

Vilniaus universiteto  
Fizikos fakulteto  
Cheminės fizikos institutas

Greta Majauskaitė

JONINIO SKYSČIO [C<sub>4</sub>MIM][BF<sub>4</sub>] IR JO MIŠINIŲ SU VANDENIU TARPMOLEKULINĖS  
STRUKTŪROS IR BMR PARAMETRŲ MODELIAVIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Gyvybės ir cheminės fizikos  
studijų programa

Studentas

Greta Majauskaitė

Leista ginti

2022–05–26

Darbo vadovas

doc. Kęstutis Aidas

Instituto direktorius

dr. (HB) prof. Valdas Šablinskas

Vilnius 2022

# TURINYS

<b>ĮVADAS</b> .....	<b>3</b>
<b>1. TEORINIŲ METODŲ IR LITERATŪROS APŽVALGA</b> .....	<b>5</b>
1.1. MOLEKULINĖS DINAMIKOS SIMULIACIJOS .....	5
1.1.1. JUDĖJIMO LYGTYS. INTEGRAVIMO ALGORITMAI.....	5
1.1.2. PERIODINĖS KRAŠTINĖS SĄLYGOS.....	6
1.1.3. VIDUJMOLEKULINĖS IR TARPMOLEKULINĖS SĄVEIKOS.....	7
1.1.4. STATISTINIAI TERMODINAMINIAI ANSAMBLIAI .....	9
1.1.5. PASTOVIOS TEMPERATŪROS IR SLĖGIO PALAIKYMAS.....	9
1.2. 1–BUTIL–3–METILIMIDAZOLIO JONINIŲ SKYSČIŲ IR JŲ MIŠINIŲ SU VANDENIU VIDINĖS STRUKTŪROS TYRIMAI.....	10
1.3. KVANTINĖS MECHANIKOS/MOLEKULINĖS MECHANIKOS SKAIČIAVIMAI .....	11
<b>2. METODIKA</b> .....	<b>13</b>
2.1. MOLEKULINĖS DINAMIKOS SIMULIACIJOS .....	13
2.2. <sup>1</sup> H BMR PARAMETRŲ SKAIČIAVIMAS JUNGTTINIAIS KVANTINĖS MECHANIKOS/MOLEKULINĖS MECHANIKOS (KM/MM) METODAIS .....	14
2.2.1. VANDENS PROTONŲ EKRAVIMO KONSTANTŲ SKAIČIAVIMAS.....	14
2.2.2. 1–BUTIL–3–METILIMIDAZOLIO KATIJONO PROTONŲ EKRAVIMO KONSTANTŲ APSKAIČIAVIMAS.....	15
<b>3. DARBO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS</b> .....	<b>16</b>
3.1. TANKIO PRIKLAUSOMYBĖ NUO MIŠINIO SUDĖTIES.....	16
3.2. RADIALINIO PASISKIRSTYMO FUNKCIJOS.....	17
3.3. LOKALIOS 1–BUTIL–3–METILIMIDAZOLIO MOLEKULINĖS APLINKOS STRUKTŪROS ANALIZĖ .....	20
3.3.1. [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> KAMPINIS PASISKIRSTYMAS 1–BUTIL–3–METILIMIDAZOLIO KATIJONO ŽIEDO ATŽVILGIU .....	20
3.3.2. VANDENS MOLEKULIŲ KAMPINIS PASISKIRSTYMAS 1–BUTIL–3–METILIMIDAZOLIO KATIJONO ŽIEDO ATŽVILGIU.....	22
3.4. VANDENS KLASSTERIZACIJOS ANALIZĖS REZULTATAI .....	24
3.5. <sup>1</sup> H BMR SPEKTRO PARAMETRŲ SKAIČIAVIMO REZULTATAI.....	26
<b>IŠVADOS</b> .....	<b>29</b>
<b>AUTORĖS MOKSLINIŲ DARBŲ SĄRAŠAS</b> .....	<b>30</b>
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b> .....	<b>31</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>35</b>

## IVADAS

Joniniai skysčiai (JS) – tai medžiagos, sudarytos iš organinių molekulinų katijonų ir organinių arba neorganinių anijonų, kurios pasižymi aukštu cheminiu, elektrocheminiu ir terminiu stabilumu [1]. JS yra skysti plačiame temperatūrų intervale bei nėra lakūs kambario temperatūroje [2]. Dėl šių savybių joniniai skysčiai taikomi cheminėje inžinerijoje, nanotechnologijose, taip pat aktyviai tiriamos jų panaudojimo medicinoje bei kosmetologijoje galimybės [3–4]. Pažymėtina, kad dažniausiai panaudojami JS ir įprastinių tirpiklių mišiniai, kadangi pastarieji pagerina JS savybes, trukdančias platesniam pritaikymui. Viena tokių savybių – didelė klampa. Vystantis „žaliajai“ chemijai siekiama surasti tokius joninių skysčių tirpiklius, kurie būtų draugiški aplinkai. Dėl to daug dėmesio skiriama JS ir vandens mišinių tyrimams [5–6]. Mat perspektyva modeliuoti tokio tvaraus skysčio savybes vien tik keičiant vandens dalį atvertų naujas pritaikymo galimybes platesniame sričių spektre. Kokią įtaką vanduo ir jo kiekis mišiniuose su JS turės joninio skysčio savybėms, tampa tokių sistemų tolesnių taikymų paieškų pagrindu. Siekiant selektyviai optimizuoti JS sintezę bei suprasti, kaip tirpiklis keičia jų savybes, būtina detaliai išnagrinėti tarpmolekulines sąveikas, veikiančias tiek tarp JS sudarančių jonų, tiek tarp JS jonų ir tirpiklio molekulių [7–8].

Šiame tiriamajame darbe dėmesys sutelktas į 1–butil–3–metilimidazolio tetrafluorborato JS ir jo mišinių su vandeniu sistemas. 1–butil–3–metilimidazolio katijonas  $[C_4mim]^+$ , priklauso imidazolio pagrindu sudarytų JS šeimai, kurie yra vieni labiausiai tyrinėjamų, bei lengviausiai sintetinamų JS. Šios šeimos JS ir vandens mišiniai pasižymi savybe sudaryti vandens asociatus – vadinamąsias vandens kišenes [7–8]. Tokių struktūrų susiformavimas priklauso ne tik nuo katijono, bet ir anijono prigimties. A. Verma mokslinės grupės atliktuose darbuose buvo nustatyta, jog šio  $[C_4mim]^+$  katijono JS mišiniuose su vandeniu, kuriuose JS skysčio anijonas pasižymėjo hidrofilinėms savybėmis, vandens kišenių susidarymas nestebimas, tačiau analogiškuose mišiniuose su hidrofobiniu anijonu – vandens asociatai buvo rasti [9]. A. Verma grupės darbuose naudotos molekulinės dinamikos (MD) simuliacijos, tačiau apie vandens asociatų susidarymą byloja ir eksperimentiškai atlikti mažų kampų Rentgeno spindulių, neutronų sklaidos matavimai [10–12].

$[C_4mim][BF_4]$  JS mišiniai su vandeniu įdomūs ne tik dėl savitų tarpmolekulinių struktūrų susiformavimo galimybių. Buvo pastebėta, jog šio JS mišiniuose su vandeniu vandens protonų  $^1H$  BMR cheminis poslinkis yra nežymus, lyginant su kitų JS poros anijonų matavimo rezultatais [13]. Taip pat imidazolio žiedo rūgštinio protono  $^1H$  BMR cheminio poslinkio priklausomybė nuo mišinio sudėties kokybiškai skiriasi nuo analogiškų JS mišinių su vandeniu, kur JS jonų poros anijonas hidrofilinis.  $[C_4mim][BF_4]$  JS rūgštinio imidazolio žiedo protono cheminis poslinkis monotoniškai mažėja, kai tuo tarpu  $[C_4mim]Cl$  JS atveju – cheminis poslinkis didėja [14–15].

Tokiems 1–butil–3–metilimidazolio tetrafluorborato JS ir jo mišinių su vandeniu stebimiems reiškiniams išsiaiškinti pasirinktos MD simuliacijos. Šis metodas gali suteikti svarbios informacijos apie molekulinės sistemos tarpmolekulinę struktūrą. MD simuliacijas derinant kartu su kvantinės mechanikos/molekulinės mechanikos (KM/MM) skaičiavimais, galima ne tik identifikuoti tarpmolekulinės struktūros pokyčius, bet ir įvertinti šių pokyčių įtaką JS ir jo mišinių su vandeniu  $^1\text{H}$  BMR spektro parametrų.

Šio darbo **tikslas** yra ištirti svarbiausius 1–butil–3–metilimidazolio tetrafluorborato JS ir jo vandens mišinių tarpmolekulinės struktūros bei  $^1\text{H}$  BMR spektrų ypatumus, kintant mišinio sudėčiai, taikant MD simuliacijas ir kvantinės mechanikos/molekulinės mechanikos (KM/MM) metodą. Darbo tikslui pasiekti buvo suformuluoti šie **uždaviniai**:

- Atlikti molekulinės dinamikos simuliacijas keturioms  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  sistemoms, kuriose yra pastovus JS jonų porų skaičius (500) ir skirtingas vandens kiekis: 1) grynas JS; 2) JS mišinys su vandeniu, kur JS molinė dalis lygi 0,80; 3) JS mišinys su vandeniu, kur JS molinė dalis lygi 0,50; 4) JS mišinys su vandeniu, kur JS molinė dalis lygi 0,17.
- Išanalizuoti MD simuliacijų metu gautą informaciją apie radialinį ir kampinį tetrafluorborato jonų ir vandens molekulių pasiskirstymą aplink 1–butil–3–metilimidazolio katijono žiedą keičiantis mišinio sudėčiai. Taip pat įvertinti vandens molekulių radialinį pasiskirstymą apie  $[\text{BF}_4]^-$  anijonus bei tarpusavyje kintant mišinio sudėčiai.
- Taikant KM/MM metodiką apskaičiuoti  $^1\text{H}$  BMR spektrų parametrus tiriamų molekulių sistemų  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  katijonams ir vandens molekulių protonams, keičiantis mišinio sudėčiai.

# 1. TEORINIŲ METODŲ IR LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. MOLEKULINĖS DINAMIKOS SIMULIACIJOS

### 1.1.1. JUDĖJIMO LYGTYS. INTEGRAVIMO ALGORITMAI

Molekulinės dinamikos simuliacijos skirtos makrosistemose vykstančių dinaminių procesų molekuliniame lygmenyje tyrimui. Ši užduotis įvykdoma sprendžiant klasikinės Niutono judėjimo lygtis kiekvienai sistemą sudarančiai dalelei (atomo branduoliui). Tokia aproksimacija galima, nes branduoliai yra pakankamai sunkūs, jog būtų traktuojami kaip klasikinės dalelės [16]:

$$m_i \mathbf{r}_i'' = \mathbf{f}_i, \quad (1)$$

$$\mathbf{f}_i = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U. \quad (2)$$

Čia  $m_i$  yra  $i$ -tosios dalelės masė,  $\mathbf{f}_i$  –  $i$ -tąją dalelę veikianti visų jėgų atstojamoji,  $\mathbf{r}_i''$  yra tos jėgos sukeltas pagreitis,  $U$  – daugiadalelės sistemos potencinė energija, o  $\mathbf{r}_i$  –  $i$ -tosios dalelės koordinatės.

Šių diferencialinių lygčių sprendimui simuliacijose yra sukurta nemažai algoritmų, tačiau vieni iš dažniausiai naudojamų yra tokie kaip Verlė (*Verlet*) ir šokinėjančios varlės (angl. leap–frog) [17].

Skaitmeniniai algoritmai kaip Verlė ir Runge–Kutta ir kiti, yra sukurti taip, kad pateikus pradinis dalelių padėties ir judėjimo greičio duomenis, apskaičiuojamos naujos dalelių padėtys ir judėjimo greičiai po mažo laiko tarpo ( $\Delta t$ ) [18]. Toks skaičiavimas vykdomas palaipsniui kiekvienai sistemos dalelei, kol gaunama kiekvienos dalelės judėjimo trajektorija simuliacijos vykdymo laike. Tokiam lygčių sprendimui svarbu pasirinkti tinkamą integravimo laiko tarpą  $\Delta t$ , dar kitaip integravimo žingsnelį, kuriam taikomi tam tikri reikalavimai. Pagrindiniai iš jų: turi būti trumpesnis nei pačio sparčiausio vyksmo toje sistemoje trukmė; turi būti žymiai mažesnis nei laikas, per kurį molekulė nukeliauja atstumą lygų molekulės ilgiui. Tiksliesni rezultatai gaunami esant mažesniems žingsnelio vertėms, tačiau dėl to išauga simuliacijų trukmė.

