

**Theoretische und experimentelle Untersuchungen
zu Wechselwirkungen organischer Spurenstoffe mit
Eis**

und

**Bestimmung der Kristallstrukturen organischer
Spurenstoffe mittels Röntgenpulverdiffraktometrie**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

in Frankfurt am Main

von

Sonja M. Hammer

aus Frankfurt am Main

Frankfurt 2012

(D30)

dem Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Thomas Prisner

1. Gutachter: Prof. Dr. Martin U. Schmidt

2. Gutachter: Prof. Dr. Erich Paulus

Datum der Disputation: 07.03.2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Themenstellung.....	1
2	Grundlagen	5
2.1	Atmosphäre	5
2.2	Eis.....	7
2.2.1	Eis I _h	9
2.2.2	Eis I _c	12
2.2.3	Defekte im Eis.....	15
2.3	Flüchtige organische Verbindungen (VOCs).....	18
2.3.1	Aceton.....	19
2.3.2	Isopren.....	22
2.3.3	Mesitylen	24
2.3.4	Ethanol	25
2.3.5	<i>tert</i> -Butanol (TBA)	26
2.3.6	2-Methyl-3-buten-2-ol (MBO)	27
2.3.7	Perillylalkohol (POH)	28
2.3.8	Methyl- <i>tert</i> -butylether (MTBE).....	29
2.3.9	Ethyl- <i>tert</i> -butylether (ETBE)	30
2.3.10	Nonanal	31
2.3.11	Methacrolein (MACR).....	32
2.4	Molecular Modelling.....	33
2.4.1	Kraftfeldrechnungen	34
2.4.1.1	DREIDING-Kraftfeld.....	34
2.4.1.2	Kraftfelder für Wasser	37
2.4.1.3	Modifiziertes DREIDING-Kraftfeld.....	39
2.4.1.4	Optimierungsverfahren	40
2.5	Experimentelle Methoden	41
2.5.1	Gaschromatographie und Anreicherungstechniken.....	41
2.5.2	Magnetische Kernresonanzspektroskopie.....	43
2.5.2.1	Unterdrückung der Wassersignale.....	43
2.5.2.2	Quantitative Bestimmung von VOCs in Wasser.....	44
2.5.3	Dynamische-Differenz-Kalorimetrie.....	44
2.5.4	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	45
2.6	Kristallstrukturbestimmung.....	45
2.6.1	Kristallstrukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten.....	46
2.6.2	Kristallstrukturvorhersage	49
3	Simulation der Wechselwirkungen von flüchtigen organischen Verbindungen mit Eis.....	53

3.1	Kraftfeldentwicklung	53
3.1.1	Modifizierung von Parametern des DREIDING-Kraftfeldes	53
3.1.2	Kombination der Kraftfelder TIP5P/E und DREIDING.....	55
3.2	Eisstrukturmodelle.....	57
3.2.1	Die Elementarzelle von Eis I_h	58
3.2.2	Oberflächenmodelle von Eis I_h	61
3.2.3	Die Elementarzelle von Eis I_c	63
3.2.4	Oberflächenmodelle von Eis I_c	65
3.2.5	Kleinwinkelkorngrenze	66
3.3	Details zu den Berechnungen.....	68
3.4	Aceton	71
3.4.1	Molekülstruktur und Atomladungen.....	71
3.4.2	Adsorption an Eisoberflächen	72
3.4.2.1	(0001)-Oberfläche von Eis I_h	72
3.4.2.2	(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche von Eis I_h	74
3.4.2.3	(111)-Oberfläche von Eis I_c	75
3.4.2.4	(100)-Oberfläche von Eis I_c	76
3.4.3	Absorption im Eiskristall von Eis I_h	77
3.4.4	Absorption an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung.....	79
3.5	Isopren	81
3.5.1	Molekülstruktur	81
3.5.2	Adsorption an Eisoberflächen	82
3.5.3	Absorption im Eiskristall.....	84
3.5.4	Absorption an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung.....	85
3.6	Mesitylen.....	86
3.6.1	Molekülstruktur	86
3.6.2	Adsorption an Eisoberflächen.....	87
3.6.3	Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung..	88
3.7	Ethanol.....	88
3.7.1	Molekülstruktur	88
3.7.2	Adsorption an Eisoberflächen.....	89
3.7.2.1	(0001)-Oberfläche von Eis I_h	89
3.7.2.2	(111)-Oberfläche von Eis I_c	92
3.7.3	Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung..	93
3.8	TBA.....	95
3.8.1	Molekülstruktur	95
3.8.2	Adsorption an Eisoberflächen	96
3.8.3	Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung..	96
3.9	MBO.....	98
3.9.1	Molekülstruktur	98

3.9.2	Adsorption an Eisoberflächen	98
3.9.3	Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung ..	99
3.10	POH	99
3.10.1	Molekülstruktur	99
3.10.2	Adsorption an Eisoberflächen	100
3.10.3	Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung	100
3.11	MTBE	101
3.11.1	Molekülstruktur	101
3.11.2	Adsorption an Eisoberflächen	101
3.11.3	Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung	103
3.12	ETBE	103
3.12.1	Molekülstruktur	104
3.12.2	Adsorption an Eisoberflächen	105
3.12.3	Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung	106
3.13	Nonanal	106
3.13.1	Molekülstruktur	106
3.13.2	Adsorption an Eisoberflächen	106
3.13.3	Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung	107
3.14	MACR	107
3.14.1	Molekülstruktur	107
3.14.2	Adsorption an Eisoberflächen	108
3.14.3	Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung	108
3.15	Boltzmann-Statistik.....	109
3.16	Vergleich der Ergebnisse untereinander und mit Literaturwerten.....	112
4	Experimente zur Untersuchung der Wechselwirkungen von flüchtigen organischen Verbindungen mit Eis	118
4.1	Entwicklung einer Apparatur zur Bildung von Eis	118
4.2	Experimente	125
4.2.1	Experimenteller Ablauf.....	125
4.2.2	Ergebnisse der Versuche mit ETBE.....	126
4.3	Entwicklung einer NMR-Messmethode zur quantitativen Bestimmung von flüchtigen organischen Spurenstoffen in Wasser	128
5	Kristallisation, Kristallstrukturvorhersage und Kristallstrukturbestimmung	132
5.1	Versuche zur Kristallisation von Hydratphasen von MTBE und ETBE.....	132
5.2	ETBE	132
5.2.1	Kristallstrukturvorhersage	133
5.2.2	Kristallstrukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten.....	136
5.3	MBO	141

5.4	2-Butanol-Hemisolvat von Methyl-(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2-{3-[amino(imino)methyl]benzyl}-3- {[4-(1-oxido-4-pyridinyl)benzoyl]amino}butanoat-hydrochlorid (KS1).....	146
5.5	Pigment Red 57:1 (P.R. 57:1)	152
6	Zusammenfassung	160
A	Literaturverzeichnis	164
A.1	Eigene Veröffentlichungen	164
A.2	Literatur	165
B	Anhang	185
B.1	Experimentell bestimmte intermolekulare Abstands- und Winkelparameter von VOC-Molekülen mit Wassermolekülen	185
B.2	Atomladungen für Aceton	186
C	Lebenslauf	164
D	Akademische Lehrer	189
E	Eidesstattliche Erklärung	191

Abbildungsverzeichnis

2-1	Gestalt von Eiskristallen in Abhängigkeit der Temperatur und der Wasserdampfsättigung.	8
2-2	Elementarzelle der gemittelten Struktur von Eis I_h mit halbbesetzten Wasserstoffpositionen.	9
2-3	Ideale protonengeordnete Kristallstruktur von Eis I_h	10
2-4	Kristallographische Achsen und morphologische Flächen eines hexagonalen Eiskristalls.	11
2-5	Elementarzelle der gemittelten Struktur von Eis I_c mit halbbesetzten Wasserstoffpositionen.	12
2-6	Elementarzelle der gemittelten Struktur von Eis I_c mit halbbesetzten Wasserstoffpositionen.	13
2-7	Foto von Nebensonnen links und rechts neben der Sonne, Skizze.	13
2-8	Entstehung eines 22° -Halos.	14
2-9	Für Eis I_c postulierte Kristallformen.	14
2-10	Punktdefekte in Eiskristallen.	15
2-11	Kristallstrukturverzerrungen in der Umgebung eines a) L-Defekts, b) D-Defekts.	16
2-12	Ionischer Defekt.	16
2-13	Modell einer Kleinwinkelkorngrenze.	17
2-14	Bestimmung des Burgers-Vektors.	17
2-15	Methoden des Molecular Modelling.	32
2-16	Schematischer Aufbau der SPME-Methode.	40
2-17	Schema einer Kristallstrukturbestimmung.	45
3-1	Modell der mit DREIDING/TIP5P-E optimierten Kristallstruktur von Eis I_h (monoklin, Raumgruppentyp $P 1 1 2_1$).....	56
3-2	Vergleich der Sauerstofflagen in der experimentellen Eisstruktur I_h mit denen aus Kraftfeldrechnungen.	57
3-3	Modell der mit DREIDING/TIP5P-E optimierten Kristallstruktur von Eis I_h (triklin, Raumgruppentyp $P 1$).	58
3-4	Kleine Simulationszelle für die Berechnungen an der (0001)-Oberfläche von Eis I_h ... 59	59
3-5	Kristallstrukturmodelle für Eis I_c	61
3-6	Mögliche Orientierungen eines Wassermoleküls.	62
3-7	Vergleich der Sauerstofflagen der experimentellen Eisstruktur von Eis I_c mit denen aus Kraftfeldrechnungen.	62
3-8	(100)-Oberflächenmodell für Eis I_c (nach der Rekonstruktion).	63
3-9	Modell einer Kleinwinkelkorngrenze in Eis I_h	64
3-10	Modell der Umgebung einer Kleinwinkelkorngrenze.	65

3-11	Molekülstruktur des Acetonmoleküls.....	68
3-12	Energieminimierte Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h	70
3-13	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h (lokales Minimum).....	71
3-14	Energieminimierte Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche von Eis I_h	71
3-15	Energieminimierte Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche von Eis I_h	72
3-16	Vergleich der energieminierten Strukturen für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der (111)-Oberfläche von Eis I_c und auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h	73
3-17	Mögliche energieminierte Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der (100)-Oberfläche von Eis I_c	73
3-18	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls in Eis I_h	74
3-19	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Adsorption von zwei Acetonmolekülen in Eis I_h	75
3-20	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls an einer Kleinwinkelkorngrenze (Struktur A)	76
3-21	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls an einer Kleinwinkelkorngrenze (Struktur B)	77
3-22	Molekülstruktur des <i>s-trans</i> -Isoprenmoleküls.	77
3-23	Energieminimierte Struktur für die Adsorption eines Isoprenmoleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h	79
3-24	Energieminimierte Struktur für die Adsorption eines Isoprenmoleküls auf der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche von Eis I_h	80
3-25	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Adsorption eines Isoprenmoleküls in Eis I_h	80
3-26	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Adsorption eines Isoprenmoleküls an einer Kleinwinkelkorngrenze.	81
3-27	Molekülstruktur des Mesitylenmoleküls.	81
3-28	Ausschnitt aus den energieminierten Strukturen für die Adsorption eines Mesitylenmoleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h	83
3-29	Molekülstruktur des Ethanolmoleküls.	84
3-30	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Adsorption eines Ethanolmoleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h	85
3-31	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für den Einbau eines Ethanolmoleküls in die (0001)-Oberfläche von Eis I_h	87
3-32	Vergleich der energieminierten Strukturen für den Einbau eines Ethanolmoleküls in die (111)-Oberfläche von Eis I_c und in die (0001)-Oberfläche von Eis I_h	88

3-33	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Absorption eines Ethanolmoleküls in Eis I_h .	89
3-34	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Absorption eines Ethanolmoleküls an einer Kleinwinkelkorngrenze.	90
3-35	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für den Einbau eines TBA-Moleküls in die (0001)-Oberfläche von Eis I_h .	91
3-36	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Absorption eines TBA-Moleküls an einer Kleinwinkelkorngrenze.	92
3-37	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Adsorption eines MBO-Moleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h .	93
3-38	Molekülstruktur des POH-Moleküls.	94
3-39	Vergleich der der energieminierten Struktur für die Adsorption eines <i>R</i> -POH- und <i>S</i> -POH-Moleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h .	95
3-40	Energieninierte Struktur für die Adsorption eines MTBE-Moleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h .	97
3-41	Energieninierte Struktur für die Adsorption eines MTBE-Moleküls auf der (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche von Eis I_h .	97
3-42	Vergleich des C(<i>t</i> -Butyl)-O-C(Ethyl)-C(Ethyl)-Torsionspotential aus <i>Ab-initio</i> -Rechnungen mit dem aus DREIDING-mod-Rechnungen.	99
3-43	Vergleich der der energieminierten Struktur für die Adsorption von ETBE und MTBE auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h .	100
3-44	Energieninierte Struktur für die Adsorption eines Nonanalmoleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h .	102
3-45	Molekülstruktur des MACR-Moleküls.	103
3-46	Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Absorption eines MACR-Moleküls an einer Kleinwinkelkorngrenze.	104
4-1	Schematischer Aufbau der entwickelten Apparatur zur Erzeugung von Eisproben.	114
4-2	Schematischer Aufbau der VOC-Verdampfung.	117
4-3	Foto des Kristallisationskolbens.	118
4-4	Gebildete Eismenge in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen.	121
5-1	Valenzstrichformel von ETBE mit den Torsionswinkeln τ_1 und τ_2 .	128
5-2	Dichte-Plot der Ergebnisse der Kristallstrukturvorhersage von ETBE.	129
5-3	Typische Röntgenpulverdiagramme von ETBE mit starken Textureffekten.	132
5-4	Rietveld-Verfeinerung der α -Phase von ETBE.	133
5-5	Kristallstruktur der α -Phase von ETBE.	133
5-6	Vergleich der experimentellen und der vorhergesagten Kristallstruktur der α -Phase von ETBE.	134
5-7	Röntgenpulverdiagramme der β -Phase von ETBE.	135

5–8	Beispiele der relativen Lagen der drei unabhängigen MBO-Moleküle aus den Strukturösungen.	137
5–9	Röntgenpulverdiffraktogramme von MBO bei verschiedenen Temperaturen.....	138
5–10	Rietveld-Verfeinerung von MBO.	139
5–11	Kristallpackung von MBO.....	139
5–12	Valenzstrichformel von KS1.....	141
5–13	a) Ausschnitt der Synchrotrondaten im Original, b) Ausschnitt der bearbeiteten Synchrotrondaten nach Verdopplung der Auflösung und künstlicher Reflexverbreiterung.	142
5–14	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von KS1, vierfach fehlgeordnetes 2-Butanol....	143
5–15	Rietveld-Verfeinerung von KS1.	144
5–16	Kristallpackung von KS1.....	146
5–17	Vergleich der verfeinerten Strukturen aus Synchrotrondaten und Labordaten.	146
5–18	Valenzstrichformel von P.R. 57:1.....	147
5–19	De- und Rehydratation von P.R. 57:1.	148
5–20	Rietveld-Verfeinerung von P.R. 57:1.	149
5–21	Kristallpackung von P.R. 57:1.....	151
5–22	Koordinationsgeometrie im P.R. 57:1.....	152

Tabellenverzeichnis

2-1	Strichformel und einige physikalische Daten von Aceton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	19
2-2	Experimentell bestimmte Adsorptionsenthalpien H_{ads} für Aceton auf Eisoberflächen.	20
2-3	Theoretisch bestimmte Adsorptionsenthalpien für Aceton auf Eisoberflächen.	21
2-4	Strichformel und einige physikalische Daten von Isopren $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2$	22
2-5	Strichformel und einige physikalische Daten von Mesitylen $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	23
2-6	Strichformel und einige physikalische Daten von Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24
2-7	Experimentell und theoretisch bestimmte Adsorptionsenthalpien für Ethanol auf Eisoberflächen.	25
2-8	Strichformel und einige physikalische Daten von TBA $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	26
2-9	Strichformel und einige physikalische Daten von MBO $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHCH}_2$	26
2-10	Strichformel und einige physikalische Daten von POH.	27
2-11	Strichformel und einige physikalische Daten von MTBE $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$	28
2-12	Strichformel und einige physikalische Daten von ETBE $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	29
2-13	Strichformel und einige physikalische Daten von Nonanal $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{CHO}$	30
2-14	Strichformel und einige physikalische Daten von MACR $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	31
2-15	Parameter des TIP5P/E-Kraftfeldes.	37
3-1	Vergleich der Molekülstruktur eines Wassermoleküls nach Berechnung mit TIP5P/E-, DREIDING-mod- und DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeldern.	53
3-2	Vergleich von Strukturparametern eines Dimer- bzw. Trimer -Systems zwischen <i>Ab-initio</i> -Rechnungen und Rechnungen mit den DREIDING-mod- und DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeldern.	54
3-3	Vergleich der O–H- und O...O-Abstände zwischen den Strukturen der verschiedenen Kraftfeldrechnungen und der experimentellen Struktur für Eis I_h	57
3-4	O...O-Abstände und O–H...O-Winkel der neugebildeten Wasserstoffbrückenbindung durch eine Oberflächenrekonstruktion auf der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche von Eis I_h	60
3-5	Vergleich der Strukturparameter von Aceton mit Literatur- sowie <i>Ab-initio</i> -Ergebnissen.	69
3-6	Vergleich der Strukturparameter von Isopren mit Literatur- sowie <i>Ab-initio</i> -Ergebnissen.	78
3-7	Vergleich der Strukturparameter von Mesitylen mit Literaturdaten.	82
3-8	Vergleich der berechneten Strukturparameter von Ethanol mit experimentellen und DFT-Daten.	84
3-9	Bindungslängen und -winkel der neugebildeten Wasserstoffbrückenbindungen bei der Adsorption eines Ethanolmoleküls auf Eis.	86
3-10	Bindungslängen und -winkel der neugebildeten Wasserstoffbrückenbindungen beim Einbau eines Ethanolmoleküls in die Eisoberfläche anstelle eines Wassermoleküls.	87

3-11	Ad- und Absorptionsenthalpien der untersuchten VOCs.	106
5-1	Parameter der Cosinus-Reihen zur Berechnung des Potentials für die Torsionswinkel τ_1 und τ_2 des ETBE-Moleküls.	128
5-2	Energetisch günstigste Ergebnisse der Kristallstrukturvorhersage von ETBE.....	130
5-3	Messbedingungen und kristallographische Daten von ETBE (α -Phase).....	136
5-4	Messbedingungen und kristallographische Daten von MBO.	140
5-5	Messbedingungen und kristallographische Daten von KS1.	145
5-6	Messbedingungen und kristallographische Daten von P.R. 57:1.....	150
B-1	$O_{VOC} \cdots O_{Wasser}$ -Abstände innerhalb von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem jeweiligen organischen VOC-Molekül und einem Wassermolekül.	179
B-2	Winkel $C_{VOC}-O_{VOC} \cdots O_{Wasser}$ innerhalb von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem jeweiligen Molekül und einem Wassermolekül.	179
B-3	Winkel $O_{Wasser} \cdots O_{VOC} \cdots O_{Wasser}$ innerhalb von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem jeweiligen Molekül und zwei Wassermolekülen.	180
B-4	Atomladungen von Aceton.	180

Danksagung

Ich danke allen, die mich bei meiner Dissertation unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt:

Professor Dr. Martin U. Schmidt für die interessante Themenstellung, seine Betreuung und Unterstützung,

Professor Dr. Ernst Egert für seine Unterstützung als Zweitbetreuer,

Edith Alig und Dr. Lothar Fink für ihre große Hilfe bei den Arbeiten zur Kristallstrukturbestimmung,

Dr. Jürgen Glinnemann für seine unermüdliche Geduld, mir die Kristallographie zu erklären,

Dr. Christian Buchsbaum und Ute Haroth, meinen Korrekturlesern,

meinen Praktikanten und Bacheloranden für ihre gute Arbeit,

allen Mitgliedern des Arbeitskreises Schmidt für ihre Unterstützung, Ratschläge, Tipps und Diskussionen,

Dr. Jacco van de Streek und Dr. Marcus Neumann für DFT-Rechnungen und Robin Panisch und Philipp Mörschel für *Ab-initio*-Rechnungen,

Prof. Dr. Boris Bonn für seine Zusammenarbeit,

Werner Haunold für seine Ideen und sein Know-How bei der Entwicklung der Eisapparatur,

der Arbeitsgruppe Püttmann, insbesondere Prof. Dr. Elke Fries, Dr. Karsten Sieg und Dr. Elena Starokozhev, für ihre Kooperation,

der Arbeitsgruppe Schwalbe, insbesondere Dr. Johannes Gottfried Zimmermann und Dr. Christian Richter, für die gute Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen bei allen Fragen und Problemen mit der NMR-Spektroskopie,

dem SFB 641 „Die troposphärische Eisphase“ für die Zusammenarbeit und der DFG für die finanzielle Unterstützung

und nicht zuletzt meiner Familie und Freunden, die mich auf dem Weg begleitet haben.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

(hki)	Miller-Bravais-Indices (nur gültig im hexagonalen Kristallsystem)
(hkl)	Miller-Indices einer Netzebene oder Netzebenenchar
A	Wasserstoffbrücken-Akzeptor
a, b, c	Länge der Basisvektoren
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	Basisvektoren
A, B, C	van-der-Waals-Parameter
abs	Absorption
ads	Adsorption
$\mathbf{a}_p, \mathbf{b}_p, \mathbf{c}_p$	Projektionen der Basisvektoren
APPEs	Ambient Pressure Photoelectron Spectroscopy, Photoelektronenspektroskopie unter Atmosphärendruck
ber	berechnet
B_{kg}	Intensität des Untergrunds
BSSE	basis set superposition error
CCN	Wolkenkondensationskeim
CSD	Cambridge Structural Database
Cwft	Coated-Wall-Flow-Tube-Reaktor
D	Wasserstoffbrücken-Donor
D_0	van-der-Waals-Parameter
DFT	Dichtefunktionaltheorie
D_{HB}	Parameter Wasserstoffbrückenbindungspotential
d_{hkl}	Netzebenenabstand
Diff	Differenz
DSC	Dynamische-Differenz-Kalorimetrie
E_A	Einzelenergie für Bindungswinkel
E_B	Einzelenergie für Bindungslänge
E_{ges}	Gesamtenergie
E_{HB}	Einzelenergie für Wasserstoffbrückenbindungen
E_I	Einzelenergie für Inversionswinkel
$E_{intramol}$	intramolekulare Energie
E_Q	Coulomb-Energie
ERETIC	Electronic REference To access in vivo Concentrations
ESP	electrostatic potential
E_T	Einzelenergie für Torsionswinkel

ETBE	Ethyl- <i>tert</i> -butylether
E_{vdW}	van-der-Waals-Energie
f_{abs}	Anteil an absorbierten Molekülen
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
gem	gemessen
GS	Gepackte Säule
HB	Wasserstoffbrückenbindung
hkl	Miller- bzw. Laue-Indices
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
I, J, K, L	Atome I, J, K und L
IN	Eiskeime
IR	Infrarotspektroskopie
k	Kraftkonstante
m	Messpunkt
M	Anzahl Messpunkte
MACR	Methacrolein
MBO	2-Methyl-3-buten-2-ol
MFC	Mass Flow Controller, Massendurchflussregulierer
MS	Massenspektroskopie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
n	Bindungsordnung
N	Teilchenzahl
n. b.	nicht bekannt
NEXAFS	Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure, Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
NMR	magnetische Kernresonanzspektroskopie
o	Periodizität
P	Anzahl Parameter
P.R.	Pigment Red
PAN	Peroxyacetylnitrat
PFA	Perfluoralkoxy-Copolymer
PID	Photoionisationsdetektor
POH	Perillylalkohol
ppb	parts per billion, ein Milliardstel
ppm	parts per million, ein Millionstel

ppt	parts per trillion, ein Billionstel
PTFE	Polytetrafluorethylen
q	Ladung
QLL	Quasi-Liquid-Layer
QMS	Quadrupolmassenspektroskopie
r	Abstand
R	allgemeine Gaskonstante
r_0	Gleichgewichtsabstand
Ref.	Referenz
R_{exp}	erwarteter R -Wert
R_p	Profil- R -Wert
R'_p	Profil- R -Wert, untergrundkorrigiert
R_{wp}	gewichteter Profil- R -Wert
R'_{wp}	gewichteter Profil- R -Wert, untergrundkorrigiert
SOA	sekundäre organische Aerosole
SPDE	dynamische Festphasen-Mikroextraktion
SPME	Festphasen-Mikroextraktion
sub	Sublimation
T	Temperatur
TBA	<i>tert</i> -Butanol
Tg C	Teragramm Kohlenstoff
V	Volumen
vap	Verdampfung
VOC	flüchtige organische Verbindung
VOCs	flüchtige organische Verbindungen
w	Gewichtung
W	Rotationsbarriere
XPS	Röntgenphotoemissionsspektroskopie
y	Steilheit des van-der-Waals-Potentials
Y	Intensität
Z	Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
Z'	Anzahl der Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit
$\alpha, \beta, \gamma, \theta, \zeta, \vartheta$	Winkel
δ, C, O	Konstanten
ΔG	freie Enthalpie
ΔH	Enthalpie

ΔS	Entropie
ε	Dielektrizitätskonstante
θ_0, ζ_0	Gleichgewichtswinkel
λ	Wellenlänge
σ	Standardabweichung
τ	Torsionswinkel
φ	Diederwinkel
φ^0	Gleichgewichtsdiederwinkel
χ, GoF	Goodness-of-fit
ω, η	Lennard-Jones-Parameter

1 Einleitung und Themenstellung

Eis tritt in der Natur in vielen Formen auf: in den eisbedeckten Polkappen, in Eisbergen und Gletschern, in Niederschlägen wie Schnee und Hagel und auch in den eisähnlichen Gashydraten. Bisher am wenigsten untersucht ist das Eis in der Troposphäre, das dort hauptsächlich in Wolken vorkommt und dessen Menge auf ungefähr 10^{13} bis 10^{14} kg geschätzt wird.^[1] Diese Eis enthaltenden Wolken sind für die Umwelt relevant, da sie für ca. 70 % aller Niederschläge verantwortlich sind.^[2]

Eine der großen Fragen in der Erforschung des atmosphärischen Eises ist seine Interaktion mit den verschiedenen in der Troposphäre vorkommenden Substanzen. Ein bedeutender Teil dieser Interaktion erfolgt dabei mit den sogenannten flüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds, VOCs), obwohl ihre Konzentrationen sich nur im ppb- oder ppt-Bereich bewegen.^[3]

Dienen diese Stoffe als Eiskeime, d. h. als Nukleationskeime für Eiskristalle? Ermöglichen sie somit das Entstehen und Wachstum von Eiskristallen, bis diese schwer genug sind, um als Niederschlag zur Erde zu fallen und beeinflussen auf diese Weise das Wetter? Werden die Substanzen beim Wachsen der Eiskristalle mit in die Kristallstruktur eingebaut? Oder werden sie auf der Oberfläche der Eiskristalle adsorbiert? Die Klärung dieser Fragen ist bedeutsam für verschiedene in der Atmosphäre ablaufende Prozesse wie z. B. Wolkenbildung, Niederschlagsentstehung und Reaktionen an Eiskristallen, die sich möglicherweise von den Reaktionen in Luft unterscheiden^[4], sowie für die Entfernung der verschiedenen Substanzen aus der Troposphäre (nasse Deposition).

VOCs werden nicht nur in der Luft, sondern auch in Niederschlagsproben festgestellt. Niederschläge führen zur Auswaschung und dadurch zur Entfernung eines gewissen Anteils der VOCs aus der Atmosphäre. Wie jedoch erfolgt diese Auswaschung? Bei vielen Stoffen ist sie nicht durch die Löslichkeit in Wasser zu erklären.^[5] Ist das atmosphärische Eis beteiligt? Da die Wechselwirkungen zwischen den VOCs und dem atmosphärischen Eis noch nicht hinreichend erforscht sind, soll im Rahmen dieser Arbeit eine Apparatur entwickelt werden, mit der unter atmosphärischen Bedingungen in Anwesenheit von VOCs Eis produziert werden kann. Es soll bestimmt werden, ob Ad- oder Absorption von VOCs an Eis stattfinden. Ebenso soll auch die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung im Spurenstoffbereich in wässrigen Lösungen mit magnetischer Kernresonanzspektroskopie (NMR) getestet werden.

In dieser Arbeit sollen die Interaktionen verschiedener VOCs mit Eis auch mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen betrachtet werden, um so Informationen zu Strukturen und zu Enthalpien für die Adsorption an und die Absorption in Eis zu erhalten. Die Rechnungen sollen an Oberflächen des hexagonalen Eises (Eis I_h) und des kubischen Eises (Eis I_c) durchgeführt werden. Eis I_h ist unter Atmosphärenbedingungen die stabile Modifikation, wobei das metastabile Eis I_c

allerdings ebenfalls eine Rolle in der Atmosphäre zu spielen scheint, deren Bedeutung bisher nicht endgültig geklärt und immer wieder Ziel neuer Untersuchungen ist.^[6] Auch im Eiskristall und an verschiedenen Kristalldefekten von Eis I_h sollen Rechnungen durchgeführt werden. Neben dem Einbau eines Fremdmoleküls in einen Kristall (Punktdefekt) sollen zusätzliche Fehlstellen als weitere Punktdefekte sowie Vertreter von Linien- und Flächendefekten (Stufenversetzungen, Kleinwinkelkorngrenzen, etc.) betrachtet werden. Die Kristalldefekte sind von Interesse, da aus anderen Stoffklassen bekannt ist, dass sich Verunreinigungen bevorzugt an Kristalldefekten befinden.

Zusätzlich sollen Wahrscheinlichkeiten von Ad- und Absorption abgeschätzt werden. Außerdem soll untersucht werden, ob generelle Aussagen über die Wechselwirkungen von VOCs mit Eis möglich sind. Um die Genauigkeit der theoretischen Arbeiten zu erhöhen, soll das verwendete Kraftfeld durch Anpassung der Parameter optimiert werden. Als Referenzstrukturen soll hierfür versucht werden Hydratstrukturen der verwendeten VOCs mit Tieftemperaturkristallisation zu erzeugen und aus Röntgenpulverdaten zu bestimmen. Bisher sind nur Hydrate des *tert*-Butanols bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zusätzlich auch Kristallstrukturen der reinen VOCs aus Röntgenpulverdaten bestimmt. Aber warum sind die Kristallstrukturen von VOCs für diese Arbeit überhaupt von Interesse? In der Atmosphäre gibt es Festkörper mit Größen bis zu 100 μm : die Aerosole.^[7] Ein Teil von ihnen bildet sich in der Atmosphäre aus gasförmigen organischen Spurenstoffen. Sie werden als sekundäre organische Aerosole (SOA) bezeichnet. SOA sind bekanntermaßen wirkungsvolle Eiskeime, deren exakten Zusammensetzungen schwierig zu bestimmen sind.^[8] Für Simulationen und Vorhersagen, die dem Verständnis der in der Atmosphäre ablaufenden Prozesse dienen, werden die Strukturen der beteiligten SOA benötigt. Von besonderem Interesse ist dabei die Frage, warum einige Aerosole bessere Eiskeime sind als andere. In erster Näherung können Kristallstrukturen von organischen Spurenstoffen als Modelle für SOA-Simulationen verwendet werden. In dieser Arbeit sollen daher die Kristallstrukturen von zwei in der Atmosphäre vorkommenden VOCs (Ethyl-*tert*-butylether und 2-Methyl-3-buten-2-ol) mit Realraummethoden aus Röntgenpulverdaten und parallel dazu – falls notwendig – mittels Kristallstrukturvorhersage gelöst, und im Anschluss daran das Strukturmodell mit der Rietveld-Methode verfeinert werden. Die Verbindungen sollen hierfür bei tiefer Temperatur kristallisiert werden. Zusätzlich sollen im Rahmen dieser Arbeit Kristallstrukturen von zwei weiteren Stoffen, die nicht für die Atmosphäre relevant sind, gelöst werden. Grundsätzlich sind Kenntnisse über die Kristallstruktur wichtig, um die Eigenschaften eines Festkörpers wie z. B. optische und elektronische Eigenschaften, Stabilität, Reaktivität und Löslichkeit zu verstehen.^[9] Es sollen die Kristallstrukturen von drei unterschiedlich farbigen Phasen des Pigment Red 57:1 (ein wichtiges industrielles Pigment) und die des 2-Butanol-Hemisolvats von Methyl-(2*R*,3*R*)-2-{3-[amino(imino)methyl]benzyl}-3-{[4-(1-oxido-4-pyridinyl)benzoyl]amino}butanoat-hydrochlorid (ein pharmazeutischer Wirkstoff) bestimmt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können dazu beitragen, quantitative Aussagen über Inhaltsstoffe in Niederschlägen sowie Aussagen über Auswirkungen auf die Strahlungsbilanz und andere umweltrelevante Aspekte zu verbessern, indem sie z. B. in Klimasimulationen berücksichtigt werden. Damit können noch mehr Details berücksichtigt werden, die die Vorgänge in der Atmosphäre zu erklären helfen.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt kurz die Grundlagen zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fragestellungen.

Zunächst werden der Aufbau der Atmosphäre und die Vorgänge in ihr, die das Eis betreffen, erläutert. Darauf folgen eine Übersicht des Standes der Forschung zu Eis und eine zu den untersuchten VOCs. Aceton dient hierbei als Testverbindung für alle Modellierungen (Vergleich mit Literaturdaten) und wird aus diesem Grund zuerst aufgeführt. Die weiteren Verbindungen sind nach Substanzklassen wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, etc. sortiert. Die Informationen zum Molecular Modelling schließen die Grundlagen zu den theoretischen Arbeiten ab.

Anschließend wird ein Überblick über die Grundlagen der experimentellen Arbeiten gegeben, gefolgt von Erläuterungen zur Kristallstrukturbestimmung.

2.1 Atmosphäre

Die Erde ist von einer dünnen „Schutzhülle“ umgeben, der Erdatmosphäre. Diese wird zum besseren Verständnis häufig in Schichten eingeteilt, die allerdings keine exakten Grenzen haben. Deshalb kann die Einteilung auf verschiedene Arten erfolgen, deren gängigste die „thermische Einteilung“ ist. Bei dieser liegen die Grenzen der einzelnen Schichten dort, wo sich der Temperaturverlauf mit der Höhe deutlich verändert:

- Troposphäre (bis 12 km Höhe)
- Stratosphäre (12 bis 50 km)
- Mesosphäre (50 bis 85 km)
- Thermosphäre (85 bis 500 km)
- Exosphäre (ab 500 km; wird meistens nicht mehr zur Atmosphäre gezählt)

Die angegebenen Höhen sind Durchschnittswerte; z. B. beträgt die Dicke der Troposphäre an den Polen 8 km und am Äquator 18 km. Die Durchschnittswerte für die Einteilung der Atmosphäre entsprechen einer Normatmosphäre (DIN ISO 2533^[10], bzw. International Standard Atmosphere ISA^[11]). Diese Normen beschreiben einen durchschnittlichen Verlauf von Temperatur, Luftdruck und Luftfeuchtigkeit in der Atmosphäre.

Für diese Arbeit von Interesse ist die Troposphäre, an deren Obergrenze in der Regel Temperaturen von etwa 223 K herrschen; es können jedoch auch Temperaturen bis 193 K auftreten. Der Druck beträgt an der Obergrenze der Troposphäre ca. 265 mbar. Diese Schicht enthält ca. 80 % der Gesamtmasse der Atmosphäre und ca. 99 % des in ihr enthaltenen Wassers. Die Luftzusammensetzung ist in ihren Hauptbestandteilen relativ konstant. Trockene Luft besteht zu

99,9 % aus den Komponenten Stickstoff (78,09 %), Sauerstoff (20,95 %), Argon (0,93 %) und Kohlenstoffdioxid (0,039 %). Feuchte Luft enthält im Mittel 0,3 % Wasser, kann aber auch bis zu 4 % enthalten. Der verbleibende Anteil von 0,1 % an sonstigen Bestandteilen ist sehr variabel in seiner Zusammensetzung und von besonderem Interesse, weil jene Stoffe trotz ihres geringen Anteils entscheidende Auswirkungen auf die Vorgänge in der Atmosphäre haben (Angaben zu den Verbindungen in Abschnitt 2.3).

Das in der Troposphäre enthaltene Wasser kommt nicht nur als Wasserdampf, sondern auch flüssig und in fester Form vor. Die Menge an Wasserdampf in der Luft ist von der Temperatur abhängig. Bei Erreichen des Sättigungsdampfdruckes (100 % relative Luftfeuchte) enthält Luft bei 273 K ca. 5 g m^{-3} und bei 293 K ca. 17 g m^{-3} Wasserdampf. Beim Überschreiten des Sättigungsdampfdruckes bilden sich aus dem Wasserdampf Tropfen oder Eiskristalle; es entstehen Wolken. Diese bestehen entweder nur aus Tropfen, nur aus Eiskristallen oder aus einer Mischung von beiden (Mischphasenwolken). Die Wolken, die Eis enthalten, sind für den größten Teil der Niederschläge verantwortlich (Kapitel 1), den sogenannten „kalten Regen“. Der „warme Regen“ entsteht, indem sich Wolkentropfen vereinigen und Wasserdampf aufnehmen. Es ist ein lang dauernder Prozess, da das Wasser meist wieder verdunstet, bevor der Tropfen schwer genug ist, um zu fallen.^[1]

Der „kalte Regen“ bildet sich deutlich schneller als der „warme Regen“. Der in den Wolken vorhandene Wasserdampf lagert sich an bereits vorhandene Eispartikel an. Diese Eispartikel wachsen in einer Mischphasenwolke auf Kosten von unterkühlten Wassertropfen. Der Sättigungsdampfdruck über Wasser ist höher als über Eis. Die Tropfen liefern Wasserdampf, während er an den Eispartikeln resublimiert (Wegener-Bergeron-Findeisen-Prozess). Die Eispartikel werden dadurch schnell größer und beim Fallen lagern sich dann weitere Wassertropfen an.^[12]

Aber wie kann es überhaupt Mischphasenwolken geben? Warum können sowohl unterkühlte Tropfen als auch Eis nebeneinander vorliegen? Reines Wasser gefriert in der Atmosphäre erst bei 233 K (homogenes Gefrieren). Beim Vorliegen von Eiskeimen (ice nuclei, IN) – das sind Aerosolpartikel mit besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften – gefriert es schon ab 273 K (heterogenes Gefrieren).^[12]

Aerosole sind flüssige oder feste Teilchen in der Luft, die weitreichende Auswirkungen auf die Physik und die Chemie der Atmosphäre haben (Nukleationskeime, Abkühlung, Lichtstreuung, chemische Reaktionen, etc.). Primäre Aerosole werden direkt in die Atmosphäre eingetragen, sekundäre Aerosole entstehen erst dort.^[13] Aerosole dienen sowohl als IN als auch als Wolkenkondensationskeime (cloud condensation nuclei, CCN). Nur jeder 10^5 te Aerosolpartikel ist ein Eiskeim.^[14] Die Ursachen für eine gute Eiskeimfähigkeit werden derzeit mit starkem Interesse untersucht.^[15]

Gute Eiskeime sind Mineralstäube wie z. B. Saharastaub. Die Zusammensetzung des Saharastaubes hängt stark von seiner Quelle ab; hauptsächlich enthalten sind Alumosilicate sowie andere silicium- und auch calciumreiche Mineralien.^[16]

Eine Gruppe von Aerosolen, die noch viele Fragen aufwirft, sind die sekundären organischen Aerosole (SOA). Sie bilden sich durch Oxidationsreaktionen aus leichtflüchtigen organischen Substanzen. Daran beteiligt sind unter anderem Ozon, NO_x- und OH-Radikale. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind sehr komplex und die Zusammensetzung der Aerosole ist äußerst variabel.^[17]

Sowohl die Aerosolpartikel als auch das Eis können mit VOCs interagieren. Beides hat entscheidende Auswirkungen auf die Atmosphäre. Durch Wechselwirkungen der Aerosole mit Spurenstoffen können diese über weite Strecken transportiert werden. Sie werden an der Oberfläche adsorbiert oder lösen sich in flüssigen Aerosolen. Aerosol und Spurenstoff können direkt miteinander reagieren, oder es finden Reaktionen zwischen verschiedenen Spurenstoffen an der Oberfläche statt. Die Spurenstoffe verändern so die Eigenschaften der Aerosole und damit ihre Eis- oder Wolken-Kondensationskeimfähigkeit.^[18] Diese Eigenschaften wurden bisher noch nicht mit Simulationen auf atomarer Ebene untersucht.

In Wassertröpfchen gelöste VOCs können beim Gefrieren in den Eiskristall eingebaut werden oder an die Eisoberfläche gedrängt werden. Sie können an bestehende Eisoberflächen adsorbiert werden oder aber beim Wachstum von Eiskristallen durch Resublimation von Wasserdampf, Einfangen von Wassertröpfchen und Zusammenstoßen von Eiskristallen in den Eiskristall eingebaut werden. An oder in Eis gebundene VOCs werden so aus der Atmosphäre ausgewaschen.

Stoffe, die in einen Eiskristall eingebaut wurden, besitzen nur eine geringe Mobilität. Sie können nicht einfach aus dem Eiskristall „herauswandern“, was sich z. B. an jahrhundertealten Luftteinschlüssen in Eisbergen zeigt. Diese Eigenschaft ermöglicht die Bestimmung früherer Klimabedingungen durch Bohrungen in der Antarktis.

Adsorbierte Moleküle besitzen dagegen eine hohe Mobilität. Sie können z. B. jederzeit wieder desorbiert werden.

2.2 Eis

Derzeit sind 16 kristalline Modifikationen von Eis bekannt^[19], von denen die meisten bei Druck-/Temperatur-Kombinationen auftreten, die nicht auf der Erde oder in der Troposphäre (und der unteren Stratosphäre) vorzufinden sind.

Nur zwei der Modifikationen sind für die Atmosphäre und dadurch für diese Arbeit von Bedeutung: die unter Atmosphärenbedingungen thermodynamisch stabile, hexagonale Modifikation Eis I_h und das metastabile kubische Eis I_c .

Die Struktur von Eis faszinierte bereits Johannes Kepler im Jahre 1611. Er publizierte die sechseckige Gestalt von Schneekristallen in seiner „Strena seu de Nive sexangula“ (Neujahrschrift – Vom sechseckigen Schnee).^[20] Es folgten René Descartes 1635^[21] mit einer genauen Beschreibung von Schnee und Robert Hooke 1665^[22] mit mikroskopischen Untersuchungen von Schneekristallen. Auch danach entstanden noch viele weitere Arbeiten zur Struktur von Eis.^[23]

In der Atmosphäre entstehen Eiskristalle durch verschiedene Mechanismen, z. B. durch Gefrieren von Wassertröpfchen oder Resublimation von Wasserdampf an IN. Die Eiskristalle wachsen hauptsächlich durch Anlagerung von Wasserdampf (Abschnitt 2.1; Wegener-Bergeron-Findeisen-Prozess), auch Wachstum durch Kollision mit anderen Eiskristallen oder Wassertropfen ist möglich.

Die Morphologie der Eiskristalle wird durch ihre Wachstumsbedingungen bestimmt. Je nach Temperatur und Wasserdampfsättigung entstehen Nadeln, Plättchen, Säulen oder dendritische Formen (Abbildung 2-1). Ändern sich die Bedingungen während des Wachstums, erhält man eine große Vielfalt von Eiskristallen, da eine Kombination von unterschiedlichen Wachstumsformen entsteht. Kaum ein Eiskristall gleicht exakt dem anderen.^[24]

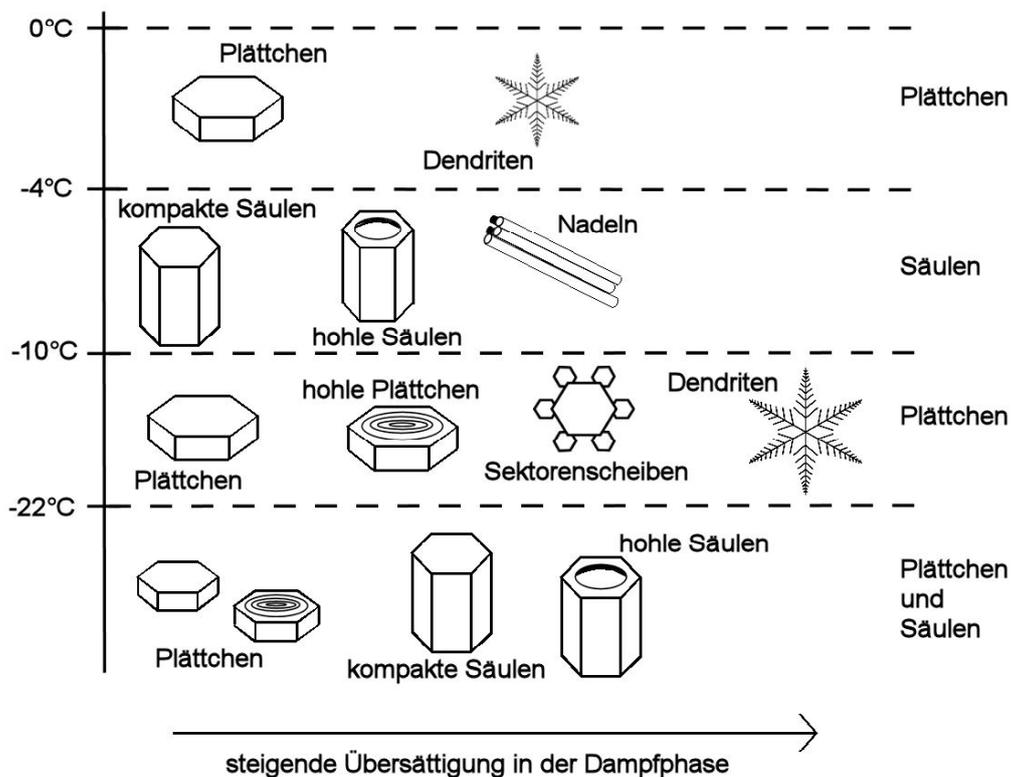


Abbildung 2-1: Gestalt von Eiskristallen in Abhängigkeit der Temperatur und der Wasserdampfsättigung.

2.2.1 Eis I_h

Unter Atmosphärenbedingungen ist das hexagonale Eis die thermodynamisch stabile Modifikation. Die räumlich und zeitlich gemittelte Kristallstruktur von Eis I_h besitzt $P6_3/mmc$ -Symmetrie. Die Elementarzelle enthält vier Wassermoleküle (Abbildung 2-2). Die Gitterparameter sind temperaturabhängig und wurden von Röttger *et al.* mit hoher Genauigkeit bestimmt; bei 250 K sind $a = 4,5181 \text{ \AA}$ und $c = 7,3560 \text{ \AA}$.^[25]

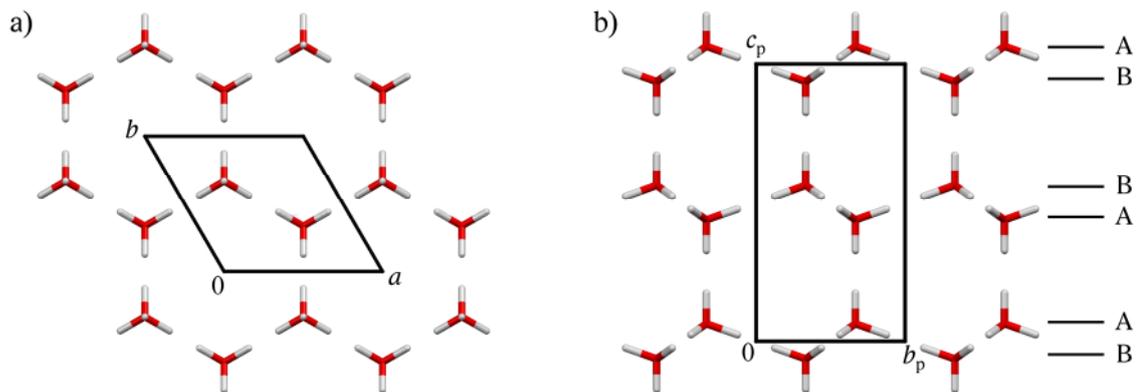


Abbildung 2-2: Elementarzelle der gemittelten Struktur von Eis I_h mit halbbesetzten Wasserstoffpositionen, a) Projektion entlang [001], b) Projektion entlang [100]; Schichtfolge AABBA; Subskript p bedeutet projizierte (nicht in der Papierebene liegende) Basisvektoren.

Die Kristallstruktur von Eis I_h lässt sich aus der Wurtzit-Struktur (hexagonales ZnS) ableiten: Die Sauerstoffatome besetzen die Zink- und Schwefel-Positionen. Entsprechend besetzen sie die Kohlenstoff-Positionen im Lonsdaleit (hexagonaler Diamant) bzw. die Silicium-Positionen in der β -Tridymit-Struktur (hexagonales SiO_2 , eine Hochtemperaturmodifikation).

Jedes Sauerstoffatom ist tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben. Hierbei sind zwei Wasserstoffatome kovalent und die beiden anderen über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden.^[26] Zwischen zwei Sauerstoffatomen befindet sich immer ein Wasserstoffatom. Diese Grundsätze wurden von Bernal und Fowler 1933 sowie Pauling 1935 formuliert und sind seitdem als „Eisregeln“ bekannt (Abbildung 2-3).^[27,28]

Es liegt keine dichteste Packung der Wassermoleküle vor; sie enthält offene Kanäle, gebildet von Käfigen aus 12 Wassermolekülen (Abbildung 2-3). Eis besteht aus Doppelschichten von Wassermolekülen mit einer Schichtenabfolge AABBA oder vereinfacht ABA (Abbildung 2-2).

Die Kristallstruktur von Eis I_h ist vielfach experimentell und theoretisch untersucht worden. Wegen der Fehlordnung der Wasserstoffatome sowie auch einer geringen Fehlordnung der Sauerstoffatome ist die exakte Bestimmung der Bindungslängen und -winkel in der Eisstruktur schwierig.^[29] Bei 223 K beträgt der $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand zwischen $2,759 \text{ \AA}$ und $2,761 \text{ \AA}$ und der $\text{O}\cdots\text{O}\cdots\text{O}$ -Winkel zwischen $109,36^\circ$ und $109,58^\circ$.^[23] Der $\text{O}-\text{H}$ -Abstand liegt zwischen $0,982 \text{ \AA}$ und $0,987 \text{ \AA}$.^[29] Der $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ -Winkel lässt sich im Eis wegen der Fehlordnung schwer bestimm-

men. Er wird mit $106,6^\circ \pm 1,5^\circ$ angegeben. Im Wassermolekül (Gasphase) liegt er bei $104,5^\circ$ (Bindungslänge O–H $0,957 \text{ \AA}$).^[23]

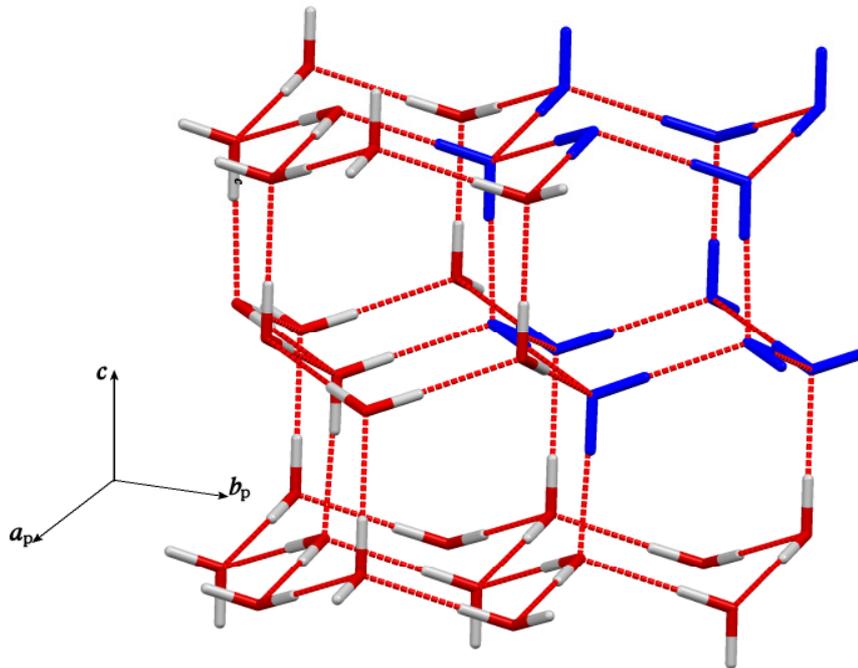


Abbildung 2-3: Ideale protonengeordnete Kristallstruktur von Eis I_h , Käfig aus Wassermolekülen blau markiert; Projektion ungefähr entlang $[110]$.

Die Wasserstoffpositionen und somit das Wasserstoffbrückennetzwerk im Eis I_h unterliegen einer ständigen Dynamik. Das Brechen und Neubilden von Bindungen läuft im Picosekundenbereich ab. Innerhalb einer Sekunde erfolgt unter Atmosphärenbedingungen und bei Temperaturen zwischen 180 K und 240 K der Abbau bzw. Aufbau von 100 bis 10000 Schichten.^[4]

Die am häufigsten auftretenden Gestalten von hexagonalem Eis sind Plättchen und Säulen (Abschnitt 2.2). Die Kristalle weisen in diesen Fällen die beiden hexagonalen Basisflächen (0001) und $(000\bar{1})$ auf. Sie sind kristallographisch äquivalent und werden zusammen mit $\{0001\}$ ¹ bezeichnet. Darüber hinaus existieren sechs kristallographisch äquivalente Seitenflächen, die primären Prismenflächen $\{10\bar{1}0\}$ (Abbildung 2-4) oder die sekundäre Prismenflächen $\{11\bar{2}0\}$. Die sekundären Prismenflächen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet. Erste Untersuchungen ergaben, dass diese Flächen am schnellsten wachsen und verschwinden. Die primären Prismenflächen wachsen ebenfalls deutlich schneller als die Basisflächen.^[30]

Eine ideale (0001) -Oberfläche (z.B. oberste Schicht der Wassermoleküle in Abbildung 2-3) besteht nicht aus einer planaren Schicht, sondern aus Sechsringen in Sesselkonformation. 25 % der Wassermoleküle dieser Oberflächenschicht tragen eine „Dangling Bond“, d.h. ein nach außen stehendes Wasserstoffatom, das keine Wasserstoffbrückenbindung bildet. Diese Dangling Bond ist energetisch ungünstig.

¹ Angabe erfolgt mit Miller-Bravais-Indices $(hkil)$ mit $i = -(h+k)$ (nur gültig im hexagonalen Kristallsystem)

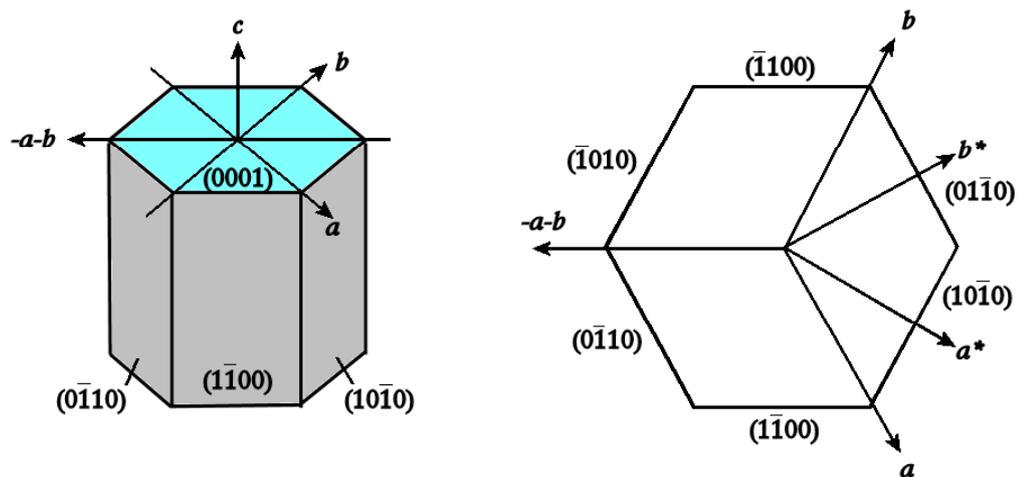


Abbildung 2-4: Kristallographische Achsen und morphologische Flächen eines hexagonalen Eiskristalls (Miller-Bravais-Indices), blau: Basisfläche, grau: Prismenflächen.

Bisher konnte nicht endgültig geklärt werden, inwieweit es zu Oberflächenrekonstruktionen bei Eis kommt. Bei Temperaturen unter 30 K wird eine Umorientierung der Oberflächendipole (vereinfachte Darstellung) erwartet, die zum Verschwinden der Dangling Bonds führt.^[31,32]

Darüber hinaus zeigt sich bei Eis bei Temperaturen von 273 bis 233 K ein Phänomen, der als Quasi-Liquid-Layer (QLL) bezeichnet wird. Die obersten Schichten sind nicht geordnet; sie können als quasi-flüssig beschrieben werden (Oberflächenschmelze). Die Schichtdicke der QLL hängt von der Temperatur ab. Direkt unterhalb des Schmelzpunktes ist sie am größten (die gefundene Schichtdicke ist dabei abhängig von der Untersuchungsmethode und den Verunreinigungen des Eises) und wird dünner, je tiefer die Temperatur wird. Bei Temperaturen ab etwa 243 bis 233 K ist die Dicke der QLL sehr gering oder es ist gar keine solche vorhanden.^[33,34] Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen sind für Temperaturen unter 243 bzw. 233 K gültig, da die QLL in den Simulationen nicht betrachtet wird.

Die $\{10\bar{1}0\}$ -Oberfläche besteht aus Sechsringen in Bootkonformation. Auch in diesem Fall existieren Dangling Bonds. Die Umorientierung der Oberflächendipole wird bei Temperaturen unterhalb von 70 K erwartet, also bei höheren Temperaturen als bei der Basisfläche.^[31] Die QLL bildet sich auch auf der Prismenfläche aus. Zur Prismenfläche von Eis gibt es generell sehr wenige Untersuchungen. Die jeweiligen Ergebnisse über die Schichtdicke der QLL und den Temperaturbereich, in der diese existiert, hängen stark von der verwendeten Methode ab.^[34]

Insgesamt liegen im Eis I_h die Sechsringe zu zwei Dritteln in Sesselkonformation und zu einem Drittel in Bootkonformation vor. Es unterscheidet sich dadurch vom kubischen Eis (vgl. Abschnitt 2.2.2).

2.2.2 Eis I_c

Die Kristallstruktur von Eis I_c wurde erstmals 1943 von König^[35] beschrieben. Sie ist kubisch und besitzt $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie mit $a = 6,358 \text{ \AA}$ (bei 78 K) und acht Wassermolekülen in der Elementarzelle (Abbildung 2-5).^[36] Die Kristallstruktur von Eis I_c lässt sich von der Diamantstruktur ableiten: Die Sauerstoffatome besetzen die Kohlenstoff-Positionen. Anders ausgedrückt, die Sauerstoffatome besetzen die Zink- und Schwefelpositionen in der Zinkblende (ZnS). Die vergleichbare Struktur des SiO₂ ist die Hochtemperaturmodifikation von Cristobalit. Demnach liegen im kubischen Eis alle Sechsringe in Sesselkonformation vor.

Die für das hexagonale Eis beschriebenen Eisregeln gelten auch für das kubische Eis. Jedes Sauerstoffatom besitzt vier Nachbarn, wobei jedoch im kubischen Eis die Abfolge der Schichten anders ist als im hexagonalen, nämlich AABBCCAA (vereinfacht ABC) anstatt AABBA (Abbildung 2-6).^[23] Durch diese Abfolge bilden sich in kubischem Eis keine Kanäle (Abbildung 2-5b). Stattdessen bilden im Eis I_c zehn Wassermoleküle einen geschlossenen Eiskäfig, der kleiner als der 12er Käfig von Eis I_h ist.

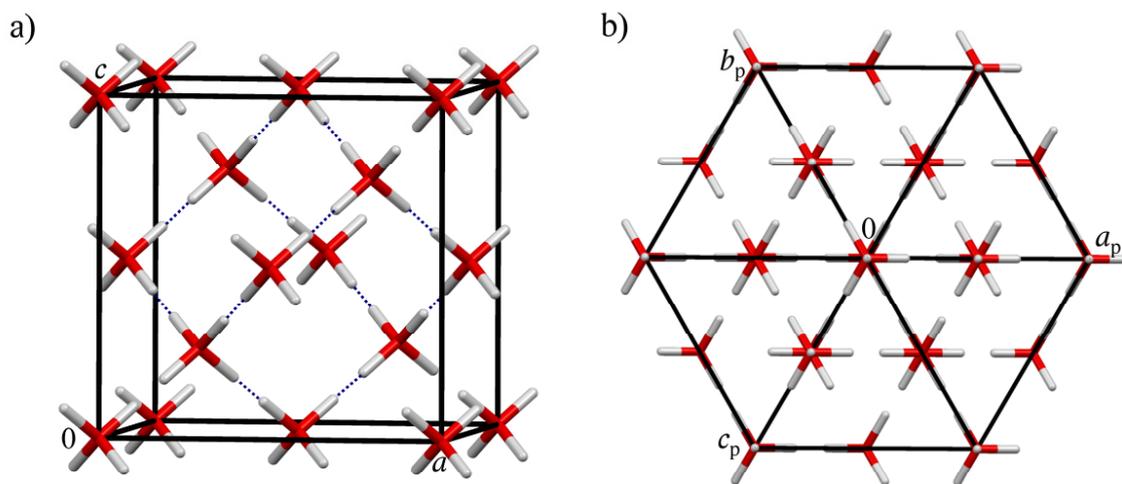


Abbildung 2-5: Elementarzelle der gemittelten Struktur von Eis I_c mit halbbesetzten Wasserstoffpositionen, a) Projektion ungefähr entlang [010], b) Projektion entlang [111].

Es wird als sehr wahrscheinlich angesehen, dass in der Stratosphäre kubisches Eis entsteht.^[37] In der Troposphäre ist die Existenz von kubischem Eis als metastabile Phase bisher nicht eindeutig nachgewiesen. Eis I_c bildet sich z.B. aus Wasserdampf unter Atmosphärendruck bei Temperaturen unter 193 K. Oberhalb von 170 bis 210 K setzt sich Eis I_c langsam und irreversibel zu Eis I_h um.^[38] Neuere Untersuchungen zeigen, dass Eis I_c sich nicht als Reinphase ausbildet. Es enthält immer mehr oder weniger viele Schichten von Eis I_h (Stapelfehler).^[39]

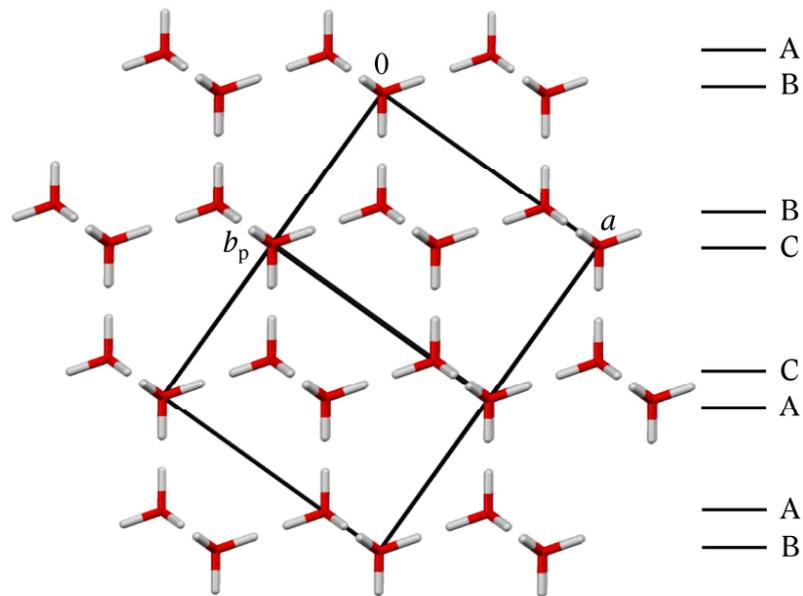


Abbildung 2-6: Elementarzelle der gemittelten Struktur von Eis I_c mit halbbesetzten Wasserstoffpositionen, Projektion entlang $[011]$ mit der Schichtenabfolge AABBCCAA.

Allerdings gibt es indirekte Beweise für die Existenz von Eis I_c in der Troposphäre. An Eiskristallen treten Lichtbrechungen und -reflexionen auf, die die sogenannten Haloerscheinungen hervorrufen (ähnlich der Lichtbrechung an Wassertropfen, bei der ein Regenbogen entsteht). Je nach Kristallmorphologie sind diesbezüglich unterschiedliche Erscheinungen zu erwarten. Für Eis I_h sind die häufigsten der 22° -Halo und Nebensonnen (Abbildung 2-7). Bei dem 22° -Halo handelt es sich hierbei um einen Ring um die Sonne oder den Mond, der durch das Vorhandensein hexagonaler Plättchen oder Säulen entsteht.

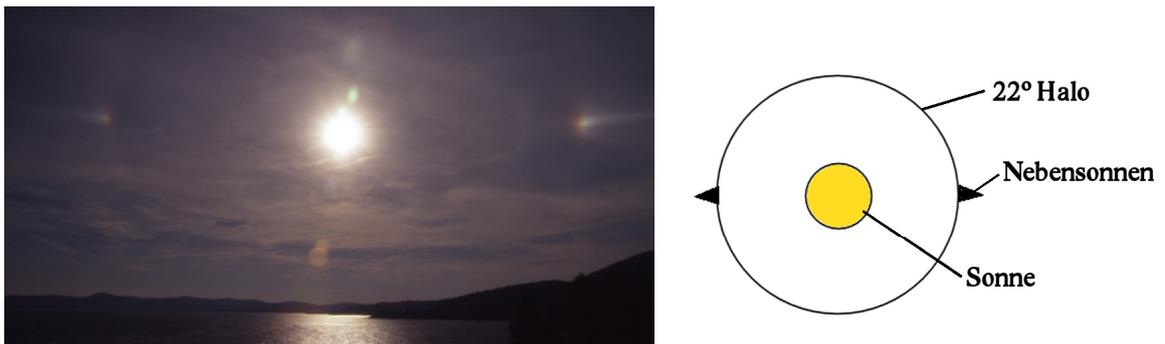


Abbildung 2-7: Foto von Nebensonnen links und rechts neben der Sonne (Aufnahme Cote d'Azur bei Lavandou, September 2005, M.U. Schmidt, persönliche Mitteilung); Skizze rechts: Erläuterung zu 22° -Halo und Nebensonnen.

Ein Lichtstrahl geht durch zwei Prismenflächen des Eiskristalls und wird dabei an diesen gebrochen (Abbildung 2-8).

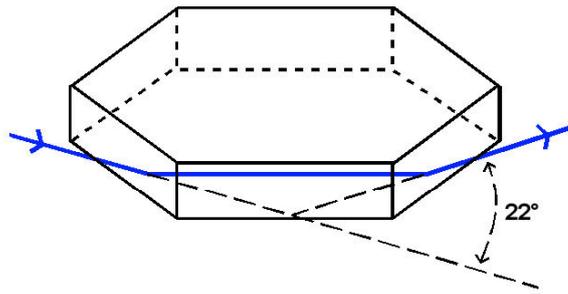


Abbildung 2-8: Entstehung eines 22°-Halos; der Lichtstrahl wird an zwei Prismenflächen eines hexagonalen Eiskristalls gebrochen.

Die meisten Haloerscheinungen können durch hexagonales Eis erklärt werden (aufgrund der ausschließlich hexagonalen Kristallmorphologie von Eis I_h). Eine seltener vorkommende Haloerscheinung, nämlich der 28°-Halo (Scheiner-Halo), wird als Hinweis auf die Existenz von Eis I_c angesehen. Dieser Halo, 1629 das erste Mal von Christoph Scheiner beobachtet,^[40] kann nicht durch Brechung und Reflexion an Einkristallen von Eis I_h erklärt werden, außer durch Postulation spezieller Zwillinge, d. h. von Eiskristallen, die in einem bestimmtem Winkel miteinander verwachsen sind.^[41] Der 28°-Halo würde normalerweise bei der Lichtbrechung an einem oktaedrischen Eiskristall entstehen.^[40,42]

Leider konnten bis heute keine makroskopischen Einkristalle von kubischem Eis beobachtet oder gezüchtet werden; als maximale Kristallitgrößen sind bisher Durchmesser von 384 Å bekannt.^[39] Rückschlüsse aus der Morphologie anderer Substanzen der gleichen Kristallklasse ($4/m\bar{3}2/m$) und mit ähnlicher Struktur deuten auf Oktaeder und Kubooktaeder als die wahrscheinlichste Morphologie für I_c -Eiskristalle hin (Abbildung 2-9). Dieses würde mit den optischen Haloerscheinungen übereinstimmen.^[43]

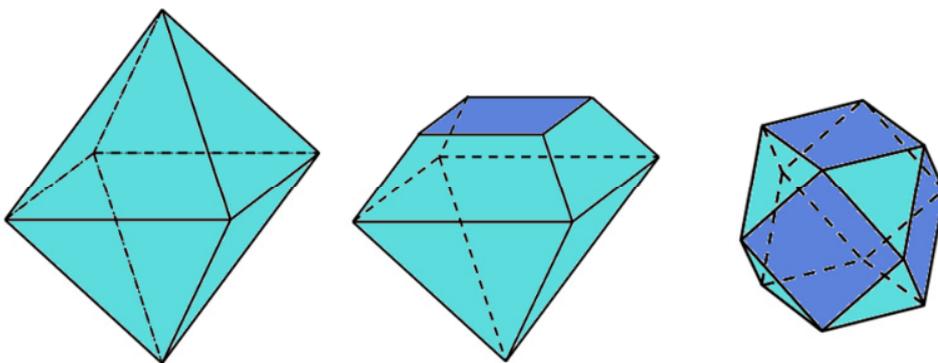


Abbildung 2-9: Für Eis I_c postulierte Kristallformen; links: Oktaeder ; Mitte: Oktaeder mit einer abgestumpften Ecke; rechts: Kubooktaeder; $\{111\}$ -Flächen hellblau, $\{100\}$ -Flächen dunkelblau (alle Kristallformen idealisiert).

Gegen das Auftreten von kubischem Eis als oktaedrische Eiskristalle in der Troposphäre spricht, dass man weitere Haloerscheinungen durch Eis I_c erwarten würde; einige davon wären aber kaum von Halos zu unterscheiden, die auch bei hexagonalem Eis entstehen.^[40]

Wenn man von der Annahme ausgeht, dass die Eiskristalle Oktaeder oder Kubooktaeder sind, wie in Abbildung 2-9 gezeigt, dann sind die $\{111\}$ - sowie die $\{100\}$ -Oberflächen für Simulationen von Interesse. Weil es bis jetzt nur eine geringe Anzahl an Arbeiten zu diesem Thema gibt, kann sehr wenig zu den Oberflächenstrukturen gesagt werden. Theoretische Arbeiten zu $\{111\}$ -Oberflächen zeigen Oberflächenrelaxationen, wie sie auch an der (0001)-Oberfläche des hexagonalen Eises beobachtet wurden.^[44]

2.2.3 Defekte im Eis

In realen Eiskristallen wurden verschiedene Arten von Defekten beobachtet. In allen Fällen werden dabei in der näheren Umgebung dieser Defekte die Eisregeln verletzt.

Es gibt Punktdefekte wie z.B. Fehlstellen oder Wassermoleküle auf Zwischengitterplätzen (Abbildung 2-10). Neueste Untersuchungen zeigen, dass bei einem Wassermolekül auf einem Zwischengitterplatz die bestehende Kristallstruktur aufgebrochen wird und es zur Ausbildung neuer Wasserstoffbrückenbindungen mit dem zusätzlichen Wassermolekül kommt.^[45] Es können auch Fremdmoleküle in die Kristallstruktur eingebaut werden (auf einem Zwischengitterplatz und/oder anstelle eines Wassermoleküls).

