

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Cheminės fizikos institutas

Einaras Sipavičius

JONINIO SKYSČIO [C₄MIM][NO₃] IR JO MIŠINIŲ SU VANDENIU TARPMOLEKULINĖS
STRUKTŪROS IR BMR PARAMETRŲ MODELIAVIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Gyvybės ir cheminės fizikos
studijų programa

Studentas

Einaras Sipavičius

Leista ginti

2022-05-26

Darbo vadovas

doc. Kęstutis Aidas

Instituto direktorius

prof. Valdas Šablinskas

Vilnius 2022

TURINYS

ĮVADAS	4
1. MOLEKULINĖS DINAMIKOS MODELIAVIMO PAGRINDAI	6
1.1 Klasikinės molekulinės dinamikos (MD) modeliavimas	6
1.1.1 Molekulinės dinamikos simuliacijų algoritmai	6
1.1.2 Modeliavimas su holonominiais suvaržymais.....	8
1.1.3 Jėgų laukas ir jo parametrai.....	9
1.1.4 Periodinės kraštinės sąlygos.....	11
1.1.5 Kanoninio ir izoterminio-izobarinio ansamblių modeliavimas.....	12
1.1.6 Molekulinės dinamikos modeliavimu gaunama informacija ir svarbiausi parametrai.....	13
1.2 Kvantinės mechanikos / molekulinės mechanikos (QM/MM) modeliavimas	14
1.2.1 <i>Ab initio</i> molekulinės dinamikos skaičiavimai.....	14
1.2.2 Kvantinės mechanikos / molekulinės mechanikos modeliavimo pagrindai.....	16
1.2.3 BMR parametrai ir jų įvertinimas QM/MM simuliacijomis	17
2. 1-ALKIL-3-METILIMIDAZOLIO KATIJONO JONINIŲ SKYSČIŲ IR JŲ MIŠINIŲ SU VANDENIU TARPMOLEKULINĖS STRUKTŪROS TYRIMAI.....	19
2.1 Anijonų ir vandens molekulių koordinacija apie katijono imidazolo žiedą	19
2.1.1 Eksperimentiniai rezultatai.....	19
2.1.2 Modeliavimų rezultatai	21
2.2 Vandens kišenių susidarymo hipotezė.....	24
2.2.1 Eksperimentiniai rezultatai.....	24
2.2.2 Modeliavimų rezultatai	26
3. MODELIAVIMO TYRIMŲ METODIKA.....	28
3.1 [C ₄ mim][NO ₃] joninio skysčio ir jo mišinių su vandeniu sistemų paruošimas.....	28
3.2 [C ₄ mim][NO ₃] joninio skysčio ir jo mišinių su vandeniu MD modeliavimas	29
3.2.1 Atliktos MD simuliacijos	29
3.2.2 Rezultatų apdorojimas.....	30
3.3 [C ₄ mim][NO ₃] joninio skysčio ir jo mišinių su vandeniu QM/MM modeliavimas	32
3.3.1 Atliktos QM/MM simuliacijos.....	32
3.3.2 Rezultatų apdorojimas.....	32
4. [C ₄ mim][NO ₃] JONINIO SKYSČIO IR JO MIŠINIŲ SU VANDENIU TARPMOLEKULINĖS STRUKTŪROS ANALIZĖ.....	34
4.1 Joninio skysčio ir mišinių su vandeniu tankiai.....	34
4.2 Joninio skysčio ir mišinių su vandeniu radialinio pasiskirstymo analizė.....	36

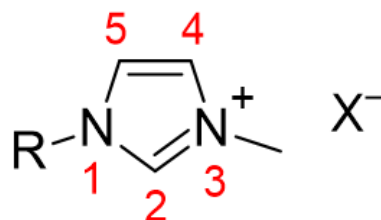
4.3	Joninio skysčio ir mišinių su vandeniu kampinio pasiskirstymo analizė	40
4.4	Joninio skysčio mišinių su vandeniu klasterių analizė	47
4.5	Joninio skysčio ir mišinių su vandeniu BMR parametrų analizė	49
	IŠVADOS	53
	LITERATŪROS SĄRAŠAS	54
	PADĖKOS	60
	SANTRAUKA	61
	SUMMARY	62
	PRIEDAI	63

ĮVADAS

Joniniai skysčiai yra druskos, kurios lydosi žemesnėje nei 100 °C temperatūroje. Ši savybė yra nulemta silpnos jonų tarpusavio sąveikos dėl didelio katijonų asimetriškumo arba didelio katijonų ir (arba) anijonų dydžio [1]. Joniniai skysčiai pasižymi unikaliomis fizikinėmis bei cheminėmis savybėmis: aukštu elektriniu laidumu (iki 100 mS·cm⁻¹ [2]), terminiu stabilumu, nykstamai mažu lakumu, dideliu cheminiu ir elektrocheminiu stabilumu [3], plačiu elektrocheminių procesų potencialų intervalu [4]. Šios savybės lemia siekį pakeisti įprastus, lakius organinius tirpiklius joniniais skysčiais, ypač kada yra svarbus didelis poliškumas, pavyzdžiui, kuriant elektrocheminius elementus [3]. Dauguma joninių skysčių yra amfifiliniai ir gali būti naudojami kaip paviršiaus aktyvios medžiagos (PAM) tokiuose procesuose kaip katalizė, vaistų pernaša, nanodalelių stabilizacija, emulsinė polimerizacija [5]. Joniniai skysčiai pritaikomi ir gyvybės mokslų tyrimuose: jie dažnai stabilizuoja įvairius baltymus, DNR molekules, palengvina jų gryninimą, taip pat stiprina arba slopina fermentinę katalizę [6], gali būti DNR nešikliais (vektoriais) [7]. Taip pat joninių skysčių taikomumą padidina galimybė chemiškai modifikuoti juos sudarančius jonus ir tokiu būdu keisti jų savybes [8].

Joninių skysčių savybes lemia jonų cheminė prigimtis ir jų tarpusavio koordinacija. Todėl savybėms prognozuoti gali padėti tiek teoriniai, tiek eksperimentiniai joninių skysčių sistemų lokalių struktūros tyrimai. Eksperimentiniuose tyrimuose naudojami tokie metodai kaip infraraudonosios spinduliuotės (IR) [9–14], Ramano [10, 11, 15], branduolių magnetinio rezonanso (BMR) [12, 13] ir koreliacinė BMR [16, 17], ultravioletinės ir regimosios (UV/VIS) spinduliuotės spektroskopija [18], mažo kampo Rentgeno spindulių sklaidos bei neutronų sklaidos analizė [19]. Iš teorinių metodų svarbiausias joninių skysčių tarpmolekulinės struktūros analizei yra molekulinės dinamikos (MD) modeliavimas [14, 20–23].

Pastaruosius kelis metus mokslininkai labiau susidomėjo joninių skysčių (ypač turinčių 1-alkil-3-metilimidazolio katijoną, kurio struktūra pateikta 1 pav.) mišinių su vandeniu tarpmolekulinė struktūra. Rentgeno spindulių ir neutronų sklaidos, BMR tyrimų publikacijose yra skelbiama, jog šiuose mišiniuose, esant 70–90 % vandens molinei daliai, formuojasi vandens kišenės – kelių nanometrų skersmens nanostruktūros, kuriose yra tik vandens molekulės [19, 24]. Visgi vėliau paskelbtuose BMR spektroskopijos [25] ir MD modeliavimo [21, 26] darbuose vandens kišenių susidarymas yra kvestionuojamas.



1 pav. 1-alkil-3-metilimidazolio druskų struktūra. Imidazolo žiedo padėtys sunumeruotos. R – alkilo pakaitas ($-C_nH_{2n+1}$, $n = 1, 2, \dots$), X^- – anijonas.

Molekulinės dinamikos modeliavimo metodai yra tinkami šios problemos sprendimui – atlikus MD simuliacijas gaunamos molekulinės sistemos trajektorijos, kurias analizuojant galima gauti informaciją apie katijono, anijono ir vandens tarpmolekulinį pasiskirstymą. Bet reikia atlikti tikslius skaičiavimus, kurių rezultatai sutaptų su eksperimentiškai fiksuojamais fizikiniais analogiškų sistemų parametrais. Todėl svarbu tinkamai pasirinkti jėgų lauko parametrus, naudojamus MD modeliavimui.

Taip pat informacijos apie tarpmolekulinę struktūrą gali suteikti ir ^1H branduolių BMR cheminiai poslinkiai. Jų vertės nulemia branduolius supantis elektronų tankis, o jo pasiskirstymą molekulėje sąlygoja artimoje aplinkoje veikiančios tarpmolekulinės sąveikos. BMR cheminiai poslinkiai gali būti įvertinami atliekant kvantinės mechanikos / molekulinės mechanikos (QM/MM) modeliavimą.

Šiame tiriamajame darbe analizuojamas $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ (1-butil-3-metilimidazolio nitrato) joninis skystis ir jo mišiniai su vandeniu. Tai vienas iš joninių skysčių, kuriame buvo fiksuojamas vandens kišenių susidarymas [19]. MD modeliavimui yra pasirinkti du jėgų lauko parametrų rinkiniai: O. Acevedo ir bendraautorių [20] bei J. N. Canongia Lopes ir bendraautorių [27, 28]. Kiti autoriai pastebi, jog naudojant pastarojo jėgų lauko parametrus netinkamai įvertinamos dinaminės joninių skysčių savybės [20, 29], tarpmolekulinė struktūra [21], todėl būtina jėgų lauko parametrus patikrinti papildomais skaičiavimais.

Šio **darbo tikslas** yra atlikus $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ joninio skysčio ir jo skirtingos sudėties mišinių su vandeniu MD ir QM/MM simuliacijas gauti informacijos apie tarpmolekulinę struktūrą šiose sistemose. Pagrindiniai **darbo uždaviniai** yra:

1. Sumodeliuoti gryną $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ ir jo tris skirtingus mišinius su vandeniu, naudojant du skirtingus jėgų lauko parametrų rinkinius: O. Acevedo ir bendraautorių [20] bei J. N. Canongia Lopes ir bendraautorių [27, 28].
2. Apskaičiuoti gryno $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ tankius esant skirtingai temperatūrai ir lyginant rezultatus su eksperimentine tankio priklausomybe nuo temperatūros nustatyti, kuris jėgų laukas yra tinkamesnis tarpmolekulinės struktūros analizei.
3. Atlikti NO_3^- ir H_2O molekulių pasiskirstymo apie C_4mim^+ katijono imidazolo žiedą radialinę ir kampinę analizę.
4. Atlikti vandens klasterizacijos analizę $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ ir vandens mišiniams.
5. Atlikus $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ ir jo mišinių su vandeniu QM/MM modeliavimą, apskaičiuoti katijono ir vandens ^1H branduolių cheminius poslinkius ir palyginti su eksperimentiniais duomenimis.

1. MOLEKULINĖS DINAMIKOS MODELIAVIMO PAGRINDAI

1.1 Klasikinės molekulinės dinamikos (MD) modeliavimas

1.1.1 Molekulinės dinamikos simuliacijų algoritmai

Molekulinės dinamikos (MD) modeliavimas yra klasikinės mechanikos lygčių sprendimas pasirinktai molekulinei sistemai pritaikant baigtinio skirtumo metodą, kurio esmė: rasti molekules sudarančių atomų koordinates, greičius, pagreičius laiko intervalais t , $t + \Delta t$, $t + 2\Delta t$ ir t.t. [30] MD algoritmams gali būti naudojami skirtingi klasikinės mechanikos lygčių užrašymo formalizmai: Niutono, Lagranžo, Hamiltono [31]. Kadangi tokiam judėjimo lygčių sprendimui neišvengiama jų diskretizacija, svarbu parinkti optimalų algoritmą, kad gautume rezultatus kiek įmanoma mažiau nukryptų nuo idealaus tolydinio atvejo. Tačiau tikslaus algoritmo įgyvendinimas gali būti praktiškai neįmanomas dėl labai ilgos simuliacijų trukmės, todėl svarbu atrasti balansą tarp modeliavimo greičio, mažų atminties sąnaudų bei jo fizikinio tikslumo [30].

Vienas svarbiausių MD modeliavimo aspektų yra laiko intervalo Δt (integravimo žingsnelio) parinkimas. Praėjus Δt laikui, per kurį atomai molekulinėje sistemoje juda pagal klasikinės mechanikos dėsnius, mechanikos lygtys yra integruojamos iš naujo. Šis laikas negali būti per trumpas, kadangi dažnas integravimas didina simuliacijų laiko ir atminties sąnaudas, o sistemoje įvyksta per maži pokyčiai, kad būtų gauti statistiškai reikšmingi rezultatai apie sistemą. Tačiau per ilgą laiko intervalą Δt lemia tai, kad tiesinės aproksimacijos, naudojamos MD algoritmuose, sukelia reikšmingus nukrypimus nuo idealaus tolydinio rezultato. Tą ypač lemia Lennard-Jones potencialo naudojimas, pagal kurį sistemos potencinė energija priklauso nuo r^{-12} , r^{-6} narių (r – atstumas tarp sąveikaujančių atomų), vadinasi, įvykus nedideliu r pokyčiui sistemos potencinės energija gali kisti reikšmingai, todėl svarbu, kad Δt būtų pakankamai mažas, per kurį r nespėtų reikšmingai pakisti. Pavyzdžiui, biomolekulių MD modeliavimui optimali Δt trukmė yra 0,5–2 fs, o 10 fs integravimo žingsnelis nulemia su eksperimentiniais duomenimis nederančius apskaičiuotus termodinaminius parametrus [32].

Taip pat svarbus yra algoritmo grįžtamumas laiko ašies atžvilgiu, kadangi jį užtikrinus garantuojama, kad galioja energijos ir judesio kiekio momento tvermės dėsniai [33]. Todėl šiuolaikiniame MD modeliavime jau nebėra naudojami įprastai populiarūs Rungės-Kutos diferencialinių lygčių sprendimo skaitiniai metodai – jų tikslumas dėl negrįžtamumo laiko ašies atžvilgiu yra tik $\mathcal{O}((\Delta t)^5)$ eilės [31].

Populiariausi yra Verlé tipo algoritmai. Tarkime, kad viendimensėje erdvėje \mathbf{x} padėtyje esančią dalelę veikia jėga \mathbf{F} . Tuomet jai galima užrašyti Niutono antrąjį dėsnį (1 lygtis).

$$\mathbf{F} = m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} \quad (1)$$

Klasikinis Verlé algoritmas remiasi tuo, kad dalelės laiko koordinatę praėjus integravimo žingsneliui $\mathbf{x}(t + \Delta t)$ galima įvertinti iš ankstesnių dviejų koordinatėjų $\mathbf{x}(t - \Delta t)$ ir $\mathbf{x}(t)$ [31]. Koordinates $\mathbf{x}(t + \Delta t)$ ir $\mathbf{x}(t - \Delta t)$ galima užrašyti Teiloro eilute (2 lygtis).

$$\mathbf{x}(t \pm \Delta t) = \mathbf{x}(t) \pm \Delta t \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\mathbf{x}(t)}{dt^2} + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \quad (2)$$

$\mathbf{x}(t + \Delta t)$ ir $\mathbf{x}(t - \Delta t)$ sudėję gauname 3 lygtį.

$$\mathbf{x}(t + \Delta t) = 2\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{d^2\mathbf{x}(t)}{dt^2} + \mathcal{O}((\Delta t)^4) \quad (3)$$

3 lygties dešinėje pusėje po lygybės ženklo esantį trečiąjį narį, susijusį su dalelės pagreičiu, galima įvertinti iš potencialo, kuris yra parenkamas kiekvienai molekulinei sistemai [34]. Todėl 3 lygtis leidžia įvertinti naują dalelės koordinatę praėjus laikui Δt . Taip pat Verlė algoritmas yra grįžtamas laiko ašies atžvilgiu, todėl jo tikslumas yra $\mathcal{O}((\Delta t)^3)$ eilės [31] – geresnis nei Rungės-Kutos metodų. Tačiau to paties trečiojo nario mažumas lyginant su kitais dviem lemia apvalinimo paklaidas [30, 31, 35]. Taip pat tam, kad apskaičiuotume dalelių greičius \mathbf{v} , reikia taikyti tiesinę aproksimaciją (4 lygtis).

$$\mathbf{v}(t) \cong \frac{\mathbf{x}(t + \Delta t) - \mathbf{x}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (4)$$

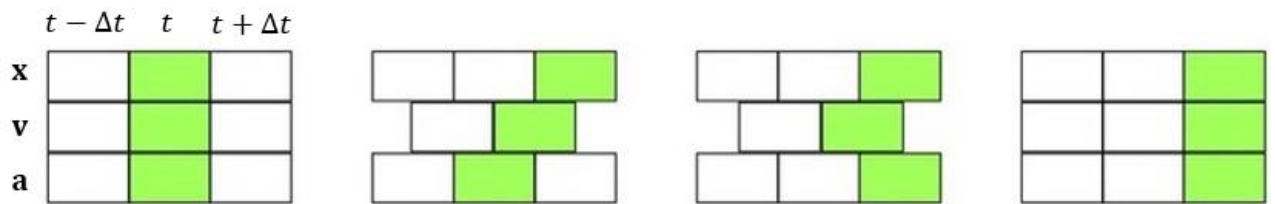
Šių Verlė algoritmų trūkumų galima išvengti naudojant greičio Verlė algoritmą. Jį galima apibendrinti 5–7 lygtimis [30].

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{a}(t) \quad (5)$$

$$\mathbf{x}(t + \Delta t) = \mathbf{x}(t) + \Delta t \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (6)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{a}(t + \Delta t) \quad (7)$$

Dalelės greitis ties puse integravimo žingsnelio yra įvertinamas pritaikant Teiloro eilutę iki pagreičio \mathbf{a} nario (5 lygtis). Šis greitis yra laikomas vidutiniu dalelės greičiu laiko intervale nuo t iki $t + \Delta t$, todėl yra naudojamas koordinatės apskaičiavimui (6 lygtis). Pasinaudojant potencialu randamas pagreitis ir galima įvertinti dalelės greitį $\mathbf{v}(t + \Delta t)$ (7 lygtis). Nors šiuo algoritmu iškart gaunamos ir dalelių koordinatės, ir greičiai, ir pagreičiai, tačiau simuliacijos trunka ilgiau nei naudojant klasikinį Verlė algoritmą [36].



2 pav. Greičio Verlė algoritmo scheminė reprezentacija.

Taip pat MD modeliavime naudojamas ir šokinėjančios varlės (angl. *leap-frog*) algoritmas. Šiuo atveju koordinatės ir pagreičiai skaičiuojami ties sveikosiomis žingsnelių vertėmis $t + k\Delta t$, o

greičiai – ties pusžingsniais, t.y. $t + k\Delta t/2$, čia k – sveikasis skaičius. Algoritmą apibendrina 8–9 lygtys [30].

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \mathbf{a}(t) \quad (8)$$

$$\mathbf{x}(t + \Delta t) = \mathbf{x}(t) + \Delta t \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (9)$$

Šokinėjančios varlės algoritmas padeda išvengti apvalinimo paklaidų [34, 37], tačiau dėl skirtingų dviejų laiko skalių koordinatėms ir greičiams nėra paprasta tiksliai įvertinti bendrą sistemos energiją ar kitus parametrus [38]. Tačiau šis algoritmas yra taikomas ir šiuolaikiniuose MD modeliavimui naudojamuose programiniuose paketuose, pavyzdžiui, „Amber“ [39].

1.1.2 Modeliavimas su holonominiais suvaržymais

Dažnai integravimo algoritmui reikia papildomų apribojimų, ypač jei nagrinėjamoje molekulinėje sistemoje yra X–H cheminių ryšių (X – bet kuris cheminis elementas). Tai lemia maža vandenilio atominė masė – pagal harmoninio osciliatoriaus modelį, esant mažai redukuotai virpančios sistemos masei, virpesių jėgos konstanta bei virpesių dažnis yra dideli – virpesių periodas yra artimos eilės integravimo žingsneliui Δt . Tai sąlygoja MD modeliavimo tikslumą, todėl X–H ryšius siekiama „iššaldyti“, t.y. visiškai sustabdyti virpesius [31].

Tam yra pasitelkiami holonominiai suvaržymai – tokios sąlygos f , kurios tenkina 10 lygtimi užrašytą funkcinę formą ($\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$ – n atomų turinčios sistemos atomų koordinatės) [40].

$$f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, t) = 0 \quad (10)$$

Tokius holonominius suvaržymus paprasta įtraukti į judėjimo lygtis, užrašytas Lagranžo formalizmu (11 lygtis) [41].

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{v}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{x}_i} = m_i \mathbf{a}_i + \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}_i} = - \sum_{\alpha=1}^N \lambda_{\alpha}(t) \frac{\partial f_{\alpha}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}_i}; \quad (11)$$

$$i = 1, 2, \dots, n;$$

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n,$$

čia \mathcal{L} – lagranžianas, $V(\mathbf{x})$ – sistemos potencialas, $\lambda_{\alpha}(t)$ – Lagranžo daugikliai, N – pritaikomų holonominių suvaržymų skaičius. Lagranžo daugiklius galima apibrėžti fiksuojant atstumą tarp i -tojo ir j -tojo atomo ($r_{i_{\alpha}j_{\alpha}}$) ties verte $b_{i_{\alpha}j_{\alpha}}$, t.y. sustabdant virpesius (12 lygtis) [31].

$$\lambda_{\alpha}(t) \equiv |r_{i_{\alpha}j_{\alpha}}^2 - b_{i_{\alpha}j_{\alpha}}^2| = 0 \quad (12)$$

Yra keletas algoritmų, naudojamų MD modeliavimui, kurie įtraukia holonominius suvaržymus. Pavyzdžiui, „SHAKE“ algoritmas yra Verlė algoritmas su suvaržymais, kuriame judėjimo lygtys yra formuluojamos remiantis 13 lygtimi [35]:

$$\mathbf{a}(t) = g(\mathbf{x}(t)) + h(\mathbf{x}(t), \mathbf{v}(t)). \quad (13)$$

Funkcija g įvertina tarpmolekulines ir vidumolekulines sąveikas, o h – jėgas, nulemtas įvestų suvaržymų. „SHAKE“ algoritmas iteratyviu sprendimu funkciją $h(\mathbf{x}(t), \mathbf{v}(t))$ aproksimuoja iki $h(t)$ tokiu būdu, kad gaunamos Verlé algoritmą tenkinančios koordinatės po integravimo žingsnelio Δt .

„SHAKE“ algoritmas yra naudojamas programiniame pakete „Amber“, tačiau, esant poreikiui, galima naudoti ir tikslesnį „RATTLE“ algoritmą. „RATTLE“ algoritmas skiriasi nuo to, kad ta pati iteratyvi procedūra pritaikoma ne tik koordinatėms, bet ir greičiams – tai padeda išvengti $\mathcal{O}((\Delta t)^2)$ eilės nuokrypių, kurie gaunami naudojant „SHAKE“ algoritmą [41].

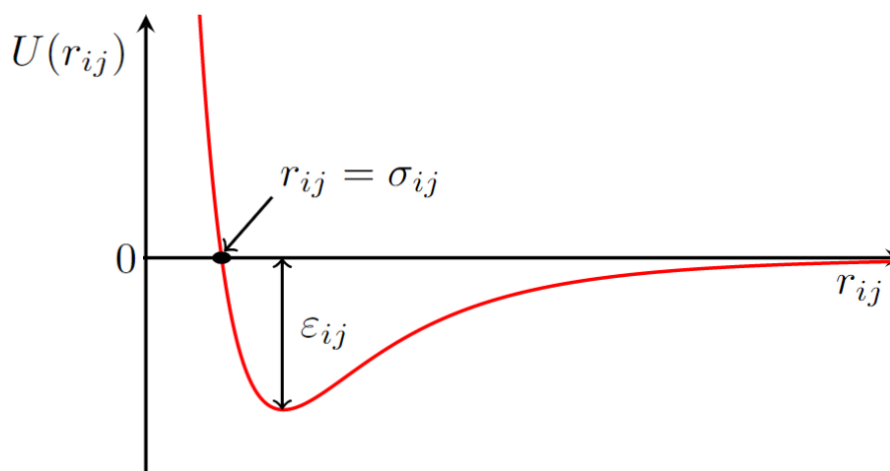
1.1.3 Jėgų laukas ir jo parametrai

Jėgas, veikiančias tarp atskirų molekulinės sistemos atomų, lemia cheminė molekulių prigimtis, o jas įvertinti būtina tam, kad būtų galima apskaičiuoti atomų koordinatas po kiekvieno integravimo žingsnelio. Todėl MD simuliacijoms reikia parinkti jėgų lauką ir jo parametrus, kurių vertes nulemia modeliuojamos sistemos cheminė prigimtis.

Sistemos potencinę energiją gali aprašyti atskirai įvertinant vienos dalelės, dviejų dalelių sąveikos (i -tosios ir j -tosios), trijų dalelių sąveikos (i -tosios, j -tosios ir k -tosios) ir kt. sąveikų nulemiamą potencinę energiją U (14 lygtis) [38].

$$U = \sum_i U_i + \sum_i \sum_j U_{ij} + \sum_i \sum_j \sum_k U_{ijk} + \dots \quad (14)$$

Tačiau trijų ir daugiau dalelių sąveikos (daugelio kūnų sąveikos) nesudėtingose molekulinėse sistemose turi mažą įtaką, todėl klasikiniame MD modeliavime atsižvelgiama tik į pirmuosius du 14 lygties narius.



3 pav. Lenardo-Džounso 12-6 potencinės energijos priklausomybė nuo atstumo tarp dviejų atomų r_{ij} .

Sistemos potencinę energiją apsprendžia laisvieji molekulių judesiai ir tarpmolekulinės jėgos. Laisvieji judesiai: tai valentiniai ir deformaciniai virpesiai, kurių metų kinta atitinkamai ryšio ilgis r ir kampas tarp ryšių θ , kai pusiausvyroji padėtis yra ties r_0 ir θ_0 vertėmis. Taip pat laisviesiems

judesiams galima priskirti ryšių sukimaši aplink ašį, kuri nulemia rotacijos barjeras V_m ir dvisienis kampas tarp besisukančio ryšio funkcinų grupių ϕ . O tarpmolekulinės sąveikos – tai elektrostatinės sąveikos tarp atomų su daliniais krūviais q_i, q_j bei Van der Valso sąveikos, aprašomos Lenardo-Džounso 12-6 potencialu [31]. Lenardo-Džounso potencialas aprašo stūmą tarp dviejų atomų kaip funkciją nuo r_{ij}^{-12} , o trauką – kaip funkciją nuo r_{ij}^{-6} , čia r_{ij} – atstumas tarp dviejų atomų. Lenardo-Džounso potencialas charakterizuojamas parametrais ε_{ij} (potencinės energijos duobės gylis) ir σ_{ij} (atstumu tarp atomų, ties kuriuo potencialas lygus 0, 3 pav.).

Visus šiuos potencinės energijos dėmenis galima apibendrinti 15 lygtimi:

$$\begin{aligned}
U = & \sum_{i < j} \sum_j 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \sum_{i < j} \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \\
& + \sum_{\text{ryšiai}} \frac{k_b}{2} (r - r_0)^2 + \sum_{\text{val. kampai}} \frac{k_a}{2} (\theta - \theta_0)^2 \\
& + \sum_{\text{dvis. kampai}} \sum_{m=1}^n \frac{V_m}{2} (1 + (-1)^{m+1} \cos(m\phi)),
\end{aligned} \tag{15}$$

čia ε_0 – vakuumo dielektrinė skvarba, k_b ir k_a – atitinkamai valentinio ir deformacinio virpesio jėgos konstantos, m – energetiškai išsigimusių būsenų skaičius $\phi \in [0; 2\pi)$ intervale [42]. 15 lygties dešinės pusės trečiasis narys apima tiek narių, kiek yra ryšių molekulinėje sistemoje, ketvirtasis – tiek narių, kiek yra valentinių kampų sistemoje, o penktasis narys – tiek narių, kiek yra dvisienių kampų sistemoje.

Modeliavimo uždaviniams nepraktiška vertinti sąveikas, kuomet atstumas tarp dalelių r_{ij} yra labai didelis, todėl apibrėžiamas sąveikos baigties atstumas (angl. *cut-off distance*) r_c . Esant $r_{ij} > r_c$, Lenardo-Džounso sąveikos narys (pirmasis dešinėje 15 lygties pusėje) prilyginamas nuliui, o siekiant išvengti netolydumų, potencialas skaitiškai perskaičiuojamas pagal 16 lygtį [31].

$$U'_{ij}(r) = U_{ij}(r) - U_{ij}(r_c) - \left. \frac{dU_{ij}(r)}{dr} \right|_{r=r_c} (r - r_c) \tag{16}$$

Programinuose paketuose sistemos potencialo matematinė forma yra fiksuota. Pavyzdžiui, „Amber“ programiniame pakete naudojama matematinė forma, apibrėžiama 17 lygtimi [43].

$$\begin{aligned}
U = & \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}} \right) \\
& + \sum_{\text{ryšiai}} K_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{val. kampai}} K_a (\theta - \theta_0)^2 \\
& + \sum_{\text{dvis. kampai}} \sum_n V_n (1 + \cos(n\phi - \gamma))
\end{aligned} \tag{17}$$

$\{\varepsilon_{ij}, \sigma_{ij}^*, K_b, K_a, r_0, \theta_0, V_n, n, \gamma\}$ yra naujas parametrų rinkinys. Parametrų vertes galima perskaičiuoti iš 15 lygtyje apibrėžiamų parametrų verčių, sugretinus 15 ir 17 lygtis.

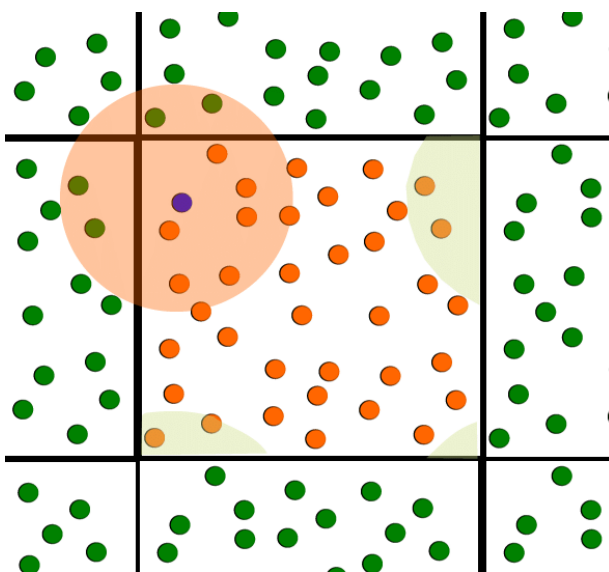
1.1.4 Periodinės kraštinės sąlygos

Modeliavimui pasirenkamos sistemos yra be galo mažos lyginant su realiomis sistemomis. Tai reiškia, jog modeliuojamoje sistemoje daug didesnė dalis molekulių yra ties sistemos riba ir patiria nelygiavertes sąveikas lyginant su molekulėmis sistemos gilumoje. Jei į tai nebūtų atsižvelgta, MD modeliavimo rezultatai reikšmingai skirtųsi nuo realiose sistemose išmatuojamų fizikinių parametrų [31, 44].

Todėl MD modeliavime būtinos periodinės kraštinės sąlygos – kubo formos dėžė, kuri yra pasirenkama modeliavimui, yra atkartojama begalinėje erdvėje visomis kryptimis [30, 44]. Kiekvienoje dėžėje yra originalios sistemos atomo periodinis atspindis, kurio koordinatės tridimensėje erdvėje \mathbf{x}' aprašo 18 lygtis.

$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \begin{pmatrix} iL \\ jL \\ kL \end{pmatrix} \quad (18)$$

Čia i, j, k yra sveikieji skaičiai, atitinkantys skaliarines 18 lygties dešinėje pusėje esančio antrojo vektoriaus komponentes pagal tris atskaitos sistemos ašis, L – kubinės dėžės briaunos ilgis, o \mathbf{x} – pirmykštės sistemos atomo koordinatės [44].



4 pav. Dvidimensis periodinių kraštinių sąlygų modelis. Originali dėžė yra centre, aplink ją – periodiniai jos atspindžiai. Apie pasirinktą dalelę apibrėžtas r_c spindulio apskritimas, kuriame vyksta centrinės dalelės sąveika su kitomis dalelėmis arba jų periodiniais atspindžiais (adaptuota pagal [45]).

Nors įprastai MD modeliavimui naudojamos kubinės dėžės, tačiau ir kitokios formos erdvę visiškai užpildančios dėžės neprieštarauja periodinėms kraštinėms sąlygoms, pavyzdžiui, nupjautinis oktaedras [30, 31] arba rombinis dodekaedras [30].

Sistemos dydžio pasirinkimui įtakos turi sąveikos baigties atstumas. L turėtų viršyti bent $2r_c$ atstumą, kadangi tokiu atveju išvengiama i -tojo atomo sąveikos su savo periodiniu atspindžiu per tarp jų įsiterpusį j -tąjį atomą [44].

1.1.5 Kanoninio ir izoterminio-izobarinio ansamblių modeliavimas

MD simuliacijos metu įprastai keli fizikiniai parametrai palaikomi pastovūs, Pavyzdžiui, kanoninio ansamblio simuliacijoje palaikomas pastovus atomų skaičius (N), sistemos tūris (V) ir temperatūra (T) (todėl trumpiau vadinama NVT simuliacija), o izoterminio-izobarinio ansamblio simuliacijoje pastovūs yra atomų skaičius (N), sistemos slėgis (P) ir temperatūra (T) (trumpinys – NPT).

