

# Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von  
Dipl.-Math. Michael Trumm  
aus  
Leimen

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2011

# Molekulardynamische und quantenchemische Rechnungen an wässrigen Actinidkomplexen

**Erster Gutachter:** Prof. Dr. Petra J. Panak  
**Zweiter Gutachter:** Prof. Dr. Markus Pernpointner

“El habitat remo...”

**Die Simpsons**

gewidmet den Freunden mit Buchstaben G bis M

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2008 bis September 2011 unter der Leitung von Dr. Bernd Schimmelpfennig und Prof. Dr. Petra Panak am Institut für nukleare Entsorgung am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt. Ich danke Herrn Dr. Schimmelpfennig für die interessante Themenstellung, für die wissenschaftliche Betreuung und die zahlreichen fachlichen Diskussionen in dieser Zeit

Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Reinhardt Klenze für seine stets hilfreiche Unterstützung in wissenschaftlicher und organisatorischer Hinsicht.

Ebenfalls danke ich Herrn Dr. Patric Lindqvist-Reis und Herrn Dr. Jörg Rothe für ihre kompetente Hilfe und ihre Beiträge bei den EXAFS-Untersuchungen.

Ich danke meinen Kollegen Andrej, Annika, David, Flo, Katja, Robert, Stephi und Tom für das angenehme Arbeitsklima im Büro.

Des Weiteren bedanke ich mich bei den Kollegen Dr. Valérie Vallet, Dr. Florent Réal von der Université de Lille 1 und Dr. Michel Masella von der CEA Saclay, mit denen während dieser Zeit eine angenehme Kooperation bestand.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meinem Bruder Sascha und meiner Freundin Maren, die mich stets aufmunternd motiviert haben und mir zuversicht gaben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>II Summary</b>	<b>4</b>
<b>III Zeichenerklärung</b>	<b>7</b>
<b>IV Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>1 Grundlagen</b>	<b>12</b>
1.1 Quantenchemischer Hintergrund	12
1.2 Born-Oppenheimer-Näherung	14
1.3 Hartree-Fock Methode	15
1.4 Basissätze	19
1.5 Elektronenkorrelation	21
1.5.1 Møller-Plesset Störungstheorie	21
1.5.2 Coupled-Cluster-Ansatz	23
1.6 Relativistik	24
1.6.1 Douglas-Kroll-Hess-Operator (DKHO)	27
1.6.2 Pseudo-Potentiale	29
1.7 Dichtefunktionaltheorie	30
1.8 Gradienten und Normalschwingungen	32
1.9 Solvationsmodelle	33
1.9.1 Diskrete Modelle	33
1.9.2 Kontinuumsmodelle	33
<b>2 Quantenchemische Rechnungen zu Hydratisierung von Actinid- und Halogenid-Komplexen</b>	<b>34</b>
2.1 Ergebnisse zu Th(IV)	34
2.2 Ergebnisse zu Cm(III)	40
2.3 Quantenchemische Beschreibung von Halogeniden	43
2.4 Quantenchemische Berechnung thermodynamischer Größen	45
<b>3 Molekulardynamik und Kraftfelder</b>	<b>48</b>
3.1 Das TCPEp Kraftfeld	48
3.2 Der Charge-Transfer	51
3.3 Wassermodelle	53
3.3.1 Das Wassermodell RPOL	53
3.3.2 Das Wassermodell TCPEp	53
3.4 Starke Wasserstoffbrückenbindungen	55
3.5 Bewegungsgleichung	57

<b>4</b>	<b>Ergebnisse der molekulardynamischen Simulationen</b>	<b>59</b>
4.1	Periodische Randbedingungen . . . . .	59
4.2	Vorbereiten der Strukturen für das Kraftfeld . . . . .	63
4.3	Parametrisierung der Potentiale . . . . .	64
4.4	Vergleich der radialen Verteilungsfunktionen . . . . .	66
4.4.1	Halogenide . . . . .	67
4.4.2	Thorium(IV) . . . . .	74
4.4.3	Curium(III) . . . . .	79
4.5	Komplexierungsreaktionen von Cm(III) . . . . .	83
<b>5</b>	<b>Vergleich der Rechnungen mit experimentellen Daten</b>	<b>85</b>
5.1	XAFS/EXAFS-Spektren . . . . .	85
5.2	Radiale Verteilungsfunktionen . . . . .	89
5.3	Wasseraustausch . . . . .	92
5.4	Hydrationsprozesse . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Diskussion</b>	<b>96</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>99</b>

# I Zusammenfassung

In weltweiter Übereinstimmung gehen die derzeitigen Konzepte zur sicheren Endlagerung hochradioaktiver Abfälle von einer Deponierung in tiefen geologischen Formationen aus. Eine Freisetzung von Radionukliden aus einem nuklearen Endlager in die Biosphäre muss über hunderttausende von Jahren minimiert werden. In Deutschland steht die Endlagerung in Ton- oder Salzformationen zur Diskussion. Dabei wird ein Szenario der Zutritt von Wasser den Abfällen angenommen. Der Kontakt des Wassers mit den Containermaterialien kann dann durch Korrosion zur Auflösung der Radionuklide führen. Schließlich bedarf es eines Rücktransportes der kontaminierten Wässer in die Biosphäre bis es in den menschlichen Körper gelangen kann. Eine Bewertung der Radionuklidausbreitung in den verschiedenen Barrieren basiert neben der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Grundwassers insbesondere auf den chemischen Reaktionen der einzelnen Radionuklide unter den vorliegenden pH-Werten und Ionenstärken, sowie den vorliegenden Gesteinsmatrizes. Auf dieser Basis können die ablaufenden Redox-, Hydrolyse-, und Auflösungsreaktionen der Radionuklide unter Laborbedingungen quantifiziert werden. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, dass das chemische Verhalten nicht durch phänomenologische Parameter sondern durch thermodynamische Konstanten, die auch in hunderttausenden von Jahren ihre Gültigkeit behalten, beschrieben werden. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, sind dazu nicht nur experimentelle Daten sondern auch quantenchemische Ergebnisse geeignet, um Vorhersagen für diese Konstanten treffen zu können.

Die vorliegende Doktorarbeit leistet einen Beitrag zur theoretischen Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Actinidionen Thorium (Th(IV)) und Curium (Cm(III)) mit Wasser sowie den Gegenionen Fluorid, Chlorid und Bromid. Die Grundlage hierzu bilden hochgenaue quantenchemische Berechnungen und molekulardynamische (MD) Simulationen in den NVT und NPT Ensembles mit Hilfe des TCPEp Kraftfeldes. Daraus können detaillierte Informationen über die Solvation sowohl in der Gasphase als auch in Lösung gewonnen werden. Darüberhinaus ist es möglich, Daten über mikroskopische Größen wie Austauschraten und -mechanismen, Koordinationszahlen, Abstände und thermodynamische Daten zu erhalten, die teilweise mit Experimenten nur schwer zugänglich sind.

Die Parameter des Kraftfeldes beschreiben die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Atomen. Sie werden an die quantenchemischen Rechnungen auf MP2 oder CCSD(T) Niveau angepasst, um eine Vielzahl an Punkten der Potentialflächen in der Gasphase möglichst genau zu reproduzieren. Anders als bei vielen bestehenden Kraftfeldern, die an empirische Daten angepasst sind, können so vom Experiment unabhängige Kraftfeldparameter erstellt werden. Ein Vorteil des TCPEp Kraftfeldes gegenüber bestehenden Molekulardynamikprogrammen liegt in der numerischen Effizienz. Insbesondere mit Car-Parrinello Molekulardynamik können meist nur wenige ps simuliert werden, wohingegen das TCPEp Kraftfeld die ns Skala erreicht. Durch einen langen Simulationszeitraum von 10 ns wird sichergestellt, dass auch energetisch ungünstige Geometrien in korrektem Maße in der Statistik berücksichtigt werden. Kubische Simulationszellen mit periodischen Randbedingungen werden genutzt, um Lösungen verschiedener Konzentrationen zu simulieren, wobei langreichweitige Kräfte mit Hilfe der Ewald-Summations-Technik beschrieben werden. Hierbei wird durch die Größe der Simulationsbox von etwa 31 Å mit 1000 Wassermolekülen verhindert, dass Ionen durch ihre periodischen Bilder beeinflusst werden und

so Artefakte durch die Ewald-Summation entstehen. Durch die explizite Beschreibung von Gegenionen können experimentelle Bedingungen wie zum Beispiel die salinaren Umgebungen der als Endlager vorgesehenen Salzstöcke simuliert werden.

Im Gegensatz zu quantenchemischen Methoden, die aufgrund begrenzter Computer-Ressourcen nur eingeschränkt Rückschlüsse auf experimentelle Werte und Daten ziehen lassen, bietet die MD eine Möglichkeit alle relevanten Solvatationseffekte einzubeziehen und so gemessene Daten zu reproduzieren, zu erklären und Vorhersagen zu treffen.

Bereits bestehende Kraftfelder sind oft an empirische Daten angepasst oder verwenden wenig realistische Modelle zur Beschreibung der verschiedenen Wechselwirkungen, in denen fehlende Terme der Potentiale durch Bildung sogenannter effektiver Potentiale korrigiert werden. Im TCPEp Kraftfeld werden keine empirischen, sondern nur ab initio Daten zur Anpassung der Parameter genutzt. Die Wechselwirkungen werden durch Terme der klassischen Mechanik und neu entwickelte isotrope Terme einfacher analytischer Form beschrieben. Im Rahmen der Arbeit wird ein neuer Ansatz eines Charge-Transfer-Terms eingeführt, der den kooperativen Charakter von Metallion/Wasser-Bindungen berücksichtigt. Dieser Ansatz zur Berücksichtigung kooperativer Charge-Transfer-Effekte ist neu in der Molekulardynamik mit Actiniden und ermöglicht erstmals die berechneten Potentialflächen der Gasphase auf wenige kcal/mol genau zu reproduzieren.

Die quantenchemischen ab initio oder DFT Rechnungen beschreiben Gasphasen-Rechnungen bei 0 K. Dabei zeigt sich sowohl bei Th(IV) als auch bei Cm(III) die achtfache Koordination als energetisch günstigste. Berücksichtigt man Temperatureffekte durch thermodynamische Korrekturen basierend auf den Schwingungsfrequenzen der Cluster sowie den Einfluss des Solvens durch ein Kontinuumsmodell, lassen sich Gibbs-Energien berechnen. Mittels der van't Hoff Gleichung aus diesen Energien berechnete Koordinationszahlen von 9.9 für das Th(IV)-Ion und 8.9 für das Cm(III)-Ion sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus Extended X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy (EXAFS) und Time-resolved laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) Messungen, welche Koordinationszahlen von  $CN_{Th} = 8 - 12$  und  $CN_{Cm} = 8.8 - 9$  ermittelt haben. Auch die molekulardynamischen Rechnungen liefern vergleichbare Werte von  $CN_{Th} = 9.2 \pm 0.5$  sowie  $CN_{Cm} = 8.4 \pm 0.5$ . Hierbei angegebene Ungenauigkeiten sind durch die Parametrisierung der Wasser/Wasser-Wechselwirkungen bedingt und sollen in zukünftigen Arbeiten durch ein neues Modell minimiert werden. Die Ergebnisse der Parametersätze  $M_{3body}^{Th}$  und  $M_{3body}^{Cm}$  zeigen die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, mit simulierten Koordinationszahlen von 9.5 bei einem mittleren Abstand von 2.53 Å für Th(IV) und 8.9 Wassermolekülen in einem Abstand von 2.50 Å für Cm(III). Erhöhung der Temperatur führt bei beiden Ionen zu einer Verminderung der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre und zu einer damit verbundenen Verkürzung des mittleren Bindungsabstandes. Im Falle der Parametersätze  $M_{3body}^{Th}$  und  $M_{3body}^{Cm}$  sinkt die Koordinationszahl um 0.3 bei einer Erhöhung der Temperatur von 298 K auf 473 K auf  $CN_{Th}^{473K} = 9.3$  beziehungsweise  $CN_{Cm}^{473K} = 8.6$ .

Mit Hilfe der MD Simulationen lassen sich auch dynamische Eigenschaften wie Austauschraten und -mechanismen, Aktivierungsvolumina und Einfluss der Temperatur auf das System ableiten. Hierzu ist eine lange Simulationsdauer notwendig, die andere Methoden aufgrund des numeri-

schen Anspruchs meist nicht erreichen können. Auch spektroskopisch relevante Parameter wie Debye-Waller-Faktoren  $\sigma_j$  und ein Amplitudenkorrekturfaktor  $S_0^2$  werden aus der Unordnung des Systems entlang der simulierten Trajektorie gewonnen und zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Hierzu wird aus einigen Geometrien entlang der Trajektorie eine Schar von EXAFS-Spektren erstellt. Das gemittelte Spektrum dieser Schar berücksichtigt durch die Dynamik des Systems dessen thermische und strukturelle Unordnung und kann so mit gemessenen Spektren verglichen werden. Desweiteren werden aus den Trajektorien Diffusionskoeffizienten durch die Einsteinsche Diffusionstheorie gewonnen. Für eine hohe Genauigkeit in der Bestimmung der Diffusionsparameter ist eine ausreichend große Statistik erforderlich, welche durch die 10 ns Simulationszeit erreicht wird.

Die Gegenionen Fluorid und Chlorid zeigen bei 0.1 molarer Konzentration nur geringe Auswirkungen auf die Koordinationszahl und Bindungslängen in den Simulationen des Cm(III)-Aquoions. Durch Umbrella-Sampling-Simulationen lässt sich zeigen, dass beide Ionen eine stabile Koordination mit Cm(III) eingehen können. Das Fluoridion ist dabei 3 kcal/mol stärker gebunden als das Chloridion, was qualitativ mit TRLFS Messungen im Einklang ist. Die erste Hydrathülle der Gegenionen, die von Wasserstoffbrückenbindungen geprägt ist, wird in separaten Simulationen ohne die Anwesenheit von Kationen bestimmt. In einer 0.1 M Lösung stellen sich bei Raumtemperatur Koordinationszahlen von  $CN_{F^-} = 6.7$ ,  $CN_{Cl^-} = 7.0$  und  $CN_{Br^-} = 7.6$  ein, in guter Übereinstimmung mit neuesten Röntgendiffraktions- und NMR-Experimenten. Der Bindungsabstand nimmt entlang der Halogenide von  $r_F = 2.68 \text{ \AA}$  über  $r_{Cl} = 3.14 \text{ \AA}$  bis  $r_{Br} = 3.36 \text{ \AA}$  zu.

Mit der vorliegenden Arbeit wird ein wichtiger Beitrag zur theoretischen Behandlung von Actinidionen in wässriger Lösung geleistet. Durch Anpassen der Ion/Wasser-Wechselwirkungen an state-of-the-art ab initio Rechnungen werden mit Hilfe von MD Simulationen mit dem TCPEP Kraftfeld Ergebnisse mit hoher Genauigkeit gewonnen, die man aus quantenchemischen Rechnungen alleine nicht erhalten könnte. Dadurch wird ein Werkzeug geschaffen, das in zukünftigen Studien in vielerlei Hinsicht Anwendung finden soll, wie zum Beispiel bei Komplexierung in Lösung oder an Oberflächen, Diffusionsstudien, etc.

## II Summary

Presently, there is a worldwide acceptance that highly radioactive waste should be stored in deep geological formations. The release of radio nuclides from a repository to the biosphere has to be minimized over long periods of some hundred thousand years. Salt and clay are considered in Germany as favoured geological formations. In the main scenario the intrusion of water to the nuclear waste is assumed. Waste containers may corrode due to contact with water leading to dissolution of the radio nuclides. Finally, the contaminated water may reach the biosphere with the possibility to harm life. An assessment of radio nuclide spreading through the various barriers is obviously dependent on the propagation speed of water. Even more important are chemical reactions of the various radio nuclides depending on local pH-values, ionic strength and rock formation. In such a framework, redox-, hydrolysis-, and dissolution reactions of radio nuclides may be quantified under laboratory conditions. The essential advantage of such an approach is the chemical behaviour not to be described by phenomenological quantities, but by time-invariant thermodynamic constants, which will therefore be adequate to describe the various chemical processes over a geological time scale. As will be shown in the present dissertation, not only experimental but also quantum theoretical data may help to deduce long term predictions for the safety assesment of nuclear repositories.

The work in hand contributes to the theoretical description of the interactions between actinide ions Thorium(IV) and Curium(III) with water as well as with the counterions Fluoride, Chloride and Bromide. Accurate state-of-the-art quantum-chemical calculations as well as molecular dynamics simulations in the NVT and NPT ensembles with the TCPEp force field form the basis of this study. From these calculations we were able to deduce detailed information about the solvation in the gas phase as well as in aqueous solutions. Furthermore, microscopic data concerning exchange-rates and -mechanisms, bond distances and thermodynamical data were calculated which are to some extent difficult to assess by experiments.

The force field's parameters describe the mutual interactions between the different atoms. They are adjusted to ab initio calculations at the MP2 or CCSD(T) level to reproduce a large set of energies calculated for gas phase molecules. Unlike many other approaches, in which the parameters are adjusted to emperical data, the adjustment to ab initio data allows the force field to predict data independent from experiments. Numerical efficiency is one big advantage of the TCPEp force field compared to existing software packages. Especially compared to Car-Parrinello like molecular dynamics packages, which are in general able to reach a simulated time-span of some ps, the TCPEp force field allows simulations on the ns scale. This assures a correct statistical description of likely and unlikely events. Cubic simulation boxes with periodic boundary conditions were used to simulate solutions of different concentrations where long-ranged forces were calculated using the Ewald-summation technique. By the simulation boxes' size of approximately 31 Å including 1000 water molecules, artefacts introduced in the Ewald-summation due to the periodicity were avoided. The explicit description of counterions allows to mimic experimental conditions like the saline surrounding in the salt stocks which are considered to be used as waste depositories.

Contrary to quantum-chemical methods, which are limited by computational ressources in their

ability to be compared to experimental data, molecular dynamics provides a way to include all relevant solvation effects to reproduce, explain or predict experimental data.

Existing force fields are often adjusted to empirical data or use unsophisticated models for the description of the various interactions. Often, missing terms are corrected by creating so-called effective potentials. For the TCPEp force field no empirical data but only ab initio data were used for the adjustment of the parameters. The interactions are described by classical terms as well as newly developed isotropic terms with a simple analytical form. In this thesis a new approach for a charge-transfer term was introduced which also takes the cooperative character of metalion/water-bonds into account. Only with this pioneering approach in the field of molecular dynamics with actinides is it possible to reproduce the potential surfaces in the gas phase within a few kcal/mol.

The quantum-chemical ab initio or DFT calculations describe gas-phase calculations at 0 K. For both Th(IV) and Cm(III) the eightfold coordination turned out to be the energetically most favourable. The inclusion of temperature effects on the quantum level based on frequency modes as well as the influence of the solvent by a continuum model allowed the calculation of Gibbs-energies of the ions in solution. These energies led to coordination numbers of 9.9 for Th(IV) and 8.9 for Cm(III) by employing the van't Hoff equation. These coordination numbers are in good agreement with experimental data from extended X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS) and time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) predicting coordination numbers of  $CN_{Th} = 8-12$  and  $CN_{Cm} = 8.8-9$ . Results from the molecular dynamics simulations showed similar results by predicting values of  $CN_{Th} = 9.2 \pm 0.5$  as well as  $CN_{Cm} = 8.4 \pm 0.5$ . The uncertainties of those values originate from the parameterisation of the water/water-interactions and shall be reduced in future studies. The results employing the  $M_{3body}^{Th}$  and  $M_{3body}^{Cm}$  parameter sets showed the best agreement with the experimental data, providing coordination numbers of 9.5 and 8.9 at average bond distances of 2.53 Å and 2.50 Å for Th(IV) and Cm(III), respectively. Increasing the temperature in the simulation lowered the coordination number of both ions and led to shorter bond distances. In the case of the  $M_{3body}^{Th}$  parameter set, the coordination number decreased by about 0.3 to  $CN_{Th}^{473K} = 9.3$  and  $CN_{Cm}^{473K} = 8.6$  when increasing the temperature from 298 K to 473 K.

With the help of molecular dynamics simulations dynamical characteristics like exchange-rates and -mechanisms, activation volumes and the influence of the temperature on the system could be deduced. For this purpose, long simulation times were necessary, which other methods can hardly provide due to their computational demands. Parameters relevant for spectroscopies like Debye-Waller factors  $\sigma_j$  and an amplitude-correction factor  $S_0^2$  were extracted from the simulated trajectories in good agreement with experimental data. To deduce those parameters, a big number of EXAFS-spectra have been calculated for geometries along the trajectory. This averaged spectrum naturally takes the system's dynamic and disorder into account and can thus be directly compared to measured spectra. Analyses of the trajectory additionally provided diffusion-parameters employing Einsteinian diffusion-theory. For this purpose, the simulation time of 10 ns assures a high accuracy.

The counterions  $F^-$  and  $Cl^-$  at 0.1 M concentration hardly effected the coordination number and bond distances of the simulated Cm(III)-solution. Using umbrella-sampling techniques we could show that both anions can form a stable inner-shell complex with Cm(III). In those complexes the fluoride-ion is bound stronger by about 3 kcal/mol than the chloride-ion, which is in agreement with data from TRLFS measurements. The first hydration-shell of the counterions, dominated by hydrogen bonds, was determined in separate simulations without cations. At 0.1 M solutions and ambient conditions, coordination numbers of  $CN_{F^-} = 6.7$ ,  $CN_{Cl^-} = 7.0$  and  $CN_{Br^-} = 7.6$  were obtained at distances of  $r_F = 2.68 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cl} = 3.14 \text{ \AA}$  and  $r_{Br} = 3.36 \text{ \AA}$  in very good agreement with recent NMR-data.

The thesis in hand provides an important contribution to the theoretical description of actinide-ions in aqueous solution. By adjusting the ion/water interaction-parameters to state-of-the-art ab initio calculations, data concerning the hydration of the actinide-ions Th(IV), Cm(III) as well as the halide-ions  $F^-$ ,  $Cl^-$  and  $Br^-$  in aqueous solution was obtained with very high accuracy. Those data could not have been gained by quantum-chemical calculations alone. The provided approach shows to be a predictive method which will be used in various future studies concerning complexation in solution or on surfaces, diffusion studies, etc.

### III Zeichenerklärung

$\mathbb{1}$	Einheitsmatrix
$M^T$	zu $M$ transponierte Matrix
$M^*$	zu $M$ adjungierte Matrix
$\bar{M}$	zu $M$ komplex konjugierte Matrix
$sp(M)$	Spur der Matrix $M$
$\forall$	für alle
$\wedge$	logisches und
$\vee$	logisches oder
$\nabla_{x_i}$	Gradient in Bezug auf die Variablen $x_i$
$L^\#$	zum Gitter $L$ duales Gitter
$h$	Plancksches Wirkungsquantum $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
$\hbar$	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
$[A, B]$	Kommutator von $A$ und $B$ , $[A, B] = AB - BA$
$\{A, B\}$	Antikommutator von $A$ und $B$ , $\{A, B\} = AB + BA$
CCSD(T)	Coupled-Cluster-Methode Singles, Doubles und perturbative Triples
CN	Koordinationszahl
CPMD	Car-Parrinello Molekulardynamik
DFT	Dichtefunktional-Theorie
EXAFS	Electronic X-ray Finestructure Spectroscopy
HF	Hartree-Fock Methode
MD	Molekulardynamik
MPn	Møller-Plesset-Störungstheorie n-ter Ordnung
MRCI	Multi-Referenz Configuration Interaction
TRLFS	Time-resolved Laser-fluorescence Spectroscopy

## IV Einleitung

Die friedliche Nutzung der Kernenergie stellt heutzutage eine effektive und weit verbreitete Möglichkeit zur Energiegewinnung dar. Weltweit produzieren etwa 437 Kernkraftwerke eine Gesamtleistung von 350000 MW [1]. Zahlreiche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten mit radioaktiven Stoffen werden unter anderem in den Gebieten der Energiegewinnung, Medizin und Abfallentsorgung in über 400 Forschungseinrichtungen weltweit betrieben [1]. In all diesen Bereichen fallen radioaktive Abfälle an, die das Bundesamt für Strahlenschutz in wärmeentwickelnde und vernachlässigbar wärmeentwickelnde Abfälle unterteilt. In Deutschland wurden im Zeitraum von 1984-2008 durchschnittlich  $4250 \text{ m}^3$  vernachlässigbar wärmeentwickelnde konditionierte Abfälle produziert [2]. Zu den wärmeentwickelnden Abfällen zählen unter anderem abgebrannte Brennelemente sowie verglaste Flüssigabfälle aus der Wiederaufbearbeitung. Nach einer aktuellen Schätzung umfasst die Gesamtmenge der wärmeentwickelnden Abfälle in Deutschland bis zum Jahr 2040 etwa  $29000 \text{ m}^3$  [2].

Die Akzeptanz der Kernenergie in der Bevölkerung hängt im Wesentlichen mit ihrer Sicherheit zusammen, insbesondere mit der Frage nach der Entsorgung der entstehenden radioaktiven Abfälle. Das weltweit bevorzugte Konzept der langfristigen Lagerung des nuklearen Abfalls sieht die Deponierung in tiefen geologischen Formationen vor, um Radionuklide von der Biosphäre fernzuhalten. In Frankreich soll bis 2025 eines der ersten Endlager für hoch radioaktive Abfälle in Tongestein gebaut werden. Alle weltweit entwickelten Konzepte für die Endlagerung hoch radioaktiver Abfälle beruhen auf einem gestaffelten Mehrbarriersystem, welches sowohl technische, geotechnische und auch geologische Barrieren umfasst. Letztere werden vom umgebenden natürlichen Wirtsgestein gebildet. Technische beziehungsweise geotechnische Schutzbarrieren werden durch die gewählte Abfallform (z.B. Einschmelzen in Glas), die Einlagerung in speziellen Behältern sowie das Verfüllen der Einlagerungsräume und Schächte mit Füll- und Isolationsmaterialien (z.B. Bentonit, Salz) gebildet. Je nach örtlich vorliegenden geologischen Begebenheiten wurden Konzepte für Endlagerungen in Granit, Salz oder Ton entwickelt. Salinare Formen bieten den Vorteil nahezu impermeabel für gesättigte Flüssigkeiten und Gase zu sein. Zudem besitzt Steinsalz hohe Wärmeleitfähigkeit und Plastizität. Diese beiden Eigenschaften werden von Ton beziehungsweise Granitgesteinen nicht in ähnlich hohem Maße erfüllt. Die Vorteile der Endlagerung in Ton oder Granit liegen dagegen in den sehr guten Lösungs- und Sorptionseigenschaften, welche eine Rückhaltung der Radionuklide bedingen soll.

Aufgrund der Langzeitradiotoxizität geht insbesondere von den Actiniden ein großes Gefahrenpotential aus. Wie in Abbildung 1 dargestellt, wird die Radiotoxizität von den Spaltprodukten ( $^{90}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Cs}$ ) über einen Zeitraum von 200 Jahren dominiert. Nach dieser Zeit bis  $10^6$  Jahren, spielen Plutonium und andere Transuranelemente eine maßgebliche Rolle. Sie entstehen durch die im Reaktor ablaufenden Neutroneneinfangs- und Zerfallsreaktionen (siehe Gleichung 1). Auf diese Weise entstehen die Radionuklide Pu, Np, Am und Cm. Die quantitative Zusammensetzung der Transuranelemente, wie sie in einem Leichtwasserreaktor entstehen, ist in Grafik 1 (a) dargestellt.

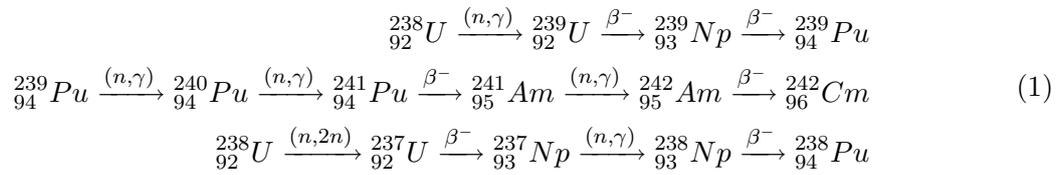
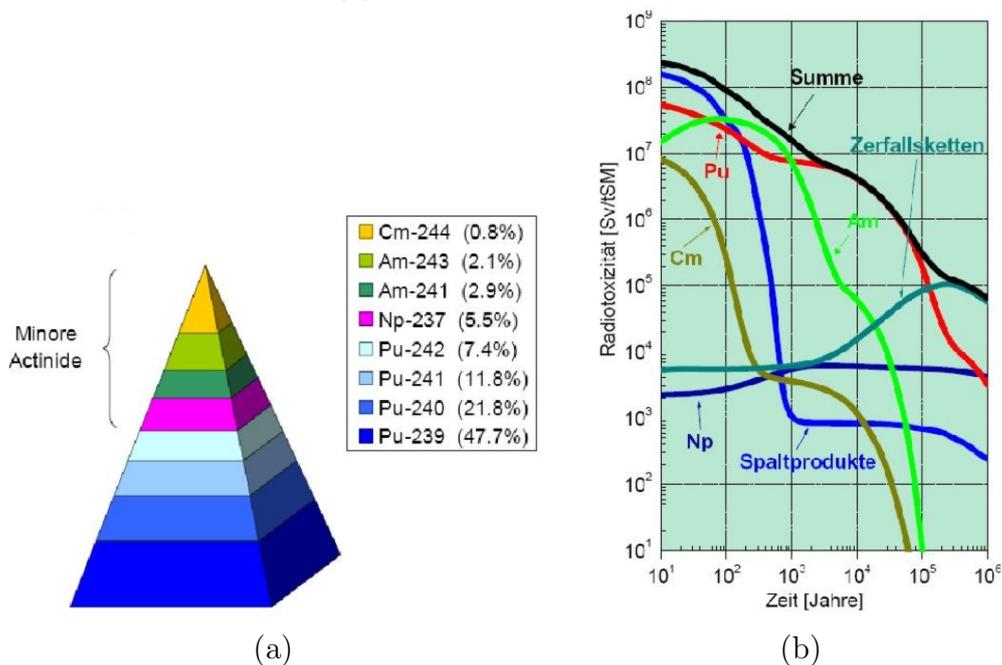


Abbildung 1: (a) Zusammensetzung der Transurane in abgebrannten Brennelementen aus Leichtwasserreaktoren [3] (b) Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Brennstoffs über einen Zeitraum von  $10^6$  Jahren [4].



Eine belastbare Abschätzung der Langzeitsicherheit eines Endlagers erfordert fundierte Kenntnisse der Wechselwirkungen der Radionuklide mit der geochemischen Umgebung. Da im Falle der Langzeitsicherheitsanalysen von einem möglichen Wassereintrich ausgegangen wird, spielt die aquatische Chemie unter endlagerrelevanten Bedingungen (Komplexierungsreaktionen, Sorption an Mineraloberflächen, kolloidaler Transport, etc.) eine wichtige Rolle. Eine Basis, um zuverlässige Aussagen über die Langzeitsicherheit treffen zu können, bietet ein thermodynamisch fundiertes Konzept. Eine Reihe von thermodynamische Daten (z.B. Komplexierungskonstanten, Standardreaktionsenthalpien und -entropien, etc.) sind für die relevanten Oxidationsstufen der Actiniden III, IV, V und VI in diversen Datenbanken für die geochemische Modellierung tabelliert [5, 6, 7]. Diese Daten sind im Wesentlichen auf Raumtemperatur beschränkt. Aufgrund des radioaktiven Zerfalls können im Nahfeld eines nuklearen Endlagers jedoch Temperaturen bis  $200^\circ\text{C}$  auftreten. Für ein detailliertes Verständnis des chemischen Verhaltens von Actiniden unter Nahfeldbedingungen sind somit thermodynamische Daten auch bei erhöhten Temperaturen von

besonderer Bedeutung.

Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten im Umgang mit Actiniden ist die Gewinnung experimenteller Daten auf diesem Gebiet erschwert, was einerseits an den hohen Sicherheitsanforderungen für die entsprechenden Forschungseinrichtungen, sowie den meist sehr geringen Konzentrationen der vorliegenden Actiniden liegt.

Ein Zusammenspiel zwischen Theorie und Experiment kann helfen, experimentelle Daten zu interpretieren, nachzuvollziehen und auch Vorhersagen zu treffen. Quantenchemische Rechnungen bieten hierzu seit einigen Jahrzehnten ein Mittel, das mit steigender Rechnerleistung zunehmend an Bedeutung gewinnt. Durch ab initio Rechnungen, in die keine experimentellen Daten eingehen, können von Messungen unabhängige theoretische Werte errechnet werden. Bei der Güte der Rechnungen spielen neben dem verwendeten Niveau und den Basissätzen zur Beschreibung der Elektronenorbitale vor allem bei schweren Atomen ( $Z \geq 80$ ) relativistische Effekte eine große Rolle [8], da die mittlere Geschwindigkeit der inneren Elektronen bis zu 70 % der Lichtgeschwindigkeit erreicht. Insbesondere der Einfluss auf s-Orbitale ist sehr groß, was sich durch eine Änderung um einen Faktor von etwa 3 in den zugehörigen Elementen der magnetischen Dipolmatrizen zeigt [9, 10]. Auch die radiale Ausdehnung der inneren Orbitale wird durch eine relativistische Beschreibung kontrahiert. Je nach Niveau steigt der Rechenaufwand mit der Systemgröße stark an. Da zur Beschreibung der wesentlichen Solvatationseffekte eines Actinidions mehrere Hydrathüllen nötig sind, lassen sich quantenchemische Rechnungen mit heutigen Rechnerleistungen oftmals nicht in einem vernünftigen Zeitrahmen durchführen. Kontinuumsmodelle (COSMO, PCM, etc.) sollen dabei helfen den Rechenaufwand zu minimieren und dennoch die wichtigsten Solvatationseffekte zu berücksichtigen. Jedoch stellt, neben der Tatsache, dass Kontinuumsmodelle derzeit nur auf Systeme bei Raumtemperatur anwendbar sind, auch der Umstand, dass die mit ihnen errechneten Ergebnisse vor allem bei schwereren Elementen keine ausreichende Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen, ein Problem dar (siehe [11] und Abschnitt 2).

Molekulardynamische oder Monte Carlo Rechnungen sind eine Alternative zur Beschreibung von Lösungsspezies. Sie behandeln im Gegensatz zu quantenchemischen Rechnungen und Kontinuumsmodellen die Dynamik der Lösungen explizit. Auch Temperatureffekte können durch Prinzipien der statistischen Thermodynamik einbezogen werden. Die Gesamtenergie einer Teilchenmenge in einem Volumen wird berechnet [12], wobei die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Teilchen durch analytisch einfache Potentiale beschrieben werden. Diese können auf verschiedene Weise definiert werden und enthalten eine Vielzahl an Parametern, welche entweder durch semi-empirische Methoden bestimmt oder an quantenchemische Rechnungen angepasst werden.

Bisher gibt es nur wenige molekulardynamische Studien, die Actinidionen beinhalten. Die bisher vorhandenen beruhen zumeist auf semi-empirischen Daten und können daher nur einige spezielle Charakteristika des Systems reproduzieren. Meist wird reines Wasser ohne Gegenionen betrachtet, was sich nicht ohne Unsicherheiten mit experimentellen Daten vergleichen lässt [13, 14]. Das Ziel dieser Arbeit ist es, verschiedene Actinidionen und Gegenionen in das Kraftfeld TCPEP einzuführen. Die Teilchenwechselwirkungen werden sowohl durch klassische Terme als auch durch

(zum Teil im Rahmen der Arbeit neu entwickelte) Terme zur Beschreibung von kovalentem Bindungscharakter beschrieben und deren Parameter für die Ion/Wasser-Wechselwirkung an hochgenaue quantenchemische Rechnungen angepasst. Dadurch ist es möglich, Ergebnisse mit quantenchemischer Genauigkeit zu erhalten, welche zum einen Solvatationseffekte möglichst vollständig beschreiben und zum anderen der realistischen Zusammensetzungen einer Lösung entsprechen.

Die Ergebnisse der damit durchgeführten klassischen Molekulardynamiksimulationen werden mit quantenchemischen Rechnungen sowie verschiedenen experimentellen Daten verglichen. Aufgrund der wohl definierten Elektronenkonfiguration des jeweiligen Grundzustands werden zunächst die Actinide Thorium(IV) und Curium(III), sowie Gegenionen  $F^-$ ,  $Cl^-$  und  $Br^-$  betrachtet. Die dazu entwickelten Wechselwirkungsterme und gewonnenen Daten sind ein wichtiger Schritt zur Weiterentwicklung der theoretischen Beschreibung von Lösungsspezies. Durch die Verbesserung der Beschreibung der Teilchen/Teilchen-Wechselwirkungen wird eine höhere Genauigkeit als bei bestehenden Molekulardynamikstudien erreicht. Dadurch können systemspezifische Daten auf theoretischer Ebene erhalten werden, die nicht allein aus quantenchemischen Rechnungen gewonnen werden können. Diese Arbeit soll zeigen, dass der verwendete Ansatz eine Genauigkeit besitzt, die es erlaubt zuverlässige Vorhersagen für Systeme zu treffen, die experimentell schwer zugänglich sind und zu denen deshalb nur wenige Daten vorhanden sind.