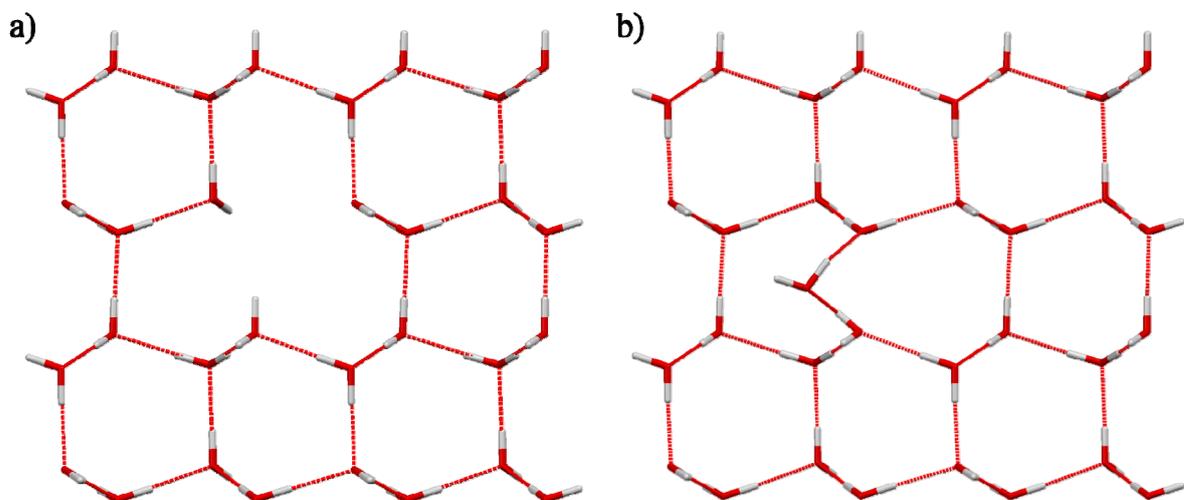


Abbildung 2-10: Punktdefekte in Eiskristallen a) Fehlstelle (ein Wassermolekül fehlt), b) Zwischengitterplatz (ein Wassermolekül zusätzlich in der Kristallstruktur).

Bjerrum-Defekte sind Orientierungsdefekte, die ebenfalls zur Gruppe der Punktdefekte gehören. Bei einem L-Defekt liegt kein Wasserstoffatom zwischen zwei Sauerstoffatomen ($O\cdots O$), beim D-Defekt liegen dafür gleich zwei Wasserstoffatome ($O-H\cdots H-O$) vor.^[46] Bei diesen Defektstrukturen (Abbildung 2-11) ist zu beachten, dass es aufgrund der Abstoßung zwischen zwei positiv geladenen Wasserstoff- oder negativ geladenen Sauerstoffatomen zu Relaxationen in der Struktur kommt. Die Wasserstoffatome weichen sich beim D-Defekt aus und liegen nicht exakt zwischen den zwei Sauerstoffatomen. Der Abstand zwischen den Sauerstoffato-

men beim L-Defekt ist größer als in der Kristallstruktur ohne diesen Defekt.^[47] Durch dynamische Prozesse im Eis können diese Defekte auch wieder verschwinden.

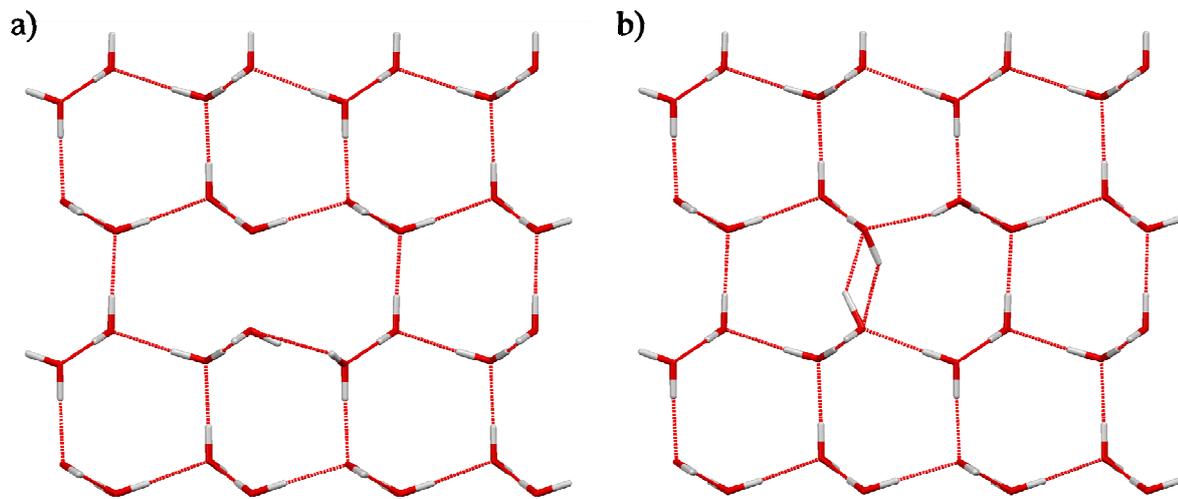


Abbildung 2-11: Kristallstrukturverzerrungen in der Umgebung eines a) L-Defekts (zwischen zwei Sauerstoffatomen liegt kein Wasserstoffatom), b) D-Defekts (zwischen zwei Sauerstoffatomen liegen zwei Wasserstoffatome).

Es gibt ionische Defekte (Abbildung 2-12), bei denen H_3O^+ - und OH^- -Ionen statistisch verteilt auftreten und auch wieder verschwinden können; die Wanderung dieser Defekte durch den Kristall erfolgt durch Protonenwanderung von einem Wassermolekül zum nächsten (Grotthus-Mechanismus).^[23,48]

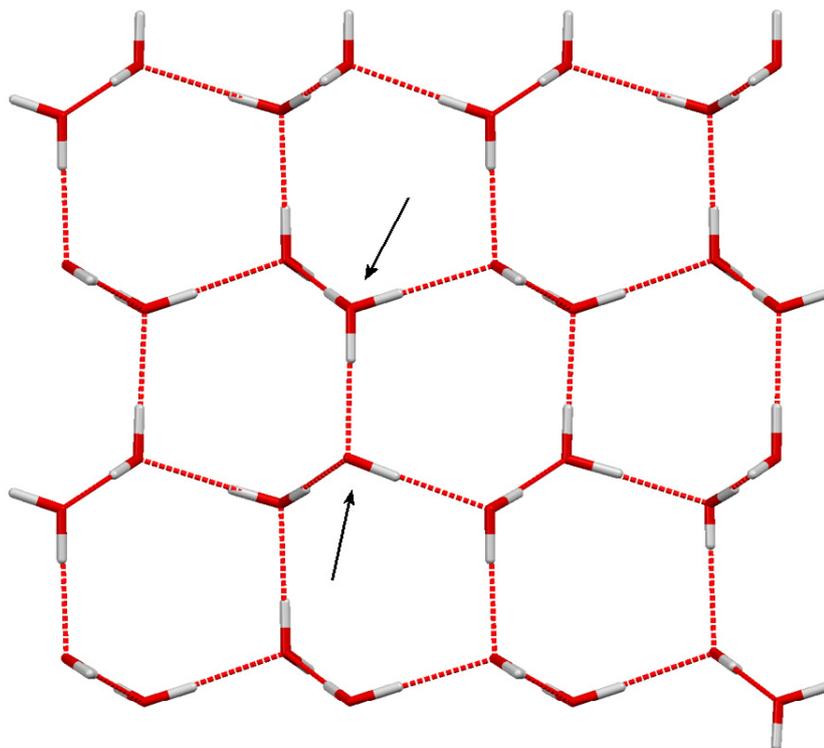


Abbildung 2-12: Ionischer Defekt. Es liegen ein OH^- -Ion (unten) und ein H_3O^+ -Ion (oben) vor.

Des Weiteren treten Linien- und Flächendefekte auf. Liniendefekte sind alle Arten von Versetzungen wie z. B. Stufen- und Schraubversetzungen. Zu den Flächendefekten gehören z. B. Stapelfehler oder Korngrenzen. Auf Stapelfehler im kubischen Eis wurde in Abschnitt 2.2.2 hingewiesen. In Eis sind verschiedene Stapelfehler (d. h. verschiedene Stapelabfolgen) möglich.^[49] Sie werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Eine in dieser Arbeit modellierte Defektstruktur ist eine Kleinwinkelkorngrenze. Eine Kleinwinkelkorngrenze kann als Reihe von Stufenversetzungen verstanden werden (Abbildung 2-13). Die Gitterebenen sind als Folge ein wenig gekippt ($\leq 4^\circ$), und es erfolgt ein Einbau weiterer Molekülschichten zwischen die verkippten Ebenen.

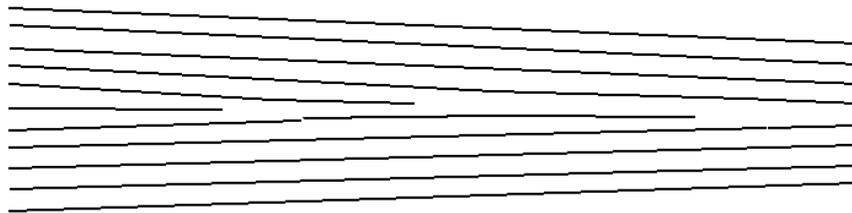


Abbildung 2-13: Modell einer Kleinwinkelkorngrenze. Zwischen die Molekülschichten im Kristall schieben sich weitere Schichten.

Linien- und Flächendefekte können mit Hilfe des Burgers-Vektors beschrieben werden.^[50] Das gestörte und das ungestörte Kristallgitter werden verglichen. Man addiert die Schritte (von einem Gitterpunkt zum nächsten), die für einen Umlauf um den Defekt herum benötigt werden. Die gleichen Schritte werden im ungestörten Gitter wiederholt. Der zusätzliche Schritt zum Schließen des Umlaufs ist der Burgers-Vektor (Abbildung 2-14).

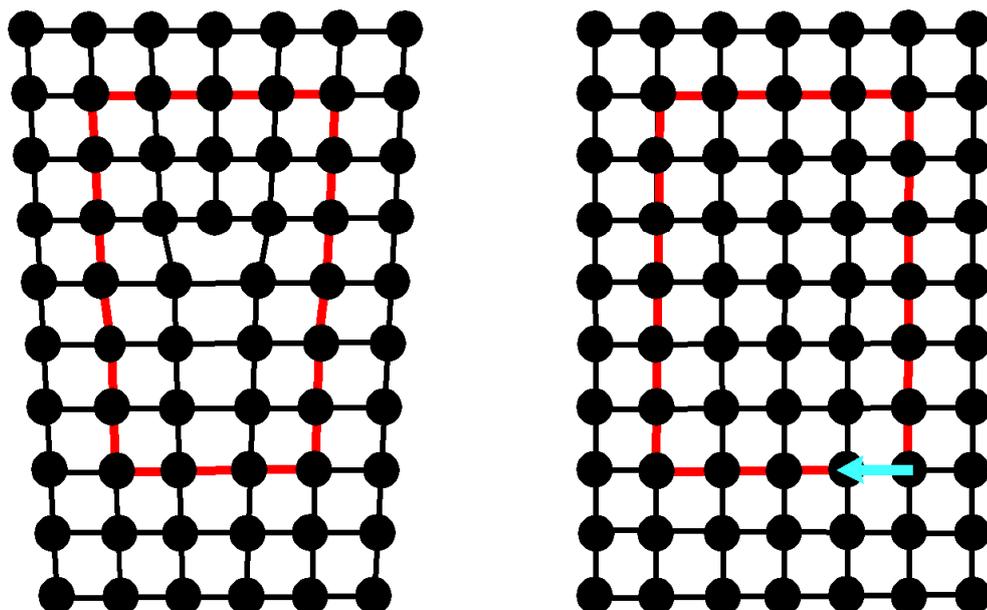


Abbildung 2-14: Bestimmung des Burgers-Vektors (hellblau); links: Umlauf im gestörten Gitter, rechts: Umlauf im ungestörten Gitter.

Defekte kommen in einem realen Eiskristall mit unterschiedlicher Häufigkeit vor. Diese Häufigkeit ist abhängig von der Temperatur beim Wachstum des Kristalls, Rekristallisationen und auch von Fremdstoffen im Kristall. Auch Kombinationen verschiedener Defekte sind sehr wahrscheinlich; an einer Störstelle haben weitere Störungen der Struktur eine geringe energetische Auswirkung.^[51] Die Mobilität von Defekten wird unter anderem von diesen Kombinationen bestimmt.^[52] Defekte und ihre Mobilität wurden vielfach untersucht.^[53] Über tatsächliche Defektdichten in Eiskristallen ist bisher wenig bekannt.

2.3 Flüchtige organische Verbindungen (VOCs)

In der Atmosphäre gehören die VOCs zu den Spurenstoffen. Im Gegensatz zu den Hauptbestandteilen der Atmosphäre sind die Anteile der VOCs stark variabel und hängen von Ort und Zeit der Messung ab.

Es gibt keine einheitliche Definition, welche Stoffe zu den VOCs gezählt werden. Grundsätzlich sind es organische Verbindungen, die einen hohen Dampfdruck bzw. einen niedrigen Siedepunkt haben. Genauere Definitionen unterscheiden sich von Land zu Land.

VOCs werden sowohl aus biogenen wie auch aus anthropogenen Quellen an die Atmosphäre abgegeben; der biogene Anteil überwiegt hierbei mit einem Anteil von ca. 92 %.^[54] Die wichtigsten anthropogenen Quellen sind Verkehr, Lösungsmittel und Industrie.

In Deutschland messen zahlreiche Messstationen des Bundesumweltamtes regelmäßig die Konzentrationen der VOCs in der Luft (Erdbodennähe). Im Jahr 2009 lagen die gemessenen Jahresmittelwerte der einzelnen Messstationen für VOCs außer Methan zwischen 4,84 und 6,45 ppb, im Durchschnitt bei 5,83 ppb.^[55] Die Tendenz der letzten Jahre weist auf steigende Konzentrationen hin.

Obwohl VOCs nur in geringen Konzentrationen in der Atmosphäre vorkommen, haben sie Auswirkungen auf diese, vor allem auf die in ihr ablaufenden Reaktionen. Sie beeinflussen Ozon, Stickoxide, Smog und vieles andere. Durch den Abbau der VOCs bilden sich weitere organische Verbindungen, die ihrerseits die Atmosphärenchemie beeinflussen. Dabei ist auch die Bildung von SOA zu beachten (Abschnitt 2.1). Die Lebensdauer einiger VOCs ist lang genug, um weite Transportwege in der Atmosphäre zu überstehen; so dass sie abseits ihrer eigentlichen Quellen zu finden sind. Einige Halbwertszeiten sind so groß, dass sich diese VOCs in der Umwelt anreichern und zusätzlich auch schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit haben können.^[56]

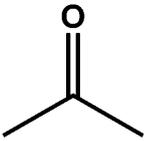
Kenntnisse über Reaktionen, Verbleib und Austrag der VOCs dienen dazu, Simulationen und Berechnungen zu Klima, Wetter, Umwelt etc. zu verbessern.

2.3.1 Aceton

Aceton (2-Propanon) ist einer der in der Atmosphäre am häufigsten auftretenden organischen Spurenstoffe. Es ist einer der wenigen organischen Stoffe, die sowohl für experimentelle als auch theoretische Untersuchungen zu den Wechselwirkungen mit Eis verwendet wurden.

Aceton ist eine farblose, leichtflüchtige Flüssigkeit (Eigenschaften Tabelle 2-1). Es wird als Lösungs- und Reinigungsmittel sowie für zahlreiche industrielle Synthesen verwendet. Bei der Phenolherstellung nach Hock entsteht es in großen Mengen als Koppelprodukt.

Tabelle 2-1: Strichformel und einige physikalische Daten von Aceton (CH₃)₂CO.

	Siedepunkt	329 K
	Schmelzpunkt	178 K
	Dampfdruck bei 293 K	246 mbar
	Löslichkeit in Wasser bei 293 K	unbegrenzt mischbar
	Henry-Koeffizient bei 298 K	$4,26 \cdot 10^{-5} \text{ atm m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$

In die Atmosphäre gelangt Aceton überwiegend durch biogene Quellen (mehr als 60 %). Es bildet sich hauptsächlich bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen wie z. B. Propan, Isobutan oder Isobuten und bei der Biomasseverbrennung.^[57]

Untersuchungen ergaben maximale Volumenkonzentrationen in der Luft von bis zu 100 ppb (1 ppm entspricht bei Standardbedingungen $2,37 \text{ mg m}^{-3}$). In städtischen Gebieten traten z. B. Durchschnittswerte von 1,7 ppb in Helsinki (Finnland)^[58], 2,07 ppb in Columbus (USA)^[59], 13,9 ppb in Boston (USA) und 34,5 ppb in Houston (USA)^[60] auf. In ländlichen Gebieten sind Werte von 1,5 bis 2,6 ppb (Deutschland)^[61], 6 ppb (North Carolina, USA)^[62], 0,39 bis 4,30 ppb (Ontario, Kanada)^[63] und 7 ppb (in der Antarktis)^[64] gefunden worden. In der Troposphäre (Probensammlung per Flugzeug) sind in Höhen von mehr als 5 km Konzentrationen von 0,611 bis 0,848 ppb (Pazifik)^[65] sowie 1,14 ppb (Kanada)^[57] gemessen worden. Die Konzentrationen des Acetons sind stark abhängig von dem jeweiligen Messort sowie dem Zeitpunkt der Messungen, zeigen aber in ihrer Höhe keinen Trend in Bezug auf städtische und ländliche Gebiete.

Für die Atmosphärenchemie hat Aceton eine besondere Bedeutung. Es dient OH- und HO₂-Radikalen und Peroxyacetylnitrat CH₃C(O)OONO₂ (PAN) als sogenanntes Reservoir. Diese Substanzen haben einen großen Einfluss auf weitere Radikalreaktionen und den Ozon-Kreislauf. PAN spielt eine große Rolle bei der Smogentstehung.^[SH1]

Die Lebensdauer von Aceton in der Atmosphäre wird auf zwischen 15^[66] und 35 Tage^[67] geschätzt. In der Atmosphäre wird Aceton durch Photolyse (ca. 51 %) und Reaktionen mit HO_x-Radikalen (ca. 32 %) abgebaut. Außerdem wird Aceton durch Regen und Schnee aus der At-

mosphäre ausgewaschen. In Regenproben aus Deutschland wurde Aceton qualitativ nachgewiesen. In einer Probe aus Kalifornien konnte eine Konzentration von 21 ppb gemessen werden.^[68] In den Wolken (North Carolina) wurden Konzentrationen von 194 ppb gefunden.^[62]

Tabelle 2-2: Experimentell bestimmte Adsorptionsenthalpien H_{ads} für Aceton auf Eisoberflächen (Cwft: Coated-Wall-Flow-Tube-Reaktor, QMS: Quadrupolmassenspektroskopie, IR: Infrarotspektroskopie, MS: Massenspektroskopie, GS: Gepackte Säule (ähnlich zu Chromatographie), XPS: Röntgenphotoemission).

H_{ads} /(kJ mol ⁻¹)	T /K	Oberflächenbedeckung ^a	Methode	Ref.	Bemerkung
-46 ± 7	198–223	≤ 2,7 · 10 ¹⁴ Moleküle cm ⁻²	Cwft/QMS	[69]	
-28	120–200	2 · 10 ¹² bis 3 · 10 ¹⁴ Moleküle cm ⁻²	Knudsen-Zelle/IR	[70]	$\Delta S_{\text{ad}}^0 = -19 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ^b
-39	120–200	2 · 10 ¹² bis 3 · 10 ¹⁴ Moleküle cm ⁻²	Knudsen-Zelle/IR	[70]	$\Delta S_{\text{ad}}^0 = -88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ^b
-55 ± 7	193–213	< 8 · 10 ¹³ Moleküle cm ⁻²	Volu- metrisch/MS	[71]	
-54,4 ± 7,6	205–243	0,02–4 %	GS/MS	[72]	Eiskristalle (400–500 μm)
-56,0 ± 2,8	205–243	0,02–4 %	GS/MS	[72]	Schneeproben
-49 ± 7	193–223	< 1,4 · 10 ¹⁴ Moleküle cm ⁻²	Cwft/MS	[73]	
-52 ± 2	198–223	0,1–6 %	GS/MS	[74]	$\Delta S = (-96 \pm 16) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ^c
-46 ± 3	203–223	< 5 %	Cwft	[75]	$\Delta S_{\text{ad}}^0 = (-101 \pm 16) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
-49 ± 3	190–220	variiert	Cwft/QMS	[76]	„Typ-1-Flächen“ (wie kubisches Eis)
-32 ± 6	190–220	variiert	Cwft/QMS	[76]	„Typ-2-Flächen“ (wie hexagonales Eis)
-45	218–243	< 2,7 · 10 ¹⁴ Moleküle cm ⁻²	XPS	[77]	
-39 ± 2	120	< 2,7 · 10 ¹⁴ Moleküle cm ⁻²	IR	[78]	
-24,0	253–269		Chroma- tographie	[79]	4 Wochen altes Eis

^a Eine Monolage entspricht 2,7 · 10¹⁴ Molekülen cm⁻² (auf der (0001)-Oberfläche)

^b berechnet (Troutonsche Regel)

^c verschiedene Eisproben (auch natürlicher Schnee), keine signifikanten Unterschiede

Im Labor wurde die Adsorption von Aceton auf Eisoberflächen experimentell mit verschiedenen Methoden untersucht (Tabelle 2-2). Die gefundenen Adsorptionseenthalpien von $-24,0$ bis $-56,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ sind stark abhängig von der verwendeten Methode, der Temperatur und der Oberflächenbedeckung.

Aus verschiedenen Untersuchungen kann ableitet werden, wie ein Acetonmolekül mit der Eisoberfläche wechselwirkt. Es reagiert nicht mit den Wassermolekülen, und es findet keine Dissoziation statt (APPEs- und NEXAFS-Untersuchungen).^[80] IR-Experimente zeigten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Acetonmolekülen und Dangling Bonds der Eisoberfläche, was aus chemischer Sicht zu erwarten war.^[81]

Tabelle 2-3: Theoretisch bestimmte Adsorptionseenthalpien für Aceton auf Eisoberflächen (Monolage: ein Acetonmolekül pro vier Wassermoleküle).

H_{ads} /(kJ mol ⁻¹)	T /K	Oberflächen- bedeckung ^a	Methode	Ref.	Bemerkung
Hexagonales Eis, (0001)-Fläche					
-49	0	Monolage	Kraftfeld	[82,83]	
-46,3	50	Monolage	Kraftfeld	[83]	
-44,9	75	Monolage	Kraftfeld	[83]	
-43,3	100	Monolage	Kraftfeld	[83]	
-38,2	100	Doppelschicht	Kraftfeld	[83]	
-41,7	125	Monolage	Kraftfeld	[83]	
-42,2	140	Monolage	Kraftfeld	[83]	
-41,8	150	Monolage	Kraftfeld	[83]	
-36,1	150	Doppelschicht	Kraftfeld	[83]	
-38,9	175	Halbe Monolage	Kraftfeld	[83]	
-44,4	0	einzelnes Molekül	DFT	[77]	
-31,2		Monolage	<i>Ab initio</i>	[84]	
-36		Halbe Monolage	<i>Ab initio</i>	[84]	
-53,4		Monolage	<i>Ab initio</i>	[84]	Oberfläche (Defektstruktur)
-31,5	200	einzelnes Molekül	<i>Ab initio</i>	[85]	
Kubisches Eis, ($\bar{1}01$)-Fläche					
-49,9	200	einzelnes Molekül	<i>Ab initio</i>	[85]	

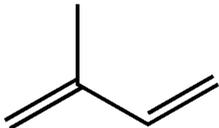
^a Eine Monolage entspricht $2,7 \cdot 10^{14}$ Molekülen pro cm^{-2} (auf der (0001)-Oberfläche)

Aceton dient als Modellsubstanz für theoretische Untersuchungen zu Wechselwirkungen mit Eis. Es gibt eine Vielzahl an Arbeiten (Tabelle 2-3). Deren Ergebnisse werden in Abschnitt 3.16 vergleichend mit den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen diskutiert.

2.3.2 Isopren

Isopren (2-Methylbuta-1,3-dien) ist nach Methan das am häufigsten vorkommende VOC. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 307 K siedet (Tabelle 2-4). Industriell wird es hauptsächlich für organische Synthesen verwendet.

Tabelle 2-4: Strichformel und einige physikalische Daten von Isopren $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2$.

	Siedepunkt	307 K
	Schmelzpunkt	127 K
	Dampfdruck bei 293 K	604 mbar
	Löslichkeit in Wasser bei 293 K	$0,7 \text{ g L}^{-1}$
	Henry-Koeffizient bei 298 K	$7,7 \cdot 10^{-2} \text{ atm m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$

Isopren gelangt zum größten Teil aus biogenen Quellen in die Atmosphäre. Es wird von Pflanzen emittiert. Die jährliche Emission von Isopren beträgt etwa 500 Tg C (Teragramm Kohlenstoff) und macht damit ungefähr 50 % der gesamten biogenen Emissionen aller VOCs außer Methan aus.^[86]

Eine Vielzahl von biogenen VOCs leitet sich von Isopren ab: die Terpene und die Terpenoide. Terpene sind Oligomere des Isoprens (gebildet durch Addition bzw. Umlagerungen von Isopren als Grundbaustein). Dabei bilden sich Monoterpene (C_{10} , zwei Isopren-Einheiten), Sesquiterpene (C_{15} , drei Isopren-Einheiten) etc., die sowohl acyclisch als auch cyclisch sein können. Isopren wird meist nicht zu den Terpenen gezählt, jedoch manchmal als Hemiterpen bezeichnet. Zur Gruppe der Terpene gehören ca. 8000 verschiedene Verbindungen, die hauptsächlich in Pflanzen gebildet werden. Im Unterschied zu Terpenen, die ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen, besitzen Terpenoide funktionelle Gruppen.

Isopren kann sowohl in städtischen wie auch in ländlichen Gebieten in der Luft nachgewiesen werden (Umrechnung bei Standardbedingungen: $1 \text{ ppm} \triangleq 2,79 \text{ mg m}^{-3}$). Die Konzentrationen von Isopren sind stark abhängig vom Messort und der Messzeit. Über Gebieten mit wenigen Pflanzen (wenig Wald) sind die Konzentrationen gering (einstelliger ppt-Bereich), über bewaldeten Gebieten sehr hoch (dreistelliger ppt-Bereich).^[87] Im Gebirge treten im Frühjahr durchschnittliche Konzentrationen von 1 ppt auf, im Sommer steigt die Konzentration auf 46 ppt, im Herbst sinkt sie auf 13 ppt, und im Winter sinkt sie weiter auf 2 ppt (Jungfrauoch, Schweiz)^[88] Diese Werte erklären sich durch die Haupteintragswege (Pflanzenemissionen),

aber auch durch die kurzen Halbwertszeiten von Isopren. Die Halbwertszeit beträgt zwischen einigen Minuten und einigen Stunden, je nach Abbauweg und Tageszeit.^[89] In der Atmosphäre wird Isopren durch Ozon, OH- und NO_x-Radikale abgebaut. Die Hauptabbauprodukte sind Methacrolein, Methylvinylketon, Formaldehyd und Kohlenstoffmonoxid.

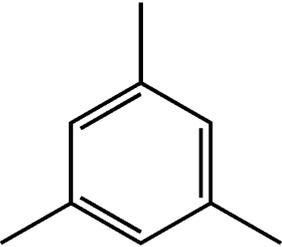
Bisher waren keine Untersuchungen zu den Wechselwirkungen von Isopren mit Eis bekannt.

2.3.3 Mesitylen

Einen großen Anteil an der Luftverschmutzung haben aromatische Kohlenwasserstoffe. Sie stammen überwiegend aus Kraftstoffen und sind in Schnee- und Regenproben nachgewiesen (in Regenproben zweistelliger in Schneeproben bis zu vierstelliger ng L⁻¹ Bereich).^[90]

Mesitylen (physikalische Daten: Tabelle 2-5) wird als Lösungsmittel, für die organische Synthese von Antioxidantien sowie als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Farb- und Arzneistoffen verwendet.^[91] Es kommt in Steinkohlenteer und Erdöl vor.

Tabelle 2-5: Strichformel und einige physikalische Daten von Mesitylen C₆H₃(CH₃)₃.

	Siedepunkt	438 K
	Schmelzpunkt	228 K
	Dampfdruck bei 293 K	2,69 mbar
	Löslichkeit in Wasser bei 293 K	2,9 g L ⁻¹
	Henry-Koeffizient bei 298 K	8,8 · 10 ⁻³ atm m ⁻³ mol ⁻¹

In die Atmosphäre gelangt Mesitylen aus anthropogenen Quellen wie z.B. Kohlekraftwerken^[92], Abfallverwertungsanlagen^[93] und Emissionen aus Mineralöl^[94].

Die Konzentrationen in der Luft liegen im einstelligen ppb- oder im ppt-Bereich (Umrechnung bei Standardbedingungen: 1 ppm ≙ 4,91 mg m⁻³). Es gibt wenig Unterschied zwischen städtischen und ländlichen Gebieten (Stadt: Los Angeles, USA, 4 bis 12 ppb^[95], Tübingen, Deutschland, 15 bis 58 ppb^[96]; Land: Schwarzwald, Deutschland, 1 bis 14 ppb^[96]). Höhere Konzentrationen werden dort gemessen, wo sich Abgase sammeln, z. B. in Tunnels, auf Autobahnen oder in der Nähe von Raffinerien.^[97]

Mesitylen wird hauptsächlich durch Reaktionen mit OH-Radikalen, aber auch durch NO_x-Radikale abgebaut. Das Hauptabbauprodukt ist Methylglyoxal.^[98]

Weiterhin wird Mesitylen durch Regen und Schnee aus der Atmosphäre ausgetragen. Im Wolkenwasser wurde eine Konzentration von 6 ppb gemessen, in Regenproben eine solche von 1 ppb^[62] und in Schneeproben von 13 ppb^[99].

Für Mesitylen sind experimentelle Arbeiten zu den Wechselwirkungen mit Eis durchgeführt worden. Untersucht wurde der Einbau von Mesitylen in wachsende Eiskristalle sowie die Adsorption an Eisoberflächen. Bei 253 K konnte mittels GC/MS (GC: Gaschromatographie, MS: Massenspektroskopie) keine adsorbierte Substanz auf den Eiskristallen (nach Auftauen) nachgewiesen werden. Die Adsorption ist vermutlich stark reversibel.^[100]

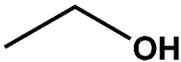
Bei weiteren Experimenten konnte ein Einbau in wachsende Eiskristalle bei Temperaturen unter 260 K festgestellt werden (GC/MS). Die aus den Experimenten berechnete Absorptionsenthalpie beträgt $\Delta H_{\text{abs}} = -70,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Entropie $\Delta S_{\text{abs}} = -281,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.^[90]

2.3.4 Ethanol

Die Bedeutung von Ethanol in der Atmosphäre hat seit seiner Verwendung in Kraftstoffen deutlich zugenommen. Wie viele weitere Alkohole zählt es zu den VOCs (Tabelle 2-6).

Ethanol wird industriell als Lösungsmittel und als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Farben, pharmazeutischen Verbindungen und Riechstoffen eingesetzt.

Tabelle 2-6: Strichformel und einige physikalische Daten von Ethanol C₂H₅OH.

	Siedepunkt	351 K
	Schmelzpunkt	159 K
	Dampfdruck bei 293 K	58,0 mbar
	Löslichkeit in Wasser bei 293 K	unbegrenzt mischbar
	Henry-Koeffizient bei 298 K	$3,0 \cdot 10^{-4}$ (dimensionslos)

Ethanol wird sowohl von anthropogenen (Industrie und Kraftstoffe)^[101] als auch von biogenen Quellen^[102] emittiert (Umrechnung bei Standardbedingungen: $1 \text{ ppm} \cong 1,92 \text{ mg m}^{-3}$). In ländlichen Gebieten sind die Ethanol-Konzentrationen gering (Wank, Deutschland – Gebirge 0,22 bis 0,25 ppb)^[61] In Gebieten mit starkem Autoverkehr (Porto Alegre, Brasilien; teilweise Verwendung von Ethanol als Kraftstoff) liegen die Konzentrationen deutlich höher (0,4 bis 68,2 ppb).^[103] Ein direkter Vergleich zwischen einer Stadt ohne Ethanol im Kraftstoff (Osaka, Japan) und einer Stadt, in der Ethanol verwendet wird (Sao Paulo, Brasilien) zeigt einen Unterschied von 168 ppb zwischen den Durchschnittswerten.^[104]

Der Abbau von Ethanol in der Atmosphäre geschieht über Reaktionen mit OH-Radikalen (Lebensdauer Ethanol 3,6 Tage) und NO_x-Radikalen (Lebensdauer Ethanol mehr als 23 Tage).^[105] Das Hauptabbauprodukt ist Acetaldehyd.

Ethanol kann außerdem durch Regen und Schnee aus der Atmosphäre entfernt werden.^[106]

Es gibt experimentelle und theoretische Arbeiten zur Adsorption von Ethanol an Eis (Tabelle 2-7). Alle bestimmten Adsorptionsenthalpien sind vergleichbar, einzige Ausnahme ist diejenige theoretische Arbeit, die einen Einbau des Ethanolmoleküls in die Eisoberfläche als energetisch günstigste Struktur annimmt.

Tabelle 2-7: Experimentell und theoretisch bestimmte Adsorptionsenthalpien für Ethanol auf Eisoberflächen.

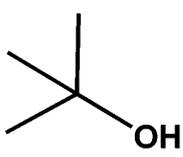
H_{ads} /(kJ mol ⁻¹)	T /K	Oberflächen- bedeckung ^a	Methode	Ref.	Bemerkung
Experimentelle Arbeiten					
-61,9 ± 3,3	218–233	2 · 10 ¹⁴ bis 3 · 10 ¹⁴ Mo- leküle cm ⁻²	Cwft/MS	[107]	
-57 ± 8	193–223	2,8 · 10 ¹⁴ Moleküle cm ⁻²	Cwft/MS	[108]	
-68 ± 15	213–243	2,5 · 10 ¹⁴ Moleküle cm ⁻²	Cwft/MS	[109]	
Theoretische Arbeiten					
-56,6	193	3,2 · 10 ¹⁴ Moleküle cm ⁻²	Kraftfeld	[108]	
-34,7			DFT	[110]	Struktur α ₁ , 2 Wasser- stoffbrückenbindungen
-55,0			DFT	[110]	Struktur α ₂ , 2 Wasser- stoffbrückenbindungen
-53,3			DFT	[110]	Struktur β ₁ , 3 Wasser- stoffbrückenbindungen
-53,5			DFT	[110]	Struktur β ₂ , 3 Wasser- stoffbrückenbindungen
-103,2			DFT	[110]	Einbau in die Oberfläche

2.3.5 *tert*-Butanol (TBA)

TBA (2-Methyl-2-propanol) ist der einfachste tertiäre Alkohol. Es ist ein bei Raumtemperatur schmelzender Feststoff (Tabelle 2-8). Es wird als Antiklopfmittel, als Lösungsmittel, als Vergällungsmittel für Ethanol und für industrielle chemische Reaktionen eingesetzt.

TBA wird sowohl aus biogenen als auch aus anthropogenen Quellen an die Atmosphäre abgegeben. Der Hauptanteil von TBA in der Umwelt resultiert jedoch aus dem Abbau anderer Organika. Die Konzentrationen in der Atmosphäre hängen somit stark von den Konzentrationen der Ausgangsverbindungen, wie z. B. Methyl-*tert*-butylether (MTBE), ab.

Tabelle 2-8: Strichformel und einige physikalische Daten von TBA (CH₃)₃COH.

	Siedepunkt	356 K
	Schmelzpunkt	299 K
	Dampfdruck bei 293 K	41,2 mbar
	Löslichkeit in Wasser bei 293 K	löslich
	Henry-Koeffizient bei 298 K	3,7 · 10 ⁻⁴ (dimensionslos)

Die Konzentration von TBA in der Luft (Umrechnung bei Standardbedingungen: 1 ppm $\hat{=}$ 4,25 mg m⁻³) wurde in Tucson (USA) auf durchschnittlich 3,7 ppb^[111] und in Proben aus der Antarktis auf 0,8 μ g m⁻³ bestimmt.^[64]

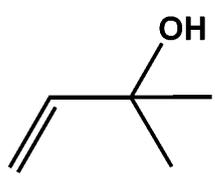
Der Abbau erfolgt hauptsächlich über Reaktion mit OH-Radikalen zu Aceton und Formaldehyd.^[112] Die Halbwertszeit von TBA in der Atmosphäre beträgt ca. 14,7 Tage.^[113]

Erste Arbeiten zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen TBA und Eis führte M. U. Schmidt durch. Diese Arbeiten wurden während meiner Diplomarbeit weitergeführt.^[SH2] Andere Arbeiten sind nicht bekannt.

2.3.6 2-Methyl-3-buten-2-ol (MBO)

MBO ist ein in der Atmosphäre wichtiger biogener Kohlenwasserstoff und gehört zur Klasse der Monoterpenoide. Die Substanz ist eine farblose, leichtflüchtige Flüssigkeit (Tabelle 2-9). Sie wird zur Herstellung von Pharmazeutika sowie von Vitamin A und E verwendet.

Tabelle 2-9: Strichformel und einige physikalische Daten von MBO (CH₃)₂C(OH)CHCH₂.

	Siedepunkt	371 K
	Schmelzpunkt	230 K
	Dampfdruck bei 323 K	137 mbar
	Löslichkeit in Wasser bei 293 K	löslich (190 g L ⁻¹)
	Henry-Koeffizient bei 298 K	8,5 · 10 ⁻⁴ (dimensionslos)

In die Atmosphäre wird MBO überwiegend aus biogenen Quellen, wie z. B. von Kiefernwäldern, abgegeben.^[114] In Pflanzen entsteht MBO als Abbauprodukt von Isopren. Aus diesem Grund sind die Luftkonzentrationen lokal und jahreszeitlich stark unterschiedlich (unter Standardbedingungen entspricht 1 ppm $\hat{=}$ 3,6 mg m⁻³). In Zürich, Schweiz wurden Konzentratio-

nen von 0,08 ppb (Frühling), 0,11 ppb (Sommer), 0,18 ppb (Herbst) und 0,16 ppb (Winter) gemessen.^[115]

In ländlichen Gebieten konnten tagsüber Konzentrationen zwischen 1 bis 2 ppt im Great Smoky Mountain National Park, USA, gemessen werden. Nachts konnte kein MBO gefunden werden.^[116] Luftkonzentrationen über einem Kiefern-(Pinien-)Wald in Sierra Nevada, USA, betragen bis zu 7,9 ppb (Durchschnittswert: 1,1 ppb).^[117] Im Gebirge konnten durchschnittliche Konzentrationen von bis zu 10 ppt (Jungfrauoch, Schweiz)^[88] und von 2 bis 3 ppb in den Rocky Mountains, USA festgestellt werden. Die Konzentrationen von MBO in der Luft sind über ländlichen Gebieten, mit z. B. Kiefernwäldern, tagsüber hoch (ähnlich wie bei Isopren). Nachts und über städtischem Gebiet kann jedoch nur wenig MBO festgestellt werden.

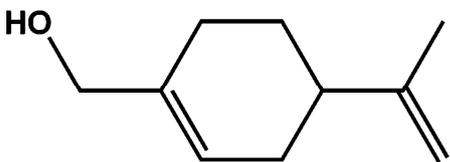
In der Atmosphäre wird MBO durch Photooxidation unter anderem zu Glycolaldehyd abgebaut. Auch der Abbau durch OH-Radikale mit einer Lebensdauer des MBO von 12 Stunden und durch Ozon mit einer Lebensdauer des MBO von 32 Stunden ist relevant^[118]; ein Hauptabbauprodukt ist Aceton.^[119] MBO steht aufgrund der verschiedenen entstehenden Produkte im Verdacht, zur SOA-Bildung beizutragen.^[114]

Es sind bisher keine experimentellen oder theoretischen Arbeiten zu den Wechselwirkungen zwischen MBO und Eis bekannt.

2.3.7 Perillylalkohol (POH)

POH (4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-enyl)methanol) ist ein monocyclisches Monoterpenoid (Tabelle 2-10). Es wird derzeit untersucht, ob es als Medikament zur Bekämpfung von Krebs verwendbar ist.^[120]

Tabelle 2-10: Strichformel und einige physikalische Daten von POH (unbekannt, ob *rac*, *R* oder *S*).

	Siedepunkt	517 K
	Schmelzpunkt	544 K
	Dampfdruck bei 293 K	$8,4 \cdot 10^{-3}$ mbar
	Löslichkeit in Wasser	teilweise mischbar
	Henry-Koeffizient	nicht bekannt (n. b.)

POH ist ein Oxidationsprodukt von Limonen (dem wichtigsten Monoterpen) und wird überwiegend in Pfefferminze und Kirschen gefunden. Inwieweit POH durch den Abbau von Isopren in der Atmosphäre gebildet wird, ist nicht bekannt (bei Reaktionen mit Ozon, OH- oder NO_x-Radikalen bisher nicht identifiziert^[121], bei Photolyse eventuell möglich^[122]).

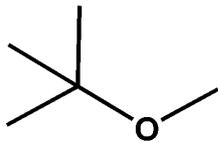
POH ist bisher wenig untersucht. Über die Konzentrationen und den Abbau in der Atmosphäre ist nichts bekannt, jedoch ist zu erwarten, dass in Gebieten mit hohen Limonenkonzentrationen POH gefunden werden kann.

Untersuchungen zu den Wechselwirkungen mit Eis waren bisher nicht bekannt. POH wurde für diese Arbeit als Beispiel für einen sterisch anspruchsvollen Alkohol ausgewählt.

2.3.8 Methyl-*tert*-butylether (MTBE)

MTBE (2-Methoxy-2-methylpropan) ist eine der am häufigsten nachweisbaren VOCs. Es ist seit ca. 20 Jahren in größeren Mengen im Einsatz. Die Substanz ist eine farblose Flüssigkeit (Tabelle 2-11) und wird hauptsächlich als Antiklopfmittel in Kraftstoffen und als Lösungsmittel verwendet.

Tabelle 2-11: Strichformel und einige physikalische Daten von MTBE (CH₃)₃COCH₃.

	Siedepunkt	328 K
	Schmelzpunkt	164 K
	Dampfdruck bei 293 K	270 mbar
	Löslichkeit in Wasser bei 293 K	26 g L ⁻¹
	Henry-Koeffizient bei 298 K	3,3 · 10 ⁻² (dimensionslos)

MTBE wird industriell aus Methanol und Isobuten unter Säurekatalyse produziert. Natürliche Quellen von MTBE sind nicht bekannt; in die Atmosphäre gelangt es somit ausschließlich durch anthropogene Quellen, hauptsächlich durch den Einsatz in Kraftstoffen (Abgase, Lagerung, Transport).

Seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde MTBE in den USA als Antiklopfmittel eingeführt (stärkerer Verbrauch seit den 90er Jahren durch den Clean Air Act). In Deutschland wird MTBE als Ersatz für Tetraethylblei seit den 80er Jahren eingesetzt. Seitdem kann MTBE ubiquitär in Luft, Niederschlägen, Oberflächengewässern, Grundwasser und Trinkwasser nachgewiesen werden. In der Luft sind Konzentrationen von bis zu 1,0 ppb (Umrechnung bei Standardbedingungen: 1 ppm $\hat{=}$ 3,66 mg m⁻³) normal.^[123] In Boston und Houston, USA, sind Durchschnittskonzentrationen von <0,2 ppb und 0,42 ppb gemessen worden.^[124] An Tankstellen oder Raffinerien liegen diese Werte deutlich höher (13,8 bis 190,9 ppb Taiwan^[125]).

Der Abbau von MTBE in der Luft erfolgt durch Reaktion mit OH-Radikalen. Es bilden sich *tert*-Butylformiat, Methylacetat, Aceton, Formaldehyd und TBA.^[112] Die Halbwertszeit für den Abbau durch OH-Radikale beträgt drei Tage. Zusätzlich erfolgt der Abbau über NO_x-Radikale mit einer Lebensdauer des MTBE von 64 Tagen.^[105]

MTBE kann sowohl in Regen- als auch in Schneeproben nachgewiesen werden. In Niederschlagsproben wurden im Winter bei Temperaturen unter 288 K Konzentrationen von bis zu 24 ppb gemessen.^[126]

In Schneeproben liegen die Messwerte zwischen 3 und 175 ppb.^[5] Diese Werte liegen nicht nur höher als in Regenproben, sie sind auch höher, als aufgrund von Abschätzungen mit Hilfe des Henry-Gesetzes zu erwarten wäre.

Ein großes Problem von MTBE sind die hohen Einträge in Oberflächengewässer und Grundwässer und der schlechte biologische Abbau in Wasser. Nach Schadensfällen sind Konzentrationen im Grundwasser von bis zu 185 mg L⁻¹ gemessen worden (Leuna-Werke, Sachsen-Anhalt)^[127]; grundsätzlich sind heute Konzentrationen im einstelligen µg L⁻¹-Bereich normal.^[126] In Wasser wird der Geruch von MTBE ab Konzentrationen von 4 ppm und der Geschmack ab Konzentrationen von 11 ppm wahrgenommen (diese Werte sind von Person zu Person unterschiedlich). Da Geruch und Geschmack von MTBE als unangenehm empfunden werden, ist ab diesen Grenzen Trinkwasser nicht mehr genießbar. In der Luft nimmt man MTBE ab einer Konzentration von etwa 0,08 ppm wahr.

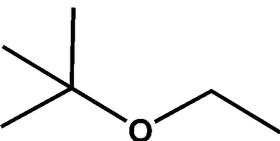
Erste Arbeiten zu den Wechselwirkungen von MTBE und Eis wurden von M. U. Schmidt durchgeführt. Die Arbeiten wurden während meiner Diplomarbeit fortgesetzt. Diese Untersuchungen werden in dieser Arbeit weitergeführt.^[SH2]

2.3.9 Ethyl-*tert*-butylether (ETBE)

Die Bedeutung von ETBE hat in den letzten Jahren deutlich zugenommen, da es als Ersatz für MTBE als Kraftstoffzusatz verwendet wird.

ETBE ist wie MTBE eine farblose Flüssigkeit (Tabelle 2-12). Es wird hauptsächlich als Antiklopfmittel eingesetzt. Es bietet sich an, ETBE anstatt MTBE als Kraftstoffzusatz zu verwenden, da ETBE aus Bioethanol hergestellt werden kann (Reaktion mit Isobuten). Es gilt dadurch als Bioanteil im Benzin und trägt somit zur Erfüllung des gesetzlich vorgeschriebenen Bioanteils im Benzin bei.

Tabelle 2-12: Strichformel und einige physikalische Daten von ETBE (CH₃)₃COCH₂CH₃.

	Siedepunkt	346 K
	Schmelzpunkt	179 K
	Dampfdruck bei 298 K	173 mbar
	Löslichkeit in Wasser bei 293 K	12 g L ⁻¹
	Henry-Koeffizient bei 298 K	6,7 · 10 ⁻² (dimensionslos)

In die Umwelt gelangt ETBE hauptsächlich durch den Einsatz in Kraftstoffen, aber auch bei Produktion, Transport und Lagerung von Kraftstoffen (Umrechnung bei Standardbedingungen: $1 \text{ ppm} \cong 4,25 \text{ mg m}^{-3}$).

Bisher gibt es wenige Untersuchungen über das Auftreten von ETBE in der Atmosphäre. In Luftproben konnte früher außer an Autobahnen oder in der Nähe von Raffinerien^[128] kein ETBE nachgewiesen werden^[129]. Es wurde auch bisher nicht in Regen-^[130] und Schneeproben^[106] gefunden. In Anbetracht des erhöhten Einsatzes in Kraftstoffen wird jedoch erwartet, dass ETBE vergleichbar mit MTBE in den nächsten Jahren ubiquitär nachgewiesen werden kann.

In der Atmosphäre wird ETBE oxidiert. Die Hauptabbauprodukte sind *tert*-Butylformiat (das später zu TBA umgesetzt wird), Formaldehyd und 2-Ethoxy-2-methylpropanal^[131] mit einer Lebensdauer des ETBE von ca. 32 Stunden, bezogen auf die Reaktion mit OH-Radikalen.^[132]

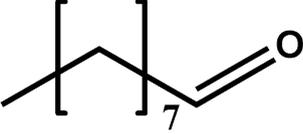
Es sind keine Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen ETBE und Eis bekannt. Erste Arbeiten zu diesem Thema wurden während meiner Diplomarbeit durchgeführt.^[SH2] Diese Untersuchungen werden in dieser Arbeit weitergeführt.

2.3.10 Nonanal

Carbonylverbindungen haben großen Einfluss auf die Atmosphärenchemie.^[102] Als Beispiel für ein schwerflüchtiges Aldehyd wurde Nonanal ausgewählt, da es der häufigste Vertreter der C₅-C₁₀-Aldehyde ist.^[133]

Nonanal ist eine farblose Flüssigkeit (Tabelle 2-13). Es kommt in verschiedenen ätherischen Ölen vor. Nonanal wird als Duftstoff und in Arzneimitteln verwendet.

Tabelle 2-13: Strichformel und einige physikalische Daten von Nonanal (C₈H₁₇)CHO.

	Siedepunkt	464 K
	Schmelzpunkt	255 K
	Dampfdruck bei 298 K	0,35 mbar
	Löslichkeit in Wasser bei 298 K	0,33 g L ⁻¹
	Henry-Koeffizient bei 298 K	$7,34 \cdot 10^{-4} \text{ atm m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$

An die Atmosphäre wird Nonanal hauptsächlich aus biogenen Quellen abgegeben. Die Konzentration in der Luft beträgt durchschnittlich 1,4 ppb (Umrechnung bei Standardbedingungen: $1 \text{ ppm} \cong 5,812 \text{ mg m}^{-3}$).^[102] Nonanal bildet sich bei der Ozonolyse von Ölsäure.^[134]

Nonanal konnte sowohl in städtischen Gebieten (verschiedene Städte in Italien 0,11 bis 1,51 ppb^[135]) als auch in ländlichen Gebieten (verschiedene Gebiete in Italien 0,19 bis 9,04 ppb^[135]) festgestellt werden. Aufgrund der biogenen Quellen liegen die Konzentrationen in ländlichen Gebieten höher. In der Antarktis konnte Nonanal mit Konzentrationen von 0,98 ppb in der Luft nachgewiesen werden^[64], dort wurde es auch in Schneeproben gefunden.^[136]

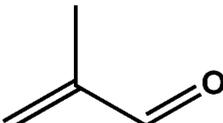
Nonanal hat in der Atmosphäre eine Lebensdauer im Stundenbereich.^[137] Es wird durch Photolyse^[138] und durch Reaktion mit OH- und NO_x-Radikalen abgebaut^[139]

Es sind keine Arbeiten zu den Wechselwirkungen von Nonanal mit Eis bekannt.

2.3.11 Methacrolein (MACR)

MACR (2-Methyl-2-propen-1-al) ist eines der Hauptabbauprodukte von Isopren. Es ist eine farblose Flüssigkeit (Tabelle 2-14), die zur Herstellung von Polymeren und Harzen verwendet wird.

Tabelle 2-14: Strichformel und einige physikalische Daten von MACR CH₂C(CH₃)CHO.

	Siedepunkt	346 K
	Schmelzpunkt	192 K
	Dampfdruck bei 293 K	160 mbar
	Löslichkeit in Wasser bei 293 K	60 g L ⁻¹
	Henry-Koeffizient bei 298 K	9,5 · 10 ⁻³ (dimensionslos)

In die Atmosphäre gelangt MACR durch Emission von Pflanzen und durch den Abbau von anderen VOCs in der Atmosphäre, aber auch durch anthropogene Quellen wie z. B. Autoabgase^[140].

Die höchsten Konzentrationen in der Luft (Umrechnung unter Standardbedingungen: 1 ppm $\hat{=}$ 2,8 mg m⁻³) werden dort gemessen, wo hohe Emissionen von Isopren vorliegen. In Waldgebieten liegen die Konzentrationen im dreistelligen ppt-Bereich^[87]. In Städten und im Gebirge sind die Konzentrationen deutlich geringer (einstelliger ppt-Bereich^[88] oder niedriger zweistelliger ppt-Bereich^[115])

MACR wird sowohl durch OH-Radikale mit einer Lebensdauer für MACR von acht Stunden^[137] als auch über Ozon und NO_x-Radikale abgebaut.^[141] Die Photolyse spielt nur eine geringe Rolle für den Abbau. Für die letztgenannten Abbaewege besitzt MACR eine Lebensdauer von mehr als sechs Tagen.^[137] Hauptabbauprodukte sind Formaldehyd, Methylglyoxal, PAN und 3-Methyl-1-(nitroperoxy)-but-3-en-1-on.^[141]

Es sind keine Arbeiten zu Wechselwirkungen zwischen MACR und Eis bekannt.

2.4 Molecular Modelling

Physikalisch-chemische Eigenschaften eines Systems lassen sich auf molekularer Ebene berechnen. Das Molecular Modelling wird vor allem dann angewandt, wenn die Fragestellung nicht oder nur schwer durch experimentelle Verfahren untersucht werden kann.

Es gibt verschiedene Methoden, mit denen man Eigenschaften von molekularen Systemen berechnen kann. Sie werden unterteilt in quantenmechanische und klassische Methoden (Molekülmechanik), s. Abbildung 2-15.

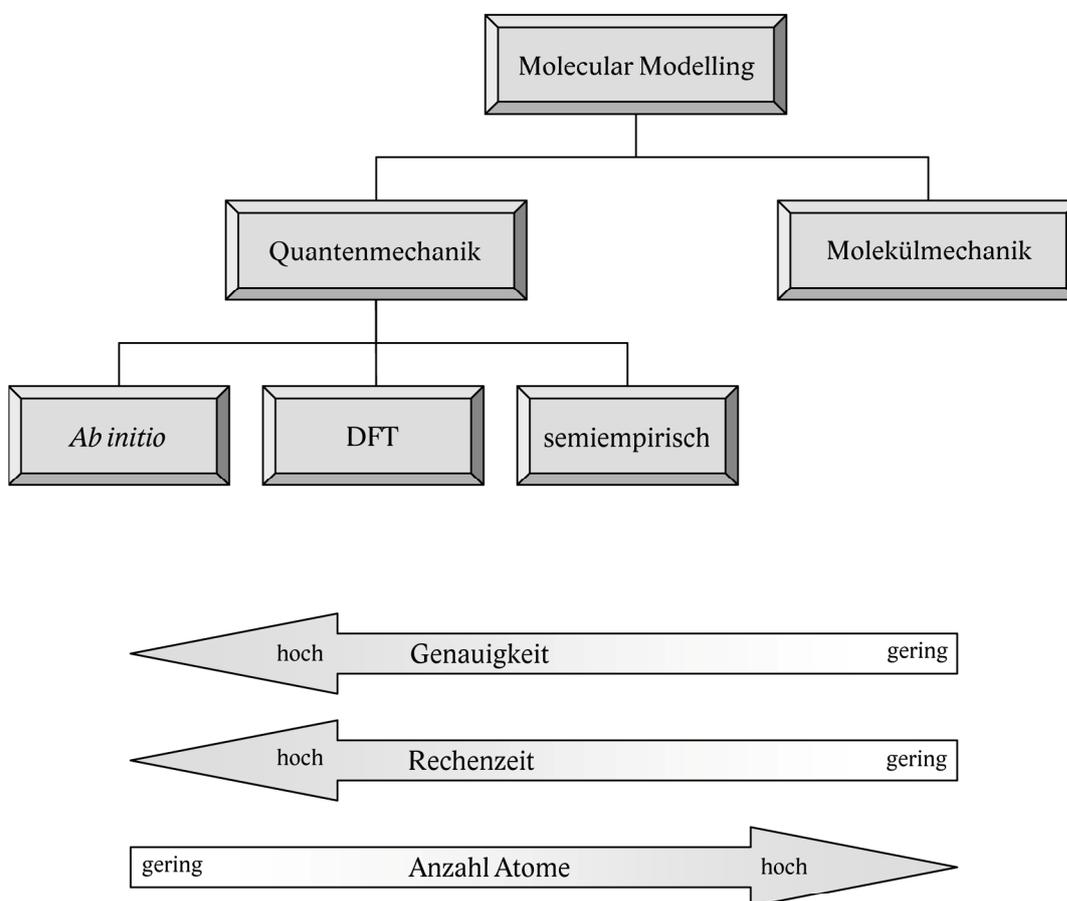


Abbildung 2-15: Methoden des Molecular Modelling (DFT: Dichtefunktionaltheorie).

Die Entscheidung, welche Berechnungsmethode verwendet werden soll, hängt von der Fragestellung, der gewünschten Genauigkeit, der Größe des Systems und der Zeitdauer ab.

Zu den quantenchemischen Methoden gehören die *Ab-initio*-Rechnungen, die oft die genauesten Ergebnisse liefern. Da die Rechenzeiten lang sind, ist diese Methode für große Systeme sehr aufwendig.

Dichtefunktionaltheorie (DFT) und semiempirische Methoden können heute schon für größere Systeme (bis zu 1000 Atome) verwendet werden, sind jedoch auch rechenzeitaufwendig.

Für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme ist aufgrund ihrer Atomanzahl und der Anzahl der benötigten Rechnungen die klassische Molekülmechanik (Kraftfeldrechnungen) sinnvoll. Deren Genauigkeit ist nicht so hoch wie bei quantenmechanischen Methoden, kann jedoch durch Anpassung der Kraftfeldparameter (Überprüfung mittels *Ab-initio*-Rechnungen) verbessert werden. Für die Fragestellung dieser Arbeit nach energetisch günstigen Strukturen und den Energieunterschieden verschiedener Systeme ist diese Methode grundsätzlich geeignet. Kraftfeldrechnungen sind nicht anwendbar für Fragestellungen, bei denen Elektronen explizit berücksichtigt werden müssen, wie z. B. bei Ionisierungspotentialen oder Polarisierbarkeiten, auch für Bindungsbildungen und -brüche sind die gängigen Kraftfelder nicht geeignet. Neuere Arbeiten zeigen jedoch die Möglichkeit, den Protonentransfer in Wasser und Eis auch mit Kraftfeldrechnungen zu simulieren.^[142]

2.4.1 Kraftfeldrechnungen

Kraftfeldrechnungen verwenden Potentialfunktionen, um die Kräfte zwischen Atomen und Molekülen darzustellen. Sie enthalten empirisch ermittelte Parameter, die aus experimentellen oder quantenmechanischen Daten erzeugt werden. Ein Kraftfeld ist also für die Systeme am genauesten, die den Systemen, mit deren Hilfe die Parameter bestimmt wurden, ähneln. Je spezieller die Anpassung, desto besser sind die Ergebnisse; je mehr Systeme abgedeckt werden sollen, desto schlechter sind die Ergebnisse.

2.4.1.1 DREIDING-Kraftfeld

Das DREIDING-Kraftfeld^[143] hat sich für organische Verbindungen bewährt.^[144,145] Die verwendeten Parameter sind dabei an experimentelle Daten angepasst.

Mit dem DREIDING-Kraftfeld wird die potentielle Gesamtenergie E_{ges} als Summe von Einzelenergien für Bindungslängen E_B , Bindungswinkel E_A , Torsionswinkel E_T , Inversionswinkel E_I , van-der-Waals-Energien E_{vdW} , Coulomb-Energien E_Q und Energien von Wasserstoffbrückenbindungen E_{HB} berechnet.

$$E_{\text{ges}} = E_B + E_A + E_T + E_I + E_{\text{vdW}} + E_Q + E_{\text{HB}} \quad (2-1)$$

Die Energie E_B wird durch das Potential des harmonischen Oszillators (Hooke'sches Gesetz) wiedergegeben:

$$E_B = \frac{1}{2} k_r (r_{IJ} - r_0)^2 \quad (2-2)$$

Hierbei ist k_r die Kraftkonstante, r_{IJ} der Abstand zwischen den Atomen I und J und r_0 der Gleichgewichtsabstand. Als Kraftkonstante wird im DREIDING-Kraftfeld für alle Einfachbindungen $700 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ und für Mehrfachbindungen (Bindungsordnung n) $n \cdot 700 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ verwendet.

Der Gleichgewichtsabstand wird berechnet aus den Kovalenzradien nach:

$$r_0 = r_I + r_J - \delta \quad (2-3)$$

mit $\delta = 0,01 \text{ \AA}$.

Die Energie E_A wird ebenfalls durch ein harmonisches Potential wiedergegeben:

$$E_A = \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{IJK} - \theta_0)^2 \quad (2-4)$$

Hierbei ist k_θ die Kraftkonstante, θ_{IJK} der Winkel zwischen den Atomen I, J und K und θ_0 der Gleichgewichtswinkel. Die Kraftkonstante beträgt für alle Winkel $100 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$.

Für die Torsionswinkel gilt folgender Ausdruck:

$$E_T = \frac{1}{2} W_{JK} \{1 - \cos[o_{JK}(\varphi - \varphi_{JK}^0)]\} \quad (2-5)$$

mit φ als Diederwinkel zwischen den Ebenen der Atome IJK und JKL , der Periodizität o_{JK} , der Rotationsbarriere W_{JK} und dem Gleichgewichtsdiederwinkel φ_{JK}^0 .

Die Energie E_1 ist definiert durch:

$$E_1 = \frac{1}{2} C_1 (\cos \zeta - \cos \zeta_0)^2 \quad \text{für } \zeta_0 \neq 0 \quad (2-6)$$

oder

$$E_1 = O_\zeta (1 - \cos \zeta) \quad \text{für } \zeta_0 = 0 \quad (2-7)$$

mit dem Winkel ζ zwischen der Bindung IL und ihrer Projektion auf die Ebene der Atome IJK .

Für C_1 gilt folgender Zusammenhang:

$$C_1 = \frac{O_\zeta}{\sin^2(\zeta_0)} \quad (2-8)$$

mit ζ_0 dem dazu gehörigen Gleichgewichtswinkel.

Für die van-der-Waals-Energie E_{vdW} gibt es im DREIDING-Kraftfeld zwei verschiedene Ansätze, nämlich das üblicherweise verwendete Kraftfeld DREIDING mit dem nachfolgenden Lennard-Jones-Potential:

$$E_{\text{vdW}} = D_0 \left[\left(\frac{r_{IJ}}{r_0} \right)^{-12} - 2 \left(\frac{r_{IJ}}{r_0} \right)^{-6} \right] \quad (2-9)$$

oder das DREIDING/X6-Kraftfeld mit einem Exponential-6-Potential:

$$E_{\text{vdW/X6}} = D_0 \left[\left(\frac{6}{y-6} \right) e^{y \left(1 - \frac{r_{IJ}}{r_0} \right)} - \left(\frac{y}{y-6} \right) \left(\frac{r_{IJ}}{r_0} \right)^{-6} \right] \quad (2-10)$$

Hierbei sind D_0 der van-der-Waals-Parameter, r_0 der van-der-Waals-Abstand und y die Steilheit des Potentials. Die Rechenzeit verlängert sich, wenn das DREIDING/X6-Kraftfeld anstelle des DREIDING-Kraftfeldes verwendet wird.

Für die elektrostatischen Wechselwirkungen E_Q findet das Coulomb-Gesetz Anwendung:

$$E_Q = \frac{1}{4\pi\epsilon_r} \frac{q_I q_J}{r_{IJ}} \quad (2-11)$$

mit den Ladungen q_I und q_J sowie dem Abstand r_{IJ} und der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r .

Van-der-Waals- und Coulomb-Wechselwirkungen werden bei diesem Kraftfeld zwischen Atomen, die durch eine Bindung verbunden oder an einem Winkel beteiligt sind, nicht berechnet.

Das DREIDING-Kraftfeld verwendet zusätzlich auch ein Potential für Wasserstoffbrückenbindungen:

$$E_{\text{HB}} = D_{\text{HB}} \left[5 \left(\frac{r_{\text{HB}}}{r_{\text{DA}}} \right)^{12} - 6 \left(\frac{r_{\text{HB}}}{r_{\text{DA}}} \right)^{10} \right] \cos^4(\vartheta_{\text{DHA}}) \quad (2-12)$$

mit einem Winkel ϑ_{DHA} zwischen Wasserstoffbrücken-Donor (D), Wasserstoffatom (H) und Wasserstoffbrücken-Akzeptor (A). r_{DA} ist der Gleichgewichtsabstand zwischen D und A, die Parameter D_{HB} und r_{HB} sind Parameter der Wasserstoffbrückenbindung und hängen stark von den verwendeten Ladungen ab.

Das DREIDING-Kraftfeld lässt sich sowohl für die Energieminimierung als auch für Moleküldynamikrechnungen verwenden (Abschnitt 2.4.1.4).

2.4.1.2 Kraftfelder für Wasser

Für Berechnungen von Wasser und Eis wurden zahlreiche Kraftfelder entwickelt, die spezielle Eigenschaften des Wassers gut wiedergeben sollen. Keines dieser Kraftfelder ist bisher geeignet, alle Eigenschaften gleich gut darzustellen.^[146]

Kraftfelder wurden von Bernal und Fowler entwickelt^[27], weitere u. a. von Stillinger und Rahman^[147] und Berendsen *et al.*^[148]. Heute werden am häufigsten TIPxP-Kraftfelder (x steht für 3, 4, 5 oder 6) verwendet. In diesen werden ausschließlich Coulomb- und van-der-Waals-Wechselwirkungen berücksichtigt. Für Bindungslängen und -winkel verwendet man fixierte Beträge, von denen keine Abweichungen möglich sind.

Bei TIP3P^[149] handelt es sich um ein Kraftfeld, in dem drei Wechselwirkungsstellen definiert sind, nämlich das Sauerstoffatom mit einer negativen Ladung und Lennard-Jones-Parameter sowie die beiden Wasserstoffatome mit je einer positiven Ladung. TIP4P^[149] verwendet vier Wechselwirkungsbereiche. Neben den beiden Wasserstoffatomen mit jeweils einer positiven Ladung wird das Sauerstoffatom ohne Ladung, nur mit Lennard-Jones-Parameter, berücksichtigt, die negative Ladung befindet sich zwischen den Wasserstoffatomen und liegt an der Position eines Dummy-Atoms. TIP5P wurde von Mahoney *et al.* entwickelt^[150], um die Dichte von Wasser in einem Temperaturbereich von 238 bis 373 K besser wiederzugeben. Es handelt sich um ein Potential mit fünf Wechselwirkungsbereichen, nämlich den beiden Wasserstoffatomen mit je einer positiven Ladung, dem Sauerstoffatom ohne Ladung, aber mit Lennard-Jones-Parameter, und zwei negativen Ladungen an den „Positionen“ der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms. Das neueste Kraftfeld in dieser Reihe ist das TIP6P^[151]. Es erweitert TIP5P um eine weitere Wechselwirkungsstelle, nämlich eine negative Ladung zwischen den beiden Wasserstoffatomen (wie bei TIP4P).

Die Originalkraftfelder TIP4P und TIP5P liefern jedoch keine guten Ergebnisse bei Modellierungen von Wasser, wenn die Ewald-Summation^[152] verwendet wird. Die Ewald-Summation ist ein Verfahren zur Behandlung langreichweitiger Wechselwirkungen in periodischen Systemen. Die modifizierten Kraftfelder TIP4P/Ew^[153] und TIP5P/E^[154] sind hierfür besser parametrisiert (Änderung der Lennard-Jones-Parameter im Fall von TIP5P/E).

Jedes dieser Kraftfelder wird auch für die Rechnungen mit Eis eingesetzt. Keines der Kraftfelder kann bisher alle Eigenschaften von Eis für alle bisher beobachteten Eisphasen befriedigend wiedergeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde von den Wasser-Kraftfeldern ausschließlich das TIP5P/E-Kraftfeld verwendet (Abschnitt 3.1.2). Es wurde ausgewählt, da es für Verdampfungs- und Schmelzenthalpien gute Ergebnisse liefert (bessere als TIP3P oder TIP4P) und sehr gute Ergebnisse für die Strukturen von Eis. Die Genauigkeiten für Schmelzeigenschaften und Dichte

sind ausreichend gut.^[155] Das TIP5P/E-Kraftfeld behält auch bei Verwendung der Ewald-Summation weiterhin diese positiven Eigenschaften.^[154]

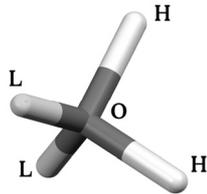
Beim TIP5P/E-Kraftfeld wird die potentielle Energie zwischen zwei Wassermolekülen α und β mit folgender Formel berechnet:

$$E_{\alpha\beta} = 4\omega \left[\left(\frac{\eta}{r_{OO}} \right)^{12} - \left(\frac{\eta}{r_{OO}} \right)^6 \right] + \sum_{IJ} \frac{q_I q_J}{r_{IJ}} \quad (2-13)$$

In diesem Fall sind ω und η die Lennard-Jones-Parameter, r_{OO} der Abstand zwischen zwei Sauerstoffatomen, q_I und q_J die Ladungen der Atome I und J sowie r_{IJ} der Abstand zwischen den Atomen I und J .

Das Kraftfeld definiert die in Tabelle 2-15 angegebenen Parameter für die Bindungslängen und -winkel zwischen den Wasserstoffatomen H, Sauerstoffatomen O und den Positionen der Ladungen der freien Elektronenpaare L sowie für die Lennard-Jones-Parameter und die Ladungen.

Tabelle 2-15: Parameter des TIP5P/E-Kraftfeldes.

	r_{O-H}	0,9572 Å
	r_{O-L}	0,07 Å
	θ_{H-O-H}	104,52°
	θ_{L-O-L}	109,47°
	ω	0,178 kcal mol ⁻¹
	η	3,097 Å
	q_H	0,241 e
	q_L	-0,241 e

2.4.1.3 Modifiziertes DREIDING-Kraftfeld

Für die Berechnungen der Wechselwirkungen von VOCs mit Eis benötigt man ein Kraftfeld, das für beides gut parametrisiert ist. Das DREIDING-Kraftfeld ist nicht geeignet, die Eisstruktur wiederzugeben, so wie die klassischen Wasser-Kraftfelder nicht geeignet sind, organische Stoffe wiederzugeben.

Anstatt für die Berechnungen ein vollständig neues Kraftfeld zu erzeugen oder bestehende zu kombinieren, hat M. U. Schmidt die Parametrisierung des DREIDING-Kraftfeldes für Eis angepasst.^[SH1] Hierfür war die Einführung eines neuen Winkelpotentials für den H–O–H-

Winkel nötig. Das ursprüngliche DREIDING-Kraftfeld besitzt einen Parameter für X–O–X-Winkel, wobei X für jedes beliebige Atom steht, also auch für Wasserstoff.

Die neuen Parameter im DREIDING-mod-Kraftfeld für den Bindungswinkel H–O–H wurden auf $\theta_0 = 111,5^\circ$ und $k_\theta = 418,4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ festgesetzt (Gleichung 2-4). In der optimierten Struktur von Eis ergibt sich hieraus ein H–O–H-Winkel von $109,2^\circ$ bis $109,5^\circ$.

Dieses modifizierte Kraftfeld gibt somit die Kristallstrukturen organischer Moleküle und von Eis I_h wieder und sollte auch die Wechselwirkungen zwischen beiden gut darstellen. Diese Wechselwirkungen hängen überwiegend von der korrekten Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen sowie von den van-der-Waals- und den Coulomb-Wechselwirkungen ab.

Für die Coulomb-Wechselwirkungen und den Wasserstoffbrückenbindungs-Term sind vor allem die verwendeten Ladungen ausschlaggebend. Bei der Parametrisierung des DREIDING-Kraftfeldes sind zum Teil keine Ladungen verwendet worden, oder die Ladungen wurden nach dem Verfahren von Gasteiger und Marsili^[156] berechnet. Diese Ladungen liefern mit dem DREIDING-Kraftfeld grundsätzlich die besten Ergebnisse.^[157] Ansonsten ist auch die Verwendung von ESP-Ladungen (electrostatic potential) möglich, da sie, wenn sie auf hohem Niveau berechnet werden, generell gute Energien liefern.

Für die Wassermoleküle des Eises wurden Ladungen aus den experimentellen Daten zum Dipolmoment des Wassermoleküls abgeleitet. Für das Sauerstoffatom wird eine Ladung von $-0,68 e$ und für die Wasserstoffatome von $+0,34 e$ verwendet.

Für die Coulomb-Wechselwirkungen wird standardmäßig die Ewald-Summation verwendet.

2.4.1.4 Optimierungsverfahren

In dieser Arbeit werden mit Kraftfeldrechnungen Energieminimierungen der Strukturen durchgeführt. Bei jeder Optimierung findet man jeweils ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche. Um sicherzustellen, dass man das globale Energieminimum gefunden hat, sind viele Startstrukturen nötig.