NVT simuliacijoms naudojami įprasti Verlė tipo algoritmai, tačiau naudojamas papildomas algoritmas pastovios temperatūros palaikymui, vadinamas termostatu. Pavyzdžiui, greičio Verlė algoritmas atliekamas pirmiausia termostatu įvertinus judesio kiekį $\mathbf{p}(t)$, toliau naudojamas įprastinis greičio Verlė algoritmas gaunant $\mathbf{p}(t + \Delta t/2)$, o šis rezultatas vėl perskaičiuojamas naudojant termostato algoritmą ir gaunamas judesio kiekis $\mathbf{p}(t + \Delta t)$. Šokinėjančios varlės algoritmo atveju termostato algoritmas pritaikomas kiekviename integravimo pusžingsnyje (kas $\Delta t/2$) [46].

Termostato algoritmu siekiama išlaikyti pastovia bendrą sistemos energiją. Kiekviename žingsnyje dėl pakitusių atominių koordinacijų keičiasi potencinė sistemos energija, todėl reikalinga korekcija ir dalelių judesio kiekiams, nuo kurių priklauso sistemos kinetinė energija [34]. Yra naudojami keli termostato algoritmai, bet populiariausias yra Lanževano termostatas. Jis remiasi Lanževano lygtimi (19 lygtis), pagal kurią poveikis dalelės judesio kiekiui \mathbf{p}_i yra nulemtas nuolatinės jėgos \mathbf{F}_i dėl sistemos potencialo, trinties, kurios koeficientas yra γ_i , bei stochastinės jėgos \mathbf{R}_i , kuriai galioja dvi sąlygos:

- 1) \mathbf{R}_i vidurkis visame lygus nuliui;
- 2) \mathbf{R}_i koreliacinę funkciją apibrėžia 20 lygtis [47].

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \gamma_i \mathbf{p}_i + \mathbf{R}_i \quad (19)$$

$$\langle \mathbf{R}_i(t) \cdot \mathbf{R}_i(t + \Delta t) \rangle = 6m_i \gamma_i k_B T \delta(\Delta t) \quad (20)$$

m_i – dalelės masė, k_B – Bolcmano konstanta, T – temperatūra, $\delta(\Delta t)$ – Dirako delta funkcija. Lanževano lygtis paklūsta fliuktuacinei-disipacinei teoremai, todėl modeliuojamas ansamblis yra užtikrintai kanoninis [47].

Iš apibrėžimo išplaukia, kad NPT simuliacijoms naudojamas ir barostato algoritmas. Populiariausias yra Berendseno algoritmas, kuris remiasi tuo, kad modeliuojama sistema sąveikauja su išoriniu rezervuaru, kurio pastovus slėgis lygus $P_{i\text{šor}}$. Anizotropinei sistemai galioja 21 tenzorinė lygtis, kuri apibrėžia slėgio tenzorių \mathbf{P} n dalelių turinčiai sistemai [48].

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^n m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^T + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j<i}^n \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij}^T \right), \quad (21)$$

čia \mathbf{v}_i^T ir \mathbf{F}_{ij}^T yra transponuoti i -tosios dalelės greičio ir jėgos, veikiančios tarp i -tosios ir j -tosios dalelių, vektoriai. Tai Berendseno algoritmas įvertina proporcingumo tenzorių $\boldsymbol{\mu}$ atsižvelgiant į išorinio rezervuaro slėgį, izoterminį suspaudimo faktorių β , integravimo žingsnelį Δt ir barostato relaksacijos laiką τ_P (22 lygtis).

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{1} - \frac{\beta \Delta t}{3\tau_p} (\mathbf{P}_{\text{isor}} - \mathbf{P}) \quad (22)$$

Proporcingumo tenzorius determinantas yra daugiklis, kuriuo pasinaudojant perskaičiuojamas simuliacijai naudojamos dėžės tūris V' (23 lygtis), taip slėgį ir bendrą sistemos energiją palaikant pastovius [48].

$$V' = (\det \boldsymbol{\mu})V \quad (23)$$

Nors Berendseno barostatas yra pakankamai tikslus MD modeliavimui, bet tai yra *ad hoc* algoritmas, kuris negarantuoja idealaus NPT ansamblio [49, 50]. Aukšto tikslumo MD modeliavimui, pavyzdžiui, membranų modeliavimui, gali būti naudojamas Parrinello-Rahman barostatas [49].

1.1.6 Molekulinės dinamikos modeliavimu gaunama informacija ir svarbiausi parametrai

MD modeliavimo metu gaunamų dalelių trajektorijų analizė leidžia apskaičiuoti įvairius nagrinėtų sistemų parametrus, tiek charakterizuojančius atskiras daleles (difuzijos koeficientai, sukiminės relaksacijos trukmės, lokali koordinacija), tiek statistinius vidurkius, kurie yra makroskopiniai parametrai, pavyzdžiui, potencinė energija, temperatūra, slėgis, tankis ir kt. Šiame darbe yra aktualūs sistemos tankis ir tarpmolekulinę struktūrą apibendrinantys parametrai: radialinio ir kampinio pasiskirstymo funkcijos, koordinacijos skaičius.

Sistemos tankis paprastai apskaičiuojamas iš NPT ansamblio MD simuliacijos rezultatų, kadangi NVT ansamblyje jis yra fiksuotas. Jei ansamblyje yra j skirtingų elementų atomų, kiekvieno elemento masė yra m_j ir atomų skaičius – N_j , o sistemos tūris ties i -tuoju integravimo žingsneliu yra V_i , galioja 24 lygtis tankiui ρ_i apskaičiuoti [34].

$$\rho_i = \frac{1}{V_i} \sum_j N_j m_j \quad (24)$$

Radialinio pasiskirstymo funkcija apibrėžia j -tojo atomo radimo atstumą r_{ij} nuo i -tojo atomo santykinę tikimybę lyginant su ansambliu, kuriame dalelių pasiskirstymas yra idealiai izotropiškas (25 lygtis).

$$g(r_{ij}, \Delta r) = \frac{V}{N_j^2} \cdot \frac{\langle N_j(r_{ij}, \Delta r) \rangle_M}{4\pi r_{ij}^2 \Delta r}, \quad (25)$$

čia V – dėžės tūris, N_j – j -tųjų atomų skaičius dėžėje, $\langle N_j(r_{ij}, \Delta r) \rangle_M$ – vidutinis visų M konfigūracijų j -tųjų atomų skaičius esant atstumui tarp r_{ij} ir $r_{ij} + \Delta r$ [34]. Siekiant išvengti tankio svyravimų įtakos, radialinio pasiskirstymo funkcija ir kiti tarpmolekulinę struktūrą apibūdinantys parametrai gaunami iš NVT ansamblių modeliavimo rezultatų.

Koordinacijos skaičius (KS_j) nurodo vidutinį j -tųjų atomų skaičių tam tikru atstumu nuo i -tojo atomo ir yra gaunamas tiesiogiai iš radialinio pasiskirstymo funkcijos, jos ir r_{ij}^2 sandaugą integruojant

pagal r_{ij} nuo 0 iki pirmojo radialinio pasiskirstymo funkcijos minimumo r_{min1} (26 lygtis). r_{min1} yra atstumas, kuris žymi pirmojo koordinacijos sluoksnio ribą [34].

$$KS_j = 4\pi \frac{N_j}{V} \int_0^{r_{min1}} g(r_{ij}) r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (26)$$

Taip pat galima įvertinti ir kampinio pasiskirstymo funkciją, kuris nurodo santykinę tikimybę, kad $\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k$ vektorius (nurodantis k -tojo atomo poziciją j -tojo atomo atžvilgiu) ir $\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i$ vektorius (nurodantis i -tojo atomo poziciją j -tojo atomo atžvilgiu) sudarys kampą α , lyginant su idealiai izotropišku ansambliu (27 lygtis).

$$f_{IJK}(\alpha) = \frac{1}{\sin \alpha N_I N_J N_K} \sum_{i=1}^{N_I} \sum_{j=1}^{N_J} \sum_{k=1}^{N_K} \langle \delta(\alpha - \alpha(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k, \mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i)) \rangle_M \quad (27)$$

δ yra Dirako delta pasiskirstymo funkcija, o N_I, N_J, N_K – atitinkamai i -tųjų, j -tųjų ir k -tųjų atomų skaičius modeliuojamoje sistemoje [51]. Apjungiant radialinio ir kampinio pasiskirstymo funkcijas, galima išvesti jungtinę pasiskirstymo funkciją, priklausančią nuo dviejų kintamųjų. Jungtinė pasiskirstymo funkcija įprastai grafiškai vaizduojama dvidimensės kontūrinės diagramos pavidalu ir suteikia informacijos apie tam tikrų atomų pasiskirstymą bei orientaciją atskaitos centro atžvilgiu [51, 52].

1.2 Kvantinės mechanikos / molekulinės mechanikos (QM/MM) modeliavimas

1.2.1 *Ab initio* molekulinės dinamikos skaičiavimai

Klasikiniame MD modeliavime jėgų lauko parametrai pasirenkami iš anksto ir simuliacijos metu nekeičiami – tai reiškia, jog elektroninė molekulių struktūra MD modeliavime nėra perskaiciuojama ir savybės, priklausančios nuo elektronų tankio aplink tam tikrus atomus, negali būti įvertinamos [53]. Pavyzdžiui, nuo elektronų tankio priklauso branduolių magnetinio rezonanso (BMR) signalų cheminiai poslinkiai. Tik kvantiniais skaičiavimais galima įvertinti branduolių ekranavimo tenzorių σ , nulemiantį cheminių poslinkių vertes [53, 54]. Todėl šiuo atveju pranašesnis yra *ab initio* molekulinės dinamikos (AIMD) modeliavimas, kuriame elektroninės struktūros parametrai skaičiuojami iškart vykstant molekulinės sistemos dalelių judėjimui ir šie parametrai nulemia atomų trajektorijas [55].

AIMD modeliavimą leidžia realizuoti dvi prielaidos: 1) adiabatinė aproksimacija – elektronų banginės funkcijos prisitaiko praktiškai akimirksniu pasikeitus branduolio koordinatėms; 2) Borno-Openheimerio aproksimacija – elektronų ir branduolių judėjimas gali būti aprašomas atskirai dėl didelio branduolių ir elektronų masių santykio [54, 55].

Vienas iš AIMD modeliavimo būdų yra Borno-Openheimerio molekulinės dinamikos (BOMD) modeliavimas. Jis remiasi tuo, kad branduoliai juda pagal klasikinės mechanikos lygtis, o elektroninė struktūra yra optimizuojama kiekviename integravimo žingsnyje pasikeitus branduolių koordinatėms [30, 53]. Tokiu atveju naują I -tojo branduolio koordinatę \mathbf{x}_I galima gauti

minimizuojant hamiltoniano elektroninės dalies \mathcal{H}_e tikėtiną vertę (28 lygtis), o Šriodingerio lygtis, kuria remiantis perskaičiuojama elektroninė struktūra, galioja pagrindinės elektroninės būsenos adiabatinei banginei funkcijai Ψ_0 (29 lygtis).

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{x}_I}{dt^2} = -\nabla_I \min_{\Psi_0} (\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle) \quad (28)$$

$$E_0 \Psi_0 = \mathcal{H}_e \Psi_0, \quad (29)$$

čia M_I – branduolio masė, E_0 – sistemos energijos tikrinė vertė [30, 53].

Dėl visiško branduolinės ir elektroninės posistemų atskyrimo BOMD modeliavime nėra apibrėžta viršutinė riba integravimo žingsneliui Δt , todėl BOMD modeliavimas tinkamas, pavyzdžiui, dinaminių BMR savybių (relaksacijos trukmių ir kt.) įvertinimui [54].

Kitas dažnai naudojamas AIMD metodas yra Karo-Parinelo molekulinės dinamikos (CPMD) modeliavimas. Šiuo atveju $\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle$ yra laikomas orbitalių $\{\phi_i\}$, iš kurių sudaryta banginė funkcija Ψ_0 , funkcionalu. Sistemos lagranžianą galima apibrėžti tokiu būdu, kad bėgant laikui vyktų ir branduolių judėjimas, ir orbitalių $\{\phi_i\}$ evoliucija, dėl ko optimizuojama elektroninė struktūra (30 lygtis).

$$\mathcal{L} = \sum_I \frac{M_I}{2} \frac{d\mathbf{x}_I}{dt} + \sum_i \mu \left\langle \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \left| \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \right. \right\rangle - \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle + \{\text{suvaržymai}\} \quad (30)$$

μ – fikcinė masė (parametras, kontroliuojantis orbitalių $\{\phi_i\}$ evoliuciją) [30, 53].

Nors šiuolaikinės CPMD simuliacijos reikalauja nedidelių skaičiavimo resursų, tačiau patikimi rezultatai gaunami tik naudojant nedidelį integravimo žingsnelį, todėl CPMD simuliacijos paprastai trunka ilgiau nei BOMD [54].

Sąveikaujančių elektronų išskirstymas į fikcines orbitales $\{\phi_i\}$ yra apibrėžiamas tankio funkcionalo teorijoje, kuri tapo pagrindiniu įrankiu šiuolaikiniams kvantiniams skaičiavimams atlikti. Tankio funkcionalo teorijoje pagal orbitales yra apibrėžiamas pagrindinės būsenos elektronų tankis ρ_0 , kuris priklauso nuo elektronų koordinatų \mathbf{x}_e (31 lygtis).

$$\rho_0(\mathbf{x}_e) = \sum_{i=1}^{\text{užpildytos}} f_i |\phi_i(\mathbf{x}_e)|^2 \quad (31)$$

f_i yra elektronų skaičius orbitalėje (0, 1, 2), o sumuojamos visos elektronais užpildytos orbitalės [30]. Bendra sistemos energija $E_{KS}(\rho_0)$ priklauso nuo šio elektronų tankio ir tankio funkcionalo teorijoje yra apibrėžiama keturių narių suma (32 lygtis).

$$E_{KS}(\rho_0) = \mathcal{K}_s(\rho_0) + \int d\mathbf{x}_e \mathcal{V}_{ext}(\mathbf{x}_e) \rho_0(\mathbf{x}_e) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{x}_e d\mathbf{x}_e' \frac{\rho_0(\mathbf{x}_e) \rho_0(\mathbf{x}_e')}{|\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_e'|} + E_{xc}(\rho_0). \quad (32)$$

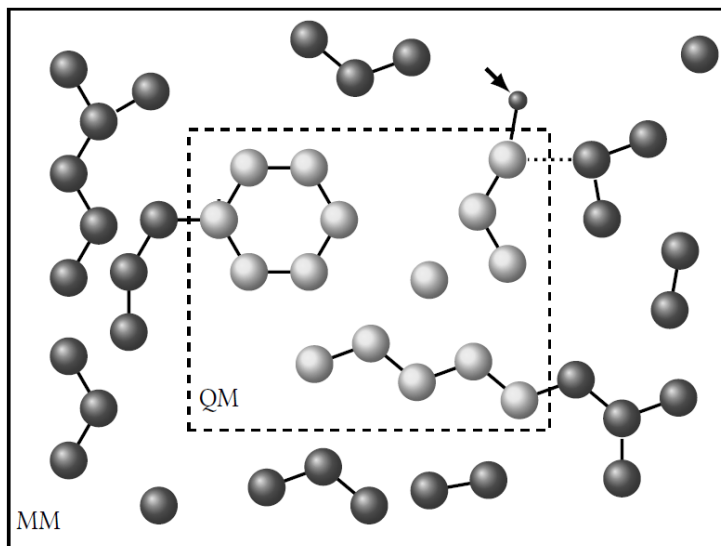
$\mathcal{K}_s(\rho_0)$ – sistemos kinetinė energija nesant sąveikų, antrasis 32 lygties dešinės pusės narys įvertina elektronų ir branduolių potencinę energiją statiniame branduolių lauke (potencialas

apibrėžiamas \mathcal{V}_{ext} funkcija), trečiasis narys įvertina klasikinę Kulono energiją tarp dviejų elektronų, kurių koordinatės yra \mathbf{x}_e ir $\mathbf{x}_{e'}$, o E_{xc} – pataisa, reikalinga dėl kinetinės energijos aprašymo ignoruojant sąveikas ir klasikine fizika aprašomos elektronų sąveikos [30].

E_{xc} įvertinimas nėra paprastas ir šiuo metu AIMD simuliacijoms yra naudojami hibridiniai funkcionalai, kurie leidžia tiksliai įvertinti E_{xc} tiesiškai kombinuojant energiją, kurią galima apskaičiuoti naudojant Hartrio-Foko sprendimo metodą, ir energiją, kuri gaunama naudojant kitas aproksimacijas. Dažnai naudojami hibridiniai funkcionalai yra B3LYP, PBE0 ir kiti [56].

1.2.2 Kvantinės mechanikos / molekulinės mechanikos modeliavimo pagrindai

Įprastai modeliuojamos sistemos yra pakankamai didelės, kad *ab initio* metodų taikymas visai sistemai nulemia didelius skaičiavimo resursų kaštus [30]. Šios problemos padeda išvengti kvantinės mechanikos / molekulinės mechanikos (QM/MM) modeliavimas, kuris leidžia suskirstyti sistemą į dvi dalis: posistemę, kurioje vykdomas kvantinis modeliavimas taikant *ab initio* metodus, ir posistemę, kurioje vykdoma klasikinė molekulinės dinamikos simuliacija (5 pav.).



5 pav. Sistema padalinta į kvantiškai modeliuojamą QM dalį ir į klasiškai modeliuojamą MM dalį. Jas skiria menama riba, pažymėta punktyrine linija (adaptuota pagal [30]).

QM/MM modeliavimas plačiai taikomas tirpalų analizei. Į QM posistemę yra įtraukiama tikslinė tirpinio molekulė, kurios elektroninė struktūra turi įtakos ieškomiems parametrms. Taip pat gali būti įtraukiama ir tirpinį supančios kitos molekulės [57], tačiau QM posistemę turėtų sudaryti ne daugiau nei keli šimtai atomų [58].

Viena iš svarbiausių QM/MM problemų yra bendros sistemos energijos apskaičiavimas [57]. Yra bent du energijos apskaičiavimo modeliai: atimamasis ir adityvusis. Atimamasis yra paprastesnis, bet mažiau tikslus: iš kvantinės posistemės kvantiškai apskaičiuotos energijos $E_{QM}(QM)$ ir visos sistemos klasikinės energijos $E_{MM}(QM + MM)$ atimama klasikinė kvantinės posistemės energija $E_{MM}(QM)$ [30].

$$E = E_{QM}(QM) + E_{MM}(QM + MM) - E_{MM}(QM) \quad (33)$$

Adityvus modelis yra tikslesnis. Jį apibendrina 34 lygtis.

$$E = E_{QM}(QM) + E_{MM}(MM) + E(QM/MM), \quad (34)$$

čia $E_{MM}(MM)$ yra klasikinės posistemės klasikinė energija, o $E(QM/MM)$ yra dviejų posistemių sąveikos energija, kuri gali būti įvertinama pagal 35 lygtį.

$$E(QM/MM) = \sum_{I'=1}^{MM} \left(\int d\mathbf{x}_e \frac{q_{I'}\rho(\mathbf{x}_e)}{|\mathbf{x}_{I'} - \mathbf{x}_e|} + \sum_{I=1}^{QM} \frac{q_{I'}q_I}{|\mathbf{x}_{I'} - \mathbf{x}_I|} \right) + E_{VdW} + E_l, \quad (35)$$

čia I' indeksas nurodo branduolius, esančius klasikinėje (MM) dalyje, o I indeksas nurodo kvantinėje (QM) dalyje esančius branduolius. Sumoje esantis integralas aprašo branduolių ir elektronų sąveika posistemių riboje, antrasis 35 lygties dešinėje pusėje esantis narys – branduolių tarpusavio sąveiką posistemių riboje, E_{VdW} – Van der Valso jėgų, veikiančių posistemių riboje, energija (įprastai charakterizuojama Lenardo-Džounso potencialu), o E_l – laisvųjų molekulių judesių, vykstančių posistemių riboje (valentinių, deformacinių virpesių, ryšių rotacijų) energija, aprašoma taip pat kaip ir 15 lygtyje [30].

Įprastai QM dalies skaičiavimams naudojami tankio funkcionalo teorijos (DFT) metodai, kadangi naudojant šiuolaikinius superkompiuterius reikalingi skaičiavimo resursai yra santykinai nedideli, o ir simuliacijos trukmė neišauga bei nenusveria klasikinės mechanikos naudos QM/MM modeliavime [57].

QM/MM modeliavimas plačiai taikomas ultravioletinės bei regimosios šviesos, fluorescencijos spektrų, BMR ir EPR (elektronų paramagnetinio rezonanso) parametrų teoriniam skaičiavimui, sužadintos būsenos cheminio reaktingumo įvertinimui, fermentinių reakcijų struktūrinei analizei [58].

1.2.3 BMR parametrai ir jų įvertinimas QM/MM simuliacijomis

Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija yra vienas svarbiausių struktūrinės analizės įrankių chemijoje. Ji remiasi molekulių, turinčių branduolių su nenuliniu sukiniu kvantiniu skaičiumi, radijų bangų sugertimi veikiant išoriniam magnetiniam laukui. Šią sugertį nulemia Zėmano efektas – branduolių pasiskirstymas į nevienodos energijos lygmenis magnetiniame lauke dėl skirtingos branduolių sukiniu orientacijos, kuri nulemia skirtingą magnetinio momento kryptį ir jo sąveiką su išoriniu magnetiniu lauku [59].

Tačiau kiekvieną branduolį supa skirtingas elektronų tankis, o elektronai ekranuoja branduolius nuo magnetinio lauko poveikio. Į tai atsižvelgia ekranavimo konstanta σ , nurodanti, kiek efektyvioji magnetinė indukcija B_{eff} , kurią patiria branduolys, skiriasi nuo tikrosios išorinio lauko magnetinės indukcijos B_0 (36 lygtis).

$$B_{eff} = B_0(1 - \sigma) \quad (36)$$

36 lygtis tinka tik esant izotropiniam pasiskirstymui, pavyzdžiui, tirpaluose, kur molekulės įgyja atsitiktinę orientaciją [60]. Kietuose kūnuose reikia atsižvelgti į anizotropiškumą, todėl bendresniu atveju naudojamas antros eilės 3×3 ekranavimo tenzorius σ , kurį sudaro σ_{ij} elementai, kur i ir j nurodo orientaciją x , y arba z kryptimis tridimensėje erdvėje [60].

Branduoliams charakterizuoti dažniau naudojamas cheminis poslinkis δ , kadangi jis nepriklauso nuo spektrometro naudojamos magnetinės indukcijos. Jis apskaičiuojamas žinant palyginamojo branduolio ekranavimo konstantą σ_{ref} . Pavyzdžiui, eksperimentiniams ^1H branduolių BMR spektrams dažnai naudojamas atskaitos taškas yra tetrametilsilano ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) ^1H branduolių ekranavimo konstanta [61]. Izotropinei sistemai δ taip pat yra skaliarinis dydis ir yra randamas pagal 37 lygtį.

$$\delta = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \approx \sigma_{ref} - \sigma \quad (37)$$

Anizotropiniu atveju naudojamas cheminio poslinkio tenzorius $\boldsymbol{\delta}$, kuris yra simetrinis. Todėl jo elementai δ_{ij} apskaičiuojami ekranavimo tenzorių išskaidžius į simetrinį tenzorių $\boldsymbol{\sigma}^S$ ir antisimetrinį tenzorių $\boldsymbol{\sigma}^A$ ir panaudojus pirmojo tenzorius elementus σ_{ij}^S (38 lygtis) [62].

$$\delta_{ij} = \frac{\sigma_{ref} - \sigma_{ij}^S}{1 - \sigma_{ref}} = \frac{\sigma_{ref} - \frac{1}{2}(\sigma_{ij} + \sigma_{ji})}{1 - \sigma_{ref}} \approx \sigma_{ref} - \frac{1}{2}(\sigma_{ij} + \sigma_{ji}) \quad (38)$$

Ekranavimo konstantų ir cheminių poslinkių skaičiavimui naudojama tankio funkcionalo teorija, tačiau orbitalės sudaromos pagal matavimui invariantiškų atominių orbitalių (angl. *gauge-invariant atomic orbitals*, trumpinys – GIAO) principą. Naudojant įprastas bazines funkcijas rezultatai priklausytų nuo atsitiktinių molekulių pozicijų, o GIAO metodu sudaromos bazinės funkcijos pačios priklauso nuo išorinio lauko magnetinės indukcijos \mathbf{B} , taip išsprendžiant problemą [63]. GIAO bazines funkcijas χ_μ aprašo 39 lygtis.

$$\chi_\mu(\mathbf{B}) = \exp\left(-\frac{i}{2c}(\mathbf{B} \times \mathbf{X}_\mu) \cdot \mathbf{x}\right) \chi_\mu(0), \quad (39)$$

čia c – šviesos greitis, \mathbf{X}_μ – orbitalių centrų koordinatės, \mathbf{x} – elektronų koordinatės [64].

Ekranavimo tenzorius elementus σ_{ij} galima apskaičiuoti įvertinant pagrindinės būsenos banginę funkciją Ψ_0 ir sužadintų būsenų bangines funkcijas Ψ_I , remiantis GIAO metodu bei remiantis tankio funkcionalo teorijoje apibrėžiamu elektroninės dalies hamiltonianu \mathcal{H}_e (40 lygtis).

$$\sigma_{ij} = \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial^2 \mathcal{H}_e}{\partial \mathbf{B}_j \partial m_i^N} \right| \Psi_0 \right\rangle + \sum_I \frac{\left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial \mathcal{H}_e}{\partial \mathbf{B}_j} \right| \Psi_I \right\rangle \left\langle \Psi_I \left| \frac{\partial \mathcal{H}_e}{\partial m_i^N} \right| \Psi_0 \right\rangle}{E_0 - E_I}, \quad (40)$$

čia m_i^N – i -tojo branduolio masė, E_0 ir E_I – pagrindinės ir sužadintų būsenų tikrinės energijos vertės [65].

Taip pat QM/MM modeliavimu galima apskaičiuoti ir sukiniio-sukiniio sąveikos konstantas J [54].

2. 1-ALKIL-3-METILIMIDAZOLIO KATIJONO JONINIŲ SKYSČIŲ IR JŲ MIŠINIŲ SU VANDENIU TARPMOLEKULINĖS STRUKTŪROS TYRIMAI

2.1 Anijonų ir vandens molekulių koordinacija apie katijono imidazolo žiedą

1-alkil-3-metilimidazolio katijono joniniuose skysčiuose ir jų mišiniuose su vandeniu didelę įtaką turi katijono-anijono sąveikos, nes jos yra elektrostatiškai stipriausios. Imidazolo žiedo 2-osios padėties H atomas yra geras vandenilinio ryšio donoras ir pasižymi dideliu rūgštingumu, kurį nulemia C=N π ryšio bei teigiamo krūvio nulemtas elektronų tankio deficitas [66]. Tai lemia, kad tiek eksperimentiniais matavimais, tiek modeliavimais nustatoma, kad anijonai ir vandens molekulės mišiniuose yra linkę koordinuotis prie imidazolo žiedo, ypač 2-osios padėties protono. 2.1.1 ir 2.1.2 skyreliuose aprašomos publikacijos, patvirtinančios tokį koordinacijos pobūdį 1-alkil-3-metilimidazolio katijoną turinčiose sistemose.

2.1.1 Eksperimentiniai rezultatai

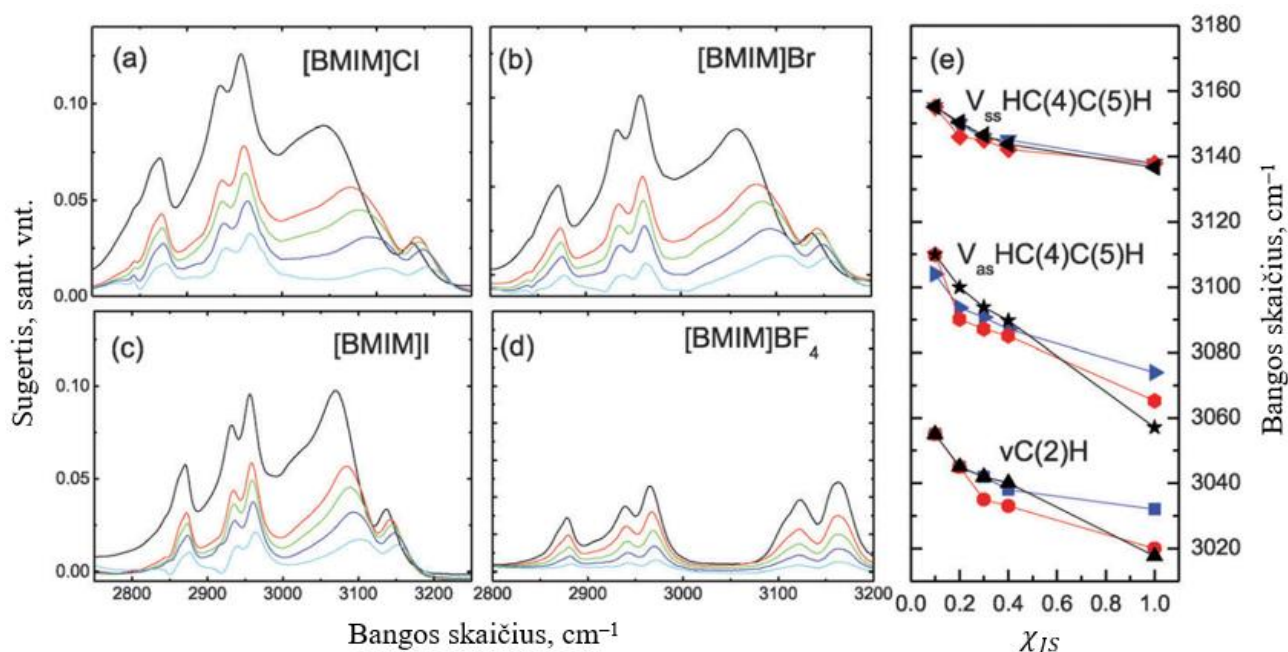
Daugiausiai informacijos apie koordinaciją apie 1-alkil-3-metilimidazolio katijoną suteikiantys eksperimentiniai metodai yra virpesinė spektrometrija, apimanti infraraudonosios spinduliuotės (IR) ir Ramano spektroskopiją, bei BMR spektroskopija.

S. Cha ir bendraautorai [66] atliko joninių skysčių [C₄mim][BF₄], [C₄mim][Cl], [C₄mim][Br], [C₄mim][I] bei jų mišinių su vandeniu IR ir BMR spektroskopinę analizę. Lyginant gryną joninių skysčių IR smailių padėtis buvo pastebėta, jog simetrinio ir antisimetrinio H–C(4)–C(5)–H (čia C(4), C(5) – 4-asis ir 5-asis imidazolo žiedo anglies atomas) virpesio smailės [C₄mim][BF₄] atveju yra reikšmingai didesnės nei halogenidų atveju, pavyzdžiui, antisimetriniam virpesiui: [C₄mim][BF₄] (3122 cm⁻¹), [C₄mim][I] (3078 cm⁻¹), [C₄mim][Br] (3074 cm⁻¹), [C₄mim][Cl] (3057 cm⁻¹). Tai nurodo, kad BF₄⁻ sąveika su katijonu yra visiškai skirtinga lyginant su halogenidų sąveika su katijonu. Atitinkamos tendencijos buvo stebimos ir C(2)–H bei C(2)–D (deuteruotose analoguose) valentinių virpesių atveju, pavyzdžiui, C(2)–H atveju: [C₄mim][BF₄] (3114 cm⁻¹), [C₄mim][I] (3032 cm⁻¹), [C₄mim][Br] (3020 cm⁻¹), [C₄mim][Cl] (3018 cm⁻¹). Vadinasi, anijonai reikšmingai sąveikauja su visais trim imidazolo žiedo vandenilio atomais.

Šių joninių skysčių ir vandens mišinių IR analizė patvirtino, kad [C₄mim][Cl] atveju katijono imidazolo žiedo ir anijono yra stipriausia, o [C₄mim][BF₄] atveju – silpniausia. Tą indikuoja simetrinio ir antisimetrinio H–C(4)–C(5)–H virpesių, C(2)–H virpesio smailių padėčių priklausomybė nuo vandens molinės dalies, kuri yra stipriausia [C₄mim][Cl] atveju ir silpnėja seka [C₄mim][Br], [C₄mim][I], [C₄mim][BF₄] (6 pav.). Taip pat [C₄mim][Cl] atveju reikšmingiausi pokyčiai yra esant didelei vandens molinei daliai, vadinasi, tik esant pakankamai daug vandens yra nutraukiamos stiprios Cl⁻ sąveikos su imidazolo žiedu [66].