Grįžtant prie Verlė algoritmo, jis išvedamas skleidžiant tolydžią dalelės padėtį aprašančią funkciją  $\mathbf{r}_i(t)$  Teiloro eilute apie tašką  $t=t_0$ . Užrašomos dvi išraiškos, viena žingsniu per  $\Delta t$  pirmyn ir kita – atgal:

$$\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t_0) + \Delta t \mathbf{r}_i'(t_0) + \frac{\Delta t^2 \mathbf{r}_i''(t_0)}{2!} + \frac{\Delta t^3 \mathbf{r}_i'''(t_0)}{3!}, \quad (3)$$

$$\mathbf{r}_i(t_0 - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t_0) - \Delta t \mathbf{r}_i'(t_0) + \frac{\Delta t^2 \mathbf{r}_i''(t_0)}{2!} - \frac{\Delta t^3 \mathbf{r}_i'''(t_0)}{3!}. \quad (4)$$

Sudėję (3) (4) išraiškas ir išreiškę  $\mathbf{r}_i(t_0+\Delta t)$  gauname Verlė algoritmo išraišką:

$$\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t_0) - \mathbf{r}_i(t_0 - \Delta t) + \Delta t^2 \mathbf{r}_i''(t_0). \quad (5)$$

Čia:  $\mathbf{r}_i(t_0+\Delta t)$  –  $i$ -dalelės koordinatės laiko momentu  $t_0+\Delta t$ ,  $\mathbf{r}_i(t_0-\Delta t)$  –  $i$ -dalelės koordinatės laiko momentu  $t_0-\Delta t$ ,  $\mathbf{r}_i(t_0)$  –  $i$ -dalelės koordinatės laiko momentu  $t_0$ ,  $\mathbf{r}_i'(t_0)$ ,  $\mathbf{r}_i''(t_0)$ , pirmojo ir antrojo laipsnio  $i$ -dalelės koordinatės išvestinės laiko momentu  $t_0$ .

Skaičiuojant Verlė metodu, dalelės padėčiai prognozuoti užtenka žinoti, kokios jėgos veikia daleles, ir pradinio bei prieš tai buvusios dalelių padėčių vektorius  $\mathbf{r}_i(t_0)$  ir  $\mathbf{r}_i(t_0-\Delta t)$ . Dalelės koordinatės po laiko  $t_0 + \Delta t$  apskaičiuojamos pagal (5) formulę. Pažymėtina tai, kad dalelės padėtis gaunama iš antrojo laipsnio išvestinės, todėl nereikia papildomai skaičiuoti pagreičio [1]. Bet naudojantis Verlė algoritmu galima apskaičiuoti ir greitį:

$$\mathbf{r}_i'(t_0) = \frac{\mathbf{r}_i(t_0+\Delta t) - \mathbf{r}_i(t_0-\Delta t)}{2\Delta t}. \quad (6)$$

Vienas iš didesnių Verlė algoritmo trūkumų, kuris lemia skaičiavimo netikslumus, tas kad (5) išraiškoje mažas narys ( $\Delta t^2$ ) yra pridedamas prie didelio nario. To galima išvengti modifikavus Verlė algoritmą. Modifikuotas Verlė algoritmas dar kitaip vadinamas šokinėjančios varlės algoritmu. Čia skaičiavimuose naudojamas pusės laiko  $\Delta t$  žingsnelis. Tuomet atomo pozicijos aprašomos (7), o greitis (8) lygtimis:

$$\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t_0) + \mathbf{r}_i' \left( t_0 + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t, \quad (7)$$

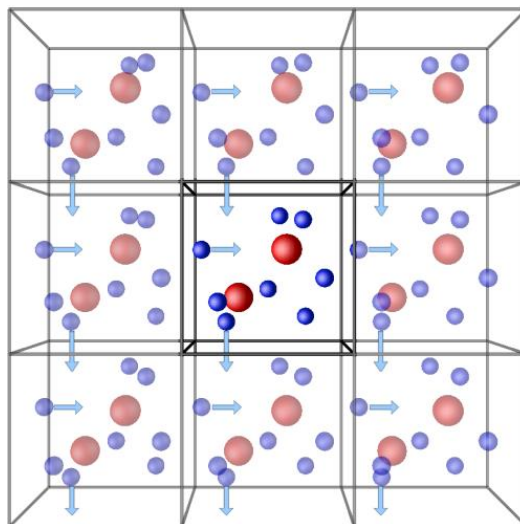
$$\mathbf{r}_i'(t_0) = \frac{\mathbf{r}_i' \left( t_0 + \frac{\Delta t}{2} \right) - \mathbf{r}_i' \left( t_0 - \frac{\Delta t}{2} \right)}{2}. \quad (8)$$

Molekulinės dinamikos skaičiavimo metu itin svarbų vaidmenį turi dalelę veikiančios jėgos. Norint jas tinkamai įvertinti reikia nepamiršti, jog daleles veikia skirtingos jėgos sistemos paviršiuje ir viduje. Tokį trūkumą galima pašalinti pritaikius periodines kraštines sąlygas.

### 1.1.2. PERIODINĖS KRAŠTINĖS SĄLYGOS

Molekulinės dinamikos simuliacijų metu siekiant atkurti kuo realesnes sąlygas nagrinėjamos sistemos sudaromos iš sąlyginiai didelio skaičiaus dalelių. Dalelių kiekis gali siekti nuo kelių šimtų iki milijono. Kadangi naudojamas ribotas kiekis molekulių ir jas veikiančios jėgos sistemos paviršiuje ir viduje nėra vienodos, reikalingas būdas sumažinti paviršiaus jėgų įtaką mūsų sistemai. Toks

sprendimo būdas, ar greičiau metodas, pagrįstas tuo, kad pasirenkama dėžutė, dažniausiai kubinė (gali būti naudojama ir kita pilnai erdvę užpildant erdvinė figūra), kurioje yra patalpintos visos mūsų sistemos dalelės. Dėžutė yra atkartojama visoje erdvėje, taip sudarant begalinę gardelę. 1 paveikslėlyje pateiktas tokios sistemos pavyzdys kubinės dėžutės atveju.



*1 pav. Periodinių kraštinių sąlygų veikimo pavyzdys kubinėje gardelėje [19]*

Molekulei pajudėjus centrinėje dėžutėje, tas pat veiksmas atkartojamas ir gretimose dėžutėse tuo pačiu metu. Jei molekulė palieka centrinę dėžutę, jos vietą užima kita molekulė iš gretimos dėžutės. Centrinės dėžės ribose nėra apribojančių judėjimą sienų ir paviršiaus molekulių. Pagrindinės dėžės koordinatinių sistema yra ta, kurioje nurodomos visų dalelių padėtys [20]. Taikant šią begalinę dėžučių gardelę išskyla kita problema, kuri susijusi su toliaveike elektrostatine sąveika. Dažniausiai šios tarpmolekulinės sąveikos yra koreguojamos pasirinkus didžiausią leistiną sąveikos atstumą. Jis paprastai lygus pusei modelinės dėžutės ilgio, bet gali būti mažesnis ar didesnis priklausomai nuo nagrinėjamos sistemos. Šalia šios pasirinktos ribos gaunamas netinkamas molekulių pasiskirstymas ir gali susikurti vadinamieji „šaltieji“ ir „karštieji“ taškai. Šie efektai yra taisomi, pasinaudojus funkcijomis, kurios mažina sąveikų poveikį palaipsniui. Tokios funkcijos yra skirtos sąveikų poveikio atstumo reguliavimui. Jos paremtos tuo, kad dažniausiai atskiriamos artimo ir tolumo elektrostatinių laukų sąveikos.

### 1.1.3. VIDUJMOLEKULINĖS IR TARPMOLEKULINĖS SĄVEIKOS

Daugiamolekulinės sistemos potencinė energija susideda iš dviejų tipo sąveikų – vidujmolekulinių ir tarpmolekulinių – potencinių energijų sumos:

$$U = U_v + U_t \quad (9)$$

Čia  $U$  – pilnutinė sistemos potencinė energija,  $U_v$  – vidujmolekulinių sąveikų sistemoje potencinė energija,  $U_t$  – tarpmolekulinių sąveikų sistemoje potencinė energija.

Vidujmolekulinės sąveikos potencinė energija įvertina energijos pokyčius keičiantis: cheminių ryšių ilgiui; kampams tarp cheminių ryšių; dvisieniam kampui [21]. Tai gali būti aprašoma pagal (10) formulę:

$$U_v = \sum_{\text{ryšių}} k_b (r_b - r_0)^2 + \sum_{\text{kampų}} k_\theta (\theta_a - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dvisienių kampų}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\varphi - \gamma)] \quad (10)$$

Čia  $k_b$  ir  $k_\theta$  yra jėgos konstantos, atitinkamai cheminio ryšio ilgio ir kampo tarp ryšių deformacijoms,  $r_0$  bei  $\theta_0$  – ryšio ilgis ir kampo dydis pusiausvyroje,  $r_b$  ir  $\theta_a$  – esamasis ryšio ilgis ir kampo dydis,  $n$  – periodiškumo parametras,  $\gamma$  – pradinė fazė,  $V_n$  – konstanta, apibūdinanti energijų skirtumą tarp labiausiai ir mažiausiai stabilių konformacinių būsenų [21].

Tarpmolekulinių sąveikų jėgų potencinę energija apibūdina elektrostatinės ir van der Valso jėgų potencinių energijų suma ((11) formulė).

$$U_t = U_{\text{elektrostatinės sąv.}} + U_{vdW} \quad (11)$$

Čia  $U_{vdW}$  – van der Valso tipo sąveikų sistemoje potencinė energija,  $U_{\text{elektrostatinės sąv.}}$  – elektrostatinės sąveikos potencinė energija.

Elektrostatinės sąveikos potencinės energijos įvertinamos remiantis Kulono dėsnium. Kiekvienos molekulės atomui yra priskirti taškiniai krūviai. Van der Valso sąveikų potencinė energija gali būti išreikšta Lenardo–Džonso potencialu. Šis potencialas aprašo artimąsias stūmos jėgas, bei tolimąsias traukos jėgas. Pertvarkius (11) formulę, gauname:

$$U_t = \sum_{i < j} \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} \quad (12)$$

Pirmasis narys – Lenardo–Džonso potencialas, antrasis – taškinių krūvių sąveiką aprašantis narys. Čia  $r_{ij}$  yra atstumas tarp  $i$ -tojo ir  $j$ -tojo atomų centrų,  $\varepsilon_{ij}$  – potencinės duobės gylis,  $\sigma_{ij}$  – parametras proporcingas pusiausvyriniam atstumui tarp atomų,  $q_i$  ir  $q_j$  – taškiniai krūviai  $i$ -tajam ir  $j$ -tajam atomams,  $\varepsilon_0$  – vakuumo dielektrinė skvarba.



#### 1.1.4. STATISTINIAI TERMODINAMINIAI ANSAMBLIAI

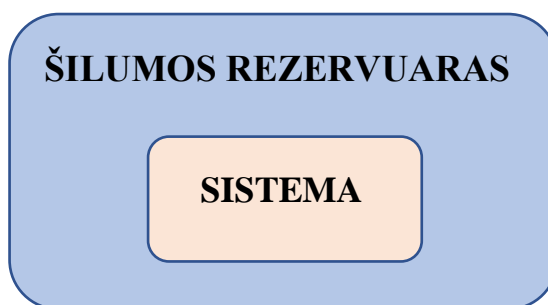
Molekulinės dinamikos simuliacijose tiriamos sistemos yra aprašomos statistiniais termodinaminiais ansambliais. Šie ansambliai susieja mikroskopinius sistemos parametrus su sistemos makroparametrais. Pagrindiniai ansambliai naudojami MD simuliacijose yra NVT, NPT ir NVE. NVE ansamblis atitinka izoliuotos sistemos sąlygas.

**1 lentelė.** Molekulinės dinamikos simuliacijų termodinaminiai ansambliai

Trumpinys	Pavadinimas	Pastovūs dydžiai
NVT	Kanoninis ansamblis	$N$ – dalelių skaičius, $V$ – tūris, $T$ – temperatūra
NPT	Izobarinis –izoterminis ansamblis	$N$ – dalelių skaičius, $P$ – slėgis, $T$ – temperatūra
NVE	Mikrokanoninis ansamblis	$N$ – dalelių skaičius, $V$ – tūris, $E$ – energija
$\mu VT$	Didysis kanoninis ansamblis	$\mu$ – cheminis potencialas, $V$ – tūris, $T$ – temperatūra

#### 1.1.5. PASTOVIOS TEMPERATŪROS IR SLĖGIO PALAIKYMAS

Molekulinės dinamikos simuliacijose gali būti palaikomas pastovus ne tik dalelių skaičius ( $N$ ), sistemos tūris ( $V$ ) ar energija ( $E$ ), bet ir temperatūra ( $T$ ). Tam reikalingos termostato sąlygos. Jos yra palaikomos skaičiavimų metu modifikuojant molekulinės sistemos dalelių greičius tokiu būdu, kad išliktų pastovi temperatūra.



**2 pav.** Termostato schema. Sistemos energija kinta, bendra šilumos rezervuaro ir sistemos energija pastovi.

Populiariausi taikomi termostatų algoritmai:

- Berendseno termostatas. Pastovi sistemos temperatūra palaikoma perskaičiuojant greičius [22]. Čia molekulinės sistemos energijos pokyčiai kompensuojami šiluminės vonelės.

Šis termostatas tinkamas didelių sistemų pastoviai temperatūrai palaikyti, nes nuokrypiai nuo kanoninio ansamblio tampa ganėtinai mažais.