Für die Berechnungen gibt es verschiedene Optimierungsalgorithmen, die in unterschiedlicher Weise das Minimum erreichen:

- Steepest-descent-Methode (Methode des steilsten Abstiegs). Diese Methode konvergiert sehr gut, wenn das Minimum weit entfernt ist. In der Nähe des Minimums konvergiert die Methode sehr langsam. Problem: manchmal konvergiert die Berechnung nicht.
- Conjugate-gradient-Methode (verbesserte Steepest-descent-Methode). Sie berücksichtigt die vorherigen Optimierungsschritte, dadurch erhält man eine bessere Konvergenz.

- Newton-Raphson-Methode. Sie konvergiert in der Nähe des Minimums schnell, in größerer Entfernung vom Minimum ist die Konvergenz jedoch sehr langsam oder die Rechnung divergiert sogar. Diese Methode ist relativ rechenzeitaufwendig.
- Quasi-Newton-Methode. Sie basiert auf dem Newton-Raphson-Verfahren, aber sie ist nicht so rechenzeitaufwendig, da Näherungen verwendet werden.

Für die Energieminimierung sind Kombinationen der einzelnen Methoden sinnvoll. Die Berechnungen werden als beendet angesehen, wenn die verwendeten Konvergenzkriterien in Bezug auf Energieänderungen, Bewegung der Atome oder auf die Atome wirkende Kräfte erreicht sind.

Zur Berechnung von Strukturen und Energien kann man nicht nur Energieminimierung (mit vorgeschaltetem Monte-Carlo-Verfahren), sondern auch Moleküldynamikrechnungen verwenden. Hierbei werden die Newton'schen Bewegungsgleichungen für das untersuchte System berechnet. Zuerst werden die Energie und die Kräfte, die auf die Atome wirken, bestimmt; dann werden die Atome in Richtung der Kräfte beschleunigt. Anschließend werden wieder die Energie und die Kräfte berechnet. Typische Berechnungen verwenden Zeitschritte von einer Femtosekunde und einen gesamten Zeitraum von einer bis mehreren Pikosekunden. Die Berechnungen sind sehr rechenzeitaufwendig und speicherintensiv, das berechnete System muss ausreichend groß sein (Wechselwirkungen wegen periodischer Randbedingungen), und die Auswertungen der Trajektorien sind aufwendig.

2.5 Experimentelle Methoden

Dieser Abschnitt beschreibt die in dieser Arbeit relevanten experimentellen Verfahren. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf den speziellen Techniken; die grundlegenden Verfahren werden jeweils nur kurz zusammengefasst.

2.5.1 Gaschromatographie und Anreicherungstechniken

Die GC eignet sich sehr gut, um in der Atmosphäre enthaltene Verbindungen zu bestimmen.^[158]

Bei der GC wird die gasförmige Probe mit Hilfe eines Trägergases (mobile Phase) durch eine Säule (stationäre Phase) transportiert. Die in der Probe enthaltenen Einzelbestandteile wechselwirken unterschiedlich mit der stationären Phase; es erfolgt eine Auftrennung. Die Einzelbestandteile können nach unterschiedlichen Retentionszeiten am Ende der Säule detektiert werden.

Für Untersuchungen von Atmosphärenproben (auch Regen- und Schneeproben) sind einige Punkte zu beachten. Das für die mobile Phase verwendete Gas sowie alle Zuleitungen und Geräte dürfen keine Spurenstoffe enthalten. Die Säule muss nicht nur für die untersuchten Substanzen, sondern auch für geringe Konzentrationen geeignet sein. Meist wird eine Kapillarsäule verwendet.^[159] Durch die Länge der Kapillarsäule erreicht man eine gute Trennung, jedoch kann diese Säulenart nur wenig Probensubstanz aufnehmen.

Die Probennahme ist den geringen Konzentrationen anzupassen. In der Regel liegen gasförmige Proben vor. Eine direkte Einspritzung ist jedoch nicht zu empfehlen, da die Konzentrationen der Substanzen meist unter dem Detektionslimit liegen. Flüssige Proben, wie Regen-, Schnee- oder Eisproben (geschmolzen) können nicht direkt in die GC eingespritzt werden, die VOCs müssen aus der Probe extrahiert werden. Da es sich um flüchtige Substanzen handelt, entsteht zwischen der Lösung und dem Gasraum eine Gleichgewichtsverteilung mit einer relativ hohen Konzentration der VOCs im Gasraum. Die Proben können in diesen Fällen aus dem Gasraum genommen werden (Headspace-Analyse).

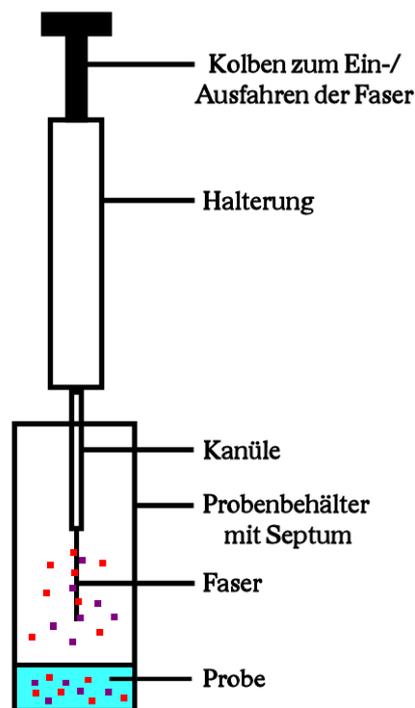


Abbildung 2-16: Schematischer Aufbau der SPME-Methode.

In beiden Fällen ist eine Anreicherung bei der Extraktion der Substanzen sinnvoll bzw. nötig. Beispiel hierfür ist die Festphasen-Mikroextraktion (solid phase micro extraction, SPME oder solid phase dynamic extraction, SPDE). Eine beschichtete Faser, deren Art abhängig von der untersuchten Substanz zu wählen ist, wird in den Gasraum der Probe gebracht; die Substanzen reichern sich an der Faser an. Bei der SPME-Methode wird die Faser für einen gewissen Zeitraum in den Gasraum oder direkt in die Flüssigkeit eingebracht (Abbildung 2-16), bei der SPDE-Methode wird ein Teil des Gasraums mehrfach an der Faser vorbeigeführt (die Faser

befindet sich in der Kanüle einer Spritze, die mehrfach aufgezogen wird). Durch thermische Desorption werden die Substanzen von der Faser in die GC eingebracht. Zur quantitativen Bestimmung ist die Zugabe eines internen Standards nötig, meist als direkte Zugabe zur Probe.^[133,160]

Als Detektoren sind z. B. ein MS, ein Flammenionisationsdetektor (FID) oder ein Photoionisationsdetektor (PID) möglich. MS eignet sich zur Identifizierung unbekannter Stoffe viel besser als FID oder PID und ist darüber hinaus wegen ihrer hohen Empfindlichkeit zu empfehlen.^[130]

2.5.2 Magnetische Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy) dient im Normalfall als Messmethode zur Substanz-, Konstitutions- und Konformationsbestimmung sowie zur Strukturaufklärung und zur Untersuchung dynamischer Prozesse und Wechselwirkungen.

Mit der NMR-Spektroskopie sind Atome mit einem Kernspin ungleich Null nachweisbar. Bringt man diese Atome in ein äußeres homogenes Magnetfeld, kommt es zu einer Präzession der Atomkerne (genauer gesagt des magnetischen Moments) um die Richtung des Magnetfeldes (bei Kernspin $\frac{1}{2}$ existieren zwei Möglichkeiten: parallel oder antiparallel zum Magnetfeld). Die Kernspinzustände sind dabei nicht mehr entartet, sie sind ungleich besetzt. Durch Einstrahlungen elektromagnetischer Strahlung senkrecht zum Magnetfeld kommt es zu Übergängen zwischen den einzelnen Zuständen. Die dafür benötigte Resonanzfrequenz wird bestimmt. Sie ist abhängig vom Atom, aber auch von der Nachbarschaft des Atoms (chemische Verschiebung, Kopplung). Sobald die elektromagnetische Strahlung abgeschaltet ist, kommt es zur Relaxation.

Im Folgenden sei auf die Verwendung der NMR-Spektroskopie zur Spurenanalytik von VOCs in Wasser eingegangen.

2.5.2.1 Unterdrückung der Wassersignale

Bei Proben, die Wasser enthalten, gibt es das Problem, dass das starke Wassersignal eventuelle Substanzsignale überdeckt.

Es gibt Möglichkeiten, das Wassersignal durch Sättigung zu unterdrücken, indem spezielle Pulssequenzen verwendet werden. In dieser Arbeit wird zur Unterdrückung des Signals die „Presaturation-Methode“ (Unterdrückung der Signale vor der Messung) verwendet.^[161]

Die Wasserstoffatome in organischen Substanzen haben kürzere Relaxationszeiten als die Wasserstoffatome des Wassermoleküls. Aus diesem Grund kann das Verfahren der Vorsättigung (presaturation) angewandt werden. Vor der Datenaufnahme wird Energie mit der Reso-

nanzfrequenz des Wassermoleküls eingestrahlt. Diese Einstrahlung erfolgt über den Entkoppeler. Die Wasserstoffatome des Wassermoleküls werden gesättigt, d. h., die Besetzungsunterschiede werden aufgehoben. Gleichzeitig erfolgt gegen Ende der Energieeinstrahlung die Anregung der Substanz-Wasserstoffatome. Die Einstrahlung beider Signale wird beendet und die Datenaufnahme beginnt. Im Anschluss daran erfolgt eine Pause zur Relaxation der Wasserstoffatome. Die Messung kann wiederholt werden, bis die gewünschte Genauigkeit erreicht ist. Bei dieser Methode muss jedoch berücksichtigt werden, dass Substanzsignale, die nahe an dem Wassersignal liegen, von der Unterdrückung mitbetroffen sind. Die verwendeten Pulssequenzen und damit die Stärke der Unterdrückung müssen je nach Substanz angepasst werden.^[162]

2.5.2.2 Quantitative Bestimmung von VOCs in Wasser

Quantitative Bestimmungen mittels NMR sind möglich, jedoch nicht so genau wie Ergebnisse aus GC- oder HPLC-Analysen (Hochdruckflüssigkeitschromatographie).

Bei ^1H -NMR-Untersuchungen ist die Anzahl der Wasserstoffatome, die ein Signal verursachen, für die Intensität des NMR-Signals verantwortlich. Auch bei Substanzmischungen erzeugt eine gleiche Stoffmenge an Wasserstoffatomen Signale von gleicher Intensität.

Für quantitative Bestimmungen kann man einen internen Standard verwenden. Durch genaue Einwaage einer Referenzsubstanz kann somit die Gesamtmasse der untersuchten Substanz bestimmt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass durch ungenaue Einwaage oder durch unterschiedliche Reinheit des internen Standards das Ergebnis beeinflusst werden kann.^[162]

Grundsätzlich kann die Stoffmenge auch in Bezug zum Wassergehalt ermittelt werden. Dies ist jedoch bei geringen Konzentrationen nicht möglich, da das Substanzsignal zu gering im Vergleich zum Wassersignal ist.

Seit 1997 gibt es eine weitere Methode zur quantitativen Auswertung. Es wird kein interner Standard zur Probe gegeben, sondern man verwendet ein elektronisches Signal als Standard. Dieses Verfahren wird ERETIC-Methode (Electronic REference To access in vivo Concentrations) genannt.^[163] Der Vorteil dieser Methode ist, dass es zu keiner Reaktion mit der Probe kommen kann und sich die Signale auch nicht überlappen. Das ERETIC-Signal kann an jeder beliebigen chemischen Verschiebung mit jeder beliebigen Signalintensität eingestrahlt werden.

Eine quantitative Analyse von flüchtigen Spurenverbindungen wurde, unabhängig von der verwendeten NMR-Methode, bisher als schwierig erachtet.^[162]

2.5.3 Dynamische-Differenz-Kalorimetrie

Die DSC (Differential Scanning Calorimetry) ist eine Methode der thermischen Analyse. Es wird die Differenz der Wärmeströme vom Ofen zu einer Probe und vom Ofen zu einer Referenz als Funktion der Zeit oder Temperatur gemessen, während Probe und Referenz einem geregeltem Temperaturprogramm unterworfen werden (sowohl Heizen als auch Kühlen sind möglich). Mit diesem Verfahren werden physikalische und chemische Umwandlungen erfasst, bei denen Wärmeenergie verbraucht oder freigesetzt wird, wie z. B. Schmelzen, Kristallisieren oder Phasenumwandlung.

Die Wärmeaufnahme bzw. -abgabe wird mittels Temperatursensoren direkt an der Probe bzw. Referenz gemessen. Als Referenz wird meistens ein leerer Tiegel verwendet (Subtraktion des Tiegeleinflusses auf den Wärmestrom). Der Proben Tiegel wird mit einer geringen Probenmenge befüllt, damit kein Temperaturgradient innerhalb der Probe auftritt. Bei der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie befinden sich Probe und Referenz in einem Ofen. Beide Tiegel werden gemeinsam aufgeheizt oder abgekühlt. Bei der leistungskompensierten DSC befinden sich Probe und Referenz in zwei Öfen und können dadurch unterschiedlich geheizt werden. Es wird nicht die Temperaturdifferenz, sondern direkt die zugeführte Energie gemessen.

2.5.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist ein gängiges Verfahren zur qualitativen und quantitativen Phasenanalyse sowie zur Teilchengrößenbestimmung. In zunehmendem Maße wird es zur Kristallstrukturbestimmung angewendet (Abschnitt 2.6).

Trifft ein Röntgenstrahl auf einen Kristall, wird der Strahl aufgrund der Struktur des Festkörpers gebeugt. Die Reflexe entstehen durch konstruktive Interferenz der gebeugten Strahlen. Diese tritt auf, wenn die Bragg-Gleichung erfüllt ist:

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda \quad (2-14)$$

mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} (hkl nicht teilerfremd²), dem Winkel θ des Primärstrahls und des reflektierten Strahls mit der Netzebenenschar (hkl) und der Wellenlänge λ .

Da in einem kristallinen Pulver die Kristallite statistisch orientiert sind, erhält man Beugungsringe (Diffraktogramm mit Reflexlagen).

Aus der Reflexlage erhält man Gitterparameter und aus der Reflexintensität die Ordnungszahl und die Angaben zu Positionen der Atome in der Zelle. Aus der Halbwertsbreite kann man In-

² In diesem Fall handelt es sich bei den hkl -Werten nicht um die Miller-Indices, sondern um Laue-Indices.

formationen zur Kristallitgröße erhalten und aus dem Untergrund Informationen über den amorphen Anteil der Probe.

2.6 Kristallstrukturbestimmung

Kristallstrukturbestimmungen werden durchgeführt, um mit Hilfe der Struktur Informationen über Stoffe und die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zu erhalten. Viele physikalische und chemische Eigenschaften der Festkörper werden von der Struktur bestimmt, z.B. Lösungsgeschwindigkeit, Bioverfügbarkeit, Farbe etc. Kenntnisse der Struktur dienen somit nicht nur zur Charakterisierung eines Stoffes, sondern können auch für Crystal Engineering, Vorhersagen oder theoretische Untersuchungen genutzt werden.

Für eine Kristallstrukturbestimmung werden vorzugsweise Einkristalle verwendet. Die Bestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie gehört heute zu den gängigen Bestimmungsmöglichkeiten; sie ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit, da von den untersuchten Verbindungen (außer Eis) keine Einkristalle erhalten werden konnten.

Wenn aus verschiedensten Gründen keine Einkristalle erhalten werden können, besteht die Möglichkeit, die Kristallstruktur aus einem kristallinen Pulver zu bestimmen. Dies ist jedoch schwieriger und hängt von verschiedenen Gegebenheiten wie der Qualität des Pulverexperiments, der Kristallinität der Probe, des Zellinhalts etc. ab.

2.6.1 Kristallstrukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten

Die in dieser Arbeit durchgeführten Kristallstrukturbestimmungen aus Röntgenpulverdaten erfolgten nach dem Schema der Abbildung 2-17.

Als erstes wird das Röntgenpulverdiagramm aufgenommen. Das Pulver sollte gut kristallin sein (Kristallitgröße mindestens ca. 100 nm) und die Reflexe sollten dadurch eine geringe Halbwertsbreite und das Diagramm einen geringen Untergrund aufweisen. Für die Strukturbestimmung wird eine Pulveraufnahme mit einem großen Winkelbereich und einem guten Reflex-zu-Untergrund-Verhältnis benötigt.

Anschließend werden die Reflexe des aufgenommenen Diagramms indiziert (Zuordnung der Miller- bzw. Laue-Indices hkl zu den Reflexen). Die Bestimmung der Gitterkonstanten aus den Reflexlagen wird heute mit Hilfe verschiedener Algorithmen bzw. Programme (z.B. ITO^[164], TREOR^[165], DICVOL^[166]) durchgeführt.

Inwieweit die hierbei erhaltenen Gitterparameter in Frage kommen, wird durch Gütekriterien (z.B. Figure of Merit) abgeschätzt. Außerdem sollte das Zellvolumen ein ganzzahliges Vielfa-

ches des Molekülvolumens betragen. Anhand der Reflexionsbedingungen (oder auch systematischen Auslöschungen) werden anschließend die wahrscheinlichsten Raumgruppen der Kristallstruktur bestimmt.

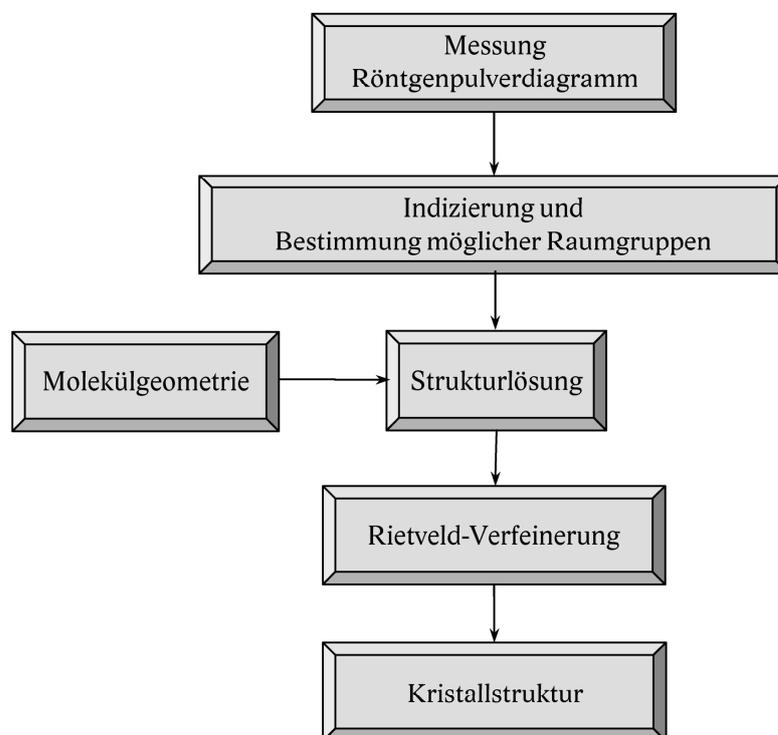


Abbildung 2-17: Schema einer Kristallstrukturbestimmung.

Mit den Angaben der Gitterparameter, der möglichen Raumgruppe(n) und des vermuteten Zellinhaltes kann dann eine Strukturlösung (Bestimmung der Atomlagen) versucht werden. Es stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung: Direkte Methoden, Patterson-Methode^[167], Schweratom-Methode, Realraummethoden,^[168] sowie Gitterenergieminimierungen^[169] etc.

Die folgenden Erläuterungen beziehen sich auf die Realraummethode, da alle in dieser Arbeit aufgeführten Kristallstrukturen mit dieser gelöst wurden.

Zum Anfang benötigt man ein beliebiges Startmodell der Kristallstruktur. Anschließend wird durch Änderung der Konformation der Moleküle und durch Translation der Moleküle in der Elementarzelle versucht, eine Anpassung des berechneten Pulverdiagramms der Kristallstruktur an das gemessene Pulverdiagramm zu erreichen. Bei diesem Verfahren werden viele einzelne Schritte benötigt. Durch Methoden wie das „Simulated Annealing“ kann erreicht werden, dass das Verfahren nicht bei einer „schlechten“ Strukturlösung (schlechte Anpassung) gestoppt wird, nur weil jeder weitere Schritt zu Verschlechterungen der Anpassung des Pulverdiagramms führt. Die Strukturlösung wird mehrmals durchgeführt, um die bestmögliche Lösung zu erhalten.

Im Anschluss an die Strukturlösung erfolgt eine Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells. Hierbei wird durch Least-squares-Verfeinerung verschiedener Parameter die bestmögliche Anpassung des berechneten Pulverdiagramms an das gemessene erhalten. Es werden hierfür nicht die integralen Reflexintensitäten, sondern alle Messpunkte des gemessenen Diagramms verwendet.

Es erfolgt eine Minimierung der quadratischen Differenz (Diff) zwischen gemessener und berechneter Intensität Y_m aller Messpunkte m :

$$\text{Diff} = \sum_m w_m (Y_{\text{gem},m} - Y_{\text{ber},m})^2 \quad (2-15)$$

hierbei ist m der Messpunkt (m -ter Schritt der Messung), $Y_{\text{gem},m}$ die gemessene Intensität am Messpunkt m , $Y_{\text{ber},m}$ die berechnete Intensität am Messpunkt m und w_m die Gewichtung.

$$w_m = \frac{1}{\sigma_m^2} \quad (2-16)$$

mit σ als Standardabweichung von Y_m .

Die berechnete Intensität hängt unter anderem ab vom Skalierungsfaktor, der Flächenhäufigkeit der reflektierenden Netzebenen, dem Lorentz-Polarisations-Faktor, der Untergrundintensität, dem Strukturfaktor und der Profildfunktion der Reflexe.

Probleme bei der Verfeinerung entstehen z. B. durch die Korrelation von Parametern oder auch durch ein „schlechtes“ Startmodell. Die Verfeinerung kann dadurch divergieren oder in einem lokalen Minimum enden. Zur Verbesserung der Verfeinerung können „Beobachtungen“ vorgegeben werden. Es können Bindungslängen, -winkel oder planare Gruppen als feste Werte (Constraints) oder als ideale Werte, von denen abgewichen werden kann (Restraints, mit einer Gewichtung für die Abweichung), verwendet werden.

Die Güte der durchgeführten Rietveld-Verfeinerung wird mit Hilfe der R -Werte und des Goodness-of-fit χ beurteilt. Die in dieser Arbeit verwendeten Gütekriterien sind:

$$R_p = \sqrt{\frac{\sum |Y_{\text{gem},m} - Y_{\text{ber},m}|}{\sum Y_{\text{gem},m}}} \quad (2-17)$$

$$R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{\text{gem},m} - Y_{\text{ber},m})^2}{\sum w_m Y_{\text{gem},m}^2}} \quad (2-18)$$

$$R'_p = \sqrt{\frac{\sum |Y_{\text{gem},m} - Y_{\text{ber},m}|}{\sum (Y_{\text{gem},m} - Bkg_m)}} \quad (2-19)$$

$$R'_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{\text{gem},m} - Y_{\text{ber},m})^2}{\sum w_m (Y_{\text{gem},m} - Bkg_m)^2}} \quad (2-20)$$

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{M - P}{\sum w_m Y_{\text{gem},m}^2}} \quad (2-21)$$

$$\chi = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} = GoF \quad (2-22)$$

hierbei ist M die Anzahl der Messpunkte, P die Anzahl der Parameter und Bkg_m die Intensität des Untergrundes am Punkt m .

R'_p und R'_{wp} sind untergrundkorrigierte R -Werte. Sie haben größere Zahlenwerte als die nicht untergrundkorrigierten Werte, geben jedoch die Güte der Verfeinerung wahrheitsgemäßer wieder. Je nach Untergrund kann ein nicht untergrundkorrigierter R -Wert eine Verfeinerung als sehr gut anzeigen, obwohl die Verfeinerung nicht korrekt ist (je höher der Untergrund desto niedriger der R -Wert).

Zusätzlich zu den R -Werten muss die Güte auch durch Betrachten der Kristallstruktur (Ist diese chemisch sinnvoll?) und der Anpassung zwischen gemessenem und berechnetem Diagramm (Differenzkurve) beurteilt werden. Die R -Werte für sich allein genommen sagen nichts darüber aus, ob die Kristallstruktur korrekt bestimmt wurde.^[170]

2.6.2 Kristallstrukturvorhersage

Eine Alternative zu der oben beschriebenen Kristallstrukturbestimmungsmethode ist die Kristallstrukturvorhersage. Sie wird verwendet, wenn z. B. keine Einkristalle für eine Analyse zur Verfügung stehen und wenn das Röntgenpulverdiffraktogramm nicht indizierbar ist. Eine Kristallstrukturvorhersage kann auch genutzt werden, um die mögliche Polymorphie einer Substanz zu untersuchen (siehe z. B. Lehmann^[171]).

Es gibt verschiedene Ansätze, wie eine Kristallstrukturvorhersage durchgeführt werden kann. Der grundsätzliche Ablauf ist aber immer gleich:

- 1) Generierung von 10^3 bis 10^5 Startstrukturen,
- 2) Optimierung der Gitterenergie (oder ähnlicher Kriterien),
- 3) Sortierung der Ergebnisse (z. B. nach der Energie oder einer anderen Bewertungsfunktion).

Mit den verschiedenen Methoden wurden in den letzten Jahren Tests (Blindtests) durchgeführt, um zu untersuchen, ob eine Vorhersage grundsätzlich möglich ist und welche Methode für welche Beispiele die besten Ergebnisse liefert (Beschreibungen der einzelnen Methoden sind in den Blindtests aufgeführt).^[145,172]

Die besten Ergebnisse lieferte hierbei eine Methode, die dispersionskorrigierte DFT- und Kraftfeldrechnungen kombiniert.^[173] Ein großer Nachteil dieser Methode ist der hohe Rechenaufwand. Eine andere Variante ist die ausschließliche Verwendung von Kraftfeldmethoden, die in dieser Arbeit angewendet wurde. Diese Methode ist deutlich schneller, jedoch sind die erhaltenen Energien und Strukturen weniger genau. Meist ergibt die Vorhersage mehrere Energieminima in einem gewissen Energiebereich von wenigen kJ mol^{-1} ; diese Strukturen sind dann als mögliche Kristallstrukturen anzusehen.^[174] Man erhält auch mit den besten Methoden nicht immer die „richtige“ Kristallstruktur als bestes Ergebnis der Vorhersage, weil die Einflüsse von Druck, Temperatur, Lösungsmitteln und die Kristallisationskinetik nicht oder nicht ausreichend berücksichtigt werden können, sondern „thermodynamisch bevorzugte“ Kristallstrukturen berechnet werden.

In dieser Arbeit wird das Programm *CRYSCA*^[175] für die Kristallstrukturvorhersage genutzt. Dieses Programm verwendet Kraftfeldmethoden.

Dazu benötigt wird eine Molekülstruktur, die aus verschiedenen Quellen, sowohl experimentellen als auch theoretischen, stammen kann. Zusätzlich benötigt man die Angabe von Ladungen für die einzelnen Atome. Die Moleküle werden in *CRYSCA* als flexibel in Bezug auf die Torsionen betrachtet, diese können aber in speziellen Fällen auch fixiert werden. Bindungslängen und -winkel werden im Allgemeinen fixiert.

Für jede gewünschte Raumgruppe wird mit *CRYSCA* ein eigenständiger Vorhersagelauf durchgeführt. Verwendet werden meistens die statistisch am häufigsten vorkommenden Raumgruppentypen. Obergruppen, die sich durch die Molekülsymmetrie ergeben, müssen dabei nicht separat berücksichtigt werden. Für jeden Vorhersagelauf wird eine große Anzahl von Startstrukturen mit Monte-Carlo-Methoden erzeugt (mindestens 10000). Für die Startstrukturen werden Zufallswerte für Gitterparameter, Molekülpositionen, Molekülorientierungen, Torsionswinkel etc. in sinnvollen Grenzen verwendet.

CRYSCA verwendet für die Energieberechnung folgende Formel:

$$E_{\text{ges}} = \frac{1}{2} \sum_I \sum_J \left(-A_{IJ} r_{IJ}^{-6} + B_{IJ} e^{-C_{IJ} r_{IJ}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_I q_J}{r_{IJ}} \right) + E_{\text{intramol}} \quad (2-23)$$

mit r_{IJ} als Abstand zwischen den Atomen I und J , mit A_{IJ} , B_{IJ} , C_{IJ} als van-der-Waals-Parameter, mit den Ladungen q_I und q_J , der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 des Vakuums und E_{intramol} als intramolekulare Energie. Die Minimierung erfolgt nach einem Steepest-descent-Verfahren.

Zum Abschluss werden alle Minima nach der Gesamtenergie sortiert. Die besten Strukturen können anschließend nochmals unter Freigabe der Molekülstruktur nachoptimiert werden.

Falls ein experimentelles Pulverdiagramm vorliegt, werden die Pulverdiagramme für die energetisch günstigen Strukturen berechnet und mit dem experimentellen verglichen. Die Struktur mit dem ähnlichsten berechneten Diagramm kann dann als Startstruktur für eine Rietveld-Verfeinerung verwendet werden. Somit lassen sich auch Kristallstrukturen bestimmen, wenn das Pulverdiagramm nicht indizierbar war.

3 Simulation der Wechselwirkungen von flüchtigen organischen Verbindungen mit Eis

Dieses Kapitel berichtet über die Resultate der vorliegenden Arbeit zu den Untersuchungen der Strukturen und Enthalpien bei der Ad- und Absorption von VOC-Molekülen an verschiedenen Oberflächen von Eis I_h und Eis I_c sowie in Eiskristallstrukturen. Die zu den Simulationen aufgeführten Ergebnisse wurden mit Kraftfeldrechnungen erhalten. Neben dem Kraftfeld DREIDING-mod (Abschnitt 2.4.1.3) wurde das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Kraftfeld DREIDING/TIP5P-E (Abschnitt 3.1.2) verwendet.

Die für die Berechnungen benötigten Eisstrukturmodelle werden in Abschnitt 3.2 erläutert. Neben der Verwendung von bestehenden Strukturmodellen von Eis I_h wurden neue Modelle für Eis I_h sowie Eis I_c entwickelt und optimiert. Die für die Berechnungen verwendeten Methoden, Ansätze und Kriterien sind in Abschnitt 3.3 aufgeführt. Anschließend werden die Ergebnisse der Berechnungen zu Wechselwirkungen verschiedener VOCs (im Spurengasbereich) mit Eis dargestellt.

Die Simulationen der Wechselwirkungen von Isopren und den Terpenoiden mit Eis I_h wurden teilweise von Christian Czech im Rahmen einer Bachelorarbeit durchgeführt.^{[176][SH3]}

3.1 Kraftfeldentwicklung

Die Güte der Ergebnisse einer Kraftfeldrechnung hängt von den verwendeten Parametern des Kraftfeldes ab. Daher wird die bestmögliche Anpassung der Parameter an die jeweiligen Verbindungen angestrebt. Ebenso wurden verschiedene Ansätze zur Verbesserung des Kraftfeldes in Angriff genommen.

3.1.1 Modifizierung von Parametern des DREIDING-Kraftfeldes

Um die Kraftfeldrechnungen der untersuchten Systeme mit dem DREIDING-Kraftfeld^[143] durchführen zu können, wurde das Kraftfeld, wie in Abschnitt 2.4.1.3 beschrieben, modifiziert (DREIDING-mod). Es war anzunehmen, dass weitere Anpassungen der Parameter für den Erhalt besserer Ergebnisse hilfreich sein würden.

Eine Möglichkeit für Verbesserungen betrifft die Wechselwirkungen zwischen einem VOC-Molekül und den Wassermolekülen des Eises. Die berechneten Strukturparameter wurden mit experimentellen verglichen. Das Augenmerk lag hierbei speziell auf Hydratstrukturen der untersuchten VOCs sowie generell auf Kristallstrukturen, in denen bei Anwesenheit anderer Mo-

leküle Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und dem beteiligten VOC-Molekül bestehen.

In der Cambridge Structural Database (CSD)^[177] konnten für die meisten der für diese Arbeit interessanten VOCs keine Hydrate gefunden werden. Nur von TBA sind Kristallstrukturen zweier Hydrate publiziert, $TBA \cdot 2 H_2O$ und $TBA \cdot 7 H_2O$ ^[178]. Für Aceton, Ethanol, TBA und MTBE gibt es Kristallstrukturen, in denen diese Moleküle mit Wassermolekülen bei Anwesenheit weiterer Moleküle wechselwirken. Die Auswertung dieser Suche ist im Anhang B.1 aufgeführt.

Für ETBE und MTBE wurden in dieser Arbeit Kristallisationsexperimente zur Erlangung von Hydraten unternommen (Abschnitt 5.1). Es konnten jedoch keine Hydrate gefunden werden.

Die durchschnittlichen Werte für den $O_{VOC} \cdots O_{Wasser}$ -Abstand in einer Wasserstoffbrückenbindung (2,7 bis 2,8 Å; Tabelle B-1) sind vergleichbar mit den Ergebnissen der Kraftfeldrechnungen (ca. 2,9 Å) unter Verwendung von Gasteiger-Ladungen^[156] für die organischen Moleküle und den in Abschnitt 2.4.1.3 angegebenen Ladungen für die Wassermoleküle. Die experimentell bestimmten Winkel zwischen $C_{VOC}-O_{VOC} \cdots O_{Wasser}$ mit dem entweder am Sauerstoffatom des Wassers oder am Sauerstoffatom der organischen Verbindung kovalent gebundenen Wasserstoffatoms (Tabelle B-2) variieren stark. Dies gilt auch für den Winkel zwischen $O_{Wasser1} \cdots O_{VOC} \cdots O_{Wasser2}$ in Kristallstrukturen mit mehr als einem Wassermolekül (Tabelle B-3). In beiden Fällen konnten aus den experimentellen Kristallstrukturen keine Rückschlüsse für die Anpassung der Kraftfeldparameter gezogen werden, daher wurden die Parameter des Kraftfeldes nicht verändert.

Für eine Verbesserung der Ergebnisse der Kraftfeldrechnungen müsste somit das Kraftfeld für jede einzelne Verbindung angepasst werden (eigenes Kraftfeld für jedes VOC). Für die Entwicklung der maßgeschneiderten Kraftfelder unter Berücksichtigung der gefundenen experimentellen Daten sind Versuche mit dispersionskorrigierten DFT-Rechnungen (mit dem Programm *GRACE*)^[179] durchgeführt worden. In diesem Rahmen sollten die Strukturparameter des VOCs an experimentell bestimmte Molekülparameter, die Parameter der Wechselwirkungen mit Wasser an Hydratstrukturen der VOCs und die Parameter der Eisstruktur an experimentelle Daten angepasst werden.

Die Entwicklung maßgeschneiderter Kraftfelder (in Kooperation mit Avant Garde Materials Simulation Deutschland GmbH) führte im Rahmen dieser Arbeit nicht zu einem Erfolg. Die Kristallstruktur des Eises konnte im Vergleich zu den experimentellen protonengeordneten Eisstrukturen Eis II^[180], VIII^[181], IX^[182], XI^[183] und XIII^[184] nicht in ausreichender Güte wiedergegeben werden. Damit erübrigte sich auch die Entwicklung der Parameter für die Wechselwirkungen zwischen dem VOC und Eis.

3.1.2 Kombination der Kraftfelder TIP5P/E und DREIDING

Zur Berechnung von Wasser bzw. Eis gibt es spezielle Kraftfelder (Abschnitt 2.4.1.2). Um die Genauigkeit der Ergebnisse der Rechnungen von VOC und Eis in Bezug auf die Eisstruktur zu erhöhen, wurde das TIP5P/E-Kraftfeld^[154] mit dem DREIDING-mod-Kraftfeld kombiniert. Hierbei diente das DREIDING-mod-Kraftfeld als Grundlage. Es wurden die aus dem DREIDING-Kraftfeld stammenden Potentialfunktionen verwendet.

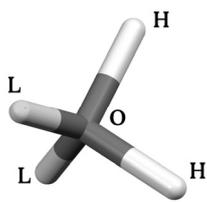
Im kombinierten Kraftfeld erhalten die Wassermoleküle neue Kraftfeldtypen für die Sauerstoffatome O, für die Wasserstoffatome H und für die Dummy-Atome L, die für die Ladungspositionen (freie Elektronenpaare) am Sauerstoffatom stehen (Tabelle 3-1). Der Kraftfeldtyp des Sauerstoffatoms (Wasser) ist für das Wasserstoffbrückenbindungspotential als Donor (wenn mit einem Wasserstoff verbunden) und als Akzeptor eingetragen.

Im TIP5P/E-Kraftfeld werden keine Potentialfunktionen für Bindungslängen und -winkel verwendet. Zur Verwendung mit dem harmonischen Potential des DREIDING-Kraftfeldes wurde der Bindungslängen- bzw. -winkelparameter als Gleichgewichtsabstand bzw. -winkel implementiert und die dazugehörige Kraftkonstante um zwei Zehnerpotenzen im Vergleich zu den bisherigen DREIDING-Parametern erhöht. Dadurch sollten die Bindungslängen und -winkel im Wassermolekül relativ fest gehalten werden.

Da sich die verwendeten van-der-Waals-Potentiale zwischen dem DREIDING- und dem TIP5P/E-Kraftfeld unterscheiden (Gleichungen (2-9) und (2-13)), wurden die Lennard-Jones-Parameter des Sauerstoffatoms des TIP5P/E-Kraftfeldes umgerechnet und neu definiert: $D_0 = 0,178 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $r_0 = 3,476 \text{ \AA}$. Zusätzlich wurden die van-der-Waals-Parameter für die gemischtatomigen Wechselwirkungen aus den arithmetischen Mitteln der van-der-Waals-Parameter für die gleichatomigen Wechselwirkungen berechnet und im Kraftfeld definiert.

Die Ladungsverteilung für die Wassermoleküle wurde vom TIP5P/E-Kraftfeld (für O 0,000 e , für H 0,241 e und für L -0,241 e) übernommen.

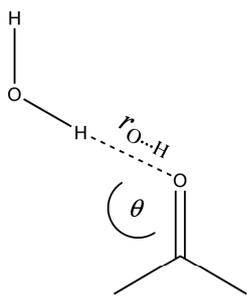
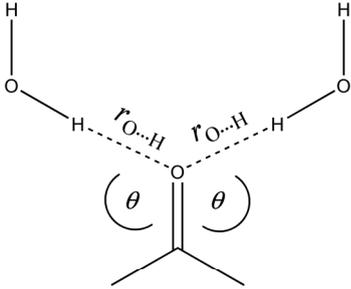
Tabelle 3-1: Vergleich der Molekülstruktur eines Wassermoleküls nach Berechnung mit TIP5P/E-, DREIDING-mod- und DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeldern.

		TIP5P/E	DREIDING-mod	DREIDING/TIP5P-E
	$r_{\text{O-H}}$	0,957 Å	0,980 Å	0,957 Å
	$r_{\text{O-L}}$	0,700 Å	–	0,700 Å
	$\theta_{\text{H-O-H}}$	104,52°	111,50°	104,52°
	$\theta_{\text{H-O-L}}$	110,70°	–	110,70° und 110,69°
	$\theta_{\text{L-O-L}}$	109,47°	–	109,47°

Der Vergleich der mit TIP5P/E, DREIDING-mod und DREIDING/TIP5P-E berechneten Bindungslängen r und -winkel θ eines Wassermoleküls zeigt, dass das neue Kraftfeld die Molekülstruktur vergleichbar zum TIP5P/E wiedergibt (Tabelle 3-1).

Zur weiteren Validierung, vor allem zur Überprüfung der Wechselwirkung zwischen organischem Molekül und Wasser, wurde ein System aus zwei bzw. drei Molekülen (ein bzw. zwei Wassermolekül/e und ein Acetonmolekül) verwendet. Die Dimer- und Trimer-Systeme wurden mit *Ab-initio*-Methoden mit verschiedenen Basissätzen berechnet.^[SH1] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-2 aufgeführt. Mit diesen Werten werden die Ergebnisse der Berechnungen mit dem DREIDING-mod- und dem DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld verglichen.

Tabelle 3-2: Vergleich von Strukturparametern eines Dimer- bzw. Trimer-Systems zwischen *Ab-initio*-Rechnungen und Rechnungen mit den DREIDING-mod- und DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeldern.

	Methode	ΔE /(kJ mol ⁻¹)	$r_{O...H}/\text{\AA}$	$\theta_{C=O...H}/^\circ$
Dimer-System				
	HF/6-31G(d,p)	-10,5	2,074	122,5
	HF/6-311G(d,p)	-19,3	2,093	123,3
	MP2/6-31G(d,p)	-21,4	2,040	117,3
	MP2/6-311G(d,p)	-19,7	2,070	117,8
	DREIDING-mod	-22,3	1,996	114,0
	DREIDING/TIP5P-E	-24,2	1,996	117,3
Trimer-System				
	HF/6-31G(d,p)	-36,4	2,108/2,105	122,7/125,5
	HF/6-311G(d,p)	-35,8	2,121/2,122	121,4/121,4
	HF/6-311++G(d,p)	-38,7	2,094/2,094	122,0/122,0
	MP2/6-31G(d,p)	-39,5	2,007/2,007	115,3/115,3
	MP2/6-311G(d,p)	-36,9	2,095/2,095	117,1/117,2
	MP2/6-311++G(d,p)	-42,4	2,045/2,045	118,0/118,0
	CCSD(T)/6-311G(d,p)	-45,3	2,045/2,045	118,0/118,0
	DREIDING-mod	-42,6	2,005/2,005	107,7/107,7
	DREIDING/TIP5P-E	-45,2	2,009/2,009	106,7/106,7

Die entwickelten Kraftfelder geben sowohl die Energien als auch die Abstands- und Winkelparameter der untersuchten Systeme gut wieder. Sie sind vergleichbar mit den Ergebnissen der *Ab-initio*-Rechnungen auf hohem Niveau. Einzig die Winkel θ des Trimer-Systems werden mit beiden Kraftfeldern nicht gut wiedergegeben. Es zeigt sich jedoch deutlich, dass die Unterschiede der Ergebnisse zwischen den beiden Kraftfeldern nicht sehr groß sind. Die Strukturen sind sehr ähnlich, die Energien des DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeldes entsprechen besser den Ergebnissen aus den *Ab-initio*-Rechnungen.

Durch die zusätzlichen Dummy-Atome L erhöht sich die Rechnerdauer beträchtlich. Da sich die gefundenen Strukturen nur geringfügig unterscheiden, wurden die Berechnungen standardmäßig mit dem DREIDING-mod-Kraftfeld durchgeführt. Für Berechnungen mit dem DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld wurden die energetisch günstigsten Strukturen (Berechnungen DREIDING-mod) verwendet und nachoptimiert.

3.2 Eisstrukturmodelle

Für die Kraftfeldrechnungen mussten Modelle von Eisstrukturen entwickelt werden. Die experimentellen Kristallstrukturen von Eis I_h und Eis I_c sind den Berechnungen mit Kraftfeldern nicht zugänglich, da fehlgeordnete bzw. halbbesetzte Wasserstoffatompositionen mit den üblichen Kraftfeldern nicht berechnet werden können. Aus diesem Grund benötigt man Strukturen mit geordneten Wasserstoffatompositionen (diese entsprechen Momentaufnahmen), die folgende Bedingungen erfüllen müssen:

Bedingung 1: Die Eisregeln^[27,28] müssen erfüllt sein.

Bedingung 2: Die Kristallstrukturmodelle sollten keine Gesamtdipolmomente aufweisen.

Bedingung 3: Die Struktur ist eine Ordnungsvariante von Eis I_h bzw. Eis I_c .

Für die Kraftfeldrechnungen dieser Arbeit wurden Simulationszellen der Eisstrukturen verwendet, die einen Ausschnitt der Kristallstruktur darstellen. Die jeweilige Simulationszelle ist dabei nicht eine kristallographische Elementarzelle, sondern ein größerer Ausschnitt der Kristallstruktur. Dies ist erforderlich, um dem Modell organische Moleküle für die Ad- und Absorptionsrechnungen hinzufügen zu können. Die Größen der Simulationszellen sind abhängig von der Größe des zu ad- oder absorbierenden Moleküls und der gewünschten Genauigkeit der Rechnung. Alle Simulationszellen sind in alle Raumrichtungen periodisch.

3.2.1 Die Elementarzelle von Eis I_h

Für Eis I_h entwickelte M. U. Schmidt ein monoklines Kristallstrukturmodell durch Transformation des kristallographischen Koordinatensystems (Elementarzellen-Transformation) vom hexagonalen System (ohne Oberstrich) zum monoklinen System (mit Oberstrich) mit $a' = a$, $b' = a + 2b$ und $c' = c$ und anschließender Gitterenergieminimierung mit DREIDING-mod. Die Elementarzelle mit den Gitterparametern $a' = 4,712 \text{ \AA}$, $b' = 8,542 \text{ \AA}$, $c' = 7,733 \text{ \AA}$, $\gamma' = 94,92^\circ$ enthält 8 Wassermoleküle ($Z = 8$), und die Raumgruppensymmetrie wechselt von $P6_3/mmc$ auf $P112_1$ (Abbildung 3-1). Die asymmetrische Einheit enthält dabei vier Wassermoleküle ($Z' = 4$). Diese Kristallstruktur erfüllt alle Eisregeln, sie besitzt kein Gesamtdipolmoment und sie gibt die Eisstruktur wieder.^[SH1]

Für die Verwendung mit dem DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld wurde ein Eisstrukturmodell mit Dummy-Atomen erstellt. Nach der Optimierung besitzt diese Kristallstruktur die Gitterparameter $a' = 4,181 \text{ \AA}$, $b' = 7,779 \text{ \AA}$, $c' = 6,998 \text{ \AA}$, $\gamma' = 95,82^\circ$ (monoklin, Raumgruppe $P112_1$ mit $Z = 8$).

Pro Molekül in der Elementarzelle ergibt sich eine Energie von $-50,63 \text{ kJ mol}^{-1}$ (DREIDING-mod) bzw. $-59,90 \text{ kJ mol}^{-1}$ (DREIDING/TIP5P-E). Dies ist vergleichbar mit der experimentellen Sublimationsenthalpie von $-51,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei $273,16 \text{ K}$ ^[7] und von $(-50,02 \pm 5,86) \text{ kJ mol}^{-1}$ für Temperaturen zwischen 136 K und 210 K .^[185] In diesem Fall entspricht die mit DREIDING-mod berechnete Enthalpie besser dem experimentellen Wert als die mit DREIDING/TIP5P-E.

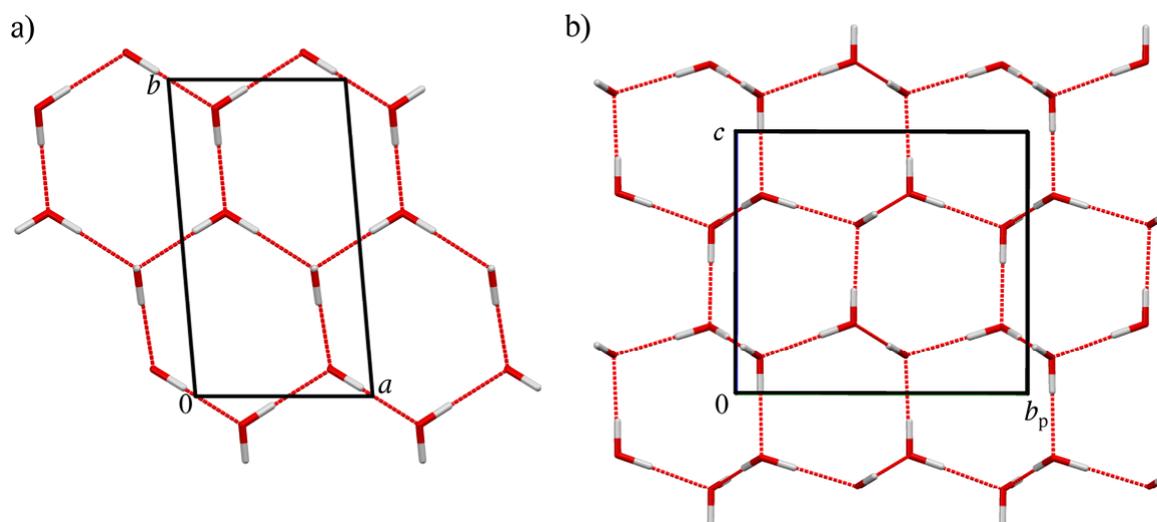


Abbildung 3-1: Modell der mit DREIDING/TIP5P-E optimierten Kristallstruktur von Eis I_h (monoklin, Raumgruppentyp $P112_1$); die Elementarzelle ist markiert; a) Projektion entlang $[001]$, b) Projektion entlang $[100]$.

Die erhaltenen Kristallstrukturen wurden mit der experimentellen Eisstruktur (bzgl. ihrer Sauerstoffatompositionen) verglichen (Abbildung 3-2). Hierfür wurden die Zentren der Eiskäfige übereinander gelegt.

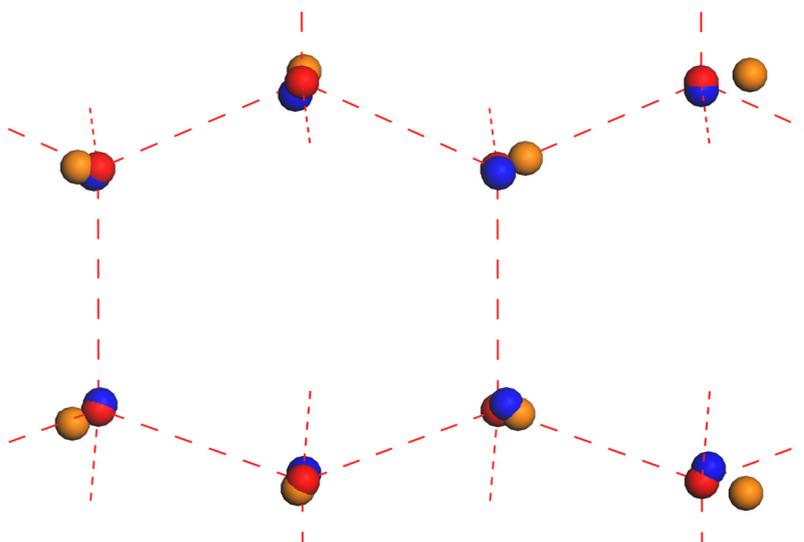


Abbildung 3-2: Vergleich der Sauerstofflagen in der experimentellen Eisstruktur I_h mit denen aus Kraftfeldrechnungen (rot: experimentell, blau: DREIDING/TIP5P-E, orange: DREIDING-mod).

Die Abweichungen der Sauerstoffpositionen der experimentellen Struktur zur kraftfeldoptimierten liegen zwischen 0,10 Å und 0,56 Å (DREIDING-mod) bzw. 0,07 Å und 0,25 Å (DREIDING/TIP5P-E), bedingt durch unterschiedliche O...O-Abstände (Tabelle 3-3). DREIDING/TIP5P-E gibt die experimentelle Eisstruktur deutlich besser wieder als DREIDING-mod.

Tabelle 3-3: Vergleich der O–H- und O...O-Abstände zwischen den Strukturen der verschiedenen Kraftfeldrechnungen und der experimentellen Struktur für Eis I_h .

	experimentell ^[23,29]	DREIDING-mod	DREIDING/TIP5P-E
$r_{\text{O-H}}/\text{Å}$	0,982–0,987	0,983–0,984	0,958
$r_{\text{O...O}}/\text{Å}$	2,759/2,761	2,933–2,948	2,631–2,671

Da die berechneten Kristallstrukturen mit geordneten Wasserstoffatompositionen jeweils eine Momentaufnahme wiedergeben, wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit und in dieser Arbeit mehrere Modelle entwickelt. Die meisten unterscheiden sich ausschließlich in der Position der Wasserstoffatome (Orientierung der Wassermoleküle). Für diese Arbeit wurden bewusst nicht alle statistisch möglichen Modelle aufgebaut, sondern bei den Simulationen nur aus chemischer Sicht sinnvolle Änderungen der Wasserstoffpositionen vorgenommen, um die weitere Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu ermöglichen und Verzerrungen der Eisstruktur zu verhindern. Die Raumgruppentypen der Kristallstrukturen bleiben dabei nicht in allen Fällen erhalten; es kommt zu kleinen aber signifikanten Änderungen der Gitterparameter und der Energien.

Eine weitere Kristallstruktur mit niedrigerer Symmetrie wurde durch die Transformation $a' = 2a$, $b' = a + 2b$ und $c' = c$ und nachfolgende Ausordnung der Wasserstoffatome aus der experimentellen hexagonalen I_h -Eisstruktur erstellt. Diese Elementarzelle ist triklin, bedingt durch die Wasserstoffatompositionen, mit der Raumgruppe $P1$ und $Z = 16$ (Abbildung 3-3). Die Gitterparameter nach der Kraftfeldoptimierung sind $a' = 9,655 \text{ \AA}$, $b' = 8,327 \text{ \AA}$, $c' = 7,744 \text{ \AA}$, $\alpha' = 90,06^\circ$, $\beta' = 89,99^\circ$, $\gamma' = 91,47^\circ$ (DREIDING-mod) bzw. $a' = 8,664 \text{ \AA}$, $b' = 7,505 \text{ \AA}$, $c' = 7,015 \text{ \AA}$, $\alpha' = 90,07^\circ$, $\beta' = 89,98^\circ$, $\gamma' = 91,81^\circ$ (DREIDING/TIP5P-E). Diese Kristallstrukturen sind energetisch minimal günstiger als die der vorherigen Varianten ($\Delta E = -50,67 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta E = -60,01 \text{ kJ mol}^{-1}$), wobei diese Energieunterschiede jedoch nicht relevant sind.

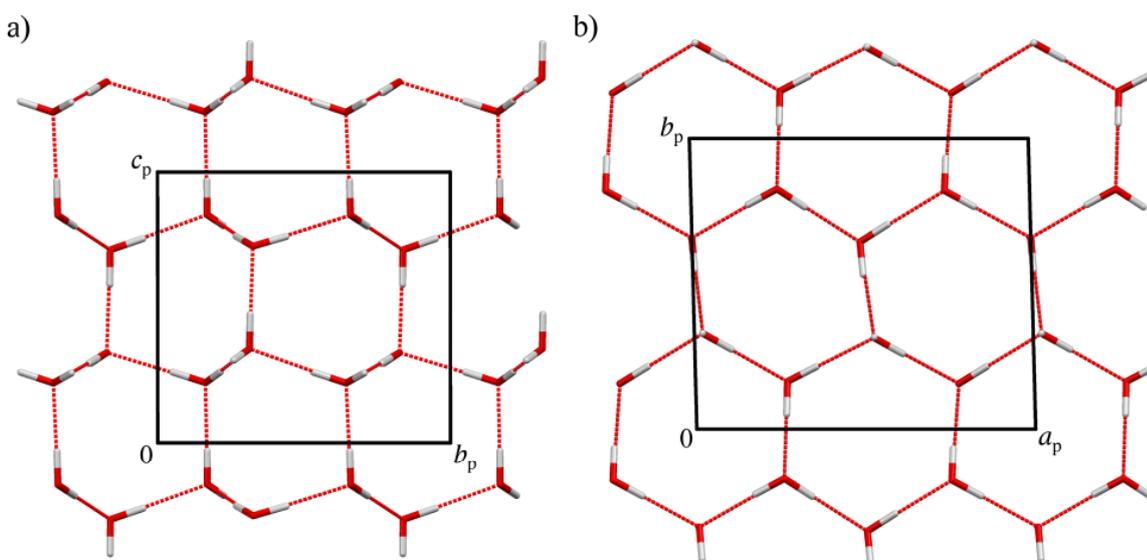


Abbildung 3-3: Modell der mit DREIDING/TIP5P-E optimierten Kristallstruktur von Eis I_h (triklin, Raumgruppentyp $P1$), die Elementarzelle ist markiert, es ist jeweils nur eine Schicht an Wassermolekülen gezeigt; a) Projektion entlang $[100]$, b) Projektion entlang $[001]$.

Aus den verschiedenen aufgebauten Modellen wurden Simulationszellen sowohl für Rechnungen im Eiskristall als auch für Rechnungen an Eisoberflächen generiert. Die Simulationszellen für die Rechnungen im Eiskristall wurden in verschiedenen Größen erzeugt: die „kleine Simulationszelle“ mit einer Ausdehnung von $3 \times 2 \times 2$ Elementarzellen (aufgebaute monokline und triklone Modelle), die „mittlere Simulationszelle“ mit $6 \times 4 \times 4$ Elementarzellen und die „große Simulationszelle“ mit $9 \times 8 \times 8$ Elementarzellen.

Bei den durchgeführten Simulationen wurden gegebenenfalls in den Simulationszellen chemisch sinnvolle Änderungen in der Eisstruktur vorgenommen, z. B. Rotation oder Entfernen von Wassermolekülen.

3.2.2 Oberflächenmodelle von Eis I_h

Für den Aufbau von Simulationszellen der hexagonalen (0001)- und der (10 $\bar{1}$ 0)-Oberflächen von Eis I_h wurden verschieden große Ausschnitte der entwickelten Kristallstrukturen verwendet.

Am Beispiel der kleinsten Simulationszelle der (0001)-Oberfläche von Eis I_h sei das Vorgehen kurz erläutert (Abbildung 3-4). Diese kleinste Simulationszelle besitzt eine Ausdehnung von drei Elementarzellen entlang [100], zwei Elementarzellen entlang [010] und einer Elementarzelle entlang [001] (3×2×1). Die Simulationszelle enthält bei Verwendung der Elementarzelle mit $Z = 8$ zwei Schichten mit je 24 Wassermolekülen.

Der c -Gitterparameter wurde (unter Beibehaltung der kartesischen Koordinaten) auf 30 Å vergrößert. Entlang [001] sind die Schichten somit durch einen Abstand von 24 Å separiert. Der Vergleich von Modellen mit einem c -Gitterparameter von 100 Å und somit einem 94 Å-Abstand zeigte nur geringe Energieunterschiede ($< 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Dies ist nur möglich, weil das Gesamtdipolmoment der Simulationszelle gleich null ist.

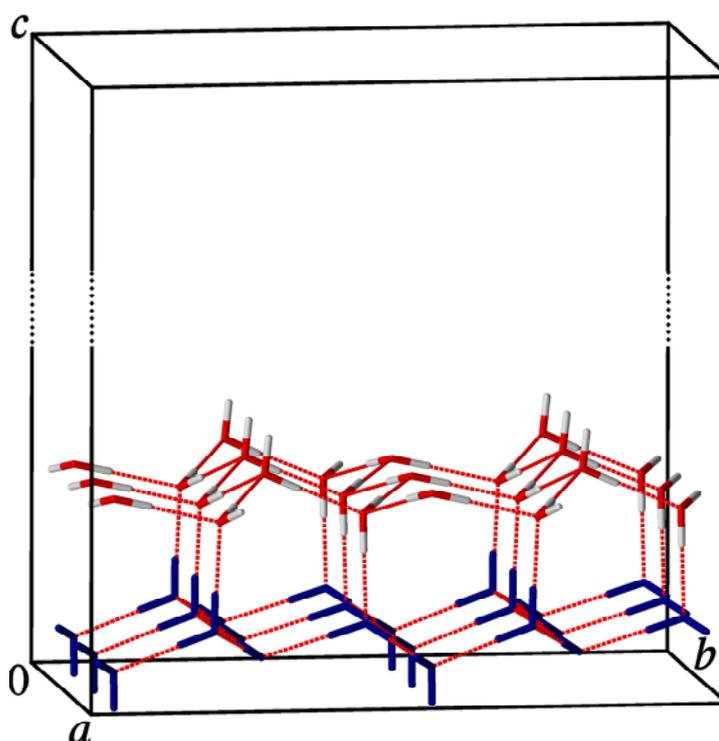


Abbildung 3-4: Kleine Simulationszelle für die Berechnungen an der (0001)-Oberfläche von Eis I_h (blau: fixierte Wassermoleküle).

Die unterste Schicht von Wassermolekülen (in Abbildung 3-4 blau markiert) in der Simulationszelle wird in ihren Positionen fixiert, um so den Eis-Bulk zu simulieren. In der kleinen Simulationszelle kann ausschließlich die oberste Lage von Wassermolekülen frei optimiert werden. Dies ist meist ausreichend, da Rechnungen zeigten, dass eine Adsorption der untersuch-

ten VOCs nur geringe Auswirkungen auf die zweite Schicht der Oberfläche hat. Erst beim Einbau von Molekülen in die Oberfläche ist es wichtig, dass mit mehreren Schichten entlang [001] gearbeitet wird.

Weitere Simulationszellen für die (0001)-Oberfläche sind:

- 4×3×2 Elementarzellen, 50 Å entlang [001], mit insgesamt 192 Wassermolekülen,
- 6×4×2 Elementarzellen, 60 Å entlang [001], mit insgesamt 384 Wassermolekülen,
- 10×10×2 Elementarzellen, 100 Å entlang [001], mit insgesamt 1600 Wassermolekülen.

Für die Rechnung mit dem DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld hat die größte Simulationszelle eine Ausdehnung von 10×9×2 Elementarzellen (100 Å entlang [001]) mit insgesamt 1440 Wassermolekülen.

Diese Simulationszellen wurden auch als zweidimensionale Oberflächenmodelle der (0001)-Ebene für die „Quench-molecular-dynamics“-Berechnungsmethode (Abschnitt 3.3) eingesetzt.

Für Modelle von (10 $\bar{1}$ 0)-Oberflächen wurde das für die (0001)-Oberfläche beschriebene Vorgehen ebenfalls angewendet.

Bei den Modellen der (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche zeigte sich eine Besonderheit. Bei einer speziellen Kombination der Orientierungen der Wassermoleküle erfolgte eine Oberflächenrekonstruktion. Es kam zur Ausbildung von Vierringen mit vier Wassermolekülen. Dadurch konnte die Anzahl der Dangling Bonds reduziert werden. Die Eisstruktur verzerrte sich. Ein Modell mit einer periodisch auftretenden Rekonstruktion erwies sich als energetisch ungünstig, da die Verzerrungen im Eiskristall verstärkt auftraten. Die Struktur ist somit nicht wahrscheinlich. Die Oberflächenrekonstruktion zeigte sich sowohl bei den Berechnungen mit dem Kraftfeld DREIDING-mod als auch mit DREIDING/TIP5P-E. Bei letzterem ist die Verzerrung der Eisstruktur geringer, jedoch sind die O...O-Abstände und O–H...O-Winkel der neugebildeten Wasserstoffbrückenbindung ungünstig (Tabelle 3-4). Die Energie des Gesamtsystems ist daher ähnlich zu den energetisch günstigeren Strukturen ohne Bildung einer neuen Wasserstoffbrückenbindung. Ob die Oberflächenrekonstruktion in Eiskristallen tatsächlich auftritt, ist unbekannt. Die Modelle mit Oberflächenrekonstruktion wurden für die Berechnungen nicht verwendet.

Tabelle 3-4: O...O-Abstände und O–H...O-Winkel der neugebildeten Wasserstoffbrückenbindung durch eine Oberflächenrekonstruktion auf der (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche von Eis I_h.

	DREIDING-mod	DREIDING/TIP5P-E
$r_{\text{O}\cdots\text{O}}/\text{Å}$	2,978	3,022
$\theta_{\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}}/^\circ$	169,42	141,06

Die verschiedenen Simulationszellen der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche besitzen unterschiedliche Energien. Die Unterschiede je Wassermolekül der Simulationszelle liegen bei ca. $0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dieser Energieunterschied ist durch Verzerrungen in der energetisch ungünstigsten Struktur und der Neubildung von Wasserstoffbrückenbindungen in der energetisch günstigsten Struktur zu erklären.

3.2.3 Die Elementarzelle von Eis I_c

Bei der Entwicklung eines Modells für Eis I_c mit geordneten Wasserstoffatompositionen wurde nicht nur die Einhaltung der in Abschnitt 3.2 genannten drei Bedingungen, sondern auch die Erfüllung einer vierten Bedingung angestrebt: in den experimentellen Kristallstrukturen entspricht eine (111) -Molekülebene im kubischen Eis einer (0001) -Ebene im Eis I_h (Bedingung 4). Es ist erstrebenswert, dass dies auch für die geordneten Strukturen gilt. Somit können Rechnungen zur (111) -Fläche unterbleiben, da sie den Rechnungen mit den Modellen des Eis I_h entsprechen sollten. Dies gilt für alle Adsorptionen auf der Oberfläche, nicht jedoch für die Moleküle, die in die Oberfläche eingebaut werden, da sich die darunterliegende Molekülschicht von der in der hexagonalen Eisstruktur unterscheidet.

Das einzige von allen entwickelten Kristallstrukturmodellen, das alle vier Bedingungen erfüllt, enthält 12 Wassermoleküle in der Elementarzelle (Abbildung 3-5a). Die Struktur ist monoklin, Raumgruppe $P12_11$ mit $a = 11,819 \text{ \AA}$, $b = 4,782 \text{ \AA}$, $c = 8,255 \text{ \AA}$ und $\beta = 90,13^\circ$ (DREIDING-mod) bzw. $a = 10,661 \text{ \AA}$, $b = 4,265 \text{ \AA}$, $c = 7,516 \text{ \AA}$ und $\beta = 90,674^\circ$ (DREIDING/TIP5P-E). In dieser Elementarzelle kommen alle sechs möglichen Orientierungen des Wassermoleküls (Tetraeder) sowie ihre sechs inversionssymmetrischen Orientierungen jeweils einmal vor (Abbildung 3-6).

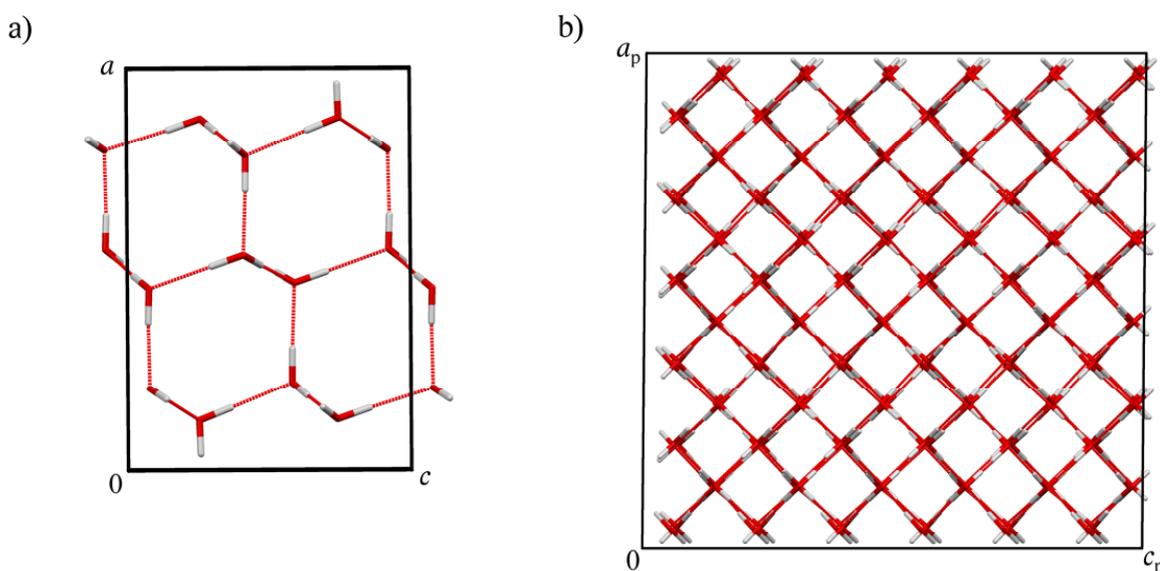


Abbildung 3-5: Kristallstrukturmodelle für Eis I_c : a) monokline Elementarzelle (Projektion entlang $[010]$), b) pseudokubische Elementarzelle (Projektion entlang $[010]$).

Pro Molekül in der Elementarzelle ergibt sich ein Energiewert von $-50,573 \text{ kJ mol}^{-1}$ (DREIDING-mod) bzw. $-59,675 \text{ kJ mol}^{-1}$ (DREIDING/TIP5P-E). Dies ist vergleichbar mit den Energiewerten in der hexagonalen Eisstruktur.

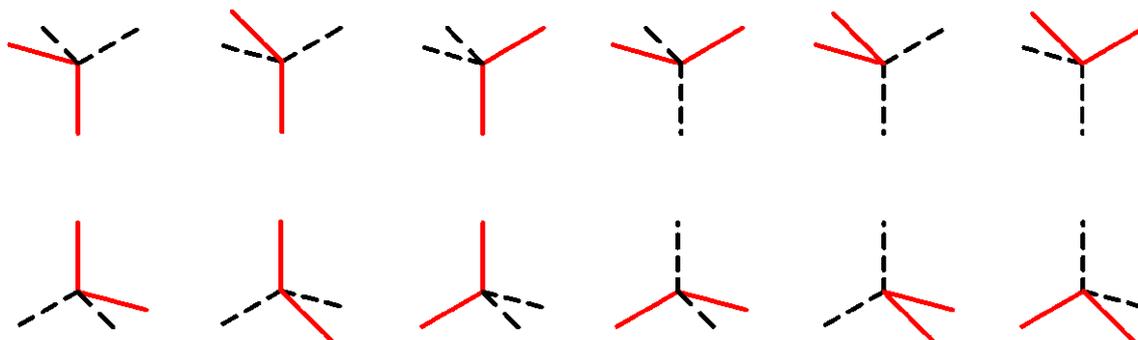


Abbildung 3-6: Mögliche Orientierungen eines Wassermoleküls.

In dieser monoklinen Elementarzelle entspricht eine (100)-Molekülebene der (111)-Ebene der kubischen Eisstruktur (Oktaederfläche). Für die Aufstellung von Oberflächenmodellen für die (100)-Oberflächen des Eis I_c (Würfelflächen) wurde die monokline Zelle mit $P 2_1$ -Symmetrie in eine pseudokubische Zelle mit $P 1$ -Symmetrie transformiert (Gitterkonstanten $a \approx b \approx c$ und $\alpha \approx \beta \approx \gamma \approx 90^\circ$). Die erhaltene Zelle mit $a = 20,326 \text{ \AA}$, $b = 20,328 \text{ \AA}$, $c = 20,328 \text{ \AA}$ und $\alpha = 89,78^\circ$, $\beta = 89,50^\circ$ und $\gamma = 89,5^\circ$ bzw. $a = 18,531 \text{ \AA}$, $b = 18,221 \text{ \AA}$, $c = 18,221 \text{ \AA}$ und $\alpha = 89,22^\circ$, $\beta = 89,73^\circ$ und $\gamma = 89,73^\circ$ enthält 216 Wassermoleküle (Abbildung 3-5b). Die Transformation von der monoklinen zur pseudokubischen Zelle ist: $\mathbf{a}_{\text{kub}} = -\mathbf{a}_{\text{mon}} + 2\mathbf{c}_{\text{mon}}$; $\mathbf{b}_{\text{kub}} = -\mathbf{a}_{\text{mon}} + 3\mathbf{b}_{\text{mon}} - \mathbf{c}_{\text{mon}}$; $\mathbf{c}_{\text{kub}} = -\mathbf{a}_{\text{mon}} - 3\mathbf{b}_{\text{mon}} - \mathbf{c}_{\text{mon}}$.

Die erhaltene Kristallstruktur wurde mit der experimentellen Struktur von Eis I_c bei 78 K (nur Sauerstoffatombpositionen) verglichen. Hierfür wurden die Zentren der Eiskäfige übereinander gelegt (Abbildung 3-7).

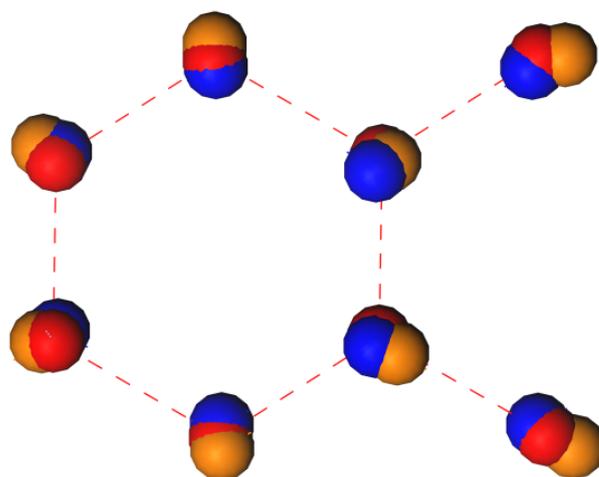


Abbildung 3-7: Vergleich der Sauerstofflagen der experimentellen Eisstruktur von Eis I_c mit denen aus Kraftfeldrechnungen (rot: experimentell, blau: DREIDING/TIP5P-E, orange: DREIDING-mod).