# 1 Grundlagen

Die Quantenchemie ist aus dem Gebiet der Quantenmechanik entstanden, welche ihre Anfänge in den 1920er Jahren hat. Aus de Broglies Postulat aus dem Jahre 1924, dass Teilchen auch Wellencharakter besitzen und Wellen ebenso Teilchencharakter aufweisen, entstand eine Theorie, die auf einige bis dato unerklärbare Phänomene eine Antwort geben konnte. Durch viele wichtige Beiträge von Wissenschaftlern wie zum Beispiel Heisenberg [15], Schrödinger [16], Born und Pauli wurde die Wellenmechanik auf der Grundlage von de Broglies Postulat entwickelt und durch die Matrizenmechanik formalisiert. Die nächsten Abschnitte stellen die Grundlagen der quantenchemischen Methoden dar, die im weiteren Verlauf der Arbeit angewendet werden. Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen werden in Kapitel 2 gezeigt und analysiert. Sie stellen eine wichtige Grundlage, für die in den Kapiteln 3 und 4 beschriebenen Kraftfelder, dar.

## 1.1 Quantenchemischer Hintergrund

Das Herzstück der nichtrelativistischen Quantentheorie ist die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{x_i\}, t) = \hat{H} \Psi(\{x_i\}, t) \quad (2)$$

Hierbei ist  $\Psi$  die Wellenfunktion des durch den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  definierten Systems. Dieser hat für N Teilchen die Form:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V(\{x_i\}) \quad (3)$$

mit dem Laplace-Operator  $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$  und dem 6N-Tupel  $\{x_i\}$  aller Raum- und Spinkoordinaten  $x_i = (r_i, s_i)$ . Die partielle Differentialgleichung (2) lässt sich für den Spezialfall eines zeitunabhängigen Hamiltonians durch Separation der Variablen vereinfachen.

$$\Psi(\{x_i\}, t) = \Phi(\{x_i\}) \cdot \phi(t) = \Phi(\{x_i\}) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \quad (4)$$

Eingesetzt in (2) entsteht daraus eine Eigenwertgleichung

$$\hat{H} \Phi = E \Phi. \quad (5)$$

$\Phi(\{x_i\})$  ist Eigenfunktion des zeitunabhängigen Hamiltonoperators zu dem Energieeigenwert  $E$ . Diese Gleichung wird zeitunabhängige Schrödingergleichung genannt. Es lässt sich darüber hinaus zeigen, dass  $E$  keinen kontinuierlichen Lösungsbereich besitzt. Die Eigenfunktionen  $\Phi$  nennt man stationäre Zustände des Systems. Sie bilden eine vollständige Basis für den Raum aller Zustände, da der Hamiltonoperator hermitesch ist. Um eine übersichtlichere Schreibweise zu verwenden, werden in dieser Arbeit atomare Einheiten genutzt. Diese entstehen aus einer Koordinatentransformation

$$(x, y, z) \rightarrow (\lambda x, \lambda y, \lambda z) \quad (6)$$
$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

und überführen (3) in einen dimensionslosen Operator

$$\hat{H}' = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2m_i} \Delta_i + V(\{x'_i\}) \quad (7)$$

Im Falle von Elektronen gilt in atomaren Einheiten  $m_e = 1$ . Die resultierenden Energien sind in der Einheit Hartree ( $1H = 627.51 \text{ kcal/mol}$ ) angegeben. Bohr ist die atomare Einheit für Längen, und es gilt  $1 \text{ Bohr} = 1.899 \text{ \AA}$ .

## 1.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Eine der meist verwendeten Näherungen, die man beim Lösen der Schrödingergleichung annimmt, ist die Born-Oppenheimer-Näherung. Dabei wird die Kernbewegung von der der Elektronen separiert. Diese Näherung erlaubt eine einfachere Approximation der Lösungen der Schrödingergleichung. Dieser Abschnitt behandelt diese qualitativ. Die quantitativen Gesichtspunkte, sowie Korrekturen dazu, sind in [17] erklärt. Wie im vorigen Abschnitt bereits angedeutet, besitzt der Hamiltonoperator für ein System von  $N$  Elektronen und  $M$  Atomkernen mit Masse  $m_A$  und Ladung  $Z_A$  die Form

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\Delta_A}{m_A} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (8)$$

Der erste und letzte Term beziehen sich nur auf die Kerne und werden als  $\hat{H}_A$  zusammengefasst. Da die Kerne im Vergleich zu den Elektronen um einen Faktor von über 1000 schwerer sind, bewegen sie sich langsamer. Daher kann man die Kernbewegung aus Sicht der Elektronen vernachlässigen und im Gegenzug annehmen, dass die Kerne in Ruhe sind und nur einen gemittelten Ort der Elektronen "spüren". Durch diese adiabatische Näherung lässt sich die Wellenfunktion in einen elektronischen und einen kernbezogenen Teil zerlegen, wobei die Koordinaten der Kerne  $\{X_A\}$  in dem elektronischen Teil  $\Phi_{elec}$  nur parametrisch eingehen.

$$\Phi(\{x_i\}, \{X_A\}) = \Phi_{elec}(\{x_i\}; \{X_A\}) \Phi_{kern}(\{X_A\}) \quad (9)$$

Ebenso lässt sich der Hamiltonoperator zerlegen in  $\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_e$  mit dem elektronischen Anteil  $\hat{H}_e$ . Für dessen stationäre Zustände ist die elektronische Schrödingergleichung erfüllt.

$$\hat{H}_e \Phi_e(\{x_i\}; \{X_A\}) = E_e \Phi_e(\{x_i\}; \{X_A\}) \quad (10)$$

Die Born-Oppenheimer-Näherung ermöglicht so die Trennung von Kern- und Elektronenzuständen. Die folgenden Abschnitte behandeln die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung in einem iterativen Verfahren. Molekülgeometrien werden optimiert, indem man die energetisch günstigste dieser Lösungen auf der Born-Oppenheimer-Hyperfläche bestimmt. Der quantenchemische Begriff der Molekülstruktur wird so allgemein als Minimum auf der Hyperfläche definiert.

### 1.3 Hartree-Fock Methode

Da für die Schrödingergleichung im Allgemeinen keine analytische Lösung bekannt ist, ist die Suche und Beschreibung der approximativen Lösungen seit der Entstehung der Quantenchemie ein Hauptziel der Theorie. Für die elektronische Schrödingergleichung (10), geschrieben wie folgt:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}\right] \Phi(\{x_i\}) = E \Phi(\{x_i\}) \quad (11)$$

ist, ebenso wie für die gesamte Schrödingergleichung, bisher keine allgemeine Lösung bekannt. Jedoch stellt bei Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen die Slater-Determinante

$$\Phi(\{x_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) & \cdots & \varphi_1(x_N) \\ \varphi_2(x_1) & \varphi_2(x_2) & \cdots & \varphi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(x_1) & \varphi_N(x_2) & \cdots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (12)$$

eine exakte Lösung mit den Spinorbitalen  $\varphi_j(x_i)$ . Als multilineare alternierende Abbildung erfüllt die Determinante die Forderung der Wellenfunktion nach Antisymmetrie

$$\Phi(\dots, x_n, \dots, x_m, \dots) = -\Phi(\dots, x_m, \dots, x_n, \dots), \quad (13)$$

insbesondere nach Erfüllung des Pauliverbots

$$\Phi(\dots, x_n, \dots, x_n, \dots) = 0. \quad (14)$$

In der Bra/Ket-Schreibweise wird sie mit  $\Phi(x_1, \dots, x_N) = |\chi_i(x_1) \cdots \chi_k(x_n)\rangle$  geschrieben, oder weiter verkürzt als  $|\chi_i \cdots \chi_k\rangle$ . Die Slater-Determinante ist die einfachste antisymmetrische Wellenfunktion, die den Grundzustand eines N-Elektronen Systems beschreibt. Nach dem Variationsprinzip wird der Grundzustand durch die Wellenfunktion  $|\Psi_0\rangle = |\chi_i(x_1) \cdots \chi_k(x_n)\rangle$  mit  $\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1$  beschrieben, welche die Energie des gesamten Systems minimiert.

$$E_0 = \min_{\Psi_0} \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle \quad (15)$$

Die Suche nach den Spinorbitalen  $\chi_a$ , welche im Grundzustand besetzt sind, führt zu Gleichungen der Form

$$f(i)\chi_a(x_i) = \epsilon_a \chi_a(x_i), \quad (16)$$

sofern man die Lösungen orthonormal wählt. Der Operator  $f$  bezeichnet den Fock-Operator, dessen Raumanteil  $f(r_i)$

$$f(r_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(r_i) \quad (17)$$

die kinetische Energie des i-ten Elektrons und die potentiellen Energien zu den Kernen, sowie ein gemittelt Potential der anderen Elektronen  $v^{HF}$  (Gleichung 20) beschreibt.  $\epsilon_a$  ist die Orbitalenergie des Orbitals  $\chi_a$ . Für den Grundzustand  $|\Psi_0\rangle$  lautet die Energiegleichung (15)

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^N \langle \chi_a \chi_b | \mathcal{J}_b - \mathcal{K}_b | \chi_a \chi_b \rangle. \quad (18)$$

Hierbei wurden drei Operatoren eingeführt.  $h$  beschreibt die kinetische Energie und das Potential der Kerne.  $\mathcal{J}$  und  $\mathcal{K}$  sind die sogenannten Coulomb- und Austauschoperatoren.

$$\begin{aligned}\mathcal{J}_b(x_i)\chi_a(x_i) &= \int \chi_b^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(x_j) dx_j \chi_a(x_i) \\ \mathcal{K}_b(x_i)\chi_a(x_i) &= \int \chi_b^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(x_j) dx_j \chi_b(x_i)\end{aligned}\tag{19}$$

Sie beschreiben das gemittelte Potential der Elektronen

$$v^{HF}(r_i) = \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(r_i) - \mathcal{K}_b(r_i)].\tag{20}$$

Da die einzelnen Operatoren hermitesch sind, muss dies auch der gesamte Fock-Operator sein, woraus folgt, dass die Lösungen so gewählt werden können, dass sie eine vollständige, orthonormierte Basis des Raumes bilden. Da dieser Hilbertraum von Funktionen unendlichdimensional ist, muss es auch unendlich viele Lösungen der Hartree-Fock-Gleichungen (16) geben. Die Spin-Orbitale  $\chi_a$  beschreiben sowohl den räumlichen als auch den Spinzustand der Elektronen. Da der Hamiltonoperator jedoch nicht von dem Elektronenspin abhängt, kann man hier ebenfalls einen Separationsansatz verwenden, um die Differentialgleichungen zu vereinfachen

$$\chi_k(x_i) = \psi_k^\gamma(r_i) \gamma(s_i).\tag{21}$$

Anschließend lässt sich der Spin ausintegrieren. Für die Spinfunktion  $\gamma$ , welche die Werte  $\alpha$  und  $\beta$  annehmen kann, gilt hierbei

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \alpha \rangle &= 1 \\ \langle \beta | \beta \rangle &= 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0.\end{aligned}\tag{22}$$

Hier unterscheiden sich verschiedene Formen der Hartree-Fock-Methode. Bei der Restricted-Hartree-Fock-Methode (RHF) wird der räumliche Anteil der Wellenfunktionen unabhängig vom Spin gewählt. Es ist  $\psi_k^\alpha = \psi_k^\beta$ , wohingegen diese Bedingung bei der Unrestricted-Hartree-Fock-Methode (UHF) nicht gelten muss. In der General-Hartree-Fock-Methode [18] (GHF) werden Orbitale als komplexe Linearkombinationen von Orbitalen von  $\alpha$  und  $\beta$  Spin dargestellt.

$$\psi_k^{GHF} = c_{k\alpha} \psi_k^\alpha + c_{k\beta} \psi_k^\beta\tag{23}$$

Diese Unterscheidungen wirken sich auf die Eigenschaften der resultierenden Orbitale aus. RHF Orbitale  $\psi^{RHF}$  und daraus gebildete Slaterdeterminanten stellen Eigenfunktionen der Spin-Operatoren  $S^2$  und  $S_z$  dar. Durch die Unabhängigkeit der räumlichen Anteile im UHF Ansatz sind die Lösungen und Slaterdeterminanten hier nur noch Eigenfunktionen von  $S_z$ . Als Verallgemeinerung der UHF entfällt bei der GHF auch diese Eigenschaft.

Da die Hartree-Fock-Gleichungen (16) nicht voneinander unabhängig sind, wendet man zur Lösung ein iteratives Verfahren an. Dieses Verfahren trägt den Namen Self-consistent-field (SCF),

da solange iteriert wird, bis die Elektronendichte eine Konvergenzbedingung erfüllt. Um den Begriff der Elektronendichte zu definieren, werden zunächst unabhängige Basisfunktionen  $\phi_1, \dots, \phi_K$  gewählt, die einen Unterraum des Funktionenraums aufspannen. Nähere Details zur Auswahl dieser werden im nächsten Abschnitt behandelt. In diesem Unterraum werden die Orbitale linear entwickelt.

$$\psi_k = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu k} \phi_{\mu} \quad (24)$$

Setzt man (24) in (16) ein und nutzt die Linearität des Integrals für endliche Summen, folgt daraus für ein Elektron:

$$\sum_{\nu} C_{\nu\mu} \int \phi_{\mu}^*(r) f(r) \phi_{\nu}(r) dr = \epsilon_{\mu} \sum_{\nu} C_{\nu\mu} \int \phi_{\mu}^*(r) \phi_{\nu}(r) dr \quad (25)$$

Dieses Gleichungssystem lässt sich in Matrixschreibweise formulieren. Dazu werden die Matrixelemente definiert als

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu} &= \int \phi_{\mu}^*(r) \phi_{\nu}(r) dr \\ F_{\mu\nu} &= \int \phi_{\mu}^*(r) f(r) \phi_{\nu}(r) dr. \end{aligned} \quad (26)$$

Damit lässt sich (25) schreiben als

$$CF = \epsilon SC, \quad (27)$$

wobei  $\epsilon$  die Diagonalmatrix der Orbitalenergien bezeichnet. S ist die Überlapp- und F die Fockmatrix. Die Dichtematrix P im geschlossenschaligen RHF Ansatz errechnet sich aus den Einträgen der Koeffizientenmatrix C.

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (28)$$

Änderungen in Energie und Dichtematrix legen die Konvergenzschwellen für das SCF-Verfahren fest.

Nachdem die Energie, Fock- und Dichtematrix konvergiert sind, kann man die resultierende Wellenfunktion  $|\Psi_0\rangle$  zur weiteren Analyse der Ergebnisse verwenden. Mit Hilfe der Dichtematrix lässt sich beispielsweise eine häufig verwendete Populationsanalyse durchführen. Hierzu definiert man zunächst die Elektronendichte  $\rho$  via

$$\rho(r) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}^*(r), \quad (29)$$

welche die Wahrscheinlichkeit repräsentiert, ein Elektron in einem gewissen Raumteil zu finden. Die Gesamtanzahl der Elektronen lässt sich auch wie folgt schreiben:

$$N = 2 \sum_a \int |\psi_a(r)|^2 dr. \quad (30)$$

Durch Einsetzen von (24) in (30) ergibt sich mit der Definition der Dichtematrix (29) die Beziehung

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu} = sp(PS), \quad (31)$$

mit der Spur einer Matrix  $sp(A) = \sum_i A_{ii}$ . Eine Interpretation dieser Gleichung erlaubt es,  $(PS)_{\mu\mu}$  mit der Anzahl der Elektronen des Orbitals  $\phi_\mu$  zu verbinden, bekannt als Mulliken Populationsanalyse. Diese Möglichkeit einer Zuordnung ist jedoch nicht eindeutig, da ebenso  $\forall \alpha \in \mathbb{R}$  gilt :

$$N = \sum_{\mu} (S^\alpha P S^{1-\alpha})_{\mu\mu}. \quad (32)$$

Die in dieser Arbeit durchgeführten Populationsanalysen verwenden stets sogenannte natürliche Orbitale. Diese leiten sich mittels der Definition der Dichtematrix her. Es gilt

$$\rho(r_1) = N \int \Phi(r_2, \dots, r_N) \Phi^*(r_2, \dots, r_N) dr_2 \dots dr_N. \quad (33)$$

Die Dichte  $\rho$  lässt sich ebenfalls mittels der Diagonalelemente des Wahrscheinlichkeitskerns

$$\gamma(x_1, x'_1) = N \int \chi(x_1, x_2, \dots, x_n) \chi^*(x'_1, x_2, \dots, x_n) dx_2 \dots dx_n \quad (34)$$

ausdrücken. Da die  $\{\chi_i\}$  eine vollständige orthogonale Basis bilden, lässt sich  $\gamma$  in dieser Basis entwickeln nach

$$\gamma_{ij} = \int \chi_i^*(x_1) \gamma(x_1, x'_1) \chi_j(x'_1) dx_1 dx'_1. \quad (35)$$

Offensichtlich gilt für die hermitesche Matrix  $\gamma$  wiederum

$$N = sp(\gamma). \quad (36)$$

Durch eine uniforme Transformation  $U^{-1} = U^*$  lässt sich  $\gamma$  auf Diagonalform bringen. Die orthonormalen Basisfunktionen  $\{\eta_i\}$ , die durch Transformieren von  $\{\chi_i\}$  durch  $U$  gebildet werden, nennt man natürliche Orbitale (NO), die in Molekülen vollständig delokalisiert sind. Für sie gilt:

$$\gamma(x_1, x'_1) = \sum_i \lambda_i \eta_i(x_1) \eta_i^*(x'_1) \quad (37)$$

In dieser Arbeit wird eine Populationsanalyse von Reed, Weinstock und Weinhold verwendet, die natürliche Atomorbitale (NAO) berücksichtigt [19]. Als ersten Schritt werden dabei die Symmetrieblocks der jeweiligen Atome in der Dichtematrix separat diagonalisiert. Um eine realistischere Zuordnung der Elektronen zu den Atomen zu errechnen, wird anschließend der interatomare Überlapp abgezogen. Dadurch lassen sich ungewollte Artefakte, die in der Mulliken Populationsanalyse auftreten (negative Elektronenbesetzung, starke Abhängigkeit vom Basissatz), umgehen.

## 1.4 Basissätze

Näherungsweise Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung sind ein erstes Ziel einer quantenchemischen Rechnung. Als Startpunkt wählt man in der Regel Funktionen, die näherungsweise Atomorbitale (AO) beschreiben, welche dann linearkombiniert werden. Als Orbital definiert man die Wellenfunktion eines einzelnen Elektrons. Hierzu kann man Slater-type-orbitals nutzen (STO), welche die Form

$$\phi^{STO}(r, \varphi, \theta) = Nr^n e^{-\mu r} Y^{l,m}(\varphi, \theta) \quad (38)$$

besitzen. Die Kugelflächenfunktionen  $Y^{l,m}$  haben den bekannten analytischen Ausdruck

$$Y^{l,m}(\varphi, \theta) = N_{l,m} \frac{(-1)^m}{2^l l!} \sqrt{(1 - \cos^2 \varphi)^m} \left( \frac{\partial}{\partial \cos \varphi} \right)^{m+l} (\cos^2 \varphi - 1)^l e^{im\theta} \quad (39)$$

mit geeigneten Normierungskonstanten  $N_{l,m}$ . Numerisch werden zumeist reellwertige Linearkombinationen der Kugelflächenfunktionen verwendet. In der Praxis werden AOs meist als Linearkombination von Gaussorbitalen (GTO) mit der radialen Form

$$\phi^{GTO}(r, \varphi, \theta) = Nr^n e^{-\beta r^2} Y^{l,m}(\varphi, \theta) \quad (40)$$

angenähert, da diese sich sehr leicht integrieren lassen und andere vorteilhafte mathematische Eigenschaften, wie zum Beispiel ein einfaches Verhalten gegenüber Faltung besitzen. Die HF-Einelektronenfunktionen  $\Phi$  lassen sich als Linearkombinationen dieser Atomorbitale annähern

$$\Phi = \sum_i \sum_{j=1}^L c_{ij} \phi^{GTO}, \quad (41)$$

indem die Koeffizienten in einem variationellen Verfahren optimiert werden.  $L$  gibt die sogenannte Kontraktion an.

Abhängig von der Art und der Anzahl der gewählten Basisfunktionen wird zwischen verschiedenen Qualitäten von Basissätzen unterschieden. Als niedrigste Stufe sind Minimalbasen zu nennen, die für jedes im freien Atom besetzte Orbital sowie für jedes unbesetzte Valenzorbital nur eine Kontraktion ( $L=1$ ) verwenden. Bei double-zeta (triple-zeta, ...) Basen wird die Anzahl der Funktionen durch doppelte (dreifache, ...) Kontraktion von GTOs vervielfacht. Speziell für Korrelationsmethoden (siehe Abschnitt 1.4) existieren Basissätze, die explizit zur Elektronenkorrelation optimiert wurden. Sie erhalten den Zusatz cc (correlation consistent). Das Hinzufügen von Orbitalfunktionen höherer Drehimpulse erlaubt Ladungsverteilungen (Polarisation). Zum Beispiel führt eine Mischung eines p-Orbitals mit einem d-Orbital zu einer Deformation des p-Orbitals auf eine Seite des Atomkerns. Bei einer erweiterten Basis (augmented) werden noch weitere diffuse Funktionen höherer Drehmomente zu den Basisfunktionen hinzugefügt. Die Anzahl der erweiterten Funktionen wird durch aug- (jeweils eine diffuse Funktion pro Drehimpuls), d-aug- (zwei diffuse Funktionen) usw. gekennzeichnet. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden oftmals aug-cc-pVTZ Basen verwendet. Damit ist eine erweiterte Basis, optimiert zur Korrelation, beschrieben, zu welcher Polarisationsfunktionen für alle Valenzorbitale hinzugefügt wurden. Dabei werden alle besetzten und virtuellen Valenzorbitale durch eine dreifache Kontraktion beschrieben. In post-HF Methoden können mit Hilfe dieser Basis etwa 90% der Korrelationsenergie (siehe Abschnitt

1.5) beschrieben werden.

In den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Allelektronenrechnungen werden die Actinidionen durch ANO-RCC Basen von Roos et al. beschrieben [20, 21], die speziell zur relativistischen Beschreibung auf Douglas-Kroll-Hess Niveau (siehe Kapitel 1.5.1) und zur Korrelation der Elektronen optimiert sind [22].

## 1.5 Elektronenkorrelation

Eine der Näherungen, die in der Hartree-Fock-Methode (HF) gemacht wurden, liegt darin, die exakte Wechselwirkung der Elektronen durch ein effektives Potential  $v^{HF}$  zu mitteln. Das wäre aber nur dann korrekt, wenn die Elektronenbewegungen voneinander unabhängig wären. Die durch diese Annahme erhaltene Energie liegt somit immer über der exakten Grundzustandsenergie. Der Unterschied zwischen der exakten und der Hartree-Fock-Energie wird als Korrelationsenergie bezeichnet.

$$E_{corr} = E_{exakt} - E_{HF} \quad (42)$$

Als Näherungen zur Bestimmung der Korrelationsenergie wurden mehrere Methoden entwickelt, wie zum Beispiel Configuration Interaction (CI), Møller-Plesset Störungstheorie (MP2, MP3, ...), Multikonfigurationsales SCF (MCSCF), Multireferenz-CI (MRCI) und der Coupled-Cluster Ansatz (CCSD, CCSDT, ...). Auf zwei dieser Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden, wird in den nächsten beiden Abschnitten näher eingegangen.

### 1.5.1 Møller-Plesset Störungstheorie

Im Abschnitt zur Hartree-Fock-Näherung wurde gezeigt, dass die Slater-Determinante eine Eigenfunktion des Fock-Operators  $f$  ist. Damit sind auch sämtliche Linearkombinationen von Slaterdeterminanten mit besetzten und virtuellen Orbitalen wiederum Eigenfunktionen zu dem ungestörten Hamiltonian  $H_0$  bei fester Teilchenzahl  $N$ .

$$H_0 = \sum_{i=1}^N f(i) \quad (43)$$

Dies definiert den Störoperator als Differenz zwischen dem exakten Hamiltonoperator  $H$  und dem ungestörten  $H_0$ .

$$H' = H - H_0 = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_b [\mathcal{J}_b(i) - \mathcal{K}_b(i)] \quad (44)$$

Wenn die Unterschiede der Lösungen von  $H$  und  $H_0$  in Energie und Wellenfunktion klein sind, kann das Problem störungstheoretisch behandelt werden, indem man definiert:

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (45)$$

Später setzt man dann  $\lambda = 1$ . Diese Gleichung, ebenso wie die energetische Gleichung (18), lässt sich nach  $\lambda$  in Taylor-Reihen entwickeln:

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ \Psi_n &= \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (46)$$

Umstellen und Einsetzen dieser Gleichungen ineinander führt zu den jeweiligen Korrekturen:

$$\begin{aligned} \lambda E_n^{(1)} &= \langle \Psi_n | \lambda H' | \Psi_n \rangle \\ \lambda^2 E_n^{(2)} &= \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | \lambda H' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \end{aligned} \quad (47)$$

Terme mit höheren Potenzen von  $\lambda$  werden ähnlich berechnet. In der Praxis führt oft schon Störungstheorie zweiter Ordnung zu sehr guten Ergebnissen, weshalb sie meist verwendet wird. Eine weitere wünschenswerte Eigenschaft einer Theorie ist die Größenkonsistenz (size-consistency). Das bedeutet, dass die Energie zweier nicht wechselwirkender Teilchen gleich der Summe der Energien der einzelnen Teilchen ist. Störungstheorie erfüllt auch diese Anforderung, ist aber nicht variationell. Die hierbei errechnete Energie kann somit tiefer als die eigentliche Grundzustandsenergie liegen.

### 1.5.2 Coupled-Cluster-Ansatz

In der Coupled-Cluster-Theorie [23] werden Variationsverfahren nur selten umgesetzt, da sie praktisch kaum durchführbar sind. Vielmehr finden Projektionstechniken Verwendung, die zu den Coupled-Cluster-Gleichungen führen. Die Coupled-Cluster-Methode geht von einem exponentiellen Ansatz zur Berechnung der Korrelationsenergie für die HF-Wellenfunktion  $\Psi_{HF}$  aus.

$$H \exp(T) |\Psi_{HF}\rangle = E \exp(T) |\Psi_{HF}\rangle \quad (48)$$

Auf beiden Seiten wird die HF Energie  $E_{HF}$  subtrahiert und von links mit  $\exp(-T)$  multipliziert, was zu

$$\exp(-T)(H - E_{HF})\exp(T) |\Psi_{HF}\rangle = (E - E_{HF}) |\Psi_{HF}\rangle \quad (49)$$

führt.  $T$  ist hierbei ein Projektionsoperator, der Elektronenanregungen beschreibt.  $E - E_{HF}$  ist nach Definition die Korrelationsenergie  $E_{corr}^{CC}$  für den Coupled-Cluster-Ansatz. Fasst man  $H_N = H - E_{HF}$  zusammen und multipliziert mit der HF-Wellenfunktion von links erhält man aus Gleichung (49):

$$\langle \Psi_{HF} | \exp(-T) H_N \exp(T) | \Psi_{HF} \rangle = E_{corr}^{CC} \quad (50)$$

Sei nun  $\Psi_I$  eine angeregte Determinante des Systems, dann gilt:

$$\langle \Psi_{HF} | | \Psi_I \rangle = 0 \quad (51)$$

Aus dieser Eigenschaft lassen sich die Coupled-Cluster Gleichungen (52) herleiten.

$$\langle \Psi_I | \exp(-T) H_N \exp(T) | \Psi_{HF} \rangle = 0 \quad (52)$$

Je nach Wahl des Operators  $T$  spricht man von einer gewissen Stufe der Coupled-Cluster Methode.

$T = T_2$	Zweifach-Anregungen (CCD)
$T = T_1 + T_2$	Einfach- und Zweifach-Anregungen (CCSD)
$T = T_1 + T_2 + T_3$	Bis zu Dreifach-Anregungen (CCSDT)
$\vdots$	

Der Rechenaufwand für das CCSDT Verfahren kann mit der CCSD(T)-Methode [24, 25] verringert werden, indem man die Dreifach-Anregungen störungstheoretisch behandelt.

Zur Beschreibung von offenschaligen Systemen bieten sowohl die MP2 als auch die CCSD(T) Methode zwei Möglichkeiten, die  $\alpha/\beta$ -Elektronen zu behandeln. Diese wurden bereits in ihren Grundzügen innerhalb der HF-Methode beschrieben und in Anlehnung an die RHF/UHF Methoden mit UMP2/UCCSD(T) für die unrestricted- beziehungsweise RMP2/RCCSD(T) für die restricted-Methoden bezeichnet.

Den Rechenaufwand der jeweiligen Methoden kann man anhand der Skalierung mit der Systemgröße erkennen. Während die Rechenzeit von HF proportional mit  $N^3$  mit der Systemgröße ansteigt, benötigen die post-HF Methoden mindestens zwei Größenordnungen mehr. So ist das Skalierungsverhalten von MP2  $\propto N^5$ , für CCSD  $\propto N^6$  und bei der CCSD(T) Methode sogar  $\propto N^7$ .

## 1.6 Relativistik

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, stellt die relativistische Behandlung vor allem bei den Actiniden einen wichtigen Punkt dar. Die nächsten beiden Kapitel führen die in dieser Arbeit verwendeten Näherungen ein. Sie sind im Wesentlichen eine Zusammenfassung der Theorie in [26]. Mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  als universelle Konstante und dem Postulat, dass physikalische Gesetze in allen Bezugssystemen gleich sind, folgerte Einstein, dass solche Gesetzmäßigkeiten invariant unter Lorentz-Transformationen sein müssen

$$\begin{pmatrix} x' \\ t' \end{pmatrix} = \gamma \begin{pmatrix} 1 & -v \\ -\frac{v}{c^2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ t \end{pmatrix}, \quad (53)$$

mit  $\gamma = (1 + \frac{v^2}{c^2})^{-\frac{1}{2}}$ . Auf dem dadurch motivierten Raum wird eine Lorentz-invariante Metrik definiert. Trivialerweise ist der Ausdruck

$$d\tau = \frac{1}{c} \sqrt{c^2 dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2} \quad (54)$$

Lorentz-invariant.  $d\tau$  wird als Eigenzeit bezeichnet und dient zur Konstruktion einer Metrik im Raum der 4-Vektoren  $a = (a_0, \dots, a_3)$ .

$$|a| = \sqrt{a_0^2 - a_1^2 - a_2^2 - a_3^2} \quad (55)$$

Der Raum  $\Lambda$  aller Lorentz-Transformationen  $L$  ist eine Teilmenge der affinen Poincaré-Gruppe, die zudem noch Translationen umfasst.  $\Lambda$  lässt sich noch genauer charakterisieren. Aus der Invarianz einer Abbildung  $g$  gegenüber der Transformation,  $L^T g L = g \forall g \in \Lambda$ , folgt  $\det(L) = \pm 1$ . Die definierte Metrik impliziert  $L_{00}^2 - L_{11}^2 - L_{22}^2 - L_{33}^2 = 1$ , also insbesondere  $\pm L_{00} \geq 1$ . Damit zerfällt der Lorentz-invariante Raum in vier Zusammenhangskomponenten. Die Identität liegt in

$$\Lambda_+^\uparrow = \{L \in \Lambda | \det L = 1 \wedge L_{00} \geq 1\}. \quad (56)$$

Die entsprechenden Größen für Geschwindigkeit  $v$  und Impuls  $p$  im nicht-relativistischen Fall können im Raum der 4-Vektoren ähnlich bestimmt werden. Die 4-Geschwindigkeit ist dabei

$$v_{(4)} = \frac{dx}{d\tau} = \gamma cv \quad (57)$$

und der 4-Impuls

$$p_{(4)} = (p_0, \gamma m_0 v) \quad (58)$$

mit der Ruhemasse  $m_0$  und  $p_0 = \gamma m_0 c$ . Die restlichen Komponenten des 4-Impulses sind gleich denen des gewöhnlichen Impulses  $p = mv$  mit der Masse  $m = \gamma m_0$ . Den Ausdruck für die relativistische Energie erhält man über die Bewegungsgleichung. Für die daraus errechnete Kraft  $F$  gilt:

$$Fv = m_0 c^2 \frac{d\gamma}{dt} \quad (59)$$

woraus für die Energie folgt  $E = mc^2 = T + m_0 c^2$  mit der kinetischen Energie  $T$ . Folglich lässt sich der 4-Impuls schreiben als

$$p_{(4)} = (E/c, p). \quad (60)$$

Durch Umformen und Einsetzen in die Definition der 4-Geschwindigkeit folgt

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4. \quad (61)$$

Das Korrespondenzprinzip erlaubt den Übergang von der klassischen zur Quantenmechanik durch Ersetzen der Ausdrücke  $p_j = -i\frac{\partial}{\partial x_j}$  und  $x_j = \hat{x}_j$  (in atomaren Einheiten ist  $\hbar = 1$ ). Durch Anwenden dieses Prinzips auf (61) erhält man die Klein-Gordon-Gleichung

$$-\frac{d^2\Psi(r, t)}{dt^2} = (-c^2\nabla^2 + m^2 c^4)\Psi(r, t). \quad (62)$$

Zur näherungsweisen Lösung der Klein-Gordon-Gleichung wurden mehrere Transformationen entwickelt. Dirac schlug vor, die Klein-Gordon-Gleichung zu Linearisieren, um das Problem auf die Lösung von Differentialgleichungen erster Ordnung zu reduzieren. Im Ortsraum führt das zu

$$\begin{aligned} & (p_0 + \alpha_x p_1 + \alpha_y p_2 + \alpha_z p_3 + \beta mc) \times \\ & (p_0 - \alpha_x p_1 - \alpha_y p_2 - \alpha_z p_3 - \beta mc)\Psi(r, t) = 0. \end{aligned} \quad (63)$$

Durch Koeffizientenvergleich der Kreuz- und der Diagonalterme ergeben sich für die  $\alpha$  und  $\beta$   $4 \times 4$  Matrizen der Form

$$\begin{aligned} \alpha_x &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x \\ \sigma_x & 0 \end{pmatrix} & \alpha_y &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{pmatrix} \\ \alpha_z &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \\ \sigma_z & 0 \end{pmatrix} & \beta &= \begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (64)$$

Die  $\sigma$ -Matrizen sind die Pauli Spinmatrizen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (65)$$

Eine Lösung der Gleichung

$$(p_0 - \alpha p - \beta mc)\Psi = 0 \quad (66)$$

ist damit auch eine Lösung der Klein-Gordon-Gleichung mit  $\alpha = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ . Es wurde bereits gezeigt, dass  $p_0 = E/c$  ist. Multipliziert man Gleichung (66) mit  $c$  und ersetzt  $p_0$ , folgt die Dirac-Gleichung in Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} mc^2 & c\sigma p \\ c\sigma p & -mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}, \quad (67)$$

wobei  $\psi_+/\psi_-$  die sogenannte große/kleine Komponente des Lösungsspinors ist. Sie stehen für positive und negative Energielösungen, wobei je nach Art des betrachteten Systems die kleine Komponente im metrischen Sinne nicht zwangsläufig kleiner ist als die große. Probleme treten bei der Nutzung von variationellen Verfahren zur Lösung auf, da die Dirac-Gleichung sowohl Elektronen- als auch Positronenzustände beschreibt. Da letztere energetisch unbeschränkt sind führen Variationsrechnungen bevorzugt zu Positronenzuständen. Um diesen Missstand zu beheben wäre es wünschenswert, eine unitäre Transformation zu finden, welche die Dirac-Matrix auf

Blockgestalt bringt, das heißt große und kleine Komponente von einander entkoppelt. Eine exakte Methode für ein freies Teilchen stellt die Foldy-Wouthuysen-Transformation dar. Transformation mit der unitären Matrix  $U = \exp[-\beta \frac{\alpha p}{|p|} \theta]$  ergibt

$$H' = UH\bar{U}^T = mc^2 \begin{pmatrix} (\cos 2\theta + (\frac{|p|}{mc} \sin 2\theta)) \mathbb{1} & \frac{\sigma_p}{|p|} (\frac{|p|}{mc} \cos 2\theta - \sin 2\theta) \\ \frac{\sigma_p}{|p|} (\frac{|p|}{mc} \cos 2\theta - \sin 2\theta) & -(\cos 2\theta + (\frac{|p|}{mc} \sin 2\theta)) \mathbb{1} \end{pmatrix}, \quad (68)$$

was sich mit  $\theta = \frac{1}{2} \tan^{-1}(\frac{|p|}{mc})$  auf Diagonalgestalt bringen lässt.