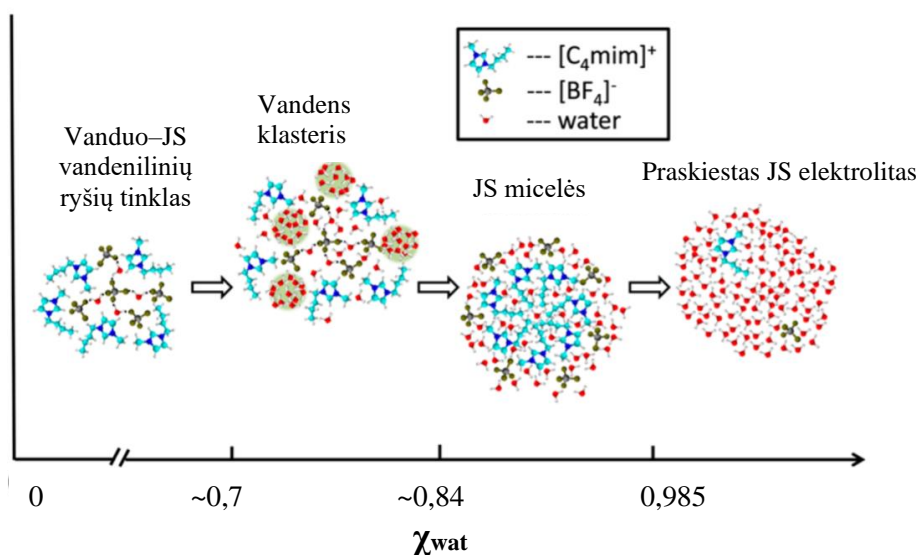
- Anderseno ir Lanževeno termostatai. Priskiriami stochastiniams NVT termostatams. Anderseno termostate nauji dalelių greičiai priskiriami pagal Maksvelo–Boltzmano pasiskirstymą palaikomoje temperatūroje [23].

- Noose–Hoover termostatas. Vienas iš efektyvesnių metodų pastoviai temperatūrai palaikyti [24]. Jo taikymo metu įvedamas fiktyvus dinaminis kintamasis, kuris pagreitina arba sulėtina sistemos molekules, kol nusistovi nustatyta temperatūra.

Pastovus slėgis sistemose palaikomas naudojant Andersono, Berendseno ir Parrinello–Rahman barostatus [25].

## 1.2. 1–BUTIL–3–METILIMIDAZOLIO JONINIŲ SKYSČIŲ IR JŲ MIŠINIŲ SU VANDENIU VIDINĖS STRUKTŪROS TYRIMAI

Dėl savo pritaikymo potencialo 1–butil–3–metilimidazolio tetrafluorborato JS yra gana plačiai taikomas ir tiriamas tirpiklis [26]. Jo mišiniai su vandeniu turi potencialo pakeisti įprastinius toksiškus organinės sintezės tirpiklius, tad jo struktūros analizę bei jo mišinio su vandeniu struktūros nustatymo eksperimentų atlikta gana nemažai [27].



**3 pav.**  $[C_4mim][BF_4]$  ir  $D_2O$  formuojamų struktūrų tipai, keičiantis mišinio sudėčiai [28].

Jingsi Gao ir Norman J. Wagner publikuotame tyrime buvo koncentruotasi į 1–butil–3–metilimidazolio tetrafluorborato ir jo mišinių su sunkiu vandeniu ( $D_2O$ ) vidines struktūras [28]. Darbo tikslas – ištirti susidarančias deuteruoto vandens mikrostruktūras mažo kampo neutronų sklaidos (angl. *small-angle neutron scattering*) metodu. Pastebėta, jog didėjant sunkiojo vandens molinei

daliai tirpale, didėja ir susiformuojančių nanostruktūrų dydis (žr. 3 pav.). Tokios sunkiojo vandens sudaromos struktūros pradeda keistis, peržengus sunkiojo vandens 0,70 molinės dalies mišinyje ribą.

Apie vandens sudaromas struktūras – asociatus – rašyta ir 2006 metų Mercedes Lopez–Pastor mokslinės tyrimų grupės darbuose. Jų nagrinėta sistema apėmė mūsų darbe tiriamą 1–butil–3–metilimidazolio tetrafluorborato JS ir jo mišinius su vandeniu. Pasitelkus FT–IR spektroskopiją, pagal –OH valentinio virpesio pokyčius, kintant koncentracijai, buvo nustatyta, kad vanduo esant aukštomis vandens koncentracijoms yra labiau linkęs sudaryti tarpusavio asociatus, negu koordinuotis su joninio skysčio jonais [29].

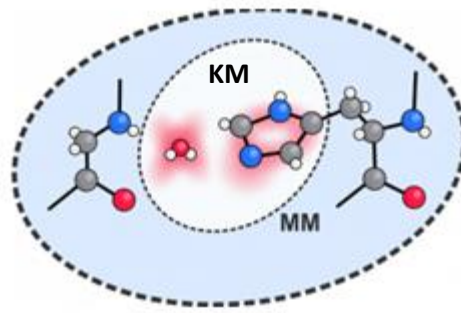
H. Shirota ir kiti atliko Ramano ir IR spektroskopijos matavimus 1–alkil–3–metilimidazolio tipo katijono ir tetrafluorborato bei bis(trifluorometilsulfonyl)imido anijonų JS mišiniams su vandeniu. Tyrimo metu nustatyta, jog vandens struktūros, susidarancios mišiniuose, nepriklauso nuo alkilinės grandinės ilgio [28][30].

Y. Danten, M. I. Cabaco ir M. Besnard grupė derindami Ramano bei IR spektroskopijas su kvantinės chemijos skaičiavimais nagrinėjo itin praskiestas 1–alkil–3–metilimidazolio JS su [BF<sub>4</sub>] ir [PF<sub>6</sub>] anijonais sistemas [31]. Įdomus šio eksperimento bei skaičiavimų rezultatas yra gauta pavienės vandens molekulės ir anijonų praktiškai simetrinė geometrija: A...H–O–H...A

Minėtuose darbuose vandens sudarytų asocijuotų struktūrų susidarymas praktiškai visuomet susietas su stipriu JS praskiedimu ir JS anijono poveikiu.

### **1.3. KVANTINĖS MECHANIKOS/MOLEKULINĖS MECHANIKOS SKAIČIAVIMAI**

Kvantinės mechanikos/molekulinės mechanikos artinys (trump. KM/MM) – svarbus molekulinų sistemų tyrimo įrankis, kuris suderina du skirtingus molekulinų sistemų parametrų įvertinimų būdus: kvantinės ir molekulinės mechanikos metodikas. Taip išlaikant kvantinės mechanikos teorinį skaičiavimų tikslumą ir sistemos aprašymo paprastumą molekulinės mechanikos pagalba [32]. Kvantinės mechanikos metodai nors teoriškai laikomi pakankamai tiksliais, pasižymi dideliais skaičiavimo resursų kaštais. Jį galima naudoti ir didelėms sistemoms modeliuoti, tačiau kur kas mažesniu tikslumu. Tuo tarpu molekulinės mechanikos metodai tinka ir didelėms biologinėms sistemoms, tačiau netinka procesų, kurių metų nutrūksta ar susidaro nauji cheminiai ryšiai, aprašymui. Todėl siekiant efektyvesnio ir tikslesnio sistemos įvertinimo šios dvi metodikos derinamos pagal tokią schemą:



**4 pav.** KM/MM metodikos pavyzdinė schema: KM – kvantinės mechanikos metodais aprašoma sistemos dalis, MM – molekulinės mechanikos metodais aprašoma aplinka [33].

Tokiu būdu tik dalis sistemos aprašoma kvantmechaniškai. Tai patogu ne tik nagrinėjant daugiamolekulines sistemas, bet ir dideles biomolekules, kur cheminiai vyksmai domina tik konkrečiuose aktyviuosiuose centruose.

Tokios sistemos pilnoji energija ((13) formulė) aprašoma ne tik kaip atskirų KM ir MM energijų suma, bet įtraukiama ir šių dviejų aplinkų tarpusavio sąveikų energija [34]:

$$E_{piln.} = E_{KM} + E_{MM} + E_{KM/MM}, \quad (13)$$

čia  $E_{piln.}$  – sistemos pilnoji energija,  $E_{KM}$  – kvantmechaniškai aprašomos sistemos dalies energija,  $E_{MM}$  – molekulinės mechanikos būdu aprašoma aplinka,  $E_{KM/MM}$  – dviejų KM ir MM sluoksnių sąveikos energija.

$E_{MM}$  energiją sudarančios sąveikos daugiadalelėje sistemoje įvertintos (9–12) išraiškėmis.

KM/MM pilną sistemą aprašantis hamiltonianas atitinkamai:

$$\hat{H}_{piln.} = \hat{H}_{KM} + \hat{H}_{MM} + \hat{H}_{QM/MM}, \quad (14)$$

čia  $\hat{H}_{piln.}$  – visos sistemos hamiltonianas,  $\hat{H}_{KM}$  – kvantmechaniškai aprašomos sistemos dalies hamiltonianas,  $\hat{H}_{MM}$  – molekulinės mechanikos būdu aprašoma aplinka,  $\hat{H}_{KM/MM}$  – dviejų KM ir MM sluoksnių sąveikos hamiltonianas.

Šis sistemos energijas apibūdinantys operatorius KM/MM sistemoje susideda iš trijų pagrindinių dedamųjų: elektrostatinės sąveikos tarp elektronų ir tarp branduolių, poliarizacijos ir van der Valso sąveikos tarp KM ir MM sistemos dalių [34]:

$$\hat{H}_{KM/MM} = \hat{H}_{elektr.} + \hat{H}_{pol.} + \hat{H}_{vdW}. \quad (15)$$

## 2. METODIKA

Naudojant „Amber“ programos modulį „Sander“ bei Z. Liu ir X. Wu mokslinių grupių sukurtą potencialą, pritaikytą specifiskai joninių skysčių imidazolio pagrindu sistemoms, buvo atliktos gryno [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] joninio skysčio ir jo mišinių su vandeniu molekulinės dinamikos simuliacijos 298 K temperatūroje [35–36]. Remiantis molekulinės dinamikos simuliacijų duomenimis buvo atlikti <sup>1</sup>H BMR parametrų skaičiavimai jungtiniais kvantinės mechanikos/molekulinės mechanikos (KM/MM) metodais gynam joniniam skysčiui bei jo mišiniams su vandeniu.

Darbe buvo naudotas Vilniaus universiteto aukšto našumo superkompiuteris „VU HPC“ Fizikos fakulteto dalyje.

### 2.1. MOLEKULINĖS DINAMIKOS SIMULIACIJOS

Atomų tipai, taškiniai krūviai ir jėgų lauko parametrai, taikomi 1–butil–3–metilimidazolio tetrafluorborato joninio skysčio simuliacijoms šiame darbe, buvo paimti iš Z. Liu ir kiti, bei X. Wu ir kiti grupių straipsnių [35–36]. Tuo tarpu vandens molekulės aprašomos TIP3P potencialu.

Pradinės molekulinės sistemos geometrijos failai paruošti su „Packmol“ keturioms skirtingoms molekulinėms sistemoms:

- grynas joninis skystis: 500 jonų porų;
- JS–vanduo: moliniu santykiu 4:1 (500 jonų porų, 125 vandens molekulių);
- JS–vanduo: moliniu santykiu 1:1 (500 jonų porų, 500 vandens molekulių);
- JS–vanduo: moliniu santykiu 1:5 (500 jonų porų, 2500 vandens molekulių).

Paskutiniame pasiruošimo žingsnyje panaudojant „Amber20“ programą „LEaP“ buvo sugeneruoti pradinės sistemos topologijos ir koordinačių failai. Jiems parengti pritaikyti jėgų lauko parametrų frcmod, mol2 ir pradinės molekulinės sistemos geometrijos failai pdb formatuose. Mol2 ir frcmod failai buvo paruošti naudojant „Amber20“ programos „Antechamber“ modulį [37].

Visos simuliacijos atliktos naudojant „Amber20“ modulį „Sander“. Visose simuliacijose taikytos periodinės kraštinės sąlygos. Van der Valso tipo sąveikos buvo įskaitytos tik toms atomų poroms, tarp kurių atstumas nebuvo didesnis nei 12 Å. Naudojant „SHAKE“ algoritmą buvo eliminuoti visų cheminių ryšių su vandenilio atomais virpesiai. Dalelių judėjimo lygtys integruotos vadinamuoju „šokinėjančios varlės“ (angl. „leap–frog“) algoritmu su 1 fs integravimo žingsnio trukme. Sistemų temperatūra buvo kontroliuojama taikant Lanževeno termostatą su 3 ps<sup>-1</sup> efektiniu dalelių susidūrimo dažniu. Visose sistemose, simuliuotose NPT ansamblyje, buvo palaikomas 1 bar slėgis. Simuliacijų metu vandens molekulės buvo laikomos „kietomis“ dalelėmis naudojant „SETTLE“ algoritmą.