BMR analizė atskleidė, jog nuo anijono prigimties labiausiai priklauso 2-osios padėties protono (H₂) cheminis poslinkis, silpnesnė priklausomybė stebima 4-osios ir 5-osios padėties protonų (atitinkamai H₄ ir H₅) atveju. Didžiausi cheminiai poslinkiai – [C₄mim][Cl] atveju, kadangi artimoje aplinkoje esantys Cl⁻ jonai dar labiau deekranuoja protonus. Mišiniuose su vandeniu, kaip ir IR smailių padėtys, taip ir cheminiai poslinkiai didėjant vandens molinei daliai labiausiai kinta [C₄mim][Cl] atveju: H₂ protono cheminis poslinkis sumažėja nuo 10,2 m.d. (milijoninių dalių) gryname joniniame skystyje iki 8,7 m.d., esant 2,4 % joninio skysčio, o H₄ ir H₅ cheminių poslinkių

pokytis nesiekia 1 m.d. Kita vertus, $[C_4mim][BF_4]$ H_2 , H_4 ir H_5 cheminiai poslinkiai praktiškai nekinta 10–100 % joninio skysčio molinių dalių intervale. Šie rezultatai koreliuoja su išvadamis, padarytomis iš IR spektroskopijos duomenų, tik yra patvirtinama, jog anijono sąveika su H_2 protonu yra stipriausia [66].



6 pav. S. Cha ir bendraautorių gauti $[C_4mim][Cl]$ (a), $[C_4mim][Br]$ (b), $[C_4mim][I]$ (c), $[C_4mim][BF_4]$ (d) IR spektrai. Viršutinis spektras (tamsi linija) – mažiausia joninio skysčio molinė dalis (0,024), apatinis spektras (žydra linija) – didžiausia joninio skysčio molinė dalis (1,00).

Dešinėje – $H-C(4)-C(5)-H$ simetrinio ir antisimetrinio bei $C(2)-H$ virpesių smailių padėties priklausomybė nuo joninio skysčio molinės dalies χ_{JS} : mėlyna linija – $[C_4mim][I]$, raudona linija – $[C_4mim][Br]$, juoda linija – $[C_4mim][Cl]$ (adaptuota pagal [66]).

Taip pat IR, BMR, Ramano ir UV spektroskopinę analizę joniniams skysčiams $[C_6mim][X]$ ($X = BF_4^-, Cl^-, PF_6^-$) atliko S. Bilgili ir bendraautoriai [67], tačiau daugiausia informacijos suteikė IR ir BMR spektrai. Panašiai kaip S. Cha ir bendraautorių [66] darbe, $[C_6mim][Cl]$ $C(2)-H$ virpesio smailės padėtis yra per $>100\text{ cm}^{-1}$ didesnė nei $[C_6mim][BF_4]$ ir $[C_6mim][PF_6]$ atvejais. Taip pat H_2 protono poslinkis $[C_6mim][Cl]$ viršija 10 m.d., o $[C_6mim][BF_4]$ ir $[C_6mim][PF_6]$ atvejais nesiekia 9 m.d. Tai patvirtina, jog mažesnis krūvio tankis BF_4^- ir PF_6^- anijonuose lemia reikšmingai silpnesnę koordinacinę sąveiką su H_2 protonu [67].

J. Kausteklis ir bendraautoriai [10] išanalizavo $[C_4mim][NO_3]$ joninį skystį virpesinės spektrometrijos metodais. Buvo bandoma nustatyti, ar nitratas monodentatiškai koordinuojasi prie katijono, ar susidaro dviejų nitrato jonų ir dviejų katijonų dimerai. Iš apskaičiuotų ir eksperimentinių $[C_4mim][NO_3]$ monomerų ir dimerų konfigūracijų IR ir Ramano spektrų nuspręsta, kad vyrauja dimerinės struktūros. Ta patvirtino $N-O$ valentinio virpesio ties $1344-1362\text{ cm}^{-1}$ intensyvumo panašumas teoriniame ir eksperimentiniame IR spektruose, taip pat labai panašūs Ramano smailių ties $1416-1417\text{ cm}^{-1}$ ($-CH_3$ simetrinis deformacinis virpesys) intensyvumai.

J. Kiefer ir bendraautoriai [68] atliko $[C_nmim][TfO]$ joninių skysčių su skirtingo ilgio alkilo pakaitais ($n = 2, 4, 5, 6, 7, 8$) IR analizę ir išsiaiškino, kad alkilo grandinės ilgis neturi reikšmingos įtakos $C(2)-H$ bei $C(4/5)-H$ valentinių virpesių smailių padėtimis (jų vertės yra atitinkamai $3113-$

3116 cm^{-1} ir 3152–3155 cm^{-1}), todėl alkilo grandinė neturi reikšmingos įtakos anijonų koordinacijai prie imidazolo žiedo.

M. S. Gruzdevas ir bendraautoriai [13] panaudojo BMR spektroskopiją tyrinėti katijono-anijono koordinaciją 1-butil-3-metilimidazolio katijono joniniuose skysčiuose $[\text{C}_4\text{mim}][\text{X}]$ ($[\text{X}] = \text{Br}^-$, BF_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SCN^- , PO_4^{3-}). Pastebėta, jog nuo anijono prigimties reikšmingai priklauso sukinio-sukinio sąveikos tarp H_4 ir H_5 protonų konstantos (nuo 7,32 Hz, kai $[\text{X}] = \text{BF}_4^-$, iki 10,99 Hz, kai $[\text{X}] = \text{SCN}^-$). Padaryta išvada, jog butilo pakaitas įtakos koordinacijai prie imidazolo žiedo neturi, o anijonai stipriai koordinuojasi ir prie H_4 bei H_5 protonų. Br^- , SO_4^{2-} , SCN^- atveju buvo fiksuoti didesni H_2 protono cheminiai poslinkiai nei esant kitiems anijonams (skirtumas $>0,2$ m.d.), vadinasi, stipresnis vandenilinis ryšys susidaro esant mažesniems anijonams, nes juose krūvio tankis yra didesnis.

Taigi, daugelis spektroskopinių matavimų numato anijonų sąveiką su imidazolo žiedo H_2 , H_4 ir H_5 protonais.

2.1.2 Modeliavimų rezultatai

Lokalią struktūrą aplink 1-alkil-3-metilimidazolio imidazolo žiedą nesudėtinga nagrinėti atliekant MD simuliacijas, apskaičiuojant radialinio, kampinio bei erdvinio pasiskirstymo funkcijas iš gautų atominių trajektorijų duomenų. Todėl paskelbta nemažai publikacijų su tokiu būdu gautais rezultatais. Tačiau rezultatų tikslumui turi įtakos pasirinkti jėgų lauko parametrai. Tą galima patikrinti apskaičiuojant fizikinius sistemos parametrus (tankį, garavimo šilumą ir pan.) bei atskirų dalelių difuzijos koeficientus, sukiminės relaksacijos laikus ir t.t. Tik esant geram šių dydžių sutapimui su eksperimentiniais duomenimis modeliavimo rezultatai gali būti laikomi kokybiškais.

J. N. Canongia Lopes ir bendraautoriai [27, 28] pasiūlė vienus pirmųjų jėgų laukų C_nmim^+ katijono sistemoms. Gautus MD modeliavimo rezultatus jie įvertino lygindami apskaičiuotus kietos ir skystos būsenos grynų joninių skysčių tankius su eksperimentiškai išmatuotomis vertėmis. Santykinės paklaidos siekė 1–5 % [27, 42, 69]. Autoriai teigia, kad tokių paklaidų būtų galima išvengti modifikuojant subendrintus jėgų lauko parametrus atskiram atvejui [69], tačiau toks sprendimas nėra optimalus.

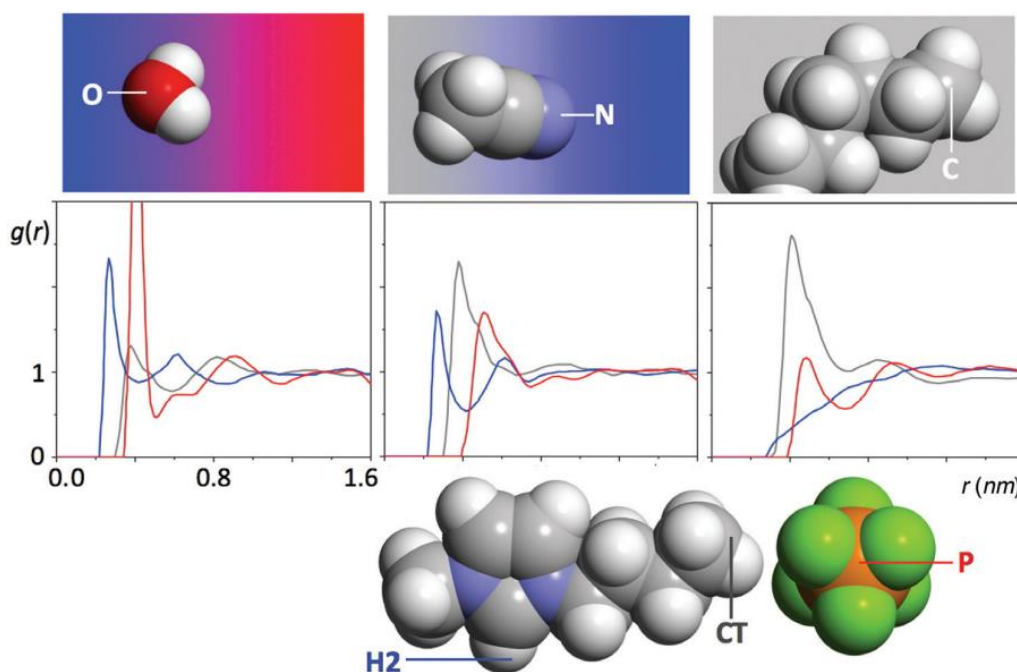
C. Schröder [29] nustatė, kad geriau eksperimentines vertes atitinkančius rezultatus galima gauti sumažinant katijono ir anijono krūvį iki $\pm[0,7e \div 0,9e]$ verčių (e – elementarusis krūvis). Šiam metodui pagrindą suteikė anksčiau atlikti krūvių kvantiniai skaičiavimai: apskaičiuota, jog modeliuojant $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ dujinėje fazėje jonai pasižymi mažesnėmis nei realiomis, $\pm 0,904e$ krūvių vertėmis [70]. Šie rezultatai sudaro pagrindą hipotezei, kad joniniuose skysčiuose vyksta krūvio pernašos reiškiniai [29].

C. Schröder atliko $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OTf}]$ joninio skysčio klasikinius MD modeliavimus naudodamas anksčiau aprašytus J. N. Canongia Lopes ir bendraautorių [27, 28] jėgų lauko parametrus, tačiau naudojo penkias skirtingas jonų krūvių vertes $\pm[0,74e \div 1,00e]$ intervale. Taip pat jie buvo palyginti su modeliavimų naudojant poliarizuojamą jėgų lauką rezultatais. Nustatyta, kad net ir sumažinus krūvių nepavyksta atkartoti sukiminės relaksacijos laikų triflato anijonui, lyginant su poliarizuojamu jėgų lauku. Pastarajame modelyje krūvio-dipolio ir dipolio-dipolio sąveikos priklauso nuo atstumo tarp atomų -3 ir -6 laipsnio, kai visiškai elektrostatiniame modelyje sąveikos priklauso nuo -1 laipsnio, todėl poliarizuojamu jėgų laukas tiksliau aprašo artimąją tam tikros dalelės aplinką ir yra patikimesnis metodas tokių parametrų kaip sukiminės relaksacijos laiko skaičiavimams [29]. Tačiau difuzijos koeficientai sumažinant krūvius padidėja ir tampa artimesni eksperimentinėms vertėms,

todėl patobulinius jėgų lauko parametrus ir naudojant krūvių sumažinimą galima gauti patikimus MD modeliavimo rezultatus [29].

Patobulintus jėgų lauko parametrus $C_n\text{mim}^+$ katijono joniniams skysčiams pasiūlė O. Acevedo ir bendraautoriai [20]. Jie atliko MD modeliavimus su šiuo jėgų lauku ne tik naudojant sveikus (IL2009), bet ir iki $\pm 0,8e$ sumažintus jonų krūvius (0,8*IL2009). Nors krūvių sumažinimas neturėjo vienpusiškos naudos įvairių $C_n\text{mim}^+$ katijono joninių skysčių klampos, šiluminių talpų ir tankių tikslumui, tačiau 0,8*IL2009 jėgų laukas, kitaip nei ankstesni jėgų laukai, nepervertina joninių skysčių garavimo šilumą lyginant su eksperimentinėmis vertėmis. Svarbiausias 0,8*IL2009 privalumas buvo atskleistas vertinant dinamines dalelių savybes: gauti jonų difuzijos koeficientai gerai atitinka empirinę Vogel-Fulcher-Tamman lygtį (iki kelių procentų santykinės paklaidos). To nepavyksta užtikrinti naudojant J. N. Canongia Lopes ir bendraautorių jėgų lauką [27] – net sumažinus krūvius 0,8 daugikliu, gaunamos difuzijos koeficiento vertės yra maždaug dvigubai nukrypusios nuo Vogel-Fulcher-Tamman lygties rezultatų [20]. Todėl 0,8*IL2009 jėgų laukas yra pranašesnis siekiant gauti patikimus MD modeliavimų rezultatus.

Tačiau tiek naudojant J. N. Canongia Lopes [28, 29], tiek O. Acevedo [20] pasiūlytus jėgų laukus, gaunama panaši informacija apie lokalią struktūrą prie katijono imidazolo žiedo. K. Shimizu, C. E. S. Bernardes ir J. N. Canongia Lopes [71] apskaičiavo radialinio pasiskirstymo funkcijas $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ joninio skysčio mišiniams su vandeniu, acetonitrilu (CH_3CN) ir *n*-heksanu (C_6H_{14} , 7 pav.). Stebima, jog prie rūgštingesnio H_2 protono stipriausia koordinuojasi polinės H_2O molekulės, o nepolinės *n*-heksano molekulės prie imidazolo žiedo nesikoordinuoja [71].

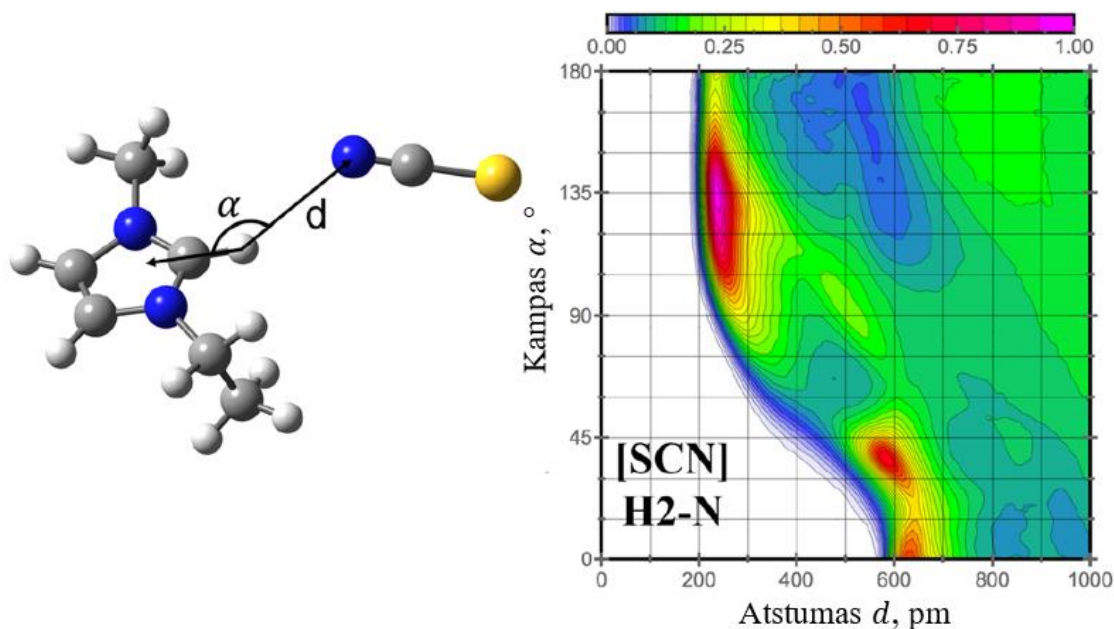


7 pav. Kairėje – vandens O atomo radialinio pasiskirstymo funkcijos apie imidazolo žiedo H_2 atomą (mėlyna linija), butilo pakaito galinį anglies atomą C_T (pilka linija) ir anijono P atomą (raudona linija) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ir vandens mišinyje. Centre – analogiškos radialinio pasiskirstymo funkcijos acetonitrilo N atomui, dešinėje – *n*-heksano terminaliniam C atomui (adaptuota pagal [71]).

O. Acevedo ir bendraautoriai [20] apskaičiavo radialinio pasiskirstymo funkcijas $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TfO}]$ joniniam skysčiui tarp triflato anijono O atomo ir įvairių katijono H atomų. Pagal jų

pirmojo piko intensyvumus patvirtinta, jog stipriausiai anijonai koordinuojasi prie H₂ atomo, silpniau – prie H₄ ir H₅ atomų. Silpniausia yra anijonų koordinacija prie butilo grandinės H atomų.

Taip pat buvo apskaičiuotos ir jungtinės pasiskirstymo funkcijos [C₂mim][SCN] joniniam skysčiui įvertinant SCN⁻ orientaciją prie katijono H₂ atomo. Iš jos galima daryti išvadą, jog anijono koordinacijai būdingas ir orientacinis specifškumas: didžiausia tikimybė, kad anijono N atomas su C₂-H₂ ryšiu imidazolo žiede sudaro ~130° kampą, o būdingiausi atstumai yra 200–300 nm. Galima daryti išvadą, jog vyrauja kryptinga sąveika – vandenilinis ryšys tarp H₂ ir anijono N atomų [20].



8 pav. Jungtinė atstumų-kampų pasiskirstymo funkcija SCN⁻ azoto atomui apie katijono imidazolo žiedo H₂ atomą. Fiksuotas kampas ir atstumas pažymėti iliustracijoje kairėje (adaptuota pagal [20]).

Tiek O. Acevedo ir bendraautoriai [20], tiek M. H. Kowsari ir S. M. Torabi [22] apskaičiavo ir erdvinio pasiskirstymo funkcijas anijonų koordinacijai prie imidazolo žiedo. Tiek [C₄mim][Cl], tiek [C₄mim][BF₄], tiek [C₄mim][NO₃] atvejais anijonas prie H₂ atomo koordinuojasi iš dviejų pusių: virš imidazolo žiedo plokštumos ir žemiau jos. Stipri, bet mažiau lokali yra ir anijonų koordinacija prie H₄ ir H₅ atomų.

Taip pat M. H. Kowsari ir S. M. Torabi [22] tyrinėjo ir [C₄mim][NO₃] bei vandens mišinių lokalią struktūrą atlikdami MD simuliacijas su J. N. Canongia Lopes ir bendraautorių jėgų lauko parametrais [27]. Iš nitrato anijono N atomo radialinio pasiskirstymo apie katijono H₂ atomą funkcijų buvo nustatyta, kad anijonų koordinacija prie H₂ atomo tendencingai silpnėja didėjant vandens molinei daliai. Vandens O atomo radialinio pasiskirstymo apie katijono H₂ atomą funkcijos pirmojo piko intensyvumas taip pat mažėja didėjant vandens molinei daliai – vadinasi, esant daugiau vandens energetiškai palankesnės yra vanduo-vanduo arba vanduo-anijonas sąveikos. Erdvinio pasiskirstymo funkcijos patvirtina, jog esant didelei vandens molinei daliai H₂O molekulės prie H₂, H₄ ir H₅ atomų koordinuojasi tuose pačiuose erdvės regionuose kaip ir nitrato jonai [22].

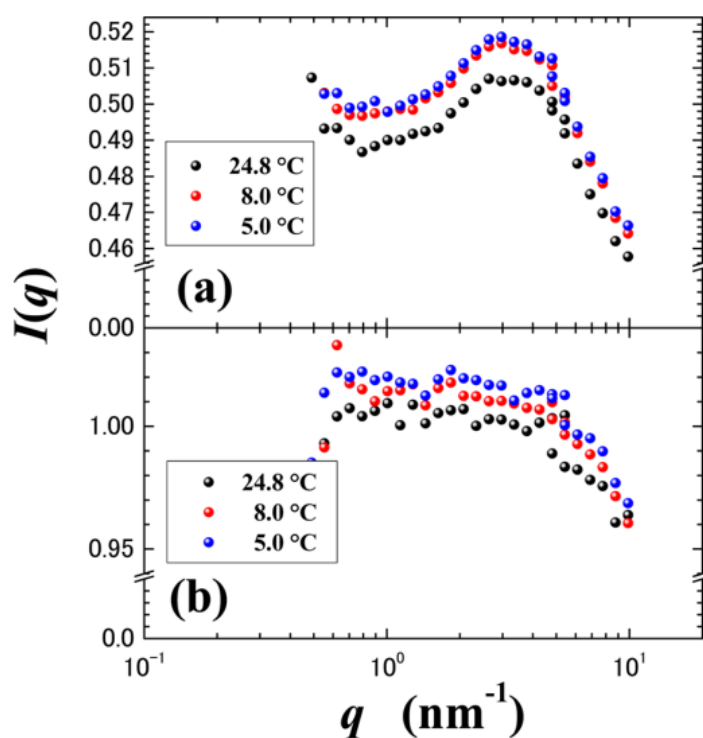
T. Koishi [23] apskaičiavo [C₄mim][X] (X = BF₄⁻, NO₃⁻, PF₆⁻, NTf₂⁻) ir vandens mišinių įvairias radialinio pasiskirstymo funkcijas. Pastebėta, jog NO₃⁻ ir H₂O radialinio pasiskirstymo funkcijos pagrindinis pikas nemažėja, kai vandens molinė dalis didėja nuo 1 % iki 4 % (tokia anomalija nestebima kitų anijonų atveju). Taip pat apskaičiuota, jog didžiausias vandens molekulių H atomų koordinacijos skaičius apie anijonus yra NO₃⁻ atveju, mažiausias – NTf₂⁻ atveju. Vadinasi, nitrato jonas yra stipriausias vandenilinio ryšio akceptorius lyginant su kitais tirtais anijonais. Tai turi

įtakos ne tik anijonų ir vandens koordinacijai apie imidazolo žiedą, bet taip pat gali lemti ir skirtingą anijonų-vandens sąveikos pobūdį bei vandens klasterių susidarymo tikimybės sumažėjimą esant didesnei vandens molinei daliai.

2.2 Vandens kišenių susidarymo hipotezė

2.2.1 Eksperimentiniai rezultatai

Pastaraisiais metais nagrinėjant joninių skysčių ir vandens mišinių tarpmolekulinę struktūrą kilo atviras klausimas – ar šiuose mišiniuose susidaro vandens kišenės? Vandens kišenės – tai iš daugiau nei kelių vandens molekulių sudarytos kelių nanometrų skersmens struktūros, kurių susidarymą mišiniuose su joniniais skysčiais pirmieji numatė H. Abe ir bendraautorai [19]. Jie atliko dviejų skirtingų joninių skysčių: $[C_4mim][NO_3]$ ir $[DEME][NO_3]$ ($DEME^+$ – N,N-dietil-N-metil-N-(2-metoksietil)amonio jonas), mišinių su deuteruotu vandeniu (D_2O) mažo kampo Rentgeno spindulių sklaidos (SAXS) ir mažo kampo neutronų sklaidos (SANS) matavimus esant skirtingoms temperatūroms. Nors SAXS rezultatai nenumatė jokio nanoheterogeniškumo tirtuose mišiniuose, tačiau iš SANS matavimų išplaukia, jog $[C_4mim][NO_3]$ ir D_2O mišiniuose, kur D_2O molinė dalis yra 77,8 %, yra stebimas nanostruktūrų, kurių sklaidos funkcijos pikas yra ties 3 nm^{-1} , egzistavimas (3 pav.). Buvo padaryta išvada, jog vanduo klasterizuojasi į 1,5–2,2 nanometrų dydžio kišenes [19, 72] Tačiau $[DEME][NO_3]$ ir D_2O mišiniuose toks nanoheterogeniškumas fiksuotas nebuvo, todėl didelę įtaką sistemos tarpmolekulinei struktūrai turi katijono prigimtis. Temperatūra reikšmingos įtakos rezultatams neturėjo.



9 pav. H. Abe ir bendraautorių užregistruotos mažo kampo neutronų sklaidos funkcijos $[C_4mim][NO_3]$ (a) ir $[DEME][NO_3]$ (b) joninių skysčių mišiniams su deuteruotu vandeniu D_2O . D_2O molinė dalis 77,8 % (a) atveju ir 79,6 % (b) atveju (adaptuota pagal [19]).

Savo išvadą H. Abe su bendraautoriais vėliau pagrindė ir panaudodami diferencinę skenuojančią kalorimetriją (DSC) [73]. Įvairios sudėties $[C_4mim][NO_3]$ ir D_2O mišiniai buvo šildomi nuo $-100\text{ }^\circ\text{C}$ iki $50\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros ir fiksuojami faziniai virsmai. $>94\%$ D_2O molinę dalį turinčiuose mišiniuose stebėtas ledo virsmas į skystą mišinį, o $<70\%$ atveju – kieta mišinio fazė virto į vienokios struktūros joninio skysčio kristalus ir skystą mišinį vienoje temperatūroje, o kitoje temperatūroje įvyko dar vienas fazinis virsmas – joninio skysčio kristalai persitvarkė į kitą polimorfinę būseną. Tik esant $70\text{--}94\%$ deuteruoto vandens molinei daliai vyko vienas fazinis perėjimas iš kieto mišinio į skystą ir tai buvo susieta su tuo, kad vandens kišenės yra per mažos būti ledo nukleacijos centrais, todėl D_2O ledo fazė negali susidaryti [73].

Taip pat vandens kišenių susidarymas yra grindžiamas ir ^1H BMR spektroskopijos rezultatais. K. Saihara ir bendraautoriai [24] tyrė šešis skirtingus joninius skysčius: tris su tuo pačiu anijonu ($[DEME][BF_4]$, $[C_2mim][BF_4]$ ir $[C_4mim][BF_4]$) bei tris su tuo pačiu katijonu ($[C_4mim][Cl]$, $[C_4mim][Br]$, $[C_4mim][I]$). Buvo nustatinėjami jų mišinių su H_2O ir D_2O (moliniu santykiu 1:1) ^1H BMR cheminiai poslinkiai, jų pokytis keičiant vandens terpę, taip pat protonų mainų prie katijono imidazolo žiedo 2-osios padėties ir tarp H_2O ir HOD dalelių greitis bei difuzijos koeficientai. Buvo pastebėta, jog vandens molekulių difuzija ir $H_2O\text{--}HOD$ protonų mainai yra neįprastai lėti esant mažesnei nei 90% bendrai H_2O ir D_2O molinei daliai ir tai buvo susieta su vandens buvimu kišenėse. Keičiant katijoną reikšmingų skirtumų BMR spektruose nebuvo fiksuojama, tačiau keičiant anijoną H_2O ir HOD BMR signalų integralų santykiai reikšmingai kito, todėl protonų mainus stipriau veikia anijono prigimtis, o vandens-katijono sąveika ne tokia pasireiškianti [24].

Vandens kišenių susidarymas buvo tiriamas ir pasitelkiant virpesinę spektrometriją. $[C_4mim][NO_3]$ ir D_2O mišinių Ramano spektrus užrašė V. Kausteklis ir bendraautoriai [15]. Pastebėta, jog NO_3^- anijono deformacinio virpesio smailių bangos skaičius pradeda tiesiškai didėti esant didesnei nei 61% vandens molinei daliai. Tačiau iš vandenilinio ryšio virpesių smailių intensyvumų pastebėti net du netolydumai ties 60% ir ties 85% . Buvo padaryta išvada, jog $60\text{--}85\%$ vandens molinių dalių intervale susidaro nauja mišinio fazinė būseną, kurioje yra vandens kišenių [15].

J. Cascão ir bendraautoriai [74] atliko $[C_4mim][BF_4]$ ir vandens mišinių dinaminį BMR parametrų matavimus ir nustatė BF_4^- difuzijos koeficientų ir rotacijos dažnio priklausomybę nuo temperatūros. Pastebėta, jog anijono translacijos energinis barjeras kinta nežymiai didėjant vandens molinei daliai, tačiau rotacijos energinis barjeras ženkliai sumažėja jau esant 10% vandens molinei daliai. Padaryta išvada, jog vanduo telkiasi į regionus tarp anijonų ir katijonų ir „konkuruoja“ su anijonais dėl sąveikos su katijonu, tačiau vienareikšmiško patvirtinimo, ar tie regionai gali būti laikomi vandens kišenėmis, autoriai nepateikia [74].

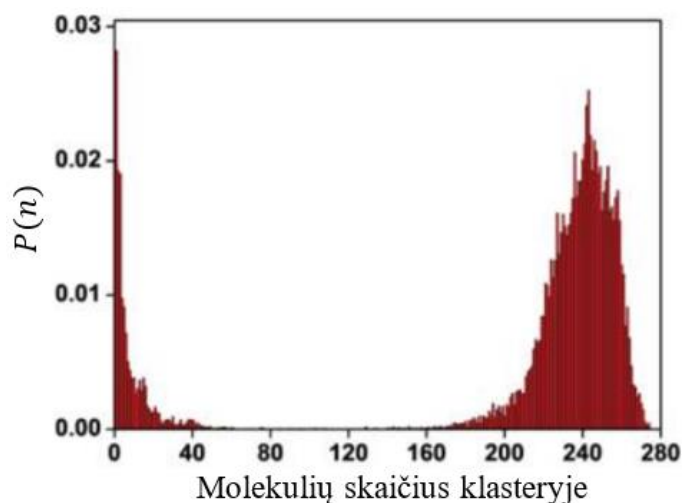
S. S.Bystrov ir bendraautoriai [25], atlikę $[C_4mim][X]$ ($X = BF_4^-, NO_3^-, TfO^-, I^-, Br^-, Cl^-$) mišinių su vandeniu BMR matavimus, apskaičiavo dalelių reorientacijos laikus ir difuzijos koeficientai – jie kinta monotoniškai didėjant vandens molinei daliai iki 80% , todėl autoriai kvestionuoja heterogeniškumą, t.y. vandens kišenių susiformavimą. Autoriai savo rezultatus susiejo su K. Saiharos ir kt. darbu [24] ir padarė išvadą, jog BMR parametrus labiau lemia pati heterogeniška joninių skysčių prigimtis: vandens molekulės lokalizuojasi poliniuose regionuose (ką patvirtina ir J. Cascão ir bendraautorių [74] tyrimai), bet naujos kišenės nesusidaro.

Eksperimentiniais tyrimais nepateikiama vieningo atsakymo apie vandens kišenių egzistavimą $[C_n\text{mim}]^+$ katijono joninių skysčių ir vandens mišiniuose, todėl problemai spręsti verta pasitelkti ir modeliavimo metodus.

2.2.2 Modeliavimų rezultatai

Dar prieš iškeliant vandens kišenių egzistavimo hipotezę mokslininkai jau skelbė MD modeliavimo publikacijas, kuriose analizuojamas vandens klasterių susidarymas joninių skysčių ir vandens mišiniuose. M. Moreno ir bendraautoriai [75] analizavo $[C_4mim][BF_4]$ ir H_2O mišinius (8:1, 4:1, 2:1 ir 1:1 molinių dalių santykiai), atlikdami MD modeliavimą naudojant J. N. Canongia Lopes ir bendraautorių jėgų lauko parametrus [27], ir apskaičiavo tikimybes $P(n)$, kad vandens molekulė priklauso iš n molekulių sudarytam vandens klasteriui. Buvo pritaikytas kriterijus, kad dvi vandens molekulės priklauso tam pačiam klasteriui, jei atstumas tarp jų deguonies atomų neviršija 3,5 Å. Visose tirtose sistemose $P(1)$ vertė buvo didžiausia, bet didėjant vandens moliniai daliai tolydžiai mažėjo $P(1)$ vertė ir didėjo $P(n \geq 3)$ vertės. Vadinasi, esant iki 50 % vandens molinės dalies laipsniškai formuojasi maži, kelių molekulių vandens klasteriai, tačiau nanometrų eilės dydžio vandens kišenės stebėtos nebuvo [75].

Naudodami tą patį jėgų lauką, vandens klasterizacijos analizę $[C_2mim][C_2H_5SO_4]$ ir vandens mišiniams atliko C. E. S. Bernardes ir bendraautoriai [76]. Jie tyrinėjo >50 % vandens molinių dalių intervalą ir nustatė, kad ties 50 % vyrauja maži klasteriai, o ties 90 % viršijamas perkoliacijos limitas – praktiškai visos vandens molekulės sistemoje sudaro vientisą tinklą. Esant 80 % vandens molinei daliai dauguma vandens molekulių yra linijiniame tinkle ir yra maža dalis mažų vandens klasterių, tačiau vandens kišenių, sudarytų iš keliasdešimt vandens molekulių, susidarymo tikimybė maža (10 pav.) [76].



10 pav. C. E. S. Bernardes ir bendraautorių pateiktas vandens molekulių buvimo klasteryje, sudarytame iš n molekulių, tikimybių $P(n)$ skirstinys $[C_2mim][C_2H_5SO_4]$ ir vandens mišiniui, kuriame vandens molinė dalis yra 80 % (adaptuota pagal [76]).

Vėliau publikuotuose modeliavimo darbuose jau skiriama daugiau dėmesio vandens kišenių galimam susidarymui. C. E. S. Bernardes ir bendraautoriai [26] atliko MD modeliavimo tyrimą įvairių joninių skysčių ir vandens mišiniams. $[C_4mim][NO_3]$ ir vandens mišiniams (vandens molinės dalys 80 % ir 90 %) apskaičiuoti struktūros faktoriai ir rezultatai palyginti su H. Abe ir bendraautorių [19] paskelbtu SAXS ir SANS tyrimu. Struktūros faktoriaus pikas esant 80 % vandens stebimas ties 4–5 nm^{-1} , o 90 % atveju šio piko nebelieka (viršytas perkoliacijos limitas). Tačiau pikas ties 4–5 nm^{-1} yra ir gryname joniniame skystyje. Autoriai daro išvadą, kad šiuos pikus labiau lemia nepolinių regionų įsiterpimas į polinį molekulių tinklą, o ne vandens kišenės [26].