### 1.6.1 Douglas-Kroll-Hess-Operator (DKHO)

Für ein Teilchen in einem externen Feld reduziert man die Außerdiagonalelemente in (68) durch eine ähnliche Transformation wie  $U$  auf eine Ordnung kleiner  $c^{-3}$ . Dieser Operator weist jedoch singuläres Verhalten auf, weshalb man auf Alternativen zurückgreift. Eine ist die Douglas-Kroll-Transformation, die auch für die relativistischen Rechnungen dieser Arbeit verwendet wurde. Sie basiert darauf, das externe Potential nach der Transformation für das freie Teilchen hinzuzufügen. Die dadurch entstehenden Außerdiagonalelemente werden transformiert. Dazu steht eine Schar unitärer Operatoren der Form  $U_n = (1 + W_n^2)^{\frac{1}{2}} + W_n$  mit antihermiteschem  $W_n$  zur Verfügung. Die Transformation  $U_0$  für das freie Teilchen (68) führt den Hamiltonoperator in die Form

$$U_0 H_{ext}^D \bar{U}_0^T = \beta E_i + \mathcal{E}_1 + \mathcal{O}_1 \quad (69)$$

mit den Energien  $E_i$  der Klein-Gordon-Gleichung (62) und Operatoren  $\mathcal{E}_1$  und  $\mathcal{O}_1$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1 &= A_i (V_{ext}(i) - Q_i V_{ext}(i) Q_i) A_i \\ \mathcal{O}_1 &= -A_i (Q_i \beta V_{ext}(i) - V_{ext}(i) Q_i \beta) A_i. \end{aligned} \quad (70)$$

Dabei sind  $A_i$  und  $Q_i$  definiert als

$$\begin{aligned} A_i &= \sqrt{\frac{E_i + mc^2}{2E_i}} \\ Q_i &= c \frac{\sigma_i p_i}{E_i + mc^2}. \end{aligned} \quad (71)$$

Der Projektionsoperator  $U_1$  überführt den Operator (69) weiter in

$$\begin{aligned} U_1 [\beta E_i + \mathcal{E}_1 + \mathcal{O}_1] \bar{U}_1^T &= \beta E_i - [E_i, W_1] + 0.5 \beta E_i W_1^2 + 0.5 \beta W_1^2 E_i \\ &\quad - \beta W_1 E_i W_1 + [W_1, \mathcal{O}_1] + [W_1, \mathcal{E}_1] + \mathcal{O}_1 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{O}(V_{ext}^3). \end{aligned} \quad (72)$$

Durch geeignete Wahl von  $W_1$  kann  $\mathcal{O}_1$  eliminiert werden. Dazu muss die Bedingung

$$[\beta E_i, W_1] = \mathcal{O}_1 \quad (73)$$

erfüllt sein. Löst man dies nach  $W_1$  auf, erhält man einen Integraloperator mit Kern

$$W_1(p_i, p'_i) = A_i [Q_i - Q'_i] A'_i \frac{V_{ext}(p_i, p'_i)}{E_i - E'_i}, \quad (74)$$

wobei  $V_{ext}$  die Fourier-Transformierte des externen Potentials ist. Als Resultat erhält man den zweikomponentigen Douglas-Kroll-Einelektronen-Hamiltonian

$$H_+^{DK} = E_i + V^{eff}(i) \quad (75)$$

mit

$$V^{eff}(i) = A_i [V_{ext}(i) + Q_i V_{ext}(i) Q_i] A_i - \frac{1}{2} \{ \{ E_i, W_1(i) \}, W_1(i) \}. \quad (76)$$

Hierbei steht  $\{a, b\} = ab + ba$  für den Antikommutator. Durch eine ähnliche Abfolge von Transformationen erhält man auch den Douglas-Kroll-Zweielektronen-Operator.

$$H_+ = \sum_i (E_i + V_{eff}(i)) + \sum_{i < j} V_{eff}(i, j) \quad (77)$$

Mit Hilfe der Dirac Relation

$$(\sigma u)(\sigma v) = uv + i\sigma(u \times v) \quad (78)$$

lassen sich Spin- und Ortskoordinaten in (77) separieren zu

$$H = \sum_i \left( E_i + V_{eff}^{sf}(i) + H^{SO}(i) \right) + \sum_{ij, i \neq j} \left( V_{eff}^{sf}(i, j) + H^{SO}(i, j) \right). \quad (79)$$

Die analytischen Ausdrücke für  $V^{sf}$  und  $H^{SO}$  sind in [26] beschrieben.

Speziell für Actinide ist eine relativistische Beschreibung wichtig, da die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen  $v = \frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt}$  der inneren Schalen bis zu 70% der Lichtgeschwindigkeit erreicht. Die s- und p-Orbitale erfahren so eine Kontraktion, wodurch der Atomkern für die Orbitale höherer Drehmomente besser abgeschirmt ist und diese eine diffusere Gestalt annehmen. Diese räumliche Deformation der Orbitale kann das chemische Verhalten von Actinidionen im Vergleich zu leichteren Elementen maßgeblich verändern.

## 1.6.2 Pseudo-Potentiale

Basierend auf den Ausführungen der bisher vorgestellten Theorie, lässt sich erkennen, dass ab initio Rechnungen an Systemen großer Elektronenzahl sehr rechenaufwändig sind. Je nach Methode skaliert die Rechenzeit bis zur achten Potenz mit der Anzahl der Basisfunktionen. Einen Weg die Rechenzeit zu verkürzen bietet das Konzept der Pseudo-Potentiale. Dabei werden die Elektronen in  $Z_A - Q_A$  Rumpf- und  $Q_A$  Valenzelektronen eingeteilt. Diese Einteilung ist aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen formal nicht korrekt. Dennoch ist es im Rahmen von Modellmethoden wie der Hartree-Fock Theorie möglich eine solche Unterscheidung anhand von räumlichen oder energetischen Unterschieden vorzunehmen. Die Rumpfelektronen eines Atoms A werden nicht explizit beschrieben, sondern ihre Wechselwirkungen mit dem Kern und den Valenzelektronen durch einen Potentialoperator  $V_A^{PP}$  parametrisiert. Dadurch entsteht ein neuer Hamiltonoperator

$$H^{PP} = -\frac{1}{2} \sum_{i'} \Delta_{i'} + \sum_{i' < j'} \frac{1}{r_{i'j'}} + \sum_A V_A^{CV} + \sum_{A < B} \frac{Q_A Q_B}{r_{AB}}. \quad (80)$$

Dieser behandelt nur noch die  $n'$  Valenzelektronen explizit und beschreibt die fehlenden Wechselwirkungen mit den Rumpfelektronen und dieser untereinander durch das effektive Rumpfpotential  $V_A^{CV}$  (ECP).

$$V_A^{CV} = - \sum_{i'} \frac{Q_A}{r_{i'A}} + \sum_{i'} V_A^{PP} \quad (81)$$

Die Pseudo-Potentiale selbst werden ähnlich den Orbitalen als Linearkombinationen von Gaußfunktionen dargestellt und anschließend auf die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^{m_l}$  projiziert.

$$V_A^{PP} = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{\mu} c_{Al\mu} e^{-a_{Al\mu} |r_{i'} - r_A|^2} \sum_{m_l=-l}^l |Y_l^{m_l}\rangle \langle Y_l^{m_l}| \quad (82)$$

Die Parametrisierung des Pseudo-Potentials (PP) besteht darin, die Koeffizienten  $c_{Al\mu}$  und Exponenten  $a_{Al\mu}$  so anzupassen, dass sie Allelektronen-Rechnungen an Atomen möglichst genau reproduzieren. Bei sehr schweren Elementen kann die Parametrisierung an relativistische Allelektronen-Rechnungen durchgeführt werden, wodurch die PPs relativistische Effekte außer Spin-Bahn-Effekten zu einem großen Teil implizit erfassen. Zur Beschreibung der Valenzelektronen werden wie gehabt Linearkombinationen von GTOs auf das PP aufgesetzt.

Die Nutzung von PPs lässt sich dadurch rechtfertigen, dass die chemisch relevanten Valenzelektronen nach wie vor explizit behandelt werden. In dieser Arbeit werden für alle Actiniden small-core Pseudo-Potentiale (ECP60) in den entsprechenden Rechnungen verwendet. Das PP umfasst dabei die 4d-Orbitale und alle energetisch tieferen bis zum 1s-Orbital.

## 1.7 Dichtefunktionaltheorie

Alternativ zur Berechnung der Grundzustandsenergie über die Hartree-Fock Theorie und zusätzlicher Elektronenkorrelation wurde in den letzten Jahrzehnten der Einfluss der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zunehmend größer. Zur Berechnung der Energie dient hierbei nicht die Wellenfunktion  $\Phi$ , sondern die in (29) definierte Elektronendichte. Die Energie wird als Funktional der Einteilchenelektronendichte  $\rho$  geschrieben [27], wobei hier nur der spin-unabhängige (restricted) Fall näher beschrieben wird.

$$E(\rho) = F^{LL}(\rho) + \int v(r)\rho(r)dr \quad (83)$$

$F^{LL}$  bezeichnet das Levy-Lieb Funktional [28], das kinetische ( $T$ ), Coulomb- ( $J$ ) und Austauschkorrelationsenergien ( $E^{xc}$ ) beschreibt.  $v(r)$  bezeichnet das externe Potential, in dem sich die Elektronen befinden. Zur Lösung dieser Gleichung hat sich das Kohn-Sham-System etabliert [29]. Dabei wird ein System aus  $N$  nicht wechselwirkenden Teilchen in einem Potential  $v^s$  definiert, welches ebenfalls die Grundzustandsdichte  $\rho$  besitzt.

$$\begin{aligned} F^{LL}(\rho) &= T^s(\rho) + J(\rho) + E^{xc}(\rho) \\ T^s &= \sum_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\Delta | \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (84)$$

Die Orbitale  $\phi_i$  erfüllen dabei Gleichungen ähnlich der Hartree-Fock-Gleichungen (16):

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v^s(r)\right)\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \quad (85)$$

Da die Elektronen im fiktiven Kohn-Sham-System nicht miteinander wechselwirken, lässt sich die Coulomb-Energie im Gegensatz zum realen Elektron/Elektron-Wechselwirkungspotential  $V_{ee}$  schreiben als

$$J(\rho) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'. \quad (86)$$

Für das reale System definiert sich das Austauschkorrelationsfunktional daher über

$$E^{xc} = T^s(\rho) - T(\rho) + V_{ee}(\rho) - J(\rho). \quad (87)$$

Das abgeleitete Funktional von  $E^{xc}$  besitzt die Form

$$v^{xc}(r) = \frac{\delta E^{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)}. \quad (88)$$

Die Kohn-Sham-Orbitale werden definiert, mittels der Gleichungen

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v^{xc}(r)\right] \phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r). \quad (89)$$

Um einen Gewinn beim Rechenaufwand zu erzielen wird das Austauschkorrelationsfunktional  $E^{xc}$  in der Praxis angenähert. Es wurden verschiedene Klassen von Funktionalen unterschiedlicher Güte entwickelt, die je nach Anwendung gewisse Vorteile bieten. Eine Zusammenfassung lässt

sich in [30, 31] finden. Eine wichtige Klasse von Funktionalen ist die der Hybrid-Funktionalen. Sie beschreiben die Austauschenergie  $E^{xc}$  zum Teil durch einen exakten HF Austausch-Term. Zudem berücksichtigen modernere Funktionale nicht nur die Elektronendichte  $\rho$ , sondern auch Derivate davon ( $\nabla\rho, \Delta\rho, \dots$ ).

## 1.8 Gradienten und Normalschwingungen

Die in den letzten Abschnitten beschriebenen Methoden, der Berechnung der elektronischen (Grundzustands-) Energie eines Systems im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung. Die Energie hängt parametrisch von den Koordinaten der Atome ab (10). Durch Auslenkung der Atomkerne in alle Raumrichtungen lässt sich numerisch ein Gradient  $\nabla$  der Energie berechnen. Je nach Methode kann dieser auch analytisch berechnet werden. In Minima auf der Potentialfläche, die durch die Atomkoordinaten aufgespannt wird, gilt notwendigerweise

$$\nabla_{X_i} E = 0. \quad (90)$$

Die Stärke der Krümmung in den Minima wird durch die Hessematrix, die zweite Ableitung der Energie definiert. Elemente der Hessematrix beschreiben Schwingungen des Moleküls. Jede Molekülschwingung lässt sich als Linearkombination von Normalschwingungen schreiben. Eine Normalschwingung ist eine Molekülschwingung, die durch einen Eigenvektor der diagonalisierten Hessematrix beschrieben wird. Die zugehörigen Eigenwerte geben Aufschluss über die Krümmung des Punktes auf der Potentialfläche.

Quantenchemisch werden Schwingungsmoden meist durch einen harmonischen Oszillator mit Krümmung  $\omega$  beschrieben. Die Schwingungsenergie des Oszillators beträgt

$$E = \frac{(\Delta p)^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)^2 \quad (91)$$

mit den Orts- und Impulsungenauigkeiten  $\Delta x$  und  $\Delta p$ . Nach der Heisenberg'schen Unschärferelation gilt:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (92)$$

Im Falle der Gleichheit kann man Gleichung (92) schreiben als

$$E = \frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} + \frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)^2. \quad (93)$$

Das Minimum für  $\Delta x$  wird aus der ersten Ableitung erhalten:

$$-\frac{2\hbar^2}{8m(\Delta x)^3} + m\omega^2\Delta x = 0 \quad (94)$$

Als einzig positive Lösung ergibt sich:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}. \quad (95)$$

Für die durch den harmonischen Oszillator beschriebene Schwingung berechnet sich die Null-Punkts-Energie zu

$$E_{zp} = \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (96)$$

In einem Molekül mit den Schwingungsfrequenzen  $\nu_i$  summiert sich die gesamte Null-Punkts-Energie

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \sum_i \hbar\nu_i. \quad (97)$$

## 1.9 Solvationsmodelle

Die Wechselwirkungen zwischen Solvens und gelöstem Stoff spielen für nahezu alle relevanten chemischen Prozesse eine wichtige Rolle, da sie meist in Lösung stattfinden und die Art des Lösungsmittels einen großen Einfluss auf die Kinetik und Thermodynamik hat. Die Modelle zur Berechnung von Solvationseffekten lassen sich in zwei Klassen einteilen: Diskrete Modelle, in denen viele Solvensmoleküle zusammen mit dem gelösten Stoff explizit beschrieben werden, und Hybrid-Methoden, bei denen verschiedene Regionen um den gelösten Stoff gewählt werden, in denen dann zunehmend krudere Beschreibungen der Moleküle verwendet werden.

### 1.9.1 Diskrete Modelle

Ein Vorteil von diskreten Solvationsmodellen besteht darin, dass alle Atome auf dem gleichen Niveau beschrieben werden und somit keine Ungewissheiten über die Grenzgebiete zwischen Zonen verschiedener Niveaus auftreten. Eine realistische Beschreibung eines Lösungsmittels verlangt jedoch eine große Anzahl an Solvensmolekülen und ist daher sehr rechenaufwendig. Dennoch ist es möglich mit einer expliziten Beschreibung der ersten Solvationssphären approximative Werte über das Koordinationsverhalten und die Thermodynamik des Lösungsmittels zu erhalten.

Durch die 1985 von Car und Parrinello entwickelte *ab initio* Molekulardynamik [32] kann mit dem modifizierten Langrange-Operator

$$L = \sum_i \frac{1}{2} \mu \int |\psi|^2 dr + \sum_I M_I R_I^2 + \sum_\nu \frac{1}{2} \mu_\nu \dot{\alpha}_\nu^2 - E[\{\psi_i\}, \{R_I\}, \{\alpha_\nu\}] \quad (98)$$

eine Molekulardynamik basierend auf Kohn-Sham DFT Orbitalen aufgebaut werden. Jedoch sind mit heutigen Rechnerleistungen meist nur wenige ps Simulationszeit in vernünftigen Zeiträumen zu erreichen, was zur Bestimmung von einigen dynamischen Eigenschaften (Austauschraten, Diffusionskoeffizienten, ...) nicht ausreichend ist, da diese in längeren Zeitskalen ablaufen.

### 1.9.2 Kontinuumsmodelle

Kontinuumsmodelle stellen eine Teilklasse der Hybridmodelle dar. Hierbei wird das Lösungsmittel nicht durch einzelne Moleküle, sondern durch ein formloses elektrisches Kontinuum beschrieben, welches durch den gelösten Stoff polarisiert wird. Die größte Klasse solcher Modelle bilden die polarisierbaren Kontinuumsmodelle (PCM). Das PCM simuliert ein kontinuierliches Dielektrikum, welches den gelösten Stoff in einer Kavität einschließt. Im Programmpaket TURBOMOLE [33] ist das Conductor-like Screening Model (COSMO [34]) implementiert. Dieses setzt die Dielektrizitätskonstante des Kontinuums zunächst unendlich groß an  $\epsilon \rightarrow \infty$ . Die Polarisierung der Ladungsverteilung des solvatisierten Systems wird durch Gegenladungen beschrieben, die durch diese Ladungsverteilung auf der Kavitätsfläche aufgebaut werden. Die Skalierung dieser Gegenladungen mit einem Faktor  $f(\epsilon)$  berücksichtigt nachträglich die endliche Permittivität des Dielektrikums.

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 0.5} \quad (99)$$

Rechnungen mit COSMO erreichen jedoch oftmals bereits bei leichteren Elementen und insbesondere bei den Actiniden [35] keine chemische Genauigkeit (siehe Abschnitte 2.4 und 5.2).

## 2 Quantenchemische Rechnungen zu Hydratisierung von Actinid- und Halogenid-Komplexen

Die in Abschnitt 1.6.1. beschriebene diskrete Solvation ist der erste Schritt zur Beschreibung einer Hydrathülle. Diese entspricht einer Solvation in der Gasphase bei 0 K. Im Rahmen dieser Arbeit wird die sukzessive Hydratisierung von Th(IV) und Cm(III) mit den im letzten Abschnitt beschriebenen Methoden durchgeführt. Alle Bindungsenergien sind, falls nicht anders aufgeführt, auf den BSSE-Fehler (Basis-Set-Superposition-Error) mit der Counter-poise-Methode korrigiert [36]. Dabei sind das Metallion und das Wassergerüst als ja ein Fragment gewählt. Die korrigierte Bindungsenergie  $BE_{BSSE}$  berechnet sich aus

$$BE_{BSSE} = E_{com} - E_{ion} - n \times E_{H_2O} - (E_{ion/(H_2O)_n} - E_{ion}) - (E_{(H_2O)_n/ion} - E_{(H_2O)_n}). \quad (100)$$

$E_{com}$  bezeichnet hierbei die Gesamtenergie des Komplexes und  $E_{A/B}$  die Energie von Struktur  $A$  mit zusätzlichen Basisfunktionen der Struktur  $B$ . Energien in dieser Arbeit werden stets in kcal/mol angegeben, da alle zitierten Arbeiten diese Einheit verwenden und so Vergleiche einfacher gezogen werden können.

Alle Strukturen wurden auf RI-MP2-Niveau [37, 38] in Verbindung mit PP und Basissätzen von TZVP Qualität [39] mit Hilfe des TURBOMOLE [33] Programmpakets optimiert und mittels Frequenzanalyse als Minima verifiziert. RI bezeichnet hierbei die Nutzung der Resolution of the Identity Methode [40]. Für Allelektronen-Rechnungen (AE) mit relativistischer Beschreibung der Elektronen durch den Douglas-Kroll-Hess-Operator (DKH) zweiter Stufe, werden die quantenchemischen Programme MOLPRO [41] und MOLCAS [42] verwendet. Grafiken wurden mit Molden [43] erstellt.

### 2.1 Ergebnisse zu Th(IV)

Der folgende Abschnitt zeigt die Ableitung der Zweiteilchen-Wechselwirkungen aus quantenchemischen Rechnungen, die später zur Erstellung eines Kraftfeld genutzt werden. Durch Dissoziationskurven einzelner Wassermoleküle ist eine Bestimmung des radialen Verhaltens repulsiver und attraktiver Größen möglich. Dabei bezeichnet  $C_{n/m}$  eine Dissoziationskurve einer  $n$ -fach koordinierten Spezies, wobei  $m$  Wassermoleküle simultan dissoziieren. Zur Klärung der adäquaten QC Methode dient eine Dissoziationskurve  $C_{1/1}$  des  $[Th(H_2O)]^{4+}$  Systems, berechnet mit den verschiedenen Methoden aus Abschnitt 1. Wie in Tabelle 1 darstellt, liefern die CCSD(T), MR-CI und MP2 Methoden bei diesem geschlossenschaligen System vergleichbare Ergebnisse in den Bindungsenergien für den optimierten Metall/Wasser Abstand von 2.22 Å, während HF und DFT bereits in diesem kleinen System Abweichungen von  $\pm 17$  kcal/mol zu den CCSD(T)-Energien aufweisen. Bei DFT variieren diese zusätzlich mit der Wahl des Funktionals. Als Basissatz wurde in allen Rechnungen, wenn nicht anders angegeben, eine aug-cc-pVTZ Basis für Sauerstoff [44] und Wasserstoff [45], sowie eine Basis von Quadruple-Zeta Qualität am Metallion [21] gewählt. Das entspricht Kontraktionen von (6s3p2d)/[4s3p2d], (11s6p3d2s)/[5s4p3d2f] und (27s24p18d14f6g3h)/[13s11p10d8f6g3h] für H, O und Th.

Tabelle 1: Bindungsenergien des Th(IV)/Wasser Systems bei einem Metall/Wasser-Abstand von 2.22 Å berechnet mit verschiedenen QC Methoden. [kcal/mol]

	Methode	Bindungsenergie
ab initio	HF	145
	MP2	155
	CCSD(T)	155
	MRCI+DC	156
DFT	BP86 [46, 47, 48, 49, 50]	173
	B3LYP [46, 50, 47, 51]	165
	MX06-L [52]	167
	MX06-2X [52]	161

Für die Berechnungen höher koordinierter Komplexe werden aufgrund der für  $n = 1$  erhaltenen Ergebnisse nur noch die CCSD(T) und MP2 Techniken verwendet. Weitere Rechnungen mit einer QZVP Basis an allen Sauerstoffen und Wasserstoffen zeigen vergleichbare Bindungsenergien. Das Basissatzlimit ist also hinreichend gut erreicht. Die Ergebnisse der Systeme  $[Th(H_2O)_n]^{4+}$  für  $n=2,\dots,10$  sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Ab initio Bindungsenergien der  $[Th(H_2O)_n]^{4+}$  Komplexe für  $n = 2,\dots,10$  in kcal/mol.

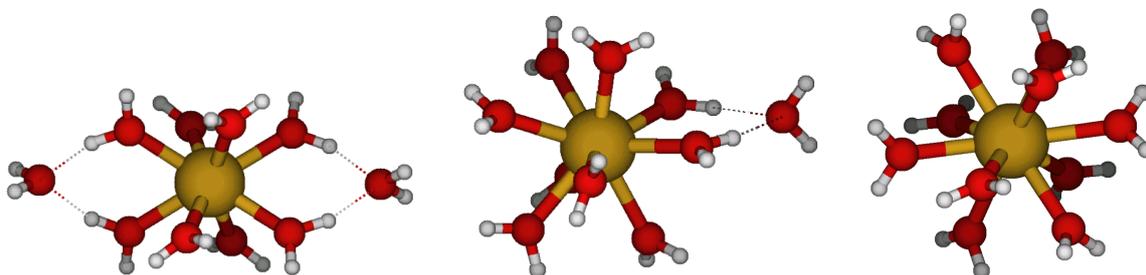
Methode	CCSD(T)	MP2	MP2
Basis	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ
2	-288.3	-289.3	-290.6
3	-398.8	-400.0	-401.1
4	-493.9	-495.4	-496.4
5	-573.6	-575.0	-575.8
6	-644.7	-646.1	-646.8
7	-702.8	-703.9	-704.7
8	-	-757.0	-757.7
9	-	-799.2	-799.0
10	-	-828.1	-828.8

Vergleichbare Rechnungen auf MP2 Niveau mit einem ECP60 Pseudo-Potential [53] und zugehörigen Basissätzen von TZVP Qualität [54] am Metallion mit (14s13p10d8f1g)/[10s9p5d4f1g] Kontraktionsschema zeigen ebenfalls gute Ergebnisse für die Bindungsenergien. Anhand von EXAFS-Daten [55, 56] lässt sich auf eine Koordinationszahl zwischen 8 und 12 für Th(IV) in Lösung schließen. Drei Strukturen mit jeweils insgesamt 10 Wassermolekülen und mit unterschiedlichen Koordinationsformen wurden für den Vergleich auf quanten-chemischer Ebene herangezogen. Der Vergleich der Bindungsenergien der  $[Th(H_2O)_8]^{4+}(H_2O)_2$ ,  $[Th(H_2O)_9]^{4+}(H_2O)$  und  $[Th(H_2O)_{10}]^{4+}$  Spezies zeigt, dass die achtfache Koordination bevorzugt ist. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Darin sind auch die Bindungsenergien ohne BSSE Korrektur, sowie mit einem PP und entsprechender Basis am Metallion vermerkt.

Tabelle 3: Ab initio Bindungsenergien der  $[Th(H_2O)_{10}]^{4+}$ ,  $[Th(H_2O)_9]^{4+}(H_2O)$  und  $[Th(H_2O)_8]^{4+}(H_2O)_2$  Komplexe in kcal/mol.

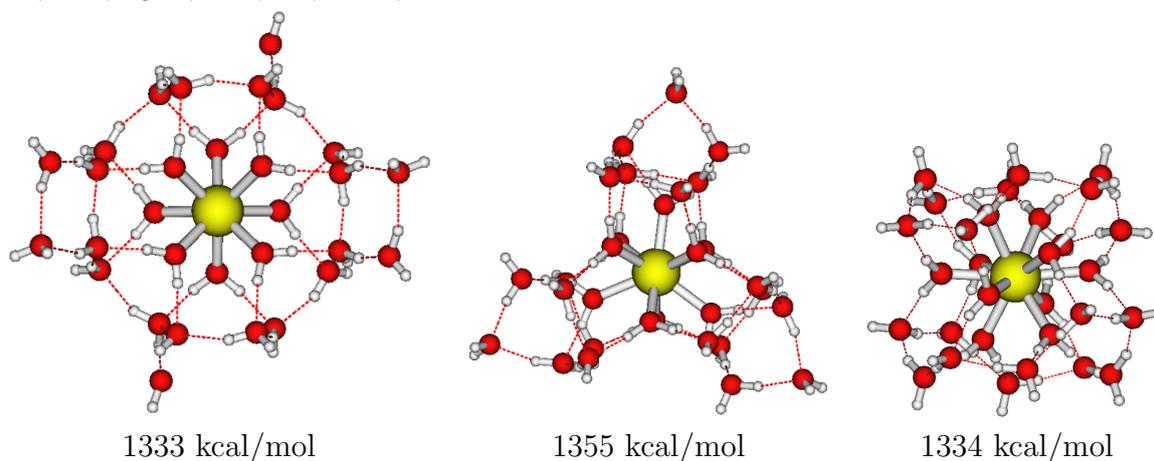
Methode	$[Th(H_2O)_8]^{4+}(H_2O)_2$	$[Th(H_2O)_9]^{4+}(H_2O)$	$[Th(H_2O)_{10}]^{4+}$
$E_{AE/MP2}$	-850	-845	-836
$E_{AE/MP2}^{BSSE}$	-842	-838	-828
$E_{PP/MP2}^{BSSE}$	-844	-840	-831

Abbildung 2: Optimierte Geometrien der  $[Th(H_2O)_8]^{4+}(H_2O)_2$  (links),  $[Th(H_2O)_9]^{4+}(H_2O)$  (mitte) und  $[Th(H_2O)_{10}]^{4+}$  (rechts) Spezies.



Durch Erweitern der obigen Strukturen auf insgesamt jeweils 30 Wassermoleküle ergeben sich die drei Systeme  $[Th(H_2O)_8]^{4+}(H_2O)_{16}, (H_2O)_6$ ,  $[Th(H_2O)_9]^{4+}(H_2O)_{18}, (H_2O)_3$  und  $[Th(H_2O)_{10}]^{4+}(H_2O)_{20}$ . Die auf RI-MP2 Niveau berechneten Bindungsenergien zeichnen unter diesen Komplexen die neunfache Koordination als energetisch günstigste aus (Abb. 3).

Abbildung 3: Optimierte Geometrien und RI-MP2 Bindungsenergien der  $[Th(H_2O)_8]^{4+}(H_2O)_{16}, (H_2O)_6$  (links),  $[Th(H_2O)_9]^{4+}(H_2O)_{18}, (H_2O)_3$  (mitte) und  $[Th(H_2O)_{10}]^{4+}(H_2O)_{20}$  (rechts) Spezies.



Mit Hilfe der Bindungsenergien entlang der Dissoziationskurve  $C_{1/1}$  können die Zweiteilchen-Wechselwirkungen zwischen Thorium(IV) und Wasser quantifiziert werden. Darüberhinaus gibt

die Potentialfläche des Systems  $[Th(H_2O)_2]^{4+}$  Aufschluss über Dreiteilchen-Wechselwirkungen. An verschiedenen optimierten Strukturen bei festgehaltenem Winkel  $O - Th - O$  werden Populationsanalysen durchgeführt. Bei festem  $Th/O$ -Abstand kann eine Abhängigkeit der Elektronenpopulation am Thoriumion im Bezug auf den  $O - Th - O$  Winkel beobachtet werden. Hierzu wurden sowohl Mulliken-Populationsanalysen auf HF Niveau als auch Populationsanalysen der natürlichen Orbitale auf DFT/B3-LYP Niveau durchgeführt. Die Winkelabhängigkeit der Population auf DFT Niveau ist in Abbildung 4 gezeigt. Die Elektronenpopulation des Th(IV)-Ions zeigt einen abnehmenden Trend mit wachsendem Winkel. Durch die Korrelation der Elektronen mit der MP2 Methode ändert sich das Verhalten für große Winkel in geringem Maße. Abbildung 5 zeigt mit DFT/B3-LYP berechnete Orbitale des  $[Th(H_2O)_2]^{4+}$  Minimums im Vergleich zu einer linearen Form.

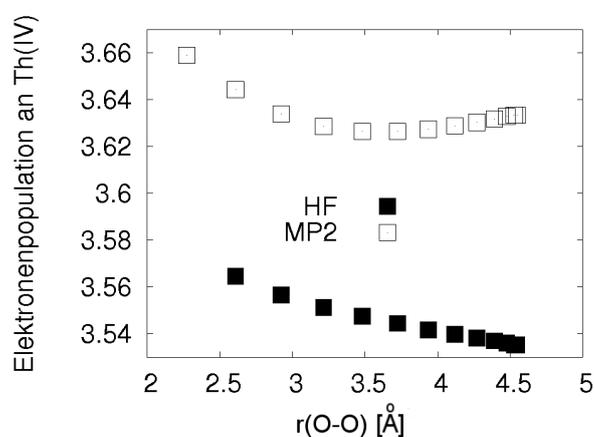


Abbildung 4: Elektronenpopulation des Thorium(IV)-ions bei verschiedenen  $O - Th - O$  Winkeln.

Abbildung 5: Orbitale zum Konturwert 0.11 auf DFT/B3-LYP Niveau einer linearen  $[Th(H_2O)_2]^{4+}$  Spezies und der gewinkelten Minimums-Geometrie.

Nr.	Linear	Minimum	Nr.
13			13
14			14
15			16

Es lässt sich eine Winkelabhängigkeit der Orbitale erkennen, welche sich auch in einer Änderung der Elektronenpopulation am Th(IV)-Ion niederschlägt.

Zur Bestimmung der zwei- und mehrteilchen Wechselwirkungen werden die Bindungsenergien entlang der Dissoziationskurven  $C_{1/1}$ ,  $C_{10/1}$  betrachtet. Hierbei ist eine  $C_{2v}$  Symmetrie entlang der  $C_{1/1}$  Kurve gewählt, wobei der Dipol des Wassers auf das Metallion ausgerichtet ist. Die Bindungsenergien entlang der Kurven sind in der Abbildung 6 gezeigt. Das Minimum in  $C_{1/1}$  liegt bei 2.22 Å. Der Abstand zu den Wassermolekülen ist somit kürzer als für  $C_{10/1}$ , wo das erste flache Minimum etwa 2.65 Å ist.

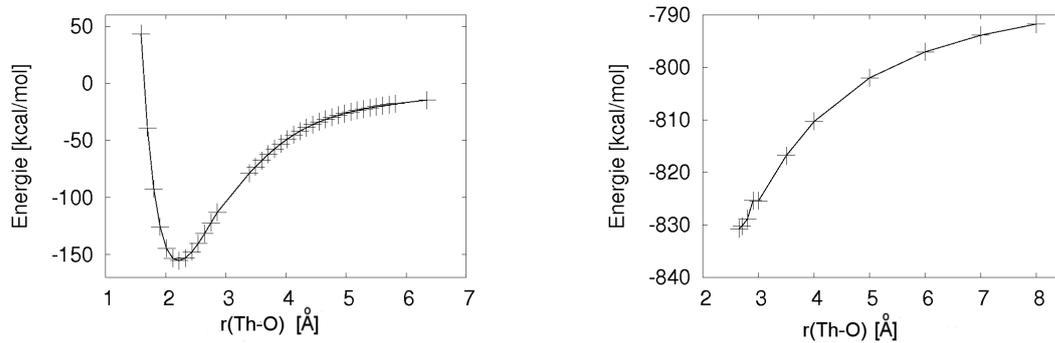


Abbildung 6: Dissoziationscurven  $C_{1/1}$  des  $[ThH_2O]^{4+}$  Systems (links) und  $C_{10/1}$  des  $[Th(H_2O)_{10}]^{4+}$  Systems (rechts).

An die Bindungsenergien dieser beiden Dissoziationskurve, sowie der betrachteten acht-, neun- und zehnfach koordinierten Spezies werden in späteren Abschnitten die Parameter des Kraftfelds angepasst.

## 2.2 Ergebnisse zu Cm(III)

Während Thorium(IV) eine geschlossenschalige Elektronenkonfiguration besitzt, muss Cm(III) mit seinem  $^8S_{7/2}$  Grundzustand durch ein offenschaliges Modell beschrieben werden. Auch hier ist eine Determinante ausreichend, um den räumlich nicht entarteten Grundzustand zu beschreiben. In Abschnitt 1 wurden die RMP2/UMP2 und RCCSD(T)/UCCSD(T) Techniken diskutiert, welche in diesem Kapitel Anwendung finden. Desweiteren wird sich zeigen, dass die Verwendung von Pseudo-Potentialen größere Differenzen im Vergleich zu den AE Rechnungen aufweist als im geschlossenschaligen Fall. Die mit den verschiedenen Basissätzen und Methoden berechneten Bindungsenergien zeigen Abweichungen von bis zu 5% der gesamten Bindungsenergie.

Analog zum vorherigen Abschnitt werden Rechnungen auf MP2 und CCSD(T) Niveau durchgeführt. Da sich zwischen den jeweiligen "restricted" und "unrestricted" Methoden in diesem Fall nur geringe Unterschiede zeigen, werden aufgrund der Stabilität und des Rechenaufwandes die UMP2 und RCCSD(T) Methoden gewählt. Wiederum werden aug-cc-pVTZ Basen für Sauer- und Wasserstoffatome verwendet. Die Ergebnisse von AE Rechnungen mit einer TZVP Basis, sowie ECP Rechnungen mit einem ECP60 PP [53] und zugehörigen Basissätzen von TZVP Qualität [54] sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Ab initio Bindungsenergien der  $[Cm(H_2O)_n]^{3+}(H_2O)_m$  Komplexe für  $n = 2, \dots, 10$  und  $m = 1, 2(n = 8, 9)$  in kcal/mol.

n+m	RCCSD(T)/AE	UMP2/PP	RCCSD(T)/PP	MP2/AE
2+0	-187.2	-187.0	-183.5	-190.4
3+0	-262.2	-262.1	-257.5	-266.5
4+0	-327.2	-327.2	-321.7	-332.5
5+0	-380.3	-380.4	-374.6	-385.9
6+0	-427.5	-427.7	-421.6	-433.5
7+0	-	-466.6	-	-
8+0	-	-501.8	-	-
9+0	-	-527.8	-	-
10+0	-	-542.7	-	-
9+1	-	-556.8	-	-
8+2	-	-560.6	-	-

Vergleicht man die Bindungsenergien der  $[Cm(H_2O)_n]^{3+}(H_2O)_{10-n}$  Komplexe ( $n = 8, 9, 10$ ) in der Gasphase, zeigt sich erneut die achtfache Koordination als stabilste Hydratationsform. Auffallend beim Vergleich der Bindungsenergien ist die hohe Diskrepanz zwischen MP2 und CCSD(T) Rechnungen bei gleichen Basissätzen bzw. zwischen PP und AE Rechnungen bei gleicher Methode. Letztere wird durch die Counter-poise-Korrektur des BSSE-Fehlers verursacht. Diese ist bei den AE Basissätzen 6-7 mal höher als bei den vergleichbaren PPs. Die Methode mit der höchsten Qualität stellt die RCCSD(T) Methode mit der AE Basis dar. Da sich die Abweichungen aus Methoden- und Basiswahl, wie in Tabelle 4 zu sehen, im Falle der UMP2/PP Rechnungen im Vergleich zur RCCSD(T)/AE Rechnung aufheben, liefern diese Rechnungen ebenfalls gute Resultate. Im Folgenden wird daher die UMP2/PP Energie als Referenz verwendet, sofern die

RCCSD(T)/AE Energie aufgrund limitierter Computerressourcen nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Berechnete Bindungsenergien entlang der Dissoziationskurven  $C_{1/1}$ ,  $C_{10/2}$  und  $C_{9/1}$  geben Aufschluss über Mehrteilchen-Wechselwirkungen. Hierbei wurde eine  $C_{2v}$  Symmetrie entlang der  $C_{1/1}$  Kurve gewählt, wobei der Dipol des Wassers auf das Metallion ausgerichtet ist. Alle Geometrien der Kurve  $C_{10/2}$  sind auf  $D_{2h}$ -Symmetrie optimiert, wobei eine Drehachse durch beide dissoziierenden Wassermoleküle und das Curium(III)-ion verläuft. Für die Kurve  $C_{9/1}$  ist eine  $C_2$  Symmetrie mit Drehachse durch das dissoziierende Wasser und das Zentralion gewählt. Die Bindungsenergien entlang der Kurven sind in den Abbildungen 7 und 8 gezeigt.