Molekulinės dinamikos simuliacijos visoms joninio skysčio bei jo mišinių su vandeniu sistemoms atliekamos tokia eiga:

- 1) Atliekama energijos minimizacijos simuliacija (1000 minimizacijos ciklų) siekiant išvengti vadinamųjų karštųjų taškų, t.y. kontaktų tarp dalelių su akivaizdžiai per mažu atstumu, kas gali lemti nesklaidumus skaitmeniškai integruojant judėjimo lygtis.
- 2) Atliekama NVT simuliacija 298 K temperatūroje 1 ns.
- 3) Toliau atliekamos NPT simuliacijos paėliui 298K, 350K, 400K ir 450K temperatūrose po 1 ns ir pasiekus 500 K temperatūrą – 20 ns.
- 4) Vėliau ta pačia temperatūrų seka kas 50 K mažinama sistemos temperatūra, kol grįžtama į 298 K temperatūrą, kurioje simuliacija vykdoma 50 ns (40 ns vykdoma JS ir vandens mišiniui, kuriame yra mažiausia JS dalis) NPT ansamblyje, siekiant gauti nusistovėjusį sistemos tankį.
- 5) Atliekamos 20 ns trukmės MD simuliacijos NVT ansamblyje, kur paskutines 10 ns registruojant sistemos trajektoriją, skirtą struktūrinei analizei, duomenys išrašomi kas 5 ps.

## **2.2. <sup>1</sup>H BMR PARAMETRŲ SKAIČIAVIMAS JUNGTINIAIS KVANTINĖS MECHANIKOS/MOLEKULINĖS MECHANIKOS (KM/MM) METODAIS**

### **2.2.1. VANDENS PROTONŲ EKRANAVIMO KONSTANTŲ SKAIČIAVIMAS**

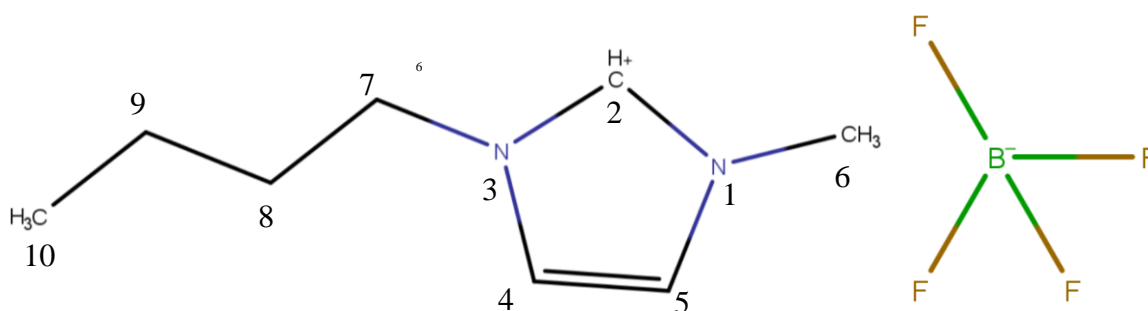
Vandens protonų KM/MM skaičiavimai buvo atlikti JS mišinių su vandeniu molekulių trajektorijoms užregistruotoms NVT simuliacijų metu statistinės pusiausvyros sąlygomis. Kiekvienas failas sudarytas iš 100 molekulinų konfigūracijų, užregistruotų kas 40 ps. Kiekvienoje molekulinėje konfigūracijoje atsitiktine tvarka pasirinktos 3 skirtingos vandens molekulės, kurios buvo laikomos centrinėmis KM/MM skaičiavimuose. Kvantinės mechanikos skaičiavimų dalis, t.y., centrinė vandens molekulė, buvo aprašoma tankio funkcionalo teorijos metodu, taikant PBE0 funkcionalą ir def2-TZVP bazę. Klasikinėms molekulėms buvo taikomi taškiniai krūviai – tokie patys kaip ir MD simuliacijose. Į kvantinės mechanikos skaičiavimų dalį įtraukta ne tik centrinė vandens molekulė, bet ir jos 4 pirmieji vandenilinio ryšio partneriai – po vieną artimiausią abiem centrinės vandens molekulės protonams ir du artimiausius deguonies atomui. Nors simuliacijos vykdytos kubinėje dėžutėje, ne visos molekulės buvo įtrauktos į KM/MM skaičiavimus. Molekulės, kurios buvo didesniu negu 20,0 Å atstumu nuo centrinės molekulės, neįtrauktos. Vandens protono ekranavimo konstanta buvo įvertinama kaip vidurkis per 300 molekulinų konfigūracijų kiekvienai nagrinėtai sistemai.

## 2.2.2. 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO KATIJONO PROTONŲ EKRAVIMO KONSTANTŲ APSKAIČIAVIMAS

$[C_4mim]^+$  katijono vandenilių ekranavimo konstantų įvertinimas buvo atliktas visoms keturioms skirtingos sudėties molekulinėms sistemoms. Tam buvo panaudotos jų MD simuliacijų NVT etape užregistruotos trajektorijos. Čia taip pat, kaip ir vandens protonų skaičiavimuose, taikyti trajektorijų failai sudaryti iš 100 skirtingų molekulinų konfigūracijų, kurios užregistruotos kas 40 ps. Kiekvienoje molekulinėje konfigūracijoje atsitiktine tvarka pasirinktas 1-as  $[C_4mim]^+$  katijonas, kuris laikomas centriniu. Jam aprašyti taikyti atitinkamai PBE0 funkcionalas ir def2-TZVP bazė. Klasikinėms molekulėms, vėlgi, aprašyti taikomi taškiniai krūviai tokie pat kaip ir MD simuliacijose. Į kvantinės mechanikos skaičiavimų dalį įtraukiami 1-butil-3-metilimidazolio H2 protono artimiausios kaimyninės molekulės/jonai, bei po vieną H4 ir H5 atomams artimiausią molekulę/joną. Jiems, kaip klasikinėms molekulėms, aprašyti naudojamas PBE0 funkcionalas ir 3-21G bazė. Sprendimas aplinkinėms molekulėms naudoti šią mažesnę bazę buvo priimtas po bandomųjų skaičiavimų, kurių metu buvo nustatyta, kad pakeitus def2-TZVP bazę į 3-21G skaičiavimų tikslumas nebuvo prarastas, tačiau sutaupytos reikalingo skaičiavimo laiko sąnaudos buvo reikšmingos. Molekulės didesniu negu 20,0 Å atstumu nuo centrinio katijono į skaičiavimus neįtraukiamos. Protonų ekranavimo konstantos įvertinamos kaip vidurkis ne tik per 100 molekulinų konfigūracijų kiekvienai nagrinėtai sistemai, bet ir kaip vidurkis kiekvienai skirtingai  $-CH_x-$  grupei. Pavyzdžiui, skaičiuojant 1-butil-3-metilimidazolio katijono metilo grupės protono ekranavimo konstantą papildomai dalijama iš tos pačios grupės vandenilių skaičiaus.

### 3. DARBO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

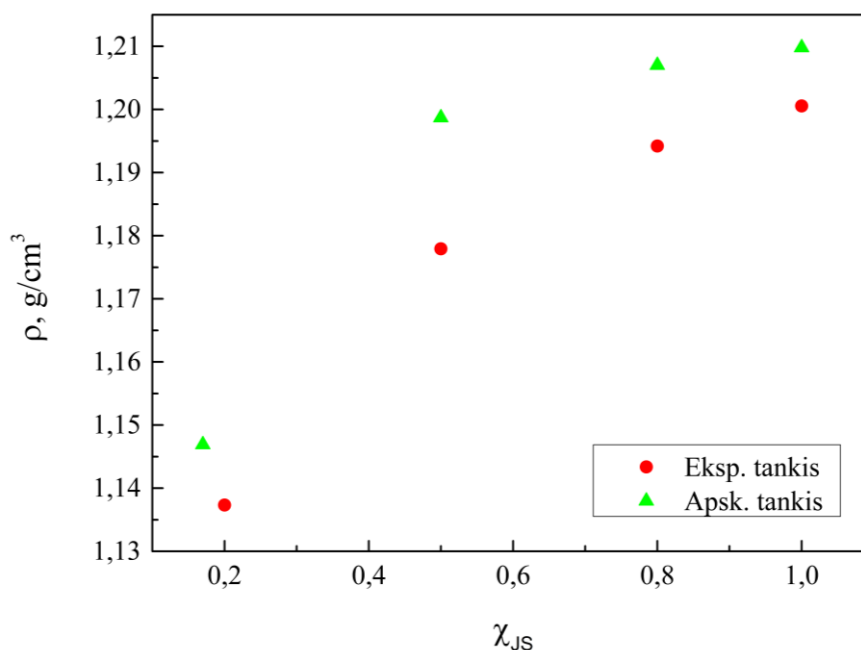
Šiame skyriuje pateikiami gryno 1–butil–3–metilimidazolio tetrafluorborato joninio skysčio bei jo mišinių su vandeniu molekulinės dinamikos simuliacijų rezultatai: apskaičiuoti sistemų tankiai, radialinio pasiskirstymo funkcijos kartu su koordinacijos skaičiais bei lokalaus vandens ir anijonų pasiskirstymo apie imidazolio žiedą funkcijos, bei apskaičiuoti  $^1\text{H}$  BMR protonų spektrai.  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  JS atomų numeracija taikoma šiame darbe pateikiama žemiau:



5 pav.  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  (kairėje) ir  $[\text{BF}_4]^-$  (dešinėje) struktūros su svarbiausių atomų numeracija.

#### 3.1. TANKIO PRIKLAUSOMYBĖ NUO MIŠINIO SUDĖTIES

Atlikus MD simuliacijas NPT ansamblyje 298 K temperatūroje keturioms skirtingos sudėties JS skysčio ir jo mišinių su vandeniu sistemoms, buvo gauti molekulinė sistemų tankiai. Jie pateikti kartu su eksperimentiniais Malyanah Mohd Taib ir Thanapalan Murugesan duomenimis 6 paveikslėlyje [37]:



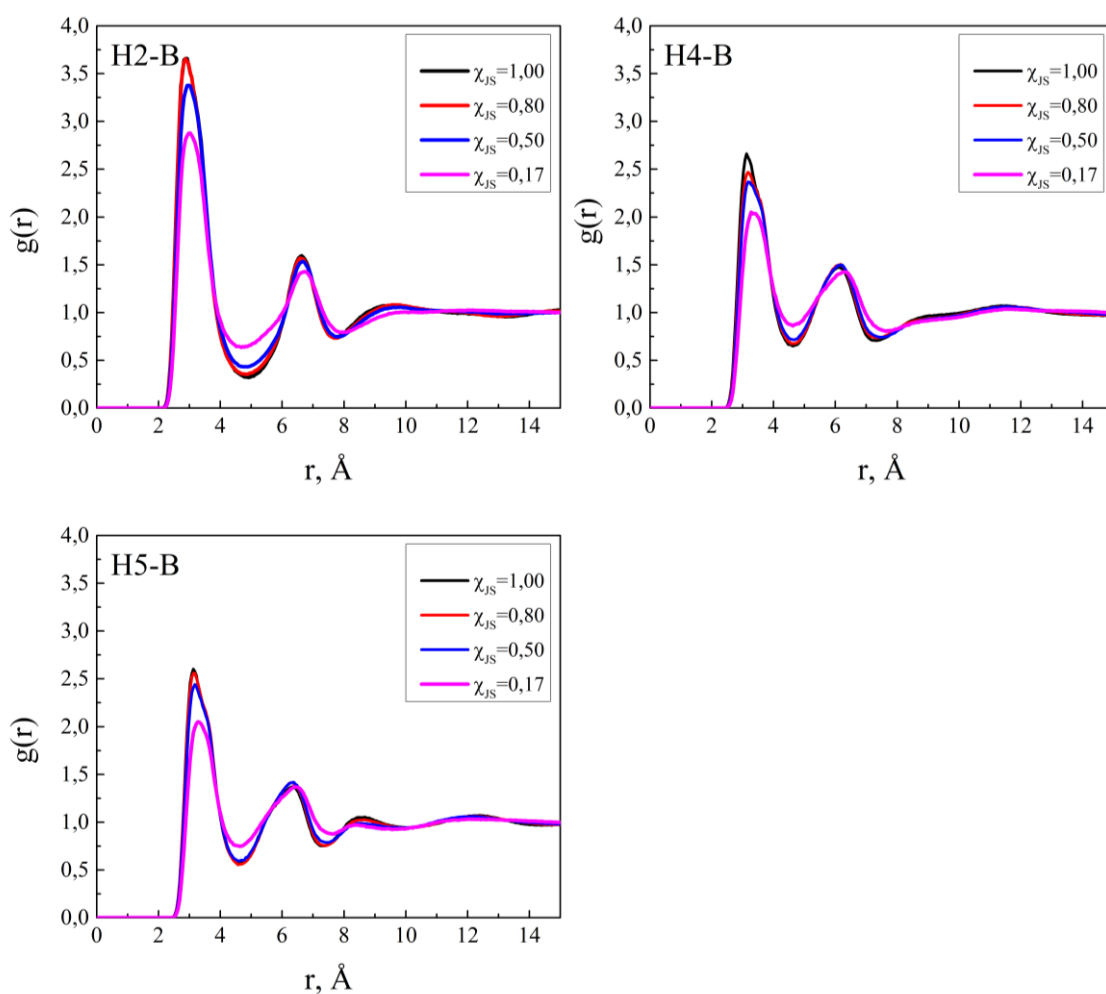
6 pav. Apskaičiuotų JS ir jo mišinių su vandeniu pusiausvyrinių ir eksperimentinių tankių priklausomybės nuo mišinio sudėties [37].