A. Verma ir bendraautoriai [77] panaudojo poliarizuojamą jėgų lauką [C₄mim][X] (X – NO₃⁻, BF₄⁻, OTf⁻, PF₆⁻, NTf₂⁻) joninių skysčių ir vandens mišinių (iki 25 % vandens molinės dalies) MD modeliavimui. Atkreipta dėmesį į tai, kad net esant mažesnei nei 10 % vandens molinei daliai, hidrofobiškų joninių skysčių mišiniuose (kai anijonas yra PF₆⁻ arba NTf₂⁻) yra dalis vandens molekulių, kurios sudaro 4 vandenilinius ryšius su kitomis vandens molekulėmis. Kituose joniniuose skysčiuose stebėta labai maža tikimybė, kad vanduo sudaro 3 ir 4 vandenilius ryšius su kitomis vandens molekulėmis. Vadinasi, anijono prigimtis gali sąlygoti didelių vandens klasterių (kišenių) susidarymą [77].

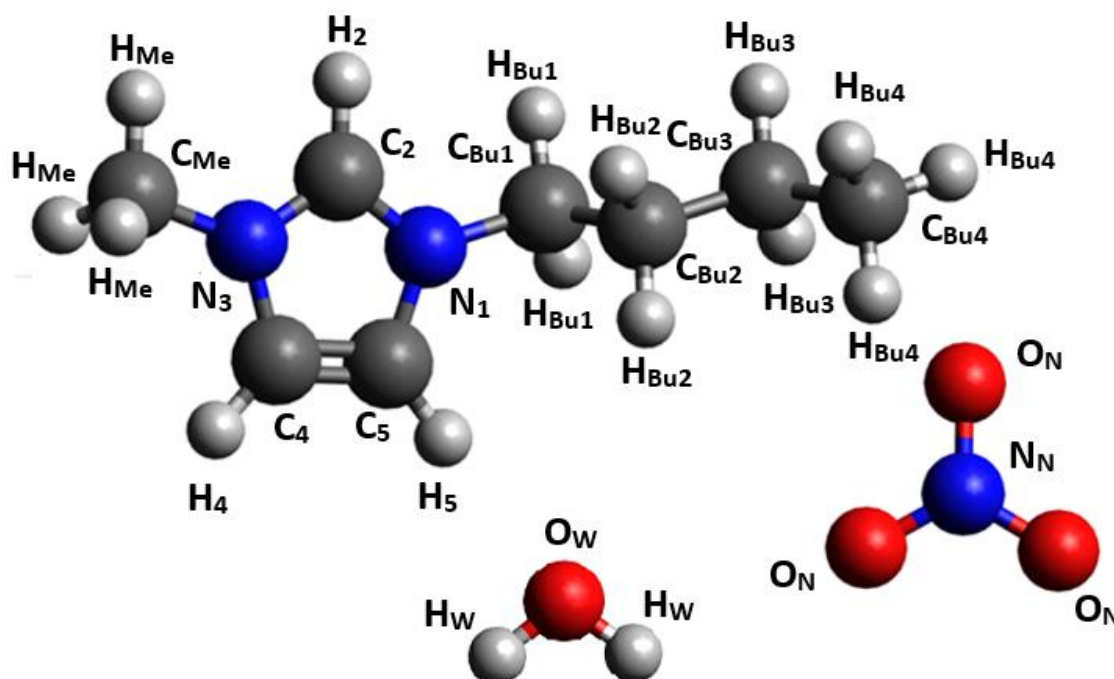
[C₄mim][Cl] joninio skysčio ir jo mišinių su vandeniu MD analizę atliko D. Lengvinaitė ir bendraautoriai [21]. Jie nustatė, kad radialinio pasiskirstymo funkcijose esant 75 % vandens molinei daliai kokybinių pokyčių nestebima lyginant su mažesnėmis vandens molinėmis dalimis. Taip pat atlikus QM/MM simuliacijas apskaičiuoti vandens ir imidazolo žiedo H₂ protono cheminiai poslinkiai. Vandens ¹H BMR poslinkių vertės 34–98 % vandens molinių dalių intervale kinta tolydžiai – tai indikuoja, kad chlorido jonų koordinacija aplink vandens molekulės kinta laipsniškai. Jokių indikacijų, kad susidaro vandens kišenės, nebuvo pastebėta [21].

Vandens kišenių klausimas yra vis dar atviras ir reikalauja sudėtingos struktūrinės analizės. Iki šiol publikuoti darbai atskleidžia, kad vandens klasterizaciją labiausiai lemia mišinio sudėtis ir anijono prigimtis, tačiau nėra tvirtų išvadų dėl joninių skysčių ir vandens mišiniuose vyraujančių pagrindinių tarpmolekulinės struktūros motyvų.

3. MODELIAVIMO TYRIMŲ METODIKA

3.1 [C₄mim][NO₃] joninio skysčio ir jo mišinių su vandeniu sistemų paruošimas

Modeliuojamų sistemų paruošimui pirmiausia buvo sudarytos pradinės jonų struktūros. C₄mim⁺ katijono struktūra buvo sumodeliuota „Avogadro 1.2.0“, NO₃⁻ anijono struktūra: „GaussView 5.0“ programa, fiksuojant D_{3h} taškinę jono simetrijos grupę, o vandens molekulei buvo pasirinktas standartinis TIP3P vandens modelis. 11 pav. pateiktos pradinės katijono, anijono ir vandens struktūros bei atomų žymenys, kurie yra toliau naudojami šiame darbe.



11 pav. C₄mim⁺, NO₃⁻ ir H₂O pradinės struktūros ir atomų žymenys.

Toliau buvo pasiruošiama modeliavimui naudojant tris skirtingus jėgų laukus: CL (J. N. Canongia Lopes ir bendraautorių [27, 28], jonų krūviai ±1), 0,8*CL (tie patys parametrai, tik visi taškiniai atomų krūviai padauginti iš 0,8, todėl jonų krūviai yra ±0,8) ir 0,8*IL2009 (O. Acevedo ir bendraautorių [20], jonų krūviai ±0,8). Visi C₄mim⁺ ir NO₃⁻ jėgų lauko parametrai ir taškiniai krūviai iš publikacijų suvesti naudojantis „Amber18“ programiniu paketu, prieš tai parametrus perskaičiavus taip, kad jie atitiktų 17 lygties funkcinę formą. Lenardo-Džounso potencialų parametrams perskaičiuoti taikytos Lorenco-Berteloto kombinavimo taisyklės. Vandens molekulėms aprašyti naudotas TIP3P modelis ir jėgų lauko parametrai.

Pradinės sistemų geometrijos buvo sudarytos „Packmol“ programa panaudojant pradines C₄mim⁺, NO₃⁻ ir H₂O geometrijas. Skaičiavimams su CL ir 0,8*CL jėgų laukais buvo sudarytas gryno joninio skysčio ansamblis su 250 joninių porų 40 Å kubinėje dėžėje. Šiam ansamblui suteikiami trumpiniai IL250 ir 0,8*IL250 (atitinkamai naudojamas CL ir 0,8*CL jėgų laukas).

Atsižvelgus į tankio rezultatus (kurie aprašyti 4.1 skyrelyje), skaičiavimams su 0,8*IL2009 jėgų lauku buvo sudaryta sistema iš 500 joninių porų 50 Å kubinėje dėžėje. Šiai sistemai suteikiamas trumpinys IL:WAT=100:0.

Taip pat buvo sudaryti ir joninio skysčio bei vandens mišinių trys ansambliai, kurie tarpusavyje skiriasi sudėtimi (vandens ir joninio skysčio molinėmis dalimis χ_{WAT} ir χ_{IL}):

1. 500 C₄mim⁺, 500 NO₃⁻ jonų ir 125 H₂O molekules 65 Å briaunos ilgio kubinėje dėžėje (sistemos trumpinys IL:WAT=80:20, $\chi_{IL} = 80\%$, $\chi_{WAT} = 20\%$);
2. 500 C₄mim⁺, 500 NO₃⁻ jonų ir 500 H₂O molekulių 65 Å briaunos ilgio kubinėje dėžėje (sistemos trumpinys IL:WAT=50:50, $\chi_{IL} = 50\%$, $\chi_{WAT} = 50\%$);
3. 500 C₄mim⁺, 500 NO₃⁻ jonų ir 2000 H₂O molekulių 65 Å briaunos ilgio kubinėje dėžėje (sistemos trumpinys IL:WAT=20:80, $\chi_{IL} = 20\%$, $\chi_{WAT} = 80\%$).

Visoms šioms sistemoms „Amber18“ paketo programa „LEaP“ sudaryti topologijos (.top) ir koordinacinių (.crd) failai, kuriais naudojantis vykdomos MD simuliacijos.

3.2 [C₄mim][NO₃] joninio skysčio ir jo mišinių su vandeniu MD modeliavimas

3.2.1 Atliktos MD simuliacijos

Pirmiausia atliekamas MD modeliavimas gryno joninio skysčio ansambliams, iš kurio rezultatų būtų gaunamos tankio vertės. Tam IL250, 0,8*IL250 ir IL:WAT=100:0 gryno joninio skysčio sistemoms pirmiausia atliekama energijos minimizacijos simuliacija (1000 minimizacijos ciklų naudojant stačiausio nuolydžio metodą). Po to šioms trimis sistemoms atliekama NVT ansamblio simuliacija (IL250 ir 0,8*IL250 atveju – 500 ps, IL:WAT=100:0 – 5 ns trukmės) 298 K temperatūroje. Visoms toliau aprašomoms NVT ir NPT simuliacijoms yra naudojamas Lanževano termostatas ir Berendseno barostatas. Sąveikos baigties atstumas r_c visose simuliacijose – 12 Å, o integravimo žingsnelis lygus 1 fs.

Statistinė pusiausvyra MD modeliavime greičiau pasiekama, jei dalelėms suteikiama didesnė kinetinė energija. Todėl prieš atliekant pagrindines NPT simuliacijas IL250, 0,8*IL250 ir IL:WAT=100:0 sistemų temperatūra pirmiausia pakeliama iki 500 K ir atliekama pradinė NPT simuliacija. Toliau temperatūra laipsniškai mažinama iki 450 K ir iki 400 K. Galiausiai, atliekamos pagrindinės NPT simuliacijos tankiams nustatyti. Tam pasirenkamos keturios skirtingos temperatūros: 313 K, 323 K, 333 K ir 343 K. Šiose temperatūrose 1-butyl-3-metilimidazolio nitratas yra skystos būsenos atmosferos slėgyje, todėl modeliavimo rezultatai geriau atitiks eksperimentinius duomenis. IL250, 0,8*IL250 ir IL:WAT=100:0 NPT ansamblių simuliacijų trukmės pateiktos 1 lentelėje.

1 lentelė. IL250, 0,8*IL250 ir IL:WAT=100:0 gryno joninio skysčio sistemų ir IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50, IL:WAT=20:80 mišinių sistemų NPT simuliacijų trukmės skirtingose temperatūrose. Žvaigždute pažymėtos simuliacijos, kurių rezultatai panaudoti tankio apskaičiavimui.

Temperatūra, K	500	450	400	343*	333*	323*	313*
IL250 simuliacijos trukmė, ns	2	-	2	12	12	12	12
0,8*IL250 simuliacijos trukmė, ns	4	-	8	12	12	12	12
IL:WAT=100:0 simuliacijos trukmė, ns	20	5	5	60	40	40	40
IL:WAT=80:20 simuliacijos trukmė, ns	20	5	5	60	-	-	-
IL:WAT=50:50 simuliacijos trukmė, ns	20	5	5	60	-	-	-
IL:WAT=20:80 simuliacijos trukmė, ns	20	5	5	60	-	-	-

Tarpmolekulinės struktūros analizei yra tinkamesni NVT ansambliai. Tankių analizės pagrindu tolesniam modeliavimui atsisakyta CL ir $0,8 \cdot CL$ jėgų laukų, todėl toliau modeliuojama tik IL:WAT=100:0 sistema. Atliekamos dvi NVT simuliacijos: pirmoji (20 ns) statistinei pusiausvyrai pasiekti, o antroji (20 ns) yra naudojama tarpmolekulinės struktūros analizei. Grynam joniniam skysčiui šios dvi NVT simuliacijos atliekamos visose keturiose temperatūrose (313 K, 323 K, 333 K ir 343 K).

IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80 mišinių sistemų modeliavimui taip pat naudojamas tik $0,8 \cdot IL_{2009}$ jėgų laukas. Joms taip pat atliekama 1000 ciklų energijos minimizacijos simuliacija, 5 ns pradinė NVT simuliacija ir toliau laipsniškai mažinant temperatūrą atliekamos NPT simuliacijos, kurių trukmės pateiktos 1 lentelėje. Mišiniam pasirinkta nustatyti tankį bei atlikti tarpmolekulinės struktūros analizę tik 343 K temperatūroje.

Galiausiai, kaip ir IL:WAT=100:0 sistemai, mišinių sistemoms irgi atliktos dvi 20 ns trukmės NVT simuliacijos.

3.2.2 Rezultatų apdorojimas

Sistemų vidutiniams tankiams įvertinti pirmiausia yra pavaizduojamos NPT simuliacijų tankių, kurie į rezultatų failus išrašomi kas 20 ps, priklausomybės nuo simuliacijos trukmės. Per paskutinių 10 ns intervalą yra brėžiamos krypties linijos, kurių tiesės lygtis nurodo, į kokią vertę konverguoja sistemos tankis. Tik IL:WAT=100:0 sistemos atveju 313 K temperatūroje krypties linija buvo brėžiama per paskutinių 20 ns intervalą dėl stiprių tankio verčių svyravimų paskutinių 10 ns intervale, o IL250 sistemos atveju 313 K temperatūroje krypties linija brėžiama per paskutines 5 ns. Galutinis sistemos tankis ρ buvo apskaičiuojamas pagal 41 lygtį.

$$\rho = at_{gal} + b, \quad (41)$$

čia a ir b yra nubrėžtos tiesės krypties koeficientas ir laisvasis narys, o t_{gal} yra laikas simuliacijos pabaigoje (sutampa su simuliacijos trukme).

Iš apskaičiuotų tankių IL250, $0,8 \cdot IL_{250}$ ir IL:WAT=100:0 sistemoms sudarytos $\rho(T)$ (tankio-temperatūros) priklausomybės. Šios priklausomybės yra maždaug tiesinės, todėl tiesės lygčių parametrai yra naudojami kaip pagrindiniai kriterijai įvertinti, kuris jėgų laukas (CL, $0,8 \cdot CL$ ar $0,8 \cdot IL_{2009}$) yra tinkamiausias tarpmolekulinei analizei. Palyginimui naudojamos eksperimentinės vertės, kurias densitometriškai grynam $[C_4mim][NO_3]$ užfiksavo B. Mokhtarani ir bendraautorai [78].

IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80 mišinių sistemų tankiams sudaroma $\rho(\chi_{WAT})$ (tankio-vandens molinės dalies) priklausomybė ir ji palyginama su M. D. Bermejo ir bendraautorių [79] densitometriškai nustatytais $[C_4mim][NO_3]$ ir H_2O mišinių tankio vertėmis.

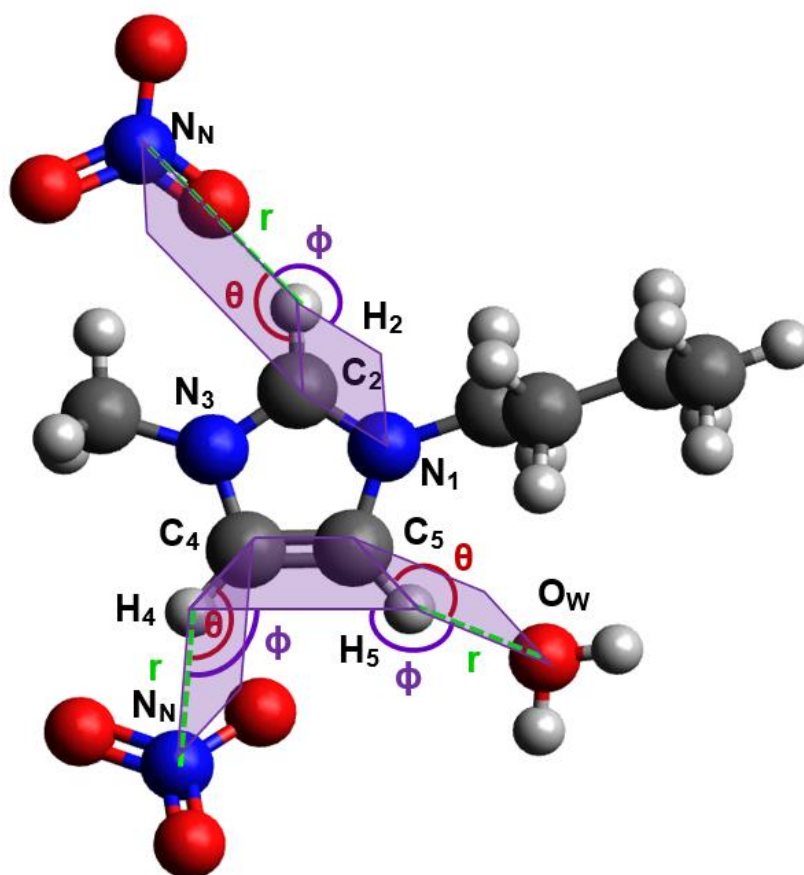
Tarpmolekulinei analizei yra naudojamos 20 ns atomų trajektorijos, gautos atlikus NVT simuliacijas IL:WAT=100:0, IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80 sistemoms. Radialinės funkcijos užrašomos naudojantis „Amber18“ paketo programa „cpptraj“. Šiame darbe yra aptariamos nitrato jono atomų N_N , O_N ir vandens molekulės atomų O_W , H_W radialinio pasiskirstymo apie $C_4mim^+ H_2$, H_4 ir H_5 atomus funkcijos. Iš šių funkcijų apskaičiuojami ir N_N , O_N , O_W , H_W koordinacijos skaičiai apie H_2 , H_4 ir H_5 atomus, pasinaudojant 26 lygtimi.

Po to atliekama ir kampinė analizė, kurios rezultatai pateikiami dvidimensėmis kontūrinėmis $r-\theta$ ir $r-\phi$ diagramomis: r – atstumas tarp sąveikaujančių atomų, θ – kampas, ϕ – dvisienis

kampas, kurių geometrinė prasmė pateikiama 12 pav. Diagramose tikimybė, kad N_N arba O_W atomai bus atitinkamu atstumu ir kampu arba atstumu ir dvisieniu kampu H_2 , H_4 arba H_5 atžvilgiu, yra vaizduojama spalvų skale. Analizuojami šie atstumai, kampai ir dvisieniai kampai ($X - N_N$ arba O_W):

- apie H_2 : atstumas H_2-X , kampas C_2-H_2-X , dvisienis kampas $N_1-C_2-H_2-X$;
- apie H_4 : atstumas H_4-X , kampas C_4-H_4-X , dvisienis kampas $C_5-C_4-H_4-X$;
- apie H_5 : atstumas H_5-X , kampas C_5-H_5-X , dvisienis kampas $C_4-C_5-H_5-X$.

Duomenys kampinei analizei gauti iš NVT simuliacijų 343 K temperatūroje galutinių trajektorijų failų atrinkus 1000 konfigūracijų IL:WAT=100:0 ir IL:WAT=80:20 sistemoms ir 500 konfigūracijų IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80 sistemoms. Šios konfigūracijos apdorotos „Python“ kodu, kuriuo išrenkami visi N_N arba O_W atomai, esantys ne didesniu nei 6 Å atstumu nuo H_2 , H_4 arba H_5 atomo, bei išrašomi atstumai ir kampai arba dvisieniai kampai. 6 Å atstumas yra pagrįstas radialine analize, kadangi į šį intervalą patenka ir artimiausios NO_3^- bei H_2O dalelės, ir tos dalelės, kurios koordinuojasi prie gretimų imidazolo žiedo vandenilio atomų nagrinėjamojo atžvilgiu. $r-\theta$ ir $r-\phi$ diagramose rezultatai yra normuojami iš sferinio tūrio elemento $r^2 \sin \theta$ ($r-\phi$ diagramose – tik iš r^2), kaip įprasta vaizduojant jungtines pasiskirstymo funkcijas, bei iš bendro duomenų skaičiaus tokiu būdu, kad visų tikimybių dvidimensėje diagramoje suma būtų lygi 1.



12 pav. Kampinėje analizėje siejami atstumai r , kampai θ ir dvisieniai kampai ϕ , pažymėti trim atvejais: N_N prie H_2 , N_N prie H_4 ir O_W prie H_5 .

Galiausiai, analizuojant tas pačias 500–1000 konfigūracijų atliekama ir vandens klasterizacijos analizė. „Python“ kodu įvertinama ar šalia vienos vandens molekulės O_W atomo yra bent vienas kitas O_W atomas atstumu, mažesniu nei 3,5 Å. Šis atstumas sutampa su pirmuoju radialinio pasiskirstymo funkcijos minimumu gryname vandenyje, taip pat klasterizacijos analizei šį atstumą naudojo M.

Moreno ir bendraautoriai [75]. Toliau sekama, ar O_w atomams, rastiems $<3,5 \text{ \AA}$ atstumu nuo pirmojo O_w atomo, yra analogiškų kaimyninių O_w atomų iki kol apibrėžiamos vandens molekulių klasterio ribos. Rezultatai pateikiami tikimybėmis $P(n)$, kad vandens molekulė priklauso iš n molekulių sudarytam klasteriui. Šių tikimybų vertės 4.4 skyrelyje pateikiamos histogramos pavidalu.

3.3 [C₄mim][NO₃] joninio skysčio ir jo mišinių su vandeniu QM/MM modeliavimas

3.3.1 Atliktos QM/MM simuliacijos

QM/MM simuliacijos yra atliekamos panaudojant galutinių NVT simuliacijų konfigūracijas kaip pradines QM/MM sistemas. Iš IL:WAT=100:0, IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80 sistemų yra išrenkama 100 konfigūracijų (gautų kas 200 ps NVT simuliacijoje) ir jose atsitiktiniu būdu pasirenkamas vienas C₄mim⁺ katijonas, kuris įtraukiamas į QM/MM sistemos kvantinę dalį. Kadangi sprendžiant iš 4.2 dalyje aprašytų koordinacijos skaičių, prie H₂ atomo koordinuojasi vidutiniškai 2–3 nitrato jonai arba vandens molekulės, o prie H₄ ir H₅ atomų koordinacija yra silpnesnė, į kvantinę dalį taip pat įtraukiamos trys dalelės (gali būti C₄mim⁺, NO₃⁻ arba H₂O), esančios arčiausiai H₂ atomo, dvi dalelės, esančios arčiausiai H₄, ir dvi dalelės, esančios arčiausiai H₅ atomo. Visos likusios dalelės priklauso klasikinei sistemos daliai.

Analogiškai daromos ir QM/MM simuliacijos, kai centrinė yra H₂O molekulė, tik skaičiavimų skaičius padvigubinamas iki 200, siekiant statistiškai patikimesnių rezultatų. Taip pat į kvantinę sistemos dalį įtraukiamos dvi dalelės, artimiausios O_w atomui ir po vieną dalelę, artimiausią kiekvienam H_w atomui (replikuojant tetraedrinį pirmąjį koordinacijos sluoksnį).

Visam konfigūracijų rinkiniui programa „Dalton“ yra atliekami QM/MM skaičiavimai, naudojant hibridinį PBE0 funkcionalą. Skaičiavimuose, kuriuose centrinė dalelė yra C₄mim⁺, aplink katijoną esančioms septynioms dalelėms yra naudojamos 3-21G bazinės funkcijos, kurios nereikalauja daug skaičiavimo resursų. Centriniam katijonui apibrėžiamos def2-TZVP bazinės funkcijos, kurios pasižymi geresniu rezultatų tikslumu nei dažnai naudojamos Poplo bazinės funkcijos [80]. Skaičiavimuose, kuriuose centrinė dalelė yra H₂O, visai kvantinei daliai naudojamos def2-TZVP bazinės funkcijos. Klasikinė dalis aprašoma ir MD modeliavimui naudotais 0,8*IL2009 ir TIP3P jėgų lauko parametrais. Sąveikos baigties atstumas r_C šiuose skaičiavimuose yra 20 Å.

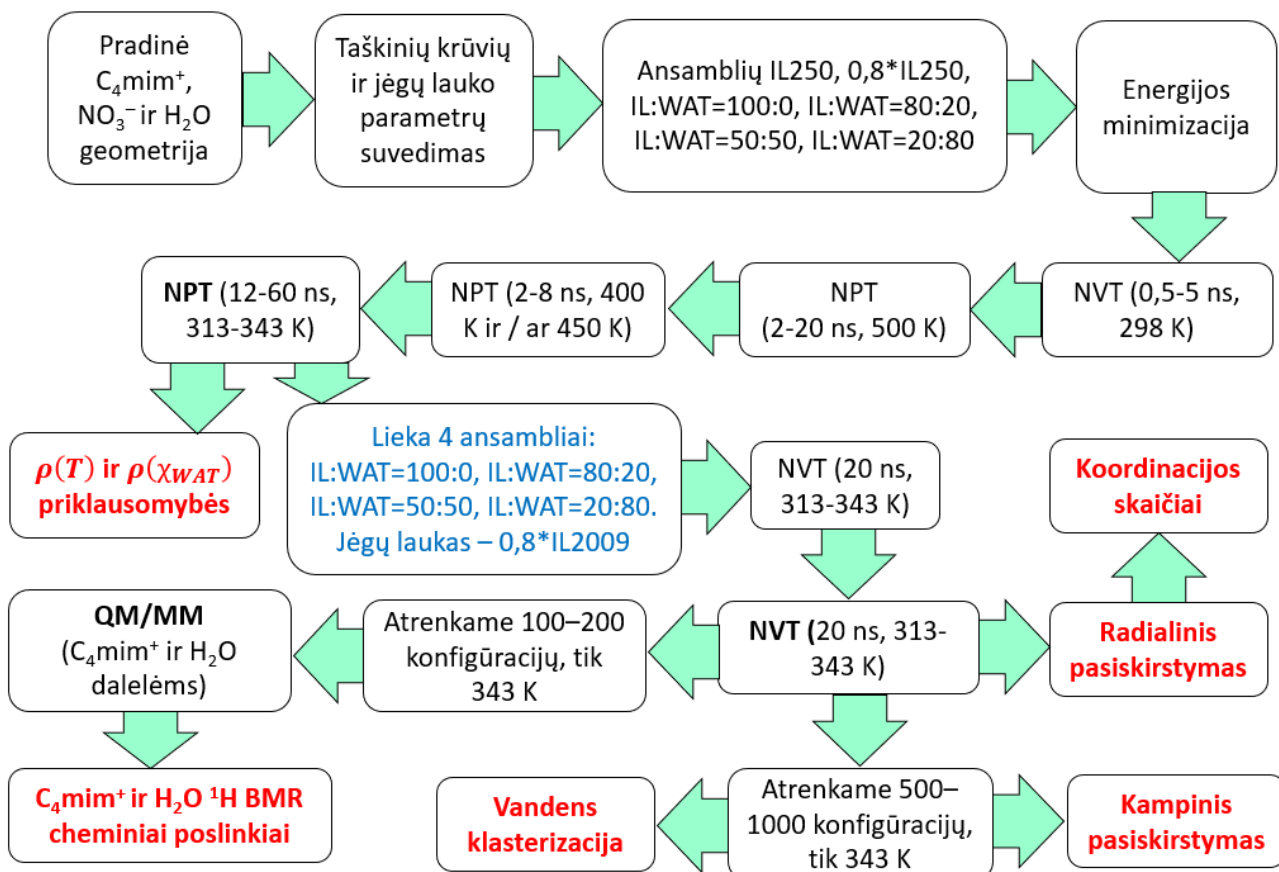
3.3.2 Rezultatų apdorojimas

QM/MM simuliacijose visoms konfigūracijoms yra apskaičiuojami centrinio katijono arba vandens molekulės atomų branduolių BMR parametrai. Svarbiausi iš jų – izotropinės ekranavimo konstantos. Visų konfigūracijų C₄mim⁺ ¹H branduolių ekranavimo konstantos yra suvidurkinamos, o palyginamąja konstanta σ_{ref} pasirenkama suvidurkinta terminalinių butilo pakaito protonų (H_{Bu4}) ekranavimo konstanta. Likusiems protonams pritaikant 37 lygtį apskaičiuojami cheminiai poslinkiai. Tokiu būdu sudaromi katijono ¹H BMR spektrai keturiose sistemose: IL:WAT=100:0, IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80.

H₂O ¹H BMR cheminiai poslinkiai neskaičiuojami – suvidurkinamos tik ekranavimo konstantos ir jų kitimo tendencija yra palyginama su eksperimentinių cheminių poslinkių kitimo tendencija.

Gauti apskaičiuoti ^1H BMR spektrai 343 K palyginami su 298 K temperatūroje užrašytais eksperimentiniais ^1H BMR spektrais grynam $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ ir jo mišiniams su vandeniu, kurių sudėtys yra artimos simuliuotų sistemų sudėtims. Lyginant cheminių poslinkių absoliutines vertes ir jų kitimo tendencijas priklausomai nuo vandens molinės dalies sprendžiama, ar apskaičiuoti ^1H BMR spektrai atkartoja eksperimentiškai fiksuojamas tendencijas. Rezultatai aprašomi 4.5 dalyje.

13 pav. pateikiama apibendrinta visų vykdytų simuliacijų ir skaičiavimų schema.



13 pav. Atliktų simuliacijų, skaičiavimų ir gautų rezultatų schema.

4. [C₄mim][NO₃] JONINIO SKYSČIO IR JO MIŠINIŲ SU VANDENIU TARPMOLEKULINĖS STRUKTŪROS ANALIZĖ

4.1 Joninio skysčio ir mišinių su vandeniu tankiai

1–3 prieduose yra pateiktos IL250, 0,8*IL250 ir IL:WAT=100:0 sistemų tankio priklausomybės nuo NPT simuliacijos trukmės keturiose skirtingose temperatūrose (313 K, 323 K, 333 K ir 343 K), o 4 priede pateikta mišinių IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50, IL:WAT=20:80 sistemų tankio priklausomybės nuo NPT simuliacijos trukmės 343 K temperatūroje. Jose yra pažymėtos krypties linijos, kurių tiesės parametrai a ir b , atitinkantys 41 lygties formą, yra pateikti 2 lentelėje. 2 lentelėje taip pat pateikiamos pagal 41 lygtį apskaičiuotos galutinės tankio vertės visoms simuliuotoms sistemoms.

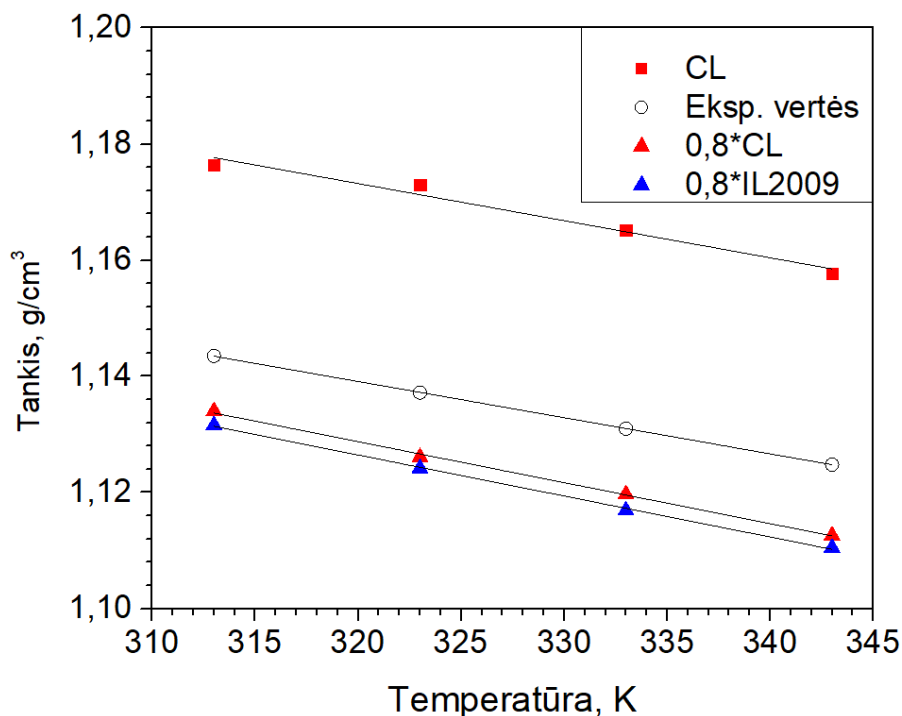
2 lentelė. Visų modeliuotų sistemų tiesės parametrai a ir b bei iš jų apskaičiuotos tankio vertės ρ skirtingose temperatūrose.