Die Dimer-Kurve  $C_{1/1}$  weist ein Minimum bei  $r = 2.25 \text{ \AA}$  auf und konvergiert für  $r \rightarrow \infty$  gegen 0. Die Ausbildung eines zweiten Minimums kann bei Betrachtung der Kurve  $C_{9/1}$  beobachtet werden. Die Anwesenheit weiterer Wassermoleküle verschiebt das Minimum zu einem Abstand von  $2.52 \text{ \AA}$ . In einem Abstand von etwa  $4.25 \text{ \AA}$  wird das dissoziierende Wassermolekül durch Wasserstoffbrücken in der zweiten Koordinationsschale stabilisiert, was zu der Bildung des zweiten Minimums auf diesem Abschnitt der Potentialfläche führt. Im Falle der  $C_{10/2}$  Dissoziationskurve ergibt sich kein Geometrieminimum durch Erzwingen der  $D_{2h}$ -Symmetrie und die Bindungsenergie fällt monoton.

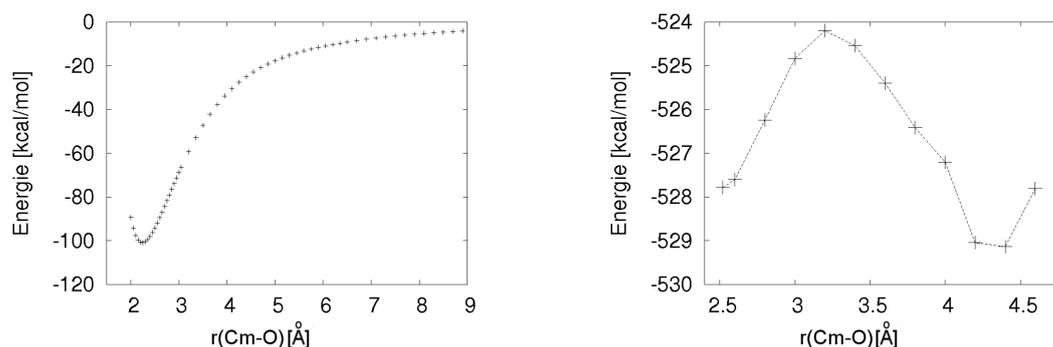


Abbildung 7: Dissoziationskurven  $C_{1/1}$  des  $[CmH_2O]^{3+}$  Systems (links) und  $C_{9/1}$  des  $[Cm(H_2O)_9]^{3+}$  Systems (rechts).

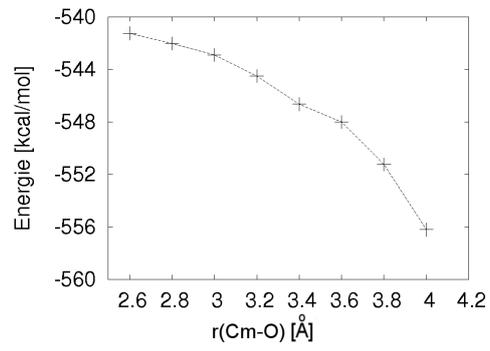
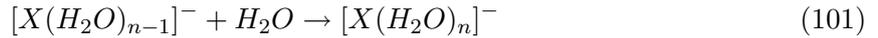


Abbildung 8: Dissoziationskurve  $C_{10/2}$  des  $[Cm(H_2O)_{10}]^{3+}$  Systems.

## 2.3 Quantenchemische Beschreibung von Halogeniden

Hydratisierung und Dehydratisierung von Halogenidionen spielen in vielen Gebieten der Chemie und Biologie eine wichtige Rolle. Von großem Interesse dabei ist das Durchqueren von Ionenkanälen [57, 58, 59]. Hierbei streifen die Ionen beim Eintritt in den Kanal meist ihre gesamte Hydrathülle ab und bilden erst nach dem Austritt eine neue Hydrathülle aus. Diese (De-)Hydratisierungsprozesse werden quantenchemisch in der Gasphase durch sukzessive Hydratisierung der ersten Solvatationsschale beschrieben. Aus den berechneten Energieniveaus und Schwingungsfrequenzen lassen sich Reaktionsenthalpien berechnen [60, 61]. Für die Reaktion



mit  $X = F^-, Cl^-, Br^-$  lässt sich die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  errechnen mittels

$$\begin{aligned} \Delta H^{298K} = \Delta E_e^{0K} + \Delta(\Delta E_e)^{298K} + \Delta E_\nu^{0k} + \Delta(\Delta E_\nu)^{298K} + \Delta E_r^{298K} \\ + \Delta E_t^{298K} + \Delta PV. \end{aligned} \quad (102)$$

$\Delta E_e^{0K}$  gibt den Energieunterschied von Produkt und Edukt aus den QC Gasphasenrechnungen an. Die Änderung der Energiedifferenz zwischen 0K und 298K,  $\Delta(\Delta E_e)^{298K}$ , ist für diese Reaktion vernachlässigbar klein.  $\Delta E_\nu^{0k}$  beschreibt den Unterschied der Nullpunktsenergien bei 0K und  $\Delta(\Delta E_\nu)^{298K}$  die Änderung der Vibrationsenergien beim Übergang zu 298K. Letztere lässt sich durch

$$\Delta(\Delta E_\nu)^{298} = RT \left[ \sum_{produkt} \frac{u_i}{e^{u_i} - 1} - \sum_{edukt} \frac{u_j}{e^{u_j} - 1} \right] \quad (103)$$

bestimmen. Dabei ist  $u_i = \frac{hc}{kT} \nu_i = 4.826 \times 10^{-3} \nu_i$  mit den Schwingungsfrequenzen  $\nu_i$  [cm<sup>-1</sup>]. Die Terme  $\Delta E_r^{298K}$  und  $\Delta E_t^{298K}$  entsprechen jeweils einer Energie von  $\pm \frac{1}{2} RT$  für jeden Freiheitsgrad der gewonnen/verloren wird. Zudem muss eine Arbeit von  $\Delta PV = \pm RT$  für jedes Mol Gas aufgebracht werden, das bei der Reaktion entsteht/verschwindet. Bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit der RI-MP2 Methode wurden jeweils die 1s Orbitale von F und Cl eingefroren und nicht korreliert. Für Br werden nur die Valenzelektronen 4s und 4p korreliert. Für alle F, Cl, O und H Atomen werden aug-cc-pVTZ Basen verwendet, sowie ein small-core ECP an Br mit zugehöriger Basis von TZVP Qualität. Das entspricht Kontraktionsschemen von (11s6p3d2f)/[5s4p3d2f] für Fluorid [44], (16s10p3d2f)/[6s5p3d2f] für Chlorid [62], sowie (18s21p10d2f)/[6s5p4d2f] für Bromid [63].

Tabelle 5: Sukzessive Hydratisierung von Halogenidionen mit der RI-MP2 Methode und aug-cc-pVTZ Basis-Sätzen in kcal/mol.

n	$-\Delta H^0(F^-)$	$-\Delta H^0(Cl^-)$	$-\Delta H^0(Br^-)$
1	26.9	14.4	12.4
2	17.8	12.9	11.9
3	14.7	13.4	13.1
4	11.5	11.3	12.6
5	10.4	7.6	8.0
6	9.2	8.8	6.8

Für alle betrachteten Halogenidionen zeigt sich eine im Wesentlichen abnehmende Tendenz der Enthalpien mit wachsendem  $n$ . In Abschnitt 5 werden diese Ergebnisse mit denen aus molekulardynamischen Simulationen und Experimenten verglichen.

## 2.4 Quantenchemische Berechnung thermodynamischer Größen

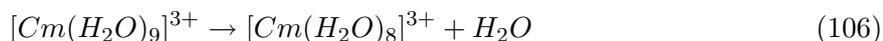
Betrachtet man Reaktionen in Lösung auf mikroskopischer Ebene spielen mehrere Einflüsse des Solvens eine Rolle. Anders als in der Gasphase bei 0 K verlaufen Reaktionen bei Erhöhung der Temperatur sehr schnell ab und niedrige Potentialbarrieren werden häufiger überschritten. Die Häufigkeit, mit der eine Reaktion in Lösung auftritt, wird durch die Rate  $k$  beschrieben, welche durch die Arrhenius-Gleichung definiert ist

$$k = \nu \exp(-E_a/RT), \quad (104)$$

wobei  $E_a$  die freie Energiebarriere und  $\nu$  eine Frequenz ist, welche bei Raumtemperatur den Wert  $6.2 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$  annimmt. Dies zeigt, dass Temperatureffekte in Lösung einen großen Einfluss auf die Dynamik des Systems ausüben. Sie lassen sich quantenchemisch mit Hilfe der Schwingungsfrequenzen näherungsweise berechnen. Durch Addition der Nullpunkts-Energie (97), sowie von Translations-, Rotations- und Vibrationsenthalpien und -entropien wird die elektronische Grundzustandsenergie korrigiert und auch der Bewegung der Atomkerne, die man in der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigt hat wird Rechnung getragen. Bezeichnet man die elektronische Gesamtenergie des Grundzustand als  $E_0$ , lässt sich die Gibbsenergie berechnen durch:

$$G = E_0 + \Delta G_{\text{solv}} + E_{\text{zp}} + (H_{\text{vib}} + H_{\text{trans}} + H_{\text{rot}}) - T(S_{\text{vib}} + S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}}) + pV \quad (105)$$

Nach dieser Vorgehensweise lässt sich für die Reaktion



$\Delta G$  bestimmen. Hierbei wird die Solvatationsenergie  $G_{\text{solv}}$  durch das in TURBOMOLE implementierte Kontinuumsmodell COSMO bestimmt. Dabei wurden die Standardradien  $r_{\text{O}} = 1.72 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{H}} = 1.30 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Cl}} = 2.05 \text{ \AA}$  und  $r_{\text{Th}} = r_{\text{Cm}} = 1.72 \text{ \AA}$  gewählt um die einhüllende Kavität zu erzeugen.

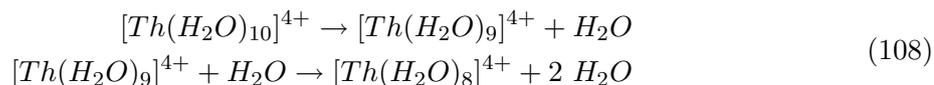
$$\Delta G_{\text{solv}} = G_{\text{solv}} - G_{\text{gas}} \quad (107)$$

Hierbei werden thermodynamische Korrekturen bei 298 K implizit durch das Kontinuumsmodell beschrieben.  $E_{\text{solv}}$ , sowie  $H$  und  $S$  sind auf DFT/B3-LYP Niveau berechnet, mit einer aug-cc-pVTZ Basis an allen Wasser- und Sauerstoffatomen, sowie einer ECP-Basis und zugehörigem PP von TZVP-Qualität am Metallion. Eine MP2 Rechnung mit gleichen Basissätzen wurde zur Berechnung von  $E_0$  angewandt. Nach einem Kommentar von Ho et al. [64] sollte zur Berechnung von  $E_{\text{solv}}$  stets der Basissatz herangezogen werden, mit dem das Kontinuumsmodell parametrisiert wurde, was meist eine bedeutend kleinere Basis darstellt, als die in den energetischen Rechnungen verwendete. Bei der Nutzung eines SV(P) Basissatzes für alle Atome ergibt sich eine Änderung von 3-4 kcal/mol in  $E_{\text{solv}}$  (Tabellen 6 und 7).

Tabelle 6: Energietерme in kcal/mol zur Berechnung von  $\Delta G$  der Reaktion (106) für  $T = 298.15$  K und  $p = 0.1$  MPa (\* steht für eine Skalierung der Schwingungsfrequenzen mit 0.965. † bezeichnet die Verwendung einer SV(P) Basis zur Berechnung von  $E_{solv}$ ).

	$[Cm(H_2O)_9]^{3+}$	$[Cm(H_2O)_8]^{3+}(H_2O)$
$E_0 - C_0$	-998.900	-1000.344
$G_{solv}$	-369.813	-365.575
$E_{zp}$	138.723	138.674
$H$	155.842	155.672
$-TS$	-49.312	-51.416
$G - C_0$	-1123.460	-1122.989
$pV$	0.59	0.59
$\Delta G$		0.47
$\Delta G^*$		0.50
$\Delta G^{*\dagger}$		1.20

Durch die durchgeführten Korrekturen verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten der neunfachen Koordination mit einem Energieunterschied von 0.5-1.2 kcal/mol. Eine analoge Vorgehensweise kann man auf die Reaktionen



Für das Th(IV)-ion ergibt sich je nach Skalierung der Frequenzen beziehungsweise verwendete Basis eine Verlagerung des Gleichgewichts zwischen neun- und zehnfacher Koordination. Die achtfache Koordination ist in allen Fällen energetisch mehr als 5 kcal/mol von der günstigsten Koordinationsform entfernt und spielt somit nur eine untergeordnete Rolle in den betrachteten Gleichgewichten. anwenden. Die thermodynamischen Korrekturen sowie die Solvatationsenergie  $E_{solv}$  sind auf dem selben Niveau wie für die Reaktion (106) berechnet. Bei der Berechnung der elektronischen Grundzustandsenergie  $E_0$  ist neben einer aug-cc-pVTZ Basis an allen Sauerstoffen und Wasserstoffen eine AE-Basis von QZVP Qualität am Metallion benutzt worden.

Tabelle 7: Energierterme in kcal/mol zur Berechnung von  $\Delta G$  der Reaktionen (108) für  $T = 298.15$  K und  $p = 0.1$  MPa (\* steht für eine Skalierung der Schwingungsfrequenzen mit 0.965. † bezeichnet die Verwendung einer SV(P) Basis zur Berechnung von  $E_{solv}$ ).

	$[Th(H_2O)_{10}]^{4+}$	$[Th(H_2O)_9, (H_2O)]^{4+}$	$[Th(H_2O)_8, (H_2O)_2]^{4+}$
$E_0 - C_0$	-965.474	-974.721	-979.269
$E_{solv}$	-652.417	-642.393	-632.574
$E_{zp}$	158.331	153.076	158.833
$H$	175.246	169.762	174.630
$-TS$	-48.528	-49.352	-46.804
$G - C_0$	-1332.842	-1343.628	-1325.184
$pV$	0.59	0.59	0.59
$\Delta G$		-10.79	7.66
$\Delta G^*$		-0.82	7.68
$\Delta G^{*\dagger}$		1.33	5.36

Ho et al. [64] weisen jedoch ausdrücklich darauf hin, dass diese Methode nur bei Raumtemperatur 298.15 K verlässliche Ergebnisse liefert.

Scott und Radom [65, 66] entwickelten eine Methode um Skalierungsfaktoren für die mit DFT berechneten Schwingungsfrequenzen zu berechnen, wodurch diese besser mit experimentellen Daten übereinstimmen sollten. Polly et al. [67] ermittelten für das hier verwendete B3-LYP Funktional und die aug-cc-pVTZ Basen einen Skalierungsfaktor von 0.965. Der deraus berechnete Wert  $\Delta G^*$  ist ebenfalls in den Tabellen 6 und 7 angegeben. Für die Dissoziation des austretenden Wassermoleküls in die zweite Schale hebt sich die Skalierung in den thermodynamischen Werten nahezu auf, wohingegen sie bei der Dissoziation ins Unendliche einen beträchtlichen Beitrag liefern. Mittels der van't Hoff Gleichung (109) lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante  $k$  und dem Unterschied in der Gibbschen Energie  $\Delta G$  herstellen.

$$-\Delta G = RT \ln(k) \quad (109)$$

Durch die Berechnung der Verteilungen der verschiedenen Spezies lässt sich daraus eine quantenchemische Koordinationszahl errechnen. Je nach verwendeten Skalierungen und Basissätzen ergeben sich daraus Koordinationszahlen von 9.0-9.8 für das Thorium(IV)-ion, sowie 8.6-8.9 für das Curium(III)-ion.

### 3 Molekulardynamik und Kraftfelder

Die Anfänge der Molekulardynamik reichen ins Jahr 1957 zurück, als Alder und Wainwright ein Verfahren veröffentlichten, mit dem aus einem System vieler starrer Kugeln dynamische Eigenschaften berechnet werden konnte [68]. Dabei wird die Bewegung der Kugeln durch die Newtonschen Bewegungsgleichungen beschrieben. Als eines der ersten Zweiteilchen-Wechselwirkungspotentiale wurde das Lennard-Jones-Potential entwickelt, zu dem Coulomb-Wechselwirkungen addiert wurden. Auf zwei Teilchen mit Ladungen  $q_i, q_j$  und Abstand  $r_{ij}$  wirkt das Potential

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (110)$$

wobei die beiden Lennard-Jones-Parameter  $\sigma_{ij}$  und  $\epsilon_{ij}$  die Nullstelle und das Minimum der Potentialkurve festlegen. Die erste Simulation von flüssigem Wasser mit dieser Methode wurde 1971 von Rahman und Stillinger durchgeführt [69, 70]. Neuere Potentiale beschreiben oftmals physikalische Größen (Coulombkräfte, Kovalenzen, Polarisierung, ...) durch eigene Terme um so eine einfachere Transparenz bei der Analyse der verschiedenen Wechselwirkungsparameter zu erlauben. Das TCPEp Kraftfeld ist eines der ersten Kraftfelder, das einen Charge-Transfer-Term beinhaltet. Dieser beschreibt eine Bindung zwischen zwei Atomen mit kovalentem Charakter. Als bedeutende Neuerung wird erstmals im Rahmen dieser Arbeit der kooperative Charakter solcher Bindungsformen explizit in das Potential mit einbezogen. In den folgenden Abschnitten wird die Entwicklung der jeweiligen analytischen Formen dieser Terme, so wie das Anpassen ihrer Parameter an ab initio Daten beschrieben.

#### 3.1 Das TCPEp Kraftfeld

Das Lennard-Jones-Potential ist ein Beispiel eines Wechselwirkungspotentials, aus denen sich ein Kraftfeld zusammensetzt. Ein solches besteht immer aus einem Satz analytischer Formeln, welche die Teilchenwechselwirkungen beschreiben, und einem zugehörigen Satz Parameter, die in diese Formeln eingehen. Diese Beschreibung geht von einigen Annahmen über das System aus, wie z.B. davon, dass Moleküle sich im elektronischen Grundzustand befinden. Für die Auswahl der Parameter gibt es verschiedene Ansätze. Auf dem empirischen Weg werden die Parameter so angepasst, dass experimentell gemessene Daten reproduziert werden. Nachteile hierbei sind, dass das Kraftfeld neu angepasst werden muss, wenn sich die experimentellen Methoden und damit verbundene experimentelle Daten ändern/verbessern. Zudem lassen sich auf diesem Weg keine Vorhersagen zu Systemen treffen, zu denen keine Messergebnisse vorliegen. Zudem ist die Genauigkeit des Kraftfeldes das wesentliche Kriterium für die Qualität der darauf aufbauenden MD-Simulation.

In den letzten Jahren wurde eine Technik entwickelt, die nicht auf experimentelle Daten aufbauen soll und daher den Namen ab initio Molekulardynamik (CPMD [32]) trägt. Hierbei werden neben Termen aus der klassischen Mechanik wie der Coulomb-Abstoßung, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen etc., die Elektronen auf einem quantenchemischen Niveau, meist der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beschrieben. Die Güte dieses sehr rechenaufwändigen Verfahrens hängt dabei sehr von der Genauigkeit der quantenchemischen Methode ab. Aufgrund der limitierten Rechenressourcen können meist nur einige ps Simulationszeit erreicht werden, was je nach Austauschrate des koordinierenden Solvens nicht ausreichend ist, um eine gute Statistik zu erhalten.

In dieser Arbeit wird ein dritter Ansatz verfolgt. Es werden keine empirischen Daten herangezogen, sondern nur ab initio berechnete Werte. Die Kraftfeldparameter werden so gewählt, dass sie die ab initio Daten möglichst genau reproduzieren, ohne die Elektronenkonfiguration explizit zu behandeln. Das hierzu verwendete Kraftfeld TCPEp berechnet die totale Bindungsenergie zwischen verschiedenen Atomen in sechs Termen:

$$E_{bind} = E_{qq'} + E_{pol} + E_{rep} + E_{CT} + E_{HB} + E_{rel} \quad (111)$$

Den elektrostatischen Anteil der Gesamtenergie beschreibt der Term  $E_{qq'}$ . Er definiert sich über coulombsche Kräfte für Teilchen mit Ladungen  $q_i$ .

$$E_{qq'} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij, i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (112)$$

Der Term  $E_{pol}$  beschreibt die Energie, die von der Wechselwirkung polarisierter Atome mit Dipolen herrührt. Im TCPEp Kraftfeld werden nur schwere Atome als polarisierbar angenommen. Die dadurch fehlenden Wechselwirkungen werden durch Dämpfung des elektrischen Feldes  $E_i^0$  bei kurzen Abständen kompensiert. Für ein System mit Dipolen  $p_i$  und dem Dipoltensor  $T$  berechnet sich die Polarisationsenergie über folgende Formel:

$$E_{pol} = \sum_i \frac{p_i^2}{2\alpha_i} - \sum_i p_i E_i^0 - \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} p_i T(|r_i - r_j|) p_j \quad (113)$$

Die Polarisierbarkeit  $\alpha_i$  kann aus ab initio Rechnungen für die jeweiligen Atome gewonnen werden (siehe Abschnitt 4.1). Sowohl das statische elektrische Feld, als auch der Dipoltensor werden für kleine Abstände gedämpft um die sogenannte Polarisationskatastrophe [71] zu verhindern. Diese tritt auf, wenn sich der Abstand zwischen zwei polarisierbaren Atomen  $i$  und  $j$  dem Wert  $r_{ij} = \sqrt[6]{4\alpha_i\alpha_j}$  nähert. Durch die Dämpfung müssen das elektrische Feld  $E_i^0$  sowie der Dipoltensor  $T$  angepasst werden.

$$E_i^0 = \frac{1}{4\epsilon_0\pi} \sum_{j \neq i} \lambda_3 q_j \frac{r_i - r_j}{|r_i - r_j|^3} \quad (114)$$

$$T(|r_i - r_j|) = 3\lambda_5 \frac{r_i \cdot r_j}{|r_i - r_j|^5} - \lambda_3 \frac{1}{|r_i - r_j|^3} \quad (115)$$

Die Dämpfung wird dabei durch Funktionen  $\lambda_3$  und  $\lambda_5$  eingeführt, die von dem intermolekularen Abstand und einem Dämpfungsparameter  $\alpha$  abhängen.

$$\begin{aligned} \lambda_3 &= 1 - e^{-\alpha r_{ij}^3} \\ \lambda_5 &= 1 - (1 + \alpha r_{ij}^3) e^{-\alpha r_{ij}^3} \end{aligned} \quad (116)$$

Das führt zu einer Polarisationsenergie

$$E_{pol} = \sum_i \left[ -\frac{\mu_{sat}}{3\alpha_i} \sum_{j=1}^{N_{pol}} \ln \left( \frac{\sinh(3\alpha_j E_j / p_j)}{3\alpha_j E_j / p_j} \right) + \sum_{j \neq i}^{N_{pol}} p_j T(|r_i - r_j|) p_i \right]. \quad (117)$$

Repulsive Funktionen umfasst der Term  $E_{rep}$ , der zwei Atome daran hindert zu kollidieren. Diese werden im Kraftfeld analog zur klassischen Definition berechnet.

$$E_{rep} = \sum_{ij, i \neq j} A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} \quad (118)$$

Kovalente Bindungen werden in den meisten Kraftfeldern durch ein harmonisches Potential um den Gleichgewichtsabstand  $r_0$  berücksichtigt.

$$V(r) = k(r - r_0)^2 \quad (119)$$

Eine so beschriebene Bindung kann im Laufe einer Simulation nicht brechen. Um dynamischere Bindungstypen zu beschreiben wird der Charge-Transfer-Term  $E_{CT}$  eingeführt, welcher im nächsten Abschnitt näher erläutert wird. Der fünfte Term  $E_{HB}$  wurde konstruiert um Wasserstoffbrückenbindungen zu erfassen. Hierbei wird auch der kooperative Charakter solcher Bindungstypen durch Vielteilchenfunktionen berücksichtigt, welche im Abschnitt über Wassermoleküle (Kapitel 3.3) explizit erklärt werden. Dort wird auch der Term  $E_{rel}$  definiert, der intramolekulare Relaxationsenergien beschreibt.

## 3.2 Der Charge-Transfer

Da eine durch (119) definierte Bindung nicht brechen kann, eignet sie sich nicht, um Systeme zu beschreiben, deren Bindungen im Laufe einer Simulation dissoziieren, wie beispielsweise die Actinid-Wasser Bindungen in dieser Arbeit. In solchen dynamischen Systemen, die durch den Austausch der koordinierenden Moleküle geprägt sind, wird eine andere Beschreibung der Bindung benötigt. Bindungen mit kovalentem Charakter zeichnen sich in diesem Fall auf quantenchemischem Niveau dadurch aus, dass manche Elektronenorbitale des Wassers eher am Metall lokalisiert sind als in einem freien Wassermolekül. Deutlicher kann man diesen Effekt bei Populationsanalysen an der Ladung des Metalls beobachten. Der Charge-Transfer Term  $E_{CT}$  beschreibt dieses Phänomen. Für zwei Teilchen mit Abstand  $r$  schlugen Clavaguéra-Sarrio et al. [72] vor:

$$E_{CT}^{(2)} = d_{ct} e^{-\frac{r}{\beta_{ct}}}. \quad (120)$$

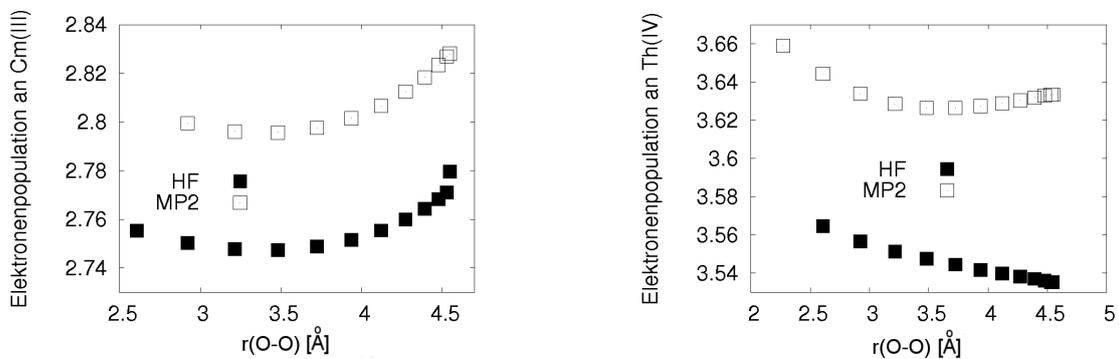
Anders als beispielsweise die elektrostatischen Wechselwirkungen ist der Charge-Transfer nicht additiv, sondern wird von kooperativen Effekten beeinflusst. Eine zunehmende Anzahl an koordinierenden Molekülen schwächen den kovalenten Charakter der einzelnen Bindungen, was sich durch die Lokalisierung der bindenden Orbitale zeigen lässt [72]. Um diese Effekte zu erfassen wurden im TCPEP Kraftfeld mehrere Ansätze ausgearbeitet. Zwei davon,  $E_{CT}^{coop}$  und  $E_{CT}^{(3)}$ , haben sich bei der Beschreibung der ab initio Daten als erfolgreich erwiesen und finden im weiteren Verlauf der Arbeit Anwendung. Diese werden im Folgenden näher beschrieben. Betrachtet man ein zentrales Atom und koordinierende Moleküle mit Abständen  $r_i$  zu diesem Zentrum, dann lässt sich definieren:

$$E_{CT}^{coop} = \sum_i d_{ct,i} e^{-\frac{r_i}{\beta_{ct,i}}} \left( 1 - \xi_{ct,i} \sum_{j \neq i} \left( e^{\frac{2(r_j - r_{min})}{r_{max} - r_{min}}} + 1 \right)^{-1} \right). \quad (121)$$

Ein kooperativer Effekt wird hier explizit durch eine Gewichtung weiterer koordinierender Moleküle berücksichtigt, die den Zweiteilchen-Charge-Transfer (120) dämpfen ( $\xi_{ct,i} > 0$ ). Die Gewichtung ist nur von den Abständen  $r_j$  abhängig und nicht von der geometrischen Anordnung der weiteren Solvensmoleküle. Sie nimmt mit zunehmendem Abstand streng monoton ab, wobei die Krümmung durch die Parameter  $r_{min}$  und  $r_{max}$  bestimmt wird. In der Regel werden sie so gewählt, dass der Hauptteil des Abfalls zwischen erster und zweiter Solvatationssphäre stattfindet. Populationsanalysen (Abb. 9) legen eine näherungsweise lineare Winkelabhängigkeit des Charge-Transfers nahe, die sich für Cm(III) und Th(IV) im Vorzeichen der Steigung unterscheidet. Um dieses Verhalten zu beschreiben wurde der Dreikörper-Term  $E_{CT}^{(3)}$  für zwei Moleküle mit Abstand  $r_{12}$  entwickelt.

$$E_{CT}^{(3)} = (c_1 r_{12} + c_2) \cdot e^{-b_1 r_1} e^{-b_2 r_2} \quad (122)$$

Abbildung 9: Populationsanalyse von Curium(III) (links) und Thorium(IV) (rechts) mit zwei Wassermolekülen bei verschiedenen Wasser/Wasser-Abständen.



Die Parameter  $c_1$  und  $c_2$  bestimmen dabei das Verhalten bei einer Änderung des Winkels. Der Wasser/Ion/Wasser-Winkel wird durch den Abstand der betrachteten Wassermoleküle  $r_{12}$  beschrieben. Der radiale Part, bestimmt durch  $b_1$  und  $b_2$ , ist in diesem Ansatz exponentiell gewählt. Durch Summation aller Zwei- und Dreikörper-Terme wird der gesamt Charge-Transfer-Beitrag errechnet.

### 3.3 Wassermodelle

Seit den Anfängen der Molekulardynamik ist Wasser das meist simulierte Lösungsmittel. Für kein anderes Molekül wurden ähnlich viele Modelle entworfen, um dessen Eigenschaften zu simulieren. Bisher wurden weit über 100 verschiedene Wassermodelle entwickelt, von denen in diesem Abschnitt zwei vorgestellt werden. Hierbei werden nur polarisierbare Wassermodelle betrachtet, da Polarisierungseffekte eine große Rolle bei der Solvatation spielen. Bisher gibt es kein klassisches Potential, das in der Lage ist, alle experimentell bestimmten Eigenschaften des Wassers zu reproduzieren [73, 74].

#### 3.3.1 Das Wassermodell RPOL

Ähnlich zu den ersten Zweiteilchen-Lennard-Jones-Potentialen wird die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Wassermolekülen im RPOL Modell [75] als Summe von Coulomb- und Lennard-Jones-Termen berechnet, die noch um einen Polarisierungsterm erweitert wurden.

$$E = E_{qq'} + E_{pol} + E_{LJ} \quad (123)$$

$E_{qq'}$  und  $E_{LJ}$  sind wie im vorherigen Abschnitt definiert. Die Ladung am Sauerstoff wird in diesem Ansatz auf  $-0.730$  und die des Wasserstoffs auf  $+0.365$  gesetzt, woraus ein Dipolmoment von  $2.05$  Debye resultiert. Zudem werden alle drei Atome eines Wassermoleküls als polarisierbar angesehen, mit Polarisierbarkeiten von  $0.528 \text{ \AA}^3$  für Sauerstoff und  $0.170 \text{ \AA}^3$  für die Wasserstoffe. Mit den daraus resultierenden induzierten Dipolen  $p_i = \alpha_i E_i$  kann die Polarisierungsenergie berechnet werden.

$$E_{pol} = -\frac{1}{2} \sum_i p_i \cdot E_i^0 \quad (124)$$

Für den Lennard-Jones-Term werden die Parameter  $\epsilon = 0.16$  und  $\sigma = 3.196$  zur Berechnung des Sauerstoff-Sauerstoff-Potentials verwendet. Durch das im Vergleich zu experimentellen Daten zu hohe Dipolmoment des RPOL-Modells wird jedoch die Qualität des Modells zur Beschreibung von Bulkwasser beeinträchtigt [76].

#### 3.3.2 Das Wassermodell TCPEp

Die zwei wesentlichen Unterschiede zu dem eben behandelten RPOL Wassermodell bestehen darin, dass zum einen im TCPEp Modell [77] nur der Sauerstoff als polarisierbar mit einer Polarisierbarkeit von  $1.45 \text{ \AA}^3$  angesehen wird und zum anderen, dass Wasserstoffbrückenbindungen explizit durch einen Term  $E_{HB}$  beschrieben werden. Dies führt zu insgesamt fünf Termen, aus denen das Wasser-Wasser-Potential aufgebaut ist.

$$E = E_{qq'} + E_{pol} + E_{rep} + E_{rel} + E_{HB} \quad (125)$$

Durch eine andere Wahl der Teilladungen an den einzelnen Atomen im Wassermolekül berechnet sich das Gesamtdipolmoment im TCPEp Modell zu  $1.85$  Debye, was mit dem experimentell gemessenen Dipolmoment übereinstimmt. Durch die Wahl des Sauerstoffs als einziges polarisierbares Atom wird eine deutliche Verringerung des Rechenaufwandes erzielt. Die induzierten Dipole werden gedämpft (Gleichung (117)) um die Polarisationskatastrophe [71] zu verhindern.

$$p_i = \frac{\mu_{i,sat}}{E_i} L\left(\frac{3\alpha_i E_i}{\mu_{i,sat}}\right) E_i \quad (126)$$

Der analytische Ausdruck der Langevin-Funktion  $L$  ergibt sich aus (117). Im Vergleich zum RPOL Wassermolekülmodell muss die Verwendung einer solchen Sättigung gerechtfertigt werden, da sie keine klassische Behandlung intermolekularer Wechselwirkungen darstellt. Dazu wurde in dieser Arbeit ein sehr hoher Sättigungswert von 12 Debye gewählt, so dass nur eine vernachlässigbare Beeinträchtigung in der Beschreibung der Metall/Wasser-Wechselwirkungen durch die Sättigung zu beobachten ist. Ein weiterer Unterschied zwischen den Modellen bildet der Term  $E_{HB}$ . Dieser berücksichtigt nicht nur den anisotropen Charakter der Wasser-Wasser-Wechselwirkungen, sondern auch kooperative Effekte des Wasserstoffbrückennetzwerks.

$$E_{HB} = \sum f(r)g(\phi, \psi) \quad (127)$$

Es wird über alle Wasserstoffbrückenbindungen summiert, wobei  $r$  deren Länge angibt.

$$f(r) = D_{hb}(r)\exp(-(r - R_{hb}^0)^2/\gamma_r) \quad (128)$$

$$D_{hb}(r) = d_{hb}\left[1 + \xi_1 \sum_i d_{hb}\exp(-(r_i - r_{hb}^0)^2/\gamma_{rt})\right] \quad (129)$$

$$R_{hb}^0 = r_{hb}^0\left[1 - \xi_2 \sum_i d_{hb}\exp(-(r_i - r_{hb}^0)^2/\gamma_{rt})\right]$$

$f(r)$  beschreibt die Schwingung der Brückenbindung um deren Gleichgewichtsabstand  $r_{hb}^0$ . Kooperative Effekte solcher Bindungen werden ähnlich dem Charge-Transfer-Term  $E_{CT}^{coop}$  durch die Funktionen  $D_{hb}$  und  $R_{hb}^0$  beschrieben, die von der Umgebung abhängen. Die Parameter  $d_{hb}$  und  $\gamma_r$  wurden angepasst, um die ab initio berechneten Bindungsenergien von 5 kcal/mol und die harmonische Schwingungsfrequenz der Brückenbindung zu reproduzieren.

Die Summation erfolgt über die beiden Wasserstoffatome eines Wassermoleküls, wobei  $r$  die Länge deren Wasserstoffbrückenbindungen ist.  $\xi_1$  und  $\xi_2$  sind so gewählt, dass sie zyklische Wasserstrukturen mit drei Wassermolekülen korrekt beschreiben [77]. Zuletzt wird die Winkelabhängigkeit der Brückenbindungen durch die Funktion  $g$  erfasst.

$$g(\phi, \psi) = \left[ \exp\left(-\frac{(\phi - \phi_{hb})^2}{\gamma_\phi}\right) + \exp\left(-\frac{(\phi + \phi_{hb})^2}{\gamma_\phi}\right) \right] \times \exp\left(-\frac{(\psi - \psi_{hb})^2}{\gamma_\psi}\right) \quad (130)$$

Auch hier sind die Parameter  $\psi_{hb}$  und  $\phi_{hb}$  an quantenchemische Rechnungen angepasst.

### 3.4 Starke Wasserstoffbrückenbindungen

Anders als bei Kationen ist die Solvatation von Anionen durch Wasserstoffbrückenbindungen dominiert. Koordinierende Wassermoleküle können mit einem oder zwei Protonen eine Brückenbindung zum Anion ausbilden. Um ein Modell zur Beschreibung solcher Bindungen zu entwickeln muss zunächst geklärt werden, welche Eigenschaften diese im Bezug auf Kovalenz und kooperativen Charakter besitzen. Die mittels Populationsanalysen für definierte Geometrien berechneten Ladungen am Zentralatom zeigen für die betrachteten Kationen eine Verringerung mit steigender Anzahl an koordinierenden Wassermolekülen. Daraus konnte auf teilweise kovalenten Charakter der Bindung, sowie das Auftreten kooperativer Effekte qualitativ geschlossen werden. Auch im Falle der hier betrachteten Anionen  $F^-$ ,  $Cl^-$  und  $Br^-$  zeigen Populationsanalysen auf MP2 Niveau eine Abhängigkeit der Ladung von der Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle (Tabelle 8).