Die Differenzen der Sauerstoffpositionen der experimentellen Struktur zur kraftfeldoptimierten liegen zwischen 0,16 und 0,44 Å (DREIDING-mod) bzw. 0,11 und 0,36 Å (DREIDING/TIP5P-E).

Die Modelle für die Eisoberflächen von Eis I_c wurden aus den berechneten Elementarzellen dieses Abschnitts erstellt.

3.2.4 Oberflächenmodelle von Eis I_c

Aus der monoklinen Kristallstruktur mit der Raumgruppe $P2_1$ wurden wie bei Eis I_h Oberflächenmodelle verschiedener Größen entwickelt.

Für die Modelle der (111)-Oberfläche von Eis I_c werden Molekülschichten der (100)-Ebene der monoklinen Kristallstruktur für die Simulationszellen verwendet. Der Gitterparameter a wird je nach Modellgröße auf 30 Å oder 100 Å erweitert. Im Gegensatz zu den Simulationszellen des hexagonalen Eises besitzen die Simulationszellen für das kubische Eis immer mindestens vier Molekülschichten, da sie überwiegend für Berechnungen zum Einbau von Molekülen in die Eisoberfläche verwendet werden sollen.

Für den Aufbau der (100)-Oberfläche wurde das pseudokubische Strukturmodell verwendet. Seine (100)-Oberfläche besteht vor der Optimierung der Struktur ausschließlich aus Wassermolekülen mit jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Bei der Energieminimierung des Oberflächenmodells zeigte sich eine Rekonstruktion über die gesamte Oberfläche (Abbildung 3-8). Alle Wassermoleküle wiesen nach der Optimierung drei oder vier Wasserstoffbrückenbindungen auf.

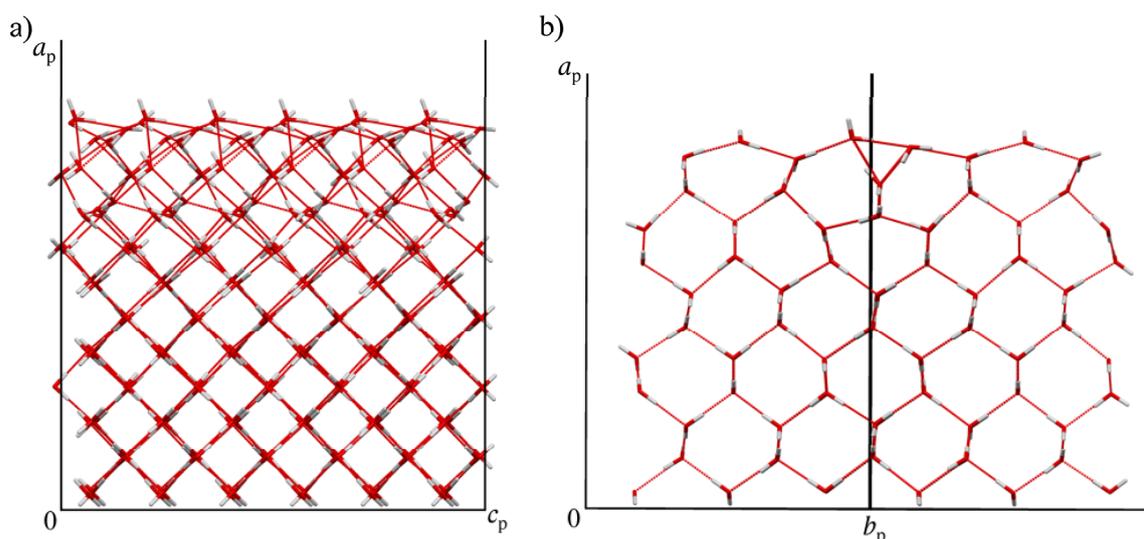


Abbildung 3-8: (100)-Oberflächenmodell für Eis I_c (nach der Rekonstruktion): a) Projektion entlang [010], b) Projektion entlang $[0\bar{1}1]$ der pseudokubischen Elementarzelle.

Aus chemischer Sicht ist die beschriebene Rekonstruktion der Oberfläche sehr wahrscheinlich. Ob diese Rekonstruktion in realen Kristallen existiert, ist nicht bekannt. Es ist auch unbekannt, inwieweit die (100)-Fläche überhaupt auftritt (vgl. Abschnitt 2.2.2).

3.2.5 Kleinwinkelkorngrenze

Für diese Arbeit wurden die Modelle von Kleinwinkelkorngrenzen für Eis I_h von M. U. Schmidt verwendet.^[SH1] Diese Modelle wurden als eine Serie von Linienversetzungen durch den Einschub weiterer Molekülschichten parallel zur (0001)-Fläche aufgebaut (Abbildung 3-9). Die Versetzungslinie läuft entlang [100]. Um die Versetzungslinie herum bilden sich ein Sechs-, ein Fünf- und ein Siebenring aus. Dies hat zur Folge, dass es Wassermoleküle mit entweder drei oder mit fünf Wasserstoffbrückenbindungen in der Nähe der Versetzungslinie geben muss. Zwei verschiedene Modelle wurden aufgebaut (Struktur A: drei Wasserstoffbrückenbindungen, Struktur B: fünf Wasserstoffbrückenbindungen; Abbildung 3-10).

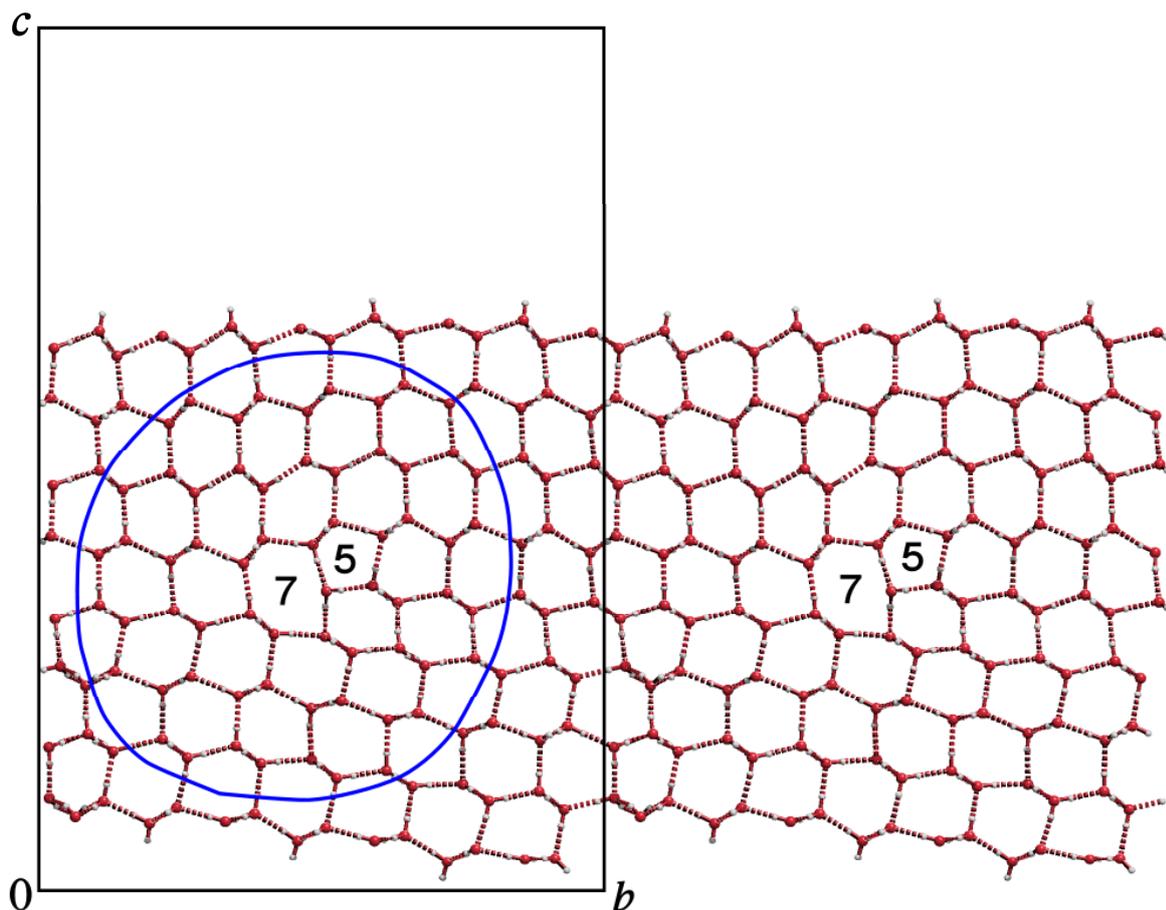


Abbildung 3-9: Modell einer Kleinwinkelkorngrenze in Eis I_h , Projektion entlang [100], blau umkreist die Wassermoleküle, die für die Berechnung verwendet wurden; 5: Fünfring, 7: Siebenring.

In der hexagonalen Struktur von Eis ist der Burgersvektor der Linienversetzung $[2/3 \ 1/3 \ 1/2]$. Dies entspricht $[1/2 \ 1/6 \ 1/2]$ in der monoklinen Modellstruktur.^[50] Die Kleinwinkelkorngrenze besteht also aus einer kombinierten Stufen- und Schraubenversetzung. Der Abstand der Linienversetzungen von einer Versetzungslinie zur nächsten beträgt 33 Å. Der „tilt“-Winkel beträgt 7°, der „twist“-Winkel entlang $[001]$ 4°.

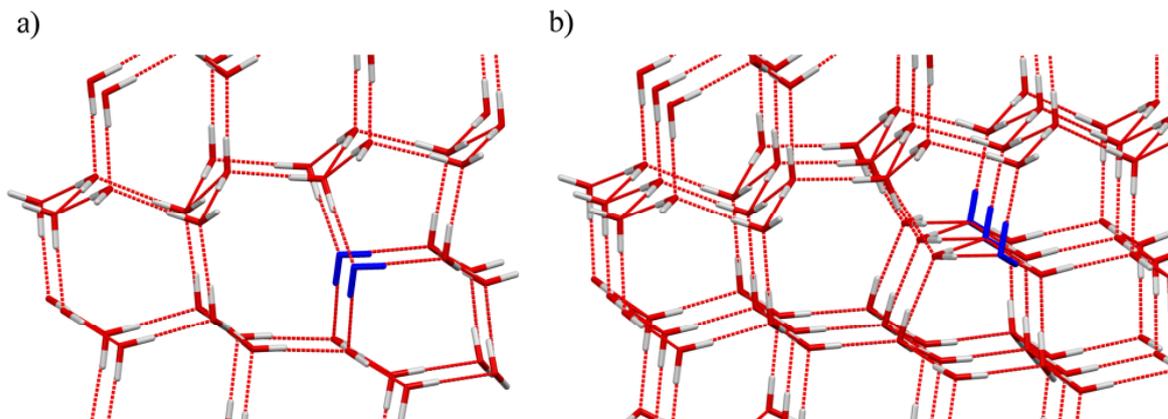


Abbildung 3-10: Modell der Umgebung einer Kleinwinkelkorngrenze, Projektion entlang $[100]$: a) Wassermoleküle mit drei Wasserstoffbrückenbindungen (blau eingezeichnet): Struktur A, b) Wassermoleküle mit fünf Wasserstoffbrückenbindungen (blau): Struktur B.

Für die durchgeführten Berechnungen wurde ein ausreichend großer Ausschnitt der Modelle der Kleinwinkelkorngrenzen verwendet (blaue Markierung in Abbildung 3-9). Damit die Struktur des Modells erhalten blieb, wurden die äußeren Moleküle teilweise fixiert. Dadurch konnten außerdem die Rechenzeiten verringert werden.^[SH1]

In wenigen Fällen zeigten sich Verzerrungen in der Eisstruktur, da das verwendete Modell für die Simulationen zu klein war. Daraufhin wurde für diese Rechnungen jeweils ein entsprechend größerer Ausschnitt des Modells gewählt.

Die beschriebenen Modelle von M. U. Schmidt wurden im Rahmen dieser Arbeit weiter modifiziert. Die Modelle wurden vergrößert, so dass die Linienversetzungen weiter voneinander entfernt liegen (Abstand 50 Å). Bei dem entstandenen Modell handelt es sich aufgrund der Periodizität immer noch um eine Kleinwinkelkorngrenze. Da der Abstand zwischen den Versetzungslinien mit 50 Å groß genug gewählt ist, dass sich keine Wechselwirkungen mit der Versetzungslinie der Nachbarzelle ergeben, kann es jedoch als Beispiel für eine Stufenversetzung mit einem geringen Anteil einer Schraubenversetzung angesehen werden (Struktur A' und Struktur B'). Der „tilt“-Winkel beträgt 5°, der „twist“-Winkel entlang $[001]$ 3°.

3.3 Details zu den Berechnungen

Alle Kraftfeldrechnungen wurden mit dem Programm *Materials Studio 4.4*^[186] Modul *Forcite* durchgeführt. Die verwendeten Kraftfelder sind in den Abschnitten 2.4.1.3 und 3.1.2 beschrieben.

Die Ladungen der Atome der VOC-Moleküle wurden nach dem Verfahren von Gasteiger und Marsili^[156] berechnet. Dieses Verfahren ist in der Software *Materials Studio 4.4* implementiert (Maximale Anzahl der Iterationen: 50, Konvergenzkriterium: $5 \cdot 10^{-6} e$, Parameterset *Gast_polygraf1.0*). Im Fall von Aceton wurden zusätzlich ESP-Ladungen verwendet (Abschnitt 3.4). Die Ladungen der Atome der Wassermoleküle im Eis sind je nach verwendetem Kraftfeld gesetzt, siehe Abschnitte 2.4.1.3 und 3.1.2.

Die Molekülstrukturen wurden vor der Verwendung optimiert und mit experimentellen und/oder *Ab-initio*-Daten verglichen.

Um Rechenzeit zu sparen, wurden die meisten Simulationen mit kleinen Oberflächenmodellen und dem DREIDING-mod-Kraftfeld durchgeführt. Nur die energetisch günstigsten Ergebnisse wurden in einer großen Simulationszelle und auch mit dem DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld nachoptimiert. Für die Adsorption von größeren oder von mehreren Molekülen wurden von Anfang an mittelgroße Simulationszellen verwendet.

Die Rechnungen in den unterschiedlichen Simulationszellen wurden mit periodischen Randbedingungen ausgeführt. Die Gitterparameter der Simulationszellen wurden hierbei festgehalten. Die Ewald-Summation^[152] wurde für die van-der-Waals- und die Coulomb-Wechselwirkungen mit einem Cutoff-Radius von 6 Å und einer Genauigkeit von $10^{-5} \text{ kcal mol}^{-1}$ verwendet. Als Optimierungsverfahren wurde eine Kombination der Steepest-descent-, der Quasi-Newton- und der Newton-Raphson-Methode verwendet.

Die Rechnungen endeten, wenn die Abbruchkriterien erreicht wurden. Dies waren im Fall der Rechnungen mit DREIDING-mod:

- Energiedifferenz zwischen den Rechenschritten $\leq 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ kcal mol}^{-1}$,
- mittlere Kraft, die auf die einzelnen Atome wirkt $\leq 0,001 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ Å}^{-1}$,
- Verschiebungen der Atompositionen $\leq 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$.

Für die Berechnungen mit DREIDING/TIP5P-E gelten als Abbruchkriterien:

- Energiedifferenz zwischen den Rechenschritten $\leq 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ kcal mol}^{-1}$,
- mittlere Kraft, die auf die einzelnen Atome wirkt $\leq 0,005 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ Å}^{-1}$,
- Verschiebungen der Atompositionen $\leq 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$.

Alle Rechnungen wurden aus verschiedenen Startstrukturen wiederholt, um das globale Energieminimum zu finden. Für die Erzeugung der Startstrukturen wurden zwei verschiedene Methoden verwendet, zuerst eine „manuelle Monte-Carlo-Methode“ (Methode 1) unter Verwendung verschiedener manuell ausgewählter Startstrukturen. Es wurde eine ausreichende Anzahl von Strukturen aufgebaut und darauf geachtet, dass die gefundenen Energieminima mehrfach erhalten wurden. Wenn es chemisch sinnvoll schien, wurden bei den Rechnungen Änderungen an der Simulationszelle vorgenommen (z.B. Position der Wasserstoffatome im Eis, Fehlstellen im Eis durch Wegnahme von Wassermolekülen etc.), um energetisch günstigere Ergebnisse zu erhalten. In diesen Fällen handelt es sich um Änderungen, die bei Kraftfeldrechnungen nicht automatisch erhalten werden können, im realen Eis jedoch vorkommen.

Bei der zweiten Methode handelte es sich um die „Quench-Dynamic“-Methode (Methode 2). Diese ist in *Materials Studio 4.4* implementiert. Dabei wird eine Moleküldynamikrechnung durchgeführt, deren Ergebnisse in ausgewählten Zeitintervallen als Startstruktur für eine Energieminimierung verwendet werden. Als Bedingungen für die Dynamikrechnungen wurden in der Regel das *NVE*-Ensemble (also konstante Teilchenzahl *N*, konstantes Volumen *V* und konstante Energie *E*) bei einer Temperatur von 250 K oder 240 K mit einem Zeitschritt von 1 fs und einer Gesamtdauer von 10 ps verwendet. Nach je 250 Schritten wurde mit der jeweils erhaltenen Struktur eine Energieminimierung durchgeführt. Das gesamte Verfahren wurde ebenfalls mehrfach wiederholt.

Die Trajektorien der Dynamikrechnung wurden nicht ausgewertet, da die betrachteten Zeitintervalle zu gering und die Simulationszellen zu klein waren. Die Dynamikrechnung hat den Vorteil, dass man in kurzer Zeit eine große Anzahl an Startstrukturen und somit auch an Ergebnissen erhält. Dieses Verfahren ist jedoch nur bei der Adsorption an Oberflächen praktikabel. Für die Rechnungen in den Eiskristallstrukturen und an Kristalldefekten wurde schließlich Methode 1 verwendet.

Aus den Enthalpien des Gesamtsystems nach der Optimierung wurden die Ad- bzw. Absorptionenthalpien berechnet. Um diese zu erhalten, wurden die Wechselwirkungen zwischen VOC-Molekülen in der Referenzsimulationszelle und VOC-Molekülen in der „Nachbarsimulationszelle“ herausgerechnet. Hierfür wurden aus der optimierten Simulationszelle alle Wassermoleküle entfernt. Das VOC-Molekül wurde an seiner Position fixiert und anschließend eine Energieminimierung durchgeführt. Die so ermittelten Enthalpien der Wechselwirkungen betragen bei Verwendung der großen Elementarzellen weniger als $0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Energien wurden für jede Simulation gesondert berechnet, so dass die erhaltenen Ad- und Absorptionenthalpien theoretisch für ein einzelnes Molekül auf einer unendlichen großen Eisoberfläche bzw. in einem unendlichen großen Eiskristall gelten.

Die Adsorptionsrechnungen an den Oberflächen von Eis I_h wurden jeweils mit DREIDING-mod sowie mit DREIDING/TIP5P-E durchgeführt. In diesen Fällen sind für Energien, Bindungslängen, Bindungswinkel etc. immer zwei Werte angegeben. Der erste Wert bezieht sich

auf die Berechnung mit DREIDING-mod, der zweite Wert auf die Berechnung mit DREIDING/TIP5P-E, sofern nichts anderes angegeben ist.

Die Simulationen an der Prismenfläche (10 $\bar{1}$ 0) von hexagonalem Eis wurde bisher nur für einige Substanzen durchgeführt. Die Simulationen an kubischem Eis wurden bisher auf Aceton beschränkt.

Alle quantenmechanischen Rechnungen wurden mit dem Programm *GAUSSIAN03*^[187] durchgeführt. Der verwendete Basissatz wird bei der jeweiligen Rechnung mit angegeben. Die CCSD(T)-Rechnungen wurden als Single-point-Rechnung basierend auf den Ergebnissen der Rechnungen mit dem Basissatz MP2/6-311++G(d,p) durchgeführt. Der BSSE-Fehler wurde durch Counterpoise-Rechnungen korrigiert.^[SH1]

3.4 Aceton^[SH1, SH3]

3.4.1 Molekülstruktur und Atomladungen

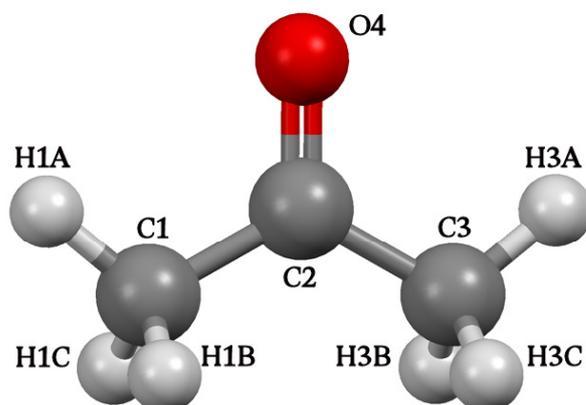


Abbildung 3-11: Molekülstruktur des Acetonmoleküls (DREIDING-mod).

Die Rechnungen mit Aceton wurden mit Gasteiger-Ladungen und teilweise als Test mit ESP-Ladungen durchgeführt (Atomladungen im Anhang B.2, Tabelle B-4). Die ESP-Ladungen wurden mit dem Basissatz HF/6-31G(d,p) berechnet.

Die optimierte Molekülstruktur (DREIDING-mod) des Acetonmoleküls ist in Abbildung 3-11 zu sehen. Die Strukturparameter sind mit experimentellen und theoretischen Werten vergleichbar (Tabelle 3-5). Die optimierte Struktur kann für die weiteren Berechnungen verwendet werden.

Tabelle 3-5: Vergleich der Strukturparameter von Aceton mit Literatur- sowie *Ab-initio*-Ergebnissen.

	DREIDING-mod	Kristallstruktur ^[188]	<i>Ab initio</i> (HF/6-31G(d,p))
Bindungslängen/Å			
C1/C3–C2	1,447	1,478(4)/1,485(4)	1,513
C2=O4	1,223	1,208(3)	1,192
C1–H1A/H3A	1,093	0,93(2)	1,081
C1–H1B/H1C	1,091	0,93(1)	1,086
C1–H3B/H3C	1,091	0,92(1)/0,93(1)	1,086
Bindungswinkel/°			
C1–C2–C3	121,27	116,95	116,70
C1/C3–C2=O4	119,36	120,79/122,27	121,65

3.4.2 Adsorption an Eisoberflächen

3.4.2.1 (0001)-Oberfläche von Eis I_h

Mit den Methoden 1 und 2 (Abschnitt 3.3) wurde mehrfach das in Abbildung 3-12 dargestellte energetische Minimum für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h gefunden. Die Adsorptionsenthalpie beträgt $\Delta H_{\text{ads}} = -41,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ für DREIDING-mod bzw. $\Delta H_{\text{ads}} = -47,48 \text{ kJ mol}^{-1}$ für DREIDING/TIP5P-E.

Bei der Adsorption bilden sich zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der C=O-Gruppe des Acetonmoleküls und zwei Dangling Bonds des Eises aus. Der O...H-Abstand beträgt 2,03 Å für beide Wasserstoffbrückenbindungen bei beiden Kraftfeldern, der O...O-Abstand beträgt 2,99 Å/2,99 Å (DREIDING-mod) bzw. 2,96 Å/2,98 Å (DREIDING/TIP5P-E) und der O...O...O-Winkel 92,7° bzw. 82,8°. Es bildet sich ein Vierring aus drei Wassermolekülen und dem Sauerstoffatom des Acetonmoleküls. Die beiden beteiligten Wassermoleküle drehen sich zueinander und verschieben sich um 0,23 und 0,17 Å bzw. um 0,14 und 0,13 Å in Bezug auf die ungestörte Eisstruktur. Die C–C–C-Molekülebene des Acetonmoleküls liegt in etwa parallel zur Eisoberfläche; der Interplanar-Winkel beträgt 18° bzw. 22°. Beide Methylgruppen besitzen mit 3,67 und 3,69 Å bzw. 3,51 und 3,51 Å ähnliche C...O-Abstände zur Eisoberfläche.

Diese Struktur ist bevorzugt durch die Ausbildung zweier Wasserstoffbrückenbindungen, durch elektrostatische Wechselwirkungen des partiell positiv geladenen Carbonyl-

Kohlenstoffatomen und den Methylgruppen mit den partiell negativ geladenen Sauerstoffatomen der Wassermoleküle sowie durch van-der-Waals-Wechselwirkungen des Acetonmoleküls mit den Wassermolekülen, ohne dass dabei die Eisstruktur stark verzerrt wird. Der Einbau in die Eisoberfläche anstelle eines Wassermoleküls ist keine bevorzugte Struktur, weil dabei ein Verlust von Wasserstoffbrückenbindungen auftritt.

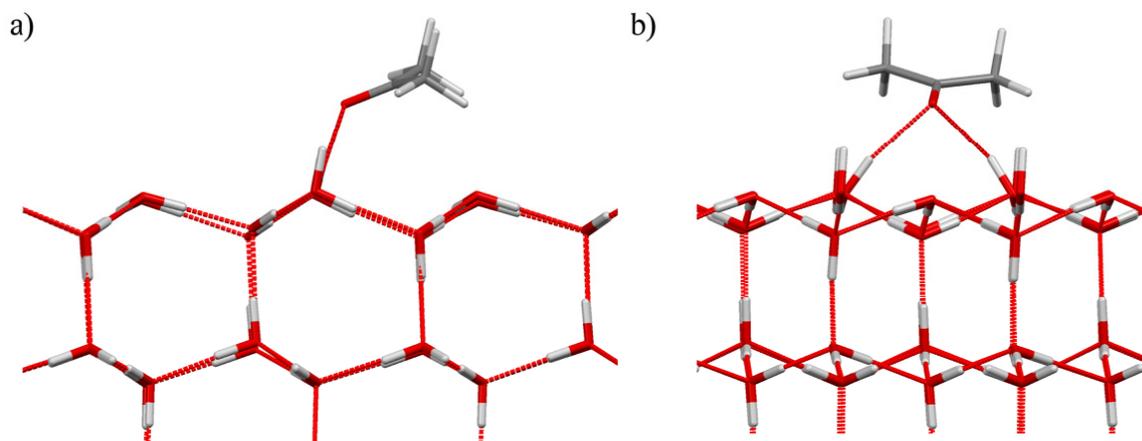


Abbildung 3-12: Energieminimierte Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h (Ausschnitt); Berechnung mit DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld (Dummy-Atome werden nicht angezeigt): a) Projektion entlang [100], b) Projektion entlang [010].

Die Rechnungen mit ESP-Ladungen zeigen geringe Unterschiede in der Struktur verglichen mit den Berechnungen mit Gasteiger-Ladungen. Die größte Abweichung tritt am Sauerstoffatom des Acetonmoleküls auf; die Position verschiebt sich durch eine Verkippung des Moleküls um 1° zur Oberfläche um $0,26 \text{ \AA}$ im Vergleich zu den Rechnungen mit DREIDING-mod. Die O...O-Abstände der neu gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen betragen $2,94 \text{ \AA}/2,95 \text{ \AA}$ und sind damit kürzer als bei den Berechnungen mit Gasteiger-Ladungen. Die Adsorptionseenthalpie beträgt $\Delta H_{\text{ads}} = -57,29 \text{ kJ mol}^{-1}$ (DREIDING-mod).

Die mit ESP-Ladungen berechnete Adsorptionseenthalpie war energetisch deutlich günstiger als die mit Gasteiger-Ladungen berechnete und auch deutlich günstiger als die experimentell bestimmten Enthalpien (Abschnitt 2.3.1). Da die Parametrisierung der Kraftfelder mit Gasteiger-Ladungen oder ohne Ladungen erfolgte, ist zu vermuten, dass die Verwendung der ESP-Ladungen für diese Rechnungen nicht empfehlenswert ist. Genauere Aussagen wären erst durch weitere Vergleiche möglich, die aufgrund fehlender experimenteller Daten für die betrachteten VOCs derzeit nicht durchführbar sind. Auf die weitere Verwendung von ESP-Ladungen wurde daher im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Eine aufrechte Position des Acetonmoleküls (wie sie in der Literatur beschrieben wird)^[84,189] konnte als lokales Minimum gefunden werden, diese Struktur ist jedoch energetisch um $11,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ungünstiger als das in dieser Arbeit gefundene globale Minimum. Es bildet sich nur eine Wasserstoffbrückenbindung aus, wodurch sich der Energieunterschied erklären lässt.

Weitere lokale Minima, die aufgrund der Oberflächenstruktur des Eises nur eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden, zeigen mit ca. 9 kJ mol^{-1} ähnliche Energiedifferenzen.

Ein weiteres lokales Minimum, das einen geringeren energetischen Unterschied zeigt, ist in Abbildung 3-13 zu sehen. Der Energieunterschied zur energetisch günstigsten Struktur beträgt $1,56 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Struktur unterscheidet sich vom globalen Minimum dadurch, dass das Acetonmolekül an der (010)-Ebene gespiegelt ist.

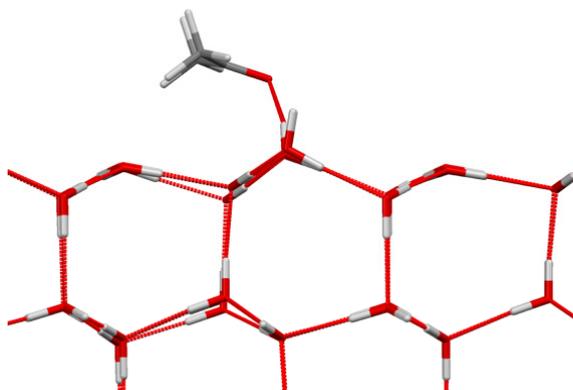


Abbildung 3-13: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h (lokales Minimum); Rechnung mit DREIDING-mod, Projektion entlang [100].

Die energetisch günstigste Struktur wurde durch *Ab-initio*-Rechnungen von Robin Panisch bestätigt. Eine aufrechte Position des Acetonmoleküls wurde auch im Rahmen der *Ab-initio*-Rechnungen nicht gefunden.^[SH1]

3.4.2.2 $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche von Eis I_h

Die energetisch günstigste Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche von Eis wurde mit beiden Methoden mehrfach gefunden (Abbildung 3-14). Die Adsorptionsenthalpie beträgt $\Delta H_{\text{ads}} = -53,30 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{\text{ads}} = -60,56 \text{ kJ mol}^{-1}$.

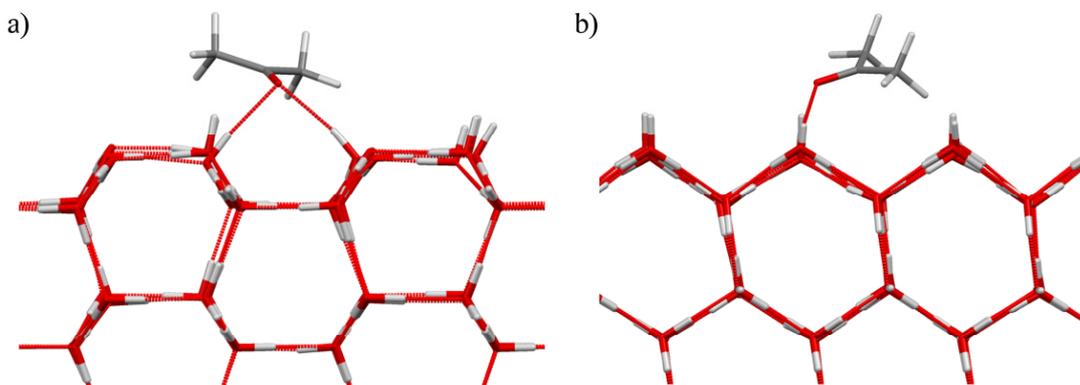


Abbildung 3-14: Energieminimierte Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche von Eis I_h (Ausschnitt); Berechnung mit DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld (Dummy-Atome werden nicht angezeigt): a) Projektion entlang [100], b) Projektion entlang [001].

Das Acetonmolekül bildet wie auf der (0001)-Fläche zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus. Der O...H-Abstand beträgt 2,02 Å für beide Wasserstoffbrückenbindungen für beide Kraftfelder, der O...O-Abstand beträgt 2,97 Å/2,98 Å (DREIDING-mod) bzw. 2,96 Å/2,97 Å (DREIDING/TIP5P-E) und der O...O...O-Winkel 86,0° mit beiden Kraftfeldern. Das Acetonmolekül überbrückt hierbei einen Sechsring aus Wassermolekülen in der Bootkonformation (Verbrückung über die nicht in der Bootebene liegenden Wassermoleküle, Abbildung 3-15). Die Eisoberfläche wird durch die Adsorption im Vergleich zur Ausgangsoberfläche ohne Adsorption geringfügig verzerrt, die größte Verschiebung beläuft sich auf 0,13 Å. Dies ist vergleichbar mit der Adsorption an der (0001)-Fläche. Das Acetonmolekül liegt ebenfalls fast parallel zur Oberfläche; der Winkel beträgt 15° bzw. 20°. Die kürzesten C...O-Abstände der Methylgruppen messen 3,59 und 3,69 Å bzw. 3,53 und 3,76 Å. Die Energiedifferenzen zwischen der Adsorption an der (0001)- und der (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche entstehen durch die unterschiedlichen Verzerrungen der Eisstruktur (Ausbildung unterschiedlicher Strukturen) sowie durch van-der-Waals-Wechselwirkungen.

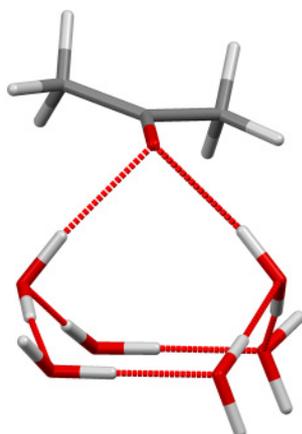


Abbildung 3-15: Energieminimierte Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche von Eis I_h; Berechnung mit DREIDING/TIP5P-E, Überbrückung eines Sechsrings aus Wassermolekülen in Bootkonformation.

3.4.2.3 (111)-Oberfläche von Eis I_c

Da die (111)-Oberfläche des Eis I_c der (0001)-Oberfläche des Eis I_h entspricht, war zu erwarten, dass generell die Strukturen sowie die Adsorptionenthalpien für die Adsorption auf beiden Eisflächen identisch sind. Dies wurde bei den Rechnungen von Aceton überprüft.

Die Rechnungen ergaben geringe Unterschiede in der Struktur. Die maximale Abweichung in den verglichenen Atompositionen betrug 0,16 Å. Die Adsorptionenthalpie unterscheidet sich um 0,43 kJ mol⁻¹ ($\Delta H_{\text{ads}} = -41,94$ kJ mol⁻¹) bzw. um 1,09 kJ mol⁻¹ ($\Delta H_{\text{ads}} = -46,39$ kJ mol⁻¹). Ein Vergleich zwischen den Strukturen für die Adsorption ist in Abbildung 3-16 gezeigt. Bei diesen geringen Unterschieden sind die Strukturen für die Adsorption von Aceton auf der (111)-Fläche des Eis I_c und der (0001)-Oberfläche des Eis I_h als identisch zu betrachten.

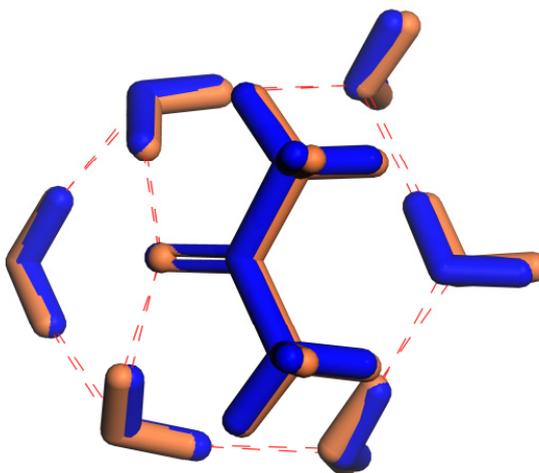


Abbildung 3-16: Vergleich der energieminierten Strukturen für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der (111)-Oberfläche von Eis I_c (orange) und auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h (blau), Rechnung mit DREIDING/TIP5P-E, Projektion entlang [001].

3.4.2.4 (100)-Oberfläche von Eis I_c

Erste Rechnungen an der (100)-Oberfläche zeigten, dass die Oberflächenrekonstruktion von der Adsorption des Acetonmoleküls beeinflusst werden kann. Die Ergebnisse einer Energieminimierung sagen in diesem Fall wenig darüber aus, wie die energetisch günstigste Struktur für die Adsorption aussieht. Um genauere Ergebnisse zu erhalten, wären Moleküldynamikrechnungen zur Bestimmung sowohl der möglichen Oberflächenrekonstruktionen als auch der möglichen Strukturen für die Adsorption notwendig. Diese Rechnungen wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht durchgeführt.

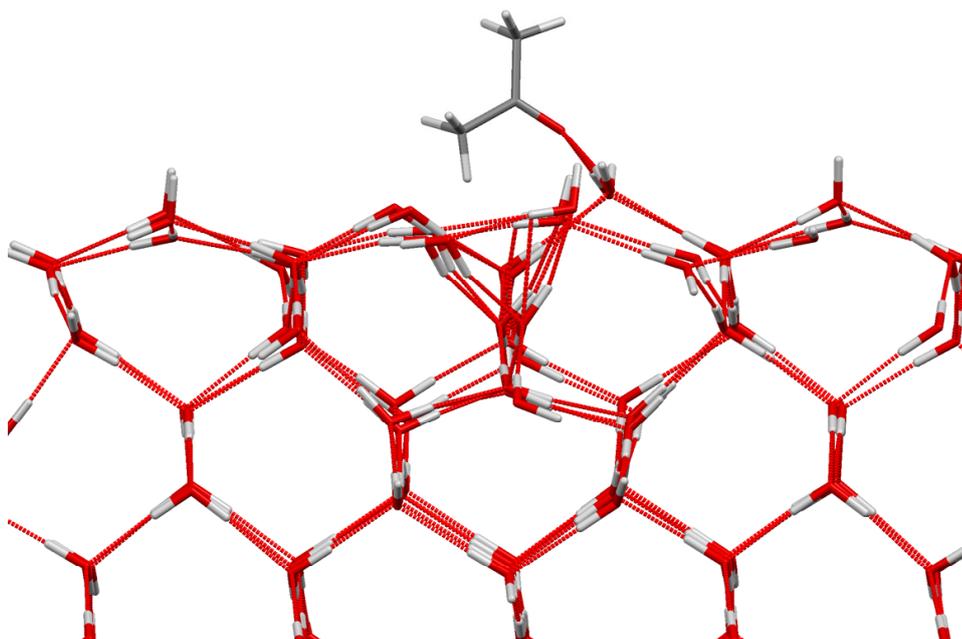


Abbildung 3-17: Mögliche energieminierte Struktur für die Adsorption eines Acetonmoleküls auf der (100)-Oberfläche von Eis I_c (Ausschnitt); Projektion entlang [010].

3.4.3 Absorption im Eiskristall von Eis I_h

Der Einbau eines Acetonmoleküls auf einen Zwischengitterplatz in die Eisstruktur ist aus energetischer Sicht nicht wahrscheinlich. Die Absorptionsenthalpie beträgt $\Delta H_{\text{abs}} = 9,02 \text{ kJ mol}^{-1}$ (DREIDING-mod). Das Acetonmolekül bildet mit den Wassermolekülen zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus (O...H-Abstand 1,99 und 1,97 Å; O...O-Abstand 2,94 und 2,95 Å). Die Eisstruktur wird jedoch stark gestört, und Wasserstoffbrückenbindungen im Eis gehen verloren (drei Wassermoleküle mit drei Wasserstoffbrückenbindungen, ein Wassermolekül mit fünf Wasserstoffbrückenbindungen).

Der Einbau des Acetonmoleküls anstelle eines Wassermoleküls, also an einer Fehlstelle im Eis, ist energetisch günstiger als der Einbau auf einem Zwischengitterplatz (Abbildung 3-18). Die Absorptionsenthalpie beträgt $\Delta H_{\text{abs}} = -4,81 \text{ kJ mol}^{-1}$. Das Sauerstoffatom des Acetonmoleküls liegt ungefähr auf der Position des Sauerstoffatoms des fehlenden Wassermoleküls, ist aber um 0,96 Å verschoben. Zwischen der Carbonylgruppe und den Wassermolekülen bilden sich wieder zwei Wasserstoffbrückenbindungen (O...H-Abstand 1,98 und 2,00 Å; O...O-Abstand 2,96 und 2,98 Å; O...O...O-Winkel $107,5^\circ$) aus. Das Acetonmolekül liegt beinahe parallel zur (100)-Ebene. Die umliegende Eisstruktur wird gestört. Die Wassermoleküle in der Nähe der Methylgruppen sind um bis zu 1,1 Å von ihren Ausgangspositionen entfernt. Die zweite Koordinationssphäre um das Acetonmolekül zeigt jedoch nur geringe Verzerrungen von 0,3 Å.

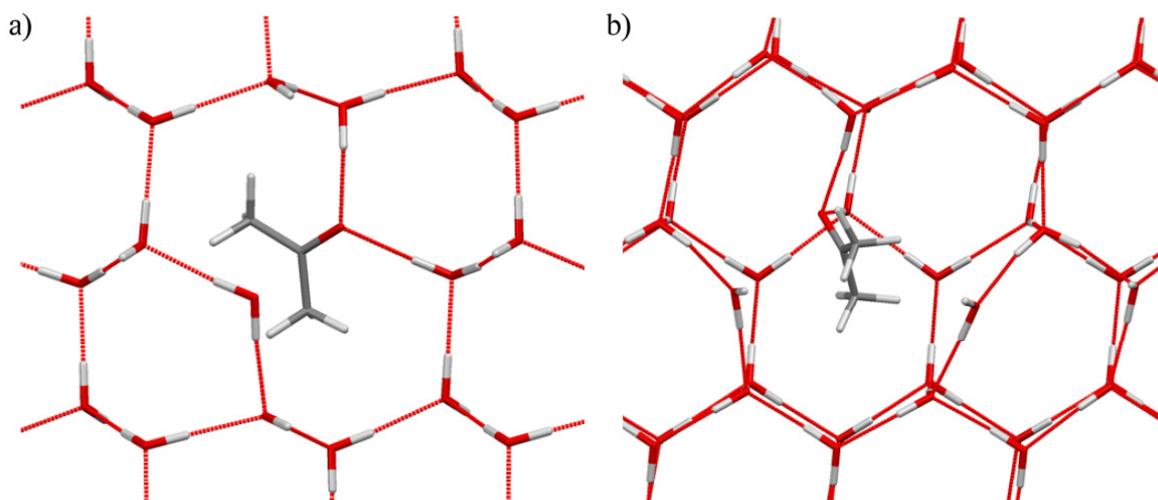


Abbildung 3-18: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Absorption eines Acetonmoleküls in Eis I_h; ein Wassermolekül wird ersetzt: a) Projektion entlang [100], b) Projektion entlang [001].

Die Absorptionsenthalpie ist aus energetischer Sicht nicht so günstig wie die Adsorptionenthalpie. Das liegt zum einen an der Verzerrung der Eisstruktur. Eine weitere Wegnahme von Wassermolekülen, um die Verzerrung zu verringern, verschlechtert jedoch die Enthalpie stark ($\Delta H_{\text{abs}} = 9,48 \text{ kJ mol}^{-1}$). Zum anderen führt der Einbau von Aceton zum Verlust von Wasserstoffbrückenbindungen, da Aceton nur als Wasserstoffbrücken-Akzeptor agiert. Ein weiterer Grund ist die sterische Abstoßung zwischen den Methylgruppen und den Wassermolekülen.

Es wurde versucht, die sterische Abstoßung durch den gleichzeitigen Einbau von zwei Acetonmolekülen zu verringern.

Dabei zeigte sich, dass der gleichzeitige Einbau tatsächlich energetisch bevorzugt ist, $\Delta H_{\text{abs}} = -26,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abbildung 3-19). Die Acetonmoleküle ersetzen dabei drei Wassermoleküle. Wieder bildet jedes Acetonmolekül zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die beiden Methylgruppen eines Acetonmoleküls liegen in Richtung einer Methylgruppe des zweiten Acetonmoleküls. Die Eisstruktur ist auch in diesem Fall verzerrt, mit einer Verschiebung in der 1. Sphäre von 1,4 Å und in der 2. Sphäre um 0,4 Å.

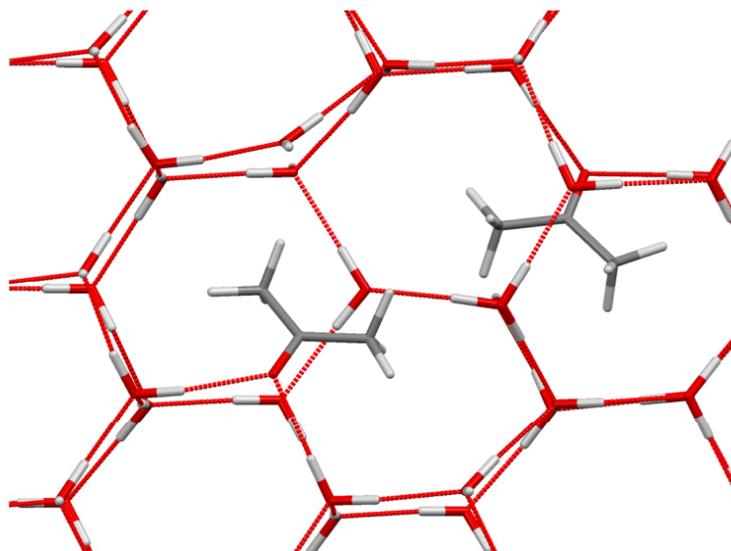


Abbildung 3-19: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Absorption von zwei Acetonmolekülen in Eis I_h ; drei Wassermoleküle ersetzt; Projektion entlang [001].

3.4.4 Absorption an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung

Die energetisch günstigste Struktur für die Absorption ergibt sich beim Einbau des Acetonmoleküls in die Struktur A der Kleinwinkelkorngrenze (Abbildung 3-20). Das Acetonmolekül ersetzt hierbei zwei Wassermoleküle. Die Verzerrung der Eisstruktur ist mit weniger als 0,3 Å gering. Auch in dieser Struktur bilden sich zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Acetonmolekül und zwei Wassermolekülen aus. Diese beiden Wassermoleküle bildeten in der Ausgangsstruktur Wasserstoffbrückenbindungen zu einem der ersetzten Wassermoleküle. Das zweite Wassermolekül wurde ersetzt, um Platz für den Einbau des Acetonmoleküls zu schaffen. Die $\text{O}\cdots\text{H}$ -Abstände betragen 1,99 und 1,98 Å und die $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände 2,97 und 2,96 Å.

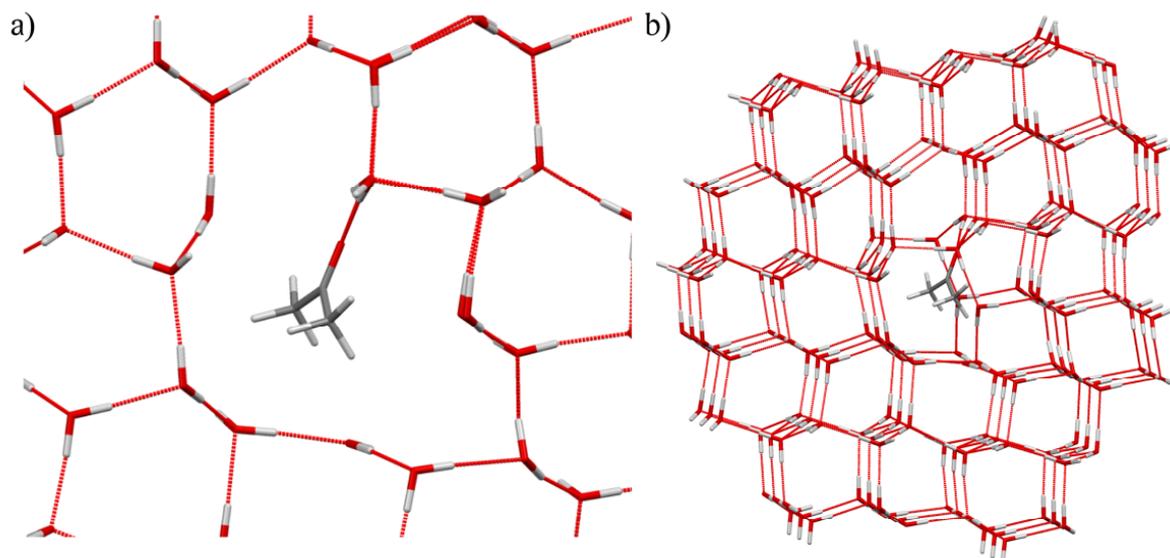


Abbildung 3-20: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Absorption eines Acetonmoleküls an einer Kleinwinkelkorngrenze (Struktur A); zwei Wassermoleküle ersetzt: Projektion entlang [100].

Das Sauerstoffatom des Acetonmoleküls liegt zur Position des Sauerstoffatoms des ersetzten Wassermoleküls um $0,6 \text{ \AA}$ verschoben. Die Methylgruppen liegen zum größten Teil im Siebenring der Kleinwinkelkorngrenze. Die Absorptionsenthalpie beträgt $\Delta H_{\text{abs}} = -26,99 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der Ersatz von anderen, von nur einem oder von drei Wassermolekülen führt zu energetisch ungünstigeren Ergebnissen.

Der Einbau in Struktur A' (Modell einer Stufenversetzung) führt mit einer Absorptionsenthalpie von $\Delta H_{\text{abs}} = -26,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu einem ähnlichen Ergebnis. Zwischen dem Einbau an einer Kleinwinkelkorngrenze oder an einer Stufenversetzung gibt es somit keinen deutlichen Unterschied.

Beim Einbau in Struktur B der Kleinwinkelkorngrenze kommt es zu stärkeren Verzerrungen mit Verschiebungen von bis zu $0,8 \text{ \AA}$ und zu einer ungünstigen Struktur der Wasserstoffbrückenbindungen. Die $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände betragen $3,03 \text{ \AA}$ für beide Wasserstoffbrückenbindungen und der $\text{O}\cdots\text{O}\cdots\text{O}$ -Winkel zwischen den Wasserstoffbrückenbindungen beträgt 160° . Dies führt zu einer energetisch ungünstigeren Absorptionsenthalpie von $\Delta H_{\text{abs}} = -22,44 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abbildung 3-21).

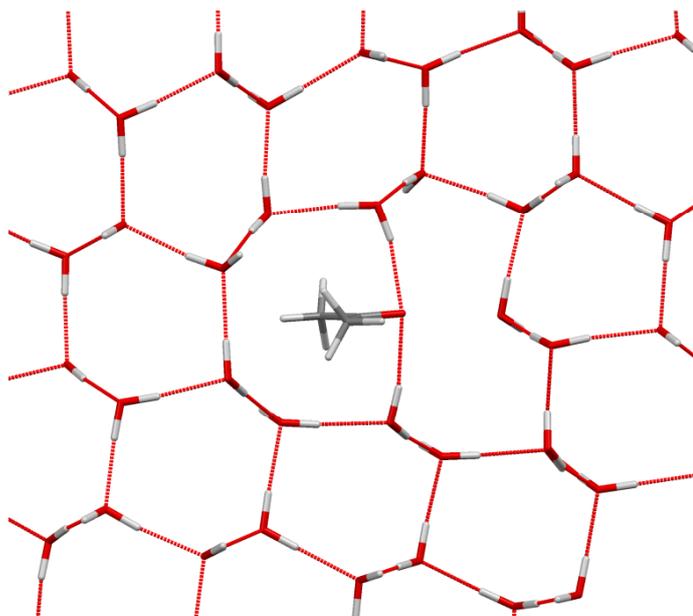


Abbildung 3-21: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Absorption eines Acetonmoleküls an einer Kleinwinkelkorngränze (Struktur B); ein Wassermolekül ersetzt: Projektion entlang [100].

3.5 Isopren^[SH3]

3.5.1 Molekülstruktur

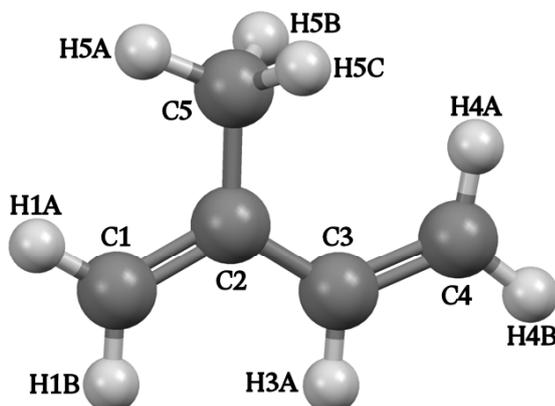


Abbildung 3-22: Molekülstruktur des *s-trans*-Isoprenmoleküls (DREIDING-mod).

Die optimierte Molekülstruktur (DREIDING-mod) des Isoprenmoleküls ist in Abbildung 3-22 zu sehen. Isopren kann in verschiedenen Konformationen vorliegen.^[190] Am stabilsten ist das *s-trans*-Konformer, das als Ausgangskonformation für alle Berechnungen verwendet wurde. Sofern eine andere Konformation für Ad- oder Absorption günstiger ist, ist eine Drehung um die Einfachbindung innerhalb der Berechnung möglich.

Die Strukturparameter aus den Kraftfeldrechnungen für Isopren sind mit experimentellen und theoretischen Werten vergleichbar (Tabelle 3-6).

Tabelle 3-6: Vergleich der Strukturparameter von Isopren mit Literatur- sowie *Ab-initio*-Ergebnissen.

	DREIDING-mod	Experimentell ^{a[191]}	<i>Ab initio</i> (MP2/6-31G(d,p))
Bindungslängen/Å			
C1=C2	1,408	1,340(0)	1,347
C2-C3	1,414	1,463(1)	1,466
C2-C5	1,488	1,512(1)	1,344
C3=C4	1,402	1,340(0)	1,503
C1-H1A/H1B	1,022/1,023	1,076(3)	1,081/1,082
C3-H3A	1,025	1,076(3)	1,086
C4-H4A/H4B	1,022/1,021	1,076(3)	1,081/1,080
C5-H5A	1,092	1,110(6)	1,088
C5-H5B/H5C	1,091/1,091	1,110(6)	1,091/1,091
Bindungswinkel/°			
C1=C2-C3	118,96	121,4(3)	119,74
C1=C2-C5	119,25	121,0(2)	121,61
C2-C3=C4	125,62	127,3(3)	125,25
C3-C2-C5	121,79	–	118,65

^a Elektronendiffraktometrie in der Gasphase

3.5.2 Adsorption an Eisoberflächen

Die energetisch günstigste Struktur für die Adsorption von Isopren auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h ist in Abbildung 3-23 zu sehen. Sie wurde mit beiden Methoden mehrfach gefunden. Die Adsorptionseenthalpie beträgt $\Delta H_{ads} = -15,61 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{ads} = -22,32 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Durch die Adsorption eines Isoprenmoleküls wird die Oberfläche des Eises nicht gestört. Die *s-trans*-Konformation des Isoprenmoleküls bleibt bestehen. Das Isoprenmolekül liegt in einem Winkel von 40° bzw. 11° zur Eisoberfläche. Dieser große Unterschied in den Winkeln kommt durch die unterschiedlichen Ladungspositionen der verschiedenen Kraftfelder zustande. Die in den Rechnungen mit DREIDING-mod gefundene relative Lage des Isoprenmoleküls zur Eis-

oberfläche ist bei den Rechnungen mit DREIDING/TIP5P-E ungünstig, da die Ladungen der Dummy-Atome der Wassermoleküle abstoßend auf die CH₂-Gruppe wirken.

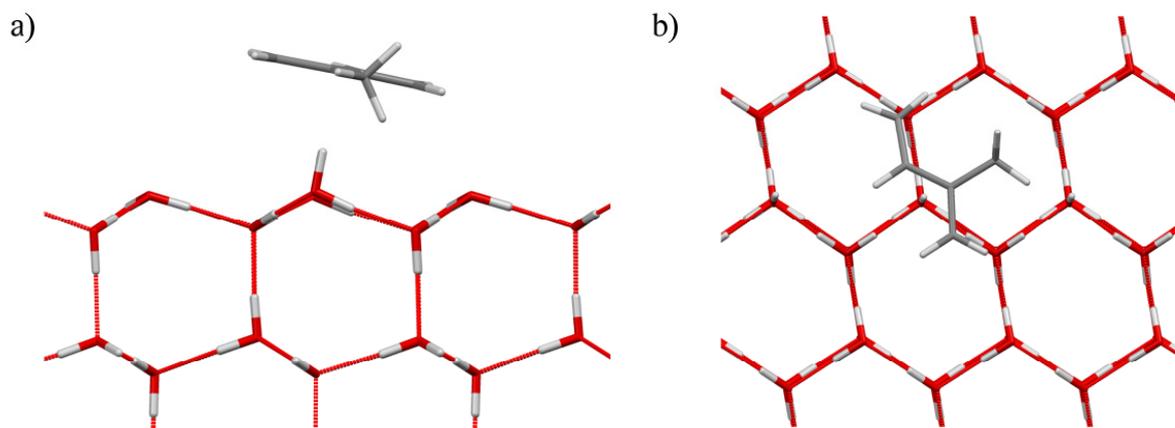


Abbildung 3-23: Energieminimierte Struktur für die Adsorption eines Isoprenmoleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h (Ausschnitt); Rechnung mit DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld (Dummy-Atome werden nicht angezeigt): a) Projektion entlang [100] b) Projektion entlang [001].

Die Methylgruppe (DREIDING-mod) bzw. die CH₂-Gruppe (DREIDING/TIP5P-E) liegt mit 2,7 Å der Eisoberfläche am nächsten. Die Adsorption beruht überwiegend auf van-der-Waals- und auf Coulomb-Wechselwirkungen. Einen Einfluss wird auch die O–H... π Wechselwirkung haben, der kürzeste Abstand zwischen O... π -System beträgt bei beiden Kraftfeldern 3,4 Å.

Bei den Rechnungen wurden mehrere verschiedene lokale Minima in einem Energiebereich von 2 kJ mol⁻¹ in Bezug auf das globale Minimum gefunden. Dies weist auf eine hohe Beweglichkeit des adsorbierten Isoprenmoleküls auf der Oberfläche von Eis I_h hin.

Bei der Adsorption eines Isoprenmoleküls auf der (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche von Eis I_h zeigt sich ebenfalls keine Verzerrung der Eisoberfläche (Abbildung 3-24). Das Isoprenmolekül liegt um 42° bzw. um 19° gekippt zur Eisoberfläche. Wie bei der Adsorption auf der (0001)-Oberfläche ist dieser Unterschied durch die Ladungspositionen zu erklären. Da das Molekül bei den Rechnungen mit DREIDING-mod stärkere van-der-Waals-Kontakte ausbildet, ist in diesem Fall die Adsorptionsenthalpie mit $\Delta H_{\text{ads}} = -25,54 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch günstiger als bei DREIDING/TIP5P-E mit $\Delta H_{\text{ads}} = -23,85 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aus chemischer Sicht sind jedoch die Ergebnisse der DREIDING/TIP5P-E-Rechnungen wahrscheinlicher.

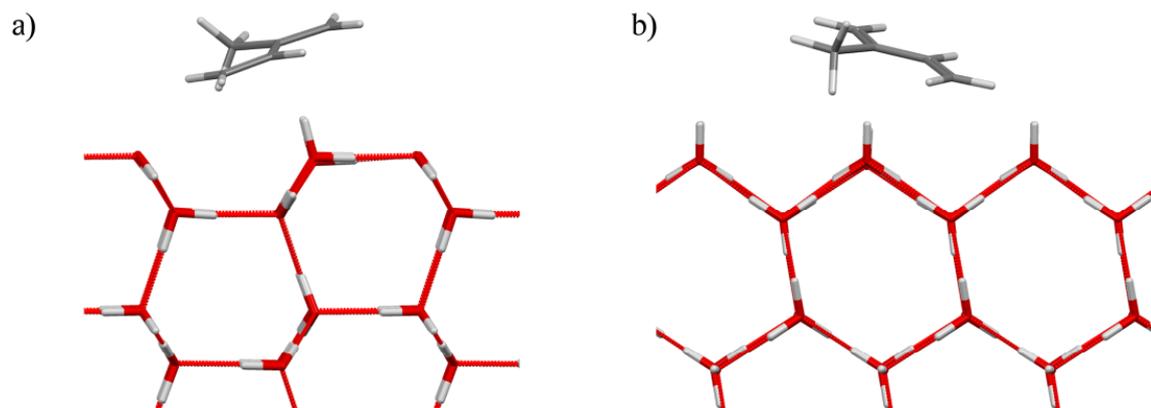


Abbildung 3-24: Energieminimierte Struktur für die Adsorption eines Isoprenmoleküls auf der (1010)-Oberfläche von Eis I_h (Ausschnitt); Berechnung mit DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld (Dummy-Atome werden nicht angezeigt): a) Projektion entlang [100] b) Projektion entlang [001].

3.5.3 Absorption im Eiskristall

Der Einbau von Isopren in den Eiskristall ist energetisch ungünstig. Alle untersuchten Varianten des Einbaus (auf einem Zwischengitterplatz, als Ersatz eines Wassermoleküls, an mehreren Fehlstellen im Eiskristall) führen zu stark verzerrten Eisstrukturen und zu einem Wegfall von Wasserstoffbrückenbindungen, der aus energetischer Sicht nicht ausgeglichen werden kann.

Der Einbau auf einem Zwischengitterplatz ohne Wegfall von Wassermolekülen führt zu einer Absorptionenthalpie von $\Delta H_{\text{abs}} = 21,01 \text{ kJ mol}^{-1}$. Beim Einbau werden Wassermoleküle um bis zu $1,5 \text{ \AA}$ verschoben. Zwei Wassermoleküle besitzen nur drei Wasserstoffbrückenbindungen anstelle von vier (Abbildung 3-25).

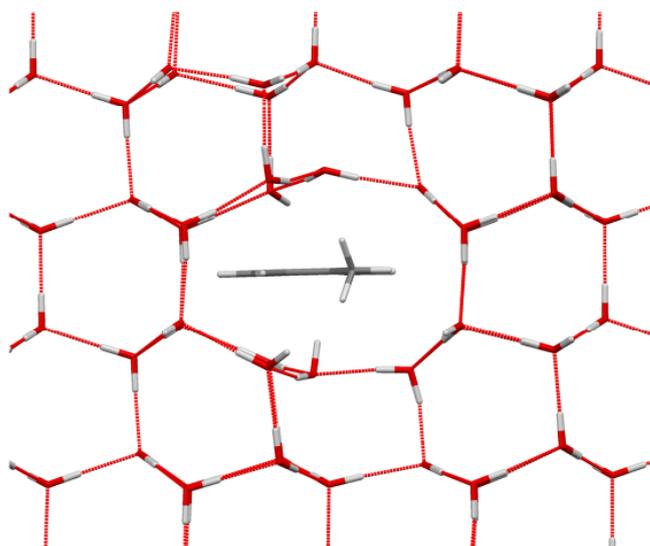


Abbildung 3-25: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Absorption eines Isoprenmoleküls in Eis I_h ; kein Wassermolekül wird ersetzt; Projektion entlang [100].

3.5.4 Absorption an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung

Der Einbau von Isopren an einer Kleinwinkelkorngrenze ist ebenfalls energetisch ungünstig. Auch in diesem Fall wird die Eisstruktur verzerrt, die Störung des Eiskristalls an der Kleinwinkelkorngrenze wird durch den Einbau noch größer. Dies zeigt auch die Absorptionsenthalpie von $\Delta H_{\text{abs}} = 27,61 \text{ kJ mol}^{-1}$ für den Einbau in Struktur A.

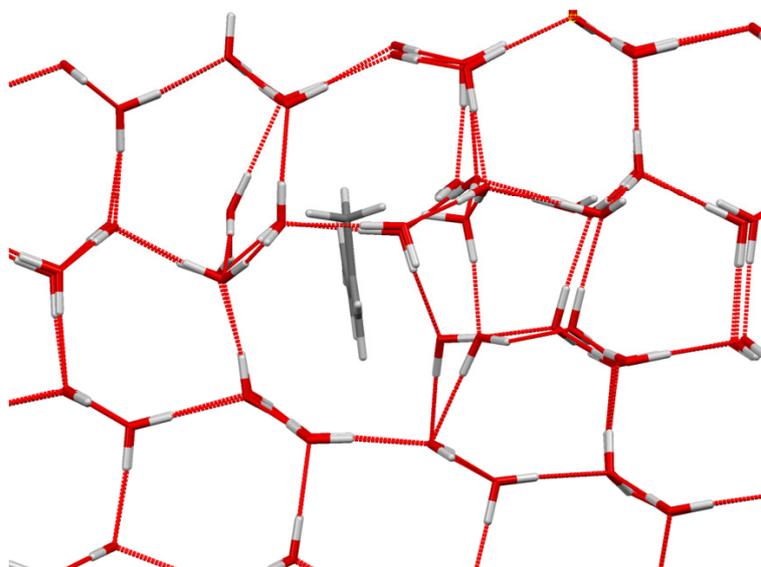


Abbildung 3-26: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Absorption eines Isoprenmoleküls an einer Kleinwinkelkorngrenze (Struktur A); keine Wassermoleküle ersetzt; Projektion entlang [100].

3.6 Mesitylen

3.6.1 Molekülstruktur

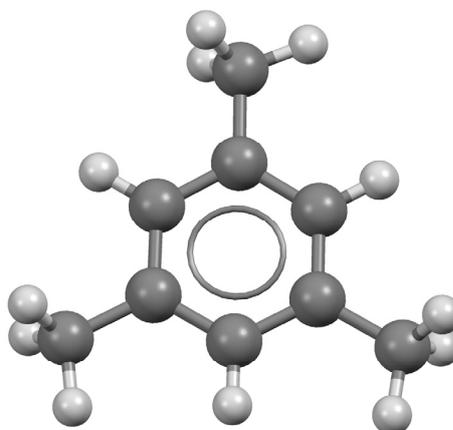


Abbildung 3-27: Molekülstruktur des Mesitylenmoleküls (DREIDING-mod).

Die mit Gasteiger-Ladungen optimierte Molekülstruktur von Mesitylen (DREIDING-mod) ist in Abbildung 3-27 zu sehen. Die Strukturparameter aus den Kraftfeldrechnungen für Mesitylen sind mit experimentellen und theoretischen Werten vergleichbar (Tabelle 3-7). Die größte Abweichung zeigen die Bindungslängen der Kohlenstoffatome des Aromaten (C_{arom}) zu den Wasserstoffatomen (H). Diese Abweichung wurde nicht korrigiert.

Tabelle 3-7: Vergleich der Strukturparameter von Mesitylen mit Literaturdaten.

	DREIDING-mod	<i>Ab initio</i> (MP2/6-31G(d,p)) ^[192]
Bindungslängen/Å		
$C_{\text{arom}}-C_{\text{arom}}$	1,413	1,399
$C_{\text{arom}}-C_{\text{sp}3}$	1,482	1,506
$C_{\text{arom}}-H$	1,023/1,024	1,086
$C_{\text{sp}3}-H$	1,091/1,092	1,090/1,091
Bindungswinkel/°		
$C_{\text{arom,H}}-C_{\text{arom,Me}}-C_{\text{arom,H}}$	118,8/118,9	118,56
$C_{\text{arom,Me}}-C_{\text{arom,H}}-C_{\text{arom,Me}}$	121,1/121,2	121,44
$C_{\text{arom}}-C_{\text{arom}}-C_{\text{sp}3}$	119,6/119,7/121,5/121,6	120,70
$C_{\text{arom}}-C_{\text{arom}}-H$	119,3/119,4/119,5/119,6	118,56
$C_{\text{arom}}-C_{\text{sp}3}-H_{\text{in-plane}}$	112,2	111,21
$C_{\text{arom}}-C_{\text{sp}3}-H_{\text{out-plane}}$	109,7	111,21
$H_{\text{in-plane}}-C_{\text{sp}3}-H_{\text{out-plane}}$	108,1	111,10
$H_{\text{out-plane}}-C_{\text{sp}3}-H_{\text{out-plane}}$	108,9	111,10

3.6.2 Adsorption an Eisoberflächen

Für Mesitylen erhält man mit beiden Methoden ähnliche Ergebnisse wie für Isopren. Durch die Adsorption eines Mesitylenmoleküls wird die Oberfläche des Eises kaum gestört. Die Adsorptionenthalpie beträgt $\Delta H_{\text{ads}} = -24,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{\text{ads}} = -37,54 \text{ kJ mol}^{-1}$. Es gibt in einem Energiebereich von 2 kJ mol^{-1} zum globalen Minimum eine Vielzahl von weiteren Minima.

Die Energieunterschiede sind so gering, dass aufgrund der Genauigkeit der Kraftfeldrechnungen keine exakte Struktur für die Adsorption bestimmt werden kann. Auch zeigt sich bei den Rechnungen, dass es zwischen den verschiedenen Oberflächenmodellen kaum Unterschiede in der Adsorptionenthalpie sowie in der Position des Mesitylenmoleküls gibt.

Die Energieminima mit Energieunterschieden von 1 kJ mol^{-1} zum globalen Minimum sind in Abbildung 3-28 zu sehen. Das Mesitylenmolekül weist wahrscheinlich eine hohe Mobilität auf. Die Winkel des Moleküls zur Eisoberfläche liegen zwischen 3° und 11° . Wie bei Isopren beruht die Adsorption überwiegend auf van-der-Waals-Wechselwirkungen und auf $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkung. Der kürzeste Abstand zwischen $\text{O}\cdots\pi$ -System beträgt $3,4 \text{ \AA}$ bzw. $3,2 \text{ \AA}$.

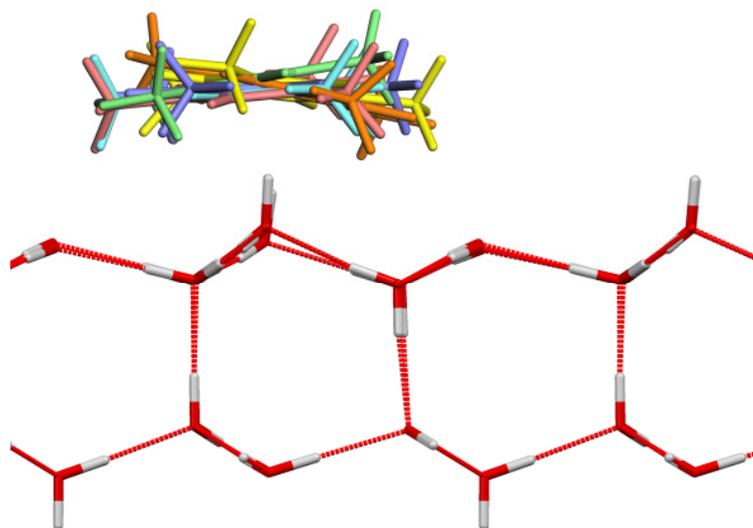


Abbildung 3-28: Ausschnitt aus den energieminierten Strukturen für die Adsorption eines Mesitylenmoleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h (Enthalpiebereich 1 kJ mol^{-1} ; globales (orange) und fünf lokale Minima); Rechnung mit DREIDING-mod-Kraftfeld, Projektion entlang [100].

Die Adsorption auf der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche von Eis I_h zeigt ähnliche Ergebnisse. Die Adsorptionenthalpien sind mit $\Delta H_{\text{ads}} = -25,04 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{\text{ads}} = -36,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ vergleichbar zu den Ergebnissen der Rechnungen auf der (0001)-Oberfläche. Die Struktur der Eisoberfläche hat keine nennenswerten Auswirkungen auf die Adsorption von Mesitylen.

3.6.3 Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung

Der Einbau von Mesitylen in den Eiskristall ist genau wie der Einbau von Isopren energetisch ungünstig. Alle untersuchten Varianten des Einbaus (auf einem Zwischengitterplatz, als Ersatz eines Wassermoleküls, an mehreren Fehlstellen im Eiskristall) führen zu stark verzerrten Eisstrukturen und zu einem Wegfall von Wasserstoffbrückenbindungen, der aus energetischer Sicht nicht ausgeglichen werden kann.