Sistema	χ_{IL}	χ_{WAT}	Temperatūra, K	$a, \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{ps}^{-1}$	$b, \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho, \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
IL250	1,00	0,00	313	-6,7205	1,1773	1,1764
	1,00	0,00	323	23,469	1,1702	1,1730
	1,00	0,00	333	5,6566	1,1646	1,1652
	1,00	0,00	343	-20,595	1,1602	1,1577
0,8*IL250	1,00	0,00	313	-10,153	1,1352	1,1340
	1,00	0,00	323	-25,013	1,1291	1,1261
	1,00	0,00	333	7,7846	1,1187	1,1197
	1,00	0,00	343	13,231	1,1110	1,1126
IL:WAT=100:0	1,00	0,00	313	3,1356	1,1304	1,1316
	1,00	0,00	323	-8,7089	1,1277	1,1242
	1,00	0,00	333	-2,1205	1,1178	1,1169
	1,00	0,00	343	9,9168	1,1046	1,1105
IL:WAT=80:20	0,80	0,20	343	1,0667	1,1055	1,1061
IL:WAT=50:50	0,50	0,50	343	10,016	1,0888	1,0948
IL:WAT=20:80	0,20	0,80	343	1,7916	1,0579	1,0589

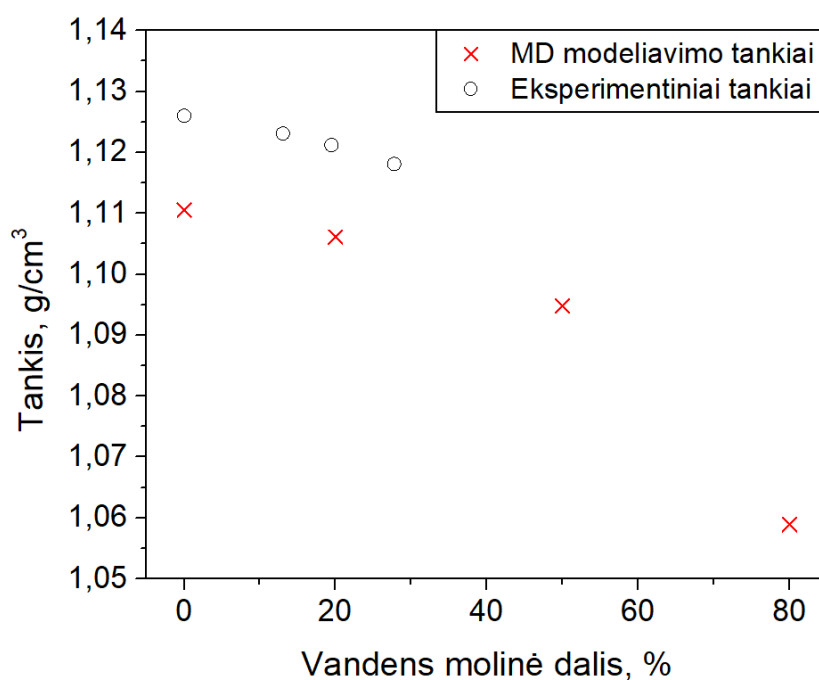
14 pav. pateikiamos tankių priklausomybės nuo temperatūros $\rho(t)$ sistemoms IL250, 0,8*IL250, IL:WAT=100:0 bei jos palyginamos su eksperimentine priklausomybe [78]. Pastebėta, jog naudojant CL jėgų lauko parametrus, kai jonų krūviai yra nesumažinti (± 1), tankiai yra pervertinami per daugiau nei $0,03 \text{ g/cm}^3$ (santykinė paklaida viršija 3 %). Taip pat šių sistemų (IL250) tankių priklausomybė nuo temperatūros nėra tokia ideali (patikslintas determinacijos koeficientas $R^2 = 0,962$) kaip eksperimentinė ($R^2 = 0,99998$), todėl CL jėgų laukas nėra tinkamas tarpmolekulinei joninių skysčių ir vandens mišinių analizei.

Lyginant 0,8*CL ir 0,8*IL2009 jėgų laukus, jie abu nulemia tankių verčių sumažėjimą per 1–1,5 % nuo eksperimentinių verčių. Abiejų priklausomybių krypties koeficientas sutampa ($-0,000706 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$), tačiau eksperimentiniai tankiai nuo temperatūros priklauso silpniau ($-0,000623 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$). Nepaisant to, kad 0,8*CL vertės yra artimesnės, tiesinė priklausomybė šiek tiek idalesnė

0,8*IL2009 atveju ($R^2 = 0,9983$, o 0,8*CL atveju $R^2 = 0,9976$). Kadangi daugiklį, iš kurio dauginami krūviai, galima pasirinkti laisvai, todėl pagrindiniu kriterijumi jėgų lauko pasirinkimui tampa literatūroje išsakomi CL jėgų lauko trūkumai. Todėl tarpmolekulinės struktūros $[C_4mim][NO_3]$ joniniame skystyje ir jo mišiniuose su vandeniu nagrinėjimui pasirinkti 0,8*IL2009 jėgų lauko parametrai.



14 pav. Grynų joninių skysčių tankių priklausomybė nuo temperatūros naudojant CL (sistema IL250), 0,8*CL (sistema 0,8*IL250) ir 0,8*IL2009 (sistema IL:WAT=100:0) jėgų lauko parametrus ir eksperimentiškai nustatytų $[C_4mim][NO_3]$ tankių [78] priklausomybė nuo temperatūros.



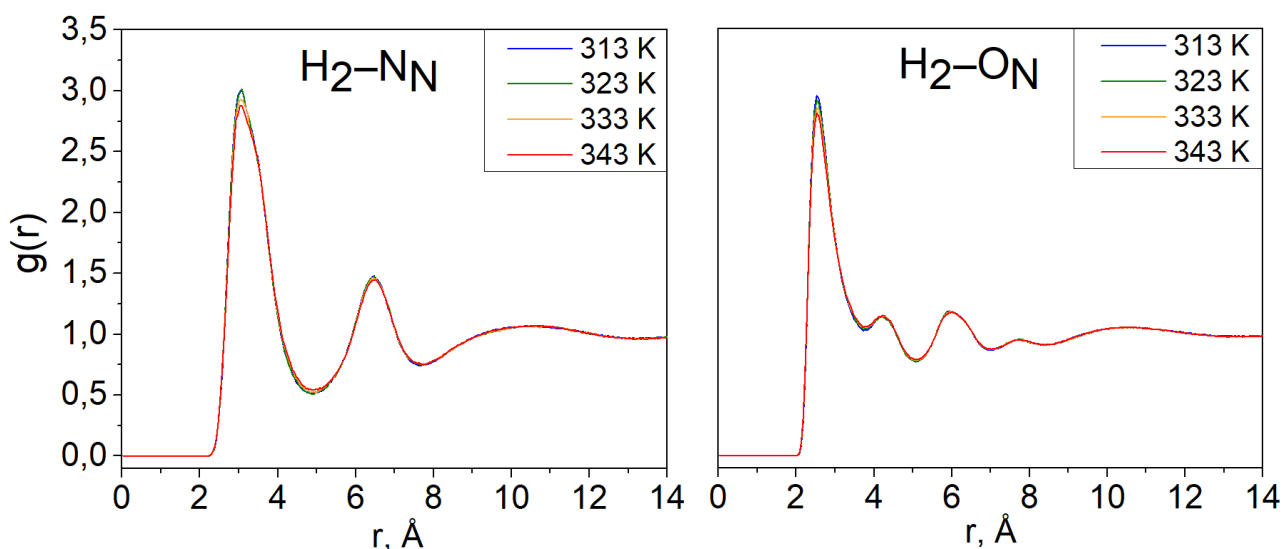
15 pav. MD modeliavimu naudojant 0,8*IL2009 jėgų lauką gauta gryno $[C_4mim][NO_3]$ ir jo mišinių su vandeniu tankių priklausomybė nuo vandens molinės dalies bei palyginimas su eksperimentiškai gautomis vertėmis [79].

15 pav. pateikiama joninio skysčio ir jo mišinių su vandeniu tankių priklausomybė nuo vandens molinės dalies, gauta modeliuojant IL:WAT=100:0, IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80 sistemas tik naudojant 0,8*IL2009 jėgų lauko parametrus. Kaip ir gryno joninio skysčio atveju, taip ir mišiniuose stebimas maždaug 1,5 % tankių nuvertinimas lyginant su eksperimentiniais duomenimis [79]. Kokybiškai priklausomybė nuo vandens molinės dalies artima eksperimentiniams rezultatams iki 25 % vandens molinės dalies, tačiau dėl eksperimentinių duomenų trūkumo negalima atlikti išsamesnio palyginimo esant didesnėms vandens molinėms dalims.

4.2 Joninio skysčio ir mišinių su vandeniu radialinio pasiskirstymo analizė

Kadangi šiame darbe yra tiriama anijonų ir vandens koordinacija apie imidazolo žiedą, svarbiausias yra radialinis pasiskirstymas apie H₂, H₄ ir H₅ atomus imidazolo žiede C₄mim⁺ jone.

Pirmiausia įvertinta temperatūros įtaka tarpmolekulinei struktūrai gryname joniniame skystyje. 16 pav. pateiktos dvi radialinio pasiskirstymo funkcijos $g(r)$: nitrato N_N ir O_N atomams apie H₂ atomą C₄mim⁺ jone. Iš jų galima spręsti, kad temperatūros įtaka tarpmolekulinei struktūrai yra menka: skirtingose temperatūrose $g(r)$ funkcijos praktiškai persikloja, stebimi tik labai nežymūs pirmojo piko intensyvumo pokyčiai didėjant temperatūrai sistemoje. Tai turi nežymią įtaką nitrato atomų koordinacijos skaičiams prie H₂ atomo, tačiau kokybinių skirtumų nėra: daugiausiai NO₃⁻ jonų prie H₂ atomo koordinuojasi maždaug 3,0–3,1 Å (H₂–N_N $g(r)$ funkcijos pirmojo piko padėtis) atstumu ir stebimas antras maksimumas ties >6 Å. Tiesiogiai su H₂ sąveikaujantys O_N atomai yra vidutiniškai 2,5–2,6 Å atstumu nuo H₂, o to paties nitrato jono tolimesnius O_N atomus nurodo mažas pikas ties >4 Å H₂–O_N $g(r)$ funkcijoje.



16 pav. Radialinio pasiskirstymo funkcijos nitrato jono N_N (kairėje) ir O_N (dešinėje) atomams apie C₄mim⁺ jono H₂ atomą 313 K, 323 K, 333 K ir 343 K temperatūrose IL:WAT=100:0 sistemoje.

Temperatūra taip pat turi menką įtaką ir N_N bei O_N atomų koordinacijai prie H₄ ir H₅ atomų C₄mim⁺ jone. Atitinkamos radialinio pasiskirstymo funkcijos yra pateikiamos 5 priede.

Taip pat temperatūros įtaka tarpmolekulinei struktūrai buvo įvertinta ir apskaičiuojant koordinacijos skaičius (KS). 3 lentelėje pateikiamos jų vertės ir nurodoma r_{min1} – pirmojo $g(r)$ funkcijos minimumo, iki kurio yra integruojama 26 lygtyje esanti funkcija – vertė.

3 lentelė. N_N arba O_N koordinacijos skaičiai apie H_2 , H_4 ir H_5 atomus IL:WAT=100:0 sistemoje.

Atomų pora	T = 313 K		T = 323 K		T = 333 K		T = 343 K	
	$r_{min1}, \text{Å}$	KS	$r_{min1}, \text{Å}$	KS	$r_{min1}, \text{Å}$	KS	$r_{min1}, \text{Å}$	KS
H_2-N_N	4,875	1,95	4,925	1,97	4,975	1,99	4,925	1,95
H_2-O_N	3,725	2,90	3,725	2,89	3,825	3,04	3,775	2,91
H_4-N_N	4,475	1,52	4,425	1,48	4,475	1,48	4,425	1,45
H_4-O_N	3,525	2,10	3,625	2,23	3,575	2,12	3,575	2,11
H_5-N_N	4,525	1,50	4,475	1,46	4,375	1,38	4,475	1,44
H_5-O_N	3,525	2,05	3,625	2,19	3,525	2,01	3,625	2,07

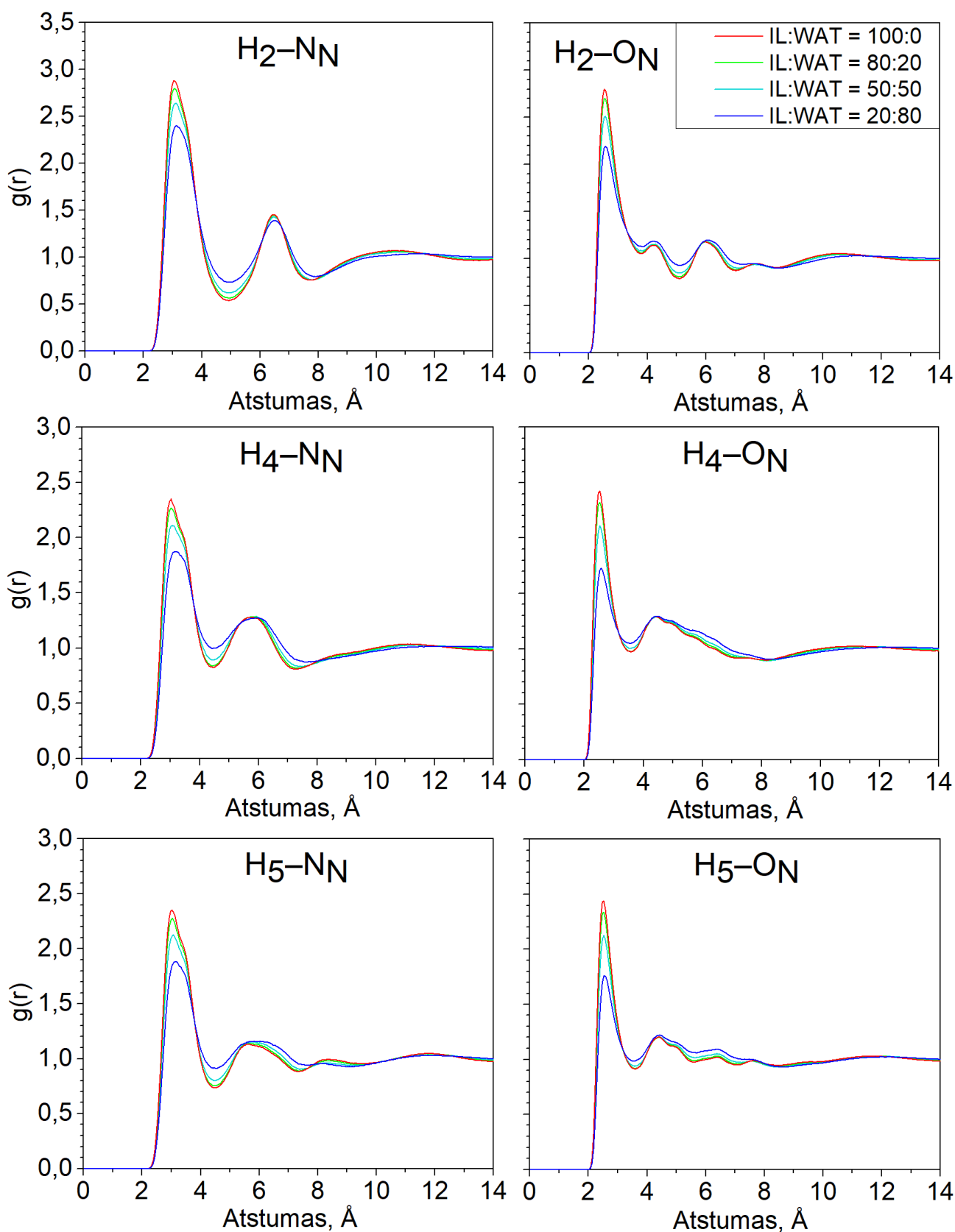
Jei r_{min1} vertė sutampa, stebimas koordinacijos skaičių mažėjimas kelių šimtųjų ribose temperatūrai padidėjant nuo 313 K iki 343 K – toks nežymus skirtumas ir matomas radialinio pasiskirstymo funkcijose. Reikėtų atkreipti dėmesį į tai, kad prie H_2 atomo gryname joniniame skystyje vidutiniškai koordinuojasi beveik 2 nitrato jonai, o prie H_4 ir H_5 atomų koordinacija silpnesnė – KS vertės mažesnės per maždaug pusę vieneto. Svarbu pastebėti, kad O_N atomų pirmajame koordinaciniame sluoksnyje yra maždaug 1,4–1,5 karto daugiau nei N_N atomų – atsižvelgiant ir į mažesnes r_{min1} vertes galima daryti išvadą, jog dalis nitrato jonų sąveikauja vienu deguonies atomu su H_2 , H_4 ir H_5 atomais, o dalis – dviem deguonies atomais.

Dar svarbesnė yra mišinio sudėties įtaka pasiskirstymui prie imidazolo žiedo. 17 pav. yra pateikiamas radialinio pasiskirstymo funkcijos nitrato N_N ir O_N atomams apie H_2 , H_4 ir H_5 atomus IL:WAT=100:0 sistemoje ir mišinių IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50, IL:WAT=20:80 sistemose. Iš jų galima spręsti, kad nepriklausomai nuo vandens molinės dalies NO_3^- koordinuojasi prie H_2 , H_4 ir H_5 atomų, kadangi visose H_j-N_N ($j = 2, 4, 5$) $g(r)$ funkcijose stebimas pagrindinis pikas ties 3,0–3,2 Å. Antrojo piko ties 5,9–6,1 Å (H_4-N_N ir H_5-N_N atveju) arba 6,4–6,6 Å (H_2-N_N atveju) kilmė – NO_3^- koordinacija priešingoje imidazolo žiedo pusėje, pavyzdžiui, H_2-N_N $g(r)$ antrasis pikas nurodo nitrato jonus, esančius prie H_4 arba H_5 atomų. H_j-O_N $g(r)$ funkcijose pagrindinis pikas ties 2,5–2,6 Å nurodo artimiausius NO_3^- deguonies atomus, mažas pikas ties >4 Å – dėl tolimesnių O_N atomų tuose pačiuose NO_3^- jonuose, o pikas ties >6 Å nurodo O_N koordinaciją priešingoje imidazolo žiedo pusėje. Pastarosios dvi smailės H_4-O_N ir H_5-O_N atveju susilieja.

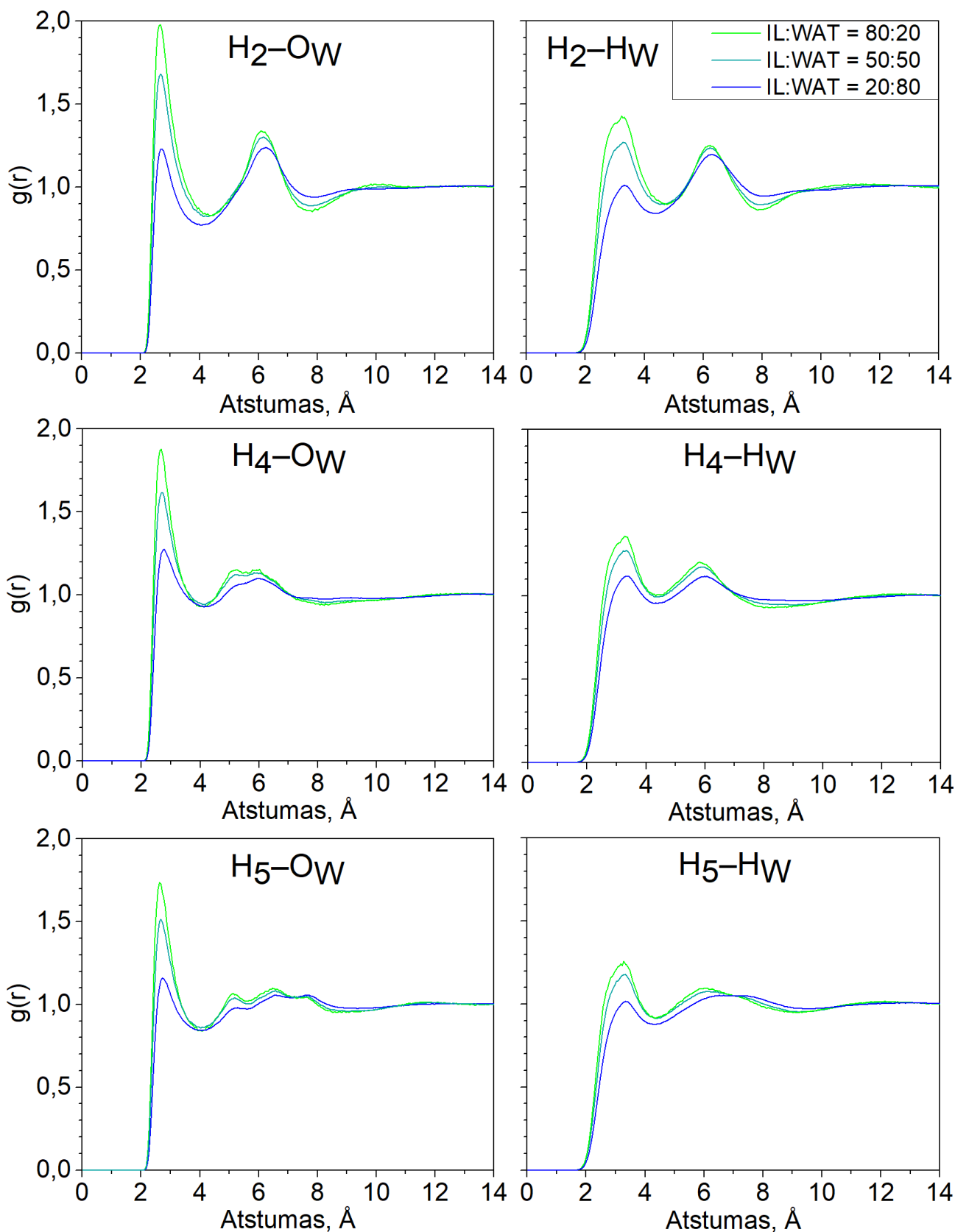
Vandens molinės dalies didėjimo pagrindinis poveikis – pirmojo koordinacijos piko $g(r)$ funkcijose mažėjimas. Vanduo gali mažinti NO_3^- koordinaciją arba sudarydamas anijonas-vanduo sąveikas, arba koordinuodamasis prie katijono tuose pačiuose regionuose kaip ir NO_3^- jonai.

18 pav. pateikiamos analogiškos radialinio pasiskirstymo funkcijos vandens O_w ir H_w atomams mišinių sistemose. Iš jų galima spręsti, kad kokybiškai vandens pasiskirstymas apie imidazolo žiedo vandenilius yra toks pats kaip ir nitrato jonų: 2,6–2,7 Å H_j-O_w $g(r)$ funkcijose nurodo artimiausias prie H_2 , H_4 ir H_5 koordinuotas vandens molekulės (atitinkamas pikas H_j-H_w $g(r)$ funkcijose – ties 3,1–3,2 Å), o antrinės smailės, esančios ties >5 Å atstumais tiek H_j-O_w , tiek H_j-H_w atveju nurodo koordinaciją priešingoje imidazolo žiedo pusėje.

Pažymėtina, kad radialinio pasiskirstymo funkcijų pikai yra intensyviausi esant mažai vandens molinei daliai ($\chi_{WAT} = 20$ %), vadinasi, tikimybė vandens molekulei koordinuotis prie katijono mažėja didėjant vandens molinei daliai. Tai gali reikšti, jog katijonas-vanduo sąveikos negali konkuruoti su katijonas-anijonas sąveikomis, todėl vanduo labiau linkęs sudaryti vanduo-vanduo arba vanduo-anijonas sąveikas.



17 pav. Radialinio pasiskirstymo funkcijos nitrato jono N_N ir O_N atomams apie C_4mim^+ jono H_2 , H_4 ir H_5 atomus gryno joninio skysčio IL:WAT=100:0 ir mišinių IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50, IL:WAT=20:80 sistemose.



18 pav. Radialinio pasiskirstymo funkcijos vandens molekulių O_W ir H_W atomams apie C_4mim^+ jono H_2 , H_4 ir H_5 atomus mišinių IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50, IL:WAT=20:80 sistemose.

4 lentelėje pateikiami koordinacijos skaičiai nitrato N_N , O_N bei vandens O_W , H_W atomams gryno joninio skysčio IL:WAT=100:0 ir mišinių IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50, IL:WAT=20:80 sistemose, apskaičiuoti iš 17–18 pav. pateiktų radialinio pasiskirstymo funkcijų. Didėjant vandens

molinei daliai, nitrato koordinacija silpnėja prie visų imidazolo žiedo H atomų, tačiau esant nedidelei, $\chi_{WAT} = 20\%$ vandens molinei daliai KS verčių pokytis, lyginant su grynu joniniu skysčiu, yra menkas, o ženkliausias pokytis įvyksta pereinant nuo $\chi_{WAT} = 50\%$ sistemos prie $\chi_{WAT} = 80\%$ sistemos. Tačiau net ir daugiausiai vandens turinčioje sistemoje vidutiniškai daugiau nei vienas NO_3^- yra koordinuotas prie H_2 atomo ir apie vieną NO_3^- joną yra prie H_4 ir H_5 atomų, todėl tokia nitrato koordinacija išlieka labiausiai pasireiškiančiu tarpmolekulinės sąveikos, kurioje dalyvauja katijonas ir anijonas, motyvu.

Tai, prie kurio imidazolo žiedo vandenilio atomo stipriausiai koordinuojasi vanduo, priklauso nuo vandens molinės dalies. IL:WAT=80:20 ir IL:WAT=50:50 sistemoje vanduo nežymiai labiau yra linkęs koordinuotis prie H_2 atomo, tačiau kai vandens molinė dalis pasiekia 80 %, didžiausi H_W ir O_W koordinacijos skaičiai yra prie H_4 atomo. Koordinacija prie H_2 atomo tampa mažiausiai tikėtina: galima to priežastis – stipresnė tarpmolekulinė sąveika tarp H_2 atomo ir NO_3^- jono, kurios atveju anijono pakeitimas vandeniui yra mažiau energiška palankesnis.

Taip pat H_W ir O_W koordinacijos skaičiai didėja didėjant vandens molinei daliai, tačiau ne taip reikšmingai, kaip vandens molekulių skaičius sistemose (IL:WAT=50:50 sistema turi keturgubai daugiau vandens molekulių nei IL:WAT=80:20, atitinkamai ir IL:WAT=20:80 turi keturgubai daugiau vandens molekulių nei IL:WAT=50:50). Todėl ir radialinio pasiskirstymo funkcijų pikai yra intensyviausi IL:WAT=80:20 sistemoje.

4 lentelė. N_N , O_N (nitrato) bei H_W , O_W (vandens) koordinacijos skaičiai apie H_2 , H_4 ir H_5 atomus esant 343 K temperatūrai ir skirtingoms vandens molinėms dalims χ_{WAT} .

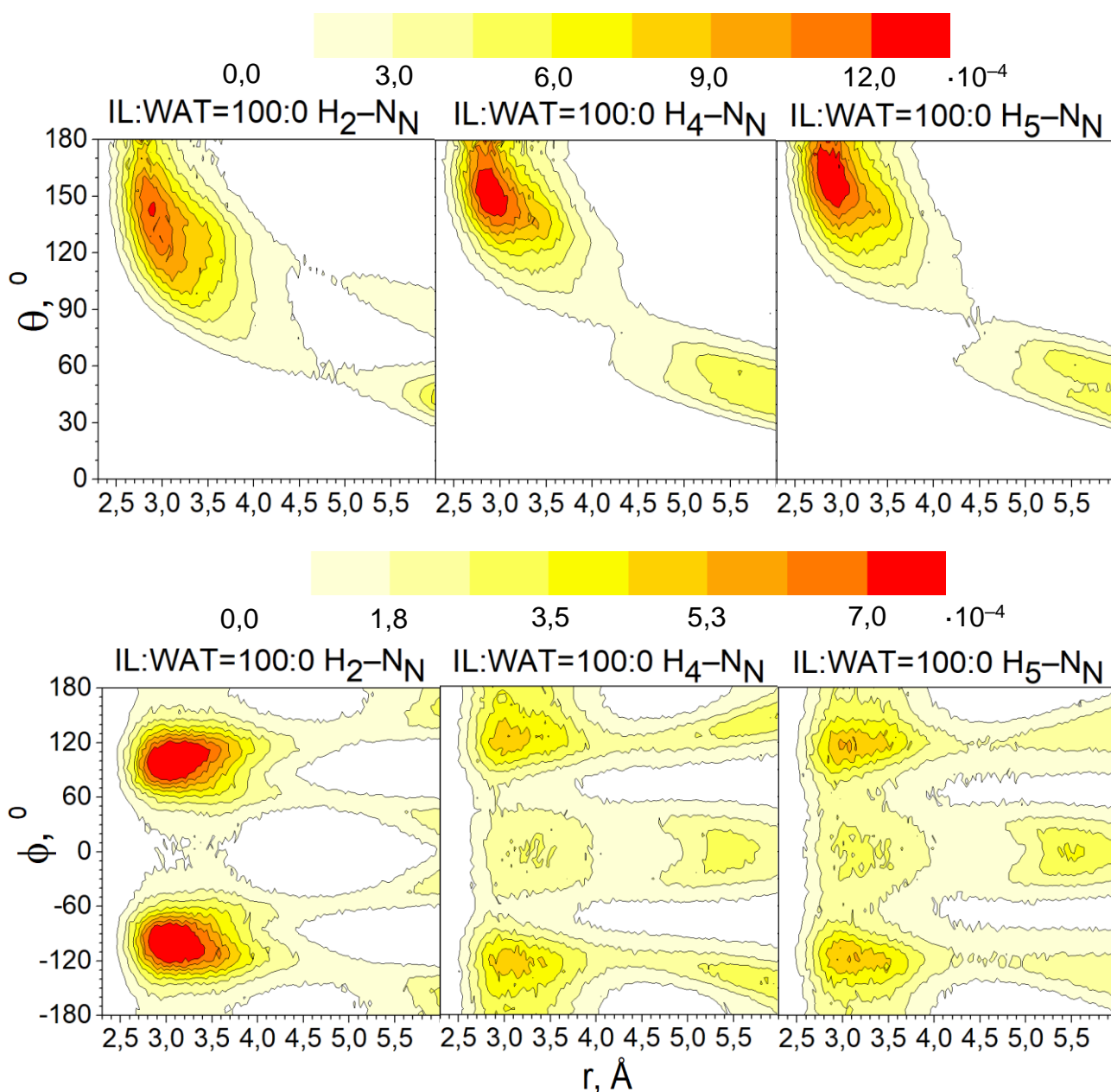
Atomų pora	$\chi_{WAT} = 0\%$		$\chi_{WAT} = 20\%$		$\chi_{WAT} = 50\%$		$\chi_{WAT} = 80\%$	
	$r_{\min 1}, \text{Å}$	KS	$r_{\min 1}, \text{Å}$	KS	$r_{\min 1}, \text{Å}$	KS	$r_{\min 1}, \text{Å}$	KS
$\text{H}_2\text{-}N_N$	4,925	1,95	4,925	1,89	4,925	1,74	4,925	1,35
$\text{H}_2\text{-}O_N$	3,775	2,91	3,775	2,79	3,825	2,59	3,825	1,91
$\text{H}_4\text{-}N_N$	4,425	1,45	4,425	1,40	4,425	1,27	4,425	0,95
$\text{H}_4\text{-}O_N$	3,575	2,11	3,575	2,02	3,575	1,79	3,575	1,28
$\text{H}_5\text{-}N_N$	4,475	1,44	4,475	1,38	4,475	1,25	4,475	0,94
$\text{H}_5\text{-}O_N$	3,625	2,07	3,575	1,98	3,575	1,75	3,575	1,26
$\text{H}_2\text{-}O_W$	-	-	4,375	0,27	4,275	0,87	4,075	1,86
$\text{H}_2\text{-}H_W$	-	-	4,775	0,73	4,525	2,14	4,325	5,14
$\text{H}_4\text{-}O_W$	-	-	4,125	0,23	4,125	0,82	4,125	2,30
$\text{H}_4\text{-}H_W$	-	-	4,325	0,54	4,325	1,92	4,325	5,35
$\text{H}_5\text{-}O_W$	-	-	4,075	0,21	4,075	0,73	4,075	1,99
$\text{H}_5\text{-}H_W$	-	-	4,325	0,50	4,325	1,76	4,325	4,85

4.3 Joninio skysčio ir mišinių su vandeniu kampinio pasiskirstymo analizė

Radialinio pasiskirstymo analizė nesuteikia informacijos apie tai, kaip orientuojasi prie imidazolo žiedo besikoordinuojančios dalelės, o orientacijos analizė galėtų suteikti informacijos apie sąveikų prigimtį, detalią mišinių struktūrą ir tai padėtų paaiškinti ir spektroskopinius tokių sistemų duomenis, todėl buvo atlikta ir kampinio pasiskirstymo analizė.