Tabelle 8: Populationsanalysen der Anionen  $F^-$ ,  $Cl^-$  und  $Br^-$  für  $n = 2, \dots, 8$  koordinierende Wassermoleküle

n	$F^-$	$Cl^-$	$Br^-$
2	-0.826	-0.899	0.912
3	-0.826	-0.890	0.910
4	-0.831	-0.889	0.902
5	-0.838	-0.888	0.902
6	-0.856	-0.898	0.904
7	-	-0.908	0.911
8	-0.888	-0.917	0.919

Die Höhe der Ladung ist neben der mittleren Bindungslänge ein Indikator für die Stärke der Bindung. In allen hier betrachteten Halogenidsystemen kann ein Transfer von 0.07 bis 0.17 e der Ionenladung in das antibindende Orbital der koordinierenden OH-Bindung des Wassermoleküls beobachtet werden. Der Abstand der Wasserstoffbrückenbindungen nimmt von Fluorid bis Bromid zu. Eine genauere Analyse der Bindungsabstände in Lösung erfolgt in Abschnitt 5. Ähnlich des Netzes an Wasserstoffbrücken in reinem Wasser werden auch die Anion/Wasser-Bindungen von kooperativen Effekten beeinflusst. Betrachtet man in einem quantenchemischen Modell die sukzessive Hydratisierung der Anionen, lässt sich dieser Effekt durch Berechnung der reduzierten Energien  $E_{DE}$  quantitativ bestimmen. Sie lässt sich für einem  $[X(H_2O)_n]^-$  Komplex mit Gesamtbindungsenergie  $E_{bind}$  nach

$$E_{DE} = E_{bind} - \sum_i E_i(X^-, H_2O) - \sum_{ij, i \neq j} E_{ij}(H_2O, H_2O) \quad (131)$$

berechnen, wobei die erste Summe alle Anion/Wasser-Paare und die zweite Summe alle möglichen Wasser/Wasser-Paare des Komplexes umfasst. Dadurch werden alle Zweiteilchenenergien von der Gesamtenergie subtrahiert, und es bleiben die Mehrteilchenenergien übrig. Tabelle 9 beinhaltet die für die  $[X(H_2O)_n]^-$  Komplexe ( $n = 3, 4, 6, 8$ ) berechneten Bindungsenergien und die daraus resultierenden reduzierten Energien. Diese wurden für  $F^-$  und  $Cl^-$  auf CCSD(T) Niveau mit

einer aug-cc-pVTZ Basis und für  $Br^-$  auf MP2-Niveau mit einer aug-cc-pVTZ-DK Basis berechnet. Es lässt sich eine im Wesentlichen fallende Tendenz der reduzierten Energien entlang der Halogenidreihe  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  erkennen.

Tabelle 9: CCSD(T) Bindungsenergien und reduzierte Energien von  $[X(H_2O)_n]^-$  in kcal/mol.

	n	3	4	6	8
$F^-$	$E_{bind}$	-66.4	-81.6	-107.3	-122.3
	$E_{DE}$	7.0	9.0	23.6	17.4
$Cl^-$	$E_{bind}$	-45.5	-59.6	-81.5	-105.3
	$E_{DE}$	1.5	-0.1	3.8	-3.5
$Br^-$	$E_{bind}$	-41.8	-55.6	-75.2	-99.7
	$E_{DE}$	-2.1	-8.7	3.7	-1.5

Ähnlich dem Term  $E_{HB}$  zur Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindungen im Wasser, wurde ein analoger Energiebeitrag  $E_{SHB}$  für den Fall der starken Wasserstoffbrücken von Wasser zu Anionen konstruiert. Seine Form ist, bis auf die Anzahl der mit Anionen gebildeten Brückenbindungen, die in der Regel größer als zwei ist identisch mit Gleichung (127).

$$f(r) = D_{shb}(r) \exp(-(r - r_{shb}^0)^2 / \gamma_r) \quad (132)$$

Die topologischen Mehrteilcheneffekte der Funktion  $D_{shb}(f)$  sind gemäß (127) eingeführt.

$$D_{shb}(r) = d_{shb} (1 + \zeta \sum d_{shb} \exp(-(r - r_{shb}^0)^2 / \gamma_{rt})) \quad (133)$$

Dieser Term erlaubt es die Bindungsenergien aus den ab initio Rechnungen für  $F^-$ ,  $Cl^-$  und  $Br^-$  mit einer maximalen Abweichung von 1 % der Gesamtbindungsenergie zu reproduzieren.

### 3.5 Bewegungsgleichung

In Abschnitt 1 wurde der Hamiltonoperator (3) im quantenmechanischen Sinne eingeführt. Er beschreibt wie auch im klassischen Fall die kinetische und potentielle Energie des Systems. Der Hamiltonoperator in der klassischen Mechanik besitzt im Ortsraum für Teilchen mit Koordinaten  $r_i$  und Impulsen  $p_i$  folgende Gestalt:

$$H(r_i, p_i) = E_{kin}(p_i) + E_{pot}(r_i) \quad (134)$$

und entspricht der Gesamtenergie  $E$  des Systems. In kartesischen Koordinaten lauten die Hamilton-Gleichungen von Teilchen mit der Masse  $m_i$

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (135)$$

$$\dot{p}_i = -\nabla_{r_i} E_{pot} = F_i. \quad (136)$$

Für ein System aus  $N$  Teilchen werden somit pro Zeitschritt  $6N$  Differentialgleichungen erster Ordnung gelöst. In der Regel löst man solche Probleme auf Basis der Methode der finiten Elemente. Dabei wird angenommen, dass die Bewegungen über einen kurzen Zeitraum  $\Delta t$  gleichmäßig verlaufen, wodurch nur stetige Potentiale betrachtet werden können. Von einer Lösung zum Zeitpunkt  $t$  ausgehend, wird die Lösung für  $t + \Delta t$  gesucht. Zur Erhaltung der Gesamtenergie darf  $\Delta t$  nicht zu groß gewählt werden. Kleine Intervalle  $\Delta t$  hingegen führen zu höherem Rechenaufwand. Standardmäßig kommen zur Lösung der Differentialgleichungen entweder der Verlet- oder der Leap-frog-Algorithmus [12] zum Einsatz. Beim Verlet-Algorithmus wird die Änderung des Ortsvektors  $r$  eines Teilchens im Intervall  $[t, t + \Delta t]$  in eine Taylorreihe entwickelt.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 r(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots \quad (137)$$

Zur Berechnung wird auch der vorherige Zeitschritt mit berücksichtigt. Für ihn gilt analog:

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \frac{dr(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3 r(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots \quad (138)$$

Addition von (71) und (72) führt zu

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \Delta t^2, \quad (139)$$

wenn man die Taylorreihe nach der dritten Ordnung abbricht.  $a(t) = \frac{f(t)}{m} = \frac{d^2 r(t)}{dt^2}$  ist der Beschleunigungsvektor des Teilchens. Die so entstehenden Trajektorien sind reversibel in der Zeit. Werden alle Geschwindigkeiten und Impulse mit umgekehrten Vorzeichen versehen, so beschreiben die Teilchen die selbe Trajektorie in umgekehrter Richtung. Durch die Verwendung diskreter Zeitschritte entstehen Ungenauigkeiten in der Berechnung der Trajektorien. Um diese zu minimieren ist in dem Kraftfeld TCPEp ein abgewandelter Verlet-Algorithmus namens Velocity-Verlet [78] implementiert. Dieser verknüpft die Werte an verschiedenen Zeitschritten der Orts- und Geschwindigkeitsvektoren.

$$\begin{aligned} r(t + \Delta t) &= r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f}{2m}t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ v(t + \Delta t) &= v(t) + \frac{f(t) + f(t + \Delta t)}{2m}\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3) \end{aligned} \quad (140)$$

Da nur die Werte für  $r(t)$ ,  $v(t)$  und  $a(t)$  gespeichert werden müssen, bietet dieser Algorithmus eine Verringerung des Speicheraufwandes gegenüber dem Standard-Verlet-Algorithmus.

## 4 Ergebnisse der molekulardynamischen Simulationen

### 4.1 Periodische Randbedingungen

Auch durch eine explizite Darstellung vieler Wassermoleküle können am Rand der Simulationszelle Oberflächeneffekte auftreten, welche die innerhalb der Zelle ablaufende Dynamik beeinflussen. Um das zu umgehen, nutzt man periodische Randbedingungen. Hierbei wird die kubische Simulationsbox in allen Raumdimensionen repliziert. Die so beschriebene Box, zusammen mit ihren Abbildern, bilden ein Gitter. Verlässt ein Molekül im Laufe der Simulation die zentrale Zelle, so tritt sein periodisches Bild von der gegenüberliegenden Box ein. Die Teilchendichte des gesamten Systems wird auf diese Weise bewahrt. In einem zweidimensionalen Raum lässt sich die zentrale Simulationsbox mit periodischen Randbedingungen durch einen Torus verbildlichen.

Bei dieser Vorgehensweise besteht jedoch die Möglichkeit, dass durch die Periodizität die Dynamik in der Zelle beeinflusst wird, indem die Moleküle die Periodizität in einem gewissen Sinne “spüren“. Um solche unerwünschten Effekte auszuschließen, werden in dieser Arbeit zu jedem System Simulationen mit unterschiedlich großen Simulationszellen von bis zu  $(35 \text{ \AA})^3$  durchgeführt, bis keine signifikanten Änderungen der Dynamik beobachtbar sind. Für die hier untersuchten hochgeladenen Systeme ist dies stets für ein System mit 1000 Wassermolekülen und einer Simulationszellengröße von etwa  $(31 \text{ \AA})^3$  erreicht. Insbesondere für langreichweitige Potentiale  $v(r) \sim r^{-d}$ , wobei  $d$  kleiner als die Dimension des System ist, ist es möglich, dass Moleküle durch ihre eigenen periodischen Bilder eine Kraft erfahren. Dipol-Dipol- oder Coulomb-Wechselwirkungen sind Beispiele solcher langreichweitiger Potentiale. Die Ewald-Summation stellt eine effiziente Möglichkeit dar, alle Wechselwirkungen eines Ions mit seinen periodischen Bildern zu berechnen. Sie wurde ursprünglich in Arbeiten von Ewald [79] und Madelung [80] für Kristalle entwickelt. Unter Annahme einer kubischen Simulationsbox mit Länge  $L$  und  $N$  geladenen Teilchen mit Koordinaten  $r_i$  und Ladungen  $q_i$ , für die gilt

$$\sum_{i=1}^N q_i = 0, \quad (141)$$

lässt sich die Ladungsdichte  $\rho$  mit Hilfe der Diracschen Deltafunktion  $\delta$  schreiben

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{n \in \mathbb{Z}^3} q_i \delta(r - r_i + Ln). \quad (142)$$

Das elektrostatische Potential  $\phi$  kann durch die Poissongleichung gewonnen werden

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi \rho(r) \quad (143)$$

und ist für das hier betrachtete System analytisch lösbar.

$$\phi(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{n \in \mathbb{Z}^3 \setminus \{0\}} \frac{q_i}{r - r_i + Ln} \quad (144)$$

Die elektrostatische Gesamtenergie ist damit

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(r) \quad (145)$$

oder nach Einsetzen von  $\phi$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{n \in \mathbb{Z}^3 \setminus \{0\}} \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j + Ln|}. \quad (146)$$

Da diese Reihe nicht absolut konvergent ist, hängt ihr Grenzwert von der Summationsreihenfolge ab. Die Idee in der Ewaldsummation liegt in einer Aufteilung der Ladungsdichte. Die Punktladungen  $q_i$  werden durch "verschmierte" Ladungen  $\gamma$  entgegengesetzten Vorzeichens abgeschirmt, sodass die dadurch entstehende Ladungsdichte kurzreichweitig ist. Eine Gaußsche Form für  $\gamma$  vereinfacht viele der folgenden Umformungen, da die Fourier-Transformierte wiederum Gaußsche Form besitzt.

$$\gamma(r) = \frac{\kappa^3 \exp(-\kappa^2 r^2)}{\pi^{3/2}} \quad (147)$$

$\kappa > 0$  ist ein beliebig wählbarer Parameter, der die Breite der Verteilung angibt. Durch die Form von  $\rho$  ist sichergestellt, dass für alle  $\kappa > 0$  eine Verteilung mit Gesamtladung  $q_i$  addiert wird, denn es gilt

$$4\pi \int_0^\infty r^2 \rho_i(r) dr = 1. \quad (148)$$

Die Ladungsdichte  $\rho$  wird aufgeteilt in

$$\rho^{RS}(r) = \rho(r) - (\gamma * \rho)(r) \quad (149)$$

$$\rho^{FS}(r) = (\gamma * \rho)(r) \quad (150)$$

mit dem "Real-space-"(RS) und dem "Fourier-space-Änteil (FS). Hierbei beschreibt  $\gamma * \rho$  das Faltungsintegral. Mit der speziellen Wahl für  $\gamma$  aus (147) ergibt sich

$$\rho^{RS}(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{n \in \mathbb{Z}^3} q_i \left( \delta(r - r_i + Ln) - \frac{\kappa^3 \exp(-\kappa^2 |r - r_i|^2)}{\pi^{3/2}} \right) \quad (151)$$

$$\rho^{FS}(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{n \in \mathbb{Z}^3} q_i \frac{\kappa^3 \exp(-\kappa^2 |r - r_i|^2)}{\pi^{3/2}}. \quad (152)$$

Die Gesamtenergie ergibt sich dann aus

$$E = E^{RS} + E^{FS} + E^{SI} + E^{DC}. \quad (153)$$

Zur Berechnung des Raumanteils  $E^{RS}$  bestimmt man wiederum aus der Poissongleichung (143) die Ladungsdichte

$$\nabla^2 \phi^{RS}(r) = -4\pi \rho^{RS}(r) \quad (154)$$

und erhält

$$\sum_{i=1}^N \sum_{n \in \mathbb{Z}^3 \setminus \{0\}} q_i \frac{\text{erfc}(\kappa|r - r_i + Ln|)}{|r - r_i + Ln|} \quad (155)$$

mit der komplementären Error-Funktion

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-x^2) dx. \quad (156)$$

Mittels Gleichung (155) ergibt sich  $E^{RS}$  zu

$$E^{RS} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{n \in \mathbb{Z}^3 \setminus \{0\}} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\kappa|r_i - r_j + Ln|)}{|r_i - r_j + Ln|}. \quad (157)$$

Bei der Bestimmung der Teilchendichte des Fourierraum-Anteils liefert die Poissongleichung

$$\nabla^2 \phi^{FS}(r) = -4\pi \rho^{FS}(r) = -4\pi(\gamma * \rho)(r). \quad (158)$$

Durch Integralregeln für Faltungsintegrale wird diese Gleichung Fourier-transformiert zu

$$\begin{aligned} \hat{\phi}^{FS}(k) &= \frac{4\pi}{k^2} \hat{\gamma}(k) \hat{\rho}(k) \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{n \in \mathbb{Z}^3} \frac{4\pi}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\kappa^2}\right) \exp(-ik(r_i + Ln)). \end{aligned} \quad (159)$$

Inverse Fouriertransformation und Einsetzen liefert den Fourierraum-Anteil der Energie

$$E^{FS} = \frac{1}{2L^3} \sum_{k \in L^\#} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(k)|^2 \exp\left(-\frac{k^2}{4\kappa^2}\right), \quad (160)$$

wobei die Summe über alle Vektoren des dualen Gitters  $L^\# = \{2\pi n/L^3 | n \in \mathbb{Z}^3\}$  gebildet wird. Bei der Berechnung von  $E^{RS}$  wurden alle singulären Summanden ausgelassen, beim Fourierraum-Anteil dagegen nicht. Das bedeutet, dass die zu der im Punkt  $r_i$  gehörigen Gegenladung  $-q_i(\gamma * \delta(x_i))$  nicht in der Summe berücksichtigt wurde. Daher wird der ‘‘Self-Interaction‘‘-Korrekturterm  $E^{SI}$  eingeführt.

$$E^{SI} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \lim_{r \rightarrow r_i} \phi_i^{FS}(r) \quad (161)$$

Hierbei wurde  $\phi_i^{FS}$  wiederum aus der Poissongleichung (143) gewonnen. Als Lösung erhält man

$$E^{SI} = -\frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad (162)$$

Der letzte Term in der Ewaldsumme  $E^{DC}$  berücksichtigt die dielektrischen Randbedingungen im Unendlichen. De Leeuw et al. zeigen in [81], dass dieser Term dem ausgelassenen  $k = 0$  Term des Fourierraum-Anteils entspricht. Eine andere Herleitung nach Frenkel und Smit [82] beschreibt

die von Null verschiedene Oberflächenladung, die durch das Dipolmoment entsteht. Sie erzeugt in der Box ein Feld

$$Q = -\frac{4\pi P}{2\epsilon + 1}. \quad (163)$$

Um die Polarisation gegen dieses Feld aufrecht zu erhalten, muss die Arbeit  $dW = -QdP$  verrichtet werden. Mit  $E = \int dW$  folgt daraus

$$E^{DC} = \frac{2\pi}{L^3(1 + 2\epsilon)} \left( \sum_{i=1}^N q_i r_i \right)^2. \quad (164)$$

Bei dieser Berechnung wurde angenommen, dass die Ladungen der Simulationszelle sich ausgleichen (Gleichung (141)). Da dies nicht in allen Simulationen dieser Arbeit der Fall ist, müssen bei der Berechnung von freien Solvationsenergien Korrekturen gemacht werden. Wird eine geladene Kugel der Ladung  $q$  makroskopischer Größe im Vakuum entladen, in Lösung gebracht und dort wieder aufgeladen, muss nach der Born-Gleichung die elektrostatische Arbeit  $W_{el}$  aufgebracht werden [83].

$$W_{el} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{R} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (165)$$

$\epsilon_0$  beschreibt dabei die Permittivität des Vakuums,  $\epsilon$  die des Lösungsmittels und  $R$  den Born-Radius des Ions. Mehrere Ansätze wurden verfolgt, um den Energiebeitrag dieser aufgebrachten Arbeit zur simulierten freien Energie  $U_{sim}$  anzunähern [84, 85, 86, 87, 88]. Eine Näherung dazu wurde von Figueirido et al. [88] vorgeschlagen und liefert aufgrund der großen Simulationszellen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden eine hinreichend genaue Abschätzung.

$$U_0 = U_{sim} + \frac{1}{2} q^2 \xi_{EW} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (166)$$

Die Kantenlänge  $L$  der Simulationsbox geht in den Faktor  $\xi_{EW} = -\frac{2.837297}{L}$  ein. Mit genaueren Korrekturen kann  $U_0$  bereits aus sehr kleinen Simulationen mit etwa 16 Wassermolekülen relativ genau abgeschätzt werden [84].

## 4.2 Vorbereiten der Strukturen für das Kraftfeld

Da dem Kraftfeld TCPEp die Ionen  $Cm^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$  und  $Br^-$  nicht bekannt sind, müssen sie durch ihre atomaren Eigenschaften parametrisiert werden. Atommassen können sehr genau aus Datenbanken erhalten werden, während Werte für statische Dipol-Polarisierbarkeiten große Ungenauigkeiten in der Literatur aufweisen. Aus diesem Grund wurden quantenchemische Rechnungen herangezogen, um diese Größe zu bestimmen. Obwohl die Molekulardynamik den Grundzustand der Atome/Moleküle beschreibt, sind zur Berechnung der Polarisierbarkeiten beruhend auf analytischen Gradienten auch deren angeregte Zustände nötig. Beschreibt  $|\mu_\alpha\rangle$  eine Störung des elektrischen Dipols, so lässt sich mit der zeitabhängigen HF/DFT-Theorie ein Vektor  $|X_\alpha, Y_\alpha\rangle$  finden, der folgende Bedingung erfüllt:

$$\Lambda|X_\alpha, Y_\alpha\rangle = -|\mu_\alpha\rangle \quad (167)$$

Die Matrix  $\Lambda$  hat die Form

$$\Lambda = \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \quad (168)$$

mit den sogenannten Orbitalrotation-Hessian-Matrizen  $A$  und  $B$ , deren Form in [89] genauer beschrieben ist. Sie beschreiben die Änderung der Molekül-Orbitale des Grundzustands durch die Störung. Die statische Polarisierbarkeit erhält man dann aus dem Mittel der Spur der Matrix mit den Elementen

$$\alpha_{\alpha\beta} = -\langle X_\alpha, Y_\alpha | \mu_\beta \rangle \quad (169)$$

für  $\alpha, \beta \in \{x, y, z\}$ . Die ermittelten Werte mit den zugehörigen Methoden und Basissätzen sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Berechnete statische Dipol-Polarisierbarkeiten für  $Cm^{3+}$  und  $Th^{4+}$ , sowie  $F^-$ ,  $Cl^-$  und  $Br^-$ .

Ion	$\alpha$ [ $\text{\AA}^3$ ]	Methode
$Cm^{3+}$	1.165	TDHF/QZVP
$Th^{4+}$	1.142	DC-CCSD(T)/unkontrahierte QZVP [90]
$F^-$	2.600	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
$Cl^-$	5.600	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
$Br^-$	7.500	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

Zusätzlich zu den bisher definierten atomaren Eigenschaften werden in Kraftfeldern in der Regel harmonische Näherungen zur Beschreibung fester Bindungen verwendet. Mit der optimalen Bindungslänge  $r_e$  wird dazu eine Krümmungskonstante  $k$  angepasst, um den Potentialbereich um  $r_e$  möglichst gut zu beschreiben. Zwei Atome mit Abstand  $r$ , die eine chemische Bindung bilden erfahren so das Potential  $V(r)$  aus Gleichung (119). Hiermit definierte Bindungen können während der Simulation nicht gebrochen werden.

### 4.3 Parametrisierung der Potentiale

Neben den in Abschnitt 4.1 bestimmten atom- bzw. molekilspezifischen Größen müssen weitere Wechselwirkungsparameter des Kraftfelds bestimmt werden, um eine korrekte Simulation zu ermöglichen. In Abschnitt 3.1 wurde bereits die Energiezerlegung des TCPEp Kraftfeldes aufgezeigt (111). Die freien Parameter der Terme  $E_{CT}$  sowie  $E_{rep}$  werden so angepasst, dass der quadratische Fehler zu den ab initio Referenzpunkten minimiert wird. Die Parameter beschreiben (in diesem Fall) die Ion/Wasser-Wechselwirkungen. Da die quantenchemisch berechneten Bindungsenergien alle Wechselwirkungen beschreiben, lässt sich eine reine Ion/Wasser-Interaktionsenergie  $\tilde{E}_{bind}$  durch Abzug der Wasser/Wasser-Energie  $E_{WW}$  errechnen.

$$\tilde{E}_{bind} = E_{bind} - E_{WW} \quad (170)$$

Durch Anpassen der Parameter an entweder die absoluten BSSE-korrigierten Bindungsenergien  $E_{bind}$  oder die entsprechenden reduzierten Energien  $\tilde{E}_{bind}$  ergeben sich unterschiedliche Potentiale. Dies liegt in der Ungenauigkeit des verwendeten Wassermodells begründet. Die Parameter der Wassermodelle werden zumeist an empirische Daten oder quantenchemische Rechnungen angepasst, in denen die Wassermoleküle ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken bilden [77, 91, 92, 93]. Bei Anwesenheit eines geladenen Kations richten sich die Wasserdipole jedoch zu diesem hin aus, so dass viele Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen werden. Da das Wassermodell nicht für solch repulsive Strukturen konstruiert ist, sind die dabei auftretenden Ungenauigkeiten größer als bei der Beschreibung von Wasserstoffbrückennetzwerken. Hierbei werden je nach Wassermodell Abweichungen von 20-100 kcal/mol für hochgeladene Ionen beobachtet (Tabelle 11).

Tabelle 11:  $E_{WW}$  in kcal/mol für drei verschiedener Th(IV)-Aquospezies bei Verwendung von unterschiedlichen Wassermodellen und aus einer ab initio Rechnung.

	$[Th(H_2O)_8]^{4+}(H_2O)_2$	$[Th(H_2O)_9]^{4+}(H_2O)$	$[Th(H_2O)_{10}]^{4+}$
MP2	24.1	30.9	39.6
TCPEp	34.9	47.2	60.6
RPOL	56.9	76.1	98.5
TIP3P	70.6	95.5	123.7

Die daraus entstehenden reduzierten Potentialkurven weisen andere Extremwerte, insbesondere andere absolute Minima auf. Durch die Verwendung der reduzierten Bindungsenergien  $\tilde{E}_{bind}$  als Referenzpunkte wird durch Anpassen der Parameter das Ion/Wasser-Wechselwirkungspotential mit der größten Genauigkeit beschrieben. Parametersätze dieses Typs erhalten die Bezeichnung  $\tilde{M}$ .

Im Gegensatz dazu führt die Verwendung der absoluten Bindungsenergien  $E_{bind}$  als Referenzen zu Parametersätzen  $M$ , die Potentialkurven des gesamten Systems bestmöglich beschreiben. In diesem Fall erzeugt das Wassermodell einen Fehler im Ion/Wasser-Potential. Da in der absoluten Bindungsenergie die Wasser/Wasser-Wechselwirkung enthalten ist, müssen Fehler in deren Beschreibung durch Änderungen im Ion/Wasser-Potential ausgeglichen werden. Beide Fehlerquellen können durch eine Verbesserung des Wassermodells verringert werden.

Die durch die verschiedenen Referenzpunkte und Charge-Transfer Terme bedingten Ungenauigkeiten werden für das bestehende TCPEp-Wassermodell quantifiziert. Im nächsten Abschnitt

werden die Simulationsergebnisse der jeweiligen Parametersätze verglichen und deren Genauigkeit diskutiert.

## 4.4 Vergleich der radialen Verteilungsfunktionen

Entsprechend der Wahl der Referenzpunkte, sowie der Potentialform eines Parametersatzes  $M$  wird eine eigene Bezeichnung eingeführt.  $\tilde{M}$  impliziert, dass die reduzierten Energien als Referenz gewählt werden. Der Index  $M^{ion}$  zeigt, für welches Ion/Wasser-Paar der Parametersatz gilt und  $M_{ct}$  bzw.  $M_{3body}$  steht für die Wahl des kooperativen- bzw. Dreikörper-Charge-Transfer-Terms (siehe Kapitel 3.2).

Strukturelle Informationen können aus der Trajektorie einer Molekulardynamiksimulation gewonnen werden. Mit der Bulk-Dichte  $N_W^0$  von  $W$  Solvensmolekülen pro Volumen  $V$  lässt sich die Anzahl dieser Moleküle innerhalb einer Sphäre der Dicke  $dr$  um ein gelöstes Ion schreiben durch

$$dN_W(r) = 4\pi \frac{N_W^0}{V} g_{IW}(r) r^2 dr. \quad (171)$$

Die Funktion  $g_{IW}(r)$  gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte an, ein Teilchen  $W$  im Abstand  $r$  um das Ion zu finden. Sie heißt Paarkorrelationsfunktion oder radiale Verteilungsdichte.  $g_{IW}(r)$  weist in der Regel zahlreiche Minima auf, die verschiedene Koordinationsschalen definieren. So ist beispielsweise die erste Koordinationsschale durch die Verteilungsdichte  $g_{IO}(r)$  als der Bereich bis zum ersten Minimum  $r_1$  bestimmt. Das Integral über das Intervall  $[0, r_1]$  gibt die Anzahl der Solvensmoleküle in der ersten Sphäre, die Koordinationszahl  $CN$  an.

$$CN = 4\pi \frac{N_W^0}{V} \int_0^{r_1} g_{IO}(r) r^2 dr \quad (172)$$

Im Folgenden wird die Verteilungsdichte nicht explizit sphärisch aufgefasst. Die Faktoren  $4\pi \frac{N_W^0}{V} r^2$  werden ausgelassen und nur die radiale Dichtefunktion  $g_{IO}(r)$  angegeben, für die dann gilt:

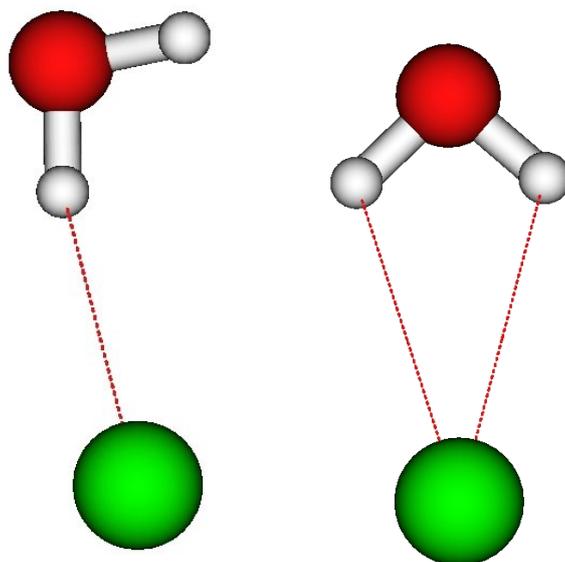
$$CN = \int_0^{r'_1} \tilde{g}_{IO}(r) dr \quad (173)$$

wobei  $r'_1$  nicht mit dem entsprechenden Wert in der sphärischen Verteilungsdichte  $r_1$  übereinstimmt.

#### 4.4.1 Halogenide

Die Solvatation von Anionen ist durch Wasserstoffbrückenbindungen charakterisiert. Koordinierende Wassermoleküle können entweder monodentat mit einem Wasserstoffatom oder bidentat mit zwei Wasserstoffen eine Brückenbindung zum Anion ausbilden (Abb. 10).

Abbildung 10: Mono- (links) und bidentate Koordination (rechts) eines Wassermoleküls an ein Anion.



Die monodentate Bindungsform erlaubt dem zweiten freien Proton am Wasserstoffbrücken-  
netzwerk mit anderen Wassermolekülen der ersten und zweiten Koordinationsschale teilzunehmen. Wie in Abschnitt 4.3 bereits geschildert, sind Wassermodelle in der Regel für solche Geometrien optimiert, weshalb die quantenchemisch berechnete Wasser/Wasser-Wechselwirkungsenergie  $E_{WW}^{QC}$  durch die modellierte  $E_{WW}^{TCPEp}$  sehr gut beschrieben wird. Angepasste Parameter an die absolute Bindungsenergie  $E_{bind}$  (100) unterscheiden sich nur marginal von denjenigen mit reduzierten Energien  $\tilde{E}_{bind}$  (170) als Referenzen. Die mit dem TCPEp-Kraftfeld berechnete Energie des Wassergerüsts stimmt in diesem Fall bis auf etwa 0.8 kcal/mol mit der quantenchemisch berechneten überein. Für die Halogenide Fluorid, Chlorid und Bromid sind die Parameter für die  $E_{SHB^-}$  (Tabelle 12) und  $E_{rep}$ -Terme (Tabelle 13) bestimmt worden.

Tabelle 12: Optimierte Parameter des  $E_{SHB}$ -Terms für  $F^-$ ,  $Cl^-$  und  $Br^-$ .

	$F^-/H_2O$	$Cl^-/H_2O$	$Br^-/H_2O$
$r_{shb}^0$ [Å]	1.41	2.38	2.60
$\gamma_r$ [ $\sqrt{\text{Å}}$ ]	0.89	2.10	1.55
$\gamma_{rt}$ [Å <sup>2</sup> ]	0.30	0.30	0.30
$d_{shb}$ [kcal/mol]	5.40	2.30	1.60
$\zeta$	-0.438	-0.060	-0.022
$\gamma_\psi$ [deg <sup>2</sup> ]	1.727	1.100	0.830

Tabelle 13: Optimierte Parameter des  $E_{rep}$ -Terms für  $F^-$ ,  $Cl^-$  und  $Br^-$ .  $\alpha$  (siehe Gleichung 116) ist die Dämpfung der Polarisierbarkeit.

	$A_{ij}$ [kcal/mol]	$B_{ij}$ [Å <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ [Å <sup>-3</sup> ]
F-O	939601	5.128	0.085
F-H	35596	6.782	0.156
F-F	85569	4.860	0.278
Cl-O	210000	3.610	0.060
Cl-H	55000	5.400	0.091
Cl-Cl	31343	3.150	0.075
Br-O	392766	3.663	0.058
Br-H	16725	4.413	0.102
Br-Br	90455	3.190	0.076

Mit diesen Parametern reproduziert das TCPEp Kraftfeld die reduzierten ab initio Bindungsenergien  $\tilde{E}_{bind}$  bis auf eine Abweichung von maximal 4% für die betrachteten Fluoridkomplexe, sowie auf 1% genau für die Chlorid- und Bromidkomplexe (Tabelle 14). Zusätzlich zu den Energien werden die Parameter auch dazu optimiert, die berechneten Bindungslängen bestmöglich zu beschreiben. Die Abweichungen hierbei betragen bis zu 6 pm (Tabelle 15). Diese Größe wurde, soweit bisher bekannt, von keinem anderen Kraftfeld als Referenzgröße zur Anpassung der Parameter verwendet.

Tabelle 14: Vergleich der reduzierten Bindungsenergien  $\tilde{E}_{bind}$  aus ab initio- und Kraftfeld-rechnungen für  $[X(H_2O)_n]^-$ , ( $n = 2, \dots, 8$ ) [kcal/mol] mit  $X = F, Cl, Br$ .

n	$F^-$		$Cl^-$		$Br^-$	
	CCSD(T)	TCPEp	CCSD(T)	TCPEp	MP2	TCPEp
2	-51.66	-50.71	-28.50	-27.87	-24.9	-24.4
3	-67.35	-66.85	-40.24	-40.15	-35.8	-35.3
4	-81.25	-79.88	-50.03	-50.53	-44.4	-44.8
5	-95.04	-91.83	-59.77	-60.42	-53.3	-53.5
6	-108.13	-104.31	-69.47	-69.65	-61.9	-61.2
7	-	-	-76.20	-76.78	-68.7	-68.4
8	-122.31	-127.05	-82.86	-82.74	-74.3	-74.9

Tabelle 15: Vergleich der ab initio und der mit dem TCPEp Kraftfeld optimierten Bindungslängen der  $[X(H_2O)_n]^-$ , ( $n = 2, \dots, 8$ ) Systeme mit  $X = F, Cl, Br$  [Å].

n	$F^-$		$Cl^-$		$Br^-$	
	RI-MP2	TCPEp	RI-MP2	TCPEp	RI-MP2	TCPEp
2	2.52	2.48	3.12	3.15	3.34	3.41
3	2.60	2.56	3.18	3.17	3.36	3.38
4	2.67	2.67	3.23	3.20	3.40	3.37
5	2.71	2.72	3.22	3.23	3.41	3.40
6	2.76	2.75	3.27	3.23	3.43	3.42
7	-	-	3.29	3.28	3.47	3.45
8	2.90	2.90	3.35	3.29	3.50	3.48

Die Simulationsbox mit Kantenlänge  $L = 31\text{Å}$  enthält 500 Wassermoleküle und ein Anion, um eine 0.1 M Lösung zu simulieren, beziehungsweise 460 Wassermoleküle und 13 Anionen, was zu einer 1.3 M Lösung führt. Zur Bestimmung der Koordinationszahlen, sowie Bindungslängen der Solvatationshüllen wurden die Trajektorien der 10 ns Simulationen nach der ersten ns thermischer Equilibrierung analysiert. In allen Simulationen dieser Arbeit ist einen Zeitschritt von 1 fs zur Lösung der Bewegungsgleichungen benutzt worden. Die Dichte von Wasser wird auf  $1\text{ g cm}^{-3}$  gesetzt. Die  $O-H$  Bindungen der Wassermoleküle sind mithilfe des RATTLE-Algorithmus [94] fixiert, das heißt die Wassermoleküle besitzen Freiheit in Rotation und Stauchung des Wasserwinkels. Der RATTLE-Algorithmus ist eine spezielle Form des SHAKE-Algorithmus [95] zur Beschränkung von Bindungslängen oder Winkeln. Hierbei wird eine Kraft eingeführt, welche die fixierte Größe erhält.

Die Ergebnisse zeigen einen ausgeprägten ersten Sauerstoff-Peak in den radialen Verteilungsfunktionen (Abbildung 11), was auf eine geordnete erste Hydrathülle hinweist.

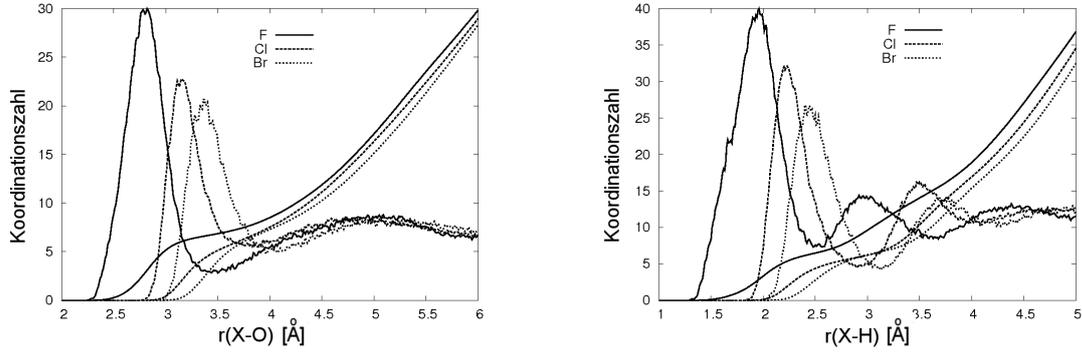


Abbildung 11: Vergleich der radialen Sauerstoff- (links) und Wasserstoff-Verteilungsfunktionen (rechts) der verschiedenen Halogenidionen aus 10 ns MD-Simulationen

Die berechneten Abstände des ersten Sauerstoff- bzw. Wasserstoffpeaks in 0.1 M Lösung nehmen entlang der Halogenidreihe  $F^- < Cl^- < Br^-$  von 2.78 Å über 3.15 Å bis 3.36 Å, zu (Tabelle 16). Auch die Anzahl an koordinierenden Wassermolekülen erhöht sich entlang der Serie, was eine Verschiebung der Speziesverteilung hin zu den höher koordinierten Spezies zur Folge hat (Abbildung 12).