Iš 6 paveiksle pateiktų priklausomybių pastebime, kad tankio verčių  $[C_4mim][BF_4]$  JS ir jo mišinio su vandeniu sistemoms nepavyko tiksliai atkurti, tačiau kokybinė tankio priklausomybė nuo mišinio sudėties buvo gauta. Grafike matyti, kad didėjant vandens kiekiui mišinyje, tankio vertė mažėja. Taip pat tankio kitimo sparta atkurta pakankamai neblogai. Nors MD simuliacijų metu užfiksuotos mišinių tankio vertės esant itin didelėms JS molinėms dalims mišinyje (1,00 ir 0,80) tarpusavyje praktiškai sutapo (atitinkamai 1,2098 ir 1,207 g/cm<sup>3</sup>), tačiau net ir tarp eksperimentiškai nustatytų verčių skirtumas yra ganėtinai mažas (0,006 g/cm<sup>3</sup>, t.y. apie 0,52 %), todėl šį tarpusavio sutapimą galime sieti su MD simuliacijų paklaidomis. Remiantis šiais rezultatais, galime teigti, jog pasirinktas MD simuliacijų jėgų laukas pakankamai tiksliai įvertina 1–butil–3–metilimidazolio tetrafluorborato JS ir vandens molekulinės sistemas ir jų sudėties pokyčių įtaką tankiui.

### 3.2. RADIALINIO PASISKIRSTYMO FUNKCIJOS

Pagal MD simuliacijų NVT ansamblyje užregistruotas trajektorijas, buvo apskaičiuotos radialinio pasiskirstymo funkcijos tarp katijono imidazolio žiedo H2, H4, H5 atomų ir anijonų B atomų, kurios pateiktos 7–ame paveiksle.



**7 pav.** Radialinio pasiskirstymo funkcijos  $g(r)$   $[C_4mim][BF_4]$  JS ir jo mišiniams su vandeniu imidazolio žiedo protonų ir tetrafluorborato anijonų boro atomų poroms: H2–B, H4–B, H5–B.

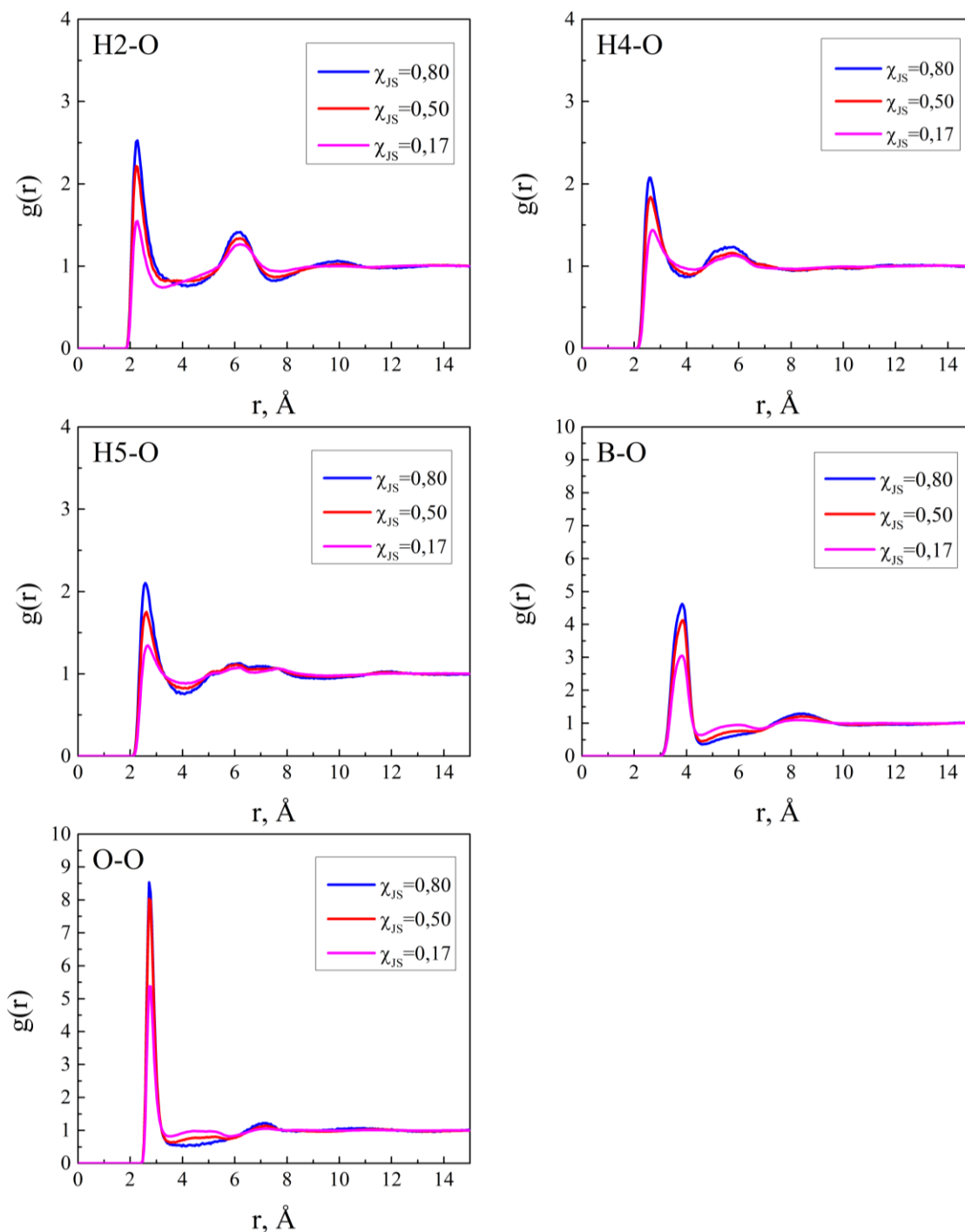
Šių radialinio pasiskirstymo funkcijų forma panaši: pirmasis intensyvus pikas atitinka konkrečių joninių porų koordinaciją. Antrasis ir trečiasis pikas susijęs su konkreto protono ir toliau nutolusių, prie kitų katijono žiedo protonų išsidėsčiusių, anijonų koordinacija. Lyginant tos pačios sudėties mišinių skirtingų protonų ir anijonų porų smailių intensyvumus, pastebime, jog intensyviausias pikas priklauso H2–B porai, ties 2,9 Å. Tai reiškia, jog tetrafluorborato jonai bus labiau linkę koordinuotis ties imidazolio žiedo H2 protonu. Toks rezultatas yra tikėtinas, nes būtent šis protonas yra pats rūgštingiausias. Tuo tarpu esminių intensyvumo skirtumų tarp H4–B ir H5–B tos pačios sudėties mišiniuose nėra. Anijonai prie šių imidazolio žiedo vandenilių priartėja ne tik panašiais intensyvumais, bet ir atstumais. Smailių maksimumų padėtys yra praktiškai tose pačiose padėtyse. Svarbu pažymėti, jog pateiktose radialinio pasiskirstymo funkcijose sistemų dalelių skaičius nėra vienodas, t.y., skiriasi vandens molekulių skaičius, todėl tiesiogiai vertinti skirtingos sudėties sistemų radialinių pasiskirstymo funkcijų pagal smailių intensyvumus negalime.

Vis dėlto matyti, kad, nepaisant vandens kiekio sistemose didėjimo, radialinio pasiskirstymo funkcijos forma ir smailės maksimumo padėtys praktiškai nekinta. Apie tikslesnę atomų koordinaciją ir jų pokyčius priklausomai nuo mišinio sudėties galima spręsti pagal koordinacijos skaičius (KS) (žr. 2 lentelė), o tikslesnei anijonų orientacijai apie imidazolio žiedą nustatyti buvo atlikta kampų pasiskirstymo analizė (žr. 3.3 skyrelį).

**2 lentelė.** Koordinacijos skaičiai svarbiausioms atomų poroms, kintant JS su vandeniu mišinio sudėčiai.

Atomų pora	JS molinė dalis mišinyje			
	$\chi_{JS} = 1,00$	$\chi_{JS} = 0,80$	$\chi_{JS} = 0,50$	$\chi_{JS} = 0,17$
H2–B	1,80	1,73	1,62	1,13
H2–O	–	0,12	0,40	1,16
B–O	–	0,47	1,62	4,71
O–O	–	0,25	0,92	2,58

Iš pirmojoje lentelėje pateiktų koordinacijos skaičių verčių matome, jog tam, kad vanduo turėtų įtakos tetrafluorborato anijono koordinacijai apie H2 imidazolio protoną, vandens dalis mišinyje turi pasiekti bent 0,80 molines dalis, nes net praskiedus JS dvigubai, t.y., sumažinus [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] JS molinę dalį mišinyje iki 0,50, koordinacijos skaičius pakinta vos per 0,18 vienetų (lyginant su gryno JS sistema). Tačiau ryškus pokytis stebimas, kai JS molinė dalis sudaro vos 0,17, tuomet KS vertės pokytis ženklus ir siekia 0,67, lyginant su gryno joninio skysčio pora.



**8 pav.** Radialinio pasiskirstymo funkcijos  $g(r)$   $[C_4mim][BF_4]$  JS mišiniams su vandeniu imidazolio žiedo protonų ir vandens deguonies atomų poroms (H2–O, H4–O, H5–O), bei vandens molekulių deguonies bei vandens–anijonas atomų poroms: O–O, B–O.

Tokių pokyčio priežastys tampa aiškesnės apskaičiavus H2–O, H4–O ir H5–O, bei B–O ir O–O radialinio pasiskirstymo funkcijas, kurių grafikai pateikti 8 paveikslėlyje. Tai svarbu, nes į molekulinę JS sistemą įvedus vandens, prie imidazolio žiedo koordinuotis gali ne tik tetrafluorborato anijonai, bet ir vandens molekulės, kurios be imidazolio žiedo protonų gali sudaryti ryšius ir su kitomis vandens molekulėmis ar tetrafluorborato anijonais.

Iš 8 paveiksle matomų H2–O, H4–O, H5–O pasiskirstymo funkcijų matyti, jog pirmųjų smailių grafikuose intensyvumai yra ganėtinai panašūs. Šie pirmieji pikai aprašo skirtingų imidazolio žiedo vandenilių atžvilgiu pasiskirsčiusias vandens molekules. Žinoma, šiek tiek didesnio intensyvumo pirmosios smailės yra pastebimos ties H2, bet skirtumas tarp skirtingų imidazolio žiedo protonų yra kur kas mažesnis, lyginant su tetrafluorborato anijono pasiskirstymu apie tuos pačius protonus. Taip pat, atkreipiant dėmesį O–O pasiskirstymą, matyti, jog net ir esant mažai jo daliai JS sistemoje, vandens molekulės yra linkusios sudaryti tarpusavio asociatus.

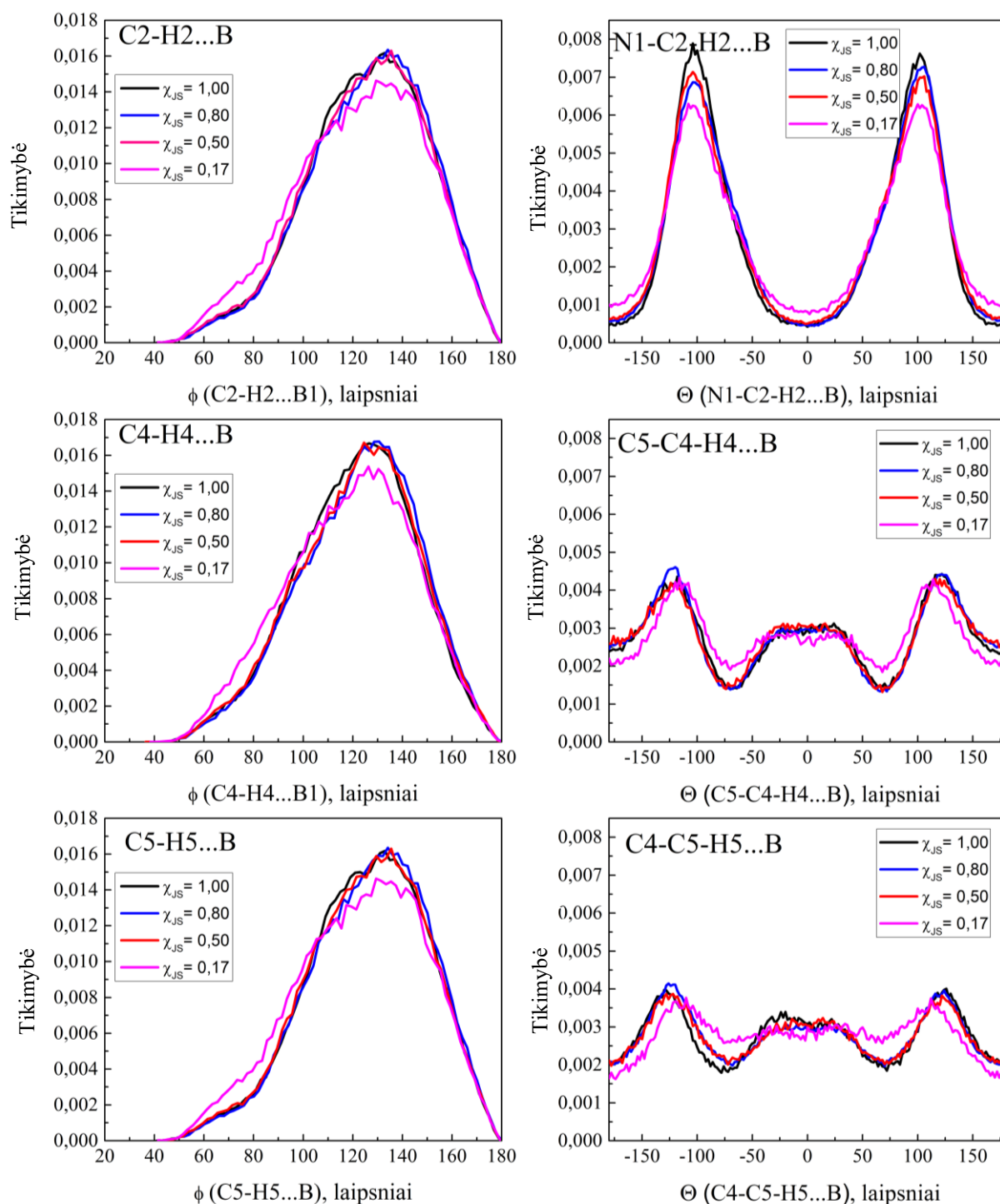
Vėlgi, didėjant vandens daliai mišinyje, kreivių maksimumų padėtyse ir formose nėra esminių pokyčių, tad tikslesniam tarpmolekulinės struktūros įvertinimui buvo apskaičiuoti koordinaciniai skaičiai, kurių vertės pateiktos anksčiau pateiktoje 1 lentelėje. Stiprus KS augimas matomas vandens deguonies atomo sudaromose ryšių porose, kai JS molinė dalis mišinyje sudaro 0,17. Esant tokiai mišinio sudėčiai, matome, kad vandens molekulės ir anijonai apie imidazolio žiedo H2 protoną koordinuojasi panašiu dažnumu. Pagal H2–B, B–O ir H2–O poroms galime teigti, kad didėjant vandens molinei daliai mišinyje vandens molekulės yra labiau linkusios koordinotis su tetrafluorborato anijonu negu 1–butil–3–metilimidazolio katijonu.