Die energetisch günstigste Variante ist der Einbau auf einem Zwischengitterplatz im Eis ($\Delta H_{\text{abs}} = 59,30 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Die Adsorption von Mesitylen an einer Kleinwinkelkorngrenze wurde aufgrund der zu erwartenden energetisch ungünstigen Enthalpien und der geringen Aussagekraft nicht betrachtet.

3.7 Ethanol

3.7.1 Molekülstruktur

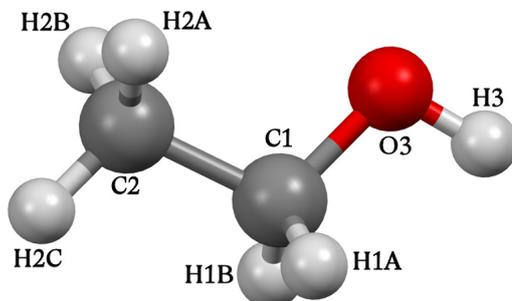


Abbildung 3-29: Molekülstruktur des Ethanolmoleküls (DREIDING-mod).

Für die Berechnungen von Ethanol wurden Gasteiger-Ladungen verwendet. Die mit DREIDING-mod optimierte Struktur des Ethanolmoleküls ist in Abbildung 3-29 zu sehen. Die Strukturparameter sind mit experimentellen und theoretischen Werten vergleichbar (Tabelle 3-8). Die optimierte Struktur kann für die weiteren Berechnungen verwendet werden.

Tabelle 3-8: Vergleich der berechneten Strukturparameter von Ethanol mit experimentellen und DFT-Daten.

	DREIDING-mod	Experimentell ^[193]	DFT-GGA (PW91) ^[110]
Bindungslängen/Å			
C1–C2	1,539	1,5297(20)	1,512
C1–H1A/B	1,092	1,0936(50)	1,106
C2–H2A/B/C	1,091	1,0936(32)	1,099
C1–O3	1,424	1,4247(25)	1,439
O3–H3	0,981	0,9451(24)	0,976
Bindungswinkel/°			
H–C–H	108,9	109,5(3)	–
C1–C2–H2A/B/C	110,0	110,18(42)	–
C2–C1–H1A/B	109,8	110,18(42)	–
C2–C1–O3	109,8	107,20(14)	–

3.7.2 Adsorption an Eisoberflächen

3.7.2.1 (0001)-Oberfläche von Eis I_h

Das energetische Minimum für die Adsorption von Ethanol an der (0001)-Eisoberfläche wurde mit beiden Methoden mehrfach gefunden. Die energetisch günstigste Struktur ist in Abbildung 3-30 gezeigt. Die Adsorptionsenthalpie beträgt $\Delta H_{\text{ads}} = -46,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{\text{ads}} = -13,22 \text{ kJ mol}^{-1}$. Bei Ethanol weichen die Adsorptionsenthalpien aus den Rechnungen mit den beiden Kraftfeldern deutlich voneinander ab. Wodurch wird dieser Unterschied verursacht?

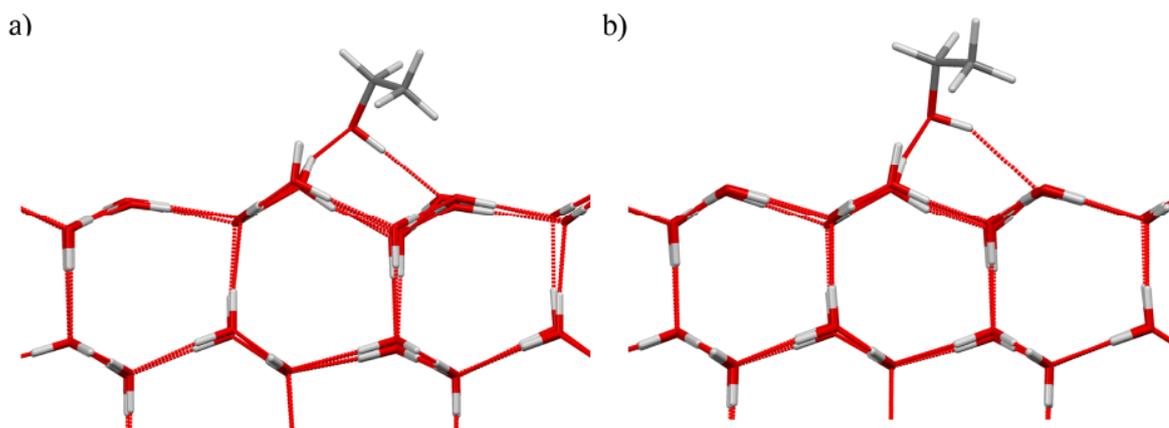


Abbildung 3-30: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Adsorption eines Ethanolmoleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h; a) Rechnung mit DREIDING-mod, Projektion entlang [100], b) Rechnung mit DREIDING/TIP5P-E, Projektion entlang [100].

Das Ethanolmolekül bildet drei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der O–H-Gruppe und drei Wassermolekülen der Eisoberfläche aus. Der Alkohol dient dabei zweimal als Wasserstoffbrücken-Akzeptor (Bindungen 1 und 2) und einmal als Wasserstoffbrücken-Donor (Bindung 3). Die Längen und Winkel der neugebildeten Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 3-9 aufgeführt.

Die beiden Wassermoleküle, die als Wasserstoffbrücken-Donoren dienen, drehen sich zueinander und verschieben sich um 0,27 und 0,24 Å bzw. um 0,20 und 0,15 Å in Bezug auf die ungestörte Eisstruktur. Das dritte Wassermolekül, das als Wasserstoffbrücken-Akzeptor wirkt, verschiebt sich um 0,37 Å bzw. um 0,14 Å. Es kommt innerhalb der Eisoberfläche zusätzlich zu weiteren Verschiebungen. Das Kohlenstoffgerüst des Ethanolmoleküls liegt parallel zur Eisoberfläche, die Methylgruppe über einem Wassermolekül (Abbildung 3-30). Der kürzeste C...O-Abstand beträgt 3,9 bzw. 4,2 Å.

Bei den Rechnungen mit DREIDING-mod sind größere Verzerrungen der Eisstruktur möglich, hierin liegt der größte Unterschied zwischen den beiden Kraftfeldern. Das Wasserstoffbrückennetzwerk ist „idealer“ ausgebildet. Bei den Rechnungen mit DREIDING/TIP5P-E ist die

gesamte Eisstruktur starrer. Änderungen wirken sich stärker auf die Energien aus. Das Wasserstoffbrückennetzwerk ist nicht ideal.

Tabelle 3-9: Bindungslängen und -winkel der neugebildeten Wasserstoffbrückenbindungen bei der Adsorption eines Ethanolmoleküls auf Eis.

	DREIDING-mod	DREIDING/TIP5P-E
Bindungslängen/Å		
O...H (Bindung 1)	2,04	1,84
O...H (Bindung 2)	2,03	1,84
O...H (Bindung 3)	2,03	2,31
O...O (Bindung 1)	2,97	2,79
O...O (Bindung 2)	2,98	2,79
O...O (Bindung 3)	3,01	3,23
Bindungswinkel/°		
O...O...O (Bindungen 1 und 2)	93,8	87,8
O...O...O (Bindungen 1 und 3)	97,6	88,5
O...O...O (Bindungen 2 und 3)	86,4	81,7

Diese Auffälligkeit in den unterschiedlichen Kraftfeldrechnungen zeigte sich erst bei Rechnungen von Stoffen, die drei Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Das DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld gibt die Eisstruktur starrer wieder, als sie tatsächlich sein wird. Die Rechnungen mit dem Kraftfeld DREIDING-mod haben in diesem Fall die höhere Genauigkeit: dies zeigt sich auch im Vergleich mit Literaturdaten für Ethanol (Abschnitt 2.3.4). Zur Verbesserung der Kraftfeldrechnungen muss das DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld weiter angepasst werden, hierfür sind *Ab-initio*-Rechnungen geeignet, da für die Wechselwirkungen von Alkoholen mit Eis zu wenige Literaturdaten zur Verfügung stehen.

Durch die Möglichkeit eines Alkohols, drei Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, liefert auch der Einbau des Moleküls in die Eisoberfläche mit DREIDING-mod energetisch günstige Ergebnisse. Im Fall des Ethanols ist der Einbau energetisch geringfügig ungünstiger als die Adsorption an der Eisoberfläche.

Auch beim Einbau des Ethanolmoleküls in die Eisoberfläche weichen die Adsorptionseenthalpien der Rechnungen mit den beiden Kraftfeldern stark voneinander ab, $\Delta H_{\text{ads}} = -41,48 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{\text{ads}} = 3,11 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabelle 3-10: Bindungslängen und -winkel der neugebildeten Wasserstoffbrückenbindungen beim Einbau eines Ethanolmoleküls in die Eisoberfläche anstelle eines Wassermoleküls.

	DREIDING-mod	DREIDING/TIP5P-E
Bindungslängen/Å		
O...H (Bindung 1)	1,99	1,81
O...H (Bindung 2)	1,99	1,81
O...H (Bindung 3)	1,99	2,11
O...O (Bindung 1)	2,98	2,77
O...O (Bindung 2)	2,98	2,77
O...O (Bindung 3)	2,97	3,08
Bindungswinkel/°		
O...O...O (Bindungen 1 und 2)	111,7	107,3
O...O...O (Bindungen 1 und 3)	104,0	108,4
O...O...O (Bindungen 2 und 3)	115,2	97,8

Das Ethanolmolekül bildet drei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der O–H-Gruppe und drei Wassermolekülen aus (Abbildung 3-31). Der Alkohol ersetzt dabei ein Wassermolekül und dient dabei zweimal als Wasserstoffbrücken-Akzeptor und einmal als Wasserstoffbrücken-Donor (Tabelle 3-10). Das Sauerstoffatom des Ethanolmoleküls liegt 0,19 Å bzw. 0,43 Å entfernt von der Position des Sauerstoffatoms des ersetzten Wassermoleküls. Das Kohlenstoffgerüst des Ethanolmoleküls zeigt anstelle der Dangling Bond aus der Oberfläche heraus. Der kürzeste C...O-Abstand beträgt 3,60 Å/3,70 Å.

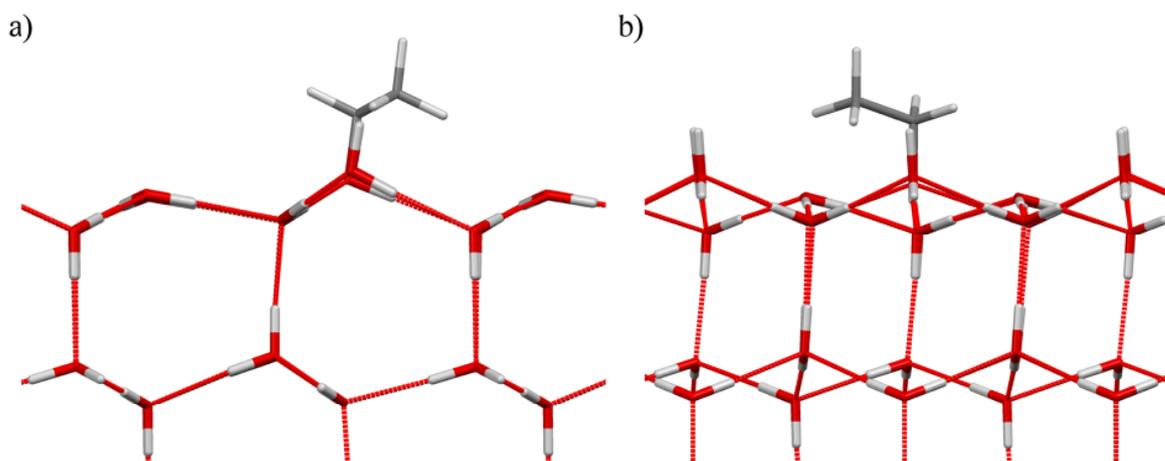


Abbildung 3-31: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für den Einbau eines Ethanolmoleküls in die (0001)-Oberfläche von Eis I_h ; ein Wassermolekül wird ersetzt: a) Projektion entlang [100], b) Projektion entlang [001].

3.7.2.2 (111)-Oberfläche von Eis I_c

Die Berechnungen der Adsorption an der (111)-Oberfläche von Eis I_c ergaben wie bei Aceton keine nennenswerten Unterschiede zur Adsorption an der (0001)-Oberfläche. Die Adsorptionenthalpie unterscheidet sich um 0,46 kJ mol⁻¹ ($\Delta H_{\text{ads}} = -46,53 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Der Einbau von Ethanol in die (111)-Oberfläche des Eis I_c ähnelt ebenfalls dem Einbau in die (0001)-Oberfläche des Eis I_h. Die Enthalpie ist um 0,7 kJ mol⁻¹ energetisch günstiger ($\Delta H_{\text{ads}} = -42,18 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Strukturen unterscheiden sich kaum, die größten Abweichungen betreffen die Positionen der Wassermoleküle, deren Positionen sich jedoch aus den Ausgangsmodellen ergeben.

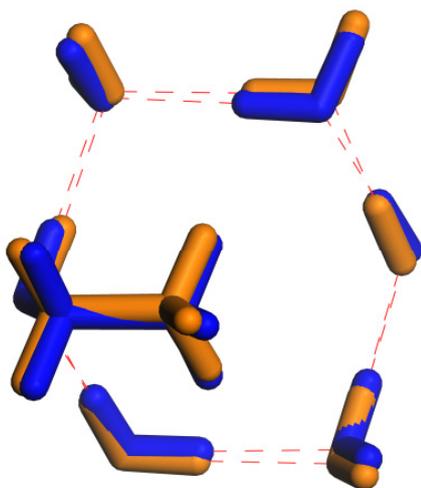


Abbildung 3-32: Vergleich der energieminierten Strukturen für den Einbau eines Ethanolmoleküls in die (111)-Oberfläche von Eis I_c (blau) und in die (0001)-Oberfläche von Eis I_h (orange).

3.7.3 Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung

Der Einbau des Ethanolmoleküls anstelle eines Wassermoleküls in den Eiskristall ist energetisch günstiger als der Einbau auf einem Zwischengitterplatz oder an einer Fehlstelle von zwei Wassermolekülen.

Die Absorptionenthalpie für den Einbau an einer Fehlstelle beträgt $\Delta H_{\text{abs}} = -20,61 \text{ kJ mol}^{-1}$. Das Sauerstoffatom des Ethanolmoleküls positioniert sich um 0,37 Å zur Lage des Sauerstoffatoms des fehlenden Wassermoleküls. Zwischen der O–H-Gruppe und den Wassermolekülen bilden sich drei Wasserstoffbrückenbindungen mit O...H-Abständen von 1,99, 1,99 und 2,00 Å und O...O-Abständen von 2,97, 2,97 und 2,98 Å aus (Abbildung 3-33). Die Eisstruktur wird in der Umgebung des Ethanolmoleküls verzerrt. Das Wassermolekül, das aufgrund der ersetzten Wassermoleküle drei anstelle von vier Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet, verschiebt sich um 1,33 Å, die sonstigen Verzerrungen betragen weniger als 0,24 Å.

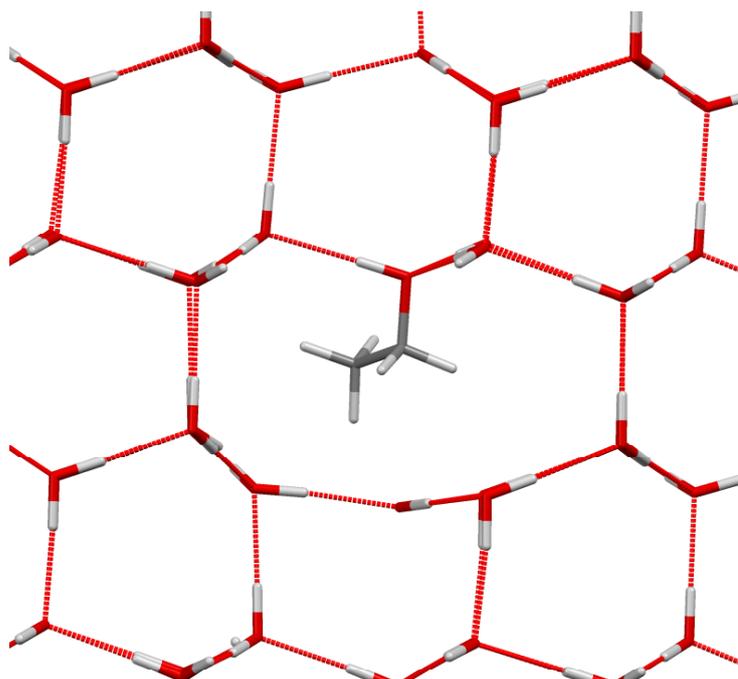


Abbildung 3-33: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Absorption eines Ethanolmoleküls in Eis I_h; ein Wassermolekül wird ersetzt; Projektion entlang [100].

Da die Absorption des Ethanolmoleküls aus energetischer Sicht möglich ist, war zu erwarten, dass auch der Einbau an einer Kleinwinkelkorngrenze energetisch gute Ergebnisse zeigt. Das energetisch günstigste Minimum wurde bei den Rechnungen beim Einbau des Ethanolmoleküls anstelle von zwei Wassermolekülen in die Struktur A erreicht (Abbildung 3-34). Das Ethanol ersetzt dabei zwei benachbarte Wassermoleküle direkt an der Versetzungslinie. Die Verzerrungen in der Eisstruktur sind gering. Auch in dieser Struktur bilden sich drei Wasserstoffbrückenbindungen mit O...H-Abständen von 1,97, 1,98 und 2,00 Å und O...O-Abständen von 2,95, 2,96 und 2,97 Å.

Die Absorption ist mit $\Delta H_{\text{abs}} = -36,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch günstiger als der Einbau in den Eiskristall. Dies beruht auf vergleichbaren Wasserstoffbrückenbindungen bei geringeren Verzerrungen der Eisstruktur. Der Einbau an der Stufenversetzung Struktur A' zeigt keinen nennenswerten Unterschied zum Einbau an der Kleinwinkelkorngrenze ($\Delta H_{\text{abs}} = -36,31 \text{ kJ mol}^{-1}$).

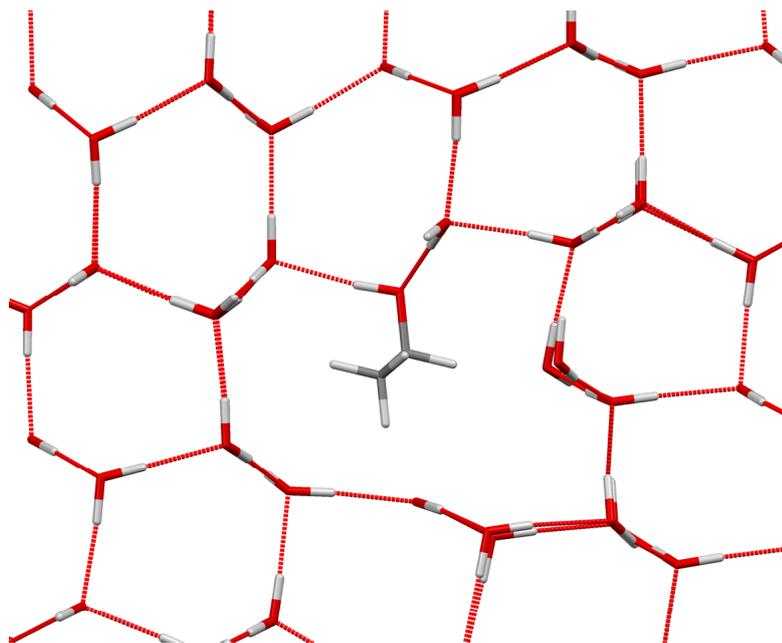


Abbildung 3-34: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Adsorption eines Ethanolmoleküls an einer Kleinwinkelkorngrenze (Struktur A); zwei Wassermoleküle ersetzt: Projektion entlang [100].

3.8 TBA

Erste Simulationen zu den Wechselwirkungen von TBA mit Eis wurden von M. U. Schmidt durchgeführt. Weitere Simulationen wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit mit den zu diesem Zeitpunkt entwickelten Eismodellen und dem Programm *Cerius*^{2[194]} durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die energetisch günstigsten Strukturen im Rahmen dieser Arbeit nochmals mit dem Programm *Materials Studio 4.4* (Details siehe Abschnitt 3.3) wiederholt, da sich die Ergebnisse zwischen den Programmen aufgrund der Genauigkeit der Berechnungen unterscheiden. Zusätzlich wurden neue Eismodelle und DREIDING/TIP5P-E für Rechnungen verwendet.

3.8.1 Molekülstruktur

Durch die Ähnlichkeit der Molekülstruktur mit schon überprüften Strukturen konnte davon ausgegangen werden, dass TBA ausreichend gut durch das Kraftfeld beschrieben wird. Für die Berechnungen von TBA wurden Gasteiger-Ladungen verwendet.

3.8.2 Adsorption an Eisoberflächen

Die Ergebnisse von TBA sind vergleichbar mit den Ergebnissen von Ethanol und mit den früheren Ergebnissen^[SH2]. Bei der Adsorption bilden sich ebenfalls drei Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen sowie die Verzerrungen in der Eisstruktur sind identisch mit den Ergebnissen von Ethanol. Die Adsorptionenthalpie beträgt $\Delta H_{\text{ads}} = -49,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{\text{ads}} = -14,60 \text{ kJ mol}^{-1}$. Durch van-der-Waals-Wechselwirkungen ist die Enthalpie energetisch geringfügig günstiger als bei der Adsorption von Ethanol. Es bilden sich mehr C...O-Kontakte mit einer Länge von $<4 \text{ \AA}$ aus.

Auch bei diesem Alkohol zeigt sich der Unterschied zwischen den Kraftfeldern. Für Alkohole wird das DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld nicht weiter verwendet.

Der Einbau des TBA in die Eisoberfläche liefert mit $\Delta H_{\text{ads}} = -47,97 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch geringfügig schlechtere Ergebnisse als die Adsorption. Die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe positionieren sich mittig über den Sechsringen des Eises (Abbildung 3-35). Die O...O- und die O...H-Abstände der neugebildeten Wasserstoffbrückenbindungen sind wie schon bei der Adsorption auch beim Einbau identisch mit denen der Rechnungen von Ethanol.

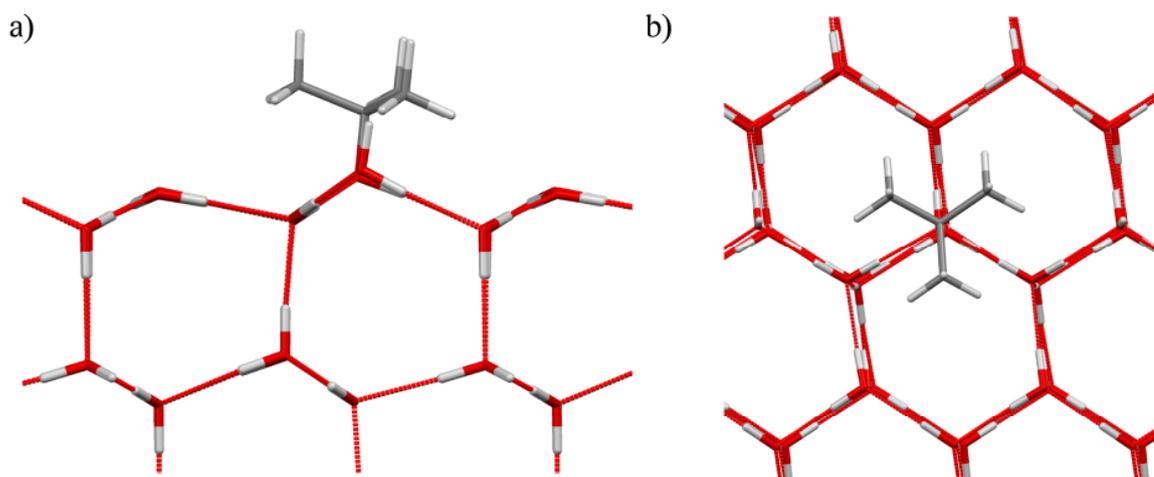


Abbildung 3-35: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für den Einbau eines TBA-Moleküls in die (0001)-Oberfläche von Eis I_h; ein Wassermolekül wird ersetzt: a) Projektion entlang [100], b) Projektion entlang [001].

3.8.3 Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung

Die Absorptionssimulationen von TBA liefern zu Ethanol vergleichbare Ergebnisse. Die Absorptionenthalpie für den Einbau an einer Fehlstelle beträgt $\Delta H_{\text{abs}} = -19,65 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die Struktur der Wasserstoffbrückenbindungen zeigt keine nennenswerten Unterschiede zu Ethanol. Durch die Größe des Moleküls verzerrt sich jedoch die Eisstruktur etwas stärker. Dies

ist der Grund für die energetisch schlechtere Absorptionenthalpie im Vergleich zu Ethanol. Die Verzerrungen führen zur Verschiebung eines Wassermoleküls um 1,8 Å. Es bildet drei Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die sonstigen Verzerrungen betragen weniger als 0,5 Å.

Der Einbau an einer Kleinwinkelkorngrenze ist energetisch deutlich günstiger als die Absorption an einer Fehlstelle. Sie ist auch deutlich günstiger als der Einbau von Ethanol an einer Kleinwinkelkorngrenze. Die Absorptionenthalpie $\Delta H_{\text{abs}} = -43,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Struktur A im Vergleich zur Enthalpie von Ethanol mit $\Delta H_{\text{abs}} = -36,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ resultiert vermutlich aus sich zusätzlichen positiv auswirkenden van-der-Waals-Wechselwirkungen durch die *tert*-Butylgruppe. Die *tert*-Butylgruppe führt jedoch auch zu stärkeren Verzerrungen in der Eisstruktur, die entlang [010] Wassermoleküle mehrerer Sphären betreffen (Abbildung 3-36).

Bei TBA zeigt sich kein nennenswerter Unterschied zwischen dem Einbau an der Kleinwinkelkorngrenze Struktur A und dem Einbau an der Stufenversetzung Struktur A' mit einer Absorptionenthalpie von $\Delta H_{\text{abs}} = -43,77 \text{ kJ mol}^{-1}$.

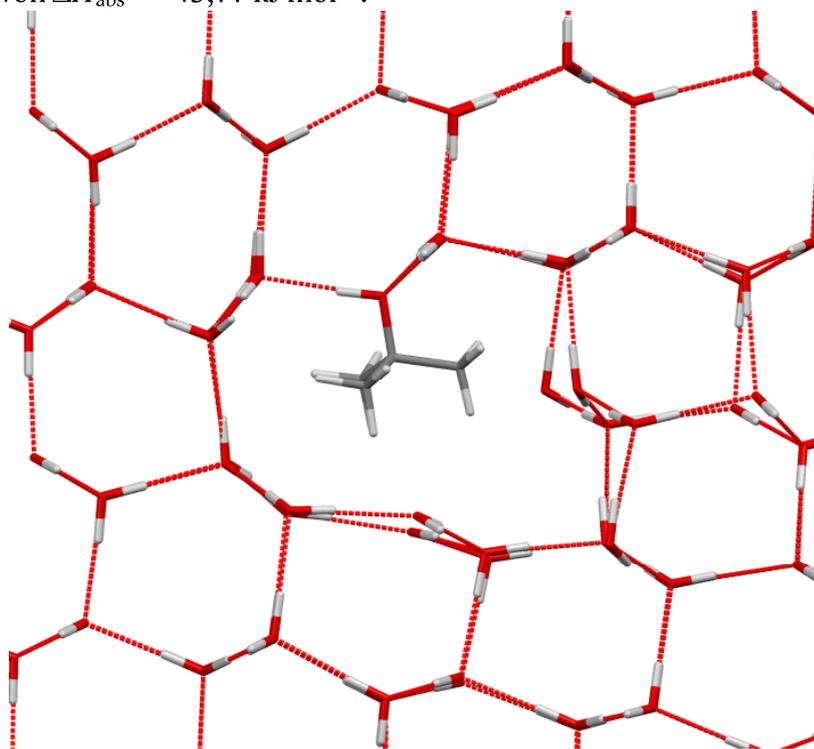


Abbildung 3-36: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Absorption eines TBA-Moleküls an einer Kleinwinkelkorngrenze (Struktur A); zwei Wassermoleküle ersetzt: Projektion entlang [100].

3.9 MBO^[SH3]

3.9.1 Molekülstruktur

Wie bei TBA konnte durch die Ähnlichkeit der Molekülstruktur mit schon überprüften Strukturen davon ausgegangen werden, dass MBO ausreichend gut durch das Kraftfeld beschrieben wird. Für die Berechnungen von MBO wurden Gasteiger-Ladungen verwendet.

3.9.2 Adsorption an Eisoberflächen

MBO kann wie schon Ethanol und TBA drei Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Eis ausbilden. Die Struktur für die Adsorption an der (0001)-Oberfläche ist in Abbildung 3-37 zu sehen. Die Wasserstoffbrückenbindungen und die Verzerrungen der Eisstruktur unterscheiden sich nicht von den bisherigen Rechnungen mit Alkoholen. Die kürzesten C...O-Abstände haben eine Länge von 3,8 Å. Die Adsorptionenthalpie beträgt $\Delta H_{\text{ads}} = -49,96 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ist damit identisch zu der von TBA. Eine vergleichbare, energetisch günstige Adsorptionenthalpie ($\Delta H_{\text{ads}} = -49,15 \text{ kJ mol}^{-1}$) erhält man, wenn das MBO-Molekül ein Wassermolekül mit Dangling Bond an der Oberfläche ersetzt. In diesem Fall entsteht durch den Einbau keine Änderung des Wasserstoffbrückennetzwerkes. Der Molekülrest zeigt anstelle der Dangling Bond nach außen. Die jeweiligen Methyl- und die Vinylgruppen des Kohlenstoffgerüsts positionieren sich mittig über den Sechsringen des Eises.

Der Einbau von MBO in die Eisoberfläche ist energetisch geringfügig günstiger als bei TBA. Dies beruht auf zusätzlichen van-der-Waals-Wechselwirkungen.

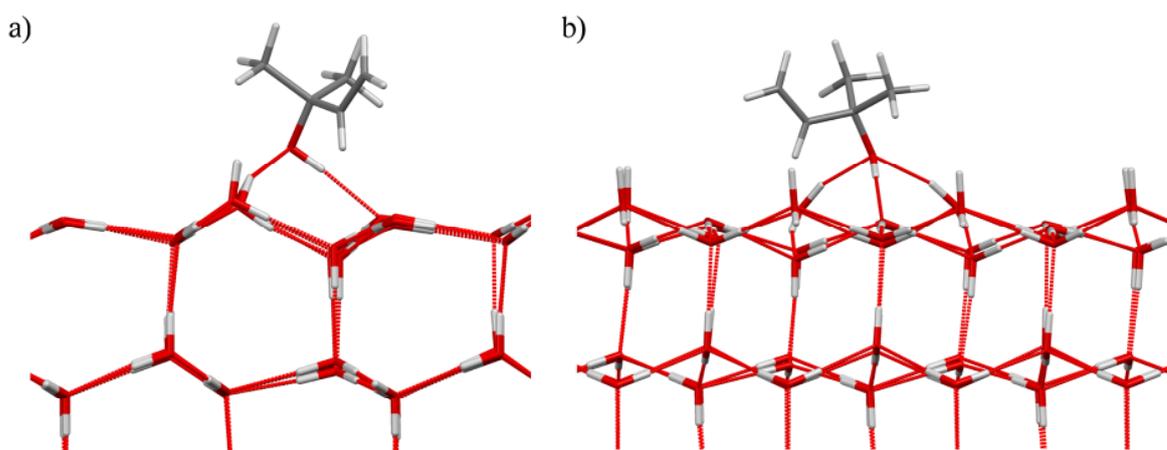


Abbildung 3-37: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Adsorption eines MBO-Moleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h; Berechnung mit DREIDING-mod: a) Projektion entlang [100], b) Projektion entlang [010].

3.9.3 Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung

Die Absorption des MBO-Moleküls in den Eiskristall führt wie bei TBA zu einer Absorptionenthalpie von $\Delta H_{\text{abs}} = -19,65 \text{ kJ mol}^{-1}$. Es ersetzt dabei ein Wassermolekül. Die günstige Absorptionenthalpie ist durch die Ausbildung von drei Wasserstoffbrückenbindungen zu erklären.

Die Struktur ist vergleichbar zu TBA. Die Vinylgruppe führt zu geringfügig stärkeren Verzerrungen im Eis als die Methylgruppe bei TBA. Diese sich aus energetischer Sicht ungünstig auswirkende Verzerrung wird jedoch durch van-der-Waals-Wechselwirkungen ausgeglichen.

Für den Einbau an einer Kleinwinkelkorngrenze ergibt sich eine Absorptionenthalpie von $\Delta H_{\text{abs}} = -46,67 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der Einbau von MBO ist also energetisch günstiger als der Einbau von TBA an einer Kleinwinkelkorngrenze. Dies ergibt sich aus den sich positiv auswirkenden van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Verzerrungen der Eisstruktur sind vergleichbar.

3.10 POH^[SH3]

3.10.1 Molekülstruktur

POH kann in verschiedenen Konfigurationen und Konformationen vorkommen. Für die Adsorptionsrechnungen wurden die *R*- und die *S*-Konfiguration verwendet (Abbildung 3-38). Alle weiteren Rechnungen wurden ausschließlich mit der *R*-Konfiguration durchgeführt. Als Startstrukturen wurden zwei verschiedene Konformationen verwendet, nämlich eine „*cis*“-Konformation, in der die Vinylgruppe und die OH-Gruppe auf derselben Seite des Moleküls liegen, und eine „*trans*“-Form. Eine Umwandlung der beiden Konformeren ist in Kraftfeldrechnungen grundsätzlich möglich, jedoch durch lokale Minima in Kombination mit Optimierungsroutinen häufig nicht zugänglich.

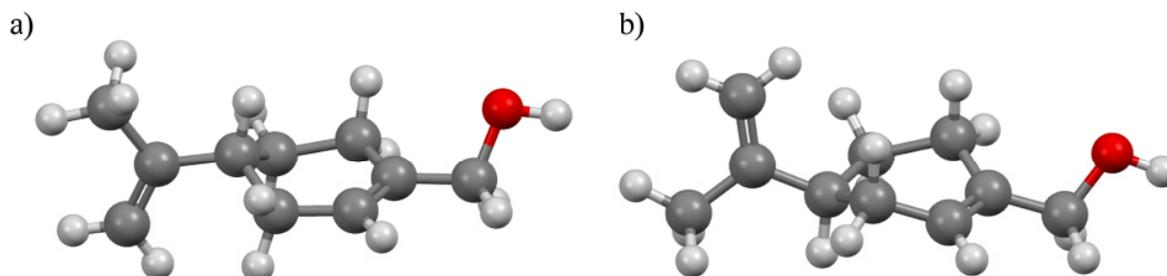


Abbildung 3-38: Molekülstruktur des POH-Moleküls (DREIDING-mod): a) *R*-Konfiguration, „*trans*“, b) *S*-Konfiguration, „*cis*“.

3.10.2 Adsorption an Eisoberflächen

POH zeigt ein ähnliches Adsorptionsverhalten wie die bereits erwähnten Alkohole. Die Adsorption der *R*-Konfiguration („*trans*“) mit $\Delta H_{\text{ads}} = -56,43 \text{ kJ mol}^{-1}$ und der Einbau mit $\Delta H_{\text{ads}} = -55,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ sind im Vergleich zu MBO energetisch günstiger. Dies ist durch den größeren Molekülrest zu erklären, der zu stärkeren Wechselwirkungen mit der Eisoberfläche führt. Zwischen den verschiedenen stabilen Konformationen gibt es nur geringe energetische Unterschiede in einer Größenordnung von 1 kJ mol^{-1} . Die Bindungslängen und -positionen der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen sind vergleichbar zu denen von MBO, TBA und Ethanol.

Die Ergebnisse der Adsorption des *S*-POH sind energetisch mit $\Delta H_{\text{ads}} = -25,81 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich schlechter. Es bilden sich drei Wasserstoffbrückenbindungen aus, die mit $3,02 \text{ \AA}$, $3,06 \text{ \AA}$ und $3,11 \text{ \AA}$ etwas länger sind als bei *R*-POH. Das Kohlenstoffgerüst liegt nicht wie bei der *R*-Konfiguration parallel zur (0001)-Oberfläche. Die Wechselwirkungen mit der Eisoberfläche sind wesentlich geringer (Abbildung 3-39).

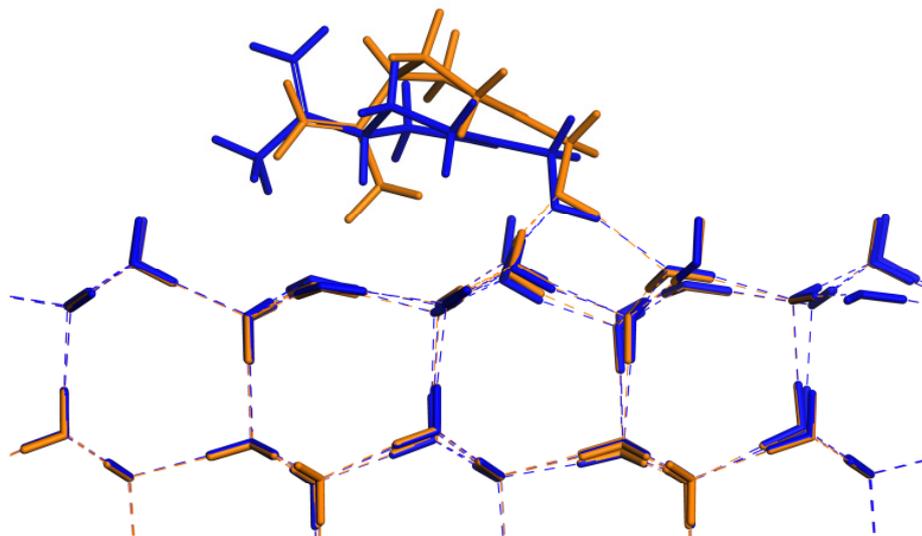


Abbildung 3-39: Vergleich der der energieminierten Struktur für die Adsorption eines *R*-POH- (blau) und *S*-POH-Moleküls (orange) auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h (Ausschnitt), Projektion entlang [100].

3.10.3 Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung

Rechnungen für die Absorption im Eiskristall zeigten, dass diese aufgrund der Größe des Moleküls unwahrscheinlich ist. Die energetisch günstigste Struktur des *R*-Konformers mit $\Delta H_{\text{abs}} = 7,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ zeigt sich bei der Absorption an einer Fehlstelle von zwei Wassermolekülen. Die Eisstruktur ist stark verzerrt.

Weitere Rechnungen zur Absorption wurden nicht durchgeführt.

3.11 MTBE

Wie schon für TBA erläutert, wurden auch für MTBE erste Simulationen zu den Wechselwirkungen mit Eis von M. U. Schmidt und im Rahmen meiner Diplomarbeit durchgeführt.

Zu besseren Vergleichbarkeit wurden die energetisch günstigsten Strukturen im Rahmen dieser Arbeit nochmals mit dem Programm *Materials Studio 4.4* wiederholt. Zusätzlich wurden neue Eismodelle und DREIDING/TIP5P-E für Berechnungen verwendet.

3.11.1 Molekülstruktur

Die Molekülstruktur wurde im Rahmen meiner Diplomarbeit mit experimentellen und *Ab-initio*-Daten verglichen. Die Struktur wird durch das Kraftfeld ausreichend gut wiedergegeben.^[SH2] Für alle Rechnungen wurden Gasteiger-Ladungen verwendet.

3.11.2 Adsorption an Eisoberflächen

Die Neuberechneten Ergebnisse zeigen keine großen Abweichungen in den Strukturen zu den bisherigen Ergebnissen mit *Cerius²*. Simulationen mit der Methode 2 bestätigten das bekannte globale Minimum.^[SH2] Die Adsorptionenthalpie für MTBE auf der (0001)-Oberfläche beträgt $\Delta H_{\text{ads}} = -52,54 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{\text{ads}} = -67,79 \text{ kJ mol}^{-1}$. Es bilden sich zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sauerstoffatom des MTBE-Moleküls und zwei Wassermolekülen der Eisoberfläche aus (Abbildung 3-40). Die O...H-Abstände betragen 2,00 Å für beide Wasserstoffbrückenbindungen bzw. 1,85 und 1,86 Å und die O...O-Abstände 2,97 und 2,96 Å bzw. 2,80 und 2,81 Å. Der O...O...O-Winkel misst 96,3° bzw. 84,9°. Die Wassermoleküle, die die Wasserstoffbrücken zum MTBE ausbilden, drehen sich zueinander, die restliche Eisstruktur wird kaum gestört.

Eine Methylgruppe des *tert*-Butylrestes zeigt in Richtung der Eisoberfläche. Diese Methylgruppe, das Sauerstoffatom und die Methylgruppe am Sauerstoffatom weisen einen ähnlichen Abstand zur Eisoberfläche auf. Der kürzeste C...O-Abstand beträgt 3,53 Å bzw. 3,50 Å.

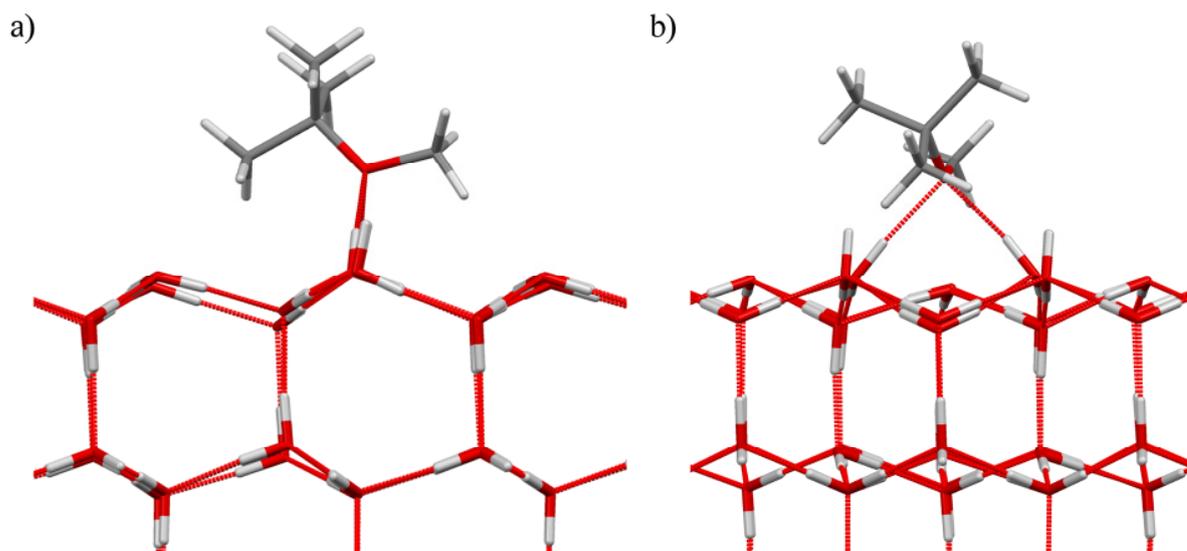


Abbildung 3-40: Energieminimierte Struktur für die Adsorption eines MTBE-Moleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h (Ausschnitt); Rechnung mit DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld (Dummy-Atome werden nicht angezeigt): a) Projektion entlang [100] b) Projektion entlang [010].

Simulationen zur Adsorption auf der (10 $\bar{1}0$)-Oberfläche von Eis zeigen keinen großen Unterschied zur Adsorption auf der (0001)-Fläche. Die Adsorptionsenthalpie ist mit $\Delta H_{\text{ads}} = -52,82 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{\text{ads}} = -69,04 \text{ kJ mol}^{-1}$ ähnlich oder sogar identisch.

Im Fall von MTBE ist die Oberflächenstruktur nicht von Bedeutung. Sobald sich durch Zueinanderdrehen von zwei Wassermolekülen zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit dem MTBE ausbilden können und es zu van-der-Waals-Wechselwirkungen kommt, sind Struktur und Enthalpie bei Rechnungen auf verschiedenen Oberflächen vergleichbar. Die Lage des Moleküls ist mit der Lage auf der (0001)-Fläche identisch.

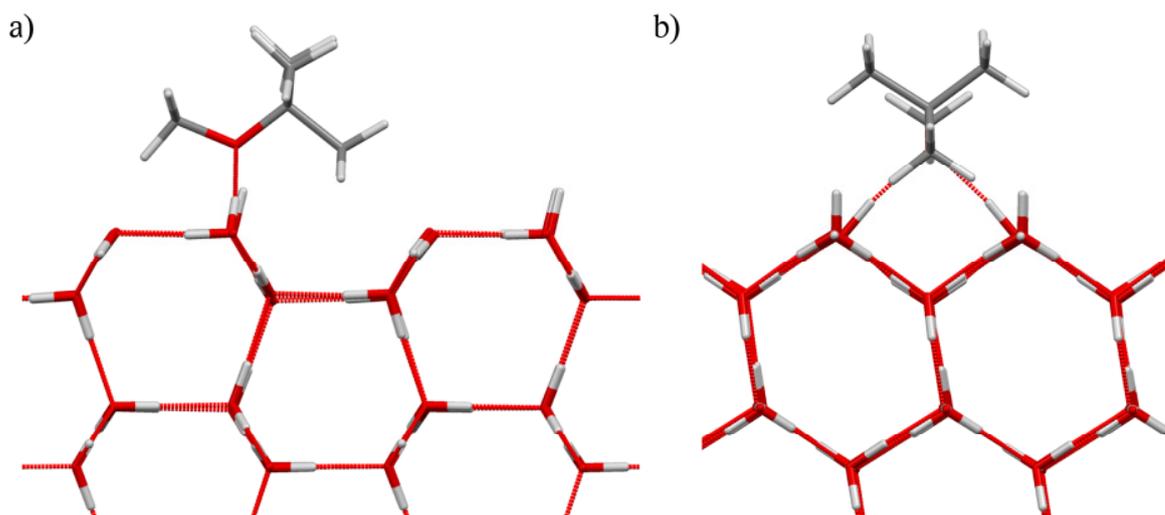


Abbildung 3-41: Energieminimierte Struktur für die Adsorption eines MTBE-Moleküls auf der (10 $\bar{1}0$)-Oberfläche von Eis I_h (Ausschnitt); Rechnung mit DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld (Dummy-Atome werden nicht angezeigt): a) Projektion entlang [100] b) Projektion entlang [001].

3.11.3 Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung

MTBE wird an einer Fehlstelle im Eis eingebaut. Dies ist energetisch günstiger als die Absorption auf einem Zwischengitterplatz in der Eisstruktur. Die Absorptionsenthalpie beträgt $\Delta H_{\text{abs}} = -15,41 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Das MTBE-Molekül bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei Wassermolekülen des Eises aus. Die in früheren Arbeiten simulierte Struktur wird durch die neuen Arbeiten bestätigt (O...H-Abstand 1,99 Å und 2,00 Å; O...O-Abstand 2,97 Å und 2,98 Å; O...O...O-Winkel 126,3°). Durch den sterischen Anspruch des MTBE-Moleküls werden in der Umgebung einige Wassermoleküle auf Zwischengitterplätze verschoben. In der 2. Sphäre sind die Verzerrungen der Eisstruktur jedoch deutlich geringer.

Die Absorption an einer Kleinwinkelkorngrenze ist aus energetischer Sicht günstiger als der Einbau an einer Fehlstelle. Beim Einbau in die Kleinwinkelkorngrenze (Struktur A) ersetzt das MTBE-Molekül zwei Wassermoleküle. Das Eisgitter wird gestört, jedoch nicht so stark wie bei der Absorption an der Fehlstelle. Auch an der Kleinwinkelkorngrenze werden zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem MTBE-Molekül und dem Eis ausgebildet. Das Wasserstoffbrückenmuster ist mit O...H-Abständen von 1,99 Å und 1,97 Å und O...O-Abständen von 2,97 Å und 2,95 Å sowie einem O...O...O-Winkel von 112,8° günstiger als beim Einbau an der Fehlstelle. Dies führt zu einer Absorptionsenthalpie von $\Delta H_{\text{abs}} = -28,33 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Auch bei MTBE ist kein Unterschied zwischen dem Einbau an der Kleinwinkelkorngrenze und dem an der Stufenversetzung ($\Delta H_{\text{abs}} = -28,08 \text{ kJ mol}^{-1}$) zu erkennen.

3.12 ETBE

Simulationen zu den Wechselwirkungen von ETBE mit Eis wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit mit dem Programm *Cerius*² durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die energetisch günstigsten Strukturen im Rahmen dieser Arbeit nochmals mit dem Programm *Materials Studio 4.4* wiederholt. Zusätzlich wurden neue Eismodelle und DREIDING/TIP5P-E für Rechnungen verwendet.

In den bisherigen Rechnungen zum Einbau von ETBE in das Eis wurden einige Ergebnisse nicht berücksichtigt. In diesen Ergebnissen zeigten sich beim ETBE-Molekül C(*t*-Butyl)–O–C(Ethyl)–C(Ethyl)-Torsionswinkel mit 100° bis 110°, die im Vergleich mit anderen Kristallstrukturen organischer Moleküle als unwahrscheinlich angesehen werden mussten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde überprüft, ob diese Torsionswinkel Artefakte der Kraftfeldrechnungen oder ein tatsächlicher Packungseffekt sind.

Ein Vergleich des C–O–C–C-Torsionspotentials des DREIDING-mod-Kraftfeldes mit dem C(*t*-Butyl)–O–C(Ethyl)–C(Ethyl)-Torsionspotential aus *Ab-initio*-Rechnungen (HF/6-31G(d,p)) zeigt, dass es kein Artefakt der Kraftfeldrechnung sein kann. Das Torsionspotential des Kraftfeldes weist stärkere Energiebarrieren als die *Ab-initio*-Rechnungen auf (Abbildung 3-42). Da sich die Torsionswinkel zwischen 100° und 110° dennoch ausbilden, handelt es sich hierbei um Packungseffekte. Die Ergebnisse sind bei den Berechnungen zu berücksichtigen.

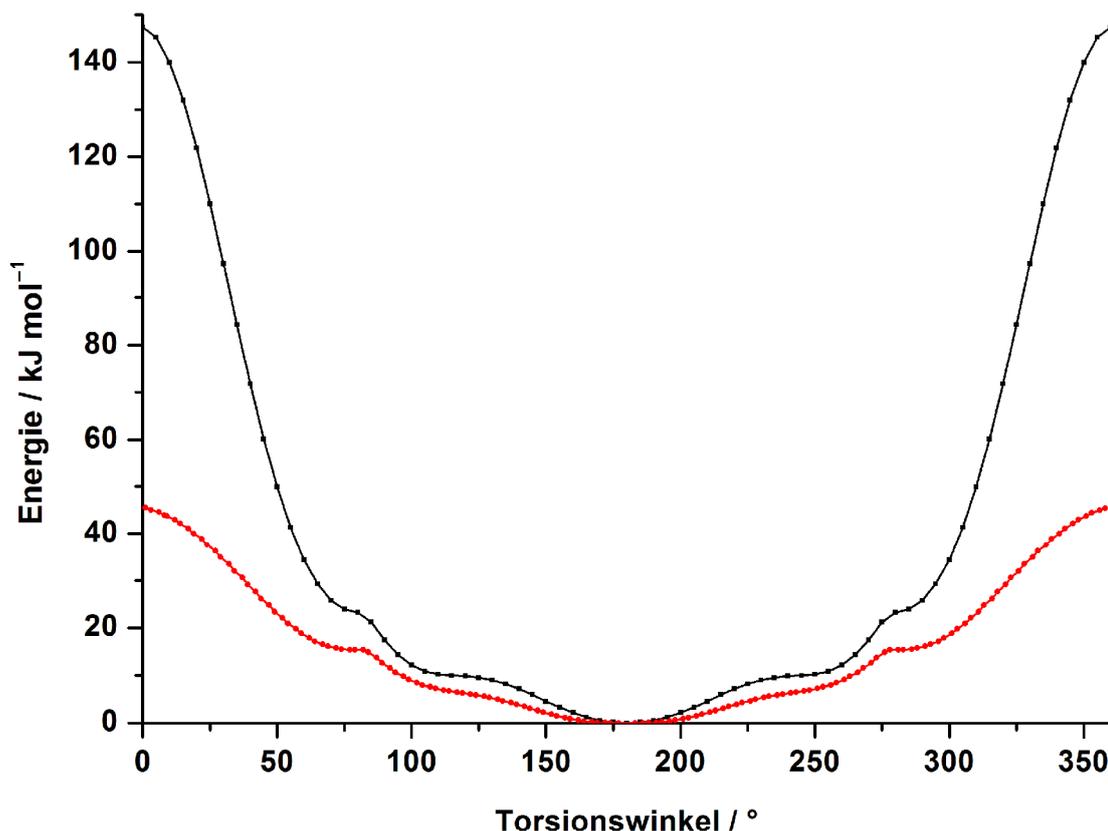


Abbildung 3-42: Vergleich des C(*t*-Butyl)–O–C(Ethyl)–C(Ethyl)-Torsionspotential aus *Ab-initio*-Rechnungen (rot) mit dem aus DREIDING-mod-Rechnungen (schwarz).

3.12.1 Molekülstruktur

Die Molekülstruktur wurde im Rahmen meiner Diplomarbeit mit experimentellen und *Ab-initio*-Daten verglichen. Die Struktur wird durch das Kraftfeld ausreichend gut wiedergegeben.^[SH2] Für alle Rechnungen wurden Gasteiger-Ladungen verwendet.

3.12.2 Adsorption an Eisoberflächen

Für die Adsorption eines ETBE-Moleküls an der (0001)-Oberfläche von Eis I_h ergaben sich keine großen Abweichungen zu den bisherigen Ergebnissen.^[SH2]

Wie bei MTBE bilden sich auch bei ETBE zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die O...H-Abstände betragen für beide Wasserstoffbrückenbindungen 2,03 Å bzw. 1,91 und 1,92 Å und die O...O-Abstände 3,01 Å bzw. 2,86 und 2,88 Å. Der O...O...O-Winkel misst 90,1° bzw. 78,7°. Das ETBE-Molekül ist im Vergleich zu MTBE um 180° entlang [001] gedreht.

Die Adsorptionenthalpie für ETBE beträgt $\Delta H_{\text{ads}} = -50,99 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{\text{ads}} = -53,13 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die energetisch etwas ungünstigeren Enthalpien im Vergleich zu MTBE beruhen auf den Wechselwirkungen der Ethylgruppe mit der Eisoberfläche. Durch diese Wechselwirkungen kommt es zu stärkeren Störungen in der Eisstruktur. Die beiden Wassermoleküle, die der Ethylgruppe und der *tert*-Butylgruppe am nächsten liegen, werden in Richtung des Eisbulks verschoben. Die kürzesten C...O-Abstände betragen 3,30 und 3,34 Å bzw. 3,09 und 3,15 Å. Ein Vergleich der Strukturen bei der Adsorption von MTBE und ETBE ist in Abbildung 3-43 zu sehen.

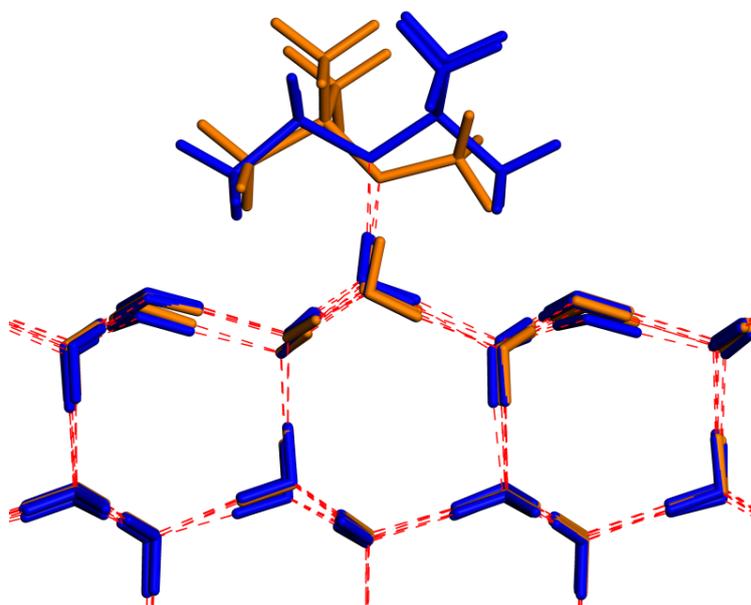


Abbildung 3-43: Vergleich der der energieminierten Struktur für die Adsorption von ETBE (blau) und MTBE (orange) auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h (Ausschnitt), Projektion entlang [100].

3.12.3 Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung

Bei der Absorption von ETBE in Eis wurde das in früheren Arbeiten nicht berücksichtigte globale Minimum neu berechnet.

ETBE wird wie MTBE an einer Fehlstelle im Eis eingebaut. Die Absorptionenthalpie beträgt $\Delta H_{\text{abs}} = -7,50 \text{ kJ mol}^{-1}$. Es bilden sich wiederum zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei Wassermolekülen des Eises aus (O...H-Abstand 1,99 Å und 2,00 Å; O...O-Abstand 2,97 Å und 2,98 Å; O...O...O-Winkel 115,4°). Besonders auffällig an der Struktur ist der

C(*t*-Butyl)–O–C(Ethyl)–C(Ethyl)-Torsionswinkel mit 106,9°. Dieser Torsionswinkel ist bevorzugt, da sich weniger Verzerrungen im Eis bilden als bei dem mit $\Delta H_{\text{abs}} = -3,26 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch nächstgelegenen lokalen Minimum.

Die Adsorption an einer Kleinwinkelkorngrenze ist aus energetischer Sicht deutlich günstiger als der Einbau an einer Fehlstelle. Beim Einbau in die Kleinwinkelkorngrenze (Struktur A) ersetzt das ETBE-Molekül zwei Wassermoleküle. Das Eisgitter wird gestört. Auch an der Kleinwinkelkorngrenze werden zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Das Wasserstoffbrückenmuster weist O...H-Abstände von 1,98 Å und 2,01 Å und O...O-Abstände von 2,95 Å und 3,00 Å und einen O...O...O-Winkel von 101,3° auf. Dies führt zu einer Adsorptionsenthalpie von $\Delta H_{\text{abs}} = -22,33 \text{ kJ mol}^{-1}$ für den Einbau in Struktur A und von $\Delta H_{\text{abs}} = -23,13 \text{ kJ mol}^{-1}$ für den Einbau in Struktur A'.

3.13 Nonanal

3.13.1 Molekülstruktur

Für die Berechnungen von Nonanal wurden Gasteiger-Ladungen verwendet.

3.13.2 Adsorption an Eisoberflächen

Die Adsorption von Nonanal auf der (0001)-Eisoberfläche ist vergleichbar zu der Adsorption von anderen Ketonen, Aldehyden und auch Ethern. Es bilden sich zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Eisoberfläche wird nur wenig gestört. Die beiden Wassermoleküle, die die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, drehen sich zueinander und verschieben sich dabei leicht. Im Fall von Nonanal verschiebt sich ein weiteres Wassermolekül aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkungen mit dem Kohlenstoffgerüst. Zwischen diesen bildet sich der kürzeste C...O-Kontakt mit 3,74 Å (beide Kraftfelder) aus. Das Molekül liegt parallel zur Eisoberfläche.

Die van-der-Waals-Wechselwirkungen sind auch für die energetisch günstige Adsorptionsenthalpie von $\Delta H_{\text{ads}} = -51,94 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{\text{ads}} = -54,97 \text{ kJ mol}^{-1}$ mitverantwortlich.

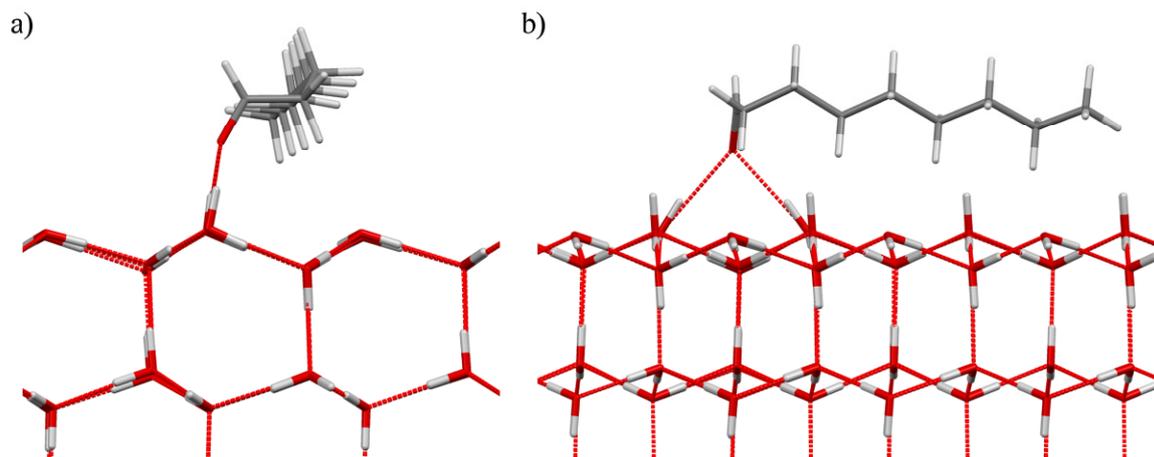


Abbildung 3-44: Energieminimierte Struktur für die Adsorption eines Nonanalmoleküls auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h (Ausschnitt); Rechnung mit DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeld (Dummy-Atome werden nicht angezeigt): a) Projektion entlang [100] b) Projektion entlang [010].

3.13.3 Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung

Für ein sterisch anspruchsvolles Aldehyd wie Nonanal ist die Absorption unwahrscheinlich. Für die statistischen Betrachtungen im Abschnitt 3.15 wurde wegen der Vollständigkeit der Einbau eines Nonanal-Moleküls in den Eiskristall betrachtet. Es kommt zu starken Verzerrungen in der Eisstruktur. Aus diesen resultieren die Absorptionsenthalpie von $\Delta H_{\text{abs}} = 104,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ für den Einbau an einer Fehlstelle und von $\Delta H_{\text{abs}} = 103,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ für den Einbau auf einem Zwischengitterplatz.

3.14 MACR^[SH3]

3.14.1 Molekülstruktur

MACR kann wie Isopren verschiedene Konformationen ausbilden. *Ab-initio*-Rechnungen zeigen, dass die stabilste die *s-trans*-Konformation für das C=C-C=O-Gerüst ist (Abbildung 3-45). Sofern eine andere Konformation bei der Ad- oder Absorption energetisch günstiger ist, kann diese in der Kraftfeldrechnung durch Drehung um die Einfachbindung entstehen.

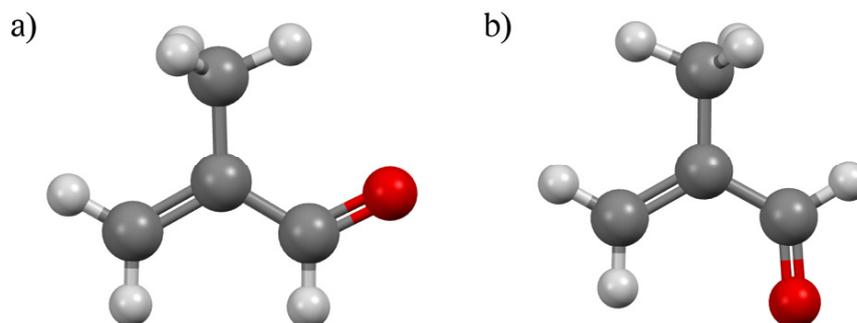


Abbildung 3-45: Molekülstruktur des MACR-Moleküls (DREIDING-mod): a) *s-trans*-Konfiguration, b) *s-cis*-Konfiguration.

3.14.2 Adsorption an Eisoberflächen

Bei der Adsorption von MACR an der (0001)-Oberfläche von Eis I_h werden wie bei Aceton und Nonanal zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen organischem Molekül und den Wassermolekülen gebildet. Es bildet sich ein Vierring aus drei Wassermolekülen und dem Sauerstoffatom des MACR aus. Die $O\cdots H$ -Abstände betragen 2,04 und 2,05 Å für beide Kraftfelder und die $O\cdots O$ -Abstände 3,00 und 3,01 Å bzw. 2,98 und 2,99 Å. Der $O\cdots O\cdots O$ -Winkel misst 91,4° bzw. 81,8°.

Das Molekül liegt, bedingt durch van-der-Waals-Wechselwirkungen, beinahe parallel zur Eisoberfläche (Ausnahme: Methylgruppe). Durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen werden die daran beteiligten Wassermoleküle leicht verschoben. Ein weiteres Wassermolekül wird durch die Wechselwirkungen mit der CH_2 -Gruppe leicht in die Eisoberfläche verschoben.

Die Adsorptionenthalpie ist mit $\Delta H_{\text{ads}} = -43,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{\text{ads}} = -51,46 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit der von Aceton vergleichbar. Die *s-trans*-Konformation bleibt erhalten, die $C=C-C=O$ -Torsionswinkel betragen 178,0° bzw. 177,4°.

3.14.3 Absorption im Eiskristall, an Kleinwinkelkorngrenze und Stufenversetzung

Beim Einbau in den Eiskristall ist die Absorptionenthalpie ungeachtet der Ausbildung zweier Wasserstoffbrückenbindungen energetisch ungünstig. Dies ist auf die starke Verzerrung der Eisstruktur durch den Einbau zurückzuführen. Der Einbau des MACR-Moleküls anstelle eines Wassermoleküls führt zu einer Absorptionenthalpie von $\Delta H_{\text{abs}} = 4,65 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Der Einbau an einer Kleinwinkelkorngrenze ist aufgrund der schon vorhandenen Störung der Eisstruktur energetisch deutlich günstiger. Bei MACR ist der Einbau an einer Kleinwinkel-

korngrenze Struktur B bei Ersatz von zwei Wassermolekülen mit $\Delta H_{\text{abs}} = -23,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch am günstigsten (Abbildung 3-46). Dies gilt für die *s-cis*-Konformation des Moleküls. Das Molekül bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus. Es positioniert sich vollständig im Siebenring der Kleinwinkelkorngrenze. Ein Wassermolekül verschiebt sich um $1,5 \text{ \AA}$, die restlichen Verzerrungen sind gering. MACR ist die einzige in dieser Arbeit untersuchte Verbindung, die in Struktur B absorbiert wird.

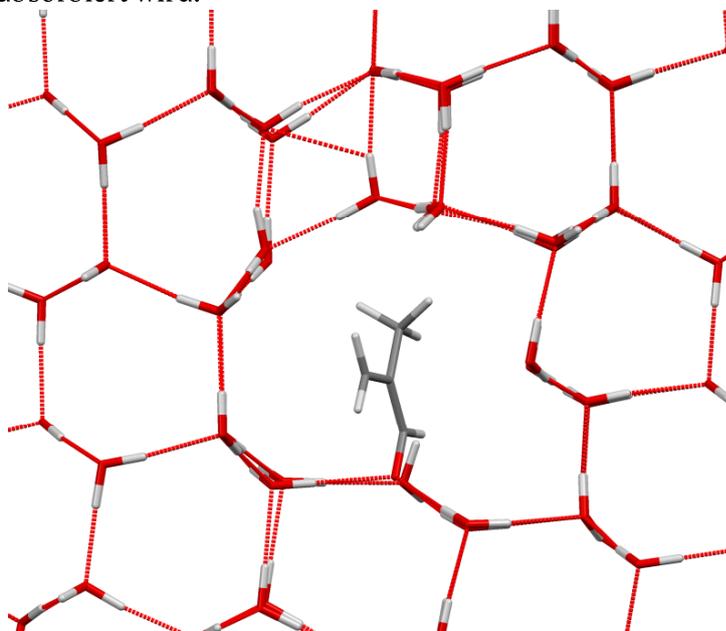


Abbildung 3-46: Ausschnitt aus der energieminierten Struktur für die Absorption eines MACR-Moleküls an einer Kleinwinkelkorngrenze (Struktur B); zwei Wassermoleküle ersetzt: Projektion entlang [100].

Betrachtet man die *s-trans*-Konformation, wird das Molekül an einer Kleinwinkelkorngrenze Struktur A unter Ersatz zweier Wassermoleküle eingebaut. Die Absorptionenthalpie beträgt in diesem Fall $\Delta H_{\text{abs}} = -19,12 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Eisstruktur verzerrt sich geringfügig (mehrere Verschiebungen um $0,5 \text{ \AA}$). Das Molekül positioniert sich größtenteils im Siebenring der Kleinwinkelkorngrenze, die Methylgruppe ragt jedoch in den Fünfring hinein. Es bilden sich zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus.

3.15 Boltzmann-Statistik

Energieberechnungen allein sagen nichts über die tatsächliche Adsorption und Absorption aus. Es handelt sich immer auch um einen statistischen Prozess. Alle durchgeführten Rechnungen hatten zum Ziel, die energetisch günstigste Struktur für die Ad- und Absorption zu zeigen und die Ad- und Absorptionenthalpien zu bestimmen. Für eine Aussage, ob die Moleküle eher in den Eiskristall eingebaut werden oder an der Oberfläche adsorbiert werden, sind diese Rechnungen aber nicht ausreichend. Auch wenn die Adsorption an der Eisoberfläche energetisch

günstiger ist, besteht die Möglichkeit, dass es tatsächlich eher zum Einbau in den Eiskristall kommt, da es wesentlich mehr Absorptions- als Adsorptionsmöglichkeiten gibt.

Mit der Boltzmann-Statistik lässt sich eine Abschätzung über das Verhältnis zwischen ad- und absorbierten Molekülen treffen:

$$\frac{N_{\text{Oberfläche}}^{\text{ads}}}{N_{\text{Kristall}}^{\text{abs}}} = \frac{n_{\text{Oberfläche}}}{n_{\text{Kristall}}} e^{-\frac{\Delta G^{\text{ads}} - \Delta G^{\text{abs}}}{RT}} \quad (3-1)$$

Hierbei ist $N_{\text{Oberfläche}}^{\text{ads}}$ die Anzahl der adsorbierten Moleküle an der Oberfläche, $N_{\text{Kristall}}^{\text{abs}}$ die Anzahl der absorbierten Moleküle im Kristall, $n_{\text{Oberfläche}}$ die Anzahl der Adsorptionsstellen an der Oberfläche und n_{Kristall} die Anzahl der Absorptionsstellen im Kristall. ΔG^{ads} bzw. ΔG^{abs} sind Differenzen der freien Ad- bzw. Absorptionenthalpien in kJ mol^{-1} , T die Temperatur in K und R die allgemeine Gaskonstante in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Für diese Abschätzung müssen einige Annahmen getroffen werden. Wir nehmen eine Temperatur von 243,15 K an. Dies entspricht der durchschnittlichen Temperatur in der Troposphäre. Bei dieser Temperatur liegt keine QLL vor.

Die Anzahl der Adsorptionsplätze wurde ausgehend von der Elementarzelle von Eis I_h mit zwei Adsorptionsstellen pro $1,76 \cdot 10^{-13} \text{ mm}^2$ bestimmt. Untersuchungen über die spezifische Oberfläche von Schnee ergaben Werte von 6 bis $77700 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$.^[195] Diese großen Unterschiede entstehen zum einen durch die verschiedenen Methoden und zum anderen durch die große Bandbreite an Eiskristalltypen, abhängig von Entstehung, Temperatur, Alter, etc. Fastnacht *et al.*^[196] haben eine geometrische Analyse einzelner Eiskristalle (Dendrite) anhand von Photographien^[197] durchgeführt. Ihre Resultate zeigen für „frische“ Eiskristalle Oberflächengrößen zwischen 0,09 und $0,33 \text{ m}^2$ pro Gramm Eis, mit einem Durchschnitt von $0,18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Im Durchschnitt existieren daher $5,11 \cdot 10^{17}$ Adsorptionsplätze pro Gramm Eis.

Die Anzahl der Absorptionsplätze beträgt $3,35 \cdot 10^{22}$ pro Gramm Eis; dies ergibt sich aus der Anzahl der Wassermoleküle pro Gramm Eis, die bei einer Absorption ersetzt werden können. Das Verhältnis von $n_{\text{Oberfläche}}/n_{\text{Kristall}}$ entspricht $1,53 \cdot 10^{-5}$.

