

# Hydrogen Bonding in Mixtures of Protic Ionic Liquids: Influence on Structure and Thermodynamic Properties

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Struktur und thermodynamischen Eigenschaften von binären Mischungen von protischen ionischen Flüssigkeiten (PILs) mittels molekulardynamischer (MD) Simulation untersucht. Dabei kann ein nicht ideales Mischungsverhalten beobachtet werden. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Bildung von wasserstoffbrückengebundenen Clustern. Mittels eines Gittermodells ist es möglich, die Clusterverteilungen zu beschreiben. Des Weiteren zeigt das Modell, dass der Mischungsprozess enthalpisch und nicht entropisch getrieben ist.

An einer PIL/Wasser Mischung wird die Entstehung von Ionenpaaren aufgezeigt. Es wird gezeigt, dass vier Wassermoleküle benötigt werden, um die starke Wasserstoffbrücke zwischen Anion und Kation zu stören.

Im letzten Teil der Arbeit wird ein Blick auf Kraftfelder in der MD, geworfen. An einem Beispiel wird gezeigt, dass auch etablierte Kraftfelder stets hinterfragt werden sollten. Des Weiteren wird ein Python-Tool präsentiert, mit welchem den Forschenden die Konvertierung von Kraftfeldern zwischen unterschiedlichen MD-Codes vereinfacht wird.

## short abstract

In this work, the influence of hydrogen bonds on structure and thermodynamic properties of binary mixtures of protic ionic liquids (PILs), sharing the same cation, are investigated with molecular dynamics simulation. The observed non-ideal mixing behavior can be explained with the formation of complex hydrogen-bonded clusters. With the help of a newly developed simple lattice model, the clusters can be described. Furthermore, the model shows that the mixing process is enthalpy-driven, not entropy-driven as one would expect.

On the example of [TEA][OMs]/water mixtures, the formation of ion pairs is presented. It is shown that it takes four water molecules per ion pair to break the hydrogen bond between the anion and cation. Moreover, the simple lattice model is extended to also describe these PIL/water mixtures.

The last part of this work takes a closer look at force fields used in MD simulations and proves that a thorough evaluation of force fields, even well established ones, is necessary. Furthermore, a tool is presented that supports researchers with the conversion of force fields between different MD programs.