### **3.3. LOKALIOS 1–BUTIL–3–METILIMIDAZOLIO MOLEKULINĖS APLINKOS STRUKTŪROS ANALIZĖ**

Kartu su radialinio pasiskirstymo funkcijomis buvo apskaičiuotos ir kampinio pasiskirstymo funkcijos, kuriose sutelktas dėmesys anijonų bei vandens molekulių orientacijai katijono imidazolio žiedo atžvilgiu, kintant JS ir vandens mišinio sudėčiai.

#### **3.3.1. [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> KAMPINIS PASISKIRSTYMAS 1–BUTIL–3–METILIMIDAZOLIO KATIJONO ŽIEDO ATŽVILGIU**

9 paveiksle pateiktos kampinio pasiskirstymo priklausomybės H2–B, H4–B ir H5–B koordinacinėms poroms, kuriose pavaizduoti dviejų skirtingų tipų kampai – paprastas ir dvisienis. Paprastas kampas ( $\varphi$ ) – tai kampas, kurį anijono boro atomas sudaro su C2–H2, C4–H4 ar C5–H5 ryšiais. Dvisienis kampas ( $\Theta$ ) – tai kampas, kurį anijono boro atomas sudaro su N1–C2–H2, C5–C4–H4 ar C4–C5–H5. Pagal dvisienį kampą sprendžiama anijono ir vandens molekulių padėtis žiedo atžvilgiu. 0° ir 180° atitinka boro atomų išsidėstymą žiedo plokštumoje. Šie kampiniai pasiskirstymai apskaičiuoti tokiems anijono boro atomams, kurie yra nutolę ne didesniu nei pirmo minimumo atstumu H2–B, H4–B ir H5–B radialinio pasiskirstymo funkcijose.



**9 pav.** Kampinis tetrafluorborato anijonų pasiskirstymas JS ir jo mišiniuose su vandeniu imidazolio žiedo atžvilgiu. Kairėje pateikiami svarbiausių imidazolio žiedo protonų ir anijono centrinio atomo boro sudaromi kampai. Dešinėje – dvisieniai kampai toms pačioms poroms.

Iš pateiktų priklausomybių dar kartą matyti, jog neabejotinai didžiausia anijono aptikimo tikimybė šalia vieno iš trijų žiedo protonų vis dėlto priklauso H2. Labiausiai tikėtini kampai tarp C2–H2...B tarp 110–140°. Toks kampų intervalas praktiškai nekinta, kol joninio skysčio kiekis nesumažėja iki  $\chi_{JS} = 0,17$ . Esant dideliame vandens kiekiu sistemoje, kreivė išplatėja, ir maksimumo vertės slenkasi į mažesnių kampų vertes. Tokia tendencija pastebima visuose protonų ir anijonų

sudaromuose paprastuose kampuose. Didėjant vandens molinei daliai mišinyje, anijonai prie koordinacinių imidazolio žiedo vandenilių priartėja mažesniu kampu. Ties  $180^\circ$  ir  $0^\circ$  laipsniais stebimi dvisienio kampo minimumai rodo, jog anijonai nėra randami imidazolio žiedo plokštumoje.

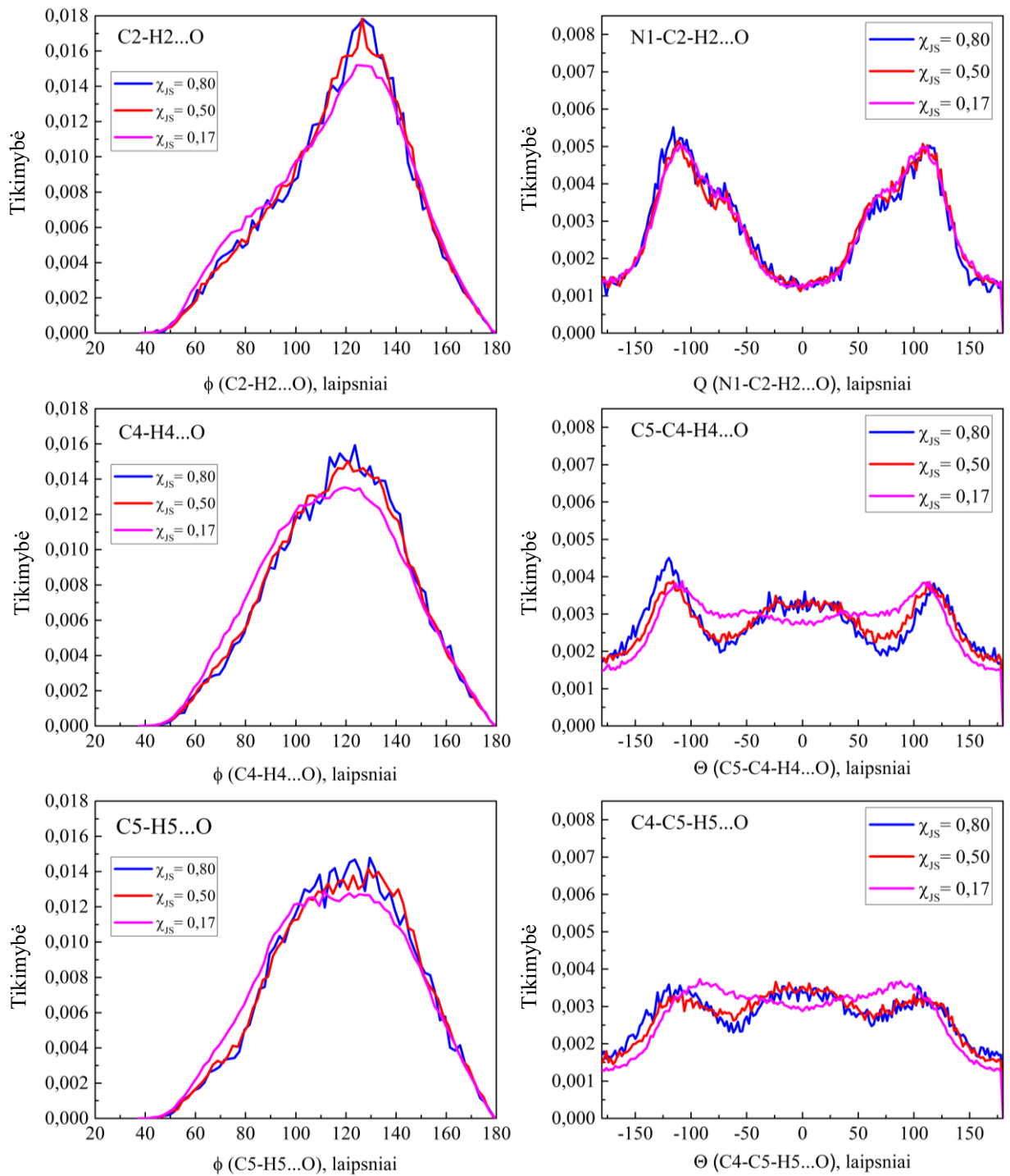
Dvisienis N1–C2–H2..B kampas išlieka sąlyginai pastovus kintant mišinio sudėčiai. Smailių simetrija rodo, jog anijonas turi tokią pat koordinavimosi tikimybę su H2 abejose žiedo plokštumos pusėse. Panaši situacija egzistuoja ir dvisienio kampo C5–C4–H4...B atveju, kur matome kur kas mažesnio intensyvumo priklausomybes. Pažymėtina tai, kad priešingai nei H2 sudaromo dvisienio kampo atveju, atsiranda nemaža dalis anijonų ir H4 porų, kurios sudaro dvisienį kampą ties  $0^\circ$  sritimi, t.y. išsidėsto žiedo plokštumoje. Taip pat padidėjus vandens kiekiui sistemoje, dvisienio kampų vertės ir jų maksimumai pasislenka į mažesnių laipsnių pusę.

C4–C5–H5...B dvisienio kampo atveju smailės yra šiek tiek mažesnio intensyvumo lyginant su C5–C4–H4, tačiau taip pat pasižymi simetrija  $0^\circ$  atžvilgiu. Bendras nežymus mažesnis smailių intensyvumas lyginant su C5–C4–H4 gali būti siejamas su šalia esančios butilo grupės steriniu efektu. Taip pat JS kiekiui sumažėjus iki reikšmingos  $\chi_{JS} = 0,17$  ribos, matomas sąlyginis išplokštėjimas tarp  $\pm 75^\circ$ , kuris byloja, kad esant pakankamai vandens sistemoje anijonus galima aptikti šiek tiek mažesniais nei įprastai kampais. Vandens molekulės pradeda konkuruoti su anijonais dėl patogiausių pozicijų prie katijono žiedo.

### 3.3.2. VANDENS MOLEKULIŲ KAMPINIS PASISKIRSTYMAS 1–BUTIL–3–METILIMIDAZOLIO KATIJONO ŽIEDO ATŽVILGIU

10 paveiksle pavaizduoti kampiniai vandens molekulių pasiskirstymai JS mišiniuose su vandeniu imidazolio žiedo atžvilgiu. Į kampinio pasiskirstymo skaičiavimus įtrauktos tik tos vandens molekulės, kurios yra nutolusios ne didesniu nei pirmojo minimumo atstumu, kuris randamas pagal atitinkamas H2–O, H4–O ir H5–O radialinio pasiskirstymo funkcijas.

Kampų, kurių sudaryme dalyvauja H2 ir deguonies atomai, tikimiausių verčių kitimo priklausomybė nuo mišinio sudėties atrodo labai panašiai, kaip ir H2–B atveju. Dvisienio kampo maksimumo vertės (tikimiausi kampai) praktiškai nesikeičia, kintant mišinio sudėčiai. Ryškus skirtumas, žinoma, matomas tarp C4–H4..O ir C2–H2...O pasiskirstymo kreivių. Tikimiausių kampų sritis kur kas siauresnė, ir pakankamai stabili maksimumo centro atžvilgiu. Nežymus suintensyvėjimas stebimas ties  $\sim 60^\circ$ – $100^\circ$  sritimi, kai JS molinė dalis sumažėja iki 0,17. Svarbu pažymėti, jog vandens molekulių kampinė analizė nukenčia dėl statistikos trūkumo. Vandens molekulių, kurios prieina prie imidazolio žiedo dalis, yra gana maža, tačiau bendrai tendencijai įvertinti yra tinkama.



**10 pav.** Kampinis vandens molekulių pasiskirstymas JS mišiniuose su vandeniu imidazolio žiedo atžvilgiu. Kairėje pateikiami imidazolio žiedo H2, H4 ir H5 protonų ir vandens deguonies atomo sudaromi kampai. Dešinėje – dvisieniai kampai toms pačioms poroms.

Kampų, kurių sudaryme dalyvauja H4 protonas, verčių pasiskirstymo priklausomybė keičiasi ženkliai, didėjant vandens kiekiui mišinyje. Kreivė išplokštėja. Platesnis kampų pasiskirstymas esant dideliame vandens kiekiui rodo, jog prie žiedo lengviau prieina didesnė dalis vandens molekulių, palyginus su sistemomis, kuriose jų kiekis mažas. Dvisienio C5–C4–H4...O tikimybės vertės stipriai priklauso nuo JS ir vandens mišinio sudėties, kaip ir C4–C5–H5...O.

