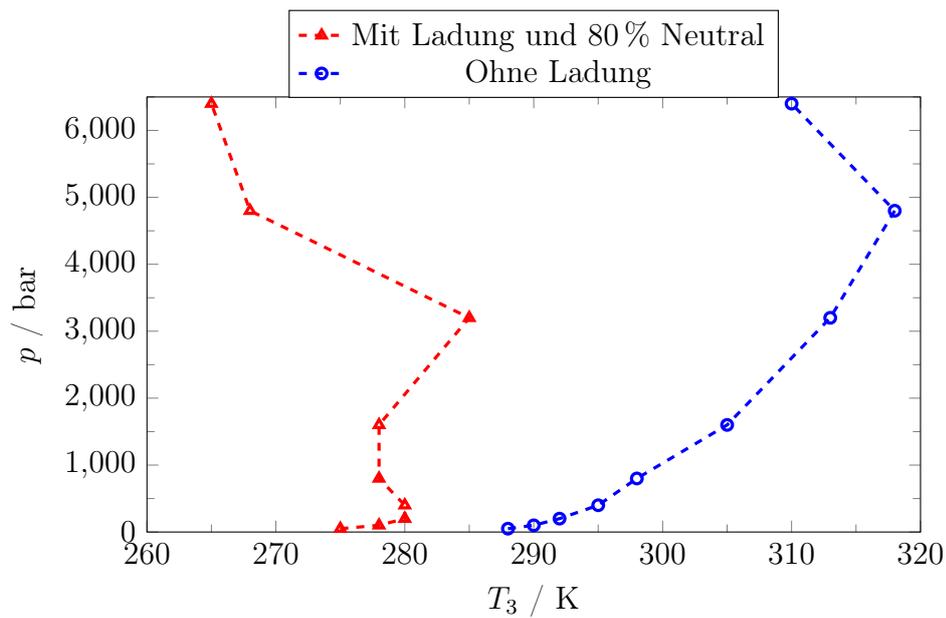
**Abb. H.3.:** Vergleich Volumina in Abhängigkeit von der Ladung und der Temperatur. Es ist zu erkennen, dass der Volumenunterschied zwischen flüssiger Phase und fester Phase größer ist, umso geringer die eingesetzte Ladungsfraction ist. Das Volumen der vollständigen Clathratphase scheint nur wenig von der eingesetzten Ladung abhängig zu sein, während das Volumen nach vollständiger Entmischung für höhere Ladungen geringer ausfällt.



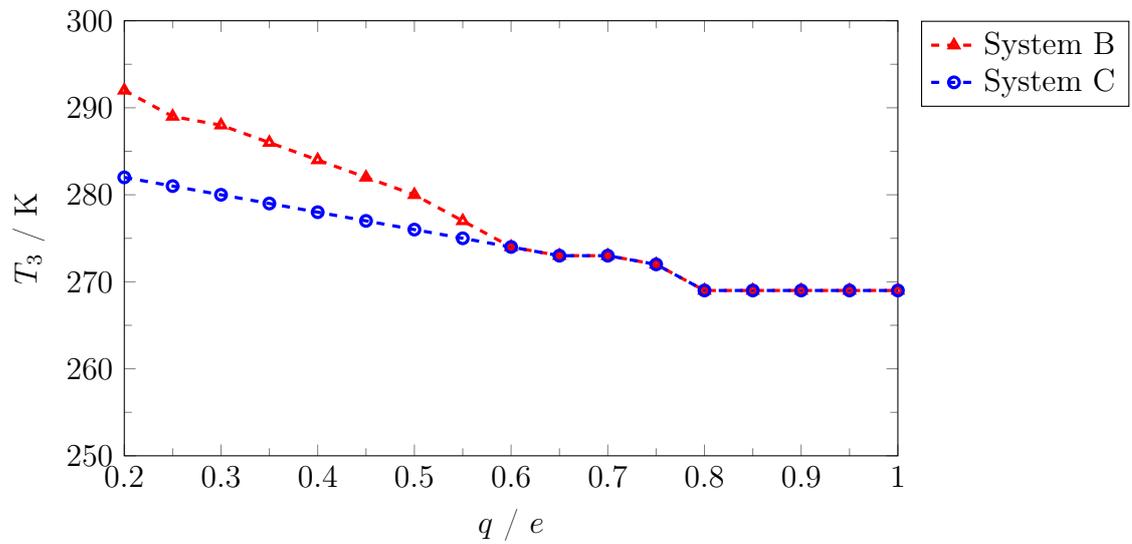
**Abb. H.4.:** Vergleich potenzieller Energie in Abhängigkeit von der Ladung und der Temperatur für 70 % Neutralteilchen. Die Stabilität des Clathrates im Vergleich zur Flüssigphase sinkt mit steigender Ladungsfraction. Die Temperaturabhängigkeit der potenziellen Energie der Clathratphase sinkt mit steigender Ladungsfraction, während die potenzielle Energie der Phase bei höherer Ladungsfraction geringer ausfällt.



**Abb. H.5.:** Vergleich Volumina in Abhängigkeit von der Ladung und der Temperatur für 70 % Neutralteilchen. Es ist zu erkennen, dass der Volumenunterschied zwischen flüssiger Phase und fester Phase größer ist, umso geringer die eingesetzte Ladungsfraction ist. Das Volumen der vollständigen Clathratphase scheint nur wenig von der eingesetzten Ladung abhängig zu sein, während das Volumen nach vollständiger Entmischung für höhere Ladungen geringer ausfällt. Gerade für die Ladungsportionen nahe  $0.85 e$  kann kaum ein Volumenunterschied zwischen flüssiger und Clathratphase festgestellt werden.