Für die Berechnung der Boltzmann-Statistik werden die freien Enthalpien der Ad- und der Absorption verwendet. Die freie Enthalpie ergibt sich aus der Enthalpie und der Entropie. Die Entropien für die untersuchten VOCs sind jedoch nicht bekannt. Es ist zu erwarten, dass die Entropie an der Oberfläche höher ist als im Eiskristall. Für die Berechnungen von $N_{\text{Oberfläche}}^{\text{ads}}/N_{\text{Kristall}}^{\text{abs}}$ bzw. des Anteils an adsorbierten Molekülen f_{abs} werden als Vereinfachung die Enthalpien verwendet. Es handelt sich also um eine obere Grenze für f_{abs} . Der Anteil an adsorbierten Molekülen wird in Wirklichkeit niedriger sein.

$$f_{\text{abs}} = \frac{N_{\text{Kristall}}^{\text{abs}}}{(N_{\text{Oberfläche}}^{\text{ads}} + N_{\text{Kristall}}^{\text{abs}})} \quad (3-2)$$

Für die untersuchten Moleküle werden die Adsorption an der (0001)-Oberfläche von Eis I_h und der Einbau in den Eiskristall betrachtet. Der Anteil an absorbierten Molekülen wird aus den mit dem DREIDING-mod-Kraftfeld berechneten Adsorptions- und Absorptionsenthalpien bestimmt (Tabelle 3-11). Eine statistische Betrachtung zwischen Adsorption und Absorption an Defekten wie Kleinwinkelkorngrenze oder Stufenversetzung kann leider nicht durchgeführt werden, da keine Daten zu Defektdichten in Eis vorliegen.

Tabelle 3-11: Ad- und Absorptionsenthalpien der untersuchten VOCs. f_{abs} wurde berechnet aus den Enthalpien ohne Berücksichtigung der Entropie bei $T = 243,15 \text{ K}$.

Name	Stoffklasse	Adsorption (0001)- Oberfläche $\Delta H_{\text{ads}} / \text{kJ mol}^{-1}$	Absorption Eis $\Delta H_{\text{abs}} / \text{kJ mol}^{-1}$	Anteil absorbierte vs. adsorbierte Moleküle f_{abs}
Aceton	Keton	-41,51	-4,81	$8,53 \cdot 10^{-4}$
Isopren	Kohlenwasserstoff	-15,61	+21,01	$8,88 \cdot 10^{-4}$
Mesitylen	Kohlenwasserstoff	-24,10	+59,30	$7,93 \cdot 10^{-14}$
Ethanol	Alkohol	-46,17	-20,61	$1,74 \cdot 10^{-1}$
TBA	Alkohol	-49,92	-19,65	$2,01 \cdot 10^{-2}$
MBO	Alkohol	-49,96	-19,65	$1,98 \cdot 10^{-2}$
POH	Alkohol	-56,43	+7,30	$1,33 \cdot 10^{-9}$
MTBE	Ether	-52,54	-15,41	$6,04 \cdot 10^{-4}$
ETBE	Ether	-50,99	-7,50	$2,97 \cdot 10^{-5}$
Nonanal	Aldehyd	-51,94	+104,92	$1,31 \cdot 10^{-29}$
MACR	Aldehyd	-43,35	+4,65	$3,19 \cdot 10^{-6}$

Um den Unterschied zwischen der Verwendung von Enthalpie und freier Enthalpie für die Berechnung von f_{abs} einmal exemplarisch darzustellen, wird die Entropie am Beispiel von Aceton abgeschätzt.

Mit Hilfe der Trouton-Regel kann die Adsorptionsentropie aus der Verdampfungsentropie und die Absorptionsentropie aus der Sublimationsentropie abgeleitet werden.

$$\Delta S_{\text{ads}} \sim \Delta S_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} / T_{\text{Sdp}} \quad (3-3)$$

$$\Delta S_{\text{abs}} \sim \Delta S_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{sub}} / T_{\text{sub}} \quad (3-4)$$

Für 243 K ergeben sich folgende Entropien: $\Delta S_{\text{ads}} = 94,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $\Delta S_{\text{abs}} = 126,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dies führt zu $f_{\text{abs}} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ anstelle von $8,5 \cdot 10^{-4}$.

Auch unter Berücksichtigung der Statistik zeigt sich, dass alle Stoffe hauptsächlich adsorbiert werden. Die Molekülgröße verhindert den Einbau in den Eiskristall.

3.16 Vergleich der Ergebnisse untereinander und mit Literaturwerten

Die beiden für die Simulationen verwendeten Kraftfelder geben die Molekülstrukturen der organischen Verbindungen ausreichend gut wieder; dies zeigten verschiedene Vergleiche der berechneten Strukturen mit Literatur- oder *Ab-initio*-Werten.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Kraftfeld DREIDING/TIP5P-E gibt die experimentelle Eisstruktur deutlich besser wieder als DREIDING-mod. Die Wechselwirkungen zwischen dem VOC-Molekül und den Wassermolekülen werden grundsätzlich gut dargestellt. Probleme zeigten sich jedoch bei den Rechnungen der Wechselwirkungen von Alkoholen mit der Eisstruktur. Die Adsorptionenthalpien für Ethanol weichen stark von experimentellen Werten ab. Dies resultiert aus Verzerrungen der Eisstruktur, die zu ungünstigeren Energien führen. Die Positionen der Wassermoleküle werden durch das Kraftfeld zu starr behandelt.

Für beide Kraftfelder ist die Verwendung von Gasteiger-Ladungen angeraten. Die Eignung von ESP-Ladungen für die Rechnungen ist fraglich und kann aufgrund zu weniger experimenteller Werte nicht überprüft werden.

Die Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Eisoberflächen beruht überwiegend auf van-der-Waals-Wechselwirkungen. Dies spiegelt sich auch in den Adsorptionenthalpien wieder. Je größer die Moleküle sind und je mehr O–H... π -Wechselwirkungen ausgebildet werden können, desto energetisch günstiger sind die Enthalpien. Es zeigt sich jedoch, dass die Strukturen der Oberflächen des Eises, insbesondere die Positionen der Dangling Bonds, nur einen geringen Einfluss haben. Bei den Rechnungen zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen zeigten sich viele energetisch ähnliche lokale Minima, aus denen eine hohe Mobilität der Moleküle resultiert.

Die Absorption von Kohlenwasserstoffen ist energetisch ungünstig; der Anteil an absorbierten Molekülen ist verschwindend gering.

In der Literatur wurden Eisproben in Bezug auf Adsorption und Absorption von Mesitylen untersucht. Bei nicht wachsenden Eiskristallen konnte keine Adsorption von Mesitylen beobachtet werden. Die Autoren vermuteten eine stark reversible Adsorption als Begründung. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Kraftfeldrechnungen. Bei weiteren Experimenten mit wachsenden Eiskristallen konnte Mesitylen gefunden und eine Enthalpie von $-70,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet werden. Dies deckt sich nicht mit den Ergebnissen der Simulationen. Die aus dem Experiment berechnete Enthalpie ist im Vergleich zu anderen experimentell gefundenen Enthalpien für eine Verbindung ohne Wasserstoffbrückenbindungen energetisch ungewöhnlich günstig.

Für Kohlenwasserstoffe wie Isopren oder Mesitylen spielt der Austrag aus der Atmosphäre durch die Eisphase keine nennenswerte Rolle.

Sauerstoffhaltige Verbindungen wie die untersuchten Ketone, Aldehyde, Alkohole und Ether weisen energetisch deutlich günstigere Adsorptionenthalpien auf. In allen Fällen bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus. Das Sauerstoffatom dient zweimal als Wasserstoffbrücken-Akzeptor, und bei den Alkoholen dient die OH-Gruppe einmal als Wasserstoffbrücken-Donor. Je mehr Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, desto günstiger ist die Enthalpie. Bei den Aldehyden, Ketonen und Ethern liefert eine neugebildete Wasserstoffbrückenbindung einen Energiegewinn in der Größenordnung von 8 kJ mol^{-1} . Bei den Alkoholen ist dies komplizierter; der Energiegewinn durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen wird durch Verzerrungen der Eisstruktur und die Änderungen des Wasserstoffbrückennetzwerkes vermindert. Aus diesem Grund sind die Adsorptionenthalpien der Alkohole mit denen der Ether und Aldehyde vergleichbar, obwohl eine dritte Wasserstoffbrückenbindung gebildet wird.

Die Wasserstoffbrückengeometrie ist bei allen untersuchten Verbindungen ähnlich. Die O...H-Abstände liegen zwischen $1,97$ und $2,05 \text{ \AA}$, die O...O-Abstände dementsprechend zwischen $2,94$ und $3,03 \text{ \AA}$ (DREIDING-mod). Bei den Rechnungen mit DREIDING/TIP5P-E sind die Abstände in den meisten Fällen kürzer (maximale Differenz $0,15 \text{ \AA}$). Die O...O...O-Winkel variieren stark mit Werten zwischen $78,7^\circ$ und $126,3^\circ$. Hierbei zeigen sich bei den Rechnungen mit DREIDING/TIP5P-E die kleinsten Winkel aufgrund der Eisstruktur und die größten Winkel kraftfeldunabhängig beim Einbau in die Kleinwinkelkorngrenze. Es sind jedoch keine großen Unterschiede zwischen den verschiedenen Substanzklassen zu erkennen.

Die Adsorptionenthalpien innerhalb einer Gruppe von Verbindungen mit derselben Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen sind energetisch günstiger, je größer das Molekül ist. Dies ist durch van-der-Waals- und Coulomb-Wechselwirkungen zu erklären. Am besten ist dies an den Ergebnissen zur Stoffklasse der Alkohole zu sehen. Die Adsorptionenthalpien werden von Ethanol mit $\Delta H_{\text{ads}} = -46,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ bis POH mit $\Delta H_{\text{ads}} = -56,43 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch günstiger. Bei den Alkoholen TBA und MBO mit beinahe identischen Molekülgrößen zeigen sich ähnliche Enthalpien.

Bei VOCs, die drei Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, spielt auch der Einbau in die Eisoberfläche eine Rolle, da für den Einbau vergleichbare Ergebnisse wie für die Adsorption gefunden wurden.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Adsorption von Ethanol mit den Literaturdaten aus Tabelle 2-7 zeigt, dass die berechneten Enthalpien um 10 bis 20 kJ mol⁻¹ abweichen (experimentelle Daten mit Fehlerangaben von 3,3 bis 15 kJ mol⁻¹). Bei den experimentell bestimmten Adsorptionseenthalpien handelt es sich um Adsorption von Monolagen an Ethanolmolekülen. Die DFT-Untersuchungen zeigen verschiedene Strukturen der Adsorption, die bezüglich der Abstände und Position des Ethanolmoleküls vergleichbar sind; die in dieser Arbeit gefundene Struktur ist jedoch nicht untersucht worden. Es handelt sich hier entweder um andere Konformationen des Ethanolmoleküls, oder es liegt eine andere Struktur der Eisoberfläche vor. Die Längen der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen sind vergleichbar mit den Ergebnissen der DREIDING/TIP5P-E-Rechnungen. Auch bei den DFT-Rechnungen bilden sich zwei kürzere und eine längere Wasserstoffbrückenbindungen aus. Eine Verzerrung der Eisstruktur ist aufgrund der kleinen Simulationszelle, die für die DFT-Rechnungen verwendet wurde, wahrscheinlich nicht möglich.

Die DFT-Rechnungen für den Einbau eines Ethanolmoleküls in die Eisoberfläche resultieren in einer mehr als doppelt so günstigen Enthalpie wie bei den Ergebnissen dieser Arbeit. Wie es bei vergleichbaren Strukturen zu derart unterschiedlichen Enthalpien kommt, ist ungeklärt.

Die Adsorption an Fehlstellen im Eiskristall spielt auch bei sauerstoffhaltigen Verbindungen keine große Rolle. Je mehr Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden und je kleiner die Moleküle sind, desto günstiger sind die Enthalpien. Der Einbau an einer Kleinwinkelkorn-grenze oder Stufenversetzung ist energetisch immer günstiger als an Fehlstellen im Eis.

Sauerstoffhaltige Verbindungen sind grundsätzlich gute Kandidaten für die Auswaschung aus der Atmosphäre durch Wechselwirkungen mit dem Eis. Dies könnte auch eine Erklärung für die erhöhten Konzentrationen einiger VOC in Schnee- und Regenproben sein.

Aceton ist einer der wenigen Stoffe, für die eine größere Anzahl von Untersuchungen mit Eis durchgeführt wurden (Abschnitt 2.3.1). Die experimentellen und theoretischen Arbeiten beziehen sich ausschließlich auf die Adsorption, in den meisten Fällen von Monolagen an Aceton auf Eis.

Die experimentellen Adsorptionseenthalpien hängen stark von der verwendeten Methode, der Temperatur und der Oberflächenbedeckung ab. Die Arbeiten mit geringer Oberflächenbedeckungen wurden sowohl mit einem Coated-Wall-Flow-Tube-Reaktor als auch mit gepackten Säulen durchgeführt. Die gefundenen Adsorptionseenthalpien liegen zwischen -46 kJ mol⁻¹ und -56,0 kJ mol⁻¹. Diese Werte sind mit denen in dieser Arbeit für die (0001)-Oberfläche von Eis I_h berechneten vergleichbar. Die Enthalpie, die mit dem DREIDING-mod-Kraftfeld be-

stimmt wurde, ist mit $\Delta H_{\text{ads}} = -41,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ etwas ungünstiger als die experimentell bestimmten, wohingegen die Rechnung mit DREIDING/TIP5P-E mit $\Delta H_{\text{ads}} = -47,48 \text{ kJ mol}^{-1}$ im Bereich der experimentellen Bestimmungen liegt. Schon bei der Überprüfung der Parametrisierung des DREIDING/TIP5P-E-Kraftfeldes zeigte sich, dass die Enthalpien dieses Kraftfeldes vergleichbar mit *Ab-initio*-Rechnungen sind.

Eine weitere experimentelle Arbeit ist für einen Vergleich interessant. Die Arbeit von Behr *et al.*^[76] zeigte als erste, dass bei Aceton zwei verschiedene Adsorptionsenthalpien gemessen wurden, $\Delta H_{\text{ads}} = (-49 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{\text{ads}} = (-32 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$. Es zeigte sich, dass sich im Verlauf der Messung die Anteile der Adsorptionsenthalpien im Gesamtsystem verändern. Die Autoren vermuteten, dass es sich bei der Adsorption mit $\Delta H_{\text{ads}} = (-32 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$ um die Adsorption auf einer Oberfläche des hexagonalen Eises handelt, die Adsorption mit $\Delta H_{\text{ads}} = (-49 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ dagegen auf die Adsorption an kubisches Eis zurückzuführen ist (dieser Anteil nimmt im Verlauf des Experimentes ab).

In einer späteren theoretischen Arbeit^[85] wurden zur Überprüfung der These von Behr *et al.* die Adsorption eines einzelnen Acetonmoleküls sowohl auf der (0001)-Oberfläche von Eis I_h als auch auf einer ($\bar{1}01$)-Oberfläche von Eis I_c mit *Ab-initio*-Methoden berechnet. Adsorptionsenthalpien von $\Delta H_{\text{ads}} = -31,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Adsorption auf der (0001)-Oberfläche des hexagonalen Eises und von $\Delta H_{\text{ads}} = -49,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Adsorption auf der kubischen Eisoberfläche wurden berechnet. Die experimentellen Ergebnisse scheinen in soweit erklärt.

Ungewöhnlich ist aber dabei die für das kubische Eis ausgewählte Oberfläche. Sie entspricht keiner der für kubisches Eis erwarteten Oberflächen. Die ($\bar{1}01$)-Oberfläche weist jedoch Ähnlichkeiten zur Oberflächenstruktur der ($10\bar{1}0$)-Oberfläche von Eis I_h auf. Außerdem ist es unwahrscheinlich, dass sich bei den experimentellen Untersuchungen im Labor bei Temperaturen von 190 bis 220 K kubisches Eis ausbildet.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die beiden verschiedenen Adsorptionsenthalpien des Acetons durch die Adsorption einerseits an die Basisflächen sowie andererseits an die Prismenflächen erklärt werden können. Die berechneten Adsorptionsenthalpien sind energetisch günstiger als die von Behr *et al.* experimentell bestimmten. Dies kann durch die Messmethode und die Oberflächenbedeckung bedingt sein, wie es sich schon bei den verschiedenen experimentellen Ergebnissen zeigte. Die im Rahmen dieser Arbeit berechnete Enthalpie ist mit der Enthalpie aus DFT-Rechnungen für ein einzelnes Molekül ($\Delta H_{\text{ads}} = -44,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) vergleichbar.

Die mit DREIDING-mod bzw. DREIDING/TIP5P-E berechneten Enthalpien zeigen einen Unterschied von 12 kJ mol^{-1} bzw. 13 kJ mol^{-1} zwischen den verschiedenen Adsorptionsstellen. Es zeigt sich jedoch, dass die Adsorption an der wahrscheinlichsten Oberfläche des kubischen Eises, der (111)-Fläche, keinen Unterschied zur Adsorption an der Basisfläche des hexagonalen Eises aufweist.

Die Beobachtung, dass der Anteil einer der beiden Enthalpien mit der Zeit abnimmt, lässt sich unter Umständen aufgrund der Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Oberflächen erklären. Wie Untersuchungen zeigten, wachsen bei Atmosphärendruck und Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes die Prismenflächen deutlich schneller als die Basisflächen.^[30] Der Anteil der Prismenfläche im Verhältnis zur Basisfläche nimmt dadurch mit der Zeit ab. Die Arbeiten von Behr *et al.* wurden bei 200 K unter Normaldruck (und keiner Zuführung von Wasserdampf) durchgeführt. Unter diesen Bedingungen sind, wie auch in der Nähe des Schmelzpunktes, Plättchen die bevorzugte Gestalt der Eiskristalle. Eine theoretische Untersuchung über die Wachstumsgeschwindigkeiten bei 200 K wurde bisher leider nicht durchgeführt.

Durch die in dieser Arbeit untersuchten Stoffe lässt sich erklären, warum bei Experimenten bisher nur bei Aceton zwei verschiedene Adsorptionseenthalpien festgestellt werden konnten. Bei den meisten untersuchten Verbindungen sind die Enthalpieunterschiede zwischen der Adsorption an der (0001)- und an der (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche mit maximal 3 kJ mol⁻¹ deutlich geringer und liegen im Bereich der Messfehler der experimentellen Methoden.

4 Experimente zur Untersuchung der Wechselwirkungen von flüchtigen organischen Verbindungen mit Eis

Experimentelle Daten zu den Wechselwirkungen von VOC und Eis sind wichtig, um diese mit theoretischen Arbeiten vergleichen zu können. Bis heute gibt es jedoch erst wenige experimentelle Untersuchungen. Besonders schwierig ist die Untersuchung von Eisproben aus der Atmosphäre, da meist nicht genug Probenmenge erhalten werden kann. Derzeit sind zu wenige geeignete Eissammler für Flugzeuge vorhanden.

Niederschläge wie Regen und Schnee werden ebenfalls untersucht. Hierbei erhebt sich jedoch immer die Frage, inwieweit die Proben kontaminiert sind. Die nachgewiesenen Stoffe können auf unbestimmtem Weg in die Probe gelangen und sich erst danach mit dem Niederschlag vermischen.

Experimentelle Daten können auch durch Laborversuche erhalten werden. Am besten sind hierbei Eisproben, die unter Bedingungen gebildet werden, die denen in der Atmosphäre entsprechen oder so nahe wie möglich kommen.

4.1 Entwicklung einer Apparatur zur Bildung von Eis

Bei einer Apparatur zur Bildung von Eiskristallen ist es wichtig, dass die Kristalle aus Wasserdampf gebildet werden bzw. dass die Kristalle Wasserdampf anlagern. Die Bildung von luftgetragenen Eiskristallen (d.h. ohne Einfluss der Gefäßwand) wäre wünschenswert, ist jedoch sehr aufwendig und wurde bei der Entwicklung im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt.^[198] Der zu analysierende Spurenstoff muss ebenfalls gasförmig vorliegen und mit dem Wasserdampf durchmischt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Entwicklung einer Apparatur zum Herstellen von Eis aus Wasserdampf abgeschlossen. Erste Arbeiten wurden während meiner Diplomarbeit begonnen. Einige zwischenzeitlich entwickelte Apparaturen wurden wegen verschiedener Probleme verworfen.^[SH2]

Aus den ersten Arbeiten ergaben sich folgende Bedingungen, die bei der Eisapparatur erfüllt sein müssen:

- Wasser und VOC müssen getrennt verdampft werden, da ansonsten bei größeren Mengen an VOC die Wasseroberfläche vollkommen bedeckt werden kann und dadurch keine einheitlichen Bedingungen herrschen.

- Die überstehende Luft über der Probe muss ausgetauscht werden können, damit die Menge an VOC darin verringert werden kann (z. B. Austausch durch Argon, Stickstoff oder gereinigte Luft).
- Es muss ein konstanter Luftstrom aufgebaut werden, da der Dampfdruck der Substanzen, vor allem des Wassers, für eine Konvektion nicht ausreicht.
- Die Kühlung muss konstant bei einer Temperatur unter 263 K gehalten werden können, und die Oberfläche zur Abscheidung von Eis ausreichend groß sein.
- Der Aufbau der Apparatur muss gewährleisten, dass man nicht mit dem zu untersuchenden Stoff in Kontakt kommt; so sollte z. B. im Abzug gearbeitet werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Apparatur erzeugt einen konstanten Strom an mit Wasserdampf gesättigter Luft, die mit dem verwendeten VOC (gasförmig) vermischt wird. Die Probe scheidet sich an einer gekühlten Glaswand ab. Die Apparatur kann in einem Abzug betrieben werden, um den Kontakt mit den VOCs zu minimieren.

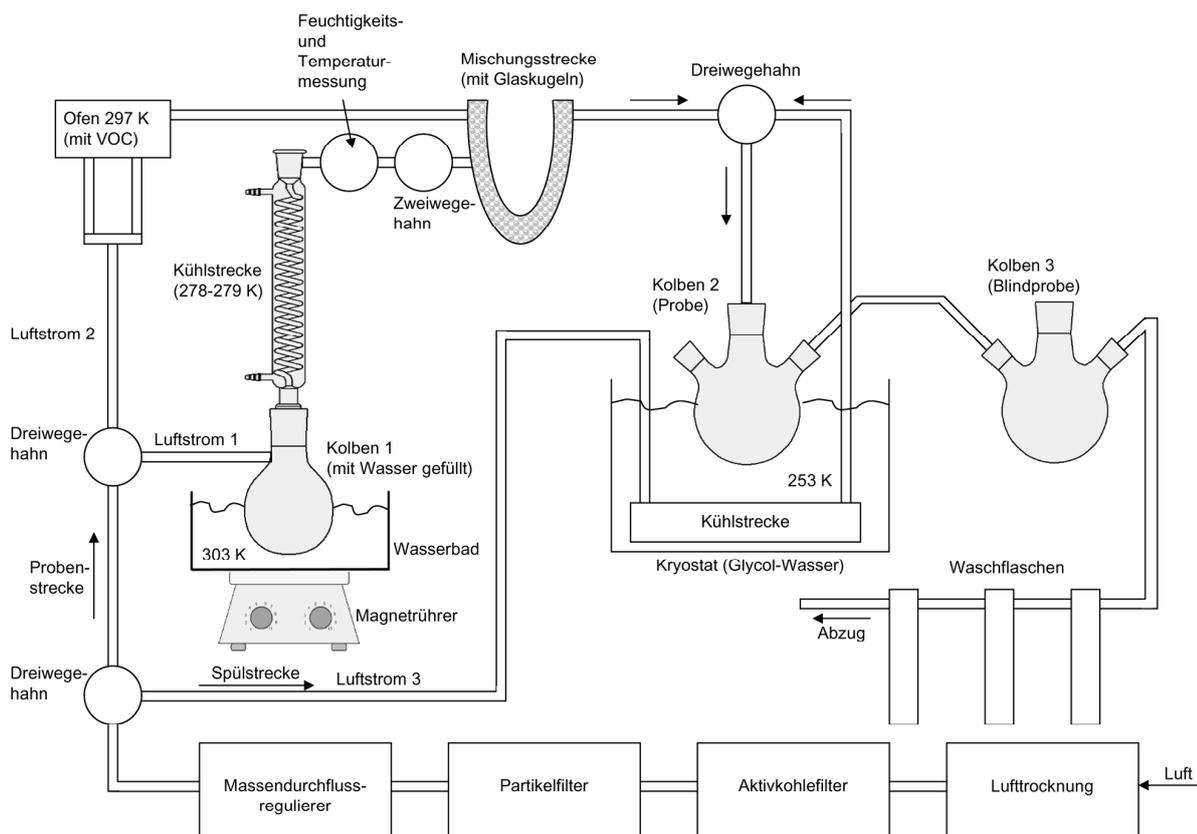


Abbildung 4-1: Schematischer Aufbau der entwickelten Apparatur zur Erzeugung von Eisproben.

Die endgültige Apparatur ist in Abbildung 4-1 schematisch dargestellt. Ihre Funktionsweise ist in 13 Schritten dargestellt:

Schritt 1) Lufttrocknung

Die Umgebungsluft wird mit einer Oxford Cryosystems AD41 Dry air unit angesaugt und getrocknet. Diese ist notwendig, um definierte Ausgangsbedingungen herzustellen. Die Luft wird auf eine Restfeuchte von $(0,44 \pm 0,04) \text{ g m}^{-3}$ (Taupunkt $(247,6 \pm 1,1) \text{ K}$) getrocknet. Nach längerem Nichtgebrauch der Lufttrocknung wird diese Restfeuchte erst nach ca. 12 Stunden Laufzeit erreicht. Die trockene Luft wird beim Versuch zusätzlich zum Spülen des Probenkolbens verwendet, um die überstehende Luft mit dem enthaltenen VOC auszutauschen.

Schritt 2) Luftreinigung

Die getrocknete Luft wird gereinigt, indem sie durch Aktivkohle und anschließend durch einen Partikelfilter geleitet wird. Dieser Schritt ist notwendig, um eventuelle Verunreinigung mit Fremdstoffen zu verhindern. GC-MS-Messungen ergaben geringe Restspuren von organischen im Labor verwendeten Substanzen wie z. B. Xylol. Diese Verunreinigungen sind unproblematisch, solange die zu untersuchende Substanz nicht in der Raumluft vorhanden ist. In solchen Fällen sollte stattdessen Außenluft verwendet werden.

Schritt 3) Durchflussregulierung

Mit einem Massendurchflussregulierer (MFC, Mass Flow Controller, Hastings 202E mit Steuergerät Teledyne Hastings Raydist) wird die gewünschte Luftströmung eingestellt. Diese Einstellung dient dazu, die während der Versuchszeit durchlaufende Menge an Luft zu bestimmen; dadurch kann die eingesetzte Menge an VOC und Wasser berechnet werden. Es ist zu beachten, dass die Strömung einerseits nicht zu stark sein darf, da sonst die Sättigung der Luft mit Wasserdampf und VOC problematisch wird; andererseits darf die Strömung nicht zu schwach sein, da sonst die Probenmenge zu gering ist. Bei den meisten Versuchen wurde ein Durchfluss von $(2,27 \pm 0,05) \text{ L min}^{-1}$ (Luftströme 1 bis 3 zusammen) verwendet.

Schritt 4) Aufteilung/Umleitung Luftströme

Die Luft kann durch die gesamte Apparatur geleitet werden; in diesem Fall erfolgt die Aufteilung in einen Hauptstrom (Wasserdampf; Luftstrom 1) und einen schwächeren Luftstrom (VOC; Luftstrom 2). Alternativ kann auch der gesamte Luftstrom (Luftstrom 3) durch eine Spülstrecke geleitet werden (s. Schritt 13)

Schritt 5) Vermengung mit Wasserdampf

Die getrocknete und gereinigte Luft durchläuft einen wassergefüllten Kolben (Luftstrom 1, Kolben 1). Es soll eine ungefähr 100 %ige Sättigung mit Wasserdampf bei ca. 278 K erreicht werden. Als erster Schritt wird mehr Wasserdampf erzeugt als für die Sättigung notwendig ist; anschließend erfolgt in einer Kühlstrecke das Kondensieren des überschüssigen Wassers (s. Schritt 6). Der mit Wasser gefüllte Kolben wird im Wasserbad auf 303 K erwärmt, um ausreichend Wasserdampf zu erzeugen (eine Erhöhung der Temperatur hatte keinen Einfluss auf die endgültig eingestellte Feuchte). Die einströmende Luft wird über die Wasseroberfläche geleitet. Das Durchleiten durch das Wasser hat ebenfalls keine Auswirkung auf die endgültig eingestellte Feuchte.

Schritt 6) Wasserdampfsättigung

Der Luftstrom 1 wird durch Abkühlen und Kondensieren des überschüssigen Wasserdampfes mit diesem gesättigt. Die Luft wird durch eine Kühlstrecke geleitet, die aus zwei isolierten Rückflusskühlern besteht. Bei 303 K kann Luft eine maximale Wassermenge von $30,3 \text{ g m}^{-3}$ aufnehmen, bei 278 K enthält Luft bei 100 % relativer Luftfeuchte $6,8 \text{ g m}^{-3}$. Das überschüssige Wasser kondensiert an der Kühlstrecke. Die Kühlstrecke wird mit temperiertem Wasser (Kryostat Julabo F70-VC/K) auf 278 K gekühlt. Mit diesem Verfahren erhält man eine absolute Luftfeuchte von $(5,7 \pm 0,9) \text{ g m}^{-3}$.

Schritt 7) Feuchtemessung

Mit einem HMP50 Feuchtesensor der Firma Vaisala wird die relative Feuchte bestimmt. Diese Messung erfolgt bei Umgebungstemperatur.

Schritt 8) VOC-Verdampfung

Das VOC wird unter kontrollierten Bedingungen verdampft und durch den Luftstrom 2 in die Apparatur geleitet. Die Verdampfung erfolgt in einem Glaskolben (Wände mit Filterpapier ausgekleidet), der in einem Ofen konstant auf 297 K erwärmt wird (Abbildung 4-2). Die maximale Durchflussmenge des Luftstromes 2 betrug 26 ml min^{-1} .

Die Menge an VOC kann auf zwei Arten beeinflusst werden, zum einen über die Temperatur des Ofens und zum zweiten über den Luftstrom. Der Luftstrom 2 wird in zwei Luftströme aufgeteilt, von denen nur einer durch den Glaskolben geleitet wird. Der Strom aus dem Glaskolben wird anschließend mit dem zweiten Teilstrom vermischt. Beide Luftströme lassen sich regulieren, und der Durchfluss

kann bestimmt werden. Bei den meisten Versuchen wurde eine Durchflussmenge des Luftstroms 2 von $21,7 \text{ ml min}^{-1}$ verwendet, die aufgeteilt wird auf $2,8 \text{ ml min}^{-1}$ für die Aufnahme von VOC und $18,9 \text{ ml min}^{-1}$ als Trägerstrom. Die verwendete Menge an VOC wird berechnet.

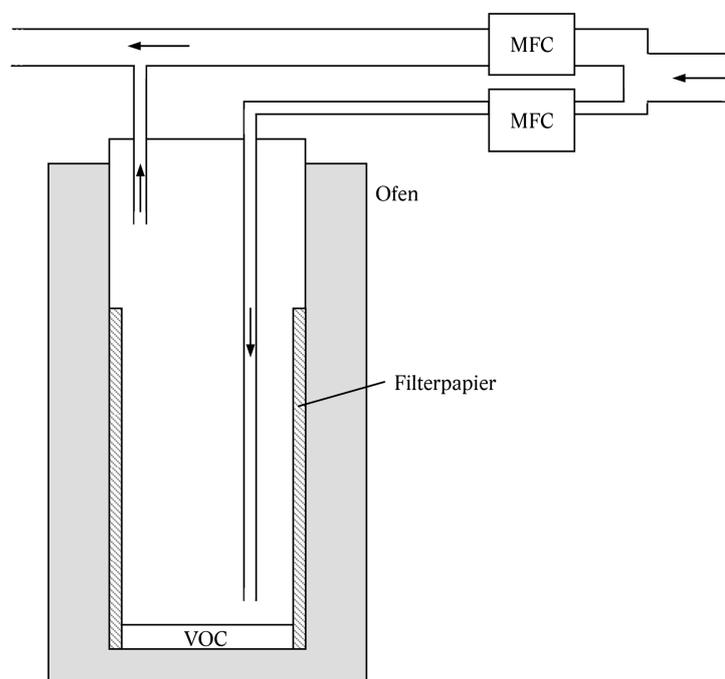


Abbildung 4-2: Schematischer Aufbau der VOC-Verdampfung (MFC: Mass flow controller).

Schritt 9) Vermischung von Luftstrom 1 und 2

Die Luftströme 1 und 2 werden in einer mit Glaskugeln gefüllten Mischungsstrecke vermischt. Dies ist wichtig, da wegen der unterschiedlichen Luftströmungen eine Durchmischung auf kurzer Strecke nicht notwendigerweise automatisch erfolgt. Die beiden Strömungen könnten laminar nebeneinander existieren, ohne sich direkt zu vermischen.

Schritt 10) Kristallisationskolben

Die Luft wird in einen gekühlten Kolben geleitet (Abbildung 4-3). An der Glaswand bilden sich die Eiskristalle. Gekühlt wird mit einem Kryostaten (Lauda Ecoline E300), der mit einer Glycol/Wasser-Mischung (Dichte $1,082 \text{ g ml}^{-1}$) befüllt ist. Standardmäßig wird bei den Versuchen eine Temperatur von 253 K verwendet.

Bei dem Kolben handelt es sich um einen Rundkolben mit einem Hauptansatz zur Lufteinleitung mit GL32-Gewinde sowie zwei seitlichen Ansätzen. Ein seitlicher Ansatz mit GL18-Gewinde dient zur Probennahme und ist mit einem Septum ver-

geschlossen. Der zweite seitliche Ansatz besteht aus einem Glasrohr mit einem Durchmesser von 8 mm und kann mit einem Teflonhahn verschlossen werden. Andere Kolbenformen oder weitere Einbauten in und an den Kolben sind problematisch oder zeigen schlechtere Ausbeuten an Eiskristallen.

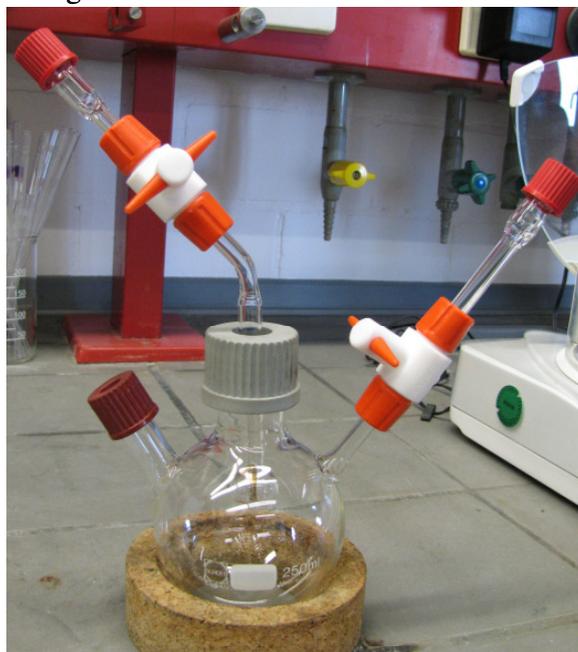


Abbildung 4-3: Foto des Kristallisationskolbens: Lufteinleitung durch Anschluss in der Mitte, Luftauslass Anschluss rechts, linker Anschluss zur Probennahme mit einem Septum verschlossen.

Bei der Einleitung des Luftstromes in den Glaskolben ist zu beachten, dass sich die Eisprobe aus Wasserdampf bildet und durch Anlagerung von Wasserdampf anwachsen soll. Wenn der Luftstrom zu früh gekühlt wird, kondensiert das Wasser aus der Luft. Wenn die Luft zu warm in den Kolben geleitet wird, würde die schon vorhandene Probe an der Oberfläche schmelzen; auch dies ist zu vermeiden.

Der Luftstrom wird über ein Rohr eingeleitet, das sich an seinem unteren Ende aufweitet und den Luftstrom durch viele kleine Löcher in alle Richtungen in den Kolben entlässt. So kommt der Luftstrom nicht sofort und nicht örtlich begrenzt mit der Eisprobe in Kontakt. Die Eintauchtiefe des Rohres ist so gewählt, dass an seinem Auslass die Temperatur zwischen 283 und 288 K beträgt. Dadurch kondensiert kein Wasser vorzeitig, und die Luft kühlt sich bis zum Auftreffen auf die Glaswand weiter ab, so dass es nicht zum Schmelzen der Eisprobe kommt. Das Einleitungsrohr kann durch einen Teflonhahn verschlossen werden.

Diese Art der Einleitung in Kombination mit dem verwendeten Kolben zeigte in allen durchgeführten Experimenten die besten Ergebnisse. Andere Einleitungsarten oder -rohre führen nicht zu Kristallisation unter atmosphärenähnlichen Bedingungen.

Schritt 11) Blindwertkolben

Die Luft mit dem restlichen Wasserdampf und VOC wird durch einen nicht gekühlten baugleichen Kristallisationskolben geleitet (Blindwertmessung). Dies ist notwendig, um die Menge an VOC zu bestimmen, die im Kolben verbleibt. Der Kolben wird nicht gekühlt, da es ansonsten zur Eisentstehung durch den restlichen Wasserdampf käme.

Schritt 12) Luftreinigung

Die restliche Luft wird von VOC gereinigt. Die Art der Reinigung ist von der verwendeten Verbindung abhängig. Die für die Reinigung verwendeten Waschflaschen können auch je nach Befüllung zum Auffangen und zur Bestimmung der VOC-Menge verwendet werden, die durch Spülung mit trockener Luft sublimieren.

Schritt 13) Spülstrecke

Die getrocknete und gereinigte Luft kann vorgekühlt direkt in den Probenkolben geleitet werden. Dies ist am Ende jedes Versuchs notwendig, um die über der Eisprobe stehende Luft, die Wasserdampf und VOC enthält, soweit wie möglich zu entfernen. Die Luft wird vorgekühlt, um ein Schmelzen der Eisprobe zu verhindern.

Erste Versuche zeigten, dass eine Spülzeit von 5 min ausreichend ist, um kein VOC oder in manchen Fällen wenig VOC im Blindwertkolben nachweisen zu können.

Die trockene Luft kann auch zum langsamen Abtragen der Eisprobe (Sublimation) verwendet werden, um so Erkenntnisse über den Wechselwirkungsort des VOCs mit dem Eis zu erhalten.

Alle Schlauchleitungen, Hähne und Verbindungsstücke der Apparatur bestehen aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) oder Polytetrafluorethylen (PTFE). Alle Ansätze der Anlage sind mit Gewinden versehen. Schliffe sind nicht geeignet, da das Schliff fett die Analysen stören könnte.

Die gesamte Apparatur kann ausgeheizt werden, um so restliches VOC zu entfernen. Ein Spülen der Apparatur mit gereinigter Luft verringert nach 12 Stunden die VOC-Konzentration nur um einen Faktor von ungefähr 1000; nach dem Ausheizen ist die VOC-Konzentration kaum messbar.

Der Proben- und der Blindwertkolben wurden zum Trocknen und zum Entfernen von VOC bei 388 K in einem Trockenschrank aufbewahrt.

4.2 Experimente

4.2.1 Experimenteller Ablauf

Der Versuchsablauf ist im Folgenden exemplarisch aufgeführt:

- 1) Einstellen der Temperatur des Wasserbades, der Kühlstrecke, des Ofens und des Glycol/Wasserbades für den Kristallisationskolben.
- 2) Einbau des Kristallisations- und des Blindwertkolbens. Beide Kolben werden beim Abkühlen mit trockener Luft gespült und vor dem Einbau gewogen.
- 3) Einstellung der Durchflussraten des gesamten Systems und des Luftstroms 2. Wachstum der Eiskristalle.
- 4) Nach der Versuchsdauer wird mit Umstellung auf den Luftstrom 3 der Kristallisations- und der Blindwertkolben mit trockener, VOC-freier Luft gespült (Dauer variabel). Anschließend werden der Kristallisationskolben sowie der Blindwertkolben bis zur Probennahme verschlossen und bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Die Proben wurden mit GC/MS (Kooperation Arbeitsgruppe Püttmann) untersucht und ausgewertet. Verwendet wurde ein Thermoquest-CE-Instruments-Trace-GC-2000-Series-Gaschromatograph mit einem Thermoquest-Finnigan-Voyager-Massenspektrometer (Elektronenstoß-Ionisierung) mit einer 60 m langen Kapillarsäule DB-624 der Firma Agilent Technologies (Durchmesser 0,32 mm). Als Trägergas kam Helium zum Einsatz. Als interner Standard wurden Fluorbenzol und 1-Brom-2-chlorethan verwendet. Für die Datenaufnahme wurde die Software Excalibur der Firma Thermoquest verwendet.

Für die Probennahme wurde die Eisprobe im verschlossenen Kolben aufgetaut und die Probenmenge per Auswaage bestimmt. Die Probe im Kolben wurde mit deionisiertem Wasser auf ca. 4 ml aufgefüllt und mit einer gasdichten Hamiltonspritze durch das Septum die 4 ml-Probe in eine Schraubgewindeflasche (20 ml, mit 18 mm-Schraubkappe) der Firma Gerstel eingespritzt. Der Blindwertkolben wird ebenfalls mit ca. 4 ml deionisiertem Wasser aufgefüllt und mit einer Hamiltonspritze die Proben in eine Schraubgewindeflasche überführt.

Die Extraktion der Probe wurde mit HS-SPME durchgeführt. Dazu wurde eine 1 cm lange Faser mit einer 100 µm dicken Polydimethylsiloxan-Beschichtung der Firma Supelco verwendet. Die Probe wurde dabei auf 308 K temperiert. Die Desorption der Probe erfolgte im Injektor des GCs bei 533 K innerhalb 10 min.

Zur Auswertung werden die in der Eisprobe gefundenen Mengen an VOC um die in der Probe aus dem Blindwertkolben korrigiert. So erhält man die tatsächliche Menge an VOC in der Eisprobe und kann die VOC-Reste im Gasraum sowie die Adsorption an der Glaswand vernachlässigen.

4.2.2 Ergebnisse der Versuche mit ETBE

Folgende Ergebnisse der Experimente mit ETBE als VOC konnten bisher erhalten werden:

1) Eismenge

Bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen ist die gebildete Eismenge reproduzierbar. Bei einer Versuchsdauer von 120 min bildeten sich im Durchschnitt $(1,26 \pm 0,04)$ g Eis. Die maximal mögliche Menge bei Sättigung der Luft mit Wasserdampf bei 278 K wäre 1,85 g Eis. Die Apparatur erreicht eine Sättigung von ca. 84 % rel. Feuchte, dies entspräche ca. 1,55 g Eis.

Die gebildete Eismenge ist bei gleichbleibenden Durchflussraten und gleichbleibender Temperatur bei der Wasserdampfsättigung proportional zur Dauer des Versuches (Abbildung 4-4).

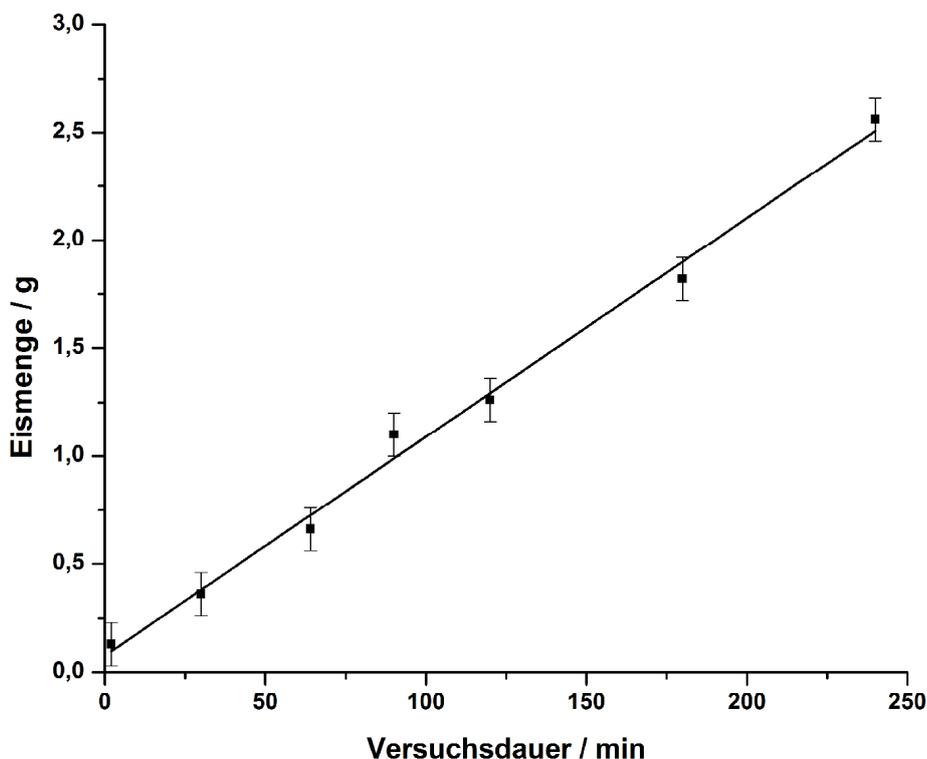


Abbildung 4-4: Gebildete Eismenge in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen.

2) ETBE-Konzentrationen in den Eisproben

Bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen ist die ETBE-Konzentration in der Probe reproduzierbar. Bei einer Versuchsdauer von 120 min und einer Durchflussmenge im Ofen von $2,8 \text{ ml min}^{-1}$ sind im Durchschnitt $(2,51 \pm 0,29) \mu\text{g pro g Eis}$ in der Probe enthalten.

Bei allen Versuchen zeigt sich, dass die Schwankungen der gemessenen ETBE-Konzentrationen bei kurzen Versuchsdauern stärker ausgeprägt sind.

Die ETBE-Konzentration verändert sich nicht proportional zur gebildeten Eismenge. Bei geringen Eismengen (Versuchsdauer 30 min) findet man im Verhältnis zur Eismenge mit 10 bis $19 \mu\text{g pro g Eis}$ deutlich höhere Konzentrationen und bei einer Versuchsdauer von 240 min deutlich geringere Konzentrationen mit $1,2 \mu\text{g pro g Eis}$. Die in den Proben gefundenen Absolutmengen sind jedoch mit $(3,19 \pm 0,33) \mu\text{g}$ unabhängig von der produzierten Eismenge vergleichbar.

Dies ist ein Indiz dafür, dass sich ETBE hauptsächlich an der Oberfläche des Eises befindet und nicht oder nur wenig in die Eiskristalle eingebaut wird. Falls dies bestätigt werden kann, hat die Dauer des Spülens mit trockener Luft am Ende des Versuches einen Einfluss auf die gemessenen Konzentrationen. Ein Versuch mit einer verkürzten Spülzeit von 0,5 min zeigte eine Verdopplung der ETBE-Konzentration.

3) ETBE-Konzentrationen bei veränderten Versuchsdurchführungen

Zur Überprüfung, inwieweit ETBE an der Oberfläche des Eises adsorbiert wird, wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem für eine Stunde Eis ohne ETBE erzeugt und anschließend für einige Minuten Wasserdampf mit ETBE über die Probe geleitet wurde. Es konnte eine Konzentration an ETBE von $0,4 \mu\text{g pro g Eis}$ bestimmt werden. Verglichen mit Konzentrationen von $0,4 \mu\text{g ETBE pro g Eis}$ bei Versuchen, in denen für eine Stunde Eis bei Anwesenheit von ETBE erzeugt wurde, sind diese identisch. Auch bei Versuchen von 30 min Dauer konnte beobachtet werden, dass die Konzentrationen der beiden Versuche vergleichbar sind.

Diese Versuche beweisen, dass ETBE zum größten Teil an der Oberfläche adsorbiert wird.

Mit der entwickelten Apparatur können reproduzierbar Eiskristalle aus Wasserdampf erzeugt werden. Die Menge an Eis ist durch die Versuchsdauer steuerbar. Änderungen der Sättigungstemperatur erhöhen ebenfalls die Eismenge; jedoch ist dies nicht zu empfehlen, da es hierbei durch die erhöhten Wasserdampfkonzentrationen zu vorzeitiger Kondensation im Kristallisationskolben kommt.

VOCs können dem Wasserdampf in verschiedenen Konzentrationen während des Versuches beigemischt werden. Die VOC-Konzentration in der Probe kann reproduzierbar gemessen werden. Durch veränderte Versuchsbedingungen kann im Fall von ETBE nachgewiesen werden, dass die Moleküle hauptsächlich an der Oberfläche des Eises adsorbiert werden.

4.3 Entwicklung einer NMR-Messmethode zur quantitativen Bestimmung von flüchtigen organischen Spurenstoffen in Wasser

Für die Bestimmung der VOC-Konzentrationen wird bisher die GC-Analyse als Standardmethode eingesetzt. Für diese Arbeit sollte geklärt werden, inwieweit die NMR-Spektroskopie als Methode zur quantitativen Bestimmung von VOCs im Spurenbereich in Wasserproben anwendbar ist. Als Beispielsubstanz diente ETBE. Es eignet sich für die Versuche, da es im $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) mehrere Signale bei $\delta = 1,06$ ppm (t, 3 H), $\delta = 1,15$ ppm (s, 9 H) und $\delta = 3,45$ ppm (q, 2 H) aufweist, die nicht in der Nähe des Wassersignals bei $\delta = 4,7$ ppm liegen.

Die ETBE-Konzentrationen wurden in Abhängigkeit vom Wassersignal bestimmt, da die Zugabe eines internen Standards vermieden werden sollte. Bei geringen Konzentrationen muss grundsätzlich das Wassersignal unterdrückt werden, um die ETBE-Signale messen zu können. Dies ist notwendig, da die Empfängerempfindlichkeit auf das Signal mit der stärksten Intensität eingestellt ist. In den zu untersuchenden Wasserproben ist dies das Wassersignal. Die geringen Konzentrationen von ETBE wären somit nicht detektierbar. Wenn das Wassersignal unterdrückt wird, erhöht sich die Empfängerempfindlichkeit.

Eine direkte quantitative Auswertung des ETBE-Signals zum Wassersignal ist bei unterdrücktem Wassersignal nicht möglich. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe Schwalbe wurde daher eine Kombination aus Wasserunterdrückung und ERETIC-Methode entwickelt. Im ersten Schritt wird dabei das Wassersignal in Bezug auf ein ERETIC-Signal bestimmt, im zweiten Schritt wird das Wassersignal unterdrückt und das ETBE-Signal in Bezug auf das ERETIC-Signal ausgewertet. Da das ERETIC-Signal nicht verändert wird, kann somit das ETBE-Signal quantitativ zum Wassersignal bestimmt werden.

Das für diese Arbeit entwickelte Verfahren ist im Folgenden erläutert:

1) Probennahme und -aufbereitung

Es wurden Standard-NMR-Röhrchen aus Glas mit 17,8 cm Länge, 5 mm Durchmesser und rundem Boden der Firma Norell verwendet. Für die spätere Durchmischung der Flüssigkeit wurde eine Glasperle mit einem Durchmesser von ca. 3 mm in das NMR-Röhrchen gegeben. Als Verschluss diente eine Kunststoffkappe mit einem eingelegten

PTFE-Plättchen als Dichtung. Innerhalb von 24 Stunden änderte sich die ETBE-Konzentration in der Probe bei Raumtemperatur um weniger als 0,5 %.

In das NMR-Röhrchen wurde zuerst D₂O vorgelegt. Die Menge war abhängig von der später eingespritzten Probe, da das NMR-Röhrchen vollständig mit Flüssigkeit gefüllt werden musste. So können Fehler aufgrund der Gleichgewichtseinstellung des ETBEs zwischen Flüssigkeit und Gasraum vermieden werden. Die Menge an Wasser, die durch die Zugabe von D₂O in die Probe gelangt, ist zu berücksichtigen.

Das Verwenden von D₂O ist notwendig: Versuche, die NMR-Experimente ohne D₂O durchzuführen, zeigten, dass ein manuelles Shimmen vor der Messung nicht die gleiche Genauigkeit erreicht wie das automatische Shimmen während des Experimentes. Das Shimmen und Locken in der NMR-Spektroskopie ist notwendig, um ein zeitlich und räumlich homogenes Magnetfeld zu gewährleisten. Dies wird bei den Experimenten noch dadurch erschwert, da das NMR-Röhrchen vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sein muss. Diese ungleiche Verteilung von Flüssigkeit über und unter dem Messstrahl sorgt für zusätzliche Inhomogenität des Magnetfeldes.

Die zu untersuchende Probe wurde mit einer gasdichten Hamiltonspritze durch ein Septum aus dem Probenkolben entnommen und unter das D₂O im NMR-Röhrchen eingespritzt. Das Röhrchen wurde sofort verschlossen und anschließend die Flüssigkeit mit Hilfe der Glasperle durchmischt. Die jeweils in das NMR-Röhrchen gegebenen Mengen wurden durch Auswaage bestimmt.

2) Messungen

Es sind drei Messungen zur Bestimmung der Probe notwendig. Im ersten Schritt wird eine kurze Messung durchgeführt, um die genaue Lage (Mitte) des Wassersignals und die genaue Pulslänge des 90°-Pulses zu bestimmen. Die Genauigkeit der Wasserunterdrückung und der Messung wird dadurch erhöht. Der 90°-Puls wurde durch einen 180°- oder 360°-Nulldurchgang bestimmt.

Im zweiten Schritt wird die Messung der Probe mit Einspielen des ERETIC-Signals und im dritten die Messung mit Wasserunterdrückung „Presaturation“ und ERETIC-Signal durchgeführt.

Die Lage des ERETIC-Signals muss in einen Bereich des Spektrums gelegt werden, der nicht in der Nähe der ETBE-Signale oder des Wassersignals liegt. Die Dämpfung des ERETIC-Signals (Intensität) ist mit 40 dB so gewählt, dass es im Vergleich zum Wassersignal gut auswertbar ist, aber bei der Wasserunterdrückung die Empfängerempfindlichkeit nicht zu sehr verringert.

Gemessen wurde auf einem 400 MHz-NMR-Spektrometer der Firma Bruker. Bei allen Messungen wurden Anregungen mit 90°- oder in einigen Fällen mit 30°-Impulsen verwendet. Die Spektren wurden mit 32k oder 64k Datenpunkten aufgenommen. Der Receiver-Gain lag bei allen Messungen ohne Wasserunterdrückung bei 1, bei denen mit Wasserunterdrückung variierte der Receiver-Gain je nach ETBE-Konzentration oder ERETIC-Dämpfung.

Die Programmierung des Messprogramms wurde von Christian Richter, Arbeitsgruppe Schwalbe, durchgeführt. Probleme durch elektronische Effekte des Gerätes sowie Programmfehler konnten in Zusammenarbeit mit der Firma Bruker minimiert werden.

Für alle Experimente wurden Maßlösungen verschiedener Konzentrationen verwendet. Die Auswertung wurde mit dem Programm *TopSpin V2.1*^[199] durchgeführt. Die Spektren wurden manuell ausgewertet, mit Korrektur der Grundlinie und Phase. Die Integrale wurden manuell gesetzt, mit Grenzen in Abhängigkeit der Signalhalbwertsbreite, die Integralzüge wurden zu geraden An- und Ausläufen korrigiert. Das Zero-Filling wurde auf 64 k oder 128 k Spektrenpunkte gesetzt und ein Line-Broadening von 0,3 Hz verwendet.

Zur Auswertung wurden das Singulett- sowie das Triplett-Signal von ETBE verwendet, da diese am weitesten vom Wassersignal entfernt liegen. Die Wasserunterdrückung hat bei genauer Positionierung auf die Mitte des Wassersignals kaum Auswirkungen auf die ETBE-Signale. In einigen Fällen wurde die Intensität des Quartett-Signals jedoch verringert.

Das getestete Verfahren ist ohne Probleme anwendbar für Konzentrationen bis hinunter zu ungefähr 300 µg ETBE pro g Eis (300 ppm). Bei diesen quantitativen Bestimmungen liegen die Fehler im Rahmen der möglichen Genauigkeit unter Berücksichtigung von systematischen Fehlern der Auswertungen; dennoch sind Fehler von 2 bis 5 % normal. Bei höheren Konzentrationen von 2 mg ETBE pro g Eis können die Fehler auf 1 bis 1,5 % reduziert werden. Die Messgenauigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration wurde nicht bestimmt, da dies für den Konzentrationsbereich, der für die Auswertung der Experimente in dieser Arbeit relevant ist, nicht benötigt wird.

Bei den Auswertungen von geringeren Konzentrationen im Bereich von weniger als 10 µg ETBE pro g Eis, die für diese Arbeit notwendig wären, kommt es zu diversen Problemen. Je geringer die Konzentrationen, desto größer wurde der Fehler. Die Fehler traten jedoch nicht reproduzierbar auf (Fehler von 4 bis 100 %). Eine große Fehlerquelle ist die hohe Wasserkonzentration in der Probe. Sie erzeugt ein Zusatzfeld bei der NMR-Messung und führt zu verschiedenen Artefakten im Spektrum. Die Auswertung wurde erschwert oder ist in einigen Fällen nicht möglich. Es wurde versucht, diese Artefakte durch Verwendung von 30°-Pulsen für die Messung zu minimieren, dies brachte jedoch nur geringe Verbesserungen.

Die NMR-Spektroskopie kann bei Verwendung der beschriebenen Probennahme und -vorbereitung für VOCs verwendet werden. Die quantitative Bestimmung ist ohne weitere Optimierungen im dreistelligen ppm-Konzentrationsbereichen möglich. Für Messungen in Konzentrationsbereichen, die für die Bestimmungen von Spurenstoffen notwendig wären (ca. 1 bis 10 µg VOC pro g Eis), muss das Verfahren weiter optimiert werden.

5 Kristallisation, Kristallstrukturvorhersage und Kristallstrukturbestimmung

5.1 Versuche zur Kristallisation von Hydratphasen von MTBE und ETBE

Zur Untersuchung möglicher Hydratphasen der VOCs ETBE und MTBE wurden Kristallisationsexperimente durchgeführt (Abschnitt 3.1.1).

Das jeweilige VOC wurde mit verschiedenen Anteilen von Wasser vermischt und anschließend in eine Glaskapillare von 0,7 mm Durchmesser gefüllt, welche abgeschmolzen wurde. Zur Erzeugung von möglichen Hydraten wurden die Kapillaren mit verschiedenen Methoden direkt auf einem STOE-Stadi-P-Diffraktometer abgekühlt und die Proben auskristallisiert. Gekühlt wurde mit einer Oxford-Cryostream-Kühlung in einem N₂-Gasstrom und in einigen Fällen auch mit flüssigem Stickstoff direkt. Dabei wurden verschiedene Abkühlungs- und Erwärmungsraten verwendet:

- Probe langsam abgekühlt (z. B. 1, 2, 5 und 10 K min⁻¹),
- Probe mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt,
- Probe schnell abgekühlt und wieder erwärmt, jedoch nicht geschmolzen,
- Probe mehrfach auskristallisiert und geschmolzen.

Die Röntgenpulvermessungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 80 bis 120 K mit Cu-K_{α1}-Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) in Transmission und mit einem gebogenen Ge(111)-Monochromator. Zur Datenaufnahme diente ein linearer ortsempfindlicher Detektor.

In keinem der Kristallisationsversuche bildeten sich Hydratphasen. Alle Pulverdiagramme zeigten die Reinstoffe, hexagonales Eis oder Mischungen aus Eis und ETBE bzw. Eis und MTBE.

5.2 ETBE^[SH4]

Für die Untersuchungen zur möglichen Existenz von Hydratphasen von ETBE wurden als Vergleich Röntgenpulverdaten von reinem ETBE aufgenommen. Die Kristallstruktur eines VOCs kann in erster Näherung auch für Simulationen zur SOA-Entstehung und zur Eiskeimfähigkeit von Aerosolen verwendet werden. Die Kristallstruktur von ETBE war noch nicht bekannt.

5.2.1 Kristallstrukturvorhersage

Mögliche Kristallstrukturen für ETBE wurden mit dem Programm *CRYSCA*^[175] vorhergesagt. Als Startstruktur wurde eine mit dem DREIDING/X6-Kraftfeld^[143] optimierte Molekülstruktur verwendet. Die Ladungen wurden nach der Methode von Gasteiger und Marsili^[156] berechnet.

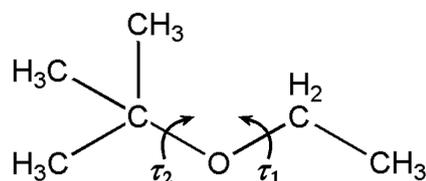


Abbildung 5-1: Valenzstrichformel von ETBE mit den Torsionswinkeln τ_1 und τ_2 .

Bei der Gitterenergieminimierung waren Bindungslängen und -winkel fixiert. Rotationen um die beiden Torsionswinkel τ_1 und τ_2 waren erlaubt. Das Torsionspotential für τ_1 wurde mit *Ab-initio*-Rechnung auf HF/6-31G(d,p)-Niveau mit dem Programm *GAUSSIAN03*^[187] berechnet (Abschnitt 3.12) und das Potential mit einer Cosinus-Funktion 6. Grades angepasst (Gleichung (5-1), Tabelle 5-1). Für τ_2 wurde eine von Kalkhof 2002^[200] entwickelte Cosinus-Reihe für Alkyl-Ketten verwendet. Für die Cosinus-Reihen wurde folgende Formel verwendet, deren Parameter in Tabelle 5-1 aufgeführt sind:

$$E(\tau) = \sum_{n=0}^7 A_n \cdot \cos(n \cdot \tau) \quad (5-1)$$

Tabelle 5-1: Parameter der Cosinus-Reihen zur Berechnung des Potentials für die Torsionswinkel τ_1 und τ_2 des ETBE-Moleküls.

n	$A_n(\tau_1) / (\text{kJ mol}^{-1})$	$A_n(\tau_2) / (\text{kJ mol}^{-1})$
0	16,3396	9,3073
1	18,9941	3,6367
2	5,34595	1,6991
3	3,1909	8,0333
4	1,1482	0,2171
5	0,6831	0,0000
6	–	0,3916
7	–	–0,0548

Als van-der-Waals-Parameter für die Gitterenergieminimierungen wurden die Potentialparameter des DREIDING/X6-Kraftfeldes mit einem Cut-off-Radius von 20 Å verwendet. Für die

Summation der elektrostatischen Energien wurden $7 \times 7 \times 7$ Elementarzellen verwendet, bzw. für polare Raumgruppen 21 Elementarzellen entlang der polaren Achse (z. B. $21 \times 7 \times 21$ Elementarzellen für die Raumgruppe Cc).

Die Vorhersage wurde in den 11 für organische Moleküle häufigsten Raumgruppen durchgeführt, mit jeweils einem Molekül in allgemeiner Lage pro asymmetrischer Einheit. Diese Raumgruppen sind $P1$ ($Z=1$), $P\bar{1}$ ($Z=2$), $P2_1$ ($Z=2$), Cc ($Z=4$), $C2$ ($Z=4$), $C2/c$ ($Z=8$), $P2_1/c$ ($Z=4$), $P2_12_12_1$ ($Z=4$), $Pna2_1$ ($Z=4$), $Pca2_1$ ($Z=4$) und $Pbca$ ($Z=8$). Obergruppen wurden bei der Auswahl nicht berücksichtigt.

In jeder Raumgruppe wurden 10^3 verschiedene Startstrukturen innerhalb vorgegebener sinnvoller Grenzwerte für Gitterparameter, Molekülpositionen, Molekülorientierungen, Torsionswinkel etc. zufällig erzeugt und optimiert. Die Ergebnisse wurden nach Gitterenergien sortiert. Alle Resultate mit niedrigen Energien wurden mehrfach gefunden, ausgehend von verschiedenen Startstrukturen. Dies zeigt an, dass keine Kristallstruktur mit niedriger Energie übersehen wurde.

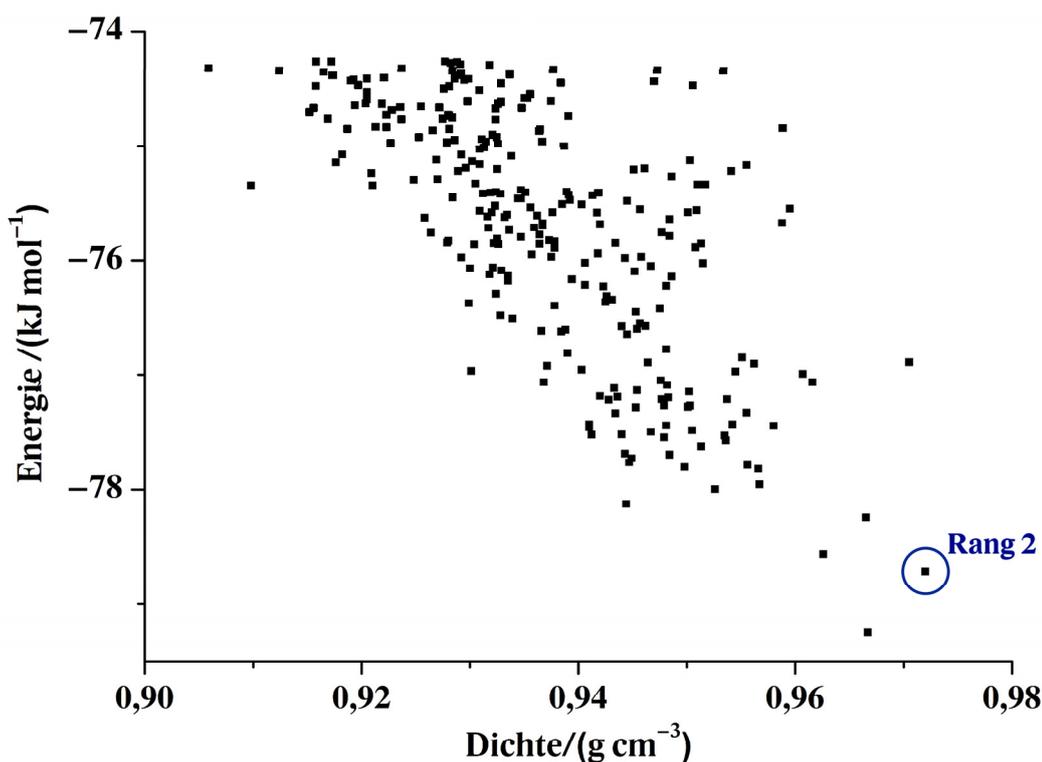


Abbildung 5-2: Dichte-Plot der Ergebnisse der Kristallstrukturvorhersage von ETBE (Energiebereich $-79,2$ bis $-74,2 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Um eine volle Flexibilität der Moleküle bei der Vorhersage mit zu berücksichtigen, wurden die gefundenen Strukturen nochmals mit Kraftfeldrechnungen mit dem DREIDING/X6-Kraftfeld optimiert. Die Optimierung erfolgte mit dem Programm *Materials Studio 4.4* (Modul *Forcite*).^[186] Bei den meisten Ergebnissen blieb die Raumgruppe während der Optimierung erhalten.

Tabelle 5-2: Energetisch günstigste Ergebnisse der Kristallstrukturvorhersage von ETBE.

Rang	E /(kJ mol ⁻¹)	Raumgruppe	Z	a /Å	b /Å	c /Å	α /°	β /°	γ /°	Dichte /(g cm ⁻³)
1	-79,253	$P2_12_12_1$	4	8,527	8,636	9,537	90	90	90	0,967
2	-78,712	$C2/m$	4	14,724	7,884	6,168	90	102,70	90	0,972
3	-78,568	$P2_12_12_1$	4	7,227	9,842	9,916	90	90	90	0,963
4	-78,250	$Pnma$	4	6,146	7,932	14,411	90	90	90	0,966
5	-78,129	Cc	4	9,821	9,756	8,068	90	111,57	90	0,944
6	-77,997	$P2_1/c$	4	5,194	16,661	8,244	90	92,44	90	0,953
7	-77,955	$P2_12_12_1$	4	7,814	8,039	11,298	90	90	90	0,957
8	-77,820	$P2_1/c$	4	6,127	14,099	9,424	90	119,33	90	0,957
9	-77,805	$Pca2_1$	4	16,721	5,199	8,223	90	90	90	0,950
10	-77,786	$P\bar{1}$	4	5,223	8,790	15,558	89,31	89,24	84,22	0,956
11	-77,762	$P2_1$	4	9,382	8,578	9,272	90	105,62	90	0,945
12	-77,727	$Pbca$	8	8,685	15,151	10,921	90	90	90	0,945
13	-77,694	$P2_12_12_1$	4	7,851	8,945	10,193	90	90	90	0,948
14	-77,685	$P2_1/c$	4	8,494	10,944	8,674	90	116,90	90	0,944
15	-77,623	$P2_1/c$	4	5,268	7,289	18,736	90	97,27	90	0,951
16	-77,572	$P2_1$	4	9,552	7,509	9,932	90	91,83	90	0,954
17	-77,545	$Pbca$	8	9,012	10,109	15,725	90	90	90	0,948
18	-77,528	$P2_12_12_1$	4	7,494	9,600	9,898	90	90	90	0,954
19	-77,521	$Pca2_1$	4	14,025	5,967	8,620	90	90	90	0,941
20	-77,519	$P2_1/m$	2	5,152	7,948	8,786	90	91,62	90	0,944
21	-77,496	$P2_1/c$	4	5,202	15,575	9,034	90	101,53	90	0,947
22	-77,484	$Pna2_1$	4	11,355	7,765	8,101	90	90	90	0,950
23	-77,457	$P2_1/c$	4	5,946	14,040	8,643	90	90,21	90	0,941
24	-77,445	$Pna2_1$	4	15,069	8,192	5,741	90	90	90	0,958
25	-77,440	$P\bar{1}$	4	5,158	11,746	11,856	92,27	91,95	93,26	0,948
26	-77,432	$Pna2_1$	4	8,539	9,631	8,774	90	90	90	0,941
27	-77,431	$P2_1$	2	5,976	8,099	7,677	90	106,78	90	0,954
28	-77,336	$P2_1/m$	2	5,159	7,761	9,229	90	103,17	90	0,943
29	-77,330	$P\bar{1}$	2	5,239	7,722	9,037	86,64	80,52	80,32	0,955
30	-77,286	$P2_1/c$	4	5,182	17,932	7,873	90	100,99	90	0,945
31	-77,281	$P\bar{1}$	4	7,548	9,631	10,165	87,21	75,53	89,34	0,950
32	-77,271	$P2_1/c$	4	7,536	9,648	11,026	90	116,97	90	0,950
33	-77,267	$P2_1/c$	8	9,240	8,383	18,670	90	97,88	90	0,948

Die Ergebnisse mit den niedrigsten Energien aus allen Vorhersageläufen (in allen Raumgruppen) sind in Tabelle 5-2 aufgeführt. Es wird ein Energiebereich von 2 kJ mol^{-1} betrachtet, ausgehend von der energetisch günstigsten Struktur. Allgemein sind in einem Energiebereich von 5 kJ mol^{-1} über einem globalen Minimum häufig die experimentell gefundenen Polymorphe enthalten. In diesem Bereich wurden für ETBE 304 Strukturen gefunden. Die berechnete, energetisch günstigste Kristallstruktur von ETBE ist orthorhombisch, Raumgruppentyp $P2_12_12_1$ mit $a = 8,527 \text{ \AA}$, $b = 8,636 \text{ \AA}$, $c = 9,537 \text{ \AA}$. Betrachtet man jedoch die Dichte der Kristallpackung, so ist zu erkennen, dass die höchste Dichte mit $0,972 \text{ g cm}^{-3}$ bei der Struktur auf Rang 2 auftritt, die Struktur mit der zweithöchsten Dichte ist Rang 1 mit $0,967 \text{ g cm}^{-3}$ (Abbildung 5-2). Die Energiedifferenz des Rangs 2 zur energetisch günstigsten Struktur beträgt nur $0,54 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Struktur ist monoklin, Raumgruppentyp $C2/m$, mit $a = 14,724 \text{ \AA}$, $b = 7,884 \text{ \AA}$, $c = 6,168 \text{ \AA}$ und $\beta = 102,70^\circ$.

Die Torsionswinkel τ_1 und τ_2 betragen in allen energetisch günstigen Ergebnissen ungefähr 180° . Die *trans*-Konformation von ETBE ist somit nicht nur in der Gasphase^[201], sondern auch im Festkörper energetisch bevorzugt.