Bendra vandens molekulių ir tetrafluorborato anijono jungimosi prie imidazolio žiedo tendencija panaši: lengviau priartėjama iš metilo pakaito pusės, tik vandens molekulių atveju, butilo pakaitas turi mažiau įtakos, nes joms dėl savo matmenų pavyksta ganėtinai kokybiškai priartėti iš šio pakaito pusės. Ženkliai padidėjus vandens kiekiui sistemoje, vandens molekulės pradeda išstumti dalį tetrafluorborato jonų iš įprastinių sąveikos su katijono imidazolio žiedu pozicijų.

### 3.4. VANDENS KLASTERIZACIJOS ANALIZĖS REZULTATAI

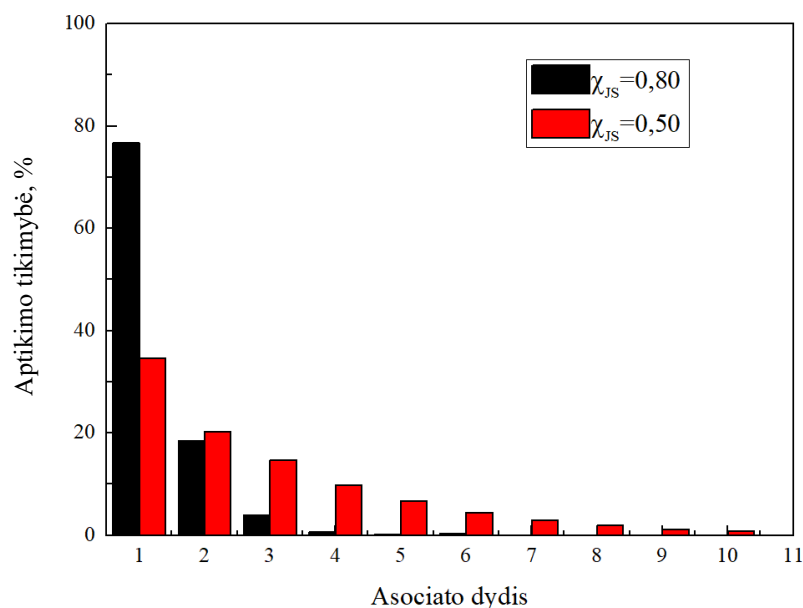
Siekiant išsiaiškinti vandens molekulių pasiskirstymo mišiniuose ypatumus ir ar vis dėlto susidaro vadinamosios vandens „kišenės“ mišiniuose, buvo atlikta vandens klasterizacijos analizė, kurios rezultatai pateikiami 3 lentelėje ir 11 paveiksle. Šame darbe laikome, kad vandens molekulės sudaro asociatą, jeigu atstumas tarp jų deguonies atomų yra ne didesnis nei 3,5 Å atstumu. Šis atstumas nustatytas remiantis O–O radialinio pasiskirstymo funkcijos skaičiavimo rezultatais, kur pirmojo minimumo vertė pasiekia šį atstumą.

**3 lentelė.** Atsitiktinai pasirinktos vandens molekulės mišinyje aptikimo įvairaus dydžio asociatuose tikimybė.

Vandens molekulių asociato dydis	Atsitiktinės vandens molekulės aptikimo tikimybė (%)	
	$\chi_{IS} = 0,80$	$\chi_{IS} = 0,50$
1	76,7	34,7
2	18,4	20,3
3	3,9	14,7
4	0,7	9,8
5	0,2	6,8
6	0,1	4,5
7	–	2,9
8	–	1,9
9	–	1,2
10	–	0,8
11	–	0,8

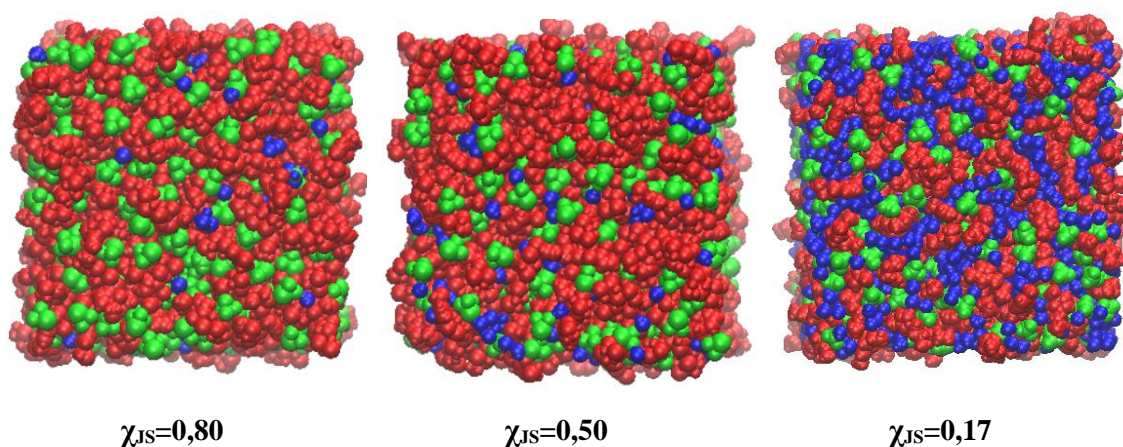
Pagal apskaičiuotus rezultatus mažiausią vandens dalį turinčiame mišinyje didžiausia tikimybė (76,7 %) vandens molekulę aptikti kaip monomerą ir ženkli aptikimo tikimybė (18,4 %) – dimero sudėtyje ir vos 3,9 % tikimybė aptikti trimere. Tuo tarpu didesnio nei iš 6 vandens molekulių aglomerato nerasta. Panašu, kad tokios molinės sudėties sistemoje vandens molekulių kiekis yra tiesiog per mažas sudaryti didesnes tarpmolekulines struktūras.





**11 pav.** Vandens molekulių sudaromų asociatų aptikimo tikimybės pasiskirstymas priklausomai nuo mišinio sudėties.

Vandens molinei daliai mišinyje padidėjus iki 0,50, vandens asociatų įvairovė išauga – vandens molekules galima aptikti ir didesniuose nei iš 6 vandens molekulių sudarytuose asociatuose. Šioje sistemoje net ir iš 11-os vandens molekulių sudaryto asociato aptikimo tikimybė yra sąlyginai didesnė lyginant su mažiausiai vandens turinčios sistemos 6 vandens molekulių asociato aptikimo tikimybė. Natūralu, jog esant didesnei asociatų įvairovei, stebimas ženklus monomerų susidarymo tikimybės sumažėjimas. Monomerų paplitimo mažėjimas tiesiogiai susijęs su vandens molekulių molinės dalies mišinyje kitimu. Didėjant vandens molekulių kiekiui sistemoje, asociatų dydžiai ir jų kiekis auga tol, kol pasiekiamas sistemos savotiškas persotinimas vandeniu. Tuomet praktiškai visos vandens molekulės sudaro nepertraukiamą tinklą. Tai pastebima mišinyje, kur joninio skysčio telieka vos 0,17 molinės dalys. Tad tokioje sistemoje vadinamųjų vandens kišenių neaptinkame.

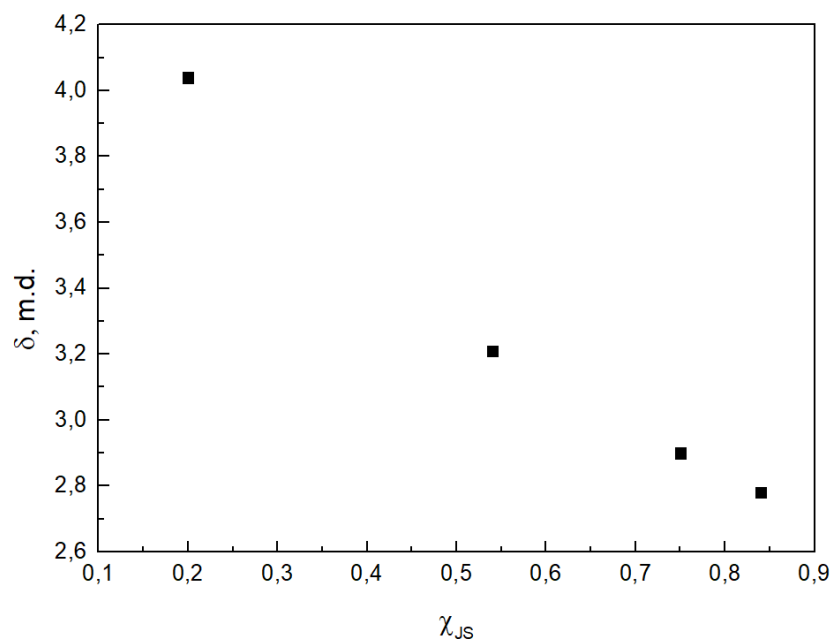


**12 Pav.** 1–butil–3–metilimidazolio tetrafluorborato JS mišiniai su vandeniu. Raudonai pažymėti – 1–butil–3–metilimidazolio katijonai, žaliai – tetrafluorborato anijonai, mėlynai – vanduo.

Tačiau atvaizdavirus NVT simuliacijos metu užrašytų trajektorijų failų gautus sistemų „dėžutes“, pavaizduotas 12 paveikslėlyje, matome, jog mišinyje susidaro tvarkinga korėta vandens tinklo sistema, kurios ertmėse išsidėstę katijono ir anijono poros. Anijonai nėra pilnai atitraukiami nuo 1–butil–3–metilimidazolio katijonų. JS jonų pora yra gana stabili vandens poveikiui. Tą būtų galima patvirtinti  $^1\text{H}$  BMR spektro duomenimis.

### 3.5. $^1\text{H}$ BMR SPEKTRO PARAMETRŲ SKAIČIAVIMO REZULTATAI

Taikant 2.2.1. skyrelyje aprašytą KM/MM metodiką, buvo apskaičiuotos vandens protonų ekranavimo konstantos skirtingos sudėties  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  JS mišiniams su vandeniu. Sistemoje, kurioje didžiausią molinę dalį sudaro JS, vandens protono ekranavimo konstantos vertė siekia 29,15 m.d., sumažėjus JS daliai iki 0,5, ekranavimo konstanta pakinta iki 29,05 m.d ir, pasiekus 0,17 molines dalis, vertė siekė 28,79 m.d. Matome, kad apskaičiuotos vandens molekulių protonų BMR ekranavimo konstantos mažėja, mažėjant JS molinei daliai mišinyje, o tai kokybiškai sutampa su eksperimentiniais duomenimis, pateiktais 13 pav., kur pateiktos išmatuotos vandens protonų cheminio poslinkio vertės priklausomai nuo mišinio sudėties.



**13 Pav.** Eksperimentinė vandens molekulių  $^1\text{H}$  BMR cheminio poslinkio priklausomybė nuo  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  JS ir vandens mišinio sudėties.

Pažymėtina, kad apskaičiuotas vandens molekulių ekranavimo konstantų mažėjimas, didėjant vandens molinei daliai mišinyje nulemia atitinkamo cheminio poslinkio didėjimą, kuris ir buvo užregistruotas eksperimentiškai. Eksperimentiniai duomenys gauti bendradarbiaujant su Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto Cheminės fizikos instituto BMR spektroskopijos grupės mokslininkais.

Visgi eksperimentiniai matavimai rodo, kad vandens  $^1\text{H}$  BMR cheminis poslinkis priklauso nuo mišinio sudėties daug stipriau nei buvo gauta taikant MD–KM/MM metodiką. Viena iš galimų kiekybinio nesutapimo tarp modeliavimo ir eksperimentinių rezultatų priežasčių yra ta, kad KM/MM skaičiavimuose į kvantinę mechaniką aprašomą sistemos dalį nebuvo įtrauktas pilnas centrinės vandens molekulės solvatacinis sluoksnis. Šis apribojimas įvestas dėl didelių techninių resursų kaštų – įtraukus pilną solvatacinį sluoksnį skaičiavimų trukmė išaugtų ženkliai.

Taipogi pagal 2.2.2. skyrelyje aprašytą metodiką buvo apskaičiuotos protonų ekranavimo konstantos ir JS 1–butil–3–metilimidazolio katijonui, kurios pateiktos 4 lentelėje. Ekranavimo konstantų standartinė paklaida neviršija 0,07 m.d.