**Abb. H.6.:** Druck-Koexistenztemperatur-Diagramm zur Bestimmung der Druckabhängigkeit bei unterschiedlichen Systemen. Während reine Salzclathrate keine signifikante Druckabhängigkeit aufweisen, ist die Kombination von Salz- und Methangästen leicht vom Druck abhängig. Gleichzeitig ist ein enormer Unterschied zum reinen Methanclathrat erkennbar.



**Abb. H.7.:** Unterschiedliche Koexistenztemperaturen für System B (Standard) und das um eine Flüssigbox verlängerte System C. Erkennbar ist, dass für geringe Ladungsportionen ein deutlicher Unterschied von fast 10 K auftritt, der bis auf 0.6e vollständig abnimmt. Für höhere Ladungsportionen zeigen die Systeme somit komplett identisches Temperaturverhalten.

# I. Weitere Informationen für die molekulardynamische Simulation

**Tab. I.1.:** Ionenradien der verschiedenen untersuchten Ionen.

Element	Ladung $Q / e$	Ionenradius $r_i / \text{pm}$
Li	+1	76
Na	+1	102
K	+1	138
Rb	+1	152
Cs	+1	167
F	-1	133
Cl	-1	181
Br	-1	196
I	-1	220
BF <sub>4</sub>	-1	229

**Tab. I.2.:** LJ-Parameter  $\sigma$  für verschiedene Ladungen unter Erhalt der Flächenladungsdichte.

$q / e$	$\sigma / \text{nm}$
0.20	0.373
0.25	0.427
0.30	0.468
0.35	0.505
0.40	0.540
0.45	0.573
0.50	0.604
0.55	0.633
0.60	0.661
0.65	0.688
0.70	0.714

# Tabellarischer Lebenslauf

## Persönliche Daten

**Name** Sebastian Fritsch

**Adresse** Im Garten 8, 18057 Rostock

**Mail-Adresse** sebastian\_fritsch@posteo.de

**Geburtsdatum** 02.05.1997

**Geburtsort** Wittenberge

**Staatsangehörigkeit** deutsch

## Ausbildung

**2020-2024** Promotionsstudium an der Universität Rostock

**2018-2020** Masterstudium Chemie an der Universität Rostock

**2015-2018** Bachelorstudium Chemie an der Universität Rostock

**2009-2015** Marie-Curie-Gymnasium Wittenberge

**2003-2009** Friedrich-Ludwig-Jahn-Grundschule Wittenberge

# Danksagung

Eine Dissertationsschrift sowie der Weg zur Promotion an sich erfordern vielfältige Zuarbeit, für die ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

Meinen Eltern und meiner Familie möchte ich für die finanzielle und emotionale Unterstützung danken. Sie sind immer da mich zu erden, wenn nötig.

Meinem Betreuer Prof. Dr. Ralf Ludwig sowie Dr. Dietmar Paschek möchte ich für die Anregung zu diesem interessanten Thema danken. Nicht zuletzt ist es ein Thema in den Fußstapfen meines früheren Betreuers Dr. Wigbert Polet, der mich ebenso wie Dr. Paschek in den frühen Fragestellungen und der Vorarbeit zu diesem Thema besonders unterstützt hat und mein Interesse für komplexe Fragestellungen entzündet hat. Es ist nicht selbstverständlich, in einer vertrauensvollen und angenehmen Atmosphäre zu arbeiten. Diese Atmosphäre wurde während meiner Dissertation durch die Mitglieder der Arbeitsgruppe Ludwig gewährleistet. Insbesondere möchte ich mich bei meinen frühen Bürokollegen Dr. Jan Neumann und Dr. Benjamin Golub bedanken, dass sie mich durch Rat und Tat in meiner Arbeitsweise formten und mir vor allem wertvolles Wissen und das richtige Maß an Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit weitergegeben haben, um eine Arbeit diesen Umfangs zu bewältigen.

Jule Philipp und Lena Möhring möchte ich für die interessanten Gespräche und die guten Ratschläge im Büroalltag danken. Ohne sie hätte die Arbeit nur halb so viel Spaß gemacht.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei Andreas Appelhagen für die immense Unterstützung bedanken, die er mir in seiner Rolle als Systemadministrator zuteilwerden lassen hat.

---

Ein besonderer Dank fürs Korrekturlesen geht an Dr. Jan Neumann, Dr. Benjamin Golub, Jule Philipp, Johanna Busch, Lena Möhring und Andreas Appelhagen.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, die mich stets nach noch so arbeitsamen Wochen aufgefangen und mir die Werte wahrer Freundschaft bewiesen haben. Ohne sie wäre die persönliche Entwicklung, die mein Studium begleitete, sicherlich nicht halb so intensiv gewesen. Ihr Verständnis für meine Marotten, ihre Bereitschaft neues auszutesten und ihre ansteckende Begeisterung werden für mich stets ein Lebensquell sein.

# Eigenständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass

- ich weder jemanden ersucht noch engagiert habe, meine Arbeit ganz oder teilweise zu schreiben oder meine Prüfungsleistungen ganz oder teilweise zu erledigen.
- mir die Gelegenheit zum Vorlegen der Dissertation nicht kommerziell vermittelt wurde.
- ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Hilfe Dritter angefertigt habe. Alle Hilfsmittel und Quellen, die ich darüber hinaus verwendet habe, habe ich dementsprechend kenntlich gemacht.
- ich diese Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form weder an der Universität Rostock noch an einer anderen wissenschaftlichen Institution im In- und Ausland dem Prüfungsverfahren zu unterziehen versucht habe.

\_\_\_\_\_ Rostock, 14. Mai 2024

Sebastian Fritsch