5.2.2 Kristallstrukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten

Für die Kristallstrukturbestimmung wurde flüssiges ETBE bei Raumtemperatur in eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von $0,7 \text{ mm}$ eingefüllt und die Kapillare anschließend abgeschmolzen. Um Textureffekte in den Diffraktogrammen zu minimieren, wurden einige Kapillaren zuvor mit amorphem SiO_2 befüllt. Die Proben wurden auf dem Diffraktometer abgeschreckt und bei verschiedenen konstanten Temperaturen zwischen 80 und 160 K gemessen. Mehr als 50 Röntgenpulverdiagramme wurden auf einem STOE-Stadi-P-Diffraktometer mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) und einem gebogenen $\text{Ge}(111)$ -Monochromator in Transmission gemessen. Die Datenaufnahme erfolgte mit einem linearen ortsempfindlichen Detektor in einem Bereich von $2,00^\circ$ bis $69,99^\circ$ in 2θ mit der Software *WinXPow*^[202].

Die Pulveraufnahmen zeigen starke Vorzugsorientierung (Abbildung 5-3). 74 Reflexe ließen sich mit *DICVOL91*^[166] ohne Probleme indizieren. Die Indizierung ergab eine monokline Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = 14,7133(14) \text{ \AA}$, $b = 7,7597(10) \text{ \AA}$, $c = 6,2286(7) \text{ \AA}$, $\beta = 100,999(7)^\circ$ und einem Elementarzellenvolumen $V = 698,07(19) \text{ \AA}^3$. Nach Abschätzung mit Volumeninkrementen nach Hofmann^[203] sind vier Moleküle in der Elementarzelle zu erwarten. Mit den Reflexionsbedingungen sind die Raumgruppen $C2$, Cm oder $C2/m$ möglich. Die Raumgruppe Cm mit $Z = 4$ ist mit nur neun von 503348 Kristallstrukturen in der CSD (Januar 2010) äußerst selten. In $C2/m$ mit $Z = 4$ ist zu beachten, dass das Molekül auf einer Spiegelebene liegen muss. Rang 2 der Kristallstrukturvorhersage entspricht der experimentell gefundenen monoklinen Elementarzelle. Erste Strukturlösungen und Rietveld-Verfeinerungen^[204] waren jedoch aufgrund der starken Textur erfolglos.

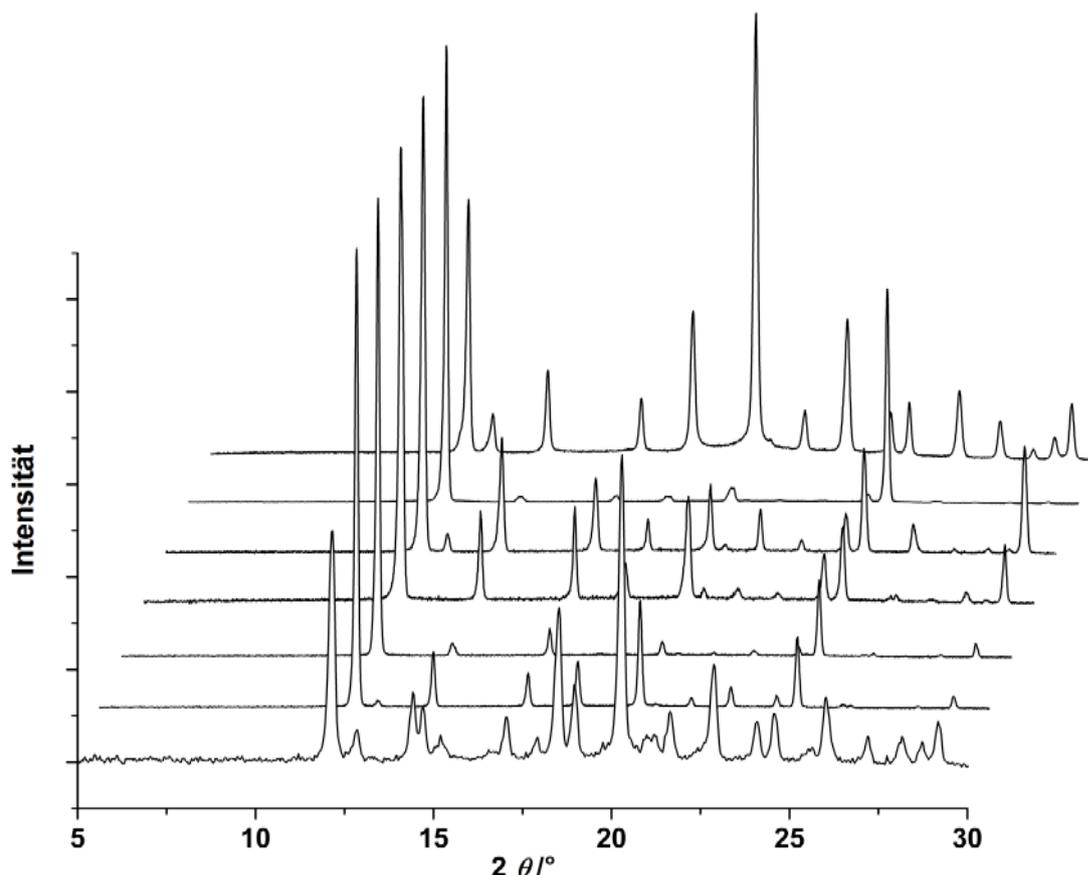


Abbildung 5-3: Typische Röntgenpulverdiagramme von ETBE mit starken Textureffekten.

Die Strukturlösung mit Realraummethoden (Programm *DASH*^[205]) war nur mit einem Diagramm mit reduzierter Vorzugsorientierung (Messung mit amorphen SiO_2) möglich. Die ersten Versuche wurden in der Raumgruppe $C 2$ durchgeführt, da $C 2/m$ eine Obergruppe von $C 2$ ist, und man die Raumgruppe $C 2/m$ auch nach einer Symmetrieanalyse in den Rechnungen in der Raumgruppe $C 2$ finden sollte.

Für die Strukturlösung wurde eine mit DREIDING/X6 und Gasteiger-Ladungen optimierte Molekülstruktur verwendet. Die Torsionswinkel τ_1 und τ_2 (Abbildung 5-1) wurden frei verfeinert. Es zeigte sich, dass das Molekül in *trans*-Konformation auf der Spiegelebene liegt. Die endgültige Strukturlösung in der Raumgruppe $C 2/m$ besaß ein χ^2 von 3,92.

Anschließend erfolgte die Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm *TOPAS*^[206] in der Raumgruppe $C 2/m$ mit einem Molekül auf einer Spiegelebene. Für Bindungslängen und -winkel wurden Restraints verwendet. Die Verfeinerung konvergierte mit akzeptablen *R*-Werten (Tabelle 5-3). Abbildung 5-4 zeigt das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung. Die Vorzugsorientierung entlang $[111]$ ist nur gering ausgeprägt.

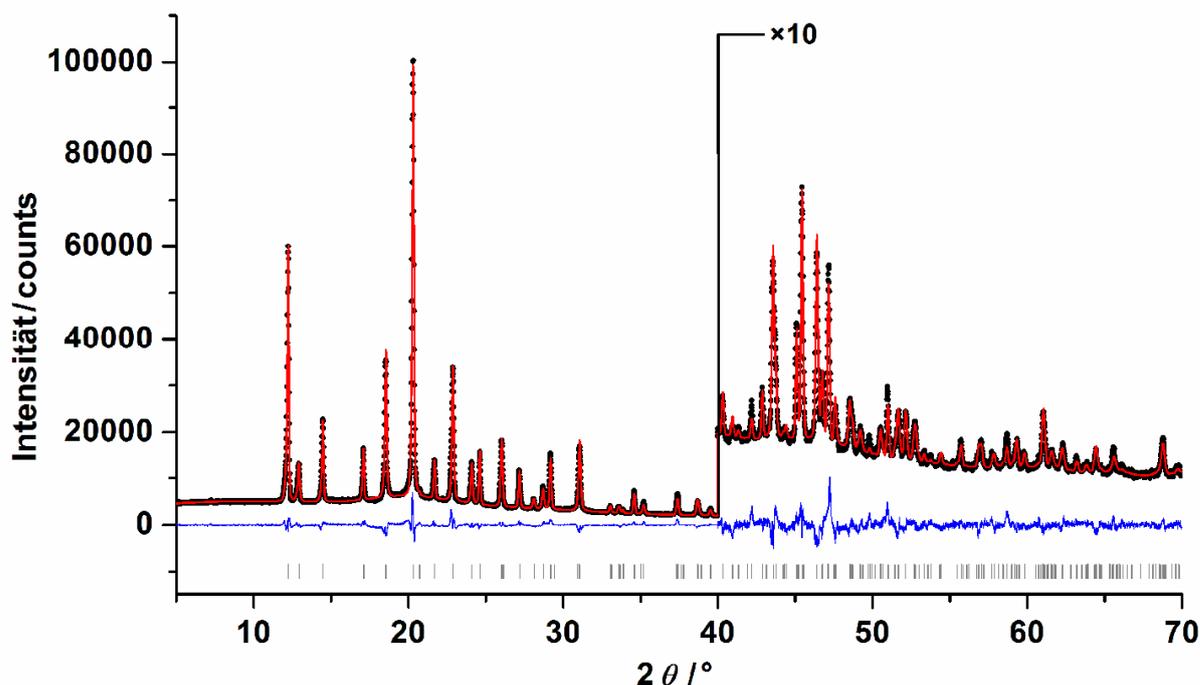


Abbildung 5-4: Rietveld-Verfeinerung der α -Phase von ETBE; experimentelles Pulverdiagramm (schwarz), berechnetes Pulverdiagramm (rot), Differenzkurve (blau), Reflexpositionen (grau).

Die verfeinerte Kristallstruktur (Abbildung 5-5) bestätigt die vorhergesagte Kristallstruktur des Rang 2 (Tabelle 5-2). Die Abweichungen zwischen der experimentellen Kristallstruktur und der vorhergesagten von Rang 2 betragen weniger als $0,12 \text{ \AA}$ bezüglich der Gitterparameter a , b und c , $1,7^\circ$ bezüglich β und $0,05 \text{ \AA}$ bezüglich der Atompositionen der Nichtwasserstoffatome (Abbildung 5-6). Die Moleküle besitzen *trans*-Konformation mit $\tau_1 = \tau_2 = 180^\circ$ und sie liegen auf den Spiegelebenen parallel (010). In [010]-Richtung sind die Moleküle antiparallel gestapelt, um so die sterisch bedingten Abstoßungen der *tert*-Butylgruppen zu verringern. Der kürzeste intermolekulare Abstand beträgt $3,732 \text{ \AA}$ zwischen einem Sauerstoffatom und einem Kohlenstoffatom des Nachbarmoleküls ($\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ -Abstand $2,678 \text{ \AA}$). Die Moleküle im Kristall werden überwiegend durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten.

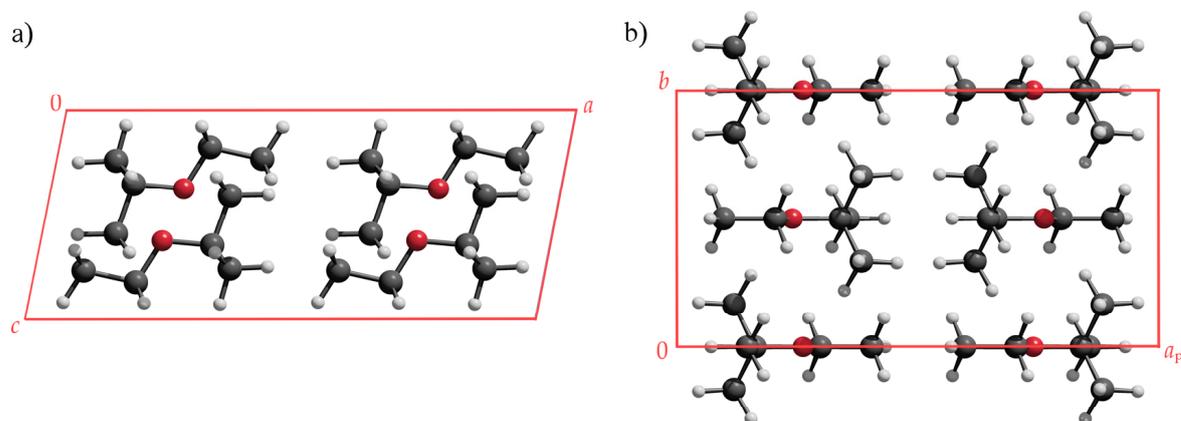


Abbildung 5-5: Kristallstruktur der α -Phase von ETBE: a) Projektion entlang [010], b) Projektion entlang [001].

ETBE kristallisiert in einer für organische Moleküle seltenen Raumgruppe (ca. 1 % der Kristallstrukturen in der CSD). Noch ungewöhnlicher ist die Lage des Moleküls auf einer Spiegelebene (212 von 503348 Strukturen). Wie jedoch die Kristallstruktur zeigt, ist diese ungewöhnliche Packung für ETBE diejenige mit der höchsten Dichte (Tabelle 5-2).

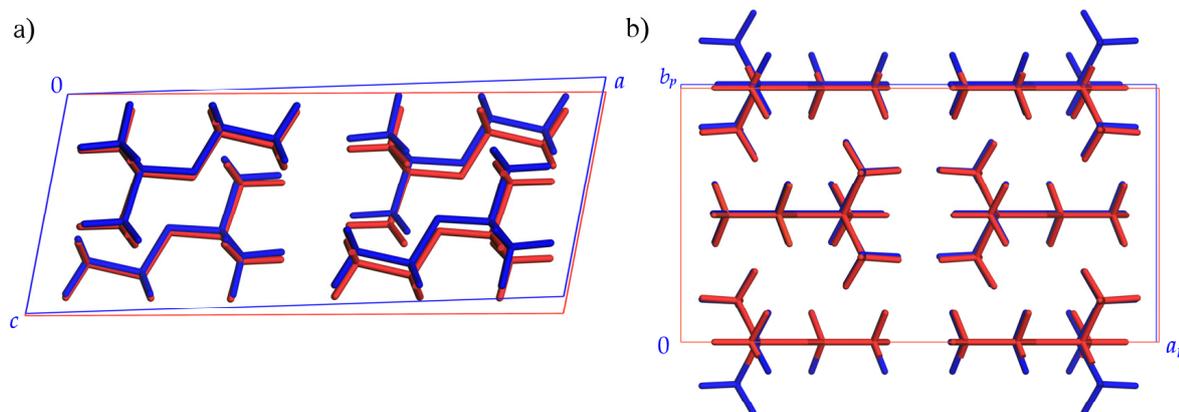


Abbildung 5-6: Vergleich der experimentellen (rot) und der vorhergesagten (blau) Kristallstruktur der α -Phase von ETBE: a) Projektion entlang [010], b) Projektion entlang [001].

Bei ca. 20 % der Pulveraufnahmen konnten zusätzliche Reflexe identifiziert werden. In einem einzigen Fall wurde diese „ β -Phase“ genannte Modifikation mehr oder weniger rein erhalten (Abbildung 5-7). Diese Phase konnte nicht reproduzierbar erhalten werden; sie wurde nur in Proben beobachtet, die als α -Phase auskristallisiert, geschmolzen und anschließend wieder auskristallisiert wurden. Die β -Phase ist metastabil und wandelt sich bei 123 K innerhalb von 3,5 Stunden vollständig in die α -Phase um.

Für DSC-Messungen wurde ein DSC 131 von SETARAM verwendet. Gekühlt wurde mit flüssigem Stickstoff. Während der Versuche wurde die Kammer mit Stickstoff oder bei Messungen bis 103 K mit Helium (vorgekühlt mit flüssigem Stickstoff) gespült. Für Probe und Referenz wurden Aluminium-Tiegel von SETARAM mit einem Volumen von 100 μ L verwendet. Die Abkühl- und Aufheizraten betragen 1, 3, 5, 10 und 20 K verwendet. Einzelne Proben wurden mehrfach auskristallisiert und wieder geschmolzen.

Die DSC-Messungen zeigten unabhängig von Kühl- und Aufheizraten ausschließlich Kristallisation und Schmelzen der Probe. Es konnten keine weiteren Phasenumwandlungen festgestellt werden. Der Schmelzpunkt lag bei $(177,0 \pm 0,2)$ K, Kristallisation setzte bei $(164,0 \pm 0,3)$ K ein.

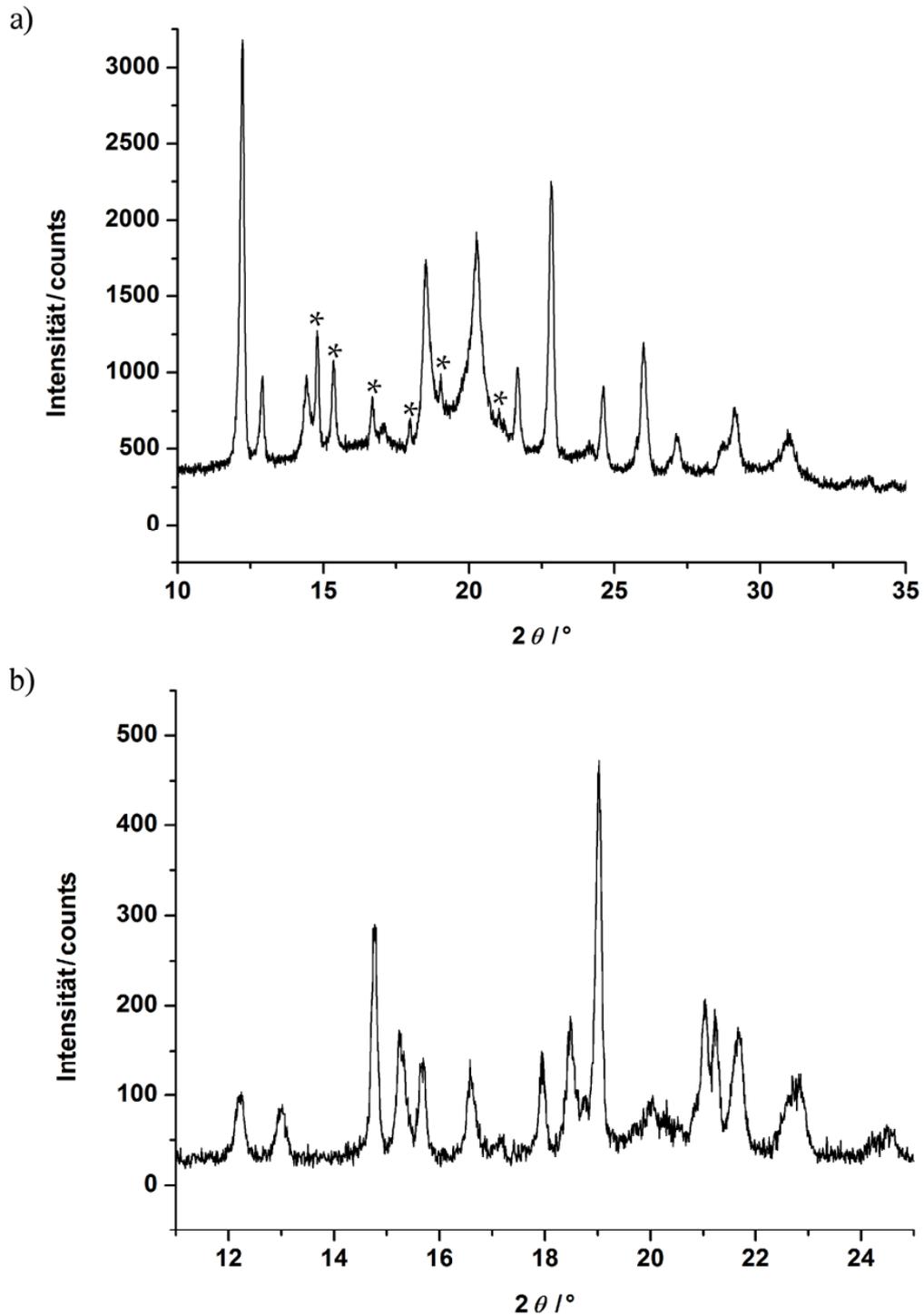


Abbildung 5-7: Röntgenpulverdiagramme der β -Phase von ETBE: a) Mischung mit α -Phase, Reflexe der β -Phase sind markiert; b) vermutliche Reinphase, Kurzzeitmessung.

Die β -Phase konnte bisher weder indiziert werden, noch gelang eine Identifikation dieser Phase in den Ergebnissen der Kristallstrukturvorhersage, da die Pulveraufnahme von geringer Qualität ist. Es ist darüber hinaus zu vermuten, dass auch in diesem Fall starke Textureffekte auftreten und die Reflexintensitäten nicht aussagekräftig sind.

Tabelle 5-3: Messbedingungen und kristallographische Daten von ETBE (α -Phase).

Strahlung	Cu $K_{\alpha 1}$
Wellenlänge	1,54056 Å
2θ -Werte	$2\theta_{\min} = 5,00^\circ$
	$2\theta_{\max} = 69,99^\circ$
	$2\theta_{\text{step}} = 0,01^\circ$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
Gitterkonstanten	$a = 14,7170(3)$ Å
	$b = 7,76462(17)$ Å
	$c = 6,22813(16)$ Å
	$\beta = 101,0148(15)^\circ$
Volumen	$698,59(3)$ Å ³
Z	4
R -Werte	$R_p = 0,034$
	$R_{wp} = 0,046$
	$R'_p = 0,126$
	$R'_{wp} = 0,146$
χ^2	2,714
Datenpunkte	6500
Anzahl der Parameter	114
Anzahl der Restraints	32

5.3 MBO

Die Kristallstruktur von MBO konnte im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich aus Röntgenpulverdaten gelöst werden, obwohl verschiedene Probleme auftraten.

Für die Kristallstrukturbestimmung wurde flüssiges MBO bei Raumtemperatur in eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,7 mm eingefüllt und die Kapillare anschließend abgeschmolzen. Die Proben wurden auf dem Diffraktometer (Kühlung Oxford Cryostream) abgekühlt und mehrfach bei verschiedenen konstanten Temperaturen zwischen 100 und 220 K gemessen. Die Röntgenpulveraufnahmen wurden auf einem STOE-Stadi-P-Diffraktometer mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406$ Å) und einem gebogenen Ge(111)-Monochromator in Trans-

mission gemessen. Die Datenaufnahme erfolgte mit einem linearen ortsempfindlichen Detektor in einem Bereich von $2,00^\circ$ bis $79,99^\circ$ in 2θ mit der Software *WinXPOW*.

Die Röntgenpulverdaten (203 K) ließen sich ohne Probleme mit einer Elementarzelle mit $a = 6,5117(16) \text{ \AA}$, $b = 18,820(8) \text{ \AA}$, $c = 15,294(4) \text{ \AA}$, $\beta = 102,048(17)^\circ$, $V = 1833,0(13) \text{ \AA}^3$ indizieren (Programm *DICVOL91*). Mit den Reflexionsbedingungen ergab sich die Raumgruppe $P 2_1/c$.

Bei der Abschätzung des Zellinhaltes zeigten sich erste Probleme. Der Zellinhalt wurde aus dem Molekülvolumen von *tert*-Butanol bei 220 K und dem Volumen eines weiteren Kohlenstoffatoms nach den Volumeninkrementen von Hofmann^[203] abgeschätzt. Es ergab sich für eine Elementarzelle mit der Raumgruppe $P 2_1/c$ ein selten vorkommender Zellinhalt mit $Z = 12$ und $Z' = 3$. In der CSD trifft dies nur auf 0,1 % der Strukturen zu. Andere Varianten der Volumenabschätzungen ergaben Zellinhalte mit $Z = 17$ oder $Z = 14$, die unwahrscheinlich sind.

Die Strukturlösung wurde mit Realraummethoden (Programm *DASH*) durchgeführt. Wegen der drei unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit und der daraus folgenden erhöhten Anzahl an Parametern in der Strukturlösung wurde die Anzahl der durchgeführten Strukturlösungsdurchläufe sowie die Anzahl der Schritte innerhalb der Strukturlösung ebenfalls erhöht. Für die Lösung wurde eine mit DREIDING und Gasteiger-Ladungen optimierte Molekülstruktur verwendet.

Als Lösung ergaben sich verschiedene Strukturen, die alle gute Differenzkurven und ähnliche χ^2 aufwiesen. Die Kristallstrukturen unterschieden sich in der jeweiligen Position der CH_3 -, OH - und C_2H_3 -Gruppen. Dies erklärt sich aus dem ähnlichen Beugungsvermögen dieser Gruppen.

Als „richtige“ Strukturlösung wurde diejenige ausgewählt, die ein sinnvolles Wasserstoffbrückennetzwerk aufwies (Abbildung 5-8). Die meisten anderen Strukturen enthielten keine oder nur eine Wasserstoffbrückenbindung.

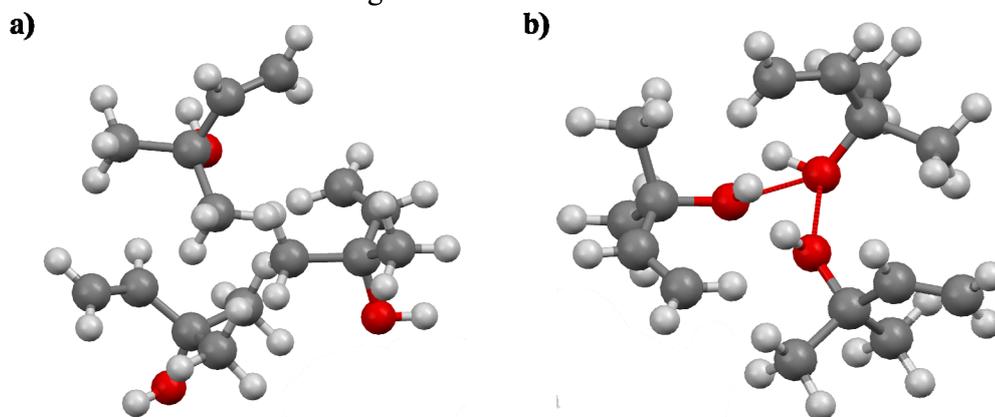


Abbildung 5-8: Beispiele der relativen Lagen der drei unabhängigen MBO-Moleküle aus den Strukturlösungen: a) Beispiel des am häufigsten auftretenden Motivs, b) ausgewähltes Motiv als „richtige“ Lösung. Die Positionen der Wasserstoffatome der OH -Gruppen sind nicht korrigiert.

Anschließend erfolgte die Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm *TOPAS*. Für Bindungslängen und -winkel wurden Restraints verwendet. Die Verfeinerung der Kristallstruktur scheiterte jedoch.

Zur Lösung dieses Problems wurde für die Rietveld-Verfeinerung ein bei 100 K gemessenes Röntgenpulverdiagramm verwendet. Die Röntgenpulverdiagramme von MBO sind stark temperaturabhängig. Die Reflexe verschieben sich anisotrop (Abbildung 5-9); zwei Gitterparameter verkleinern sich, der dritte vergrößert sich und der monokline Winkel verändert sich. Die 100 K-Messung ergab die Gitterparameter $a = 6,4346(3) \text{ \AA}$, $b = 19,1061(8) \text{ \AA}$, $c = 14,5762(6) \text{ \AA}$, $\beta = 102,560(2)^\circ$.

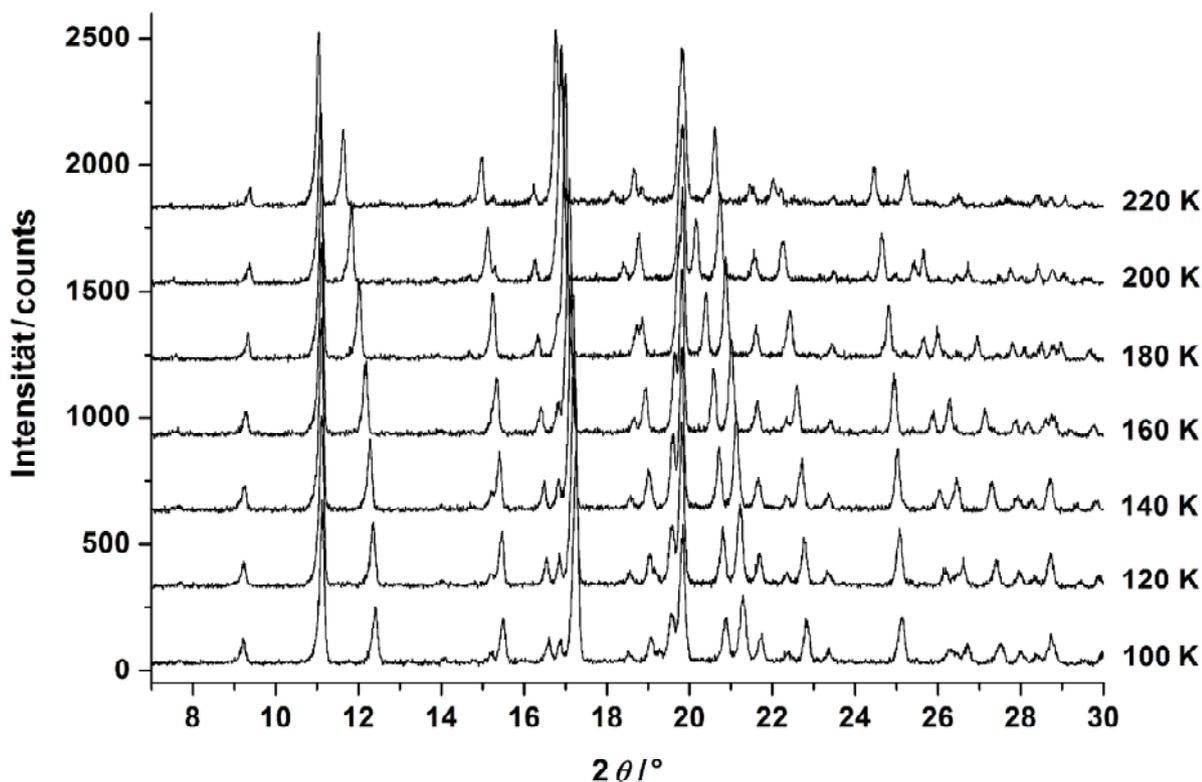


Abbildung 5-9: Röntgenpulverdiffraktogramme von MBO bei verschiedenen Temperaturen.

Die Verfeinerung konvergierte mit akzeptablen *R*-Werten (Tabelle 5-4). In Abbildung 5-10 wird der Rietveld-Plot gezeigt. Die Wasserstoffatompositionen wurden durch Kraftfeldrechnungen optimiert (Kraftfeld *DREIDING*; Atomladungen nach Gasteiger und Marsili; Programm *Materials Studio 4.4 Modul Forcite*).

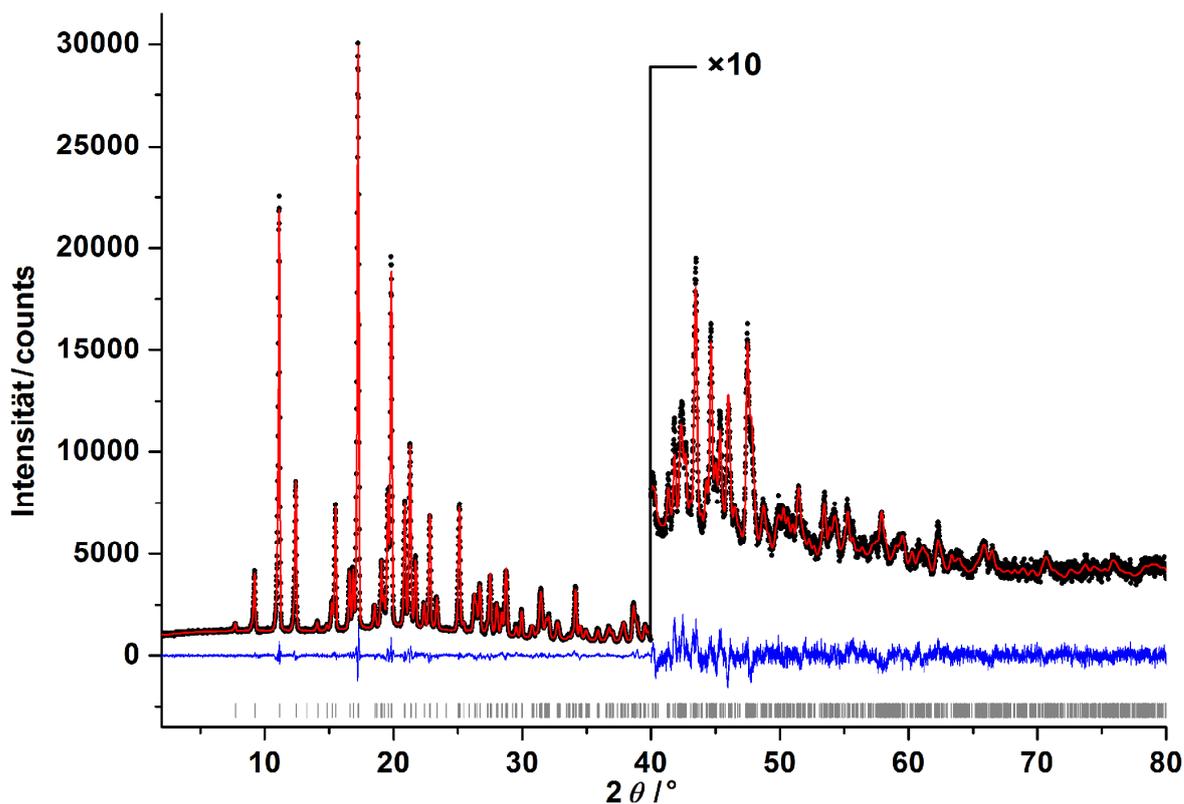


Abbildung 5-10: Rietveld-Verfeinerung von MBO; experimentelles Pulverdiagramm (schwarz), berechnetes Pulverdiagramm (rot), Differenzkurve (blau), Reflexpositionen (grau).

In der Kristallstruktur bilden sich helixartige Strukturen entlang [100] aus (Abbildung 5-11). Jede Helix wird durch die drei symmetrieunabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit gebildet, die durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Das Innere der Helix wird somit aus den polaren Gruppen gebildet. Die unpolaren Gruppen weisen nach außen. Die Elementarzelle enthält insgesamt vier Helices, zwei linksdrehende und zwei rechtsdrehende. Die O...O-Abstände innerhalb der Wasserstoffbrückenbindungen betragen 2,77 Å, 2,75 Å und 2,71 Å.

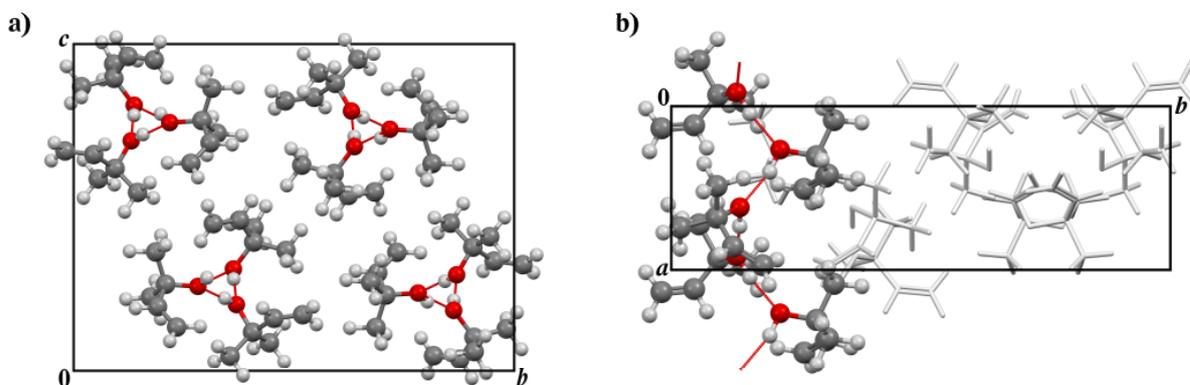


Abbildung 5-11: Kristallpackung von MBO; a) Projektion entlang [100], b) Projektion entlang [001].

Die MBO-Moleküle liegen in verschiedenen Konformationen vor. Der Torsionswinkel C=C–C–O ist bei zwei Molekülen mit 0,5° und 6° ähnlich. Das dritte Molekül weist einen Torsionswinkel von 114° auf. Diese Kristallstruktur wurde durch dispersionskorrigierte DFT-Rechnungen mit dem Programm *GRACE* von Jacco van de Streek bestätigt.

Tabelle 5-4: Messbedingungen und kristallographische Daten von MBO.

Strahlung	Cu K $_{\alpha 1}$
Wellenlänge	1,54056 Å
Messtemperatur	100 K
2θ -Werte	$2\theta_{\min} = 2,00^\circ$
	$2\theta_{\max} = 79,99^\circ$
	$2\theta_{\text{step}} = 0,01^\circ$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 3,43466(13) \text{ \AA}$
	$b = 19,1032(5) \text{ \AA}$
	$c = 14,5943(3) \text{ \AA}$
	$\beta = 102,9119(13)^\circ$
Volumen	$1748,61(75) \text{ \AA}^3$
Z	12
R -Werte	$R_p = 0,031$
	$R_{\text{wp}} = 0,041$
	$R'_p = 0,079$
	$R'_{\text{wp}} = 0,087$
χ^2	1,407
Datenpunkte	7800
Anzahl der Parameter	104
Anzahl der Restraints	36

5.4 2-Butanol-Hemisolvat von Methyl-(2*R*,3*R*)-2-{3-[amino(imino)methyl]benzyl}-3-{[4-(1-oxido-4-pyridinyl)benzoyl]amino}butanoat-hydrochlorid (KS1)

Die Kristallstruktur von KS1 ($C_{25}H_{27}N_4O_4Cl \cdot \frac{1}{2} (C_4H_{10}O)$, Abbildung 5-12) wurde aus Röntgenpulverdaten (Labordaten und Synchrotrondaten) gelöst. Obwohl während der Strukturlösung zahlreiche Probleme auftraten, konnte die Strukturbestimmung letztendlich erfolgreich durchgeführt werden. KS1 ist ein pharmazeutischer Wirkstoff zur Hemmung der Blutgerinnung.^[207] Es besteht aus einem großen, flexiblen Kation, einem Chlorid-Ion als Gegenion und einem Solvensmolekül. Die Zusammensetzung entspricht ungefähr 1:1:0,5.

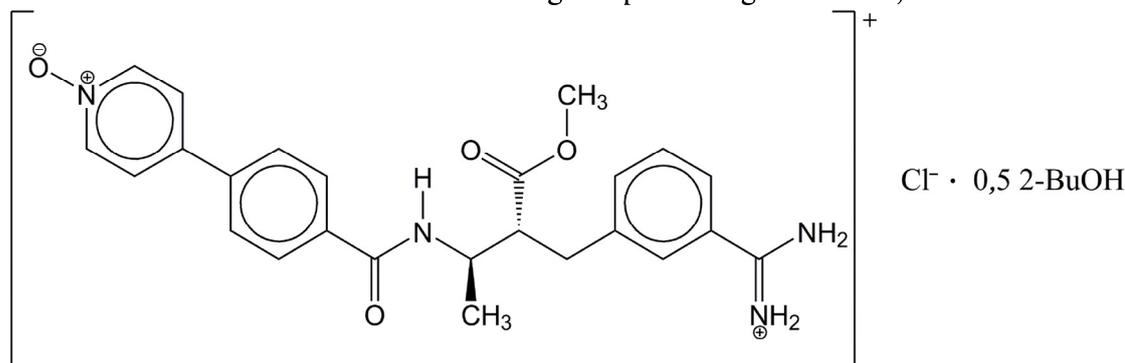


Abbildung 5-12: Valenzstrichformel von KS1.

Die Labordaten wurden von Bruno Baumgartner (Firma Sanofi-Aventis Deutschland GmbH, Frankfurt am Main) auf einem STOE-Stadi-P-Diffraktometer mit $Cu-K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) in Transmission gemessen. Die Datenaufnahme erfolgte mit einem linearen ortsempfindlichen Detektor in einem Bereich von $2,00^\circ$ bis $59,99^\circ$ in 2θ bei Raumtemperatur. Zusätzlich wurden von Philippe Ochsenbein (Sanofi-Aventis, Montpellier) Synchrotronmessungen an der ID31-Beamline am ESRF (Grenoble, Frankreich) durchgeführt ($\lambda = 0,8026 \text{ \AA}$). Die Daten der Synchrotronmessung waren untergrundkorrigiert.

Die Labordaten ließen sich ohne Probleme mit einer Zelle von $a = 12,953 \text{ \AA}$, $b = 11,793 \text{ \AA}$, $c = 18,010 \text{ \AA}$, $\beta = 91,90^\circ$ indizieren (Programm *DICVOL91*). Mit den Reflexionsbedingungen wurde die Auswahl auf die Raumgruppen $C2$, Cm und $C2/m$ eingegrenzt. Da es sich um ein chirales Molekül handelt, ist $C2$ die wahrscheinlichste Raumgruppe.

Während der Strukturlösung traten verschiedene Probleme auf:

Problem 1: Die Auflösung der Synchrotrondaten war nicht hoch genug. Die Reflexprofile waren zu scharf; einige Reflexe bestanden aus lediglich drei Datenpunkten.

➔ Die Auflösung wurde durch Hinzurechnen von Datenpunkten verdoppelt. Zudem wurde mittels einer Gauß-Funktion eine künstliche Reflexverbreiterung durchgeführt (Abbildung 5-13). Für beide Verfahren wurde das im Programm *Materials Studio 4.4*

implementierte Modul *Reflex* verwendet. Für die Reflexverbreiterung wurde dem Programm eine Halbwertsbreite von $0,02^\circ$ vorgegeben.

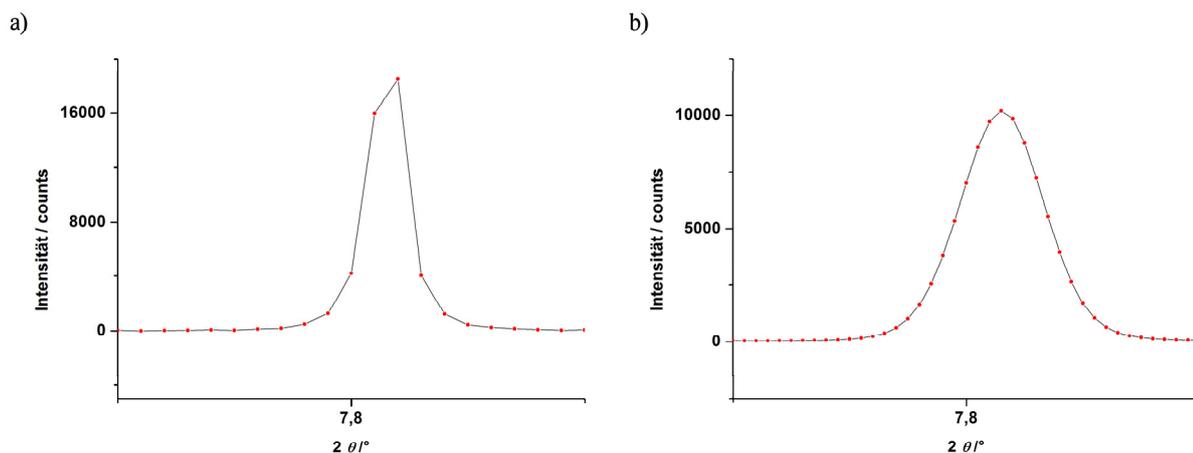


Abbildung 5-13: a) Ausschnitt der Synchrotrondaten im Original, b) Ausschnitt der bearbeiteten Synchrotrondaten nach Verdopplung der Auflösung und künstlicher Reflexverbreiterung.

Somit konnten die Synchrotrondaten für die Rietveld-Verfeinerung verwendet werden. Die Strukturlösung wurde jedoch ausschließlich mit Labordaten durchgeführt (besseres χ^2 bei Pawley-Verfeinerung). Die Kristallstruktur wurde mittels Realraummethoden mit dem Programm *DASH* gelöst. Aufgrund eines Zellvolumens von $2749,5 \text{ \AA}^3$ und eines Molekülvolumens von ca. $661,3 \text{ \AA}^3$ (Volumeninkremente nach Hofmann) war zu vermuten, dass die asymmetrische Einheit ein Kation, ein Chlorid-Ion und ein halbes Solvensmolekül enthält. Als Startgeometrie für das Molekül wurden verschiedene Modelle aus Dichtefunktionaltheorie- und Kraftfeld-Rechnungen (DREIDING/X6) verwendet. Bei der Strukturlösung waren Drehungen um Einfachbindungen (außer bei Methylgruppen) erlaubt. Dann zeigte sich das nächste Problem:

Problem 2: KS1 ist ein großes flexibles Molekül mit einem Gegenion und einem halben Solvensmolekül. Dadurch ergibt sich eine große Anzahl von Parametern für die Strukturlösung (insgesamt 26 Parameter; davon einer frei).

➔ Für die Lösung der Struktur wurde die United-Atom-Methode verwendet; das halbe Solvensmolekül wurde durch ein Chloratom ersetzt. Ein halbes Solvensmolekül entspricht $42/2$ Elektronen; Chlor besitzt 17. Durch den Ersatz konnte die Anzahl der Parameter auf 22 (davon einer frei) verringert werden. Außerdem wurde die Drehung um alle Torsionswinkel auf sinnvolle Bereiche eingeschränkt (betrifft 10 Parameter).

Die Ergebnisse aus der Strukturlösung waren nicht gut; das kleinste χ^2 lag bei 35,9. In vielen Lösungen war die Position des Kations vergleichbar und sah überzeugend aus. Die Positionen des Gegenions und des Solvensmoleküls variierten und konnten erst während der Rietveld-Verfeinerung bestimmt werden. Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem Programm *TOPAS* durchgeführt. Es wurden die Labordaten im gesamten gemessenen Winkelbereich verwendet

(Auflösung 1,75 Å). Für Bindungslängen und -winkel sowie für planare Gruppen wurden Restraints verwendet. Während der Rietveld-Verfeinerung traten die nächsten Probleme auf:

Problem 3: Die Lage des Chlorid-Ions konnte aus der Strukturlösung vermutet werden. Es befand sich wahrscheinlich auf einer speziellen Lage. Somit musste die Position eines zweiten Chlorid-Ions ebenfalls auf einer speziellen Lage gefunden werden.

→ Beide Positionen der Chlorid-Ionen wurden durch Austesten verschiedener möglicher Positionen gefunden; sie befanden sich jeweils auf zweizähligen Achsen.

Problem 4: Die Position des Solvensmoleküls zeigte sich aus der Strukturlösung, in dieser jedoch als Chloratom dargestellt. Dieses lag ebenfalls auf einer zweizähligen Achse. Die endgültige Position, Konformation und Orientierung des racemisch eingesetzten Solvensmoleküls mussten bestimmt werden.

→ Das Solvensmolekül konnte mit einer vierfachen Fehlordnung (Position auf einer zweizähligen Achse) verfeinert werden (Abbildung 5-14).

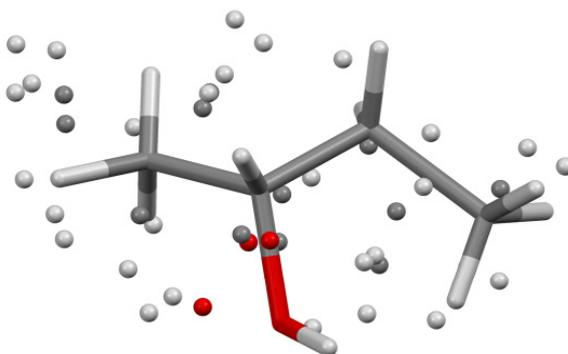


Abbildung 5-14: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von KS1; vierfach fehlgeordnetes 2-Butanol (ein Molekül eingezeichnet, restliche Molekülpositionen als Einzelatome angezeigt).

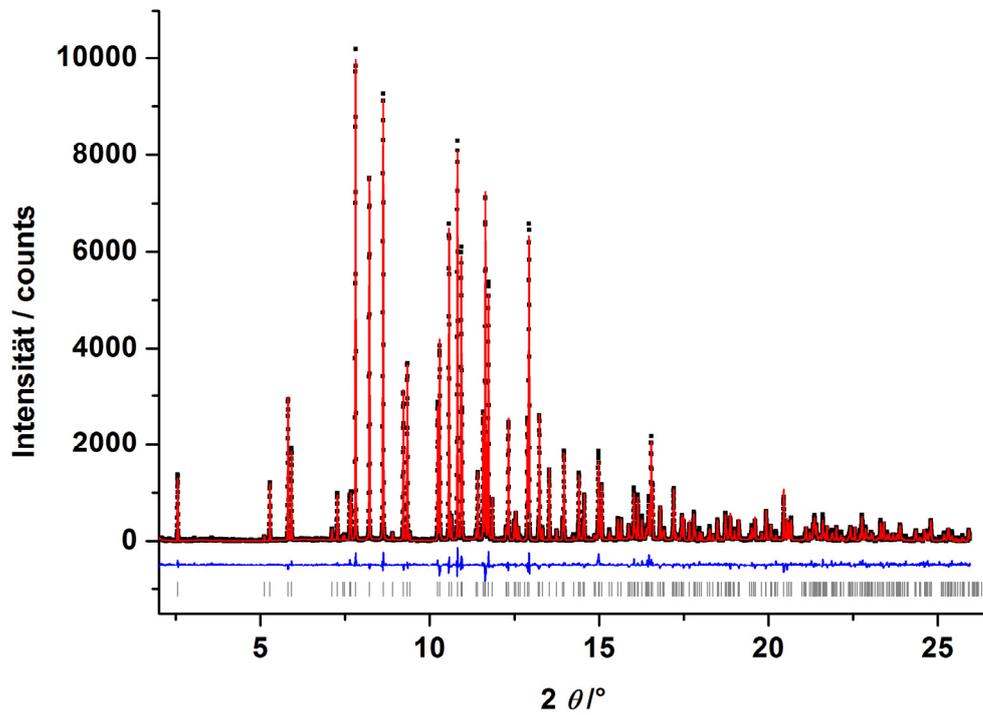
Problem 5: In den Pulverdaten zeigte sich eine starke Vorzugsorientierung. Die Intensitätsverteilungen in den Labordaten und in den Synchrotrondaten wichen voneinander ab.

→ Für die Rietveld-Verfeinerung wurden die Labordaten und die Synchrotrondaten (Auflösung 1,79 Å) im Wechsel verwendet. Erst am Schluss erfolgte eine Anpassung der Vorzugsorientierung sowohl bei den Labordaten als auch bei den Synchrotrondaten. Die Vorzugsorientierungen sind bei beiden ähnlich ausgeprägt.

Problem 6: Im gesamten Verlauf divergierte die Rietveld-Verfeinerung stark.

→ Die Verfeinerung wurde in vielen Einzelschritten und mit Vorsicht durchgeführt, bis sie schließlich konvergierte. Ein Test, die Endstruktur auch ohne Restraints zu verfeinern, zeigte, dass die Struktur stabil blieb (Wasserstoffatompositionen natürlich zum Teil sinnlos).

a)



b)

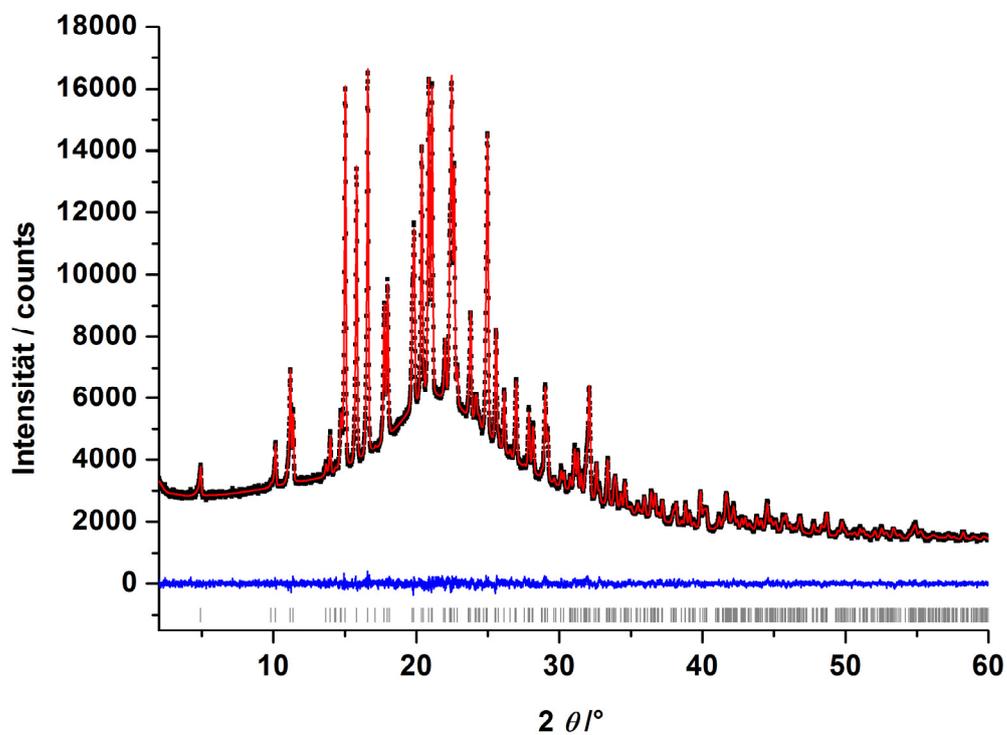


Abbildung 5-15: Rietveld-Verfeinerung von KS1; experimentelles Pulverdiagramm (schwarz), berechnetes Pulverdiagramm (rot), Differenzkurve (blau), Reflexpositionen (grau); a) bearbeitete Synchrotron-daten, b) Labordaten.

Die Verfeinerung konvergierte mit akzeptablen R -Werten (Tabelle 5-5). In Abbildung 5-15 werden die Rietveld-Diagramme gezeigt. Alle Angaben beziehen sich auf eine Strukturbestimmung mit einem zweifach fehlgeordneten Solvensmolekül, die Ergebnisse mit einem vierfach fehlgeordneten Molekül sind geringfügig besser; jedoch ist die Bestimmung dieser Fehlordnung aus Pulverdaten nicht exakt.

Tabelle 5-5: Messbedingungen und kristallographische Daten von KS1.

	Synchrotronmessung	Labormessung
Strahlung	Synchrotron	Cu $K_{\alpha 1}$
Wellenlänge	0,802600 Å	1,54056 Å
2θ -Werte	$2\theta_{\min} = 2,00^\circ$	$2\theta_{\min} = 2,00^\circ$
	$2\theta_{\max} = 29,95^\circ$	$2\theta_{\max} = 59,99^\circ$
	$2\theta_{\text{step}} = 0,005^\circ$	$2\theta_{\text{step}} = 0,01^\circ$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2$	$C2$
Gitterkonstanten	$a = 12,95450(12)$ Å	$a = 12,9552(2)$ Å
	$b = 11,79373(12)$ Å	$b = 11,7938(3)$ Å
	$c = 18,01071(19)$ Å	$c = 18,0207(4)$ Å
	$\beta = 91,8997(5)^\circ$	$\beta = 91,8964(11)^\circ$
Volumen	$2750,20(5)$ Å ³	$2751,90(10)$ Å ³
Z	4	4
R -Werte	$R_p = 0,098$	$R_p = 0,014$
	$R_{wp} = 0,195$	$R_{wp} = 0,018$
	$R'_p = 0,109$	$R'_p = 0,087$
	$R'_{wp} = 0,212$	$R'_{wp} = 0,079$
χ^2	7,371	1,186
Datenpunkte	4791	5800
Anzahl der Parameter	291	294
Anzahl der Restraints	209	209

KS1 kristallisiert in der Raumgruppe $C2$ mit $Z=4$. Die Gitterkonstanten sind $a = 12,95450(12)$ Å, $b = 11,79373(12)$ Å, $c = 18,01071(19)$ Å, $\beta = 91,8997(5)^\circ$. Die Kristallpackung ist in Abbildung 5-16 zu sehen. Die Kationen bilden eine Doppelschichtstruktur mit abwechselnden polaren und unpolaren Bereichen (Stapelung der Schichten entlang [001]).

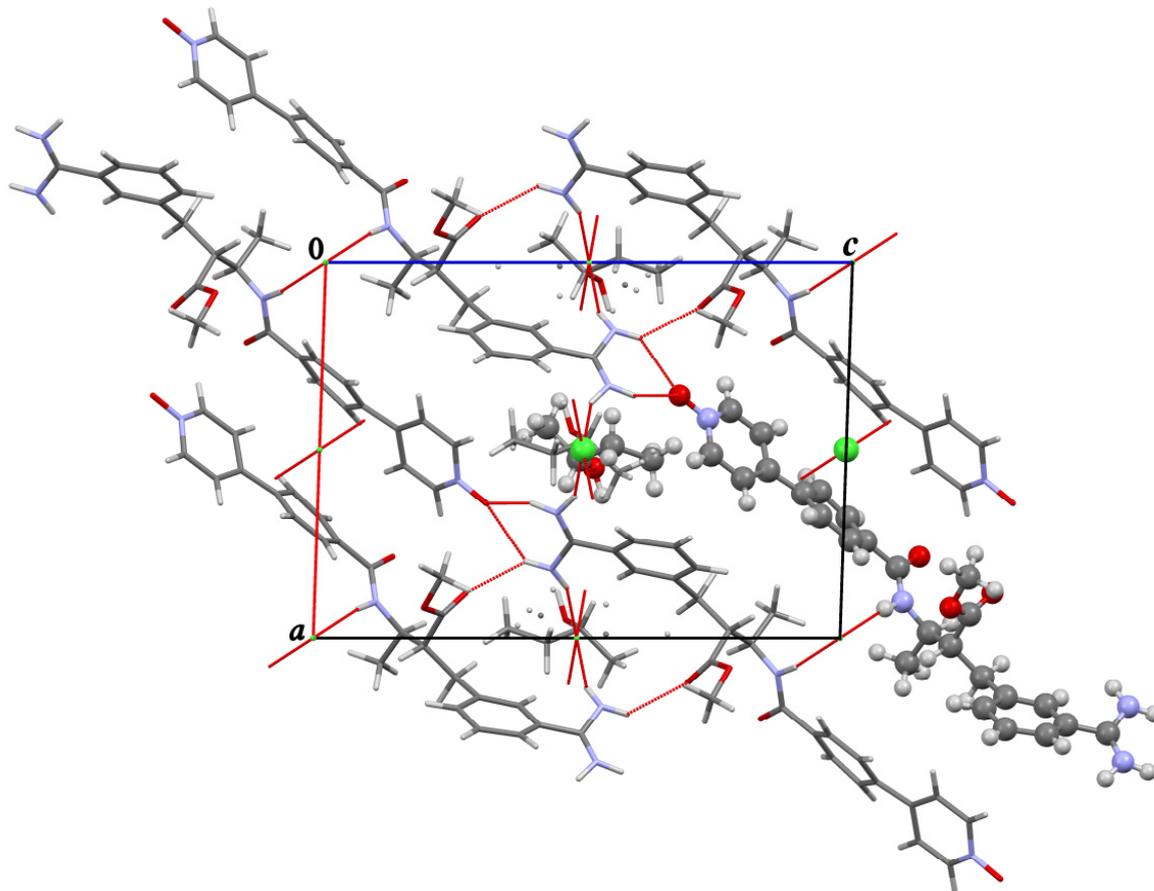


Abbildung 5-16: Kristallpackung von KS1, Projektion entlang [010].

Die Kristallstruktur zeigt ein komplexes dreidimensionales Wasserstoffbrückennetzwerk. Das Kation bildet acht, ein Chlorid-Ion vier und das andere Chlorid-Ion zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Das Solvensmolekül bildet keine Wasserstoffbrückenbindungen.

Zwischen der endgültigen Struktur aus den Labordaten und den Sychrotrondaten gibt es kaum Abweichungen (Abbildung 5-17).

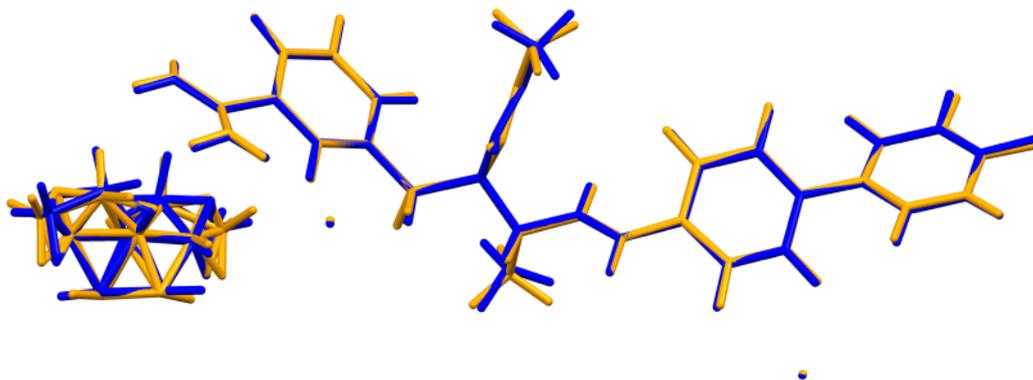


Abbildung 5-17: Vergleich der verfeinerten Strukturen aus Synchrotrondaten (blau) und Labordaten (orange).

5.5 Pigment Red 57:1 (P.R. 57:1)^[SH5]

P.R. 57:1 (1, Abbildung 5-18) ist das wichtigste organische Rotpigment mit einer weltweiten Jahresproduktion von mehr als 50 000 Tonnen. Es findet sich in der Druckfarbe in vielen Zeitungen, Zeitschriften und Fachzeitschriften, u. a. The New York Times, Bild, Angewandte Chemie.

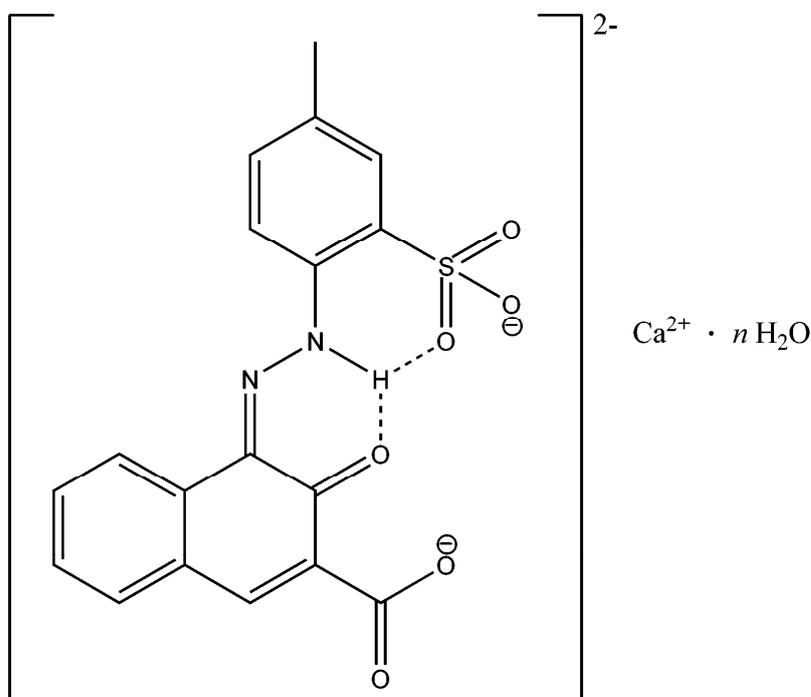


Abbildung 5-18: Valenzstrichformel von P.R. 57:1 (1).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kristallstrukturen von drei Phasen (zwei Hydratphasen und eine Anhydratphase) des P.R. 57:1 bestimmt. Die Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit Sándor Bekő durchgeführt, der die Synthese und Aufreinigung, das Polymorphie-Screening, die vollständige Charakterisierung der drei Phasen und die Indizierung durchführte.^[SH5]

Bei der Synthese entsteht ein Trihydrat von P.R. 57:1, das sich bei Erwärmung auf 323 K bei einer relativen Luftfeuchte von 20 % in ein Monohydrat umwandelt. Bei 298 K und einer relativen Luftfeuchte von 90 % rehydratisiert das Monohydrat zum Trihydrat. Bei über 463 K entsteht ein Anhydrat, das stark hygroskopisch ist und sich bei Raumtemperatur sofort wieder in das Monohydrat umwandelt (Abbildung 5-19). Die Farben der drei Phasen unterscheiden sich: Das Trihydrat ist carminrot, wohingegen das zum Drucken verwendete Monohydrat magentafarben ist, während das Anhydrat seinerseits dunkel-magenta ist. Die Umwandlung zwischen Mono- und Trihydrat kann auch im gedruckten Zustand stattfinden.

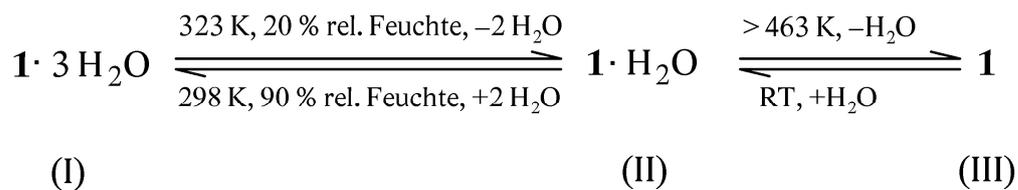


Abbildung 5-19: De- und Rehydratation von P.R. 57:1.

Zur Kristallstrukturbestimmung wurden die Röntgenpulverdiagramme auf einem STOE-Stadi-P-Diffraktometer mit Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) und mit einem gebogenen Ge(111)-Monochromator in Transmission gemessen. Die Datenaufnahme erfolgte mit einem linearen ortsempfindlichen Detektor in einem Bereich von $2,00^\circ$ bis $79,99^\circ$ in 2θ . Die Messungen von I und II wurden bei Raumtemperatur und die von III bei 500 K durchgeführt.

Die drei Pulverdiagramme ließen sich mit *DICVOL91* indizieren:

I $a = 8,765 \text{ \AA}, b = 5,816 \text{ \AA}, c = 37,912 \text{ \AA}, \beta = 90,837^\circ$

II $a = 8,362 \text{ \AA}, b = 5,935 \text{ \AA}, c = 35,411 \text{ \AA}, \beta = 94,416^\circ$

III $a = 8,223 \text{ \AA}, b = 5,908 \text{ \AA}, c = 35,177 \text{ \AA}, \beta = 93,108^\circ$

Mit den Reflexionsbedingungen ergab sich als wahrscheinlichster Raumgruppentyp in allen drei Fällen $P2_1/c$.

Alle Kristallstrukturlösungen wurden mittels Realraummethoden mit dem Programm *DASH* durchgeführt. Erste Strukturversuche von Sándor Bekó mit der Molekülstruktur des Anions eines DMSO-Solvates von **1** als Startstruktur scheiterten.

Die Strukturlösung von II wurde anschließend mit der Molekülstruktur des Anions aus der bekannten Kristallstruktur des Magnesium-Salzes von **1** und die Strukturlösung von I und III mit der Molekülstruktur des Anions aus II durchgeführt. Zur Verringerung der Parameter in der Strukturlösung wurde die Struktur des Trihydrates mit einem Anion, einem Calcium-Ion sowie einem Wassermolekül in der asymmetrischen Einheit gelöst, das Monohydrat und das Anhydrat mit einem Anion und einem Calcium-Ion in der asymmetrischen Einheit. Die Positionen der zusätzlichen Wassermoleküle wurden während der Rietveld-Verfeinerung durch eine Monte-Carlo-Suche bestimmt.

Anschließend erfolgten die Rietveld-Verfeinerungen mit dem Programm *TOPAS*. Für Bindungslängen und -winkel sowie für planare Gruppen wurden Restraints verwendet. Die Verfeinerungen konvergierten mit akzeptablen *R*-Werten (Tabelle 5-6). In Abbildung 5-20 werden die Rietveld-Diagramme gezeigt.

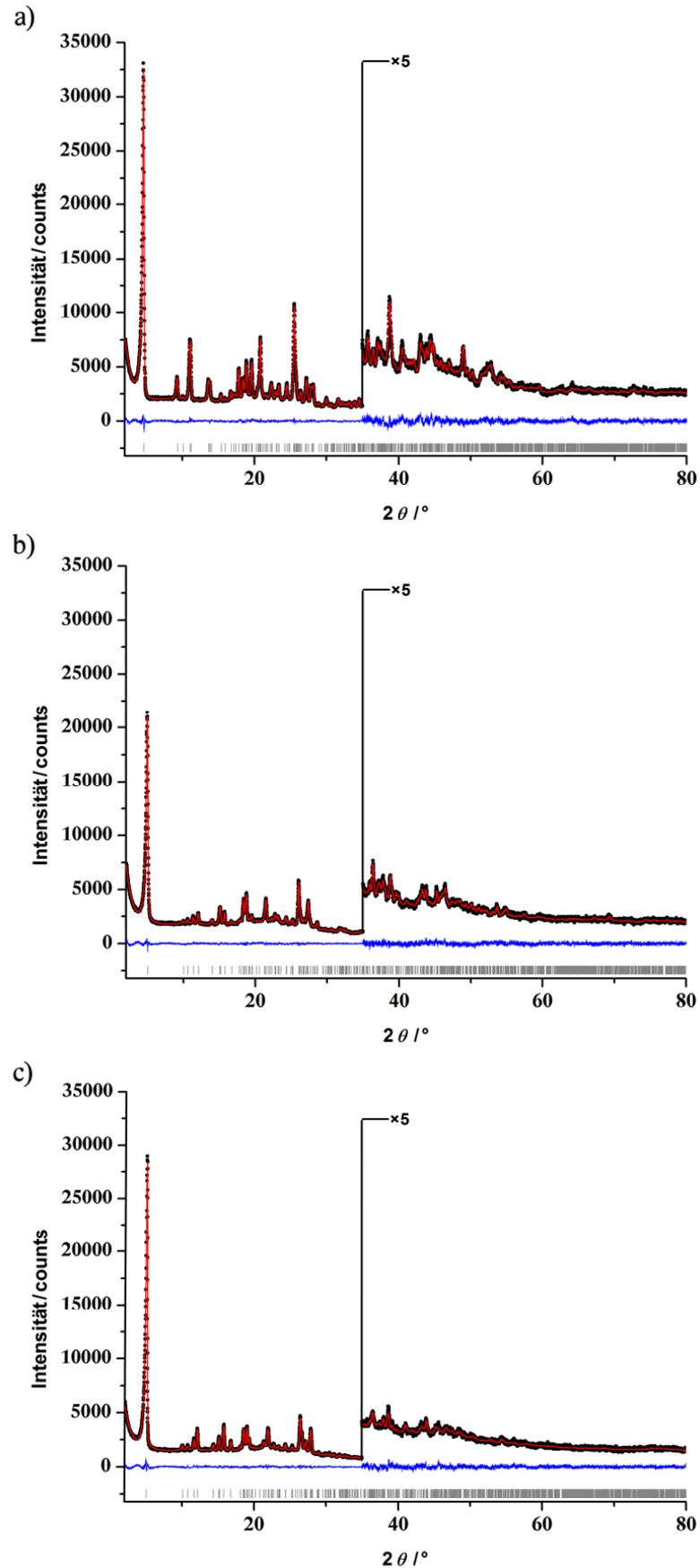


Abbildung 5-20: Rietveld-Verfeinerung von P.R. 57:1; experimentelles Pulverdiagramm (schwarz), berechnetes Pulverdiagramm (rot), Differenzkurve (blau), Reflexpositionen (grau); a) I, b) II, c) III.

Tabelle 5-6: Messbedingungen und kristallographische Daten von P.R. 57:1.

	I	II	III
Strahlung	Cu K $_{\alpha 1}$	Cu K $_{\alpha 1}$	Cu K $_{\alpha 1}$
Wellenlänge	1,54056 Å	1,54056 Å	1,54056 Å
2 θ -Werte	2 θ_{\min} = 2,00°	2 θ_{\min} = 2,00°	2 θ_{\min} = 2,00°
	2 θ_{\max} = 79,99°	2 θ_{\max} = 79,99°	2 θ_{\max} = 79,99°
	2 θ_{step} = 0,01°	2 θ_{step} = 0,01°	2 θ_{step} = 0,01°
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 $_1$ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 $_1$ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 $_1$ / <i>c</i>
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 8,7613(5) Å	<i>a</i> = 8,3597(6) Å	<i>a</i> = 8,2226(6) Å
	<i>b</i> = 5,8155(3) Å	<i>b</i> = 5,9307(5) Å	<i>b</i> = 5,9076(5) Å
	<i>c</i> = 37,943(2) Å	<i>c</i> = 35,359(3) Å	<i>c</i> = 35,181(4) Å
	β = 90,883(3)°	β = 94,462(5)°	β = 93,109(6)°
Volumen	1933,03(18) Å ³	1747,7(2) Å ³	1706(3) Å ³
<i>Z</i>	4	4	4
<i>R</i> -Werte	<i>R</i> _p = 0,028	<i>R</i> _p = 0,024	<i>R</i> _p = 0,028
	<i>R</i> _{wp} = 0,031	<i>R</i> _{wp} = 0,031	<i>R</i> _{wp} = 0,037
	<i>R</i> ' _p = 0,079	<i>R</i> ' _p = 0,118	<i>R</i> ' _p = 0,130
	<i>R</i> ' _{wp} = 0,087	<i>R</i> ' _{wp} = 0,110	<i>R</i> ' _{wp} = 0,124
χ^2	1,264	1,113	1,235
Datenpunkte	7800	7800	7800
Anzahl der Parameter	148	142	138
Anzahl der Restraints	76	76	76

Die in Abbildung 5-21 gezeigten Kristallpackungen der drei Phasen zeigen, dass es einige Gemeinsamkeiten gibt. Das Monohydrat und das Anhydrat sind isostrukturell. Alle drei bilden Doppelschichtstrukturen mit einer polaren Schicht (Calcium-Ionen, Carboxylat-, Keto-, Sulfonatgruppen und Wassermoleküle) und einer unpolaren Schicht (Naphthalin-, Toluolfragmente) aus. Zwischen den Atomen in der polaren Schicht gibt es Wasserstoffbrückenbindungen und Coulomb-Wechselwirkungen. Die Fragmente der unpolaren Schicht werden ausschließlich durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten.