Tabelle 16: Relative Häufigkeiten  $p(n)$  der Koordinationszahlen  $n$ , sowie Abstände der ersten Sauerstoff- und Wasserstoffpeaks der MD-Simulationen mit 1000 Wassermolekülen.

	Anion	$CN_O$	$r_O$	$r_{H_1}$ ( $CN_H$ )	$r_{H_2}$	p(4)	p(5)	p(6)	p(7)	p(8)	p(9)
0.1 M	$F^-$	6.7	2.78	1.96 (6.3)	2.98	0.00	0.06	0.38	0.42	0.12	0.00
	$Cl^-$	7.0	3.15	2.23 (6.0)	3.50	0.00	0.06	0.27	0.38	0.20	0.01
	$Br^-$	7.6	3.36	2.44 (6.6)	3.72	0.00	0.04	0.20	0.37	0.27	0.02
1.3 M	$F^-$	6.3	2.78	1.91 (6.2)	2.88	0.01	0.16	0.46	0.29	0.08	0.00
	$Cl^-$	6.3	3.13	2.20 (5.8)	3.47	0.02	0.19	0.41	0.27	0.09	0.02
	$Br^-$	6.9	3.34	2.44 (6.3)	3.66	0.01	0.10	0.29	0.32	0.20	0.08

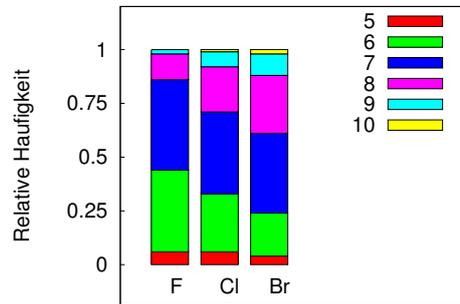


Abbildung 12: Relative Häufigkeiten der Koordinationsspezies ( $n = 5, \dots, 10$ ) für  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ .

Die Integration der ersten Wasserstoffpeaks zeigt für Chlorid und Bromide ein ausschließlich monodentate Bindungsform zum Anion. Die nicht beteiligten Protonen der Erstschaalen-Wassermoleküle nehmen an der Bildung des Wasserstoffbrückennetzwerkes mit Wassermolekülen aus der zweiten Koordinationsschale teil. Bei dem Fluoridion spielen auch bidentate Bindungsformen eine maßgebliche Rolle. In in 22% der Trajektorienpunkte bildet ein Wassermolekül der ersten Hydrathülle eine bidentate Konformation aus, verglichen mit den relativen Häufigkeiten von 1% und 4% im Falle von  $Cl^-$  beziehungsweise  $Br^-$ . Dieser Unterschied zwischen den verschiedenen Halogeniden spiegelt sich auch in der Verteilung der  $X \dots H - O$  Winkel wider. Die Verteilungen für Fluorid, Chlorid und Bromid zeigen jeweils ein Maximum bei  $157^\circ$ ,  $160^\circ$  und  $162^\circ$ . Der Unterschied zeigt sich vor Allem in der Standardabweichung der Verteilungen, die mit  $19^\circ$  für Fluorid einen deutlich größeren Wert annimmt als für Chlorid und Bromid, deren Standardabweichungen bei etwa  $12^\circ$  liegen.

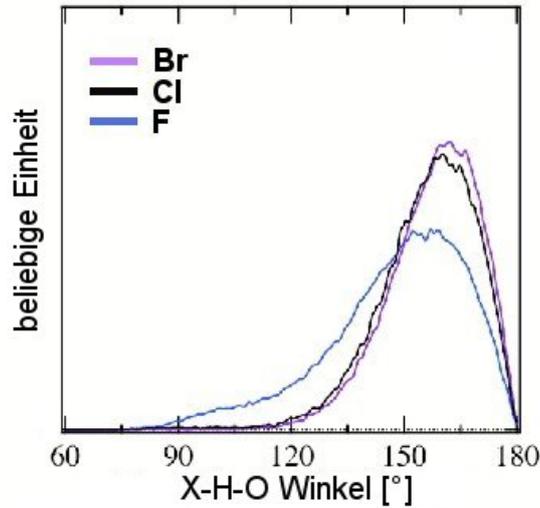


Abbildung 13: Verteilungsfunktionen der  $X \cdots H - O$  Winkel aus der MD Simulation für  $F^-$ ,  $Cl^-$  und  $Br^-$ .

Die Bildung einer stabilen zweiten Hydratationssphäre konnte nicht beobachtet werden. Austauschraten liefern ein weiteres Indiz einer wohl definierten Hydratationssphäre. Sie geben ein Maß dafür an, wie lange ein koordinierendes Molekül in einer Solvatationsschale verbleibt, bevor es sie wieder verlässt. Damit wird ein dynamischer Aspekt beschrieben, den die statische Koordinationszahl höchstens implizit erfasst. Zur Berechnung der Verweildauer eines Solvensmoleküls, wird in dieser Arbeit eine von Heuft und Meijer [96] vorgeschlagene Zeitkorrelationsfunktion (TCF) verwendet.

$$B_F(t) = \frac{1}{N_t} \sum_{n=1}^{N_t} (d_n(t) \times d_n(t_0)) \quad (174)$$

$N_t$  ist die durchschnittliche Koordinationszahl von  $t_0$  bis  $t$  und  $d_n(t)$  gibt den Abstand des  $n$ -ten Solvensmoleküls zum Zentralion zur Zeit  $t$  an. Für Anionen ist der Sauerstoff-Anion-Abstand der nächsten Wassermoleküle entscheidend. Die Verweilzeit  $\tau_{ion}$  erfüllt die Proportionalitätsbeziehung

$$B_F(t) \propto \exp(-t/\tau_{ion}). \quad (175)$$

Die hieraus berechneten Verweilzeiten eines Wassermoleküls in der ersten Hydratationssphäre eines Halogenidions sind mit Werten von 28.1 ps für  $F^-$ , 9.0 ps für  $Cl^-$  und 8.1 ps für  $Br^-$  (Abbildung 14) deutlich höher als der entsprechende Wert von 1.3 ps [97] im Bulk-Wasser, was ein weiteres Indiz für die Formation einer stabilen ersten Schale ist. Die Bildung einer ausgeprägten zweiten Schale konnte auch in diesen Fällen nicht nachgewiesen werden.

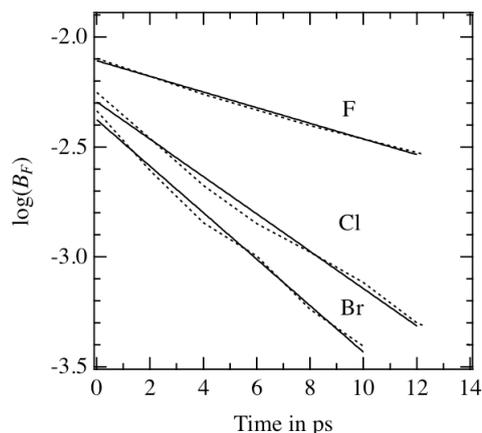


Abbildung 14: Logarithmische Zeitkorrelationsfunktion  $B_F(t)$  der  $X^- \cdots H$  Wasserstoffbrückenlänge für  $F^-$ ,  $Cl^-$  und  $Br^-$ . Die durchgezogenen Linien zeigen die besten monoexponentiellen Anpassungen.

Eine detailliertere Beschreibung des Aufbaus der ersten Schale lässt sich mittels der Hydrationsprozesse aus Abschnitt 2 gewinnen. Die durch Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit Hilfe des Kraftfeldes berechneten Reaktionsenthalpien für die schrittweise Hydratisierung der Halogenide sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Enthalpieänderungen ( $-\Delta H^0$ ) in kcal/mol der Reaktionen  $[X(H_2O)]_{n-1}^- + H_2O \rightarrow [X(H_2O)]_n^-$  für  $F^-$ ,  $Cl^-$  und  $Br^-$ .

n	$\Delta H^0(F^-)$	$\Delta H^0(Cl^-)$	$\Delta H^0(Br^-)$
1	26.8	13.7	12.4
2	20.0	12.5	10.9
3	17.0	12.9	12.8
4	13.2	12.0	12.0
5	9.9	8.5	7.9
6	8.2	5.4	7.0

In Kapitel 5 werden diese Werte mit den quantenchemisch berechneten aus Tabelle 5 sowie experimentell bestimmten Daten verglichen.

Zusätzlich zu den strukturellen Daten, die bisher beschrieben wurden, lassen sich auch Daten bezüglich Transportprozessen aus den Trajektorien gewinnen. Durch Analyse der klassischen Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion des Anions und einigen Korrekturen bedingt durch das Wassermodell und die Randbedingungen [98] wird aus der Simulation ein Diffusionskoeffizient  $D$  gewonnen. Für die hier betrachteten Halogenide ergeben sich die Werte  $D_F = 1.410^{-5} cm^2/s$ ,  $D_{Cl} = 1.810^{-5} cm^2/s$  und  $D_{Br} = 1.710^{-5} cm^2/s$ , die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten  $D_F = 0.910^{-5} cm^2/s$ ,  $D_{Cl} = 1.610^{-5} cm^2/s$  und  $D_{Br} = 1.910^{-5} cm^2/s$  stehen [99]. Die Ergebnisse dieses Abschnitts wurden in [100] veröffentlicht.

#### 4.4.2 Thorium(IV)

Im Gegensatz zu den negativ geladenen Anionen richten koordinierende Wassermoleküle an Kationen ihren Dipol in umgekehrter Richtung aus. Hierbei wird das Wassernetzwerk im Vergleich zum Bulk-Wasser stark verzerrt (Abb. 2 & 3). Diese Anwesenheit Kations führt dazu, dass unter den Wassermolekülen starke repulsive Kräfte wirken. Die hohen daraus resultierenden Energien  $E_{WW}$  aus Gleichung (145) führen zu einer deutlichen Aufspaltung der reduzierten Bindungsenergien  $\tilde{E}_{bind}$  und totalen Bindungsenergien  $E_{bind}$ . Für die in den Abbildungen 2 und 3 abgebildeten Geometrien der Th(IV)-Aquo-komplex sind in Tabelle 11 die Wasser/Wasser-Wechselwirkungsenergien angegeben.

Alle Wassermodelle liegen in der Berechnung von  $E_{WW}$  über dem MP2 Wert. Daher ist zu erwarten, dass sich die Parameter und Simulationen zu den Parametersätzen  $M$  und  $\tilde{M}$  unterscheiden. Die für das Th(IV)-Ion angepassten Parametersätze für beide Charge-Transfer-Terme (Gleichungen (121) und (122)) sind in den Tabellen 18 und 19 zusammengefasst. Zu beachten ist, dass der Parameter  $c_1$  des  $E_{CT}^{(3)}$  Terms in beiden Fällen negativ ist, was mit der im Wesentlichen fallenden Populationsanalyse in Abbildung 9 korreliert.

Tabelle 18: Optimierte Parameter für den  $E_{CT}^{coop}$  Charge-Transfer-Term für Th(IV).

	$M_{ct}^{Th}$	$\tilde{M}_{ct}^{Th}$
$A_{ij}$ [kcal/mol]	83472	83460
$B_{ij}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	3.35	3.35
$d_{ct}$	2736	2043
$\beta_{ct}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	0.508	0.553
$\xi_{ct}$	0.137	0.101
$r_{min}$ [ $\text{\AA}$ ]	1.10	1.75
$r_{max}$ [ $\text{\AA}$ ]	2.57	3.60

Tabelle 19: Optimierte Parameter für die Charge-Transfer-Terme  $E_{CT}^{(2)}$  und  $E_{CT}^{(3)}$  für Th(IV).

	$M_{3body}^{Th}$	$\tilde{M}_{3body}^{Th}$
$A_{ij}$ [kcal/mol]	65575	64837
$B_{ij}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	3.15	3.13
$d_{ct}$	2756	2895
$\beta_{ct}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	0.553	0.564
$\beta_w$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	1.77	2.00
$c_1$ [kcal/mol $\text{\AA}^{-1}$ ]	-1.80	-5.34
$c_2$ [kcal/mol]	36.65	25.70

Mit Hilfe der verschiedenen Parametersätze können TCPEp Bindungsenergien zu einer beliebigen Geometrie eines Thorium(IV)-ions und einer Anzahl an Wassermolekülen berechnet werden. Bindungsenergien der in Abschnitt 2.1 beschriebenen  $Th(H_2O)_{10}^{4+}$  Systeme, an die das Kraftfeld unter Anderem angepasst wurde, werden durch die verschiedenen Parametersätze mit einer Abweichung von höchstens 0.4% der Gesamtbindungsenergie reproduziert (Tabelle 20). Verwendet

man nur die Dissoziationskurve  $C_{1/1}$  als Referenz und berücksichtigt keinerlei kooperative Effekte im Charge-Transfer, so ergeben sich für die drei  $Th(H_2O)_{10}^{4+}$  Spezies Fehler von bis zu 19%, das heißt 157 kcal/mol, in der Berechnung der absoluten Bindungsenergien. Hierin verdeutlicht sich die enorme Verbesserung, die durch die neu entwickelten Terme im TCPEp Kraftfeld erreicht wird.

Tabelle 20: Vergleich der ab initio und mit dem Kraftfeld berechneten absoluten Bindungsenergien für Th(IV)-Aquokomplexe. [kcal/mol]

	MP2	$E_{CT}^{(2)}$	$E_{CT}^{(2)} + E_{CT}^{(3)}$	$E_{CT}^{coop}$
$[Th(H_2O)_8]^{4+}(H_2O)_2$	842.3	976.0	842.7	842.7
$[Th(H_2O)_9]^{4+}(H_2O)$	837.7	988.3	840.8	841.6
$[Th(H_2O)_{10}]^{4+}$	828.1	985.2	827.6	831.6

Aufgrund der hohen Ladung ist der Einflussbereich der langreichweitigen Kräfte größer als bei den Halogeniden im vorherigen Abschnitt. Um Artefakte durch die Periodizität zu vermeiden, wurden Simulationsboxen aus einem Th(IV)-Ion und 1000 Wassermolekülen aufgebaut, die Kantenlängen von etwa 31 Å besitzen. Mit dem TCPEp Wassermolekülmodell werden 10 ns Simulationen in den NVT und NPT Ensembles mit einer Samplingrate der Trajektorie von 500 fs durchgeführt, d.h. von insgesamt 20000 Geometriepunkten. Mit Hilfe der langen Simulationszeit wird sichergestellt, dass auch unwahrscheinliche Ereignisse in richtigem Maße in der Statistik auftreten. Zudem wird jede Rechnung von drei verschiedenen Startstrukturen aus begonnen, die den acht-, neun- und zehnfachen Koordinationen entsprechen. Dadurch wird sichergestellt, dass der Wasseraustausch korrekt beschrieben wird. Die aus den Trajektorien gewonnenen radialen Verteilungsfunktionen  $g_{Th/O}(r)$  weisen einen scharfen ersten und einen breiteren zweiten Peak auf, was für eine klar strukturierte erste Hydrationskugel spricht. Die Abstände dieser Kugeln liegen im Bereich von 2.48 – 2.53 Å (Abbildung 15). Die Parametersätze  $\tilde{M}$  führen jeweils zu niedrigeren Koordinationszahlen. Die Abstände und relativen Häufigkeiten der jeweiligen Koordinationspezies sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21: Relative Häufigkeit  $p(n)$  der verschiedenen Spezies und Abstände der ersten Hydrationskugel  $r(Th-O)$  in der MD Simulation von Th(IV) mit 1000 Wassermolekülen. CN ist die errechnete mittlere Koordinationszahl.

Parametersatz	CN	$r(Th-O)$	p(7)	p(8)	p(9)	p(10)
$M_{ct}^{Th}$	9.15	2.48	0.0	0.0	85.5	14.5
$\tilde{M}_{ct}^{Th}$	9.00	2.49	0.0	0.4	99.1	0.5
$M_{3body}^{Th}$	9.52	2.53	0.0	0.0	48.4	51.6
$\tilde{M}_{3body}^{Th}$	8.99	2.52	0.0	2.5	96.2	1.3

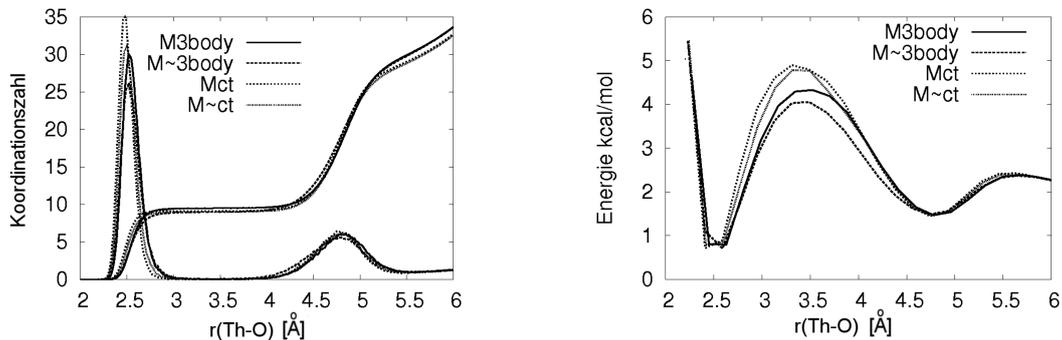


Abbildung 15: Simulierte Radiale Verteilungsfunktionen (links) und Potentialflächen (rechts) des Th(IV)-Aquoions bei 298 K.

Hierbei wird ein Wassermolekül zur ersten Hydratationssphäre zugeordnet, wenn der Sauerstoff-Thorium-Abstand kleiner als  $3.5 \text{ \AA}$  ist. Ebenso kann eine zweite Hydratationssphäre zwischen dem ersten und dem flachen zweiten Minimum von  $g(r)$  definiert werden, das im Bereich von  $5.4$  bis  $5.6 \text{ \AA}$  liegt. In allen Simulationen mit obigen Parametersätzen wird ein Sauerstoff-Thorium-Abstand von  $4.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$  für die Zweitschalen-Wassermoleküle bestimmt.

Nimmt man eine Boltzmannverteilung der Zustände an, lässt sich aus den relativen Häufigkeiten von neun- und zehnfacher Koordination in Tabelle 21 ein  $\Delta G_{9/10}$  berechnen. Diese unterscheidet sich in den drei Simulationen, in denen eine zehnfach Koordination auftritt, nur um kleine Beträge. Die Werte liegen bei  $\Delta G_{9/10}^0 = 0.94 - 1.40 \text{ kcal/mol}$ . Ein deutlicherer Unterschied zeigt sich in der Berechnung der Austauschraten zwischen erster und zweiter Solvatationsschale. Die in Abbildung 16 gezeigten Zeitkorrelationsfunktionen  $\ln B_{F(t)}$  (vgl. Abbildung 14) und zugehörigen monoexponentiellen LSQ-Fits führen zu Verweilzeiten von  $\tau_{Th} = 132.2 - 380.6 \text{ ps}$ . Auch hier lässt sich ein Trend in den Unterschieden zwischen  $M$  und  $\tilde{M}$  Parametersätzen erkennen. Letztere zeigen kürzere Verweilzeiten als ihre Pendants. Ein Grund dafür ist die bereits erwähnte Wasser/Wasser-Energie. Da das Kraftfeld diese überschätzt, kompensiert das Thorium/Wasser-Potential dies mit einer in gleichem Maße stärkeren Bindung. Da die Stärke der Metall/Wasser-Bindung einer der wichtigsten Faktoren für Austauschraten ist, wirkt sich eine Änderung dort sehr stark aus.

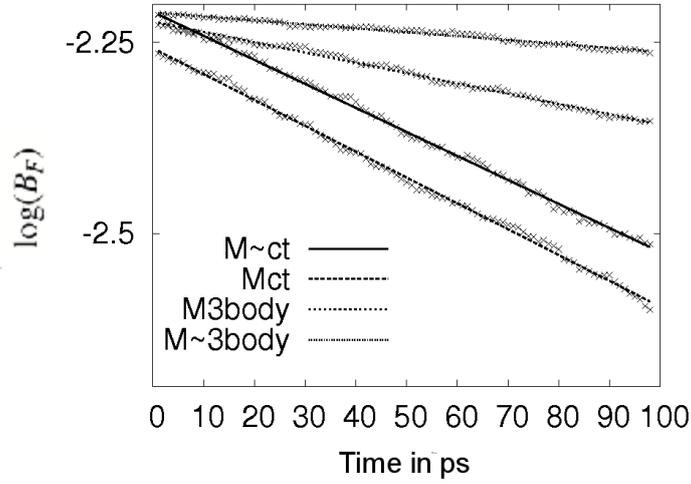


Abbildung 16: Logarithmische Zeitkorrelationsfunktion  $B_F(t)$  des Th - O Abstands. Die durchgezogenen Linien zeigen die besten monoexponentiellen Anpassungen.

Dissoziierende Wassermoleküle überqueren beim Austritt aus der ersten Schale eine Barriere von 3-4 kcal/mol wobei etwa 0.5 kcal/mol an potentieller Energie frei werden (Abbildung 16). Die Potentiale freier Energie (PMF) können hierbei aus der Verteilungsdichte  $g_{ThO}(r)$  durch Transformation erhalten werden.

$$PMF(r) = -RT \times \ln(g_{ThO}(r)) \quad (176)$$

Die Temperatur ist ein weiterer Faktor, der die Dynamik des Systems maßgeblich beeinflusst. Die Simulation zeigt bei Erhöhung der Temperatur auf 473 K eine Reduktion der Wassermoleküle in der ersten Schale. Für den Parametersatz  $M_{3body}^{Th}$  reduziert sich bei 473 K die CN auf 9.27 mit einem mittleren Abstand von 2.48 Å (Abbildung 17) verglichen mit einer CN von 9.52 bei 298 K mit einem durchschnittlichen Abstand von 2.53 Å.

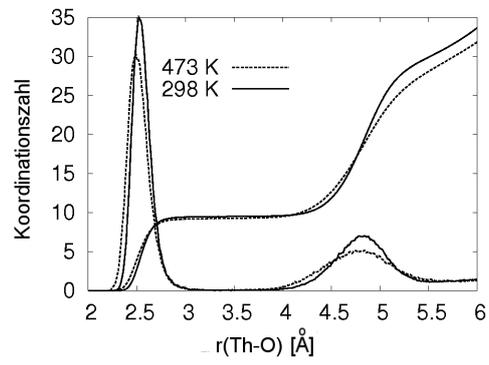


Abbildung 17: Verteilungsfunktionen des Th(IV)-Aquoions aus MD-Simulationen bei 298 K und 473 K im NTP Ensemble.

### 4.4.3 Curium(III)

Die gleiche Simulationszelle wie im vorherigen Abschnitt wird auch für das Cm(III)-Ion benutzt. Die mit den unten aufgelisteten Parametersätzen durchgeführten 10 ns Simulationen zeigen ähnliche Ergebnisse wie im Falle des Th(IV)-Ions. Ein wesentlicher Unterschied im Vergleich zu den Parametern für Th(IV) liegt im Vorzeichen des Parameters  $c_1$  des  $E_{CT}^{(3)}$  Terms. Im Gegensatz zu Th(IV) weist eine Populationsanalyse eine wachsende Elektronenpopulation mit steigendem Wasser/Wasser-Abstand auf (Abbildung 9), was durch  $c_1 > 0$  auch mit dem Kraftfeld beschrieben wird.

Tabelle 22: Optimierte Parameter für den  $E_{CT}^{coop}$  Charge-Transfer-Term für Cm(III).

	$M_{ct}^{Cm}$	$\tilde{M}_{ct}^{Cm}$
$A_{ij}$ [kcal/mol]	56717	96985
$B_{ij}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	3.02	3.65
$d_{ct}$	5377	450
$\beta_{ct}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	0.510	0.710
$\xi_{ct}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	0.032	0.096
$r_{min}$ [kcal/mol $\text{\AA}^{-1}$ ]	2.31	1.80
$r_{max}$ [kcal/mol]	3.80	3.90

Tabelle 23: Optimierte Parameter für die Charge-Transfer-Terme  $E_{CT}^{(2)}$  und  $E_{CT}^{(3)}$  für Cm(III).

	$M_{3body}^{Cm}$	$\tilde{M}_{3body}^{Cm}$
$A_{ij}$ [kcal/mol]	98449	96408
$B_{ij}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	3.61	3.65
$d_{ct}$	922	431
$\beta_{ct}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	0.629	0.706
$\beta_w$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	2.06	0.87
$c_1$ [kcal/mol $\text{\AA}^{-1}$ ]	-0.06	-5.72
$c_2$ [kcal/mol]	25.05	22.24

Für die drei in Abschnitt 2.2 betrachteten  $Cm(H_2O)_{10}^{3+}$  Spezies beschreibt das Kraftfeld mit diesen Parametersätzen die Bindungsenergien bis auf eine Abweichung von maximal 0.3% genau. Hierbei lässt sich auch die Wichtigkeit der kooperativen Effekte des Charge-Transfers erkennen. Der Fehler in der Beschreibung der Bindungsenergie beträgt bis zu 12%, wenn man nur additive Zweiteilchenfunktionen zur Beschreibung des Charge-Transfers wie zum Beispiel in der Arbeit von Hagberg et al. [101] verwendet werden. Absolut wirkt sich das in einer Differenz von bis zu 60 kcal/mol zwischen den ab initio und den TCPEp Energien aus (Tabelle 24).

Tabelle 24: Vergleich der ab initio und mit dem Kraftfeld berechneten absoluten Bindungsenergien für Cm(III)-Aquo-komplexe. [kcal/mol]

	MP2	$E_{CT}^{(2)}$	$E_{CT}^{(2)} + E_{CT}^{(3)}$	$E_{CT}^{coop}$
$[Cm(H_2O)_8]^{3+}(H_2O)_2$	560.6	612.0	559.5	560.1
$[Cm(H_2O)_9]^{3+}(H_2O)$	556.8	614.3	554.9	555.5
$[Cm(H_2O)_{10}]^{3+}$	542.7	605.1	541.7	543.3

Die Verteilungsfunktionen der Simulationen mit verschiedenen Parametersätzen sind in Abbildung 18 gezeigt. Wiederum kann die Ausbildung einer ausgeprägten ersten Schale und einer labileren zweiten beobachtet werden. Die Koordinationszahlen liegen im Bereich von 8.1 - 8.9 (Tabelle 25). Der Abstand der ersten Hydratationssphäre beträgt fast einheitlich 2.48 - 2.50 Å. Eine genauere Analyse der im wesentlichen 9-fach koordinierten Simulationen  $M_{ct}^{Cm}$  und  $M_{3body}^{Cm}$  ergab die Geometrie eines dreifach überkappten trigonalen Prismas. Die Prismenwasser haben einen mittleren Abstand von 2.45 Å zu dem Cm(III)-Ion, die weiter entfernten Kappenwasser befinden sich im Schnitt in einer Entfernung von 2.60 Å.

Tabelle 25: Relative Häufigkeit  $p(n)$  der verschiedenen Spezies und Abstände der ersten Hydratationssphäre  $r(Cm-O)$  in der MD Simulation von Th(IV) mit 1000 Wassermolekülen. CN ist die errechnete mittlere Koordinationszahl.

Parametersatz	CN	$r(Cm-O)$	p(7)	p(8)	p(9)	p(10)
$M_{ct}^{Cm}$	8.86	2.50	0.0	15.2	83.8	1.0
$\tilde{M}_{ct}^{Cm}$	8.38	2.48	0.1	80.7	19.2	0.0
$M_{3body}^{Cm}$	8.88	2.50	0.0	12.3	87.5	0.2
$\tilde{M}_{3body}^{Cm}$	8.11	2.49	0.4	88.1	11.4	0.1

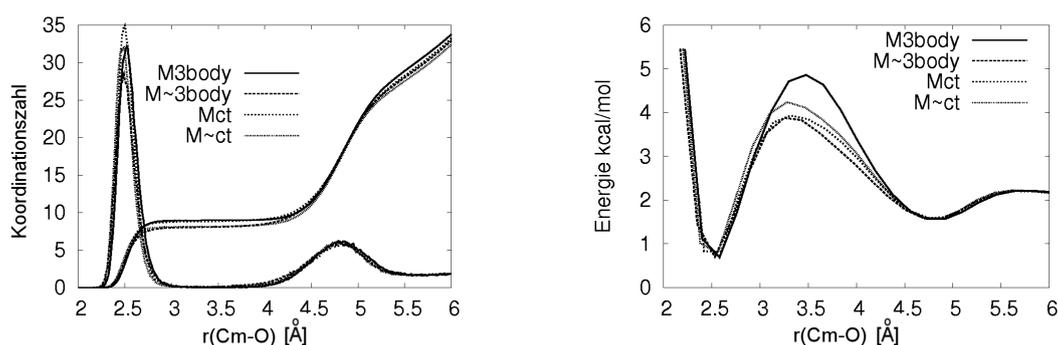


Abbildung 18: Simulierte Radiale Verteilungsfunktionen (links) und Potentialflächen (rechts) des Cm(III)-Aquoions bei 298 K.

Aus den relativen Häufigkeiten der Koordinationsspezies werden Gibbs-Energien von  $\Delta G_{8/9}^0 =$

$1.1 \pm 0.1$  kcal/mol der Parametersätze  $M$  und  $\Delta G_{8/9}^0 = -1.0 \pm 0.2$  kcal/mol der  $\tilde{M}$  Sätze erhalten. Simulationen mit  $\tilde{M}$  Parametern sind im Wesentlichen 8-fach koordiniert. Eine 9-fach Koordination wird dabei kurzzeitig durch einen assoziativen Austausch eines Wassermoleküls erreicht. Im Gegensatz dazu bevorzugen die weitestgehend 9-fach koordinierten Simulationen mit  $M$  Parametersätze einen dissoziativen Austausch über eine 8-fach koordinierte Spezies. Die Austauschraten, beziehungsweise die damit verbundenen Verweilzeiten, zeigen wie auch für Th(IV) eine Tendenz zu längeren Zeiten der  $\tilde{M}$  Rechnungen von  $259 \pm 17$  ps im Vergleich zu  $184 \pm 17$  ps der  $M$  Simulationen (Abbildung 19). Austretende Wassermoleküle müssen dabei eine Potentialbarriere von 3-4 kcal/mol überqueren (Abb. 18) wobei 1 kcal/mol potentieller Energie frei wird (Abbildung 18).

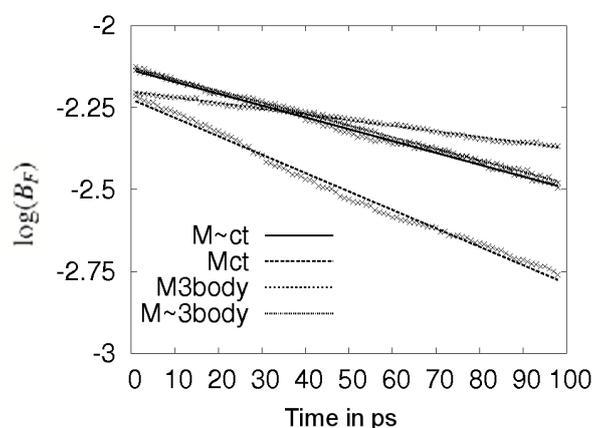
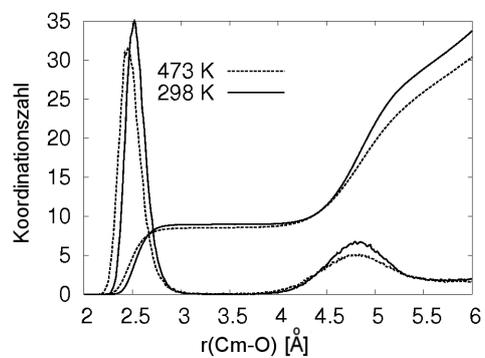


Abbildung 19: Logarithmische Zeitkorrelationsfunktion  $B_F(t)$  des Cm - O Abstands. Die durchgezogenen Linien zeigen die besten monoexponentiellen Anpassungen.

Bei Erhöhung der simulierten Temperatur auf 473 K tritt eine Verkürzung des mittleren Bindungsabstandes sowie eine Verringerung der Koordinationszahl auf. Für den Parametersatz  $M_{3body}^{Cm}$  verschiebt sich die Speziesverteilung der neun- zu achtfachen Koordination von 88:12 bei 298 K zu 56:44 bei 473 K. Durch die reduzierte Anzahl an Wassermolekülen kann sich die erste Hydrathülle dem Zentralkation in diesem Fall von 2.50 Å bei Raumtemperatur bis auf 2.45 Å bei 473 K nähern (Abbildung 20). Auch experimentelle Befunde zeigen eine Reduktion der Anzahl an Wassermolekülen bei höherer Temperatur. In Kapitel 5 werden diese Werte genauer mit den hier gewonnenen verglichen.

Abbildung 20: Verteilungsfunktionen des Cm(III)-Aquoions aus MD-Simulationen bei 298 K und 473 K im NTP Ensemble.



## 4.5 Komplexierungsreaktionen von Cm(III)

Experimentell gibt es viele Möglichkeiten ein Profil der freien Energie zu erstellen. Um eine Brücke zwischen der makroskopischen Messung und der mikroskopischen MD-Simulation herzustellen, kann man verschiedene Techniken, wie free energy perturbation [102], slow-growth [103], thermodynamische Integration [104] oder umbrella sampling [105, 106] verwenden. Letztere soll an dieser Stelle genauer erklärt werden, da sie im Rahmen dieser Arbeit für die Berechnung von Potentialen freier Energie (PMF) eingesetzt wurde.

Entwickelt wurde die Technik 1976 von Torrie und Valleau [105, 106]. Schenter, Garrett and Truhlar zeigten daraufhin, dass aus dem PMF durch Skalieren mit einem entsprechenden Faktor Aktivierungsenergien berechnet werden können. Wenn  $\zeta(r)$  eine Reaktionskoordinate, wie zum Beispiel der Abstand zwischen den beiden komplexierenden Molekülen darstellt und  $r$  für einen Vektor von Koordinaten steht, lässt sich dieses Verfahren auch auf mehrdimensionale Probleme anwenden [107]. Das umbrella sampling berechnet für die gewählte Reaktionskoordinate die Verteilungsdichte  $\rho[\zeta(r)]$ . In der Regel reicht ein sampling nicht aus, um die gesamte Verteilungsdichte zu reproduzieren, da Energiebarrieren die MD-Simulation daran hindern, die energetisch ungünstigen Bereiche ausreichend in der Statistik zu berücksichtigen. Um dies zu verbessern wird die Reaktionskoordinate nacheinander in verschiedene Bereiche, sogenannte Fenster gezwängt. Hierzu wird nicht das freie Potential, sondern ein modifiziertes  $W_i(\zeta(r))$  benutzt, welches sich in der Regel durch Hinzufügen eines harmonischen Potentials um den gewählten Wert ergibt. Die daraus erhaltenen Verteilungsdichten  $\rho_i^*$  transformieren sich in das PMF mittels

$$PMF_i(\zeta(r)) = -\frac{1}{\beta} \ln(\rho_i^*(\zeta(r))) - W_i(\zeta(r)) + F_i. \quad (177)$$

Die Konstanten  $F_i$  sind unbestimmte Energien, die durch die Einführung des Potentials  $W_i$  entstanden sind. Sie müssen so gewählt werden, dass das resultierende PMF stetig ist, was zum Beispiel mit der weighted histogram analysis method (WHAM) [108] erreicht werden kann.

Für das System  $Cm^{3+}/X^-$  ( $X^- = F, Cl$ ) ist der Sample-Bereich zwischen 2 Å und 7 Å in Fenstern von 0.5 Å aufgeteilt. In jedem Fenster wird der  $Cm^{3+}/X^-$  Abstand  $x_0$  mit einem harmonischen Potential  $U = k(x - x_0)^2$  belegt. Dabei ist eine Kraftkonstante von  $k = 180 \text{ kcal/mol}$  nötig, um ein repräsentatives Sampling zu erreichen. Abbildung 21 zeigt die mit WHAM errechneten Potentialkurven für die Komplexierung des Cm(III)-Ions mit  $F^-$  und  $Cl^-$ . Beide zeigen eine stabile Koordination in der ersten Koordinationssphäre bei einem Cm/F-Abstand von 2.12 Å und einem Cm/Cl-Abstand von 2.53 Å.

Das Fluoridion ist dabei 3 kcal/mol stärker gebunden als Chlorid, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden von Skerencak et al. [109, 110] aus TRLFs Studien steht. Für eine genauere qualitative und quantitative Analyse muss das Wassermmodell verbessert werden, um die Ungenauigkeiten, bedingt durch die unterschiedlichen Parametersätze, zu minimieren.

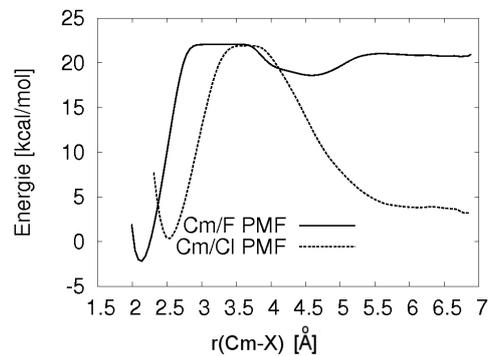


Abbildung 21: Potentialkurven für die Komplezierungen von Cm(III) mit  $F^-$  und  $Cl^-$  in wässriger Lösung bei 298 K.

Durch das Hinzufügen des harmonischen Potentials verlängert sich die Relaxationszeit des Systems. Dadurch können Umbrella-Samplings nicht auf einer ps-Skala erhalten werden. Die Simulationszeit von 10 ns pro Fenster ist unerlässlich um eine zuverlässige statistische Beschreibung des Systems zu erhalten.