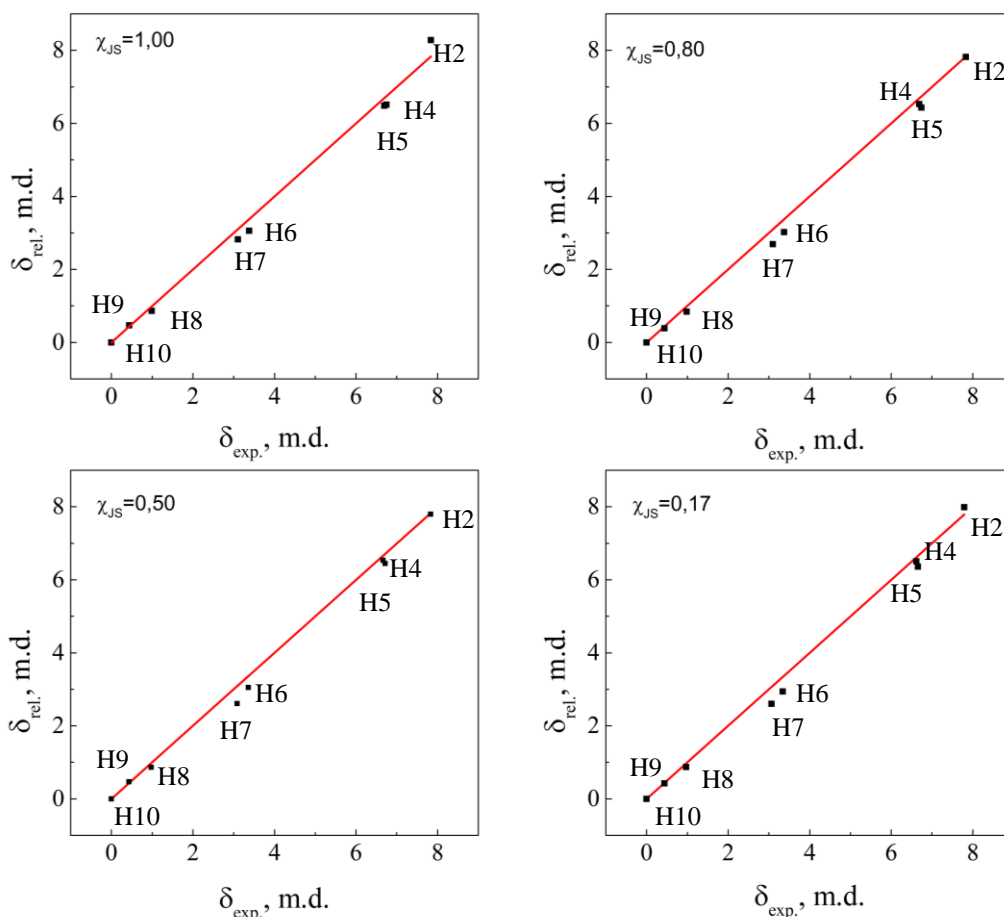
**4 lentelė.** Apskaičiuotos  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  katijono vandenilių ekranavimo konstantų vertės priklausomai nuo molinės mišinio sudėties.

$\chi_{\text{JS}}$	H2	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10
1,00	22,86	24,39	24,40	27,90	27,70	29,90	30,29	30,76
0,80	23,00	24,39	24,29	28,13	27,79	29,98	30,43	30,82
0,50	23,02	24,36	24,28	28,20	27,76	29,95	30,34	30,81
0,17	22,76	24,39	24,24	28,14	27,80	29,87	30,32	30,75

Iš pateiktų ekranavimo konstantų verčių galime įžvelgti, jog vandens kiekio sistemoje augimas turi nežymų efektą jų vertėms. Net ir ženkliai padidėjus vandens kiekiui sistemoje, ekranavimo konstantų pokytis priklausomai nuo protonų svyruoja nuo 0,1 iki 0,3 m.d. Pagal apskaičiuotus rezultatus reikšmingiausi pokyčiai šiuo požiūriu vyksta lyginant gryną JS su mažiausiai vandens turinčio JS mišinio su vandeniu sistema, kur JS molinė dalis siekia apie 0,8, H2, H6 ir H9 ir H10 protonams. Tuo tarpu H4 ir H5 ekranavimo konstantų vertės praktiškai nekinta nepriklausomai nuo mišinio sudėties.

Siekiant palyginti gautus rezultatus, buvo apskaičiuotos reliatyvios cheminio poslinkio vertės visiems 1–butil–3–metilimidazolio katijono protonams. Reliatyvūs spektrai skaičiuoti ir apskaičiuotiems ir eksperimentiškai nustatytiems spektrams H10 protonų atžvilgiu. Jų koreliacija su eksperimentinėmis vertėmis pateikta 14 paveiksle. Šios priklausomybės leidžia lengviau įvertinti KM/MM skaičiavimų rezultatų patikimumą. Idealiu atveju, esant tiksliai apskaičiuotų ir eksperimentinių verčių atitikimui, juodais kvadratėliais atvaizduotos atitinkamų  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  katijonų cheminio poslinkio vertės turėtų sutapti su raudona tiese. Pagal gautus rezultatus galima spręsti, kad atkuriamą ne tik kokybinė cheminio poslinkio priklausomybė, bet ir gaunami kiekybiškai pakankamai tikslūs rezultatai. Vienas pagrindinių to indikatorių yra H2, H4 ir H5 protonų reliatyvių

cheminių poslinkių verčių padėtys. Jos yra svarbios, nes būtent jos yra jautriausios mišinio sudėties kitimui iš visų protonų cheminio poslinkio verčių. Pagal 14 paveiksle pavaizduotas priklausomybes, matoma, kad jų sutapimas yra ganėtinai tikslus su eksperimentiniais rezultatais. Tokie  $^1\text{H}$  BMR spektro skaičiavimų rezultatai rodo, jog sumodeliuoti struktūriniai ypatumai pakankamai tiksliai aprašo realią sistemą.



**14 pav.** 1–butil–3–metilimidazolio katijono protonų reliatyvių cheminių poslinkių priklausomybė eksperimentiškai išmatuotų cheminių poslinkių atžvilgiu, skirtingos sudėties  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  JS ir jo mišinio su vandeniu sistemoms.

Taip pat matomas nedidelis sistemiškas H6 ir H7 protonų cheminio poslinkių sumažėjimas visose keturiuose sistemose. Šios paklaidos kaip ir vandens protonų BMR parametrų skaičiavimo atveju, galėjo atsirasti dėl neįtraukto pilno katijono solvacinio sluoksnio. Svarbu pažymėti, kad skaičiuojant būtent  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  katijono protonų ekranavimo konstantas, kaimyninėms molekulėms/jonams aprašyti buvo naudota ir mažesnė bazė (3–21G), siekiant sutaupyti techninių resursų kaštus.

## IŠVADOS

Atlikus darbą ir įvertinus gautus rezultatus suformuluotos šios išvados:

- Apskaičiuoti  $[C_4mim][BF_4]$  JS ir jo mišinių su vandeniu tankiai, kokybiškai sutampa su eksperimentinėmis vertėmis, t.y., molekulinės dinamikos simuliacijų metu, pakankamai tiksliai buvo įvertinamas tankio mažėjimas (ir mažėjimo greitis) didėjant vandens molinei daliai tiriamojoje sistemoje.
- Nustatyta, jog didėjant vandens daliai mišinyje, vanduo yra labiau linkęs koordinuotis su JS  $[BF_4]^-$  anijonu, negu su  $[C_4mim]^+$  katijonu. Lokaliai anijonų pasiskirstymui apie imidazolio žiedą vanduo įtakos turi minimaliai.
- Taikytas MD–KM/MM modelis kokybiškai aprašo vandens protonų ekranavimo konstantų kitimą, keičiantis mišinio sudėčiai. Visgi, eksperimentiškai užregistruotų vandens protonų  $^1H$  BMR cheminis poslinkis yra jautresnis mišinio sudėties kitimui.
- 1–butil–3–metilimidazolio katijono protonų  $^1H$  BMR spektrų tendencijos nustatytos pagal šiame darbe aprašytą metodiką, yra atkuriamos kokybiškai ir kiekybiškai, todėl sumodeliuoti struktūriniai pokyčiai įvertinti tinkamai.
- 1–butil–3–metilimidazolio tetrafluorborato joninio skysčio struktūra yra ganėtinai stabili ir atspari skiedimo sukeliams tarpmolekulinės struktūros pokyčiams. Tai reiškia, jog yra galimybė sumažinti JS klampą, pakankamai gerai išlaikant gryno JS savybes.

## AUTORĖS MOKSLINIŲ DARBŲ SĄRAŠAS

Konferencijų tezės nerecenzuojamuose leidiniuose:

- I. **Greta Majauskaitė**, Kęstutis Aidas. Modeling of 1-butyl-3-methylimidazole tetrafluoroborate ionic liquid and its' aqueous mixtures intermolecular structures and NMR specter. Open readings 2022: 65th scientific conference for students of physics ir natural sciences, Vilnius, March 15–18: programme ir abstracts. ISBN 978–609–07–0722–7, p. 415
- II. **Greta Majauskaitė**, Kęstutis Aidas. Intermolecular structure and nmr parameters in binary mixtures of trifluoroacetic acid and n, n-dimethylformamide modelled by QM/MD aproaches. Open readings 2022: 65th scientific conference for students of physics ir natural sciences, Vilnius, March 15–18: programme ir abstracts. ISBN 978–609–07–0722–7, p. 414
- III. Žyginta Einorytė, **Greta Majauskaitė**, Kęstutis Aidas. Modelling binary systems of acetic acid ir dimethylsulfoxide: structural analysis ir <sup>1</sup>H NMR spectra. Open readings 2021: 64th scientific conference for students of physics ir natural sciences, Vilnius, March 16–19: programme ir abstracts. ISBN 978–609–07–0590–2, p. 385.
- IV. **Greta Majauskaitė**, Kęstutis Aidas. Quantum chemical modelling of aqueous acidity ir tautomeric equilibrium constants of secondary benzenesulfonamides. Open readings 2019: 62th scientific conference for students of physics ir natural sciences, Vilnius, March 19–22: programme ir abstracts. ISBN 978–609–07–0137–9, p. 110.
- V. Milda Koreivaitė, **Greta Majauskaitė**, Kęstutis Aidas. Quantum chemical predictions of aqueous acidities for secondary benzenesulfonamides. Open readings 2017: 60th scientific conference for students of physics ir natural sciences, Vilnius, March 14–17: programme ir abstracts. ISSN 2029–4425, p. 134.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] Villanueva, M., Coronas, A., García, J. ir Salgado, J., 2013. Thermal Stability of Ionic Liquids for Their Application as New Absorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(45), p.15718–15727.
- [2] Akbari, F., Alavianmehr, M., Behjatmanesh Ardakani, R. ir Mohammad–Aghaie, D., 2017. Thermophysical properties of ionic liquids ir their mixtures from a new equation of state. *Ionics*, 24(5), p.1357–1369.
- [3] Hunt P., 2006. The simulation of imidazolium–based ionic liquids, *Molecular Simulation*, 32 (1) p. 1–10.
- [4] Wang, Y., Li, B., Sarman, S., Mocci, F., Lu, Z., Yuan, J., Laaksonen, A. ir Fayer, M., 2020. Microstructural and Dynamical Heterogeneities in Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, 120(13), p.5798–5877.
- [5] Seddon, K., Stark, A. ir Torres, M., 2000. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, 72(12), p.2275–2287.
- [6] Rebelo, L., Najdanovic–Visak, V., Visak, Z., Nunes da Ponte, M., Szydłowski, J., Cerdeiriña, C., Troncoso, J., Román, L., Esperança, J., Guedes, H. and de Sousa, H., 2004. A detailed thermodynamic analysis of [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] + water as a case study to model ionic liquid aqueous solutions. *Green Chemistry*, 6(8), p.369–381.
- [7] Moreno, M., Castiglione, F., Mele, A., Pasqui, C. ir Raos, G., 2008. Interaction of Water with the Model Ionic Liquid [bmim][BF<sub>4</sub>]: Molecular Dynamics Simulations and Comparison with NMR Data. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(26), p.7826–7836.
- [8] Abe, H., Takekiyo, T., Yoshimura, Y. ir Shimizu, A., 2019. Static and dynamic properties of nano–confined water in room–temperature ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 290, p.111216.
- [9] Verma, A., Stopelman, J. and McDaniel, J., 2020. Tuning Water Networks via Ionic Liquid/Water Mixtures. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(2), p.403.
- [10] Vander Hoogerstraete, T., Jamar, S., Wellens, S. ir Binnemans, K., 2014. Determination of Halide Impurities in Ionic Liquids by Total Reflection X–ray Fluorescence Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 86(8), p.3931–3938.
- [11] Macchiagodena, M., Gontrani, L., Ramondo, F., Triolo, A. ir Caminiti, R., 2011. Liquid structure of 1–alkyl–3–methylimidazolium–hexafluorophosphates by wide angle x–ray and neutron scattering ir molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 134(11), p.114521.

- [12] Sharma, A. ir Ghorai, P., 2016. Effect of water on structure and dynamics of [BMIM][PF<sub>6</sub>] ionic liquid: An all-atom molecular dynamics simulation investigation. *The Journal of Chemical Physics*, 144(11), p.114505.
- [13] Bystrov, S., Matveev, V., Egorov, A., Chernyshev, Y., Kononov, V., Balevičius, V. ir Chizhik, V., 2019. Translational Diffusion in a Set of Imidazolium-Based Ionic Liquids [bmim]<sup>+</sup> and Their Mixtures with Water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 123(43), p.9187–9197.
- [14] Cha, S., Ao, M., Sung, W., Moon, B., Ahlström, B., Johansson, P., Ouchi, Y. ir Kim, D., 2014. Structures of ionic liquid–water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(20), p.9591–9601.
- [15] Lengvinaitė, D., Kvedaravičiute, S., Bielskutė, S., Klimavicius, V., Balevicius, V., Mocci, F., Laaksonen, A. ir Aidas, K., 2021. Structural Features of the [C<sub>4</sub>mim][Cl] Ionic Liquid and Its Mixtures with Water: Insight from a <sup>1</sup>H NMR Experimental and QM/MD Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 125(48), p.13255–13266.
- [16] Jensen, F., 2007. *Introduction to computational chemistry*. 2nd ed. John Wiley & Sons Lmted
- [17] Verlet, L., 1967. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard–Jones Molecules. *Physical Review*, 