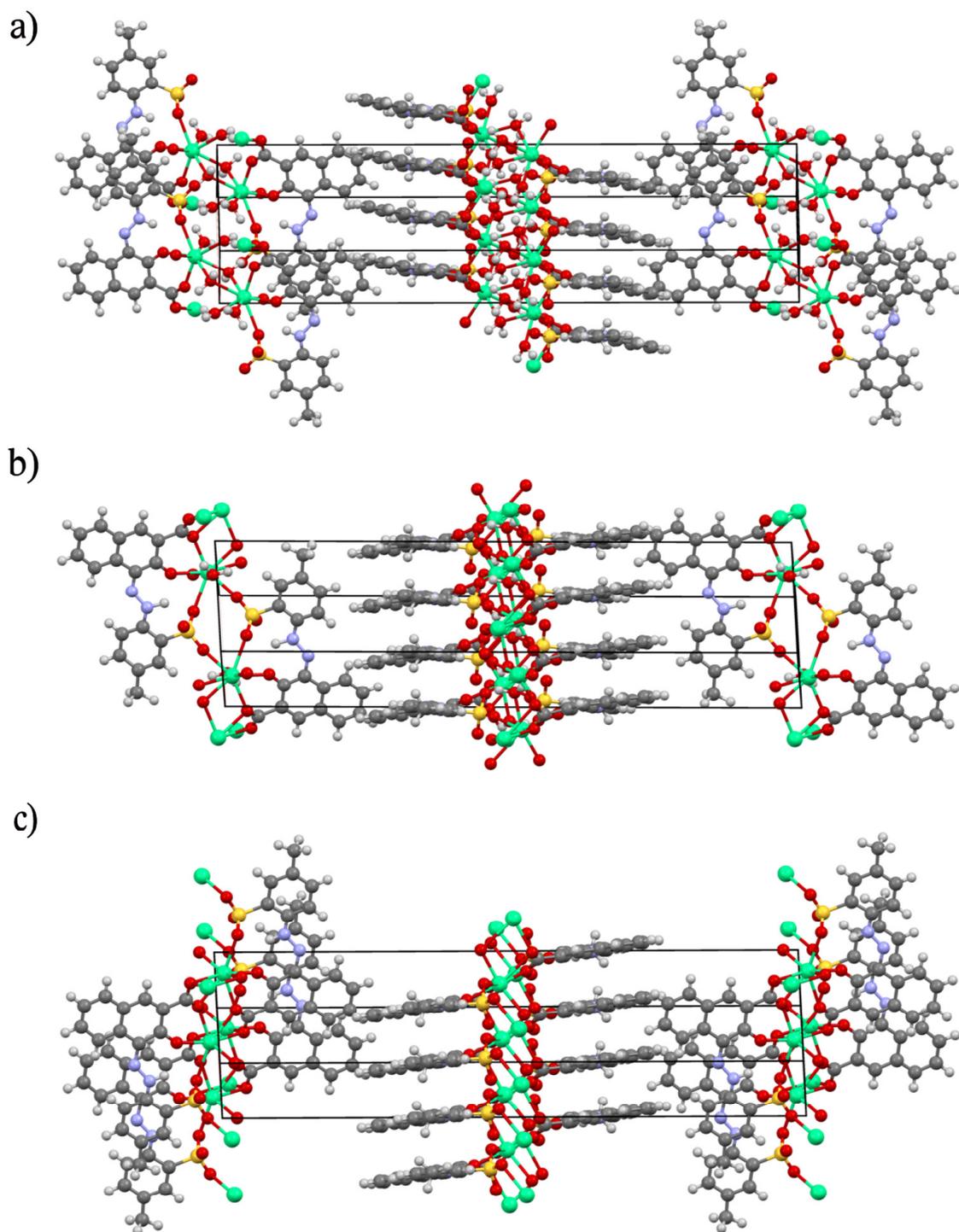
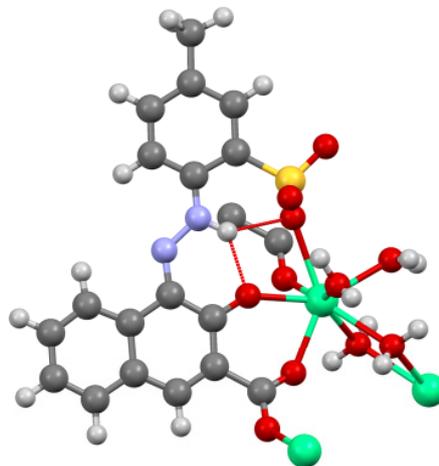


Abbildung 5-21: Kristallpackung von P.R. 57:1, Projektion entlang [210]; a) I, b) II, c) III.

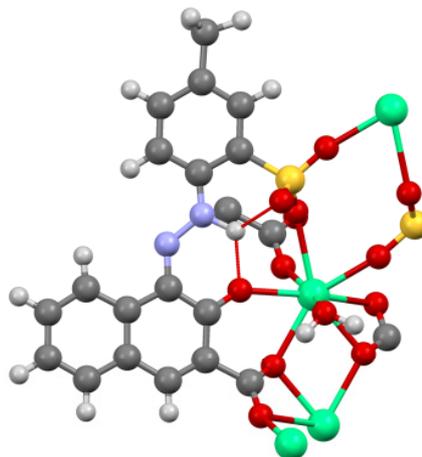
Die größten Unterschiede zwischen den Phasen zeigen sich in der Koordinationssphäre des Calcium-Ions (Abbildung 5-22). Im Trihydrat besitzt das Calcium eine achtfache Koordination. Das Anion bindet mit seiner Sulfonat-, Keto- und Carboxylatgruppe an ein Calcium-Ion. Zusätzlich koordiniert das Calcium-Ion an ein zweites Anion (Carboxylatgruppe) sowie an vier Wassermoleküle. Zwei Wassermoleküle verbrücken zwei benachbarte Calcium-Ionen, auch die Carboxylatgruppe des Anions verbrückt zwei Calcium-Ionen. Es bildet sich eine Leiterstruktur.

Im Monohydrat sind Koordinationen zu Wassermolekülen nicht vorhanden, dennoch ist das Calcium-Ion achtfach koordiniert. Die wegfallenden Wassermoleküle werden durch Koordinationen an zwei weitere Carboxylatgruppen und eine weitere Sulfonatgruppe ausgeglichen. Die Koordinationen an ein Wassermolekül sowie an die Sulfonat-, Keto- und die zwei Carboxylatgruppen bleiben erhalten.

a)



b)



c)

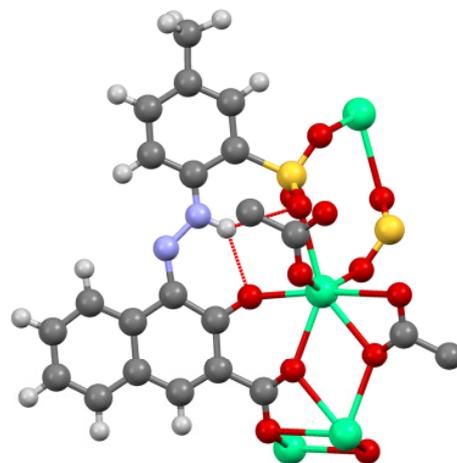


Abbildung 5-22: Koordinationsgeometrie im P.R. 57:1, es sind nur intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eingezeichnet, a) I, b) II, c) III.

Im Anhydrat entfällt die Koordination an das Wassermolekül vollends. Das Calcium-Ion ist siebenfach koordiniert. Die Struktur verändert sich kaum. Die siebenfache Koordination erklärt wahrscheinlich die starke hygroskopische Eigenschaft des Anhydrats. Die achtfache Koordination des Calcium-Ions ist bevorzugt, und der Wiedereinbau des Wassermoleküls erfolgt ohne nennenswerte Änderungen in die Struktur.

6 Zusammenfassung

Die Wechselwirkungen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) mit Eis in der Atmosphäre sind für viele umweltrelevante Aspekte von Interesse, dennoch gibt es bisher erst wenige Untersuchungen zu dieser Thematik.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Wechselwirkungen verschiedener VOCs mit Eis durch Kraftfeldrechnungen simuliert. Als Substanzen wurden das Keton Aceton, die Kohlenwasserstoffe Isopren und Mesitylen, die Alkohole Ethanol, *tert*-Butanol, 2-Methyl-3-buten-2-ol (MBO) und Perillylalkohol, die Ether Methyl-*tert*-butylether und Ethyl-*tert*-butylether (ETBE) sowie die Aldehyde Nonanal und Methacrolein ausgewählt.

Hierbei wurden sowohl die Adsorption an die (0001)-Oberfläche (Basisfläche) und die (10 $\bar{1}$ 0)-Fläche (Prismenfläche) von hexagonalen Eiskristallen (Eis I_h) und an die (111)-Oberfläche von kubischem Eis (Eis I_c) als auch die Adsorption in Eiskristallen und an den darin enthaltenen Linien- und Flächendefekten betrachtet. Für jedes VOC wurden die resultierenden Strukturen sowie die dazu gehörigen Enthalpien ermittelt und mittels Boltzmann-Statistik ausgewertet.

Für die Berechnung der Wechselwirkungen von VOC mit Eis wurde ein Kraftfeld entwickelt, das sowohl die Strukturen von Eis I_h und Eis I_c als auch die Strukturen der organischen Moleküle und ebenso die Wechselwirkungen zwischen Eis und organischem Molekül gut wiedergibt. Es basiert auf dem für organische Moleküle verwendeten DREIDING-Kraftfeld und wurde modifiziert mit Parametern für Wasser aus dem TIP5P-E-Kraftfeld, mit positiven Ladungen auf den beiden Wasserstoffatomen und zwei negativen Ladungen an den „Positionen“ der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms. Das Kraftfeld wurde an *Ab-initio*-Rechnungen und experimentellen Daten validiert.

Die Simulationen erbrachten folgende Ergebnisse:

- Unpolare Kohlenwasserstoffe wie Isopren oder Mesitylen werden nur in geringem Maße an den Eisoberflächen adsorbiert; eine Adsorption in die Eiskristalle ist energetisch noch wesentlich ungünstiger. Für diese Verbindungen ist der Austrag aus der Atmosphäre durch Wechselwirkungen mit der Eisphase daher nicht relevant.
- Sauerstoffhaltige Verbindungen werden an der Eisoberfläche gut adsorbiert. Zwischen dem VOC-Molekül und der Eisoberfläche bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus. Ihre Anzahl ist abhängig von der Art des Moleküls (Keton, Aldehyd, Ether oder Alkohol). Alkohole bilden drei Wasserstoffbrückenbindungen mit der Eisoberfläche aus, alle anderen Verbindungen zwei. Die Simulationen zeigen, dass die nasse Deposition durch Wechselwirkungen mit der Eisphase für diese Stoffe ein Austragsweg aus der Atmosphäre ist, der nicht vernachlässigt werden darf.

- Bei einem Einbau von VOC-Molekülen in den Eiskristall wird die Eisstruktur teilweise erheblich verzerrt. Je kleiner die VOC-Moleküle sind, desto geeigneter sind sie für einen Einbau in den Eiskristall; bei größeren Molekülen ist der Einbau aufgrund des sterischen Anspruchs behindert. Zunehmende Größe des Moleküls begünstigt andererseits die Adsorption.
- Die meisten VOCs werden an der Prismenfläche von Eis I_h ebenso gut adsorbiert wie an der Basisfläche. Eine Ausnahme ist das Aceton, das an der Prismenfläche deutlich stärker bindet. Die beiden experimentell gefundenen Enthalpien für Adsorption von Aceton konnten mit Hilfe der Simulationen erklärt werden. Es ist wahrscheinlich, dass der Grund für die unterschiedlichen gemessenen Enthalpien die Adsorption an die Basis- und an die Prismenfläche von Eis I_h ist, und nicht die bisher vermutete Adsorption an Eis I_h und Eis I_c .

Parallel zu den theoretischen Untersuchungen wurde eine Apparatur entwickelt, mit der sich die Ad- und die Absorption von VOCs beim Wachsen der Eiskristalle experimentell untersuchen lässt. Die Eiskristalle entstehen dabei unter kontrollierten Bedingungen und wachsen, wie in der Atmosphäre, durch Anlagerung von Wasserdampf. Gleichzeitig wird dem Wasserdampf eine definierte Menge an VOC zugegeben. Das entstehende Eis wurde mittels GC analysiert. Als alternatives Analyseverfahren zur Bestimmung von VOCs in Wasser wurde ein NMR-Verfahren entwickelt, das quantitative Messungen im dreistelligen ppm-Bereich erlaubt. Erste Untersuchungen an Eiskristallen, die in Gegenwart von ETBE erzeugt wurden, zeigten, dass dieses VOC – wie auch in den Simulationen vorhergesagt – überwiegend an der Oberfläche von Eis adsorbiert, und nicht in den Eiskristall eingebaut wird.

Für ETBE wurde im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich die Kristallstruktur der α -Phase aus Röntgenpulverdaten durch Kristallstrukturvorhersage und Realraummethoden bestimmt. ETBE kristallisiert in der für organische Verbindungen sehr seltenen Raumgruppe $C2/m$. Die experimentelle Kristallstruktur entspricht der von der Dichte her günstigsten, von der Gitterenergie her zweitgünstigsten vorhergesagten Kristallstruktur. Die Kristallstruktur eines zweiten VOCs, MBO, konnte ebenfalls aus Röntgenpulverdaten bestimmt werden, obwohl die Kristallstruktur drei symmetrieunabhängige Moleküle pro asymmetrischer Einheit enthält. Da sowohl ETBE als auch MBO bei Raumtemperatur flüssig sind, wurden beide für die Messungen bei tiefer Temperatur kristallisiert.

Die Kristallstrukturen dieser beiden VOCs können wiederum zur Simulation von sekundären organischen Aerosolen in der Atmosphäre genutzt werden.

Auch die Kristallstrukturen zweier weiterer Verbindungen konnten aus Röntgenpulverdaten bestimmt werden: zum einen die Strukturen des Trihydrates, des Monohydrates und des Anhydrates von Pigment Red 57:1 ($C_{18}H_{12}CaN_2O_6S$), dem wichtigsten industriellen Rotpigment, mit dem weltweit die Mehrheit aller Zeitungen und Zeitschriften gedruckt werden, zum ande-

ren die Struktur des 2-Butanol-Hemisolvats von Methyl-(2*R*,3*R*)-2-{3-[amino(imino)methyl]benzyl}-3-{[4-(1-oxido-4-pyridinyl)benzoyl]amino}butanoat-hydrochlorid. Mit diesen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass Kristallstrukturen organischer Verbindungen aus Röntgenpulverdaten auch dann bestimmt werden können, wenn verschiedene Probleme kombiniert auftreten, z.B. schlecht kristalline Pulver, Textur, Solvate, Hydrate, Fehlordnung, funktionelle Gruppen mit vergleichbarer Streukraft, mehrere symmetrieunabhängige Moleküle, hohe Anzahl von Parametern bei der Strukturlösung etc.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen deutlich, dass die Wechselwirkungen zwischen sauerstoffhaltigen VOC-Molekülen und der Eisphase nicht vernachlässigt werden dürfen. Sie sollten in Simulationen der Atmosphäre berücksichtigt werden, um so Aussagen über Auswirkungen auf das Klima und andere umweltrelevante Aspekte zu verbessern.

A Literaturverzeichnis

A.1 Eigene Veröffentlichungen

- [SH1] S. M. Hammer, R. Panisch, M. Kobus, J. Glinnemann, M. U. Schmidt, „Simulation of absorption sites of acetone at ice: (0001) surface, bulk ice and small-angle grain boundaries“, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1291–1302.

Eigener Beitrag: Teile der Eismodellentwicklung (s. auch [SH2]), alle Arbeiten zu den Kraftfeldrechnungen von Aceton.

- [SH2] S. M. Hammer, „Wechselwirkungen von organischen Luftschadstoffen mit Eis. Kraftfeldmodellierung an Eiskristallen, Eisoberflächen und Kristalldefekten“, Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Deutschland, **2007**.

Eigener Beitrag: Entwicklung neuer Eismodelle, Rechnungen unter Verwendung der neuen Eismodelle für die Stoffe TBA und MTBE, alle Arbeiten zu ETBE, Berechnungen mit der Boltzmann-Statistik.

- [SH3] C. Czech, S. M. Hammer, B. Bonn, M. U. Schmidt, „Adsorption sites, adsorption enthalpies and potential removal of terpenoids by atmospheric ice“, *Atmospheric Environment* **2011**, *45*, 687–693.

Eigener Beitrag: alle Arbeiten zu Aceton, alle Rechnungen zu den weiteren Verbindungen wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von C. Czech unter meiner Anleitung und meiner Mithilfe durchgeführt, Berechnungen mit der Boltzmann-Statistik.

- [SH4] S. M. Hammer, E. Alig, L. Fink, M. U. Schmidt, „Predicted and experimental crystal structures of ethyl-*tert*-butylether“, *Acta Crystallographica Section B* **2011**, *67*, 155–162.

Eigener Beitrag: Kristallisation und Messungen auf dem Röntgenpulverdiffraktometer (unter Anleitung von E. Alig), Kristallstrukturvorhersage, Indizierung, Kristallstrukturlösung, Rietveld-Verfeinerung.

- [SH5] S. L. Bekö, S. M. Hammer, M. U. Schmidt, „Crystal Structures of the Hydration States of Pigment Red 57:1“, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 4735–4738; „Kristallstrukturen der Hydratstufen von Pigment Red 57:1“, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 4814–4818.

Eigener Beitrag: Strukturlösungen, Rietveld-Verfeinerungen, ein Teil der Arbeiten zu den Umwandlungsbedingungen zwischen der α -Phase und der β -Phase bei 50° und 20 % relativer Luftfeuchte.

A.2 Literatur

- [1] M. B. Baker in *Ice physics and the natural environment, NATO ASI Series I, Vol. 56* (Eds.: J. S. Wettlaufer, J. G. Dash, N. Untersteiner), Springer, Berlin [u.a.], **1999**.
- [2] K. M. Lau, „Warm rain processes over tropical oceans and climate implications“, *Geophysical Research Letters* **2003**, *30*, 7/1–7/5.
- [3] R. Koppmann, „Volatile organic compounds in the atmosphere“, Blackwell Pub., Oxford, Ames, Iowa, **2007**.
- [4] J. P. D. Abbatt, „Interactions of Atmospheric Trace Gases with Ice Surfaces: Adsorption and Reaction“, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 4783–4800.
- [5] A. Kolb, W. Püttmann, „Methyl tert-butyl ether (MTBE) in snow samples in Germany“, *Atmospheric Environment* **2006**, *40*, 76–86.
- [6] Z. Raza, D. Alfè, C. G. Salzmann, J. Klimeš, A. Michaelides, B. Slater, „Proton ordering in cubic ice and hexagonal ice; a potential new ice phase—XIc“, *Physical Chemistry, Chemical Physics* **2011**, *13*, 19788–19795.
- [7] H. R. Pruppacher, J. D. Klett, „Microphysics of clouds and precipitation“, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, **1997**.
- [8] H. J. L. Forstner, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, „Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of Aromatic Hydrocarbons: Molecular Composition“, *Environmental Science & Technology* **1997**, *31*, 1345–1358.
- [9] U. Müller, „Anorganische Strukturchemie“, Teubner, Wiesbaden, **2006**.
- [10] Deutsches Institut für Normung, „DIN ISO 2533 Normatmosphäre“, Beuth, Berlin-Wien-Zürich, **1979**.
- [11] International Organization for Standardization, „ISO 2533:1975 Standard Atmosphere“, **2002**.
- [12] G. H. Liljequist, K. Cehak, „Allgemeine Meteorologie. Mit 24 Tabellen“, Vieweg, Braunschweig [u.a.], **2006**.

- [13] D. V. Spracklen, K. S. Carslaw, J. Merikanto, G. W. Mann, C. L. Reddington, S. Pickering, J. A. Ogren, E. Andrews, U. Baltensperger, E. Weingartner, M. Boy, M. Kulmala, L. Laakso, H. Lihavainen, N. Kivekäs, M. Komppula, N. Mihalopoulos, G. Kouvarakis, S. G. Jennings, C. O'Dowd, W. Birmili, A. Wiedensohler, R. Weller, J. Gras, P. Laj, K. Sellegri, B. Bonn, R. Krejci, A. Laaksonen, A. Hamed, A. Minikin, R. M. Harrison, R. Talbot, J. Sun, „Explaining global surface aerosol number concentrations in terms of primary emissions and particle formation“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 4775–4793.
- [14] P. J. DeMott, A. J. Prenni, X. Liu, S. M. Kreidenweis, M. D. Petters, C. H. Twohy, M. S. Richardson, T. Eidhammer, D. C. Rogers, „Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate“, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**, *107*, 11217–11222.
- [15] U. Lohmann, J. Feichter, „Global indirect aerosol effects: a review“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2005**, *5*, 715–737.
- [16] C. Chou, P. Formenti, M. Maille, P. Ausset, G. Helas, M. Harrison, S. Osborne, „Size distribution, shape, and composition of mineral dust aerosols collected during the African Monsoon Multidisciplinary Analysis Special Observation Period 0: Dust and Biomass-Burning Experiment field campaign in Niger, January 2006“, *Journal Geophysical Research* **2008**, *113*, D00C10/1–D00C10/17.
- [17] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, „Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climatic change“, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J., **2006**.
- [18] P. Reitz, C. Spindler, T. F. Mentel, L. Poulain, H. Wex, K. Mildenerger, D. Niedermeier, S. Hartmann, T. Clauss, F. Stratmann, R. C. Sullivan, P. J. DeMott, M. D. Petters, B. Sierau, J. Schneider, „Surface modification of mineral dust particles by sulphuric acid processing: implications for ice nucleation abilities“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2011**, *11*, 7839–7858.
- [19] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, E. Mayer, J. L. Finney, „Ice XV: A New Thermodynamically Stable Phase of Ice“, *Physical Review Letters* **2009**, *103*, 105701/1–105701/4.
- [20] D. Goetz (Ed.), „Vom sechseckigen Schnee. Strena seu de Nive sexangula“, Geest & Portig, Leipzig, **1987**.
- [21] F. C. Frank, „Descartes' observations on the Amsterdam snowfalls of 4, 5, 6 and 9 February 1635“, *Journal of Glaciology* **1974**, *13*, 535–539.

- [22] R. Hooke, „Micrographia or some physiological descriptions of minute bodies made by magnifying glasses with observations and inquiries thereupon“, London: printed for James Allestry, printer to the Royal Society, **1665**.
- [23] V. F. Petrenko, R. W. Whitworth, „Physics of ice“, Oxford University Press, Oxford, New York, **1999**.
- [24] Y. Furukawa, „Faszination der Schneekristalle – wie ihre bezaubernden Formen entstehen“, *Chemie in unserer Zeit* **1997**, *31*, 58–65.
- [25] K. Röttger, A. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle, W. F. Kuhs, „Lattice constants and thermal expansion of H₂O and D₂O ice I_h between 10 and 265 K“, *Acta Crystallographica Section B* **1994**, *50*, 644–648.
- [26] a) A. Goto, T. Hondoh, S. Mae, „The electron density distribution in ice I_h determined by single-crystal x-ray diffractometry“, *Journal of Chemical Physics* **1990**, *93*, 1412–1417.
b) S. W. Peterson, H. A. Levy, „A single-crystal neutron diffraction study of heavy ice“, *Acta Crystallographica* **1957**, *10*, 70–76.
- [27] J. D. Bernal, R. H. Fowler, „A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions“, *Journal of Chemical Physics* **1933**, *1*, 515–548.
- [28] L. Pauling, „The structure and entropy of ice and other crystals with some randomness of atomic arrangement“, *Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57*, 2680–2684.
- [29] J.-L. Kuo, M. L. Klein, W. F. Kuhs, „The effect of proton disorder on the structure of ice-I_h: A theoretical study“, *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 134505/1–134505/6.
- [30] H. Nada, Y. Furukawa, „Anisotropy in growth kinetics at interfaces between proton-disordered hexagonal ice and water: A molecular dynamics study using the six-site model of H₂O“, *Journal of Crystal Growth* **2005**, *283*, 242–256.
- [31] N. H. Fletcher, „Reconstruction of ice crystal surfaces at low temperatures“, *Philosophical Magazine Part B* **1992**, *66*, 109–115.
- [32] V. Buch, H. Groenzin, I. Li, M. J. Shultz, E. Tosatti, „Proton order in the ice crystal surface“, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105*, 5969–5974.
- [33] R. Rosenberg, „Why Is Ice Slippery?“, *Physics Today* **2005**, *58*, 50–55.
- [34] B. F. Henson, L. F. Voss, K. R. Wilson, J. M. Robinson, „Thermodynamic model of quasiliquid formation on H₂O ice: Comparison with experiment“, *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 144707/1–144707/7.

- [35] H. König, „Eine kubische Eismodifikation“, *Zeitschrift für Kristallographie* **1944**, *105*, 279–286.
- [36] W. F. Kuhs, D. V. Bliss, J. L. Finney, „High-resolution neutron powder diffraction study of ice I_c“, *Journal de Physique Colloque* **1987**, *48*, 631–636.
- [37] B. J. Murray, D. A. Knopf, A. K. Bertram, „The formation of cubic ice under conditions relevant to Earth's atmosphere“, *Nature* **2005**, *434*, 202–205.
- [38] T. C. Hansen, M. M. Koza, P. Lindner, W. F. Kuhs, „Formation and annealing of cubic ice: II. Kinetic study“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 285105/1–285105/14.
- [39] T. C. Hansen, M. M. Koza, W. F. Kuhs, „Formation and annealing of cubic ice: I. Modelling of stacking faults“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 285104/1–285104/12.
- [40] E. Whalley, „Scheiner's Halo: Evidence for Ice I_c in the Atmosphere“, *Science* **1981**, *211*, 389–390.
- [41] A. J. Weinheimer, C. A. Knight, „Scheiner's Halo: Cubic Ice or Polycrystalline Hexagonal Ice?“, *Journal of the Atmospheric Sciences* **1987**, *44*, 3304–3308.
- [42] E. Whalley, „Cubic ice in nature“, *Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 4174–4179.
- [43] M. Riikonen, M. Sillanpää, L. Virta, D. Sullivan, J. Moilanen, I. Luukkonen, „Halo observations provide evidence of airborne cubic ice in the Earth's atmosphere“, *Applied Optics* **2000**, *39*, 6080–6085.
- [44] V. Buch, L. Delzeit, C. Blackledge, J. P. Devlin, „Structure of the Ice Nanocrystal Surface from Simulated versus Experimental Spectra of Adsorbed CF₄“, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 3732–3744.
- [45] M. de Koning, A. Antonelli, A. da Silva, A. Fazzio, „Structure and Energetics of Molecular Point Defects in Ice I_h“, *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 155501/1–155501/4.
- [46] N. Bjerrum, „Structure and Properties of Ice“, *Science* **1952**, *115*, 385–390.
- [47] R. Podeszwa, V. Buch, „Structure and Dynamics of Orientational Defects in Ice“, *Physical Review Letters* **1999**, *83*, 4570–4573.
- [48] N. Uras-Aytemiz, C. Joyce, J. P. Devlin, „Protonic and Bjerrum defect activity near the surface of ice at T<145K“, *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 9835–9842.

- [49] a) P. Pirzadeh, P. G. Kusalik, „On Understanding Stacking Fault Formation in Ice“, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 704–707. b) D. L. Silva Junior, M. de Koning, „Structure and energetics of extended defects in ice I_h“, *Physical Review B* **2012**, *85*, 024119/1–024119/8.
- [50] J. M. Burgers, „Some considerations on the fields of stress connected with dislocations in a regular crystal lattice“, *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen* **1939**, *42*, 293–378.
- [51] M. de Koning, A. Antonelli, „Modeling equilibrium concentrations of Bjerrum and molecular point defects and their complexes in ice I_h“, *Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 164502/1–164502/10.
- [52] M. de Koning, A. Antonelli, „On the Trapping of Bjerrum Defects in Ice I_h: The Case of the Molecular Vacancy“, *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 12537–12542.
- [53] I. Baker, „Imaging dislocations in ice“, *Microscopy Research and Techniques* **2003**, *62*, 70–82.
- [54] A. H. Goldstein, I. E. Galbally, „Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth’s Atmosphere“, *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, 1514–1521.
- [55] Bundesumweltamt, „Jahresmitteltabelle 1993–2009, Flüchtige organische Substanzen“.
- [56] R. G. Derwent, „Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere“ in *Volatile organic compounds in the atmosphere* (Eds.: R. E. Hester, R. M. Harrison), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1995**.
- [57] H. B. Singh, D. O’Hara, D. Herlth, W. Sachse, D. R. Blake, J. D. Bradshaw, M. Kanakidou, P. J. Crutzen, „Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks“, *Journal Geophysical Research* **1994**, *99*, 1805–1819.
- [58] J. A. Jurvelin, R. D. Edwards, M. Vartiainen, P. Pasanen, M. J. Jantunen, „Residential Indoor, Outdoor, and Workplace Concentrations of Carbonyl Compounds: Relationships with Personal Exposure Concentrations and Correlation with Sources“, *Journal of the Air & Waste Management Association* **2003**, *53*, 560–573.
- [59] C. W. Spicer, B. E. Buxton, M. W. Holdren, D. L. Smith, T. J. Kelly, S. W. Rust, A. D. Pate, G. M. Sverdrup, J. C. Chuang, „Variability of hazardous air pollutants in an urban area“, *Atmospheric Environment* **1996**, *30*, 3443–3456.

- [60] T. J. Kelly, P. J. Callahan, J. Pleil, G. F. Evans, „Method development and field measurements for polar volatile organic compounds in ambient air“, *Environmental Science & Technology* **1993**, *27*, 1146–1153.
- [61] E. Leibrock, J. Slemr, „Method for measurement of volatile oxygenated hydrocarbons in ambient air“, *Atmospheric Environment* **1997**, *31*, 3329–3339.
- [62] V. P. Aneja, „Organic Compounds in Cloud Water and their Deposition at a Remote Continental Site“, *Air & Waste* **1993**, *43*, 1239–1244.
- [63] P. Shepson, D. Hastie, H. Schiff, M. Polizzi, J. Bottenheim, K. Anlauf, G. Mackay, D. Karecki, „Atmospheric concentrations and temporal variations of C₁-C₃ carbonyl compounds at two rural sites in central Ontario“, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **1991**, *25*, 2001–2015.
- [64] P. Ciccioli, A. Cecinato, E. Brancaleoni, M. Frattoni, F. Bruner, M. Maione, „Occurrence of Oxygenated Volatile Organic Compounds (VOC) in Antarctica“, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **1996**, *62*, 245–253.
- [65] J. B. Gilman, W. C. Kuster, P. D. Goldan, S. C. Herndon, M. S. Zahniser, S. C. Tucker, W. A. Brewer, B. M. Lerner, E. J. Williams, R. A. Harley, F. C. Fehsenfeld, C. Warneke, J. A. de Gouw, „Measurements of volatile organic compounds during the 2006 TexAQS/GoMACCS campaign: Industrial influences, regional characteristics, and diurnal dependencies of the OH reactivity“, *Journal Geophysical Research* **2009**, *114*, D00F06/1–D00F06/17.
- [66] D. J. Jacob, B. D. Field, E. M. Jin, I. Bey, Q. Li, J. A. Logan, R. M. Yantosca, H. B. Singh, „Atmospheric budget of acetone“, *Journal Geophysical Research* **2002**, *107*, ACH5/1–ACH5/17.
- [67] S. R. Arnold, M. P. Chipperfield, M. A. Blitz, „A three-dimensional model study of the effect of new temperature-dependent quantum yields for acetone photolysis“, *Journal Geophysical Research* **2005**, *110*, D22305/1–D22305/14.
- [68] D. Grosjean, B. Wright, „Carbonyls in urban fog, ice fog, cloudwater and rainwater“, *Atmospheric Environment* **1983**, *17*, 2093–2096.
- [69] A. K. Winkler, N. S. Holmes, J. N. Crowley, „Interaction of methanol, acetone and formaldehyde with ice surfaces between 198 and 223 K“, *Physical Chemistry, Chemical Physics* **2002**, *4*, 5270–5275.
- [70] P. K. Hudson, M. A. Zondlo, M. A. Tolbert, „The interaction of methanol, acetone, and acetaldehyde with ice and nitric acid-doped ice: Implications for cirrus clouds“, *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 2882–2888.

- [71] F. Dominé, L. Rey-Hanot, „Adsorption isotherms of acetone on ice between 193 and 213 K“, *Geophysical Research Letters* **2002**, *29*, 20(1)–20(4).
- [72] C. Guimbaud, T. Bartels-Rausch, M. Ammann, „An atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometer (APCI-MS) combined with a chromatographic technique to measure the adsorption enthalpy of acetone on ice“, *International Journal of Mass Spectrometry* **2003**, *226*, 279–290.
- [73] N. Peybernès, C. Marchand, C. Le, P. Mirabel, „Adsorption studies of acetone and 2,3-butanedione on ice surfaces between 193 and 223 K“, *Physical Chemistry, Chemical Physics* **2004**, *6*, 1277–1284.
- [74] T. Bartels-Rausch, C. Guimbaud, H. W. Gäggeler, M. Ammann, „The partitioning of acetone to different types of ice and snow between 198 and 223 K“, *Geophysical Research Letters* **2004**, *31*, L16110(1)–L16110(4).
- [75] T. Bartels-Rausch, T. Huthwelker, H. W. Gäggeler, M. Ammann, „Atmospheric pressure coated-wall flow-tube study of acetone adsorption on ice“, *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 4531–4539.
- [76] P. Behr, A. Terziyski, R. Zellner, „Acetone adsorption on ice surfaces in the temperature range $T = 190$ – 220 K: Evidence for aging effects due to crystallographic changes of the adsorption sites“, *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 8098–8107.
- [77] D. E. Starr, D. Pan, J. T. Newberg, M. Ammann, E. G. Wang, A. Michaelides, H. Bluhm, „Acetone adsorption on ice investigated by X-ray spectroscopy and density functional theory“, *Physical Chemistry, Chemical Physics* **2011**, *13*, 19988–19996.
- [78] J. Lasne, C. Laffon, P. Parent, „Interaction of acetone, hydroxyacetone, acetaldehyde and benzaldehyde with the surface of water ice and $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ice“, *Physical Chemistry, Chemical Physics* **2011**, *14*, 697–704.
- [79] K.-U. Goss, „Adsorption of organic vapors on ice and quartz sand at temperatures below 0°C “, *Environmental Science & Technology* **1993**, *27*, 2826–2830.
- [80] D. E. Starr, M. Ammann, H. Bluhm, „Adsorption and uptake of acetone on ice studied with ambient pressure photoemission spectroscopy“, *Abstracts of Papers, 232nd ACS National Meeting San Francisco CA United States*, **2006**.
- [81] S. Mitlin, K. T. Leung, „Surface chemistry of OH dangling bonds in vapour-deposited ice films at 128–185 K: Hydrogen-bonding interactions with acetone“, *Surface Science* **2002**, *505*, L227–L236.

- [82] S. Picaud, C. Toubin, C. Girardet, „Monolayers of acetone and methanol molecules on ice“, *Surface Science* **2000**, *454*, 178–182.
- [83] S. Picaud, P. N. M. Hoang, „Adsorption of acetone molecules on proton ordered ice. A molecular dynamics study“, *Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 9898–9908.
- [84] F. Marinelli, A. Allouche, „An ab initio study of acetone and formaldehyde monolayers adsorbed on ice“, *Chemical Physics* **2001**, *272*, 137–147.
- [85] H. Somnitz, „Quantum chemical studies of the adsorption of single acetone molecules on hexagonal ice I_h and cubic ice I_c “, *Physical Chemistry, Chemical Physics* **2009**, *11*, 1033–1042.
- [86] A. Guenther, C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, P. Zimmerman, „A global model of natural volatile organic compound emissions“, *Journal Geophysical Research* **1995**, *100*, 8873–8892.
- [87] J. G. Murphy, D. E. Oram, C. E. Reeves, „Measurements of volatile organic compounds over West Africa“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 5281–5294.
- [88] G. Legreid, D. Folini, J. Staehelin, J. Balzani Lööv, M. Steinbacher, S. Reimann, „Measurements of organic trace gases including oxygenated volatile organic compounds at the high alpine site Jungfraujoch (Switzerland): Seasonal variation and source allocations“, *Journal Geophysical Research* **2008**, *113*, D05307/1–D5307/11.
- [89] E. Liakakou, M. Vrekoussis, B. Bonsang, C. Donousis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, „Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere“, *Atmospheric Environment* **2007**, *41*, 1002–1010.
- [90] E. Fries, E. Starokozhev, W. Haunold, W. Jaeschke, S. K. Mitra, S. Borrmann, M. U. Schmidt, „Laboratory studies on the uptake of aromatic hydrocarbons by ice crystals during vapor depositional crystal growth“, *Atmospheric Environment* **2007**, *41*, 6156–6166.
- [91] K. Griesbaum, A. Behr, D. Biedenkapp, H.-W. Voges, D. Garbe, C. Paetz, G. Collin, D. Mayer, H. Höke, „Hydrocarbons“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
- [92] J. P. Garcia, S. Beyne-Masclat, G. Mouvier, P. Masclat, „Emissions of volatile organic compounds by coal-fired power stations“, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **1992**, *26*, 1589–1597.

- [93] K. Jay, L. Stieglitz, „Identification and quantification of volatile organic components in emissions of waste incineration plants“, *Chemosphere* **1995**, *30*, 1249–1260.
- [94] R. A. Harley, M. P. Hannigan, G. R. Cass, „Respeciation of organic gas emissions and the detection of excess unburned gasoline in the atmosphere“, *Environmental Science & Technology* **1992**, *26*, 2395–2408.
- [95] D. Grosjean, K. Fung, „Hydrocarbons and Carbonyls in Los Angeles Air“, *Journal of the Air Pollution Control Association* **1984**, *34*, 537–543.
- [96] F. Jüttner, „Quantitative analysis of monoterpenes and volatile organic pollution products (VOC) in forest air of the Southern Black Forest“, *Chemosphere* **1988**, *17*, 309–317.
- [97] B. Zielinska, K. K. Fung, „The composition and concentration of hydrocarbons in the range of C₂ to C₁₈ emitted from motor vehicles“, *Science of The Total Environment* **1994**, *146–147*, 281–288.
- [98] D. F. Smith, T. E. Kleindienst, C. D. McIver, *Journal of Atmospheric Chemistry* **1999**, *34*, 339–364.
- [99] E. Fries, K. Sieg, W. Püttmann, W. Jaeschke, R. Winterhalter, J. Williams, G. K. Moortgat, „Benzene, alkylated benzenes, chlorinated hydrocarbons and monoterpenes in snow/ice at Jungfraujoch (46.6°N, 8.0°E) during CLACE 4 and 5“, *Science of The Total Environment* **2008**, *391*, 269–277.
- [100] E. Fries, W. Haunold, W. Jaeschke, I. Hoog, S. K. Mitra, S. Borrmann, „Uptake of gaseous aromatic hydrocarbons by non-growing ice crystals“, *Atmospheric Environment* **2006**, *40*, 5476–5485.
- [101] V. Naik, A. M. Fiore, L. W. Horowitz, H. B. Singh, C. Wiedinmyer, A. Guenther, J. A. de Gouw, D. B. Millet, P. D. Goldan, W. C. Kuster, A. Goldstein, „Observational constraints on the global atmospheric budget of ethanol“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 5361–5370.
- [102] J. Kesselmeier, M. Staudt, „Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology“, *Journal of Atmospheric Chemistry* **1999**, *33*, 23–88.
- [103] E. Grosjean, D. Grosjean, R. Gunawardena, R. A. Rasmussen, „Ambient Concentrations of Ethanol and Methyl *tert* -Butyl Ether in Porto Alegre, Brazil, March 1996–April 1997“, *Environmental Science & Technology* **1998**, *32*, 736–742.

- [104] H. T.-H. Nguyen, N. Takenaka, H. Bandow, Y. Maeda, S. T. de Olivia, M. M. f. Botelho, T. M. Tavares, „Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and in Sao Paulo, Brazil“, *Atmospheric Environment* **2001**, *35*, 3075–3083.
- [105] R. Atkinson, J. Arey, „Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds“, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 4605–4638.
- [106] C. M. Roth, K.-U. Goss, R. P. Schwarzenbach, „Sorption of Diverse Organic Vapors to Snow“, *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, 4078–4084.
- [107] O. Sokolov, J. P. D. Abbatt, „Adsorption to Ice of *n*-Alcohols (Ethanol to 1-Hexanol), Acetic Acid, and Hexanal“, *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 775–782.
- [108] N. Peybernès, S. Le Calvé, P. Mirabel, S. Picaud, P. N. M. Hoang, „Experimental and Theoretical Adsorption Study of Ethanol on Ice Surfaces“, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 17425–17432.
- [109] M. Kerbrat, S. Le Calvé, P. Mirabel, „Uptake Measurements of Ethanol on Ice Surfaces and on Supercooled Aqueous Solutions Doped with Nitric Acid between 213 and 243 K“, *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 925–931.
- [110] C. Thierfelder, W. G. Schmidt, „Ethanol adsorbed on ice: A first-principles study“, *Physical Review B* **2007**, *76*, 195426/1–195426/5.
- [111] J. R. Snider, G. A. Dawson, „Tropospheric Light Alcohols, Carbonyls, and Acetonitrile: Concentrations in the Southwestern United States and Henry’s Law Data“, *Journal Geophysical Research* **1985**, *90*, 3797–3805.
- [112] S. M. Japar, T. J. Wallington, J. F. O. Richert, J. C. Ball, „The atmospheric chemistry of oxygenated fuel additives: *t*-Butyl alcohol, dimethyl ether, and methyl *t*-butyl ether“, *International Journal of Chemical Kinetics* **1990**, *22*, 1257–1269.
- [113] NSF Toxicology Services, „*t*-Butanol. Oral risk assessment document“, **2003**.
- [114] A. W. H. Chan, M. M. Galloway, A. J. Kwan, P. S. Chhabra, F. N. Keutsch, P. O. Wennberg, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, „Photooxidation of 2-Methyl-3-Buten-2-ol (MBO) as a Potential Source of Secondary Organic Aerosol“, *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 4647–4652.
- [115] G. Legreid, J. B. Lööv, J. Staehelin, C. Hueglin, M. Hill, B. Buchmann, A. S. Prevot, S. Reimann, „Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) at an urban background site in Zürich (Europe): Seasonal variation and source allocation“, *Atmospheric Environment* **2007**, *41*, 8409–8423.

- [116] L. E. Yu, M. L. Shulman, R. Kopperud, L. M. Hildemann, „Characterization of Organic Compounds Collected during Southeastern Aerosol and Visibility Study: Water-Soluble Organic Species“, *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 707–715.
- [117] R. S. Spaulding, G. W. Schade, A. H. Goldstein, M. J. Charles, „Characterization of secondary atmospheric photooxidation products: Evidence for biogenic and anthropogenic sources“, *Journal Geophysical Research* **2003**, *108*, ACH7/1–ACH7/17.
- [118] G. Fantechi, N. R. Jensen, J. Hjorth, J. Peeters, „Determination of the rate constants for the gas-phase reactions of methyl butenol with OH radicals, ozone, NO₃ radicals, and Cl atoms“, *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, *30*, 589–594.
- [119] A. L. Steiner, S. Tonse, R. C. Cohen, A. H. Goldstein, R. A. Harley, „Biogenic 2-methyl-3-buten-2-ol increases regional ozone and HO_x sources“, *Geophysical Research Letters* **2007**, *34*, L15806/1–L15806-6.
- [120] D. G. Garcia, L. M. F. Amorim, M. V. Castro Faria, A. S. Freire, R. E. Santelli, C. O. Fonseca, T. Quirico-Santos, P. Burth, „The anticancer drug perillyl alcohol is a Na/K-ATPase inhibitor“, *Molecular and Cellular Biochemistry* **2010**, *345*, 29–34.
- [121] a) D. Grosjean, E. L. Williams, E. Grosjean, J. M. Andino, J. H. Seinfeld, „Atmospheric oxidation of biogenic hydrocarbons: reaction of ozone with β -pinene, D-limonene and *trans*-caryophyllene“, *Environmental Science & Technology* **1993**, *27*, 2754–2758. b) H. Hakola, J. Arey, S. M. Aschmann, R. Atkinson, „Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O₃ with a series of monoterpenes“, *Journal of Atmospheric Chemistry* **1994**, *18*, 75–102.
- [122] F. Chiron, J. Chalchat, R. Garry, J. Pilichowski, J. Lacoste, „Photochemical hydroperoxidation of terpenes I. Synthesis and characterization of α -pinene, β -pinene and limonene hydroperoxides“, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, *111*, 75–86.
- [123] P. J. Squillace, J. F. Pankow, N. E. Korte, J. S. Zogorski, „Review of the environmental behavior and fate of methyl *tert*-butyl ether“, *Environmental Toxicology and Chemistry* **1997**, *16*, 1836–1844.
- [124] T. J. Kelly, P. J. Callahan, J. Pleil, G. F. Evans, „Method development and field measurements for polar volatile organic compounds in ambient air“, *Environmental Science & Technology* **1993**, *27*, 1146–1153.
- [125] C.-W. Lin, S.-B. Chiang, S.-J. Lu, „Investigation of MTBE and Aromatic Compound Concentrations at a Gas Service Station“, *Environmental Monitoring and Assessment* **2005**, *105*, 327–339.

- [126] C. Achten, „Methyl *tert*-Buthyl Ether (MTBE) in the aquatic Environment in Germany“, *Dissertation*, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Deutschland, **2002**.
- [127] G. Pahlke, H. Leonhard, M. Tappe, „Mögliche Umweltbelastung durch die Nutzung von MTBE als Kraftstoffzusatz in Deutschland und Westeuropa“, *Erdöl Erdgas Kohle* **2000**, 498–504.
- [128] P. V. Doskey, Y. Fukui, M. Sultan, A. Al Maghraby, A. Taher, „Source Profiles for Non-methane Organic Compounds in the Atmosphere of Cairo, Egypt“, *Journal of the Air & Waste Management Association* **1999**, *49*, 814–822.
- [129] J. F. Pankow, W. Luo, L. M. Isabelle, D. A. Bender, R. J. Baker, „Determination of a Wide Range of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Multisorbent Adsorption/Thermal Desorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry“, *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 5213–5221.
- [130] R. Koenen, W. Püttmann, „Ersatz von MTBE durch ETBE: Ein Vorteil für den Grundwasserschutz?“, *Grundwasser* **2005**, *10*, 227–236.
- [131] T. J. Wallington, S. M. Japar, „Atmospheric chemistry of diethyl ether and ethyl *tert*-butyl ether“, *Environmental Science & Technology* **1991**, *25*, 410–415.
- [132] S. Teton, A. Mellouki, G. Le Bras, H. Sidebottom, „Rate constants for reactions of OH radicals with a series of asymmetrical ethers and *tert*-Butyl alcohol“, *International Journal of Chemical Kinetics* **1996**, *28*, 291–297.
- [133] K. Sieg, E. Fries, W. Püttmann, „Analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and *n*-aldehydes in melted snow water via solid-phase dynamic extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry“, *Journal of Chromatography A* **2008**, *1178*, 178–186.
- [134] H.-M. Hung, Y. Katrib, S. T. Martin, „Products and Mechanisms of the Reaction of Oleic Acid with Ozone and Nitrate Radical“, *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 4517–4530.
- [135] P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Cecinato, A. Brachetti, „Ubiquitous occurrence of semi-volatile carbonyl compounds in tropospheric samples and their possible sources“, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **1993**, *27*, 1891–1901.
- [136] P. G. Desideri, L. Lepri, R. Udisti, L. Checchini, M. D. Bubba, R. Cini, A. M. Stortini, „Analysis of Organic Compounds in Antarctic Snow and Their Origin“, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **1998**, *71*, 331–351.

- [137] G. K. Moortgat, „Important photochemical processes in the atmosphere“, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 487–490.
- [138] J. Zhang, P. Zhang, „Study on photochemical degradation of nonanal - an odorant in gas phase by vacuum ultraviolet“, *Huanjing Gongcheng Xuebao* **2010**, *4*, 1368–1372.
- [139] J. H. Bowman, D. J. Barket, P. B. Shepson, „Atmospheric Chemistry of Nonanal“, *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, 2218–2225.
- [140] C. Song, Z. Zhao, G. Lv, J. Song, L. Liu, R. Zhao, „Carbonyl compound emissions from a heavy-duty diesel engine fueled with diesel fuel and ethanol–diesel blend“, *Chemosphere* **2010**, *79*, 1033–1039.
- [141] D. Grosjean, E. L. Williams II, E. Grosjean, „Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products“, *Environmental Science & Technology* **1993**, *27*, 830–840.
- [142] M. Cogoni, B. D’Aguanno, L. N. Kuleshova, D. W. M. Hofmann, „A powerful computational crystallography method to study ice polymorphism“, *Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 204506/1–204506/10.
- [143] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, „DREIDING: a generic force field for molecular simulations“, *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 8897–8909.
- [144] a) T. Beyer, T. Lewis, S. L. Price, „Which organic crystal structures are predictable by lattice energy minimisation?“, *CrystEngComm* **2001**, *3*, 178–212. b) E. F. Paulus, F. J. J. Leusen, M. U. Schmidt, „Crystal structures of quinacridones“, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 131–143.
- [145] J. P. M. Lommerse, W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, W. T. M. Mooij, S. L. Price, B. Schweizer, M. U. Schmidt, B. P. van Eijck, P. Verwer, D. E. Williams, „A test of crystal structure prediction of small organic molecules“, *Acta Crystallographica Section B* **2000**, *56*, 697–714.
- [146] T. J. Dick, J. D. Madura, „A Review of the TIP4P, TIP4P-Ew, TIP5P, and TIP5P-E Water Models“, *Annual Reports in Computational Chemistry* **2005**, *1*, 59–74.
- [147] F. H. Stillinger, A. Rahman, „Improved simulation of liquid water by molecular dynamics“, *Journal of Chemical Physics* **1974**, *60*, 1545–1557.
- [148] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, J. Hermans, „Interaction models for water in relation to protein hydration“ in *Intermolecular forces. Proceedings of the 14. Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry held in Jerusalem, Israel, april 13 - 16, 1981* (Ed.: B. Pullman), Reidel, Dordrecht [u.a.], **1981**.

- [149] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, „Comparison of simple potential functions for simulating liquid water“, *Journal of Chemical Physics* **1983**, *79*, 926–935.
- [150] M. W. Mahoney, W. L. Jorgensen, „A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions“, *Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 8910–8922.
- [151] H. Nada, J. P. J. M. van der Eerden, „An intermolecular potential model for the simulation of ice and water near the melting point: A six-site model of H₂O“, *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 7401–7413.
- [152] P. P. Ewald, „Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale“, *Ann. Phys.* **1921**, *369*, 253–287.
- [153] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura, T. Head-Gordon, „Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew“, *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 9665–9678.
- [154] S. W. Rick, „A reoptimization of the five-site water potential (TIP5P) for use with Ewald sums“, *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 6085–6093.
- [155] C. Vega, J. L. F. Abascal, „Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective“, *Physical Chemistry, Chemical Physics* **2011**, *13*, 19663–19688.
- [156] J. Gasteiger, M. Marsili, „Iterative partial equalization of orbital electronegativity—a rapid access to atomic charges“, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3219–3228.
- [157] M. Svärd, Å. C. Rasmuson, „Force Fields and Point Charges for Crystal Structure Modeling“, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 2899–2912.
- [158] D. Helmig, „Air analysis by gas chromatography“, *Journal of Chromatography A* **1999**, *843*, 129–146.
- [159] F. Santos, M. Galceran, „The application of gas chromatography to environmental analysis“, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2002**, *21*, 672–685.
- [160] C. Achten, A. Kolb, W. Püttmann, „Sensitive method for determination of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) in water by use of headspace-SPME/GC-MS“, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **2001**, *371*, 519–525.
- [161] D. Hoult, „Solvent peak saturation with single phase and quadrature fourier transformation“, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1976**, *21*, 337–347.

- [162] W.-D. Herzog, M. Messerschmidt, „NMR-Spektroskopie für Anwender“, VCH, Weinheim [u.a.], **1995**.
- [163] L. Barantin, A. Le Pape, S. Akoka, „A new method for absolute quantitation MRS metabolites“, *Magnetic Resonance in Medicine* **1997**, *38*, 179–182.
- [164] J. W. Visser, „A fully automatic program for finding the unit cell from powder data“, *Journal of Applied Crystallography* **1969**, *2*, 89–95.
- [165] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, „TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries“, *Journal of Applied Crystallography* **1985**, *18*, 367–370.
- [166] A. Boultif, D. Louër, „Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method“, *Journal of Applied Crystallography* **1991**, *24*, 987–993.
- [167] E. Egert, G. M. Sheldrick, „Search for a fragment of known geometry by integrated Patterson and direct methods“, *Acta Crystallographica Section A* **1985**, *41*, 262–268.
- [168] K. D. M. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, „Contemporary Advances in the Use of Powder X-ray Diffraction for Structure Determination“, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 1626–1651; „Neue Fortschritte bei Strukturbestimmungen durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie“, *Angewandte Chemie* **2001**, *113*, 1674–1700.
- [169] M. U. Schmidt, D. W. M. Hofmann, C. Buchsbaum, H. J. Metz, „Crystal Structures of Pigment Red 170 and Derivatives, as Determined by X-ray Powder Diffraction“, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1313–1317; „Kristallstrukturen von Pigment Red 170 und Derivaten, bestimmt aus Röntgenpulverdiagrammen“, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 1335–1340.
- [170] C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, „Rietveld refinement of a wrong crystal structure“, *Acta Crystallographica Section B* **2007**, *63*, 926–932.
- [171] C. W. Lehmann, „Crystal Structure Prediction – Dawn of a New Era“, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 5616–5617; „Kristallstrukturvorhersage – Beginn einer neuen Ära“, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 5731–5732.
- [172] a) W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, J. D. Dunitz, A. Dzyabchenko, P. Erk, A. Gavezotti, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, J. P. M. Lommerse, W. T. M. Mooij, S. L. Price, H. Scheraga, B. Schweizer, M. U. Schmidt, B. P. van Eijck, P. Verwer, D. E. Williams, „Crystal structure prediction of small organic molecules: a second blind test“, *Acta Crystallographica Section B* **2002**, *58*, 647–661. b) G. M. Day, W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, S. X. M. Boerrigter, R. G. Della Valle, E. Venuti, A. Dzyabchenko, J. D.

- Dunitz, B. Schweizer, B. P. van Eijck, P. Erk, J. C. Facelli, V. E. Bazterra, M. B. Ferraro, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, C. Liang, C. C. Pantelides, P. G. Karamertzanis, S. L. Price, T. C. Lewis, H. Nowell, A. Torrisi, H. A. Scheraga, Y. A. Arnautova, M. U. Schmidt, P. Verwer, „A third blind test of crystal structure prediction“, *Acta Crystallographica Section B* **2005**, *61*, 511–527. c) G. M. Day, T. G. Cooper, A. J. Cruz-Cabeza, K. E. Hejczyk, H. L. Ammon, S. X. M. Boerrigter, J. S. Tan, R. G. Della Valle, E. Venuti, J. Jose, S. R. Gadre, G. R. Desiraju, T. S. Thakur, B. P. van Eijck, J. C. Facelli, V. E. Bazterra, M. B. Ferraro, D. W. M. Hofmann, M. A. Neumann, F. J. J. Leusen, J. Kendrick, S. L. Price, A. J. Misquitta, P. G. Karamertzanis, G. W. A. Welch, H. A. Scheraga, Y. A. Arnautova, M. U. Schmidt, J. van de Streek, A. K. Wolf, B. Schweizer, „Significant progress in predicting the crystal structures of small organic molecules – a report on the fourth blind test“, *Acta Crystallographica Section B* **2009**, *65*, 107–125. d) D. A. Bardwell, C. S. Adjiman, Y. A. Arnautova, E. Bartashevich, S. X. M. Boerrigter, D. E. Braun, A. J. Cruz-Cabeza, G. M. Day, R. G. Della Valle, G. R. Desiraju, B. P. van Eijck, J. C. Facelli, M. B. Ferraro, D. Grillo, M. Habgood, D. W. M. Hofmann, F. Hofmann, K. V. J. Jose, P. G. Karamertzanis, A. V. Kazantsev, J. Kendrick, L. N. Kuleshova, F. J. J. Leusen, A. V. Maleev, A. J. Misquitta, S. Mohamed, R. J. Needs, M. A. Neumann, D. Nikylov, A. M. Orendt, R. Pal, C. C. Pantelides, C. J. Pickard, L. S. Price, S. L. Price, H. A. Scheraga, J. van de Streek, T. S. Thakur, S. Tiwari, E. Venuti, I. K. Zhitkov, „Towards crystal structure prediction of complex organic compounds – a report on the fifth blind test“, *Acta Crystallographica Section B* **2011**, *67*, 535–551.
- [173] M. A. Neumann, F. J. J. Leusen, J. Kendrick, „A Major Advance in Crystal Structure Prediction“, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 2427–2430; „A Major Advance in Crystal Structure Prediction“, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 2461–2464.
- [174] A. Gavezzotti, „Are Crystal Structures Predictable?“, *Accounts of Chemical Research* **1994**, *27*, 309–314.
- [175] M. U. Schmidt, H. Kalkhof, „CRYSCA. Program for crystal structure calculations for flexible molecules“, Frankfurt am Main, Deutschland, **2002**.
- [176] C. Czech, „Modellierung der Adsorption von Terpenen auf Eis“, *Bachelorarbeit*, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Deutschland, **2009**.
- [177] a) F. H. Allen, „The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising“, *Acta Crystallographica Section B* **2002**, *58*, 380–388. b) F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, „The Cambridge Crystallographic Data Centre: computer-based search, retrieval,

- analysis and display of information“, *Acta Crystallographica Section B* **1979**, *35*, 2331–2339.
- [178] D. Mootz, D. Stäben, „Die Hydrate von *tert*-Butanol: Kristallstruktur von $\text{Me}_3\text{COH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Me}_3\text{COH}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ “, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1993**, 1325–1330.
- [179] a) Avant Garde Materials Simulation Deutschland GmbH, „GRACE“, www.avmatsim.de. b) M. A. Neumann, M.-A. Perrin, „Energy Ranking of Molecular Crystals Using Density Functional Theory Calculations and an Empirical van der Waals Correction“, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 15531–15541. c) J. van de Streek, M. A. Neumann, „Validation of experimental molecular crystal structures with dispersion-corrected density functional theory calculations“, *Acta Crystallographica Section B* **2010**, *66*, 544–558.
- [180] a) E. D. Finch, S. W. Rabideau, R. G. Wenzel, N. G. Nereson, „Neutron-Diffraction Study of Ice Polymorphs. II. Ice II“, *Journal of Chemical Physics* **1968**, *49*, 4361–4365. b) B. Kamb, W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca, A. Prakash, „Ordered Proton Configuration in Ice II, from Single-Crystal Neutron Diffraction“, *Journal of Chemical Physics* **1971**, *55*, 1934–1945. c) B. Kamb, „Ice II: a proton-ordered form of ice“, *Acta Crystallographica* **1964**, *17*, 1437–1449.
- [181] a) J. M. Besson, P. Pruzan, S. Klotz, G. Hamel, B. Silvi, R. J. Nelmes, J. S. Loveday, R. M. Wilson, S. Hull, „Variation of interatomic distances in ice VIII to 10 GPa“, *Physical Review B* **1994**, *49*, 12540–12550. b) W. F. Kuhs, J. L. Finney, C. Vettier, D. V. Bliss, „Structure and hydrogen ordering in ices VI, VII, and VIII by neutron powder diffraction“, *Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 3612–3623. c) J. D. Jorgensen, R. A. Beylerlein, N. Watanabe, T. G. Worlton, „Structure of D₂O Ice-VIII from in situ Powder Neutron-Diffraction“, *Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 3211–3214.
- [182] a) J. D. Londono, W. F. Kuhs, J. L. Finney, „Neutron diffraction studies of ices III and IX on under-pressure and recovered samples“, *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 4878–4888. b) S. J. La Placa, W. C. Hamilton, B. Kamb, A. Prakash, „On a nearly proton-ordered structure for ice IX“, *Journal of Chemical Physics* **1973**, *58*, 567–580.
- [183] a) C. M. B. Line, R. W. Whitworth, „A high resolution neutron powder diffraction study of D₂O ice XI“, *Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 10008–10013. b) H. Fukazawa, A. Hoshikawa, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, Y. Ishii, „Formation and growth of ice XI: A powder neutron diffraction study“, *Journal of Crystal Growth* **2005**, *282*, 251–259.
- [184] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, A. Hallbrucker, E. Mayer, J. L. Finney, „The Preparation and Structures of Hydrogen Ordered Phases of Ice“, *Science* **2006**, *311*, 1758–1761.

- [185] P. Pratte, H. van den Bergh, M. J. Rossi, „The Kinetics of H₂O Vapor Condensation and Evaporation on Different Types of Ice in the Range 130–210 K“, *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 3042–3058.
- [186] Accelrys Inc., „*Materials Studio 4.4*“, Accelrys Inc., San Diego, Californien, USA, **2008**.
- [187] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, „Gaussian 03, Revision B.01“, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [188] D. R. Allan, S. J. Clark, R. M. Ibberson, S. Parsons, C. R. Pulham, L. Sawyer, „The influence of pressure and temperature on the crystal structure of acetone“, *Chemical Communications* **1999**, 751–752.
- [189] G. Hantal, P. Jedlovszky, P. N. M. Hoang, S. Picaud, „Investigation of the adsorption behaviour of acetone at the surface of ice. A grand canonical Monte Carlo simulation study“, *Physical Chemistry, Chemical Physics* **2008**, *10*, 6369–6380.
- [190] X. Gong, H. Xiao, „Ab initio study on the internal rotation of five π -conjugated hydrocarbons at MP2 level“, *International Journal of Quantum Chemistry* **1998**, *69*, 659–667.
- [191] M. Traetteberg, G. Paulen, S. Cyvin, Y. Panchenko, V. Mochalov, „Structure and conformations of isoprene by vibrational spectroscopy and gas electron diffraction“, *Journal of Molecular Structure* **1984**, *116*, 141–151.
- [192] A. Kovács, I. Hargittai, „Theoretical Investigation of the Additivity of Structural Substituent Effects in Benzene Derivates“, *Structural Chemistry* **2000**, *11*, 193–201.
- [193] Y. Sasada, M. Takano, T. Satoh, „Microwave spectrum and rotational isomerism in 1-d1 ethyl alcohol“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1971**, *38*, 33–42.
- [194] „*Cerius²*“, Accelrys Ltd., 334 Cambridge Science Park, Cambridge, UK.

- [195] M. Kerbrat, B. Pinzer, T. Huthwelker, H. W. Gäggeler, M. Ammann, M. Schneebeli, „Measuring the specific surface area of snow with X-ray tomography and gas adsorption: comparison and implications for surface smoothness“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2008**, 8, 1261–1275.
- [196] S. R. Fassnacht, J. Innes, N. Kouwen, E. D. Soulis, „The specific surface area of fresh dendritic snow crystals“, *Hydrological Process* **1999**, 13, 2945–2962.
- [197] W. A. Bentley, W. J. Humphreys, „Snow crystals“, Dover Publications, New York, **1962**.
- [198] E. Fries, W. Haunold, E. Starokozhev, K. Palitzsch, R. Sitals, W. Jaeschke, W. Püttmann, „Technical Note: Formation of airborne ice crystals in a wall independent reactor (WIR) under atmospheric conditions“, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **2008**, 8, 13017–13042.
- [199] Bruker BioSpin, „*TopSpin Version 2.1*“, **2009**.
- [200] H. Kalkhof, *Dissertation*, Technische Universität, Darmstadt, **2002**.
- [201] a) R. D. Suenram, F. J. Lovas, W. Pereyra, G. T. Fraser, A. R. H. Walker, R. Suenram, „Rotational spectra, structure, and electric dipole moments of methyl and ethyl *tert*-butyl ether (MTBE and ETBE)“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1997**, 181, 67–77.
b) T. Egawa, H. Moriyama, H. Takeuchi, S. Konaka, K. Siam, L. Schäfer, „Structural study and conformational analysis of *t*-butyl ethyl ether by gas electron diffraction, *ab initio* calculations and vibrational spectroscopy“, *Journal of Molecular Structure* **1993**, 298, 37–45.
- [202] Stoe & Cie, „*WinXPOW*“, Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland, **2005**.
- [203] D. W. Hofmann, „Fast estimation of crystal densities“, *Acta Crystallographica Section B* **2002**, 58, 489–493.
- [204] a) H. M. Rietveld, „A profile refinement method for nuclear and magnetic structures“, *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, 65–71. b) H. M. Rietveld, „Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement“, *Acta Crystallographica* **1967**, 22, 151–152.
- [205] W. I. F. David, K. Shankland, J. van de Streek, E. Pidcock, W. D. S. Motherwell, J. C. Cole, „DASH. A program for crystal structure determination from powder diffraction data“, *Journal of Applied Crystallography* **2006**, 39, 910–915.
- [206] A. A. Coelho, „*TOPAS Academic 4.1*“, **2007**.
- [207] R. G. Woodward, D. S. Teager, US 7034160 B2, **2006**.

B Anhang

B.1 Experimentell bestimmte intermolekulare Abstands- und Winkelparameter von VOC-Molekülen mit Wassermolekülen

In der CSD^[177] wurde nach Kristallstrukturen von Hydraten der in dieser Arbeit untersuchten VOC-Moleküle und nach Kristallstrukturen der VOCs, in denen Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen existieren, gesucht. Betrachtet wurden alle Strukturen, bei denen intermolekulare $O_{\text{VOC}} \cdots O_{\text{Wasser}}$ -Abstände kleiner oder gleich der Summe der van-der-Waals-Radien von Sauerstoffatomen vorkommen. Die Auswertung ist in den Tabellen B-1 bis B-3 aufgeführt.

Tabelle B-1: $O_{\text{VOC}} \cdots O_{\text{Wasser}}$ -Abstände innerhalb von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem jeweiligen organischen VOC-Molekül und einem Wassermolekül (N Anzahl der Strukturen in der CSD; MW arithmetisches Mittel; σ Standardabweichung).

	N	$MW/\text{\AA}$	$\sigma/\text{\AA}$	$r_{\text{min}}/\text{\AA}$	$r_{\text{max}}/\text{\AA}$
TBA (Hydrate)	5	2,765	0,036	2,726	2,814
TBA (gesamt)	10	2,733	0,086	2,510	2,814
Aceton	351	2,766	0,152	1,819	3,032
Ethanol	1021	2,716	0,193	1,425	3,038
MTBE	3	2,733	0,049	2,684	2,781

Tabelle B-2: Winkel $C_{\text{VOC}}-O_{\text{VOC}} \cdots O_{\text{Wasser}}$ innerhalb von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem jeweiligen Molekül und einem Wassermolekül (N Anzahl der Strukturen in der CSD; MW arithmetisches Mittel; σ Standardabweichung).

	N	$MW/^\circ$	$\sigma/^\circ$	$\theta_{\text{min}}/^\circ$	$\theta_{\text{max}}/^\circ$
TBA (Hydrate)	5	114,51	6,87	109,82	126,62
TBA (gesamt)	10	119,88	9,31	109,82	138,21
Aceton	351	126,86	18,74	39,31	173,54
Ethanol	1021	114,17	18,90	28,56	175,03
MTBE ($C_{\text{tertiär}}$)	3	128,03	8,02	123,11	137,29
MTBE (CH_3 -Gruppe)	3	108,50	8,59	98,67	114,59

Tabelle B-3: Winkel $O_{\text{Wasser}} \cdots O_{\text{VOC}} \cdots O_{\text{Wasser}}$ innerhalb von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem jeweiligen Molekül und zwei Wassermolekülen (N Anzahl der Strukturen in der CSD; MW arithmetisches Mittel; σ Standardabweichung).

	N	$MW/^\circ$	$\sigma/^\circ$	$\theta_{\min}/^\circ$	$\theta_{\max}/^\circ$
TBA (Hydrate)	5	104,67	8,76	98,97	120,18
Aceton	43	101,26	19,91	58,29	147,26
Ethanol	154	98,42	27,38	39,44	173,47

B.2 Atomladungen für Aceton

Tabelle B-4: Atomladungen von Aceton; Nummerierung s. Abbildung 3-11.

Atomnummer	Gasteiger / e	ESP / e
C1	-0,005957	-0,372663
H1A	0,031006	0,104851
H1B	0,031006	0,090875
H1C	0,031006	0,090920
C2	0,126254	0,757686
C3	-0,005957	-0,372667
H3A	0,031006	0,104858
H3B	0,031006	0,090889
H3C	0,031006	0,090902
O4	-0,300376	-0,585652

C Lebenslauf

Name	Sonja Martina Hammer
Anschrift	Oberweid 4a, 60529 Frankfurt am Main
Geburtsdatum	21.12.1977
Geburtsort	Frankfurt am Main
Schul Ausbildung	1984–1988 Grundschule in Frankfurt am Main 1988–1997 Carl-Schurz-Gymnasium in Frankfurt am Main
Schulabschluss	Abiturprüfung 1997
Berufsausbildung	01.08.1997–22.06.1999 Ausbildung zur Steuerfachangestellten bei SMP Schinogl Müller & Partner, Frankfurt am Main Abschlussprüfung zur Steuerfachangestellten Juni 1999
Hochschulstudium	01.10.1999–18.06.2007 Diplom-Chemie an der Goethe-Universität Frankfurt am Main (Vordiplom April 2002)
Promotion	seit 04.2008
Berufspraxis	23.06.1999–30.09.1999 Beschäftigung als Steuerfachangestellte bei SMP Schinogl Müller & Partner (Vollzeit), Frankfurt am Main 01.10.1999–20.09.2004 Teilzeitbeschäftigung als Steuerfachangestellte bei SMP Schinogl Müller & Partner, Frankfurt am Main 01.05.2004–30.06.2007 Beschäftigung als studentische Hilfskraft beim Institut für Anorga- nische und Analytische Chemie, Prof. Dr. M. Schmidt an der Goe- the-Universität Frankfurt am Main

seit 01.07.2007

Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Prof. Dr. M. Schmidt an der Goethe-Universität Frankfurt am Main

D Akademische Lehrer

Physik

Prof. Dr. W. Aßmus, Dr. H. Deitinghoff

Mathematik

Prof. Dr. E.-A. Reinsch

Anorganische Chemie

Prof. Dr. B. O. Kolbesen, Prof. Dr. A. Terfort, Prof. Dr. M. Wagner, Prof. Dr. M. U. Schmidt,
Prof. Dr. N. Auner

Organische Chemie

Prof. Dr. C. Griesinger, Prof. Dr. H. Schwalbe, Prof. Dr. M. Göbel, Prof. Dr. J. Engels, Prof. Dr.
E. Egert, Prof. Dr. D. Rehm, Prof. Dr. G. Schneider

Physikalische Chemie

Prof. Dr. B. Brutschy

Forensische Toxikologie

Prof. Dr. G. Kauert, Dr. S. Tönnies

Sachkundenachweis nach § 5 der ChemVerbotsV

Prof. Dr. C. Jochum, Prof. Dr. A. Eckert

E Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Zuhilfenahme der genannten Literatur und der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Frankfurt am Main, den

Sonja M. Hammer