## 5 Vergleich der Rechnungen mit experimentellen Daten

In diesem Abschnitt sollen die berechneten Ergebnisse der letzten Kapitel mit experimentellen Daten verglichen werden. Hierbei wurden TRLS-, NMR- und EXAFS-Daten und die daraus resultierenden strukturellen Informationen wie Bindungslängen, Koordinationszahlen etc. herangezogen. Desweiteren wurden Ergebnisse aus Diffusionsversuchen zum Vergleich mit den errechneten Diffusionskoeffizienten verwendet.

### 5.1 XAFS/EXAFS-Spektren

Die (Extended) X-Ray Absorption Finestructure Spectroscopy ist eine Technik, deren Grundzüge seit den 30er Jahren bekannt ist, jedoch erst in den letzten Jahrzehnten ihren Aufschwung erlebte [111]. Da die Interpretation der Spektren oft durch MD Rechnungen gestützt wird, sollen an dieser Stelle kurz die Grundlagen erklärt werden. Weitere Details zu dieser Methode sind in [112] beschrieben.

Seit der Entdeckung 1895 wurden viele Studien über die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie durchgeführt. Das oszillierende Feld der elektromagnetischen Strahlung interagiert mit den Elektronen eines Atoms. Die Strahlung wird dabei entweder gestreut oder absorbiert, wobei das Elektron auf ein anderes Energieniveau angeregt. Wird ein monochromatischer Strahl der Intensität  $I_0$  durch eine Probe der Dicke  $x$  geleitet, wird seine Intensität entsprechend

$$dI = -\mu I dx \quad (178)$$

reduziert, wobei  $\mu$  den linearen Absorptionskoeffizient darstellt, der von Typ und Dichte der Probe abhängt. Mit Hilfe des Massenabsorptionskoeffizienten  $\frac{\mu}{\rho}$  kann durch Integration aus (178) eine annähernd zustandsunabhängige und additive Größe für die photoelektrische Absorption definiert werden.

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \rho x\right) \quad (179)$$

Der Massenabsorptionskoeffizient wird dabei außerhalb der Absorptionskanten mit abnehmender Wellenlänge  $\lambda$  kleiner. Absorptionskanten treten dann auf, wenn die Energie des einfallenden Röntgenstrahls ausreichend ist, um ein kernnahes Elektron in ein Kontinuum von Zuständen anzuregen. Die Kanten werden in der Regel nach aufsteigender Energie geordnet und werden mit K,  $L_I$ ,  $L_{II}$ ,  $L_{III}$ ,  $M_I$ , ... bezeichnet. Sie entsprechen jeweils der Anregung eines Elektrons aus dem  $1s(^2S_{1/2})$ ,  $2s(^2S_{1/2})$ ,  $2p(^2P_{1/2})$ ,  $2p(^2P_{3/2})$ ,  $3s(^2S_{1/2})$ , ... Orbital. Für ein einzelnes Atom ohne koordinierende Moleküle fällt  $\mu$  mit zunehmender Energie nach einer Kante streng monoton. Unter Anwesenheit benachbarter Atome bildet sich im Bereich hinter einer Kante eine Feinstruktur, genannt EXAFS. Die austretende Photoelektronenwelle wird von den umgebenden Elektronen zerstreut und interferiert konstruktiv oder destruktiv mit den ungestreuten Wellen höherer Energie. Die Zerstreung der Elektronen kann durch verschiedene Modelle beschrieben werden. Die XAFS Oszillation  $\chi_i(k)$  beschreibt sie als Summe von Sinuswellen, die durch die Rückstreuung an den Atomen in den einzelnen Koordinationsschalen  $j$  gebildet werden.

$$\chi_i(k) = \sum_j A_j(k) \sin(\Psi_{ij}(k)) \quad (180)$$

Die gestreuten Wellen unterscheiden sich dabei durch ihre Amplitude  $A$  und ihre Phase  $\Psi$ . Mit Hilfe dieser beiden Größen kann auf strukturelle Eigenschaften der koordinierenden Moleküle geschlossen werden. Rehr et al. [113] entwickelten dazu eine Theorie, die sich durch die folgende XAFS-Gleichung ausdrücken lässt:

$$\chi_i(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2(k)}{k R_j^2} |f_{eff}(k)|_j e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2R_j/\Lambda(k)} \sin(2kR_j + \phi_{ij}(k)). \quad (181)$$

Die für diese Arbeit relevanten Größen sind dabei der Abstand der Atome der  $j$ -ten Schale  $R_j$  zum Zentralatom, sowie deren Anzahl  $N_j$ .  $S_0^2$  korrigiert die Amplitude auf Mehrfachanregungen. Der Debye-Waller-Faktor  $\sigma_j$  beschreibt die thermische und strukturelle Unordnung der Verbindungen. MD Simulationen können helfen diese Parameter zu bestimmen oder ihre Deutung zu verbessern. Das FEFF7.02 Programmpaket [114, 115] wurde in dieser Arbeit verwendet, um aus der Simulation ein EXAFS-Spektrum  $\chi(k)$  zu errechnen. Erstellt man für einige Strukturen entlang der Trajektorie solch ein Spektrum und mittelt über alle Spektren, werden Abstände, Koordinationszahlen und die Unordnung des Solvens beschrieben. Ebenso lässt sich die Verteilungsdichte  $g(r)$  der MD Simulation mit der Fouriertransformierten der Oszillation  $\chi(k)$  vergleichen.

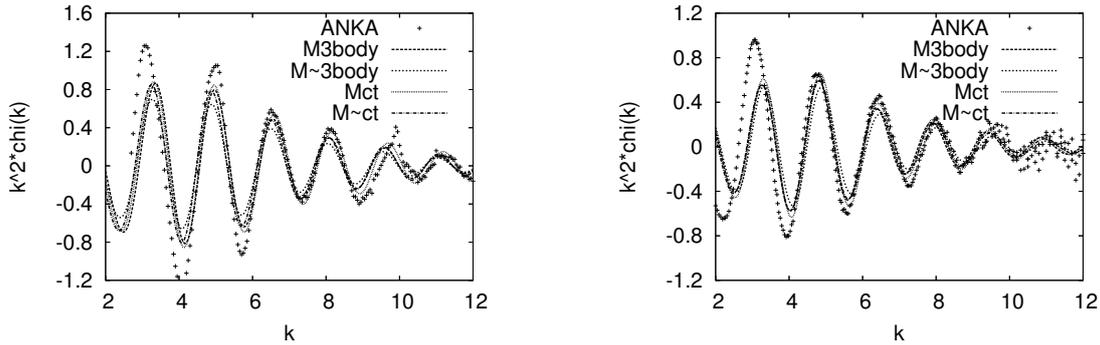


Abbildung 22: Gemessene und berechnete EXAFS-Spektren der Th(IV)- (links) und der Cm(III)-Aquo-Spezies (rechts).

Aus der MD Simulation sind die Koordinationszahlen bereits bekannt. Dadurch hat man die Möglichkeit die starke Korrelation zwischen  $S_0^2$  und  $N_j$  aus Gleichung (181) zu umgehen, indem  $N_j$  auf den berechneten Wert fixiert wird. Ebenso lassen sich die Debye-Waller-Faktoren  $\sigma_j$  durch Auswertung der simulierten Spektren bestimmen. In Tabellen 26 und 27 sind die Ergebnisse der Auswertungen für die Th(IV)- und Cm(III)-Aquokomplexe aufgelistet. Ein besonders gute Näherung wird für die  $\sigma_j$  erhalten. Die experimentellen Daten, die in Abbildung 22 dargestellt sind, wurden an der ANKA-Beamline (Angströmquelle Karlsruhe) von Rothe et al. [55] beziehungsweise Lindqvist-Reis et al. [116] erhalten.

Tabelle 26: Vergleich der experimentellen und simulierten EXAFS-Spektren des Th(IV)-Aquokomplexes für den Fit-Bereich 1.5 - 2.6 Å.

	$N_j$	$S_0^2$	$\sigma_j$	r-Faktor
$M_{ct}$	9.15*	0.80	0.0052	0.005
$\tilde{M}_{ct}$	9.0*	0.76	0.0058	0.003
$M_{3body}$	9.52*	0.78	0.0068	0.002
$\tilde{M}_{3body}$	9.15*	0.80	0.0052	0.005
Rothe [55]	10.33	0.82*	0.0072	0.013
Moll [56]	11.1		0.0069	

Tabelle 27: Vergleich der experimentellen und simulierten EXAFS-Spektren des Cm(III)-Aquokomplexes für den Fit-Bereich 1.5 - 2.6 Å.

	$N_j$	$S_0^2$	$\sigma_j$	r-Faktor
$M_{ct}$	8.86*	0.63	0.0063	0.0016
$\tilde{M}_{ct}$	8.38*	0.65	0.0080	0.0028
$M_{3body}$	8.88*	0.64	0.0052	0.0015
$\tilde{M}_{3body}$	8.11*	0.60	0.0085	0.0023
Skanthakumar [117]	7.0	1.0*	0.0071	
Lindqvist-Reis [116]	8.9*	0.8-1.0	0.005-0.012	0.001-0.0015

Die gemessenen und berechneten Abstände der ersten Hydrathülle werden im nächsten Abschnitt miteinander verglichen. Sowohl Experiment als auch Simulation sehen ein dreifach verkapptes trigonales Prisma als Modell für eine neunfach Koordination an. Bei diesem Modell werden die Wassermoleküle in 6 Prismen- und 3 Kappenwassermoleküle eingeteilt. Letztere haben dabei einen größeren Abstand. Dieses Splitting wurde für das Cm(III)-Ion in einer TRLEFS Studie von Lindqvist-Reis et al. [116] sowie einer EXAFS Studie von Skanthakumar et al. [117] nachgewiesen. Hierbei wurde durch EXAFS eine Prismen/Kappen-Aufspaltung von 0.09 Å in einem  $[Cm(H_2O)_9](CF_3SO_3)_3$  Kristall, sowie 0.16 Å in Lösung bestimmt. Bei der Anpassung der MD Daten mit einem entsprechenden Modell, dass zwei verschiedene Metall/Wasser-Abstände berücksichtigt, wurde eine Aufspaltung von 0.12 Å für das  $M_{3body}$  Modell, sowie 0.10 Å im  $M_{ct}$  Modell erhalten. Entsprechende COSMO-Rechnungen, die im nächsten Abschnitt erneut angeführt werden, weisen dagegen ein Splitting von nur 0.01 Å auf (Abbildung 23).

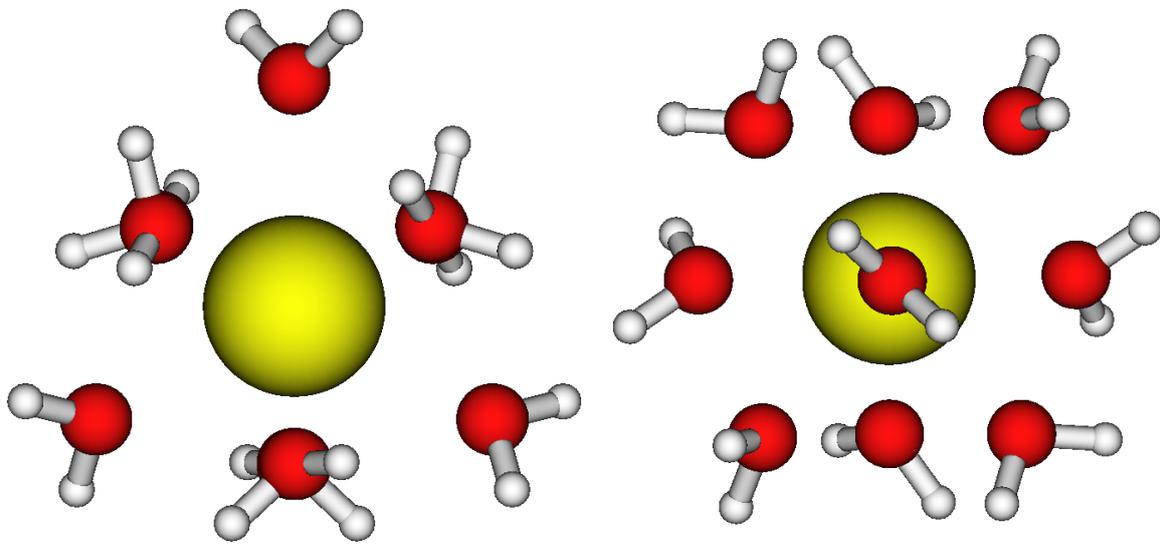


Abbildung 23: Modell für die neunfach Koordination entsprechend eines dreifach überkapptes trigonales Prisma.

## 5.2 Radiale Verteilungsfunktionen

Experimentell finden verschiedene Methoden bei der Charakterisierung der Koordinationssphäre von Metallionen Anwendung, wie zum Beispiel Infrarot-Spektroskopie (IR), XAFS/EXAFS, TRLS und Röntgen-Scattering. Daraus bestimmte Koordinationszahlen und Bindungslängen lassen sich direkt mit den simulierten vergleichen. Der Vergleich mit QC Rechnungen kann aufgrund von dynamischen Effekten und Temperatureffekten nicht direkt gezogen werden. Da sich die Absolutwerte von Bindungslängen und -energien zwischen verschiedenen Koordinationsformen durch fehlende Hydrathüllen in den QC Rechnungen von denen in Lösung unterscheiden berücksichtigt man bei der Auswertung der Rechnungen in der Regel die Unterschiede der berechneten Größen zwischen den jeweiligen Spezies.

Entlang der Halogenid-Reihe  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  nimmt die Bindungslänge der ersten Hydratationssphäre zu (Tabelle 28). Mit QC Methoden berechnete Bindungslängen in der Gasphase sind für alle Systeme länger als simulierte MD Resultate in Lösung. Beide zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit spektroskopisch gemessenen Daten im Rahmen der Messgenauigkeit. Auf DFT/B3LYP Niveau mit COSMO berechnete Bindungslängen zeigen vor allem für  $r_{H_2}$  Abweichungen, da die freien Wasserstoffe bevorzugt mit dem Kontinuum und nicht mit den Wassermolekülen der ersten Schale wechselwirken.

Tabelle 28: Vergleich der berechneten Koordinationszahlen (CN) und Abstände der ersten Hydrathüllen von  $F^-$ ,  $Cl^-$  und  $Br^-$  mit experimentellen Daten. \* kennzeichnet eine fixierte CN.

Anion	Methode	CN	$r_O$ [Å]	$r_{H_1}(N_H)$ [Å]	$r_{H_2}$ [Å]	
$F^-$	TCPEp 0.1 M	6.7	2.78	1.96 (6.3)	2.98	
	TCPEp 1.3 M	6.3	2.78	1.90 (6.2)	2.87	
	RI-MP2	5*	2.71	1.76 (5*)	2.90	
	RI-MP2	6*	2.76	1.83 (6*)	2.89	
	COSMO/DFT	5*	2.69	1.71 (5*)	3.11	
	COSMO/DFT	6*	2.75	1.77 (6*)	3.17	
	XRay [118]	-	2.81	-	-	
	$Cl^-$					
$Cl^-$	TCPEp 0.1 M	7.0	3.15	2.23 (6.0)	3.50	
	TCPEp 1.3 M	6.3	3.13	2.20 (5.8)	3.47	
	RI-MP2	6*	3.25	2.37 (6*)	3.28	
	RI-MP2	7*	3.29	2.44 (7*)	3.30	
	COSMO/DFT	6*	3.33	2.43 (6*)	3.42	
	IR [119]	6.0	3.23	-	-	
	XRay [118]	-	3.16	-	-	
	XRay [120]	7.0	3.1	- (6.4)	3.7	
$Br^-$						
	$Br^-$	TCPEp 0.1 M	7.6	3.36	2.44 (6.6)	3.72
		TCPEp 1.3 M	6.9	3.34	2.44 (6.3)	3.66
		RI-MP2	6*	3.44	2.60 (6*)	3.45
		RI-MP2	7*	3.47	2.66 (7*)	3.48
		IR [119]	6.3	3.43	-	-
		XRay [118]	-	3.43	-	-

Experimentelle Daten für Actinidionen weisen sehr große Unsicherheiten in der Bestimmung der Koordinationszahlen auf. Vor allem für Th(IV) finden sich Werte von  $CN = 8.2$  bis  $CN = 12$  in der Literatur. Ebenso große Streuungen ergeben sich bezüglich der zur Struktur der zweiten Hydrathülle.

Tabelle 29: Vergleich der berechneten Koordinationszahlen (CN) und Abstände der ersten Hydrathüllen der Th(IV)-Aquo Komplexe mit experimentellen Daten. \* kennzeichnet eine fixierte CN.

Methode	CN	$r_{O_1}$ [Å]	$r_{O_2}$ ( $N_{c_2}$ ) [Å]
TCPEp $M_{ct}^{Th}$	9.15	2.48	4.76 (19.8)
TCPEp $\tilde{M}_{ct}^{Th}$	9.00	2.49	4.80 (19.9)
TCPEp $M_{3body}^{Th}$	9.52	2.53	4.83 (21.0)
TCPEp $\tilde{M}_{3body}^{Th}$	8.99	2.52	4.79 (21.4)
RI-MP2	8*	2.48	
RI-MP2	9*	2.51	
RI-MP2	10*	2.55	
COSMO/DFT	8*	2.44	
COSMO/DFT	9*	2.47	
COSMO/DFT	10*	2.52	
XAFS [55]	$11 \pm 1$	2.45	
EXAFS [56]	$10 \pm 1$	2.45	
LAXS [121]	$9.2 \pm 1.3$	2.49	

Aufgrund der Fluoreszenzeigenschaften von Curium(III) können in diesem Falle struktureller Parameter mit Hilfe der TRLFS bestimmt werden.

Tabelle 30: Vergleich der berechneten Koordinationszahlen (CN) und Abstände der ersten Hydrathüllen der Cm(III)-Aquo Komplexe mit experimentellen Daten. \* kennzeichnet eine fixierte CN.

Methode	CN	$r_{O_1}$ [Å]	$r_{O_2}$ ( $N_{c_2}$ ) [Å]
TCPEp $M_{ct}^{Cm}$	8.86	2.50	4.84 (20.5)
TCPEp $\tilde{M}_{ct}^{Cm}$	8.38	2.48	4.79 (19.8)
TCPEp $M_{3body}^{Cm}$	8.88	2.50	4.84 (21.6)
TCPEp $\tilde{M}_{3body}^{Cm}$	8.11	2.49	4.81 (20.7)
RI-MP2	8*	2.48	
RI-MP2	9*	2.50	
COSMO/DFT	8*	2.46	
COSMO/DFT	9*	2.50	
TRLFS [122, 116]	8.90	2.48	
EXAFS [117]	9	2.52	4.65 ( $13 \pm 4$ )

### 5.3 Wasseraustausch

Als ersten Schritt eines Dehydrationsprozesses sowie als Teilschritt des dissoziativen Wasseraustausches muss ein Wassermolekül die erste Hydrathülle verlassen. Ist diese voll besetzt, muss das Wasser dabei eine Barriere von mehreren kcal/mol überwinden, wie im letzten Kapitel gezeigt. Die entscheidenden Punkte, die das austretende Wassermolekül dabei auf der Potentialfläche erreicht, sind in Abbildung 5.3 abgebildet. Dabei ist zu beachten, dass in der dreifach überkappten trigonal prismatischen Struktur hauptsächlich die Kappenwassermoleküle für den Austausch verantwortlich sind. Dafür spricht, dass ihre Potentialbarriere niedriger ist als die der Prismenwassermoleküle, was durch einen größeren Abstand zum zentralen Kation begründet werden kann.

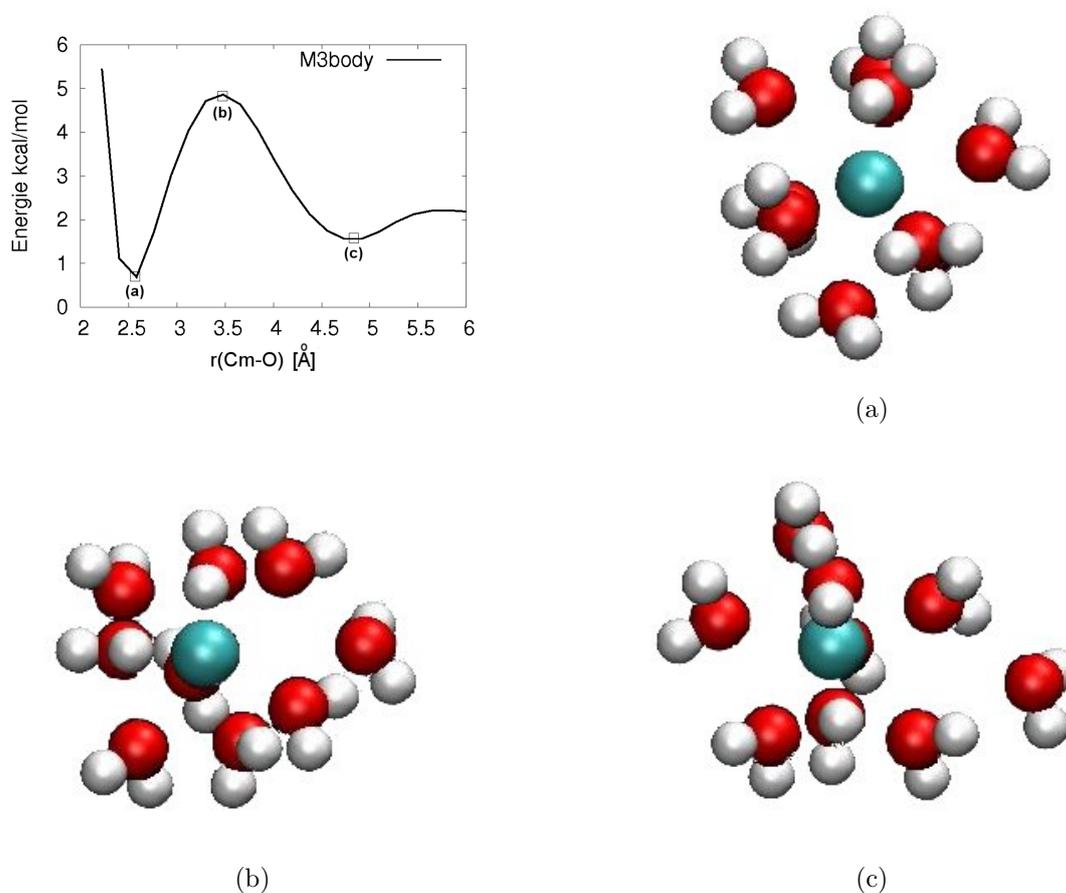


Abbildung 24: Drei Geometriepunkte entlang der Potentialfläche (oben links) des Cm(III) Ions in Wasser bei Austritt eines Wassermoleküls aus der inneren Koordinationssphäre. (a) Minimum bei 2.5 Å (oben rechts) (b) Übergangszustand bei 3.5 Å (unten links) (c) Zweites Minimum bei 4.8 Å.

Der Einfluss einer vollständigen Solvation kann teilweise an der Änderung der Potentialkurve erkannt werden. Abbildung 25 vergleicht die mit der MP2 Methode berechnete Potentialkurve

in der Gasphase mit der entsprechenden Kurve in Lösung, die aus der MD Simulation erhalten wurde.

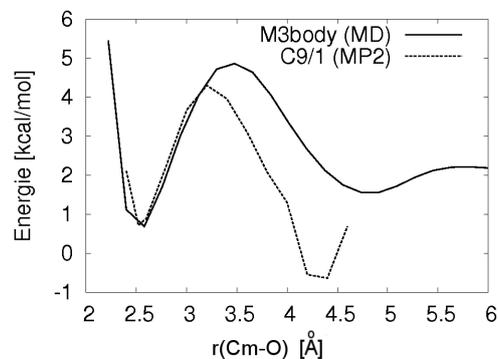


Abbildung 25: Vergleich der QC berechneten Dissoziationskurve  $C_{9/1}$  (gestrichelt) und der MD PMF (durchgezogen) für das Cm(III)-Ion.

Dabei sieht man die Stabilisierung der neunfach-Koordination durch das Solvens im Vergleich zur Gasphase, sowie eine Verlängerung des Abstands der zweiten Hydrationsosphäre, bedingt durch die Wasserstoffbrückenbindungen zu weiteren Wassermolekülen, die in der Gasphase nicht beschrieben werden.

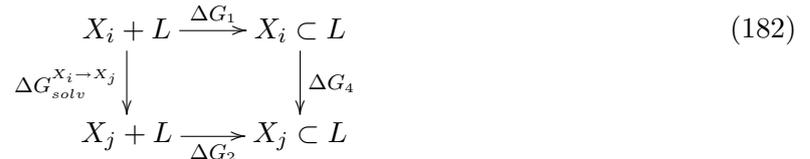
## 5.4 Hydrationsprozesse

Die in Abschnitt 2.3 dargestellten Hydrationsprozesse lassen sich experimentell schwer bestimmen. Durch Massenspektrometrie ist es aber möglich van't-Hoff-Plots zu erstellen, aus denen benötigte thermodynamische Werte wie  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  und  $\Delta H$  abgeleitet werden können [123, 124, 125]. Bis  $n = 4$  lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung von Experiment und den hier verwendeten QC und MD Methoden erkennen (Tabelle 31). Für größere  $n$  streuen die Werte stärker.

Tabelle 31: Experimentell [126, 127] und theoretisch bestimmte Enthalpieänderungen  $-\Delta H^0$  in kcal/mol für die Hydratation  $[X(H_2O)]_{n-1}^- + H_2O \rightarrow [X(H_2O)]_n^-$ .

	$F^-$			$Cl^-$		
	RIMP2	TCPEp	exp.	RIMP2	TCPEp	exp.
1	26.9	26.8	23.3	14.4	13.7	13.1/14.7
2	20.7	20.0	16.6/19.2	12.9	12.5	12.7/13.0
3	16.7	17.0	13.7/15.3	13.4	12.9	11.7/11.8
4	14.5	13.2	13.5/13.9	11.3	12.0	11.1/10.6
5	10.6	9.9	13.2/12.3	7.6	8.5	9.5
6	6.7	8.2	10.9	8.8	5.4	8.8
	$Br^-$					
1	12.4	12.4	12.6/11.7			
2	11.9	10.9	12.3/11.6			
3	13.1	12.8	11.5/11.4			
4	12.6	12.0	10.9/11.0			
5	8.0	7.9	10.8			
6	6.8	7.0	10.3			

Theoretisch kann dieser Hydrationsprozess fortgesetzt werden, indem weitere Hydrathüllen aufgebaut und mit Wassermolekülen befüllt werden. Eine relevante Größe, die aus der vollständigen Solvation gewonnen werden kann, ist die freie Solvationsenergie  $\Delta G_{solv}$ . Um den aus einer MD Simulation berechneten Wert mit experimentellen vergleichen zu können, müssen je nach verwendeten periodischen Randbedingungen Korrekturen vorgenommen werden. Diese können sowohl von der Form der Simulationszelle als auch von dem verwendeten Wassermolekül abhängen [128]. Aus diesem Grund ist es einfacher den Unterschied in der Solvationsenergie  $\Delta G_{solv}^{X_i \rightarrow X_j}$  zwischen zwei Ionen  $X_j$  und  $X_i$  zu berechnen, da sich die Korrekturen dabei aufheben. Diese Größe kann dazu verwendet werden Austauschreaktionen von Ionen genauer zu untersuchen (Gleichung 182).



Diese Größe wird theoretisch im TCPEp Kraftfeld durch thermodynamische Integration [104] bestimmt. Dabei wird der Hamiltonian des einen Systems schrittweise linear zu dem des anderen

Systems interpoliert. Für die hier betrachteten Anionen wurde diese Interpolation in 20 Schritten durchgeführt, die jeweils 1.25 ns Simulationszeit entsprechen. Daraus ergeben sich Werte von  $\Delta G_{solv}^{F^- \rightarrow Cl^-} = 31.0$  kcal/mol und  $\Delta G_{solv}^{Cl^- \rightarrow Br^-} = 9.5 \pm 0.5$  kcal/mol. Diese Werte können desweiteren Aufschluss über die Güte des betrachteten Modells geben, da es für dieses System experimentelle Vergleichswerte von Marcus et al. [123, 124] und Pearson [125] gibt. Die in dieser Arbeit angegebenen Werte von  $\Delta G_{solv}^{F^- \rightarrow Cl^-} = 29 - 30$  kcal/mol und  $\Delta G_{solv}^{Cl^- \rightarrow Br^-} = 6 - 9$  kcal/mol stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den MD Ergebnissen.

## 6 Zusammenfassung und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden Solvatationseffekte von ausgewählten Actinid- und Halogenidionen ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) in wässriger Lösung mit verschiedenen theoretischen Methoden untersucht. State-of-the-art quantenchemische Rechnungen an kleinen Systemen mit bis zu 100 Atomen gaben Aufschluss über viele Solvatationseffekte, sowie energetische Potentiale verschiedener Spezies in der Gasphase. Für die Actinidionen Th(IV) und Cm(III) zeigte sich eine achtfach koordinierte Spezies in der Gasphase als energetisch günstigste Konformation (Tabellen 3 und 4). Durch Einbeziehung thermodynamischer Effekte sowie einer Beschreibung der Solvatation durch das Kontinuumsmodell COSMO verschieben sich die Energieniveaus der jeweiligen Grundzustände so, dass eine neunfach koordinierte Spezies des Cm(III)-Ions in Lösung unter Standardbedingungen (Tabelle 6) energetisch günstigster ist. Je nach verwendeten Basissätzen und Skalierungsfaktoren der Schwingungsfrequenzen ergeben sich Koordinationszahlen von  $CN_{Cm} = 8.6 - 8.9$  bei einem mittleren Abstand von 2.50 Å. Eine höhere Koordinationszahl ergab sich für Th(IV) in vergleichbaren Rechnungen. Hierbei wurden Werte von  $CN_{Th} = 9.0 - 9.9$  (Tabelle 7) errechnet, wobei die erste Schale einen kürzeren Bindungsabstand von 2.47 Å in wässriger Lösung zeigt. Dieser Abstand ist um 4 pm kürzer als der QC mit der RI-MP2 Methode berechnete Abstand in der Gasphase von 2.51 Å. Je nach Skalierung der Schwingungsfrequenzen und verwendeten Basissätzen zur Beschreibung der Solvatation wurden durch QC Rechnungen neunfach oder zehnfach koordinierte Spezies als mögliche dominante Spezies erhalten.

Molekulardynamische Rechnungen erlauben die Simulation einer Lösung unter Berücksichtigung von Temperatur, Druck und der systemspezifischen Dynamik. Dazu wurden Kraffelder zwischen den Actinidionen Cm(III) und Th(IV) und Wasser sowie relevanten Anionen (Fluorid, Chlorid und Bromid) in das TCPEp Kraffeld eingeführt und deren Wechselwirkungsparameter an quantenchemische Rechnungen angepasst. Eine sehr hohe Genauigkeit konnte dabei durch neu entwickelte Terme erreicht werden, welche starke Wasserstoffbrücken (127), repulsive Kräfte (118) und den kovalenten Bindungscharakter (121,122) beschreiben. Nach Anpassen der Parameter reproduzierte das Kraffeld die quantenchemisch berechneten Gasphasenbindungsenergien bis auf eine Abweichung von etwa 0.5% der Gesamtbindungsenergie. Durch die Parametrisierung des Wassermodells eingeführte Ungenauigkeiten wurden durch Erstellen zweier Parametersätze (170) quantitativ bestimmt. Die mit diesen Parametern durchgeführten Molekulardynamiksimulationen zeigten für alle behandelten Ionen eine stabile erste Hydratationssphäre. Für die Metallionen wurden Koordinationszahlen  $CN_{Cm} = 8.4 \pm 0.5$  und  $CN_{Th} = 8.6 \pm 0.5$  bestimmt. Die mittleren Entfernungen der ersten Hydrathülle sind für Cm(III)  $r_{Cm} = 2.49$  Å und für Th(IV)  $r_{Th} = 2.48$  Å (Tabellen 21 & 25). Diese sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus EXAFS- beziehungsweise TRILFS-Studien und den QC berechneten Größen. Aus den radialen Verteilungsfunktionen der MD Simulationen konnten die Abstände der zweiten Hydrathüllen auf einen Abstand von 4.79 - 4.84 Å für das Cm(III)-Ion und 4.76 - 4.83 Å für das Th(IV)-Ion bestimmt werden. Sie sind in allen betrachteten Systemen aus  $20.5 \pm 1$  Wassermolekülen aufgebaut.

Analyse der Trajektorien aus den MD Simulationen erlaubt die Art und Geschwindigkeit eines Wasseraustauschs zu betrachten. Je nach verwendetem Parametersatz wurden assoziative bzw. dissoziative Austauschmechanismen bevorzugt. Für neunfach koordinierte Spezies in der dreifach überkappten prismatischen Struktur erfolgte der Austausch hauptsächlich über die

Kappenwassermoleküle, die niedrigere Barrieren überwinden müssen. Beim Verlassen der ersten Schale müssen Potentialbarrieren von 3-4 kcal/mol im Falle der betrachteten Actinidionen überschritten werden. Die Verweilzeit eines Wassermoleküls in der ersten Hydrathülle wurde mit Hilfe von Zeitkorrelationsfunktionen untersucht. Da die verschiedenen Parametersätze vor Allem die Metall/Wasser-Wechselwirkung unterschiedlich beschreiben, ergaben sich größere Unterschiede. Zeiten zwischen 215 - 450 ps für Cm(III) und 300 - 1022 ps für Th(IV) wurden für Wassermoleküle in der ersten Hydratationssphäre bestimmt.

Durch die dynamische Beschreibung des Systems unter Berücksichtigung verschiedener Temperaturen entsteht auch bei der stark gebundenen ersten Hydrathülle der Actinidionen eine Unordnung. In der EXAFS-Gleichung (181) wird diese mit den Debye-Waller Faktoren beschrieben. Die aus den simulierten 10 ns Trajektorien mit Hilfe des FEFF Programmpakets gewonnenen EXAFS-Spektren sind vergleichbar mit den gemessenen und zeigen vor allem bei der Bestimmung der Debye-Waller Faktoren eine hohe Genauigkeit. Durch Analyse der berechneten Spektren des Cm(III)-Systems wurden zwei Parameter der EXAFS-Gleichung  $S_0^2 = 0.60 - 0.65$  und  $\sigma_j = 0.0052 - 0.0085$  bestimmt. Zur Anpassung der experimentellen Daten wird in der Regel ein Wert von  $S_0^2 = 0.80 - 1$  verwendet. Die damit bestimmten Debye-Waller Faktoren bewegen sich im Bereich von 0.005 - 0.012. Geringere Abweichungen wurden bei der Analyse der simulierten Th(IV) Trajektorien erhalten. Hierbei ergaben sich bei der Anpassung der EXAFS-Parameter Werte von  $S_0^2 = 0.76 - 0.80$ , verglichen mit dem experimentell aus einem ThO<sub>2</sub>-Kristall bestimmten Wert  $S_0^2 = 0.82$ . Für die Debye-Waller Faktoren sind die aus der Simulation gewonnenen Werte  $\sigma_j = 0.0052 - 0.0068$  wiederum in guter Übereinstimmung mit denen aus experimentellen Daten ( $\sigma_j = 0.0069 - 0.0072$ ). In zukünftigen Studien wäre es interessant, den Einfluss von Gegenionen auf die simulierten EXAFS-Spektren, insbesondere Änderungen in den Bindungslängen und der Dynamik zu untersuchen.

Im Gegensatz zu der Koordinationsform der Wassermoleküle im Falle der betrachteten Metallionen fügen sich Anionen strukturbildend in das Wasserstoffbrückennetzwerk ein. Koordinierende Wassermoleküle nehmen dabei mit dem freien Proton an der Bildung des Netzwerks teil. Für die in dieser Arbeit behandelten Anionen  $Cl^-$  und  $Br^-$  wurde eine hauptsächlich monodentate Bindungsform gefunden, während die Hydrathülle des  $F^-$ -Ions im Schnitt in etwa 20% der Trajektorienpunkte ein Wassermolekül bidentat bindet (Tabelle 16). Die ersten Hydratationsschalen umfassen dabei 6.7, 7.0 und 7.6 Wassermoleküle für Fluorid, Chlorid und Bromid, wobei deren mittlerer Abstand entlang der Serie zunimmt:

$$r_F = 2.78\text{\AA} < r_{Cl} = 3.15\text{\AA} < r_{Br} = 3.36\text{\AA}. \quad (183)$$

Ein entgegengesetzter Trend wurde für die Verweilzeiten eines Wassermoleküls in der ersten Hydratationssphäre beobachtet. Die mittels Zeitkorrelationsfunktionen (174) ermittelten Verweildauern nahmen von Fluorid über Chlorid bis hin zu Bromid ab, mit Werten von 28.1, 9.0 und 8.1 ps (Abbildung 14).

Die Wechselwirkung der Halogenide mit den Actinidionen wurde anhand der  $Cm^{3+}/F^-$  und  $Cm^{3+}/Cl^-$  Systeme untersucht. Umbrella-Samplings von Cm(III) mit Fluorid und Chlorid im Bereich zwischen 1.5 Å und 7.0 Å wurden angewandt um eine Potentialkurve der Komplexbildungsreaktion in Lösung zu erstellen. Das Fluoridion zeigte dabei eine um 3 kcal/mol stärkere

Bindung in der ersten Koordinationssphäre als das Chloridion. Dies ist qualitativ in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten, wobei zur genaueren Quantifizierung der Komplexierungsreaktion Unsicherheiten bei der Parametergewinnung bedingt durch das Wassermodell verringert werden müssen.