19 pav. pateikiamos gryno joninio skysčio IL:WAT=100:0 sistemos kampinio pasiskirstymo kontūrinės diagramos NO_3^- jono N_N atomui apie katijono imidazolo žiedo H_2 , H_4 ir H_5 atomus. Iš jų galima pastebėti, jog nitrato jonui prie H_2 atomo būdinga koordinuotis aukščiau arba žemiau imidazolo žiedo plokštumos, kadangi būdingos θ reikšmės yra mažesnės nei 180° (labiausiai tikėtina vertė $\sim 140^\circ$). Šis rezultatas dera su apskaičiuotu $\text{H}_2\text{-N}_\text{N}$ koordinacijos skaičiumi, t.y. vienas NO_3^- jonas gali priartėti prie H_2 iš vienos imidazolo žiedo plokštumos pusės, o kitas jonas – iš kitos pusės. Panašiai NO_3^- koordinuojasi ir prie H_4 ir H_5 atomų, labiausiai tikėtinos θ vertės yra $\sim 150^\circ$.

r - θ diagramose stebima ir padidėjusi tikimybė, kad ties $>5 \text{ \AA}$ esantys NO_3^- jonai koordinuojasi smailiais $30^\circ\text{-}60^\circ$ kampais $\text{C}_j\text{-H}_j$ ($j = 2, 4, 5$) ryšio atžvilgiu. Šis rezultatas dera su radialinio pasiskirstymo funkcijose stebėtais antraisiais pikais bei patvirtina, jog tai yra priešingoje imidazolo žiedo pusėje esantys NO_3^- jonai. Galiausiai, $\text{H}_2\text{-N}_\text{N}$ diagramoje matoma ir labai nedidelė tikimybė, kad NO_3^- jonas bus $\sim 90^\circ$ kampu $>5 \text{ \AA}$ atstumu nuo H_2 atomo, t.y. beveik statmenai virš arba žemiau imidazolo žiedo.



19 pav. Kampinio pasiskirstymo diagramos IL:WAT=100:0 sistemai. Viršuje: r - θ kontūrinės diagramos N_N atomui apie katijono H_2 , H_4 ir H_5 atomus, apačioje: atitinkamos r - ϕ diagramos.

Gryno joninio skysčio $r-\phi$ diagramose stebima, jog NO_3^- jonų koordinacijos prie H_2 atomo būdingiausi dvisieniai $\text{N}_1\text{-C}_2\text{-H}_2\text{-N}_N$ kampai yra apie $\pm 100^\circ$ – patvirtinama, jog NO_3^- yra virš arba žemiau imidazolo žiedo plokštumos. Daug mažesnė tikimybė, kad taip NO_3^- koordinuosis prie H_4 ir H_5 atomų, nes galimas kitoks koordinacijos būdas – imidazolo žiedo plokštumoje, N_N atomui priartėjant vienodu atstumu prie H_4 ir H_5 atomų. Tokiam struktūriniam motyvui θ reikšmės yra panašios, bet ϕ yra $\sim 0^\circ$ – tokią padidėjusią tikimybę ir stebime 19 pav. $r-\phi$ diagramose 3–4 Å atstumų intervale.

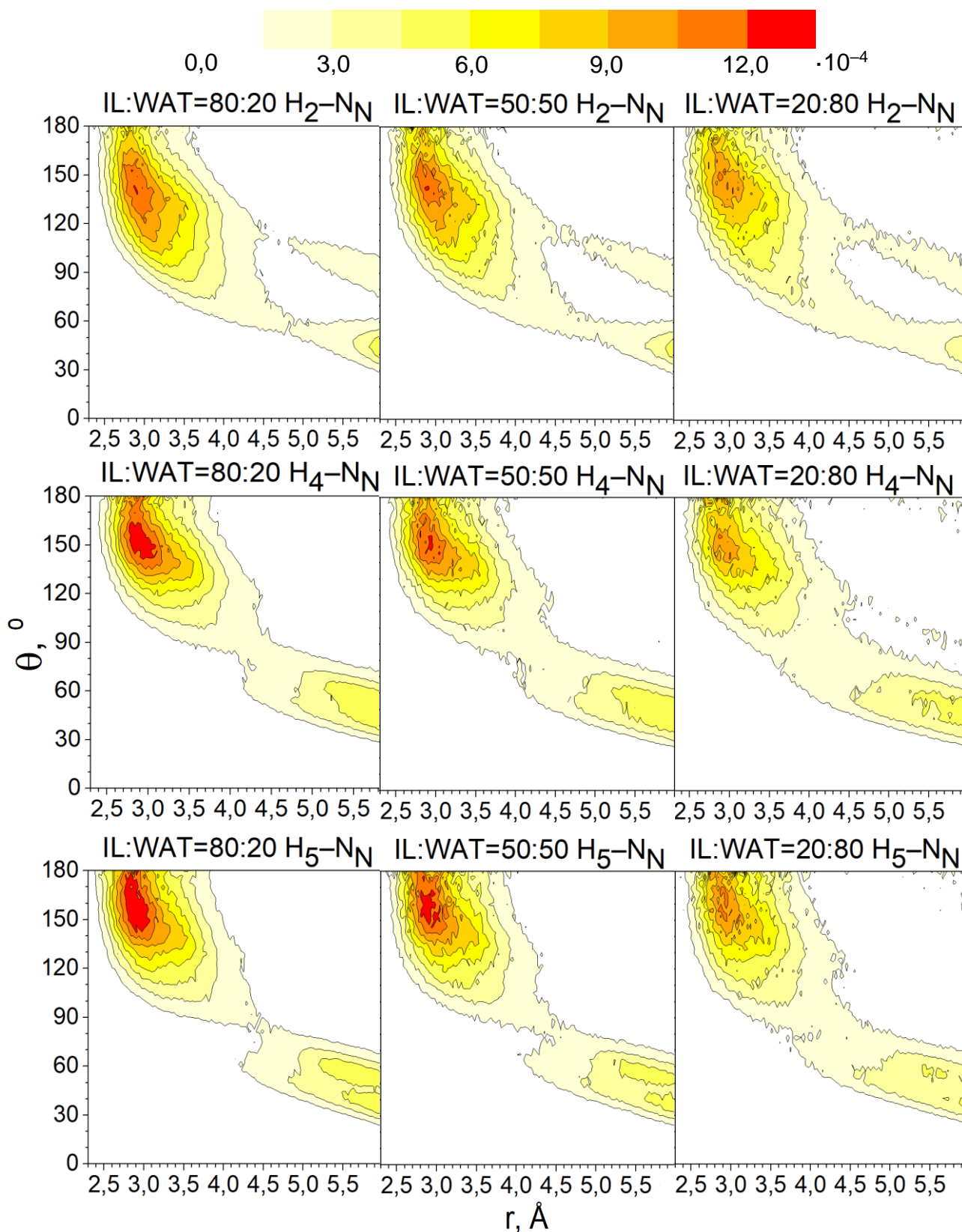
Taip pat koordinacijos prie H_4 ir H_5 atveju stebima ir NO_3^- koordinacija tolesniais atstumais (>5 Å), bet aiškiai išreikštais dvisieniais kampais: ties 0° (imidazolo žiedo plokštumoje), taip pat $\pm 120^\circ$ ir didesniais kampais. Pastarieji didesnės tikimybės regionai atitinka NO_3^- anijonus, stebimus prie H_2 atomo. O imidazolo žiedo plokštumoje esantys nitrato jonai >5 Å atstumu nuo H_4 arba H_5 yra motyvas, kurį charakterizuoja ir $\text{H}_2\text{-N}_N$ $r-\phi$ diagramoje didėjanti tikimybė ties $>5,5$ Å atstumais, kad dvisienis kampas bus apie $\pm 30^\circ$ arba didesnis nei $\pm 150^\circ$. Tai reiškia, jog nedidelė NO_3^- jonų dalis koordinuojasi prie H_4 ir netoli metilo grupės bei prie H_5 ir netoli butilo grupės.

20 pav. yra pateikiamos $r-\theta$ diagramos N_N atomui apie H_2 , H_4 ir H_5 atomus $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ mišiniuose su vandeniu. Jos atskleidžia, kokią įtaką įvardytiems tarpmolekulinės struktūros motyvams turi vandens molinės dalies didėjimas sistemoje. Analizuojant $\text{H}_2\text{-N}_N$ $r-\theta$ skirstinius paaiškėja, kad didėjanti vandens molinė dalis silpnina koordinacija arčiausiai H_2 atomo $\sim 140^\circ$ kampu. Todėl nežymiai padidėja tikimybės, jog NO_3^- nutols toliau nei 4 Å ir kampų vertės bus $\sim 60^\circ$ arba $\sim 90^\circ$, kitaip tariant, atsiranda daugiau NO_3^- jonų, kurie nekryptingai sąveikauja su katijonu. Panašūs pokyčiai stebimi ir prie H_4 bei H_5 atomų, tik yra vienas skirtumas: net ir esant dideliai vandens molinei daliai praktiškai nestebima, kad NO_3^- būtų $\sim 90^\circ$ kampu $\text{C}_4\text{-H}_4$ arba $\text{C}_5\text{-H}_5$ ryšio atžvilgiu. Vadinasi, jei ir yra NO_3^- jonų, esančių imidazolo žiedo normalės kryptimi, tai jie yra pasislinkę arčiau H_2 atomo.

21 pav. pateikiamos atitinkamos $r-\phi$ diagramos N_N atomui $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ mišiniuose su vandeniu. Žvelgiant į $\text{H}_2\text{-N}_N$ pasiskirstymą didėjant vandens molinei daliai akivaizdu, jog kryptingų katijonas–anijonas sąveikų mažėja ir atsiranda šiek tiek daugiau NO_3^- jonų arti H_2 atomo, bet imidazolo žiedo plokštumoje ($\phi \approx 0^\circ$), taip pat daugėja >4 Å atstumu esančių nitrato, kuriems būdingas $\pm [60^\circ \div 140^\circ]$ dvisienis kampas. Ypač NO_3^- sąveikų kryptingumas sumažėja prie H_4 ir H_5 atomų: esant 80 % vandens, atsiranda tikimybė, kad NO_3^- bus beveik bet koku dvisieniu kampu ir bet koku atstumu nuo H_4 ir H_5 atomų. Labiausiai sumažėja NO_3^- jonų, esančių $\pm [100^\circ \div 140^\circ]$ dvisieniais kampais arti H_4 ir H_5 atomų, taip pat šiek tiek mažiau nitrato jonų koordinuojasi imidazolo žiedo plokštumoje tarp H_4 ir H_5 atomų.

Buvo sudarytos tokios pačios $r-\theta$ diagramos ir O_w atomams, siekiant įvertinti vandens koordinaciją imidazolo žiedo atžvilgiu. Šios diagramos pateikiamos 22 pav. Didėjančios vandens molinės dalies poveikis vandens koordinacijai panašus į poveikį nitrato koordinacijai. H_2O prie H_2 atomo koordinuojasi taip pat šiek tiek žemiau ir šiek tiek aukščiau imidazolo žiedo plokštumos, nes būdingiausi kampai θ yra apie 140° . Tačiau ši koordinacija silpnėja didėjant vandens molinei daliai. Taip pat mažėja ir tikimybė, kad H_2O bus >5 Å atstumu ir $40^\circ\text{-}50^\circ$ kampu nuo H_2 atomo, t.y. koordinuota arčiau H_4 ir H_5 . Bet šiuos du efektus atsveria didėjanti netvarkingai išsidėsčiusių vandens molekulių (įvairiais atstumais r ir kampais θ) tikimybė.

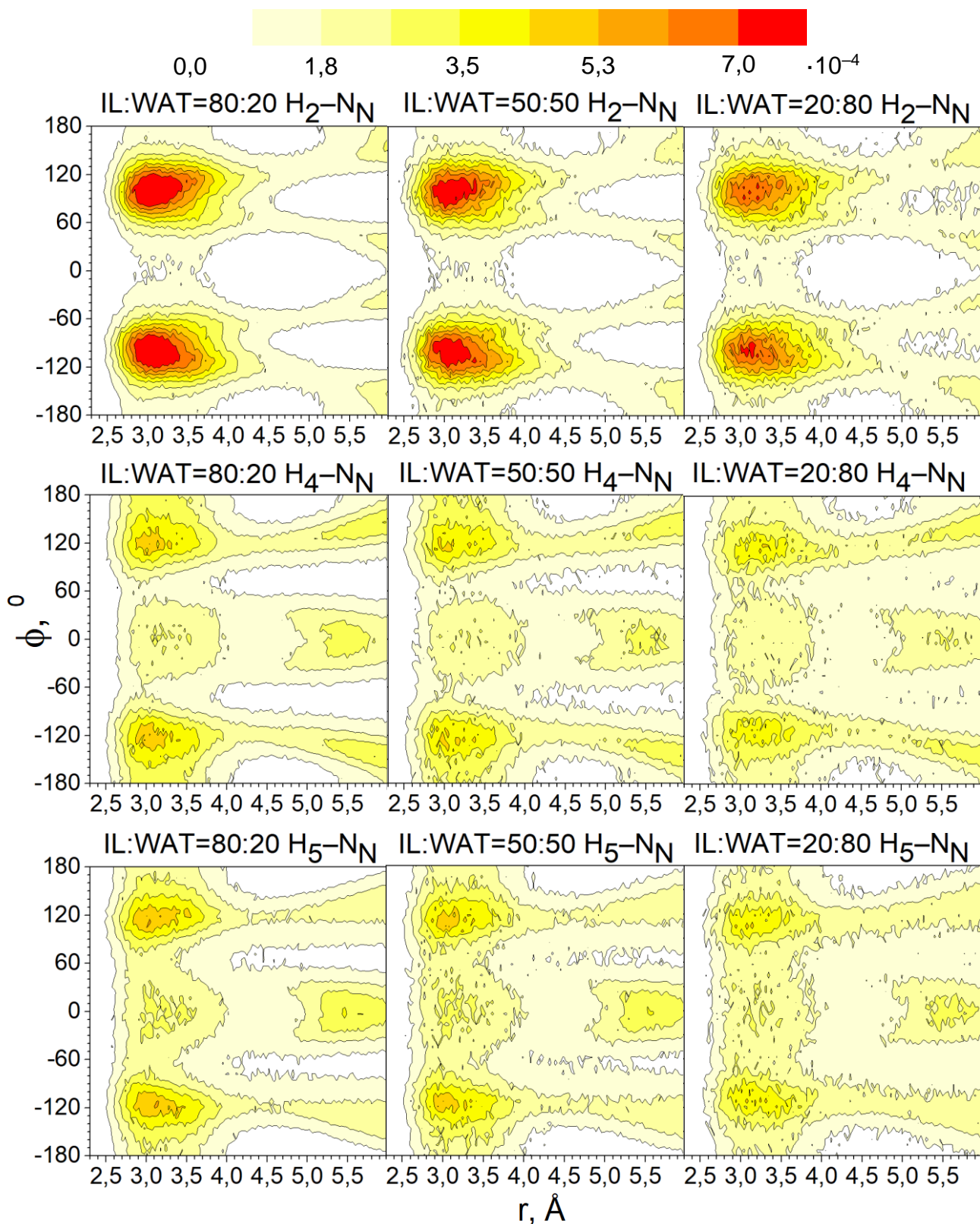
Tas pačias tendencijas stebime ir vandens koordinacijos prie H_4 ir H_5 atomų kampams θ bei atstumams r . Didžiausia tikimybė, kad vanduo bus 150° kampu artimu atstumu prie H_4 ir H_5 atomų (t.y. šiek tiek žemiau ir aukščiau imidazolo žiedo plokštumos). Tačiau ši tikimybė, kaip ir tikimybė, kad H_2O bus prie H_2 atomo ($>4,5$ Å atstumas, $40^\circ\text{-}60^\circ$ kampai), mažėja, o nekryptingai išsidėsčiusių vandens molekulių daugėja.



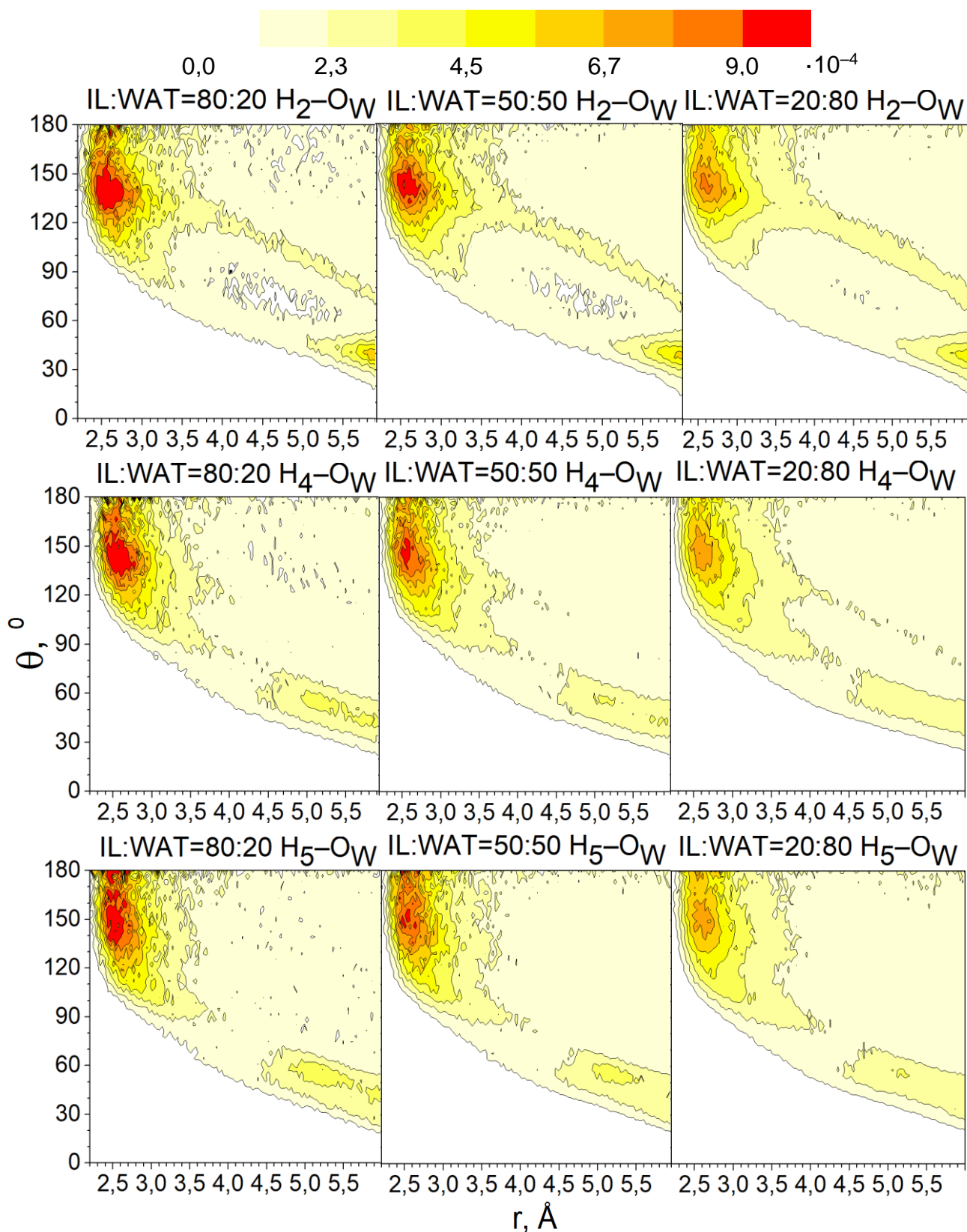
20 pav. r - θ kontūrinės diagramos N_N pasiskirstymui apie katijono H₂, H₄ ir H₅ atomų mišinių IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80 sistemoms.

Galiausiai, 23 pav. pateiktos ir r - ϕ diagramos O_w atomams prie H₂, H₄ ir H₅ atomų joninio skysčio ir vandens mišiniuose. H₂O molekulei tikėtinausia orientacija yra maždaug $\pm 120^\circ$ dvisienis kampas prie H₂, H₄ ir H₅ atomų, tačiau lyginant su nitrato jonų dvisienių kampų skirstiniais, H₂O orientuojasi daug atsitiktiniau, nepaisant to, kad didžiausios tikimybės regionai sutampa. Taip pat

galima atkreipti dėmesį į tai, jog H_2O sąveika su C_4mim^+ jonu kryptingiausia prie H_2 atomo, o mažiausias kryptingumas yra prie H_5 atomo, nes ir IL:WAT=80:20 sistemoje stebima sumažėjusi tikimybė, kad dvisienis kampas bus maždaug $\pm 120^\circ$ 2,5–3,0 Å atstumu nuo H_5 atomo. Tačiau nežymiai yra mažesnė tikimybė, kad H_2O bus imidazolo žiedo plokštumoje ($\phi \approx 0^\circ$) prie H_5 atomo.



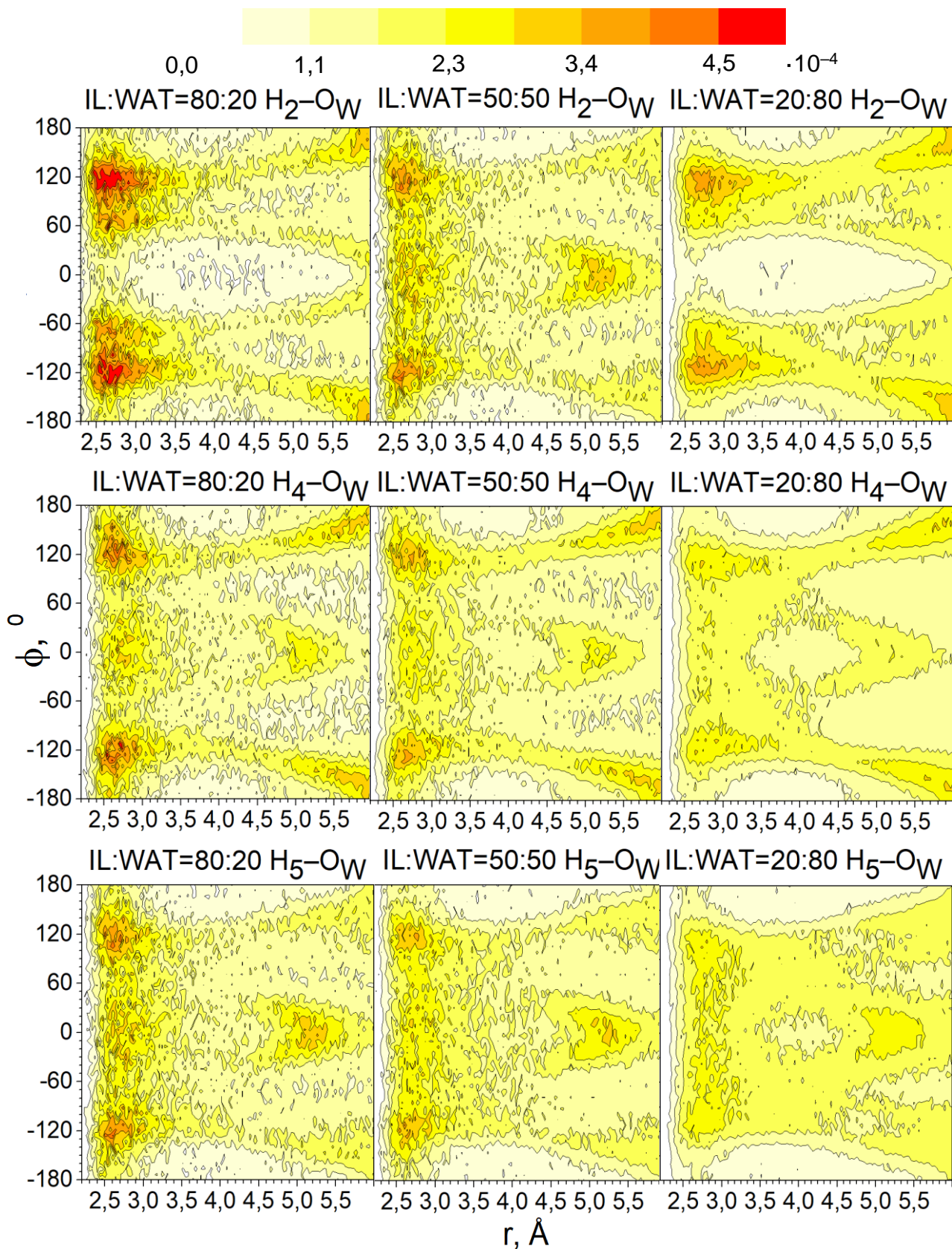
21 pav. r - ϕ kontūrinės diagramos N_N pasiskirstymui apie katijono H_2 , H_4 ir H_5 atomus mišinių IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80 sistemoms.



22 pav. $r-\theta$ kontūrinės diagramos O_W pasiskirstymui apie katijono H₂, H₄ ir H₅ atomus mišinių IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80 sistemoms.

Didėjant vandens molekuli daliai H₂O pasiskirstymas dvisieniais kampais tampa vis labiau atsitiktinesnis, nors, pavyzdžiui, vandens molekulės prie H₂ atomo IL:WAT=20:80 sistemoje vis dar yra labiau linkusios koordinuotis $\pm[60^\circ \div 140^\circ]$ dvisieniais kampais H₂ atžvilgiu nei imidazolo

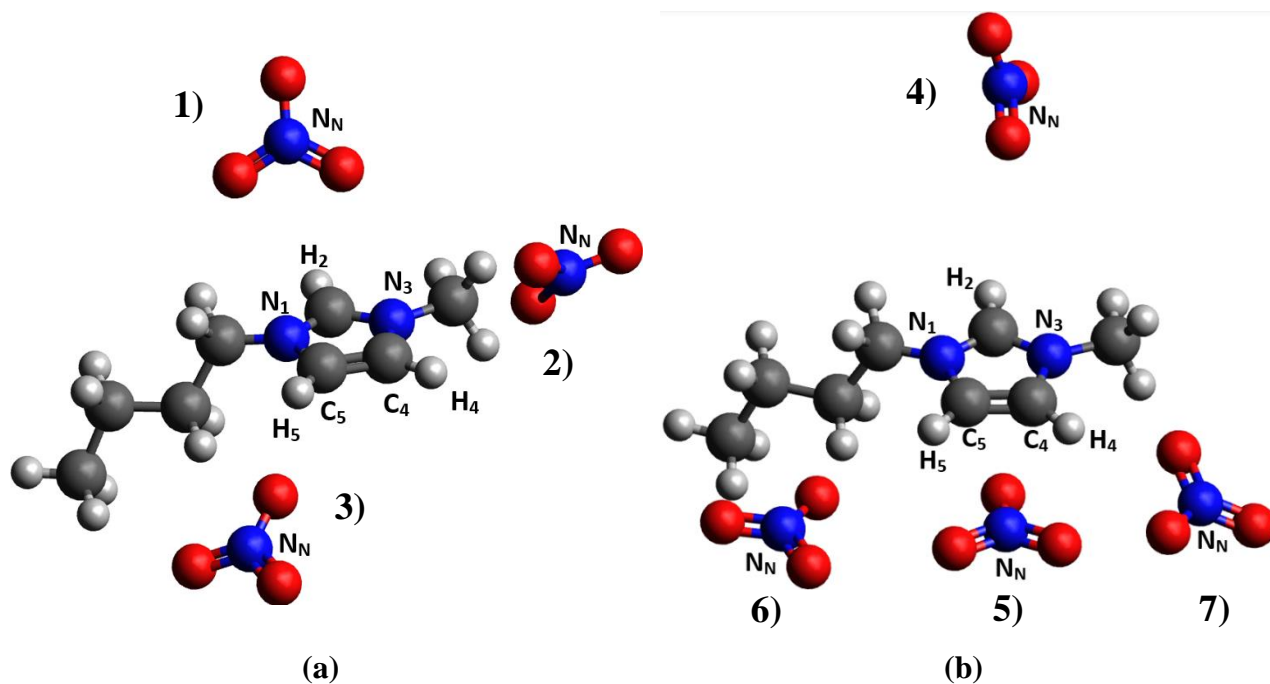
žiedo plokštumoje. Beveik izotropiškas atstumų-dvisienių kampų pasiskirstymas stebimas prie H₅ atomo esant 80 % vandens molekinei daliai – H₂O sąveika su H₅ yra praktiškai nekryptinga IL:WAT=20:80 sistemoje.



23 pav. $r-\phi$ kontūrinės diagramos O_w pasiskirstymui apie katijono H₂, H₄ ir H₅ atomus mišinių IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80 sistemoms.

Visi iš kampo pasiskirstymo diagramų stebimi tarpmolekulinės struktūros apie C_4mim^+ imidazolo žiedą motyvai, būdingi NO_3^- jonams, yra apibendrinti 24 paveiksle. Pastebėtina, jog tie patys motyvai, išskyrus 4), buvo užfiksuoti ir H_2O molekulėms.

Iš kampo pasiskirstymo rezultatų išplaukia išvada, jog didėjant vandens molinei daliai tampa mažiau reikšminga tiek katijonas-anijonas, tiek katijonas-vanduo sąveika: atsitiktinės orientacijos imidazolo žiedo vandenilio atomų atžvilgiu rodo, jog esant didelei vandens molinei daliai mišiniuose labiausiai pasireiškia anijonas-vanduo ir vanduo-vanduo sąveikos.

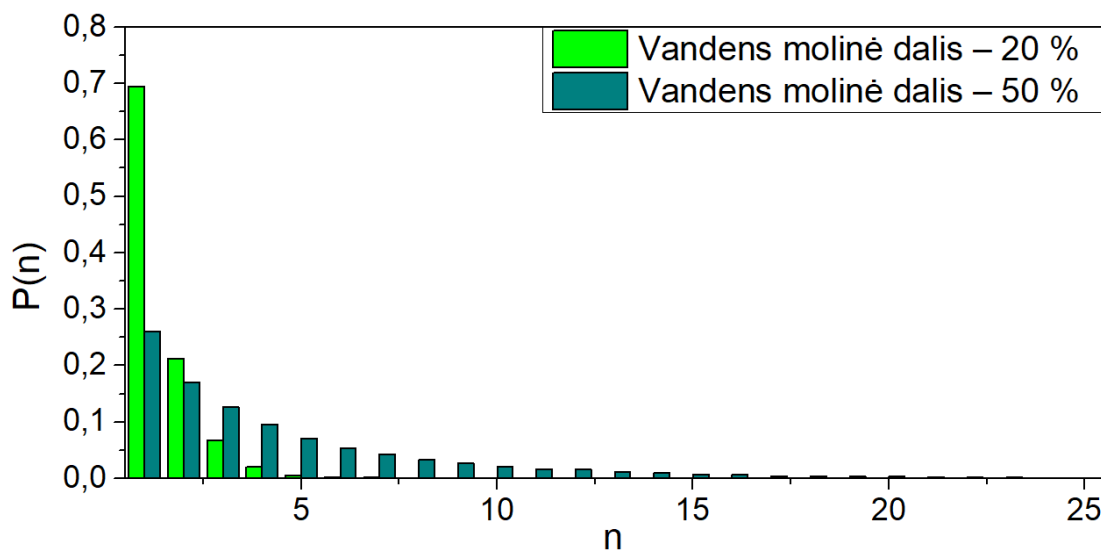


24 pav. Užfiksuoti koordinacijos prie C_4mim^+ imidazolo žiedą struktūriniai motyvai NO_3^- jonams: (a) – labiausiai tikėtini motyvai; (b) – mažesne tikimybe pasižymintys motyvai. 1) NO_3^- koordinuotas prie H_2 atomo ($\theta \approx 140^\circ$, $\phi \approx \pm 100^\circ$); 2) NO_3^- koordinuotas prie H_4 atomo ($\theta \approx 150^\circ$, $\phi \approx \pm 110^\circ$); 3) NO_3^- koordinuotas prie H_5 atomo ($\theta \approx 150^\circ$, $\phi \approx \pm 110^\circ$); 4) NO_3^- , esantys beveik statmenai imidazolo žiedo plokštumai (H_2 atžvilgiu: $\theta \approx 90^\circ$); 5) NO_3^- imidazolo žiedo plokštumoje, koordinuoti tarp H_4 ir H_5 atomų (H_4 arba H_5 atžvilgiu: $\theta > 120^\circ$, $\phi \approx 0^\circ$); 6) NO_3^- imidazolo žiedo plokštumoje, koordinuotas tik prie H_5 atomo (H_5 atžvilgiu: $\theta > 120^\circ$, H_4 atžvilgiu: $\phi \approx 0^\circ$); 7) NO_3^- imidazolo žiedo plokštumoje, koordinuotas tik prie H_4 atomo (H_4 atžvilgiu: $\theta > 120^\circ$, H_5 atžvilgiu: $\phi \approx 0^\circ$).

4.4 Joninio skysčio mišinių su vandeniu klasterių analizė

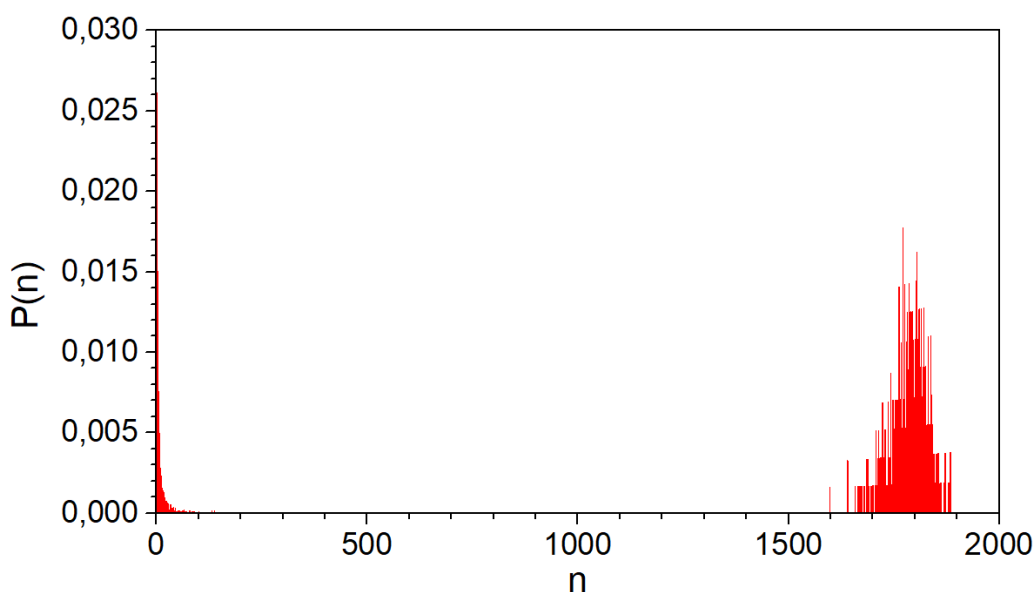
Siekiant įvertinti, į kokias struktūras organizuojasi vandens molekulės, IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80 sistemose įvertintos tikimybės $P(n)$, kad vandens molekulė yra iš n vandens molekulių sudarytame klasteryje. Pirmųjų dviejų sistemų $P(n)$ tikimybių skirstiniai pateikti 25 pav. Sistemoje, kurioje yra 20 % vandens molinė dalis (iš viso 125 molekulės), didžiausias užfiksuotas klasteris yra sudarytas iš 8 vandens molekulių. Yra beveik 70 % tikimybė, kad vandens molekulė yra izoliuota (mažesniu nei 3,5 Å atstumu nuo O_w atomo nėra nei vieno kitos vandens molekulės O_w atomo), o didėjant klasterio dydžiui tikimybė $P(n)$ sparčiai mažėja. Vadinas, esant

20 % vandens molinei daliai egzistuoja tik izoliuotos vandens molekulės ir maži klasteriai – vandens molekulių tinklo arba vandens kišenių nėra.



25 pav. Tikimybių, kad vanduo priklauso iš n molekulių sudarytam klasteriui, skirstinys IL:WAT=80:20 ir IL:WAT=50:50 sistemoms.

Kokybinis vandens molekulių pasiskirstymas panašus ir IL:WAT=50:50 sistemoje. Logiška, kad šioje sistemoje susidaro didesni klasteriai. Didžiausias fiksuotas klasteris visose analizuotose konfigūracijose buvo 42 vandens molekulių dydžio. Tikimybė, kad vandens molekulė bus izoliuota, viršija 25 %, bet toks vienos molekulės „klasteris“ yra būdingiausias. Ir kaip ir IL:WAT=80:20 sistemoje, $P(n)$ tikimybės gan sparčiai mažėja didėjant klasterio dydžiui n . Galima daryti išvadą, jog šioje sistemoje ištisas vandens molekulių tinklas dar nesusidaro, vyrauja izoliuotos vandens molekulės arba maži klasteriai. Dešimčių vandens molekulių dydžio klasteriai gali būti linijinės vandens molekulių grandinės, bet taip pat gali būti ir sferinės formos, kokios turėtų būti ir vandens kišenės. Tam, kad būtų galima apibrėžti susidarančių vandens klasterių morfologiją, reikia papildomų skaičiavimų, kurie atsižvelgtų į kaimyninių vandens molekulių skaičių kiekvienai vandens molekulei.



26 pav. Tikimybių, kad vanduo priklauso iš n molekulių sudarytam klasteriui, skirstinys IL:WAT=20:80 sistemai.

26 pav. pateiktas $P(n)$ tikimybių skirstinys IL:WAT=20:80 sistemai, kurioje yra 2000 vandens molekulių. Šis skirstinys nurodo, kad kokybiškai vandens klasterizacija skiriasi nuo prieš tai aptartų dviejų sistemų. Esant 80 % vandens molinei daliai, daugelis vandens molekulių susijungia į visą sistemą apimančią tinklą – tai įrodo stebimas $P(n)$ tikimybių išaugimas 1600–1900 vandens molekulių intervale. Likusios vandens molekulės sudaro mažus klasterius: fiksuojama 2,6 % tikimybė, kad vandens molekulės bus izoliuotos, galimi vienetų ir dešimčių molekulių dydžio klasteriai, tačiau jų buvimo tikimybė sparčiai mažėja didėjant molekulių skaičiui n . Nestebimi klasteriai, kuriuos sudarytų triženklis skaičius molekulių. Būtent tokie klasteriai ir atitiktų kelių nanometrų skersmens vandens kišenes, tačiau IL:WAT=20:80 sistemoje jos nėra fiksuojamos. Šie rezultatai nepatvirtina H. Abe ir bendraautorių [19] išvados dėl vandens kišenių egzistavimo $[C_4mim][NO_3]$ ir vandens mišinyje, kuriame vandens molinė dalis yra apie 80 %.

4.5 Joninio skysčio ir mišinių su vandeniu BMR parametrų analizė

5 lentelėje pateikiami duomenys, koks skaičius konfigūracijų buvo sėkmingai išanalizuotas 3.3.1 skyrelyje aprašytais QM/MM skaičiavimais. Kuo didesnis išanalizuotų konfigūracijų skaičius, tuo statistiškai patikimesni yra apskaičiuoti BMR parametrai.

5 lentelė. Konfigūracijų, iš kurių buvo gauti QM/MM rezultatai, skaičiai.

Centrinė dalelė	Sistema	Išanalizuotų konfigūracijų skaičius
C_4mim^+	IL:WAT=100:0	88
	IL:WAT=80:20	91
	IL:WAT=50:50	99
	IL:WAT=20:80	100
H_2O	IL:WAT=80:20	63
	IL:WAT=50:50	147
	IL:WAT=20:80	192

6 lentelėje pateikiami 298 K temperatūroje eksperimentiškai išmatuoti BMR cheminiai poslinkiai $[C_4mim][NO_3]$ joniniam skysčiui ir keturiems jo mišiniams su vandeniu, kurių molinės dalys nurodytos. Šie rezultatai yra gauti bendradarbiaujant su VU FF ChFI magnetinių rezonansų spektroskopijos grupe. Vertės yra perskaičiuotos iš užregistruotų cheminių poslinkių atimant užregistruotą H_{Bu4} protonų cheminį poslinkį. H_{Bu4} protonų cheminis poslinkis nuo vandens molinės dalies priklauso gana nežymiai – visų $[C_4mim][NO_3]$ ir vandens mišinių atveju užregistruotas H_{Bu4} cheminis poslinkis yra 0,818–0,823 m.d. Todėl H_{Bu4} yra geras pasirinkimas atskaitos taškui, pagal kurį sulyginame kitų protonų cheminius poslinkius.

7 lentelėje pateikti iš QM/MM simuliacijų rezultatų apskaičiuoti cheminiai poslinkiai C_4mim^+ katijonui. Jie yra taip pat sukalibruoti pagal apskaičiuotą H_{Bu4} cheminį poslinkį.

H_2 protono eksperimentiškai išmatuoti cheminiai poslinkiai monotoniškai mažėja didėjant vandens molinei daliai, tačiau šios tendencijos nepavyko atkurti QM/MM skaičiavimais: nors 0,1 m.d. sumažėjimas tarp IL:WAT=100:0 ir IL:WAT=80:20 koreliuoja su eksperimentiniais rezultatais, tačiau kitose sistemose cheminis poslinkis šiek tiek padidėja. Taip pat didelis ir absoliutinių verčių neatitikimas, viršijantis 1 m.d.

6 lentelė. Eksperimentiškai išmatuoti ir pagal H_{Bu4} cheminį poslinkį sukalibruoti BMR cheminiai poslinkiai $[C_4mim][NO_3]$ joniniam skysčiui ir jo mišiniams su vandeniu. Naudojami 12 pav. (3.1 skyrelis) pateikti atomų žymenys.

χ_{IL}	χ_{WAT}	Eksperimentiniai BMR cheminiai poslinkiai (m.d.)								
		H ₂	H ₄	H ₅	H _{Me}	H _{Bu1}	H _{Bu2}	H _{Bu3}	H _{Bu4}	H _W ¹
~1,000	~0,000	8,792	7,212	7,134	3,289	3,550	1,030	0,435	0,000	-
0,943	0,057	8,744	7,191	7,110	3,281	3,544	1,029	0,436	0,000	5,464
0,835	0,165	8,656	7,144	7,060	3,261	3,528	1,022	0,436	0,000	4,830
0,483	0,517	8,496	7,054	6,970	3,225	3,497	1,012	0,435	0,000	4,562
0,214	0,786	8,186	6,856	6,788	3,145	3,421	0,986	0,428	0,000	4,550

7 lentelė. Iš QM/MM simuliacijų rezultatų apskaičiuoti ir pagal H_{Bu4} cheminį poslinkį sukalibruoti C_4mim^+ BMR cheminiai poslinkiai $[C_4mim][NO_3]$ joniniam skysčiui ir jo mišiniams su vandeniu.

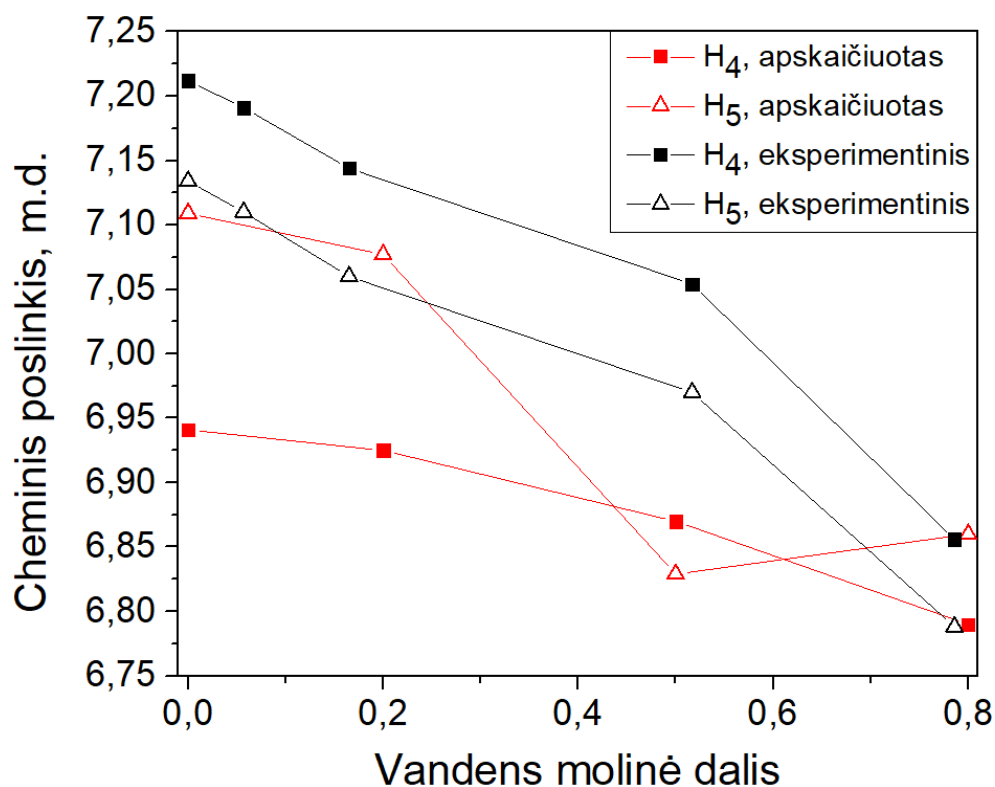
χ_{IL}	χ_{WAT}	Sumodeliuoti BMR cheminiai poslinkiai (m.d.)							
		H ₂	H ₄	H ₅	H _{Me}	H _{Bu1}	H _{Bu2}	H _{Bu3}	H _{Bu4}
1,000	0,000	7,600	6,941	7,109	2,968	3,486	1,026	0,563	0,000
0,800	0,200	7,476	6,925	7,077	2,963	3,586	1,057	0,689	0,000
0,500	0,500	7,494	6,870	6,829	3,024	3,536	1,038	0,687	0,000
0,200	0,800	7,503	6,790	6,860	3,010	3,461	1,147	0,622	0,000

Labiausiai tikėtina, kad šiuos netikslumus lemia netinkamas į kvantinę QM/MM skaičiavimų dalį prie H₂ protono įtraukiamų dalelių pasirinkimas. Pavyzdžiui, IL:WAT=100:0 sistemoje į QM dalį buvo įtraukta vidutiniškai 1,55 NO₃⁻ jono, nors koordinacijos skaičius, apskaičiuotas iš MD modeliavimo rezultatų, siekia 1,95. O IL:WAT=80:20 sistemoje į QM dalį buvo įtraukta vidutiniškai 1,03 NO₃⁻ jono ir 1,22 H₂O molekulės, kai apskaičiuoti koordinacijos skaičiai yra atitinkamai 1,35 ir 1,86. Šią problemą galima išspręsti pakartojus QM/MM skaičiavimus, bet pasirenkant didesnę konfigūracijų skaičių ir (arba) jas atrenkant tokiu būdu, kad konfigūracijų imties vidurkis kuo geriau atitiktų koordinacijos skaičius. Taip pat nukrypimus galėjo lemti mažas į kvantinę dalį įtraukiamų dalelių skaičius arba netinkamos pasirinktos 3-21G bazinės funkcijos.

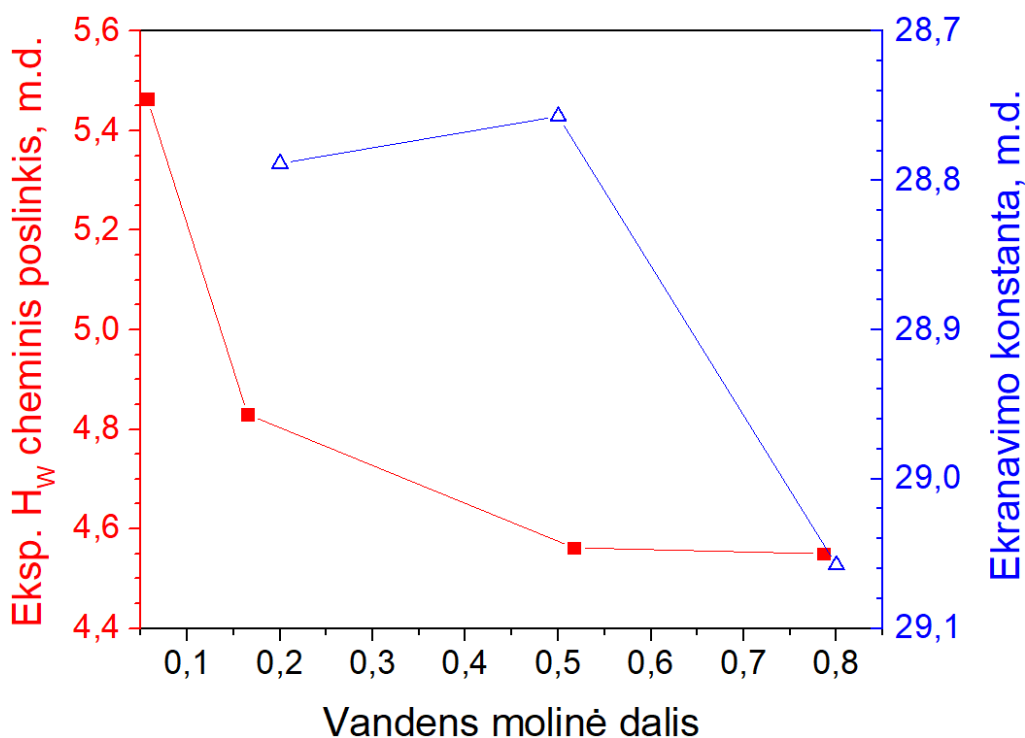
Taip pat pastebėtina, kad H_{Me}, H_{Bu1} ir H_{Bu2} eksperimentiniai cheminiai poslinkiai nežymiai mažėja, o apskaičiuoti iš QM/MM simuliacijų – kinta netendencingai (nepriklauso nuo vandens molinės dalies).

Vis dėlto, H₄ ir H₅ apskaičiuoti BMR poslinkiai geriau koreliuoja su eksperimentiškai nustatytomis vertėmis (27 pav.). H₄ atveju gauti laipsniškai mažėjantys BMR cheminiai poslinkiai didėjant vandens molinei daliai, tačiau mažėjimo greitis nėra toks drastiškai kaip stebima eksperimentiniuose duomenyse. H₅ protonams, esant mažai vandens molinei daliai, apskaičiuoti BMR cheminiai poslinkiai labai nežymiai skiriasi nuo eksperimentinių, o ir mažėjimo greitis priklausomai nuo vandens molinės dalies yra panašus, tačiau IL:WAT=20:80 sistemos H₅ cheminis poslinkis padidėjo lyginant su IL:WAT=50:50 sistema – eksperimentiniuose rezultatuose to nestebime. Šiuos tendencijų netikslumus galima ištaisyti analizuojant didesnę konfigūracijų skaičių arba, kaip ir H₂ atveju, atsižvelgiant į dalelių, įtraukiamų į kvantinę QM/MM skaičiavimų dalį, vidutinį skaičių.

¹ Vandens protono cheminis poslinkis nėra sukalibruotas pagal H_{Bu4} cheminį poslinkį.



27 pav. H₄ ir H₅ protonų apskaičiuotų ir eksperimentinių cheminių poslinkių tendencijų palyginimas kintant vandens molinei daliai.



28 pav. H₂O protonų eksperimentiškai nustatytų cheminių poslinkių kitimo didėjant vandens molinei daliai palyginimas su apskaičiuotų H₂O protonų ekranavimo konstantų kitimo tendencija.

28 pav. grafiškai pavaizduotos apskaičiuotos H₂O protonų ekranavimo konstantos IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80 sistemose. Ekranavimo konstantų ašis yra mažėjanti, kadangi mažėjant ekranavimo konstantai cheminis poslinkis didėja. Ekranavimo konstantų

kitimo keičiantis vandens molinei daliai tendencija lyginama su eksperimentiniais H₂O protonų cheminiais poslinkiais. Lyginamos tendencijos viena kitos neatitinka, tačiau QM/MM skaičiavimais teisingai įvertinta, jog IL:WAT=20:80 sistemos protonų ekranavimo konstanta yra didžiausia, kaip yra ir eksperimentiškai nustatyta. Tendencijos neatitikimą galima taisyti didinant analizuojamų konfigūracijų imtį arba įtraukiant daugiau nei 4 aplink centrinę H₂O molekulę esančias daleles į kvantinę QM/MM skaičiavimų dalį.

IŠVADOS

1. Naudojant O. Acevedo ir bendraautorių [20] bei J. N. Canongia Lopes ir bendraautorių [27, 28] publikuotus jėgų lauko parametrus buvo atliktos 1-alkil-3-butylimidazolio nitrato ir jo mišinių su vandeniu (vandens molinės dalys: 20 %, 50 %, 80 %) MD simuliacijos. Analizuojant iš simuliacijų rezultatų apskaičiuotus sistemų tankius ir lyginant jų priklausomybę nuo temperatūros su eksperimentiniais duomenimis [78] nustatyta, jog O. Acevedo ir bendraautorių aprašytas jėgų laukas su sumažintais jonų krūviais (0,8*IL2009) yra tinkamiausias tyrinėjamo joninio skysčio ir jo mišinių su vandeniu tarpmolekulinei analizei.

2. Atlikus NO_3^- jonų ir H_2O molekulių pasiskirstymo apie C_4mim^+ katijono imidazolo žiedą radialinę ir kampinę analizę buvo nustatyta, kad tiek NO_3^- , tiek H_2O molekulės kryptingai koordinuojasi prie visų trijų imidazolo žiedo vandenilio atomų, tačiau didėjant vandens molinei daliai $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ ir vandens mišiniuose kryptinga koordinacija prie katijono silpnėja: tokių mišinių tarpmolekulinę struktūrą ir savybes labiau lemia ne katijono–anijono ar katijono–vandens, bet anijono–vandens bei vandens–vandens tarpmolekulinės sąveikos.

3. Atlikus vandens klasterių analizę $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ ir vandens mišiniams nebuvo nustatyta, kad susidaro vandens kišenės: sistemose, kuriose yra mažiau vandens, nustatytas tik mažų vandens klasterių, sudarytų iš kelių vandens molekulių, susidarymas, o esant 80 % vandens molinei daliai susiformuoja visą mišinį apimantis vandens molekulių tinklas.

4. Atlikus $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ ir jo mišinių su vandeniu QM/MM modeliavimą, buvo apskaičiuoti visų C_4mim^+ katijono ^1H branduolių cheminiai poslinkiai ir vandens ^1H branduolių ekranavimo konstantos, tačiau apskaičiuotų verčių tendencijos kintant vandens molinei daliai daugeliu atvejų nesutapo su eksperimentiniais rezultatais. Naudoją QM/MM modeliavimo metodiką reikėtų tobulinti į analizę įtraukiant didesnę skaičių molekulių konfigūracijų, atsižvelgti į dalelių, įtraukiamų į kvantinę QM/MM skaičiavimų dalį, skaičių, naudojamas bazines funkcijas.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. D. A. Walsh, S. Goodwin. The Oxygen Reduction Reaction in Room-Temperature Ionic Liquids, in: *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, Elsevier, 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13378-5.
2. E. Binetti, A. Panniello, L. Triggiani, R. Tommasi, A. Agostiano, M. L. Curri, M. Striccoli. Spectroscopic Study on Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of Alkyl Chain Length and Anion. *J. Phys. Chem. B*, 116 (2012) 3512–3518. doi: 10.1021/jp300517h.
3. F. U. Shah, O. I. Gnezdilov, A. Filippov. Ion dynamics in halogen-free phosphonium bis(salicylato)borate ionic liquid electrolytes for lithium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 16721–16730. doi: 10.1039/C7CP02722B.
4. S. K. Singh, A. W. Savoy. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *J. Mol. Liq.* 297 (2020) 112038. doi: 10.1016/j.molliq.2019.112038.
5. O. A. El Seoud, N. Keppeler, N. I. Malek, P. D. Galgano. Ionic Liquid-Based Surfactants: Recent Advances in Their Syntheses, Solution Properties, and Applications. *Polymers*, 13 (2021) 1100–1150. doi: 10.3390/polym13071100.
6. M. Sivapragasam, M. Moniruzzaman, M. Goto. Recent advances in exploiting ionic liquids for biomolecules: Solubility, stability and applications. *Biotechnol. J.* 11 (2016) 1000–1013. doi: 10.1002/biot.201500603.
7. Y. Zhang, X. Chen, J. Lan, J. You, L. Chen. Synthesis and Biological Applications of Imidazolium-Based Polymerized Ionic Liquid as a Gene Delivery Vector. *Chem Biol Drug Des.* 74 (2009) 282–288. doi: 10.1111/j.1747-0285.2009.00858.x.
8. C. Schröder. General review of ionic liquids and their properties, in: *Analytical Applications of Ionic Liquids*, World Scientific, 2016. doi: 10.1142/9781786340726_0001.
9. Y. Jeon, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Moon, Y. Ouchi, D. Kim. Structures of Ionic Liquids with Different Anions Studied by Infrared Vibration Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 4735–4740. doi: 10.1021/jp7120752
10. J. Kausteklis, V. Aleksa, M. A. Iramain, S. A. Brandán. Effect of cation-anion interactions on the structural and vibrational properties of 1-butyl-3-methyl imidazolium nitrate ionic liquid. *J. Mol. Struct.* 1164 (2018) 563–576. doi: 10.1016/j.molstruc.2018.03.100.
11. V. H. Paschoal, L. F. O. Faria, M. C. C. Ribeiro. Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chem. Rev.* 117 (2017) 7053–7112. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00461.
12. S. Cha, M. Ao, W. Sung, B. Moon, B. Ahlström, P. Johansson, Y. Ouchi, D. Kim. Structures of ionic liquid–water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 9591–9601. doi: 10.1039/C4CP00589A.
13. M. S. Gruzdev, L. M. Ramenskaya, U. V. Chervonova, R. S. Kumeev. Preparation of 1-Butyl-3-methylimidazolium Salts and Study of Their Phase Behavior and Intramolecular Interactions. *Russ. J. Gen. Chem.* 79 (2009) 1720–1727. doi: 10.1134/S1070363209080246.
14. K. Fumino, S. Reimann, R. Ludwig, Probing molecular interaction in ionic liquids by low frequency spectroscopy: Coulomb energy, hydrogen bonding and dispersion forces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 21903–21929. doi: 10.1039/C4CP01476F.
15. J. Kausteklis, M. Talaikis, V. Aleksa, V. Balevičius. Raman spectroscopy study of water confinement in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate. *J. Mol. Liq.* 271 (2018) 747–755. doi: 10.1016/j.molliq.2018.09.060.

16. N. M. C. G. Dias. Nuclear Magnetic Resonance study of molecular interaction of ionic liquids with aromatic compounds, Instituto Superior Tecnico, Lisboa, 2013. Žiūrėta 2022-05-20 per: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiln_janrn1AhVbRPEDHbRICocQFnoECAMQAQ&url=https%3A%2F%2Ffenix.tecnico.ulisboa.pt%2FdownloadFile%2F395145926005%2Fresumo.pdf&usg=AOvVaw2nx5p_8QbWUSX_ssFkZdGO.
17. J. Dai, D. Majhi, B. B. Kharkov, S. V. Dvinskikh. NMR Spectroscopic Study of Orientational Order in Imidazolium-Based Ionic Liquid Crystals. *Crystals*. 9 (2019) 495. doi: 10.3390/cryst9100495.
18. H. Zhang, K. Li, H. Liang, J. Wang. Spectroscopic studies of the aggregation of imidazolium-based ionic liquids. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng.* 329 (2008) 75–81. doi: 10.1016/j.colsurfa.2008.06.046.
19. H. Abe, T. Takekiyo, M. Shigemi, Y. Yoshimura, S. Tsuge, T. Hanasaki, K. Ohishi, S. Takata, J. Suzuki. Direct Evidence of Confined Water in Room-Temperature Ionic Liquids by Complementary Use of Small-Angle X-ray and Neutron Scattering. *J. Phys. Chem.* 5 (2014) 1175–1180. doi: 10.1021/jz500299z.
20. B. Doherty, X. Zhong, S. Gathiaka, B. Li, O. Acevedo. Revisiting OPLS Force Field Parameters for Ionic Liquid Simulations. *J. Chem. Theory Comput.* 13 (2017) 6131–6145. doi: 10.1021/acs.jctc.7b00520.
21. D. Lengvinaitė, S. Kvedaravičiūtė, S. Bielskutė, V. Klimavičius, V. Balevičius, F. Mocchi, A. Laaksonen, K. Aidas. Structural Features of the [C4mim][Cl] Ionic Liquid and Its Mixtures with Water: Insight from a ¹H NMR Experimental and QM/MD Study. *J. Phys. Chem. B.* 125 (2021) 13255–13266. doi: 10.1021/acs.jpcc.1c08215.
22. M. H. Kowsari, S. M. Torabi. Molecular Dynamics Insights into the Nanoscale Structural Organization and Local Interaction of Aqueous Solutions of Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Nitrate. *J. Phys. Chem. B*, 124 (2020) 6972–6985. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c01803.
23. T. Koishi. Molecular Dynamics Study of the Effect of Water on Hydrophilic and Hydrophobic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 122 (2018) 12342–12350. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b07774.
24. K. Saihara, Y. Yoshimura, S. Ohta, A. Shimizu. Properties of Water Confined in Ionic Liquids. *Sci Rep*, 5 (2015) 10619. doi: 10.1038/srep10619.
25. S. S. Bystrov, V. V. Matveev, A. V. Egorov, Y. S. Chernyshev, V. A. Konovalov, V. Balevičius, V. I. Chizhik. Translational Diffusion in a Set of Imidazolium-Based Ionic Liquids [bmim]⁺A⁻ and Their Mixtures with Water. *J. Phys. Chem. B.* 123 (2019) 9187–9197. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b06802.
26. C. E. S. Bernardes, K. Shimizu, J. N. Canongia Lopes. Solvent effects on the polar network of ionic liquid solutions. *J. Phys.: Condens. Matter* 27, (2015) 194116. doi: 10.1088/0953-8984/27/19/194116.
27. J. N. Canongia Lopes, J. Deschamps, A. A. H. Pádua. Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 2038–2047. doi: 10.1021/jp0362133.
28. J. N. Canongia Lopes, J. Deschamps, A. A. H. Pádua. Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field: Additions and Corrections. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 11250. doi: 10.1021/jp0476996.
29. C. Schröder. Comparing reduced partial charge models with polarizable simulations of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 3089–3102. doi: 10.1039/c2cp23329k.

30. M. P. Allen, D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*, Second Edition, Oxford University Press, Oxford, 2017.
31. D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Second Edition, Cambridge University Press, New York, 2004.
32. M. Winger, D. Trzesniak, R. Baron, W. F. van Gunsteren. On using a too large integration time step in molecular dynamics simulations of coarse-grained molecular models. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1934–1941. doi: 10.1039/B818713D.
33. K. J. Hanley. Time reversibility of the discrete element method. *Int. J. Numer. Methods Eng.* 121 (2020) 4865–4877. doi: 10.1002/nme.6496.
34. F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*, Second Edition, John Wiley & Sons, Chichester, 2007.
35. H. C. Andersen. Rattle: A “Velocity” Version of the Shake Algorithm for Molecular Dynamics Calculations. *J. Comput. Chem.* 52 (1983) 24–34. doi: 10.1016/0021-9991(83)90014-1.
36. C. Holm. *Simulation Methods In Physics 1*, Institute For Computational Physics, University of Stuttgart, 2013. Žiūrēta 2022-01-17 per: https://www2.icp.uni-stuttgart.de/~icp/mediawiki/images/5/54/Skript_sim_methods_I.pdf.
37. J. Niskanen, H. Henschel. 6 Cutting off interactions – but which ones? *Molecular Dynamics Simulations Lectures*, 2013. Žiūrēta 2022-01-17 per: <http://www.courses.physics.helsinki.fi/fys/moldyn/lectures/L3.pdf>.
38. S. Dahlgren, H. Kling, E. Lindblad. *New Runge–Kutta algorithms for Molecular Dynamics*, Department of Scientific Computing, Uppsala University, 2004. Žiūrēta 2022-01-17 per: <http://www.it.uu.se/edu/course/homepage/projektTDB/vt04/projekt4/mdrapport.pdf>.
39. D. Barash, L. Yang, X. Qian, T. Schlick. Inherent Speedup Limitations in Multiple Time Step/Particle Mesh Ewald Algorithms. *J. Comput. Chem.* 24 (2002) 77–88. doi: 10.1002/jcc.10196.
40. H. Goldstein, C. Poole, J. Safko. *Classical mechanics*, Third Edition, Addison Wesley, San Francisco, 2002.
41. G. Ciccotti, M. Ferrario. Holonomic Constraints: A Case for Statistical Mechanics of Non-Hamiltonian Systems. *Comput.* 6 (2018) 11–34. doi: 10.3390/computation6010011.
42. J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Padua. Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 16893–16898. doi: 10.1021/jp0476545.
43. D.A. Case, D.S. Cerutti, T.E. Cheatham, III, T.A. Darden, R.E. Duke, T.J. Giese, H. Gohlke, A.W. Goetz, D. Greene, N. Homeyer, S. Izadi, A. Kovalenko, T.S. Lee, S. LeGrand, P. Li, C. Lin, J. Liu, T. Luchko, R. Luo, D. Mermelstein, K.M. Merz, G. Monard, H. Nguyen, I. Omelyan, A. Onufriev, F. Pan, R. Qi, D.R. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, C.L. Simmerling, W.M. Botello-Smith, J. Swails, R.C. Walker, J. Wang, R.M. Wolf, X. Wu, L. Xiao, D.M. York and P.A. Kollman *AMBER 2017*, University of California, San Francisco, 2017.
44. J. Schofield, *Molecular Dynamics. Course Notes*. University of Toronto. Žiūrēta 2022-01-17 per: <https://sites.chem.utoronto.ca/chemistry/jmschofi/simulation/partmd.pdf>.
45. Z. Trstanova. *Mathematical and Algorithmic Analysis of Modified Langevin Dynamics*, Université Grenoble Alpes, 2016.
46. Z. Zhang, X. Liu, K. Yan, M. E. Tuckerman, J. Liu. Unified Efficient Thermostat Scheme for the Canonical Ensemble with Holonomic or Isokinetic Constraints via Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. A*. 123 (2019) 6056–6079. doi: 10.1021/acs.jpca.9b02771.

47. S. G. Moustafa, A. J. Schultz, D. A. Kofke. Effects of thermostating in molecular dynamics on anharmonic properties of crystals: Application to fcc Al at high pressure and temperature. *J. Chem. Phys.* 149 (2018) 124109. doi: 10.1063/1.5043614.
48. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3684. doi: 10.1063/1.448118.
49. J. Wong-ekkabut, M. Karttunen. The good, the bad and the user in soft matter simulations. *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.* 1858 (2016) 2529–2538. doi: 10.1016/j.bbamem.2016.02.004.
50. E. Lindahl, O. Edholm. Mesoscopic Undulations and Thickness Fluctuations in Lipid Bilayers from Molecular Dynamics Simulations. *Biophys. J.* 79 (2000) 426–433. doi: 10.1016/S0006-3495(00)76304-1.
51. B. Kirchner. WP12: Theoretische Methoden zur Untersuchung kondensierter Systeme, Praktikumsteil AK Kirchner, Universität Bonn. Žiūrēta 2022-05-21 per: <https://www.chemie.uni-bonn.de/pctc/mulliken-center/teaching/wp12/wp12.pdf>.
52. T. V. Bogdan. Atom–Atomic Potentials and the Correlation Distribution Functions for Modeling Liquid Benzene by the Molecular Dynamics Methods. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 80 (2006) S14–S20. doi: 10.1134/S0036024406130036.
53. D. Marx, J. Hutter. *Ab Initio Molecular Dynamics. Basic Theory And Advanced Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
54. A. H. Mazurek, Ł. Szeleszczuk, D. M. Pisklak. A Review on Combination of Ab Initio Molecular Dynamics and NMR Parameters Calculations. *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021) 4378–4396. doi: 10.3390/ijms22094378.
55. R. Ifimie, P. Minary, M. E. Tuckerman. Ab initio molecular dynamics: Concepts, recent developments, and future trends. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102 (2005) 6654–6659. doi: 10.1073/pnas.0500193102.
56. A. V. Arbuznikov. Hybrid exchange correlation functionals and potentials: Concept elaboration. *J. Struct. Chem.* 48 (2007) S1–S31. doi: 10.1007/s10947-007-0147-0.ex.
57. C. E. Tzeliou, M. A. Mermigki, D. Tzeli. Review on the QM/MM Methodologies and Their Application to Metalloproteins. *Molecules.* 27 (2022) 2660–2687. doi: 10.3390/molecules27092660.
58. H. M. Senn, W. Thiel. QM/MM Methods for Biomolecular Systems. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 48 (2009) 1198–1229. doi: 10.1002/anie.200802019.
59. I. N. Levine. *Physical Chemistry, Sixth Edition*, McGraw-Hill Education, New York, 2011.
60. F. A. L. Anet, D. J. O’Leary. The Shielding Tensor Part I: Understanding its Symmetry Properties. *Concepts Magn. Reson. A: Bridg. Educ. Res.* 3 (1991) 193–214. doi: 10.1002/cmr.1820030403.
61. P. Atkins, J. de Paula. *Physical Chemistry, Eighth Edition*, W. H. Freeman and Company, New York, 2006.
62. S. T. Holmes, R. J. Iuliucci. Modeling NMR Chemical Shift Tensors, in: *Modern Magnetic Resonance, Second Edition*, Springer, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-28275-6_77-1.
63. G. Magyarfalvi, K. Wolinski, J. Hinton, P. Pulay. Shielding Calculations: GIAO Methods, in: *Encyclopedia of Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, 2011. doi: 10.1002/9780470034590.emrstm0501.pub2.

64. J. Gauss, J. F. Stanton. Gauge-invariant calculation of nuclear magnetic shielding constants at the coupled-cluster singles and doubles level. *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 251–253. doi: 10.1063/1.469397.
65. J. Gauss, J. F. Stanton. Electron-Correlated Methods for the Calculation of NMR Chemical Shifts, in: *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory And Applications*, Wiley-VCH, 2004.
66. S. Cha, M. Ao, W. Sung, B. Moon, B. Ahlström, P. Johansson, Y. Ouchi, D. Kim. Structures of ionic liquid–water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 9591–9601. doi: 10.1039/C4CP00589A.
67. S. Bilgili, A. Atac, F. Bardak. Theoretical and experimental investigation of the spectroscopic features of and interionic interactions in 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride, 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *J. Mol. Liq.* 301 (2020) 112468. doi: 10.1016/j.molliq.2020.112468.
68. J. Kiefer, M. Stuckenholtz, B. Rathke. Influence of the Alkyl Chain on the Vibrational Structure and Interionic Interactions in 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquids. *J. Mol. Liq.* 255 (2018) 413–418. doi: 10.1016/j.molliq.2018.01.180.
69. J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua. Molecular Force Field for Ionic Liquids III: Imidazolium, Pyridinium, and Phosphonium Cations; Chloride, Bromide, and Dicyanamide Anions. *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 19586–19592. doi: 10.1021/jp063901o.
70. T. I. Morrow, E. J. Maginn. Molecular Dynamics Study of the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 12807–12813. doi: 10.1021/jp0267003.
71. K. Shimizu, C. E. S. Bernardes, J. N. Canongia Lopes. The complex structure of ionic liquids at an atomistic level: from “red-and-greens” to charge templates. *Pure Appl. Chem.* 86 (2014) 119–133. doi: 10.1515/pac-2014-5021.
72. H. Abe, T. Takekiyo, M. Shigemi, Y. Yoshimura, S. Tsuge, T. Hanasaki, K. Ohishi, S. Takata, J. Suzuki. Size-tunable Confined Water in a Room Temperature Ionic Liquid. *JPS Conf. Proc.* 8 (2015) 033001. doi: 10.7566/JPSCP.8.033001.
73. H. Abe, T. Takekiyo, Y. Yoshimura, K. Saihara, A. Shimizu. Anomalous Freezing of Nano-Confined Water in Room-Temperature Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Nitrate. *ChemPhysChem.* 17 (2016) 1136–1142. doi: 10.1002/cphc.201501199.
74. J. Cascão, W. Silva, A. S. D. Ferreira, E. J. Cabrita. Ion pair and solvation dynamics of [Bmim][BF₄] + water system. *Magn. Reson. Chem.* 56 (2018) 127–139. doi: 10.1002/mrc.4673.
75. M. Moreno, F. Castiglione, A. Mele, C. Pasqui, G. Raos. Interaction of Water with the Model Ionic Liquid [bmim][BF₄]: Molecular Dynamics Simulations and Comparison with NMR Data. *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 7826–7836. doi: 10.1021/jp800383g.
76. C. E. S. Bernardes, M. E. Minas da Piedade, J. N. Canongia Lopes. The Structure of Aqueous Solutions of a Hydrophilic Ionic Liquid: The Full Concentration Range of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and Water. *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 2067–2074. doi: 10.1021/jp1113202.
77. A. Verma, J. P. Stoppelman, J. G. McDaniel. Tuning Water Networks via Ionic Liquid/Water Mixtures. *Int. J. Mol. Sci.* 21 (2020) 403. doi: 10.3390/ijms21020403.
78. B. Mokhtarani, A. Sharifi, H. R. Mortaheb, M. Mirzaei, M. Mafi, F. Sadeghian. Density and viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate with ethanol, 1-propanol, or 1-butanol at

several temperatures. *J. Chem. Thermodynamics*, 41 (2009) 1432–1438. doi: 10.1016/j.jct.2009.06.023.

79. M. D. Bermejo, M. Montero, E. Saez, L. J. Florusse, A. J. Kotlewska, M. J. Cocero, F. van Rantwijk, C. J. Peters. Liquid-Vapor Equilibrium of the Systems Butylmethylimidazolium Nitrate-CO₂ and Hydroxypropylmethylimidazolium Nitrate-CO₂ at High Pressure: Influence of Water on the Phase Behavior. *J. Phys. Chem. B*. 112 (2008) 13532–13541. doi: 10.1021/jp802540j.

80. X. Xu, D. G. Truhlar. Accuracy of Effective Core Potentials and Basis Sets for Density Functional Calculations, Including Relativistic Effects, As Illustrated by Calculations on Arsenic Compounds. *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 2766–2779. doi: 10.1021/ct200234r.

PADĖKOS

Dėkoju:

- „VU HPC Saulėtekis“ už suteiktus skaičiavimo resursus didžiajai daliai šiame darbe aprašomų modeliavimo darbų ir skaičiavimų atlikti.
- VU FF ChFI magnetinių rezonansų spektroskopijos grupei už gautus eksperimentinius 1-butil-3-metilimidazolio nitrato ir jo mišinių su vandeniu BMR spektrus.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS FIZIKOS FAKULTETAS

EINARAS SIPAVIČIUS

Joninio skysčio [C₄mim][NO₃] ir jo mišinių su vandeniu tarpmolekulinės struktūros ir BMR parametrų modeliavimas

Joniniai skysčiai yra žemoje temperatūroje besilydančios joninės medžiagos, kurios dėl savo unikalių fizikinių savybių (nykstamai mažo lakumo, didelio elektrinio laidumo, klampos ir kt.) yra taikomos organinėje sintezėje, nanomedžiagų tyrimuose, elektrochemijoje ir kitose srityse. Viena iš labiausiai tyrinjamų šių medžiagų savybių yra tarpmolekulinė struktūra, pasižyminti nanoheterogeniškumu. Dar sudėtingesnės šiuo požiūriu yra joninių skysčių ir vandens mišinių sistemos. Viena iš atvirų su šiomis sistemomis susijusių mokslo problemų: kelių nanometrų skersmens vandens kišenių susidarymas mišiniuose su joniniais skysčiais. Šio darbo tikslas yra atliktus 1-butyl-3-metilimidazolio nitrato [C₄mim][NO₃] joninio skysčio ir jo skirtingos sudėties mišinių su vandeniu molekulinės dinamikos (MD) ir kvantinės mechanikos / molekulinės mechanikos (QM/MM) simuliacijas gauti informacijos apie tarpmolekulinę struktūrą šiose sistemose.

MD modeliavimui pirmiausia buvo paruošti trys gryno [C₄mim][NO₃] molekuliniai ansambliai. Atliktos NPT simuliacijos naudojant skirtingus jėgų lauko parametrus, publikuotus mokslinėje literatūroje. Apskaičiavus tankius ir išanalizavus jų priklausomybę nuo temperatūros buvo atrinktas tolesnei analizei tinkamiausias jėgų laukas, kurį naudojant buvo atliktos NPT ir NVT simuliacijos keturioms sistemoms: grynam joniniam skysčiui ir jo mišiniams su vandeniu, kuriuose vandens molinės dalys yra 20 %, 50 %, 80 %. Iš simuliacijų rezultatų NO₃⁻ jonų ir H₂O molekulių atomams apskaičiuotos radialinio pasiskirstymo funkcijos ir koordinacijos skaičiai apie tris imidazolo žiedo vandenilio atomus C₄mim⁺ jone, taip pat atlikta kampinio pasiskirstymo analizė bei įvertintos tikimybės vandens molekulėms sudaryti skirtingo dydžio klasterius. Galiausiai, buvo atliktos QM/MM simuliacijos C₄mim⁺ jonams ir H₂O molekulėms, iš kurių rezultatų apskaičiuotos ¹H BMR (branduolių magnetinio rezonanso) ekranavimo konstantos, cheminiai poslinkiai, gautos vertės palygintos su eksperimentiniais atitinkamų sistemų spektrais.

Iš radialinės ir kampinės analizių buvo nustatyta, kad tiek NO₃⁻, tiek H₂O molekulės kryptingai koordinuojasi prie visų trijų imidazolo žiedo vandenilio atomų, bet stipriausiai – prie 2-osios imidazolo padėties. Pastebėtos bent kelios skirtingos orientacijos, kuriomis NO₃⁻ ir H₂O išsidėsto prie imidazolo žiedo. Didėjant vandens molinei daliai [C₄mim][NO₃] ir vandens mišiniuose kryptinga koordinacija prie katijono silpnėja: tokiu atveju tarpmolekulinę struktūrą ir savybes labiau lemia ne katijono–anijono ar katijono–vandens, bet anijono–vandens bei vandens–vandens tarpmolekulinės sąveikos. Remiantis vandens klasterių analizės rezultatais nebuvo nustatyta, kad [C₄mim][NO₃] ir vandens mišiniuose susidaro vandens kišenės: esant mažesnei vandens molinei daliai, vyrauja maži, kelių molekulių dydžio klasteriai, o kai vandens molinė dalis pasiekia 80 %, susiformuoja visą mišinį apimantis vandens molekulių tinklas. O iš QM/MM simuliacijų apskaičiuoti C₄mim⁺ jono ir vandens ¹H BMR parametrai ir jų kitimas didėjant vandens molinei daliai kai kuriais nesutapo su eksperimentiniais rezultatais, bet naudotą QM/MM modeliavimo metodiką galima tobulinti keliais skirtingais būdais, siekiant tiksliau atkartoti eksperimentiškai stebimas vertes ir tendencijas.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF PHYSICS

EINARAS SIPAVIČIUS

Modelling Intermolecular Structure and NMR Parameters of the [C₄mim][NO₃] Ionic Liquid and of Its Mixtures with Water

Ionic liquids are ionic materials characterized by low melting temperature. Because of unique physical properties, including negligibly low volatility, high electrical conductivity and viscosity, ionic liquids are used in organic synthesis, investigation of nanomaterials, electrochemistry. One of the most researched aspects of ionic liquids are their intermolecular structure, notable for its nanoheterogeneity. Ionic liquid and water mixtures are even more complex molecular systems. One of the open scientific problems related with intermolecular structure of ionic liquid-water systems: formation of nanoscale water pockets in these mixtures. Objective of this study is to extract information about intermolecular structure of 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate [C₄mim][NO₃] ionic liquid and its various composition mixtures with water by performing molecular dynamics (MD) and quantum mechanics / molecular mechanics (QM/MM) simulations.

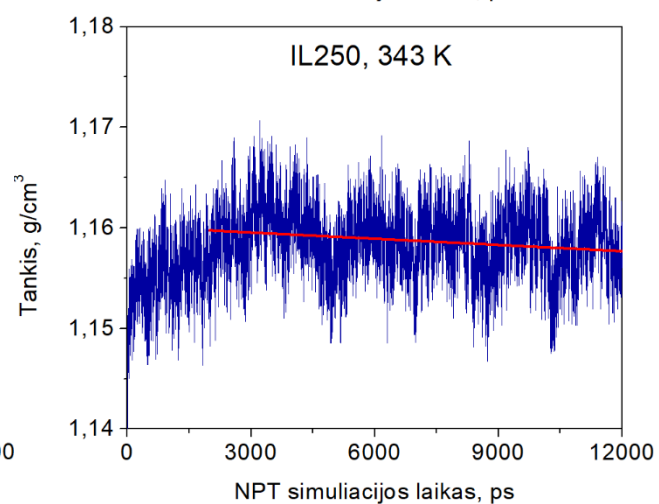
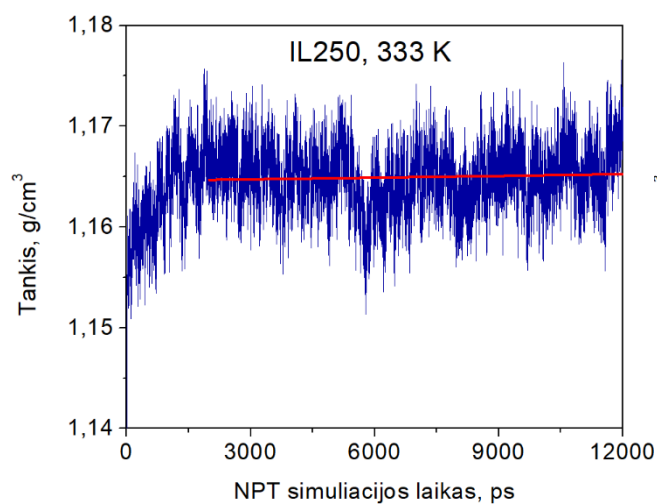
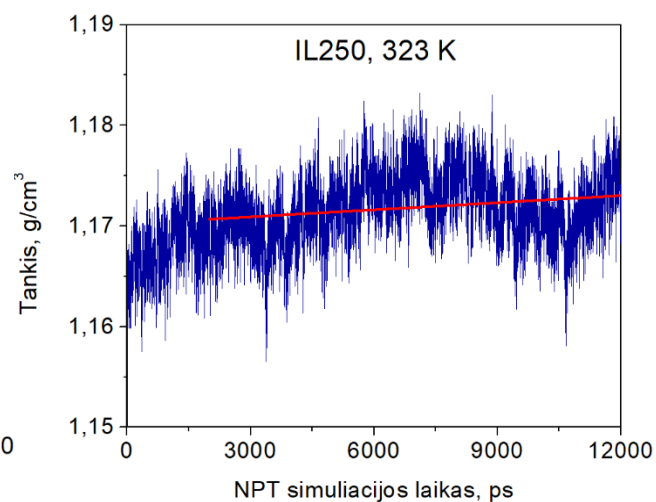
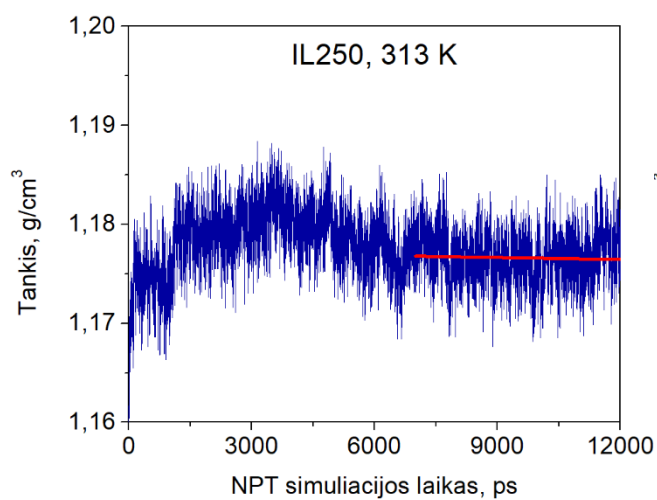
Research was started by preparation of three molecular ensembles of pure [C₄mim][NO₃] for MD modelling. NPT simulations were performed using different force field parameters published in scientific articles. The most suitable force field was selected by calculating densities and analyzing their dependence on temperature. Then NVT and NPT simulations were carried out for four different systems: pure ionic liquid and its three mixtures with water (water molar fractions are 20 %, 50 % and 80 %). Radial distribution functions and coordination numbers for atoms of NO₃⁻ ions and H₂O molecules around three hydrogen atoms of imidazole ring of C₄mim⁺ ion were calculated. Furthermore, angular distribution analysis was performed and probabilities of formation of different-sized water clusters were evaluated. Finally, QM/MM simulations for C₄mim⁺ ions and H₂O molecules were performed. ¹H NMR (nuclear magnetic resonance) shielding constants and chemical shifts were calculated from QM/MM results and their values were compared with experimental data of analogous [C₄mim][NO₃]-water mixtures.

Radial and angular distribution analysis provided the information that both NO₃⁻ and H₂O directionally coordinate around all three hydrogen atoms of imidazole ring, but the strongest coordination is at 2nd position of imidazole ring. Several different orientations of NO₃⁻ or H₂O coordinating to imidazole ring were observed. Directional coordination at cation is weakened by the increased water molar fraction in [C₄mim][NO₃]-water mixtures. In the case of high water content in mixtures, intermolecular structure and physical properties are reliant on anion-water and water-water interactions rather than cation-anion and cation-water interactions. Water pockets were not observed in [C₄mim][NO₃]-water mixtures, depending on the results of water clusterization analysis. When water molar fraction is lower, small clusters of few water molecules predominate and when water molar fraction reaches 80 percent, nearly all of water molecules form a continuous network. ¹H NMR parameters of C₄mim⁺ ion and water, that were calculated using QM/MM modelling, were not accurately evaluated, based on experimental data and trends when water molar fraction is increased. Nevertheless, QM/MM modelling methodology can be improved in several different ways to achieve better accordance with experimental data.

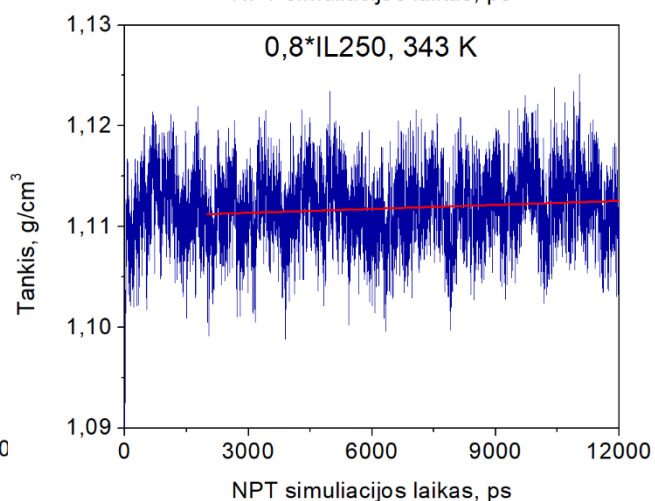
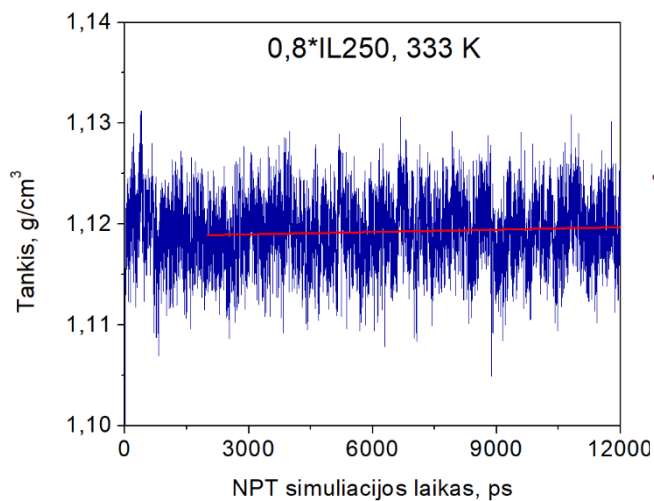
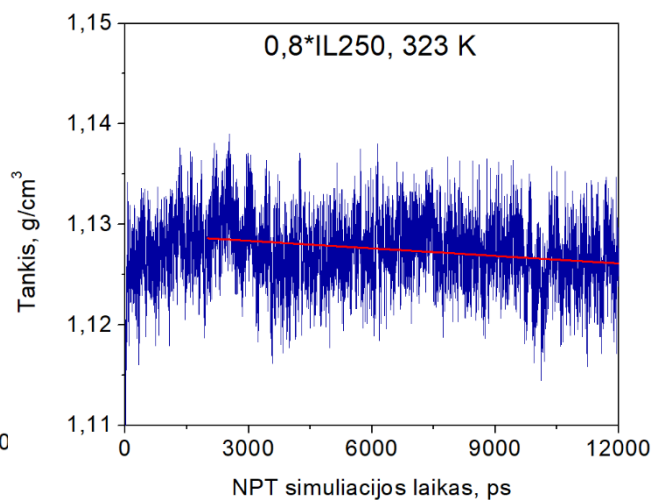
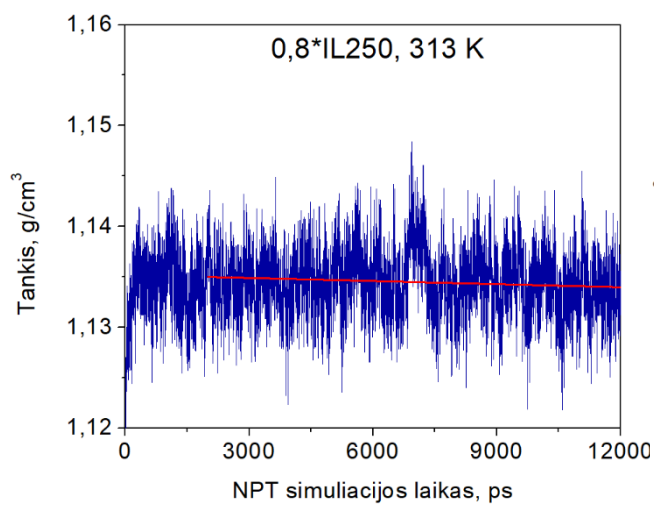
PRIEDAI

1. 1 priedas. IL250 sistemos tankio priklausomybė nuo simuliacijos trukmės esant skirtingoms temperatūroms (raudona tiesė yra krypties linija).
2. 2 priedas. 0,8*IL250 sistemos tankio priklausomybė nuo simuliacijos trukmės esant skirtingoms temperatūroms (raudona tiesė yra krypties linija).
3. 3 priedas. IL:WAT=100:0 sistemos tankio priklausomybė nuo simuliacijos trukmės esant skirtingoms temperatūroms (raudona tiesė yra krypties linija).
4. 4 priedas. IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 ir IL:WAT=20:80 sistemų tankio priklausomybė nuo simuliacijos trukmės esant 343 K temperatūroms (raudona tiesė yra krypties linija).
5. 5 priedas. Radialinio pasiskirstymo funkcijos nitrato jono N_N ir O_N atomams apie C_4mim^+ jono H_4 ir H_5 atomus 313 K, 323 K, 333 K ir 343 K temperatūrose IL:WAT=100:0 sistemoje.

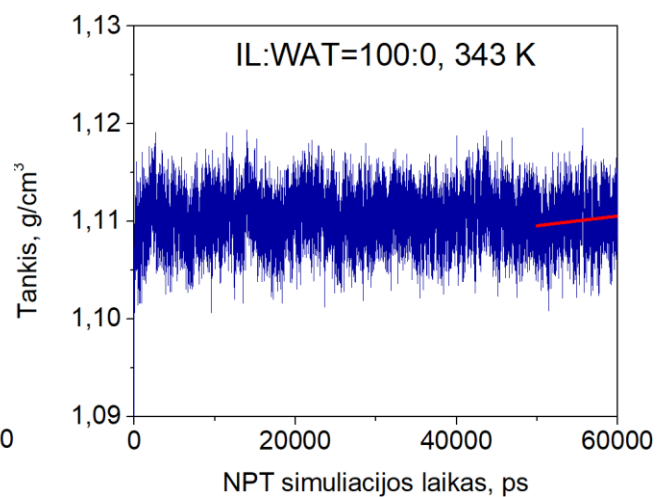
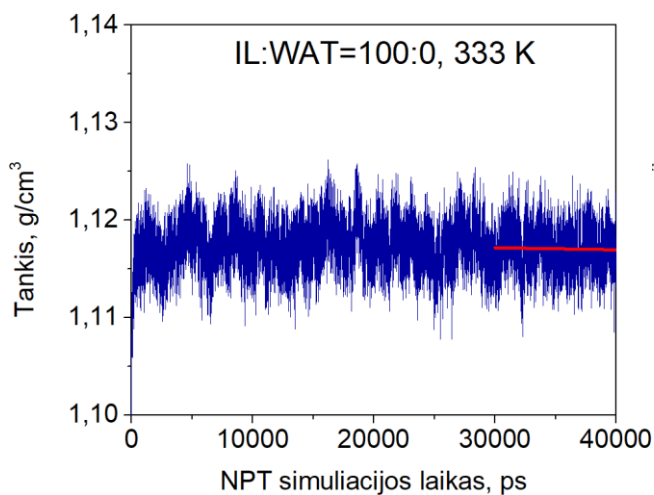
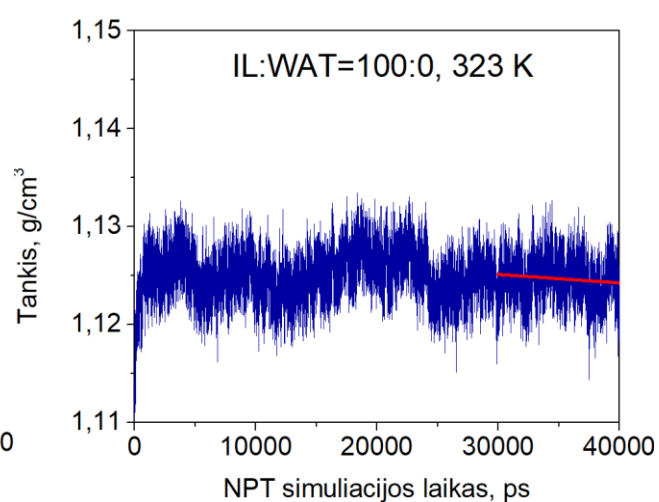
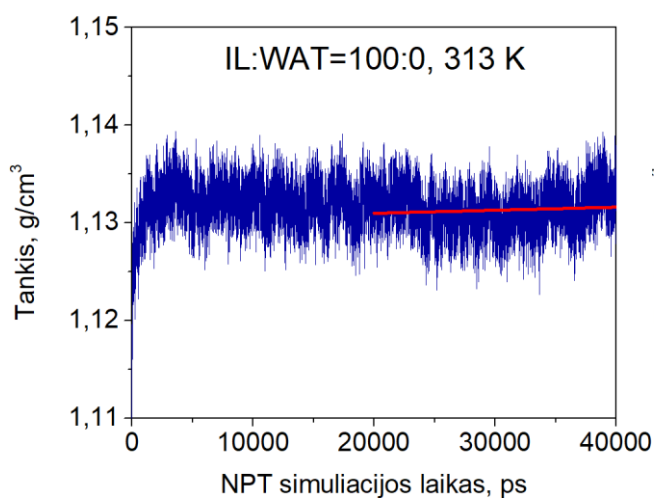
**IL250 SISTEMOS TANKIO PRIKLAUSOMYBĖ NUO SIMULIACIJOS TRUKMĖS
ESANT SKIRTINGOMS TEMPERATŪROMS (RAUDONA TIESĖ YRA KRYPTIES
LINIJA)**



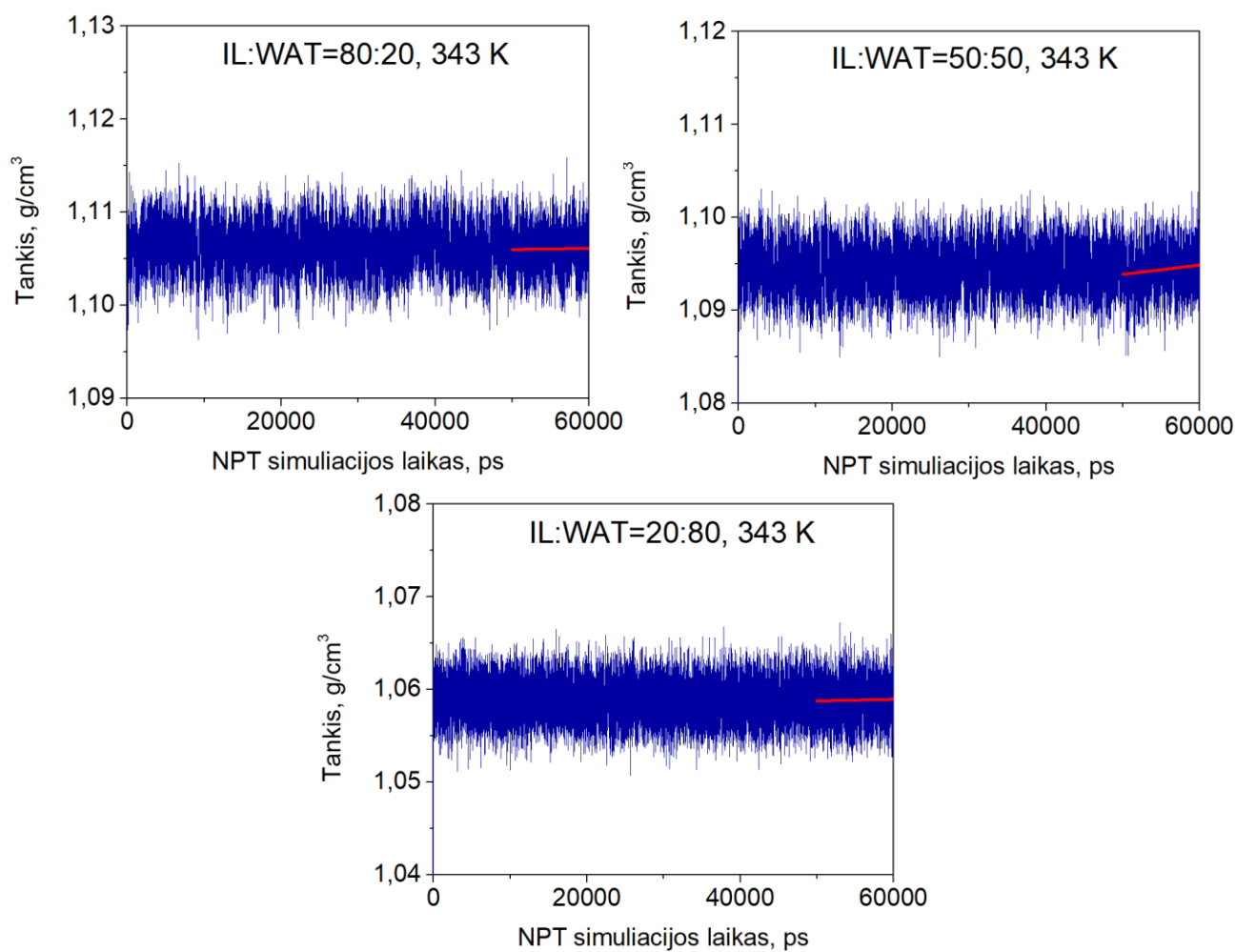
0,8*IL250 SISTEMOS TANKIO PRIKLAUSOMYBĖ NUO SIMULIACIJOS TRUKMĖS ESANT SKIRTINGOMS TEMPERATŪROMS (RAUDONA TIESĖ YRA KRYPTIES LINIJA)



IL:WAT=100:0 SISTEMOS TANKIO PRIKLAUSOMYBĖ NUO SIMULIACIJOS TRUKMĖS ESANT SKIRTINGOMS TEMPERATŪROMS (RAUDONA TIESĖ YRA KRYPTIES LINIJA)



**IL:WAT=80:20, IL:WAT=50:50 IR IL:WAT=20:80 SISTEMŲ TANKIO
PRIKLAUSOMYBĖ NUO SIMULIACIJOS TRUKMĖS ESANT 343 K
TEMPERATŪROMS (RAUDONA TIESĖ YRA KRYPTIES LINIJA).**



**RADIALINIO PASISKIRSTYMO FUNKCIJOS NITRATO JONO N_N IR O_N ATOMAMS
APIE C_4MIM^+ JONO H_4 IR H_5 ATOMUS 313 K, 323 K, 333 K IR 343 K
TEMPERATŪROSE IL:WAT=100:0 SISTEMOJE.**