Im Hinblick auf zukünftige Studien ist es daher erstrebenswert das TCPEp Wassermodell zu verbessern um diese Ungenauigkeiten zu minimieren. Hierzu ist es notwendig die Parameter der Wasser/Wasser-Wechselwirkungen nicht nur an Strukturen anzupassen, die von Wasserstoffbrückenbindungen geprägt sind, sondern auch repulsive Geometrien kleinerer und größerer Systeme einzubeziehen. Mit einem solchen optimierten Wassermodell verbessert sich die Qualität der Simulationen im Hinblick auf die Beschreibung der Ion/Wasser-Potentiale. Dadurch wird es möglich sein, eines der ersten Kraftfelder im Bereich der Actinidenchemie zu entwickeln, das allein auf ab initio Daten beruht und eine hohe Genauigkeit in der Beschreibung der Wasser/Wasser-Wechselwirkungen besitzt. Aus damit durchgeführte Simulationen lassen sich eine Vielzahl an Informationen über die Metallion/Wasser-Wechselwirkungen in Lösung gewinnen, wohingegen bestehende Kraftfelder in der Regel nur einzelne Eigenschaften des Systems genau beschreiben können. Auch die Sorption von Radionukliden an Mineraloberflächen und deren Dynamik, die im Hinblick auf einen Langzeitsicherheitsnachweis für ein nukleares Endlager eine dominante Rolle spielt, wird aus theoretischer Sicht mit dieser Methode genauer als bisher möglich untersucht werden können.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] International nuclear power plants. [Internet] 19.02.2007 [zitiert am 26.06.2011]. <http://www.radwaste.org/poweri2.htm>
- [2] Bfs: Endlager - Abfallmengen / Prognosen. [Internet] 17.12.2007 [zitiert am 29.08.2011]. <http://www.bfs.de/de/transport/abfaelle/prognose.html>
- [3] WYDLER, P.: *Stoffflüsse im nuklearen Brennstoffkreislauf - Brennstoffkreislauf Quo vadis? (Vortrag)*. 2003
- [4] GOMPPER, K.: *Reduzierung der Radiotoxizität hochradioaktiver Abfälle - Partitioning und Transmutation - Teil 1: Partitioning (Vortrag)*. 2005
- [5] HUMMEL, W. ; BERNER, U. ; CURTI, E. ; PEARSON, F.J. ; THOENEN, T.: *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, 2001*
- [6] SILVA, R.J. ; BIDOGLIO, G. ; RAND, M.H. ; ROBOUCH, P. ; WANNER, H. ; PUIGDOMENECH, I.: *Chemical Thermodynamics of Americium*. 1995
- [7] GUILLAUMONT, R. ; FANGHÄNEL, T. ; NECK, V. ; FUGER, J. ; PALMER, D.A. ; GRENTHE, I. ; RAND, M.H.: *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. 2003
- [8] KAUPP, M. ; BÜHL, M. ; MALKIN, V.G.: *Calculation of NMR and EPR Parameters*. Wiley-VCH, 2004
- [9] PALMER, G.: *In the Porphyrins, Vol. 2*. Addison-Wesley, 1983
- [10] MOUESCA, J.M. ; NOODLEMAN, L. ; CASE, D.A.: *Spin-Densities and Spin Coupling in Iron-Sulfur Clusters - A new Analysis of Hyperfine Coupling-Constants*. 1995
- [11] CIUPKA, J. ; CAO-DOLG, X. ; WIEBKE, J. ; DOLG, M.: Computational study of lanthanide(III) hydration. In: *J. Phys. Chem.* 12 (2010)
- [12] ALLEN, M.P. ; TILDESLEY, D.J.: *Computer simulation of liquids*. Oxford Science Publications, 1987
- [13] YANG, T. ; TSUSHIMA, S. ; SUZUKI, A.: Chloride concentration and temperature effects on the hydration of Th(IV) ion: a molecular dynamics simulation. In: *Chem. Phys. Lett.* 360 (2002)
- [14] YANG, T. ; BURSTEN, B.E.: Speciation of the Curium(III) Ion in Aqueous Solution: A Combined Study by Quantum Chemistry and Molecular Dynamics Simulation. In: *Inorg. Chem.* 45 (2006)

- [15] HEISENBERG, W.: Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. In: *Zeitschrift f. Physik* 33 (1925), S. 879–893
- [16] SCHRÖDINGER, E.: Quantisierung als Eigenwertproblem. In: *Annalen der Physik* 79 (1926), S. 361
- [17] SUTCLIFFE, B.T.: *Fundamentals of computational quantum chemistry*. 1975
- [18] HAMMES-SCHIFFER, S. ; ANDERSEN, H.C.: The advantages of the general Hartree-Fock method for future computer simulation of materials. In: *J. Chem. Phys.* 99 (1993), S. 1901
- [19] REED, A.E. ; WEINSTOCK, R.B. ; WEINHOLD, F.: Natural-Population Analysis. In: *J. Chem. Phys.* 85 (1985)
- [20] ROOS, B.O. ; LINDH, R. ; MALMQVIST, P.Å. ; VERYAZOV, V. ; WIDMARK, P.O.: New relativistic ANO basis sets for transition metal atoms. In: *Chem. Phys. Lett.* 409 (2005), S. 295–299
- [21] ROOS, B.O. ; LINDH, R. ; MALMQVIST, P.Å. ; VERYAZOV, V. ; WIDMARK, P.O.: New relativistic ANO basis sets for transition metal atoms. In: *J. Phys. Chem. A* 109 (2005), S. 6575–6579
- [22] ALMLÖF, J. ; TAYLOR, P.R.: General contraction of gaussian basis sets. I. Atomic natural orbitals for first- and second row atoms. In: *J. Chem. Phys.* 86 (1986), S. 4070
- [23] CIZEK, J. ; PALDUS, J.: Coupled-cluster approach. In: *Physica Scripta* 21 21 (1980)
- [24] RAGHAVACHARI, K. ; TRUCKS, G.W. ; POPLE, J.A. ; HEAD-GORDON, M.: A Fifth Order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories. In: *J. Chem. Phys.* 157 (1989), S. 479–483
- [25] PURVIS III, G.D. ; BARTLETT, R.J.: A Full Coupled-Cluster Singles and Doubles Model: The Inclusion of Disconnected Triples. In: *J. Chem. Phys.* 76 (1982), S. 1910–1918
- [26] ALMLÖF, J. ; GROPEN, O.: Relativistic Effects in Chemistry. In: *Reviews in Comp. Chem.* 8 (1996), S. 206–210
- [27] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous electron gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), S. B 864
- [28] LEVY, M.: Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 6062 (1979), S. 76
- [29] KOHN, W. ; SHAM, L.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. In: *J. Phys. Rev.* 140 (1965), S. A 1133
- [30] BURKE, K.: *The ABC of DFT*. 2007. –  
<http://dft.uci.edu/materials/bookABCDFT/gamma/g1.pdf>

- [31] ROOS, B. ; WIDMARK, P.O.: *European Summerschool in Quantum Chemistry, Book II*. 2000
- [32] CAR, R. ; PARRINELLO, M.: Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Let.* 55 (1985)
- [33] *TURBOMOLE V6.0 2009, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH*. 1989-2007. – <http://www.turbomole.com>
- [34] KLAMT, A. ; SCHÜÜRMAN, G.: COSMO - A new approach to the dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. In: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 5 (1993), S. 799–805
- [35] WAHLIN, P. ; SCHIMMELPFENNIG, B. ; WAHLGREN, U. ; GRENTHE, I. ; VALLET, V.: On the combined use of discrete solvent models and continuum descriptions of solvent effects in ligand exchange reactions: a case study of the uranyl(VI) aquo ion. In: *Theoretica Chimica Acta* 124 (2009), S. 377–384
- [36] LIU, B. ; MCLEAN, A.D.: Accurate calculation of the attractive interaction of two ground state helium atoms. In: *J. Chem. Phys.* 59 (1973), S. 4557–4558
- [37] RAPPÉ, A.K. ; GODDARD III, W.A.: Charge equilibration for molecular-dynamics simulations. In: *J. Chem. Phys.* 95 (1991), S. 3358
- [38] GOLDFARB, D.: A Family of Variable-metric Methods Derived by Variational Means. In: *Math. Comput.* 125 (2003), S. 15671–15682
- [39] EICHKORN, K. ; TREUTLER, O. ; ÖHM, H. ; HÄSER, M. ; AHLRICHS, R.: Auxiliary Basis Sets to Approximate Coulomb Potentials. In: *Chem. Phys. Let.* 240 (1995), S. 283
- [40] WEIGEND, F. ; KÖHN, A. ; HÄTTIG, C.: Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations. In: *J. Chem. Phys.* 116 (2002), S. 3175
- [41] WERNER, H.-J. ; KNOWLES, P. J. ; AL., R. L.: *MOLPRO, version 2009.1, a package of ab initio programs*. 2009. – <http://www.molpro.net>
- [42] *Molcas 7: G. Karlström, R. Lindh, P.Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrády, L. Seijo, Computational Material Science, 28, 222 (2003)*
- [43] SCHAFTENAAR, G. ; NOORDIK, J.H.: *Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures*. 2000
- [44] KENDALL, R.A. ; DUNNING, T.H. J. ; HARRISON, R.J.: Electron-Affinities of the 1st row atoms revisited - Systematic Basis-sets and Wave-functions. In: *J. Phys. Chem.* 96 (1992)
- [45] DUNNING, T.H. J.: Gaussian-Basis sets for use in correlated molecular calculations .1. The atoms boron through neon and hydrogen. In: *J. Chem. Phys.* 90 (1989)

- [46] DIRAC, P. A. M.: Quantum Mechanics of Many-Electron System. In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 123 (1929), S. 714–733
- [47] SLATER, J. C.: A Simplification of the Hartree-Fock Method. In: *Phys. Rev.* 81 (1951), S. 385–390
- [48] PERDEW, J. P.: Density functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas. In: *Phys. Rev. B* 33 (1986), S. 8822–8824
- [49] BECKE, A. D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), S. 3098–3100
- [50] LEE, C. ; YANG, W. ; PARR, R. G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), S. 785–789
- [51] BECKE, A. D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 5648–5652
- [52] ZHAO, Y. ; TRUHLAR, D.G.: The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. In: *J. Phys. Chem.* 120 (2008), S. 215–241
- [53] KÜCHLE, W. ; DOLG, M. ; STOLL, H.: Energy-adjusted Pseudopotentials for the Actinides - Parameter sets and test Calculations for Thorium and Thorium Monoxide. In: *J. Chem. Phys.* 100 (1994), S. 7535
- [54] CAO, X. ; DOLG, M.: Microscopic hydration of the fluoride anion. In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999)
- [55] ROTHE, J. ; DENECKE, M.A. ; NECK, V. ; MÜLLER, R. ; KIM, J.I.: XAFS Investigation of the Structure of Aqueous Thorium(IV) Species, Colloids, and Solid Thorium(IV) Oxide/Hydroxide. In: *Inorg. Chem.* 41 (2002), S. 249–258
- [56] MOLL, H. ; DENECKE, M.A. ; JALILHVAND, F. ; SANDSTRÖM, M. ; GRENTHE, I.: Structure of the Aqua Ions and Fluoride Complexes of Uranium(IV) and Thorium(IV) in Aqueous Solution an EXAFS Study. In: *Inorg. Chem.* 38 (1999), S. 1795–1799
- [57] KO, Y.J. ; JO, W.H.: Chloride Ion Conduction Without Water Coordination in the Pore of ClC Protein. In: *J. Comput. Chem.* 31 (2009), S. 603–611
- [58] UCHIDA, S. ; SASAKI, S. ; FURUKAWA, T. ; HIRAOKA, M. ; IMAI, T. ; HIRATA, Y. ; MARUMO, F.: Molecular Cloning of a Chloride Channel That Is Regulated by Dehydration and Expressed Predominantly in Kidney Medulla. In: *J. Biol. Chem.* 268 (1993), S. 3821–3824
- [59] FAHLKE, C.: Ion permeation and selectivity in ClC-type chloride channels. In: *Am. J. Physiol. Renal. Physiol.* 280 (2001), S. F748–F757
- [60] PITZER, K.S.: *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall, 1953

- [61] DEL BENE, J.E. ; METTEE, H.D. ; FRISCH, M.J. ; LUKE, B.T. ; POPLE, J.A.: Ab Initio Computation of the Enthalpies of Some Gas-Phase Hydration Reactions. In: *J. Phys. Chem.* 87 (1983), S. 3279–3282
- [62] WOON, D.E. ; DUNNING, T.H. J.: Gaussian-Basis sets for use in correlated molecular calculations .3. The atoms aluminium through argon. In: *J. Phys. Chem.* 98 (1993)
- [63] PETERSON, K.A. ; FIGGEN, D. ; GOLL, E. ; STOLL, H. ; DOLG, M.: Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16-18 elements. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), S. 11113–11123
- [64] HO, J. ; KLAMT, A. ; COOTE, M.: Comment on the Correct Use of Continuum Solvent Models. In: *J. Phys. Chem.* 114 (2010), S. 13442–4
- [65] SCOTT, A.P. ; RADOM, L.: Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 16502–16513
- [66] MERRICK, J.P. ; MORAN, D. ; RADOM, L.: An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. In: *J. Phys. Chem.* 111 (2007), S. 11683–11700
- [67] POLLY, R. ; SCHIMMELPFENNIG, B. ; FLÖRSHEIMER, M. ; KRUSE, K. ; ABDELMONEM, A. ; KLENZE, R. ; RAUHUT, G. ; FANGHÄNEL, T.: Theoretical investigation of the water/corundum (0001) interface. In: *J. Chem. Phys.* 130 (2009)
- [68] ALDER, B.J. ; WAINWRIGHT, T.E.: Phase Transitions for a Hard Sphere System. In: *J. Chem. Phys.* 27 (1957), S. 1208–1209
- [69] RAHMAN, A. ; STILLINGER, F.H. ; LEMBERG, H.L.: Study of a Central Force Model for Liquid Water by Molecular-Dynamics. In: *J. Chem. Phys.* 63 (1975), S. 5223–5230
- [70] STILLINGER, F.H. ; RAHMAN, A.: Molecular-Dynamics Study of Liquid Water under High Compression. In: *J. Chem. Phys.* 61 (1974), S. 4973–4980
- [71] FAUX, I.D.: Polarization Catastrophe in Defect Calculations in Ionic Crystals. In: *J. Phys. Part C Solid State Physics* 10 (1971), S. L211–
- [72] CLAVAGUÉRA-SARRIO, C. ; BRENNER, V. ; HOYAU, S. ; MARSDEN, C.J. ; MILLIÉ, P. ; DOGNON, J.-P.: Modeling of Uranyl Cation-Water Clusters. In: *J. Phys. Chem.* 107 (2003), S. 3051–3060
- [73] YUET, P.K. ; BLANKSCHTEIN, D.: Molecular Dynamics Simulation Study of Water Surfaces: Comparison of Flexible Water Models. In: *J. Phys. Chem.* 114 (2010)
- [74] MARK, P. ; NILSSON, L.: Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E Water Models at 298 K. In: *J. Phys. Chem.* 105 (2001)

- [75] DANG, L.X.: The Nonadditive Intermolecular Potential for Water Revised. In: *J. Chem. Phys.* 97 (1992), S. 1919–1921
- [76] RÉAL, F. ; TRUMM, M. ; VALLET, V. ; SCHIMMELPFENNIG, B. ; MASELLA, M. ; FLAMENT, J.P.: Quantum Chemical and Molecular Dynamics Study of the Coordination of Th(IV) in Aqueous Solvent. In: *J. Phys. Chem.* (2010)
- [77] MASELLA, M. ; FLAMENT, J.P.: A pairwise and two many-body models for water: Influence of nonpairwise effects upon the stability and geometry of  $(H_2O)_n$  cyclic (n=3-6) and cagelike (n=6-20) clusters. In: *J. Chem. Phys.* 107 (1997), S. 9105–9116
- [78] SWOPE, W.C. ; ANDERSEN, H.C. ; BERENS, P.H. ; WILSON, K.R.: Computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. In: *J. Chem. Phys.* 76 (1982)
- [79] EWALD, P.: Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. In: *Ann. Phys.* 64 (1921)
- [80] MADELUNG, E.: Das elektrische Feld in Systemen von regelmässig angeordneten Punktladungen. In: *Phys. Z.* 19 (1918)
- [81] DE LEEUW, S.W. ; PERRAM, J.W. ; SMITH, E.R.: Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. In: *Proc. R. Soc. London A* 373 (1980), S. 27
- [82] FRENKEL, D. ; SMIT, B.: Understanding Molecular Simulation. In: *Academic Press* (2002)
- [83] MCLEOD, I.D. ; MUIR, D.M. ; PARKER, A.J. ; SINGH, P.: Solvation of ions. Some applications. II. Electrolysis of copper(I) sulphate in water-nitrile mixtures. In: *Austr. J. Chem.* 30 (1977), S. 1423–1437
- [84] HUMMER, G. ; PRATT, L.R. ; GARCÍA, A.E.: Ion sizes and finite-size corrections for ionic-solvation free energies. In: *J. Phys. Chem.* 107 (1997), S. 9275–9277
- [85] HUMMER, G. ; PRATT, L.R. ; GARCÍA, A.E.: Free Energy of Ionic Hydration. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1995), S. 1206–1215
- [86] HUMMER, G. ; PRATT, L.R. ; GARCÍA, A.E.: Molecular Theories and Simulation of Ions and Polar Molecules in Water. In: *J. Phys. Chem.* 102 (1998), S. 7885–7895
- [87] LI, X. ; TU, Y. ; TIAN, H. ; ÅGREN, H.: Computer simulation of aqua metal ions for accurate reproduction of hydration free energies and structures. In: *J. Chem. Phys.* 132 (2010)
- [88] FIGUERIDIO, F. ; DEL BUONO, G.S. ; LEVY, R.M.: On finite-size corrections to the free energy of ionic hydration. In: *J. Phys. Chem.* 101 (1997)
- [89] FURCHE, F. ; AHLRICHS, R.: Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties. In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), S. 7433

- [90] RÉAL, F. ; VALLET, V. ; CLAVAGUÈRA, C. ; DOGNON, J.P.: In silico prediction of atomic static electric-dipole polarizabilities of the early tetravalent actinide ions: Th<sup>4+</sup> (5f(0)), Pa<sup>4+</sup> (5f(1)), and U<sup>4+</sup> (5f(2)). In: *Phys. Rev. A* 78 (2008)
- [91] BERENDSEN, H.J.C. ; POSTMA, J.P.M. ; GUNSTEREN, W.F. van ; HERMANS, J.: *Intermolecular Forces*. Reidel, 1981
- [92] BERENDSEN, H.J.C. ; GRIGERA, J.R. ; STRAATSMA, T.P.: The missing term in effective pair potentials. In: *J. Phys. Chem.* 91 (1987)
- [93] JORGENSEN, W.L. ; CHANDRASEKHAR, J. ; MADURA, J.D. ; IMPEY, R.W. ; KLEIN, M.L.: Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. In: *J. Phys. Chem.* 79 (1983)
- [94] ANDERSEN, H.C.: Rattle: a velocity version of the SHAKE algorithm for molecular dynamics calculations. In: *J. Comput. Phys.* 52 (1983), S. 24–34
- [95] RYCKAERT, J.P. ; CICCOTTI, G. ; BERENDSEN, H.J.C.: Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. In: *J. Comput. Phys.* 23 (1977), S. 327–341
- [96] HEUFT, J.M. ; MEIJER, E.J.: Density functional theory based molecular-dynamics study of aqueous fluoride solvation. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005)
- [97] TEIXEIRA, J. ; M.C., Bellissent-Funel ; CHEN, S.H. ; DIANOUX, A.J.: Experimental determination of the nature of diffusive motions of water at low temperatures. In: *Phys. Rev. A* 31 (1985), S. 1913–1917
- [98] ZEEBE, R.: On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and their dependence on isotopic mass. In: *Geochim. and Cosmochim. Acta* 75 (2011), S. 2483
- [99] ROBINSON, R.A. ; STOKES, R.H.: *Electrolyte Solutions*. Butterworths, 1955
- [100] TRUMM, M. ; MARTINEZ, Y.O.G. ; RÉAL, F. ; MASELLA, M. ; VALLET, V. ; SCHIMMELPFENNIG, B.: Modeling the hydration of mono-atomic anions from the gas phase to the bulk phase: the case of the halide ions F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup>. In: *J. Chem. Phys.* (2011)
- [101] HAGBERG, D. ; BEDNARZ, E. ; EDELSTEIN, N.M. ; GAGLIARDI, L.: A Quantum Chemical and Molecular Dynamics Study of the Coordination of Cm(III) in Water. In: *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007), S. 14136–14137
- [102] MEZEI, M. ; BEVERIDGE, L.: *Free Energy Simulations*. Annals New York Academy of Sciences, 1986
- [103] STRAATSMA, T.P. ; BERENDSEN, H.J.C. ; POSTMA, J.P.M.: Free energy of hydrophobic hydration: A molecular dynamics study of noble gases in water. In: *J. Chem. Phys.* 85 (1986), S. 6720–6727

- [104] MCQUARRIE, D.A.: *Statistical Mechanics*. University Science Books, 2000
- [105] TORRIE, G.M. ; VALLEAU, J.P.: Monte Carlo free energy estimate using non-boltzmann sampling: Application to the sub-critical Lennard-Jones fluid. In: *Chem. Phys. Letters* 28 (1974)
- [106] TORRIE, G.M. ; VALLEAU, J.P.: Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling. In: *J. Comp. Phys.* 28 (1976)
- [107] KÄSTNER, J.: Umbrella sampling in two or more reaction coordinates. In: *J. Chem. Phys.* 131 (2009)
- [108] KUMAR, S. ; BOUZIDA, D. ; SWENDSEN, R. ; P., Kollman ; J., Rosenberg: The Weighted Histogram Analysis Method for Free-Energy Calculations on Biomolecules. In: *J. Comput. Chem.* 13 (1992), S. 1011–1021
- [109] SKERENCAK, A. ; PANAK, P.J. ; NECK, V. ; TRUMM, M. ; SCHIMMELPFENNIG, B. ; LINDQVIST-REIS, P. ; KLENZE, R. ; FANGHÄNEL, T.: Complexation of Cm(III) with Fluoride in Aqueous Solution in the Temperature Range from 20 to 90°C. A joint TRLFS and Quantum Chemical Study. In: *J. Phys. Chem. B* 46 (2006), S. 5291–5301
- [110] FANGHÄNEL, T. ; KIM, J.I. ; KLENZE, R. ; KATO, Y.: Formation of Cm(III) chloride complexes in CaCl<sub>2</sub> solutions. In: *J. Alloys Compd.* 225 (1995), S. 308–311
- [111] STERN, E.A. ; SAYERS, D.E. ; LYTLE, F.W.: Extended X-ray absorption fine-structure technique .3. determination of physical parameters. In: *Phys. Rev. B* 11 (1975), S. 4836–4846
- [112] TEO, B.K.: *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Springer, 1986
- [113] REHR, J.J. ; ANKUDINOV, A. ; ZABINSKY, S.I.: New developments in NEXAFS/EXAFS theory. In: *Catal. Today* (1998)
- [114] ANKUDINOV, A.L. ; NESVIZHSHKII, A.I. ; REHR, J.J.: Dynamic screening effects in X-ray absorption spectra. In: *Phys. Rev. B* 11 (2003)
- [115] DE LEON, J.M. ; REHR, J.J. ; ZABINSKY, S.I. ; ALBERS, R.C.: Ab initio curve-waved X-ray-absorption fine-structure. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), S. 4146–4156
- [116] LINDQVIST-REIS, P. ; APOSTOLIDIS, C. ; REBIZANT, J. ; MORGENSTERN, A. ; KLENZE, R. ; WALTER, O. ; FANGHÄNEL, T. ; HAIRE, R.: The Structures and Optical Spectra of Hydrated Transplutonium Ions in the Solid State and in Solution. In: *Angew. Chem.* 119 (2007), S. 937–940
- [117] SKANTHAKUMAR, S. ; ANTONIO, M.R. ; WILSON, R.E. ; SODERHOLM, L.: The Curium(III) Aqua Ion. In: *Inorg. Chem.* 46 (2007), S. 3485–3491
- [118] NARTEN, A.H.: Diffraction Pattern and Structure of Aqueous Ammonium Halide Solutions. In: *J. Phys. Chem.* 74 (1970), S. 765–767

- [119] BERGSTRÖM, P.A. ; LINDGREN, J. ; KRISTIANSOON, O.: An IR Study of the Hydration of  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ , and  $SO_4^-$  Anions in Aqueous Solution. In: *J. Phys. Chem.* 95 (1991), S. 8575–8580
- [120] POWELL, D.H. ; NEILSON, G.W. ; ENDERBY, J.E.: The structure of  $Cl^-$  in aqueous solution: an experimental determination of  $g_{ClH}(r)$  and  $g_{ClO}(r)$ . In: *J. Phys. Condens. Matter* 5 (1993), S. 5723–5730
- [121] JOHANSSON, G. ; MAGINI, M. ; OHTAKI, H.: Coordination Around Thorium(IV) in Aqueous Perchlorate, Chloride and Nitrate Solutions. In: *J. Solut. Chem.* 20 (1991)
- [122] LINDQVIST-REIS, P. ; KLENZE, R. ; SCHUBERT, G. ; FANGÄNEL, T.: Hydration of Cm(III) in Aqueous Solution from 20 to 200°C. A Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 3077–3083
- [123] MARCUS, Y.: *Ion solvation*. Wiley, 1985
- [124] SCHMID, R. ; MIAH, A.M. ; SAPUNOV, V.N.: A new table of the thermodynamic quantities of ionic hydration: values and some applications (enthalpy-entropy compensation and Born radii). In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000), S. 97
- [125] PEARSON, R.G.: Ionization-Potentials and Electron-Affinities in aqueous-solution. In: *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986), S. 6109
- [126] HIRAOKA, K. ; MIZUSE, S. ; YAMABE, S.: Solvation of Halide Ions with  $H_2O$  and  $CH_3CN$  in the Gas Phase. In: *J. Phys. Chem.* 92 (1988), S. 3943–3952
- [127] ARSHADI, M. ; YAMDAGNI, R. ; KEBARLE, P.: Hydration of the halide negative ions in the gas phase. II. Comparison of the hydration energies for the alkali positive and negative ions. In: *J. Phys. Chem.* 74 (1970)
- [128] REIF, M.M. ; HÜNENBERGER, P.H.: Computation of methodology-independent single-ion solvation properties from molecular simulations. III. Correction terms for the solvation free energies, enthalpies, entropies, heat capacities, volumes, compressibilities, and expansivities of solvated ions. In: *J. Chem. Phys.* 134 (2011), S. 144103

# Abbildungsverzeichnis

1	(a) Zusammensetzung der Transurane in abgebrannten Brennelementen aus Leichtwasserreaktoren [3] (b) Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Brennstoffs über einen Zeitraum von $10^6$ Jahren [4]. . . . .	9
2	Optimierte Geometrien und Bindungsenergien auf RI-MP2 Niveau dreier verschiedener $Th^{4+}(H_2O)_{10}$ Spezies. . . . .	36
3	Optimierte Geometrien und Bindungsenergien auf RI-MP2 Niveau dreier verschiedener $Th^{4+}(H_2O)_{30}$ Spezies. . . . .	36
4	Elektronenpopulation des Thorium(IV)-ions bei verschiedenen O-Th-O Winkeln.	37
5	Orbitale zum Konturwert 0.11 auf DFT/B3-LYP Niveau einer linearen Spezies $Th^{4+}(H_2O)_2$ und der Minimums-Geometrie. . . . .	38
6	Dissoziationscurven $C_{1/1}$ des $[ThH_2O]^{4+}$ Systems und $C_{10/1}$ des $[Th(H_2O)_{10}]^{4+}$ Systems. . . . .	39
7	Dissoziationskurven $C_{1/1}$ des $[CmH_2O]^{3+}$ Systems und $C_{9/1}$ des $[Cm(H_2O)_9]^{3+}$ Systems. . . . .	41
8	Dissoziationskurve $C_{10/2}$ des $[Cm(H_2O)_{10}]^{3+}$ Systems. . . . .	42
9	Populationsanalyse von Curium(III) (links) und Thorium(IV) (rechts) mit zwei Wassermolekülen bei verschiedenen Wasser/Wasser-Abständen. . . . .	52
10	Mono- (links) und bidentate Koordination (rechts) eines Wassermoleküls an ein Anion. . . . .	67
11	Vergleich der radialen Sauerstoff- (links) und Wasserstoff-Verteilungsfunktionen (rechts) der verschiedenen Halogenidionen aus 10 ns MD-Simulationen . . . . .	70
12	Relative Häufigkeiten der Koordinationsspezies ( $n = 5, \dots, 10$ ) für $F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ .	71
13	Verteilungsfunktionen der $X \cdots H - O$ Winkel aus der MD Simulation für $F^-$ , $Cl^-$ und $Br^-$ . . . . .	72
14	Logarithmische Zeitkorrelationsfunktion $B_F(t)$ der $X^- \cdots H$ Wasserstoffbrückenlänge für $F^-$ , $Cl^-$ und $Br^-$ . Die durchgezogenen Linien zeigen die besten monoexponentiellen Anpassungen. . . . .	73
15	Simulierte Radiale Verteilungsfunktionen (links) und Potentialflächen (rechts) des Th(IV)-Aquoions bei 298 K. . . . .	76
16	Logarithmische Zeitkorrelationsfunktion $B_F(t)$ des Th - O Abstands. Die durchgezogenen Linien zeigen die besten monoexponentiellen Anpassungen. . . . .	77
17	Verteilungsfunktionen des Th(IV)-Aquoions aus MD-Simulationen bei 273 K und 473 K im NTP Ensemble. . . . .	78
18	Simulierte Radiale Verteilungsfunktionen (links) und Potentialflächen (rechts) des Cm(III)-Aquoions bei 298 K. . . . .	80
19	Logarithmische Zeitkorrelationsfunktion $B_F(t)$ des Cm - O Abstands. Die durchgezogenen Linien zeigen die besten monoexponentiellen Anpassungen. . . . .	81
20	Verteilungsfunktionen des Cm(III)-Aquoions aus MD-Simulationen bei 298 K und 473 K im NTP Ensemble. . . . .	82
21	Potentialkurven für die Komplezierungen von Cm(III) mit $F^-$ und $Cl^-$ in wässriger Lösung bei 298 K. . . . .	84
22	Gemessene und berechnete EXAFS-Spektren der Th(IV)- (links) und der Cm(III)-Aquo-Spezies (rechts). . . . .	86

23	Modell für die neunfach Koordination entsprechend eines dreifach überkapptes trigonales Prisma. . . . .	88
24	Drei Geometriepunkte entlang der Potentialfläche (oben links) des Cm(III) Ions in Wasser bei Austritt eines Wassermoleküls aus der inneren Koordinationssphäre. (a) Minimum bei 2.5 Å (oben rechts) (b) Übergangszustand bei 3.5 Å (unten links) (c) Zweites Minimum bei 4.8 Å. . . . .	92
25	Vergleich der QC berechneten Dissoziationskurve $C_{9/1}$ (gestrichelt) und der MD PMF (durchgezogen) für das Cm(III)-Ion. . . . .	93

# Tabellenverzeichnis

1	Bindungsenergien des Th(IV)/Wasser Systems bei einem Metall/Wasser-Abstand von 2.22 Å berechnet mit verschiedenen QC Methoden. [kcal/mol] . . . . .	35
2	Ab initio Bindungsenergien der $Th^{4+}(H_2O)_n$ Komplexe für $n = 2, \dots, 10$ . . . . .	35
3	Ab initio Bindungsenergien dreier verschiedener $Th^{4+}(H_2O)_{10}$ Spezies. . . . .	36
4	Ab initio Bindungsenergien der $[Cm(H_2O)_n]^{3+}(H_2O)_m$ Komplexe für $n = 2, \dots, 10$ und $m = 1, 2 (n = 8, 9)$ in kcal/mol. . . . .	40
5	Sukzessive Hydratisierung von Halogenidionen mit der RI-MP2 Methode und aug-cc-pVTZ Basis-Sätzen in kcal/mol. . . . .	43
6	Energieterme in kcal/mol zur Berechnung von $\Delta G$ der Reaktion (106) für $T = 298.15$ K und $p = 0.1$ MPa. . . . .	46
7	Energieterme zur Berechnung von $\Delta G$ der Reaktionen (108) für $T = 298.15$ K und $p = 0.1$ MPa. . . . .	47
8	Populationsanalysen der Anionen $F^-$ , $Cl^-$ und $Br^-$ für $n = 2, \dots, 8$ koordinierende Wassermoleküle . . . . .	55
9	CCSD(T) Bindungsenergien und reduzierte Energien von $X^-(H_2O)_n$ . . . . .	56
10	Berechnete statische Dipol-Polarisierbarkeiten für $Cm^{3+}$ und $Th^{4+}$ , sowie $F^-$ , $Cl^-$ und $Br^-$ . . . . .	63
11	$E_{WW}$ in kcal/mol für drei verschiedener Th(IV)-Aquospezies bei Verwendung von unterschiedlichen Wassermodellen und aus einer ab initio Rechnung. . . . .	64
12	Optimierte Parameter des $E_{SHB}$ -Terms für $F^-$ , $Cl^-$ und $Br^-$ . . . . .	68
13	Optimierte Parameter des $E_{rep}$ -Terms für $F^-$ , $Cl^-$ und $Br^-$ . $\alpha$ (siehe Gleichung 116) ist die Dämpfung der Polarisierbarkeit. . . . .	68
14	Vergleich der reduzierten Bindungsenergien $\tilde{E}_{bind}$ aus ab initio- und Kraftfeldrechnungen für $[X(H_2O)_n]^-$ , ( $n = 2, \dots, 8$ ) [kcal/mol] mit $X = F, Cl, Br$ . . . . .	69
15	Vergleich der ab initio und der mit dem TCPEp Kraftfeld optimierten Bindungslängen der $[X(H_2O)_n]^-$ , ( $n = 2, \dots, 8$ ) Systeme mit $X = F, Cl, Br$ [Å]. . . . .	69
16	Relative Häufigkeiten $p(n)$ der Koordinationszahlen $n$ , sowie Abstände der ersten Sauerstoff- und Wasserstoffpeaks der MD-Simulationen. . . . .	70
17	Enthalpieänderungen ( $-\Delta H^0$ ) in kcal/mol der Reaktionen $[X(H_2O)]_{n-1}^- + H_2O \rightarrow [X(H_2O)]_n^-$ für $F^-$ , $Cl^-$ und $Br^-$ . . . . .	73
18	Optimierte Parameter für den $E_{CT}^{coop}$ Charge-Transfer-Term für Th(IV). . . . .	74
19	Optimierte Parameter für die Charge-Transfer-Terme $E_{CT}^{(2)}$ und $E_{CT}^{(3)}$ für Th(IV). . . . .	74
20	Vergleich der ab initio und mit dem Kraftfeld berechneten absoluten Bindungsenergien für Th(IV)-Aquokomplexe. [kcal/mol] . . . . .	75
21	Relative Häufigkeit $p(n)$ der verschiedenen Spezies und Abstände der ersten Hydrationsosphäre $r(Th - O)$ in der MD Simulation von Th(IV) mit 1000 Wassermolekülen. CN ist die errechnete mittlere Koordinationszahl. . . . .	75
22	Optimierte Parameter für den $E_{CT}^{coop}$ Charge-Transfer-Term für Cm(III). . . . .	79
23	Optimierte Parameter für die Charge-Transfer-Terme $E_{CT}^{(2)}$ und $E_{CT}^{(3)}$ für Cm(III). . . . .	79
24	Vergleich der ab initio und mit dem Kraftfeld berechneten absoluten Bindungsenergien für Cm(III)-Aquokomplexe. [kcal/mol] . . . . .	80

25	Relative Häufigkeit $p(n)$ der verschiedenen Spezies und Abstände der ersten Hydrationsosphäre $r(Cm - O)$ in der MD Simulation von Th(IV) mit 1000 Wassermolekülen. CN ist die errechnete mittlere Koordinationszahl. . . . .	80
26	Vergleich der experimentellen und simulierten EXAFS-Spektren des Th(IV)-Aquo-komplexes für den Fit-Bereich 1.5 - 2.6 Å. . . . .	87
27	Vergleich der experimentellen und simulierten EXAFS-Spektren des Cm(III)-Aquo-komplexes für den Fit-Bereich 1.5 - 2.6 Å. . . . .	87
28	Vergleich der berechneten Koordinationszahlen (CN) und Abstände der ersten Hydrathüllen von $F^-$ , $Cl^-$ und $Br^-$ mit experimentellen Daten. * kennzeichnet eine fixierte CN. . . . .	90
29	Vergleich der berechneten Koordinationszahlen (CN) und Abstände der ersten Hydrathüllen der Th(IV)-Aquokomplexe mit experimentellen Daten. * kennzeichnet eine fixierte CN. . . . .	91
30	Vergleich der berechneten Koordinationszahlen (CN) und Abstände der ersten Hydrathüllen der Cm(III)-Aquokomplexe mit experimentellen Daten. * kennzeichnet eine fixierte CN. . . . .	91
31	Experimentell [126, 127] und theoretisch bestimmte Enthalpieänderungen $-\Delta H^0$ in kcal/mol für die Hydratation $[X(H_2O)]_{n-1}^- + H_2O \rightarrow [X(H_2O)]_n^-$ . . . . .	94

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Eggenstein-Leopoldshafen, den 19.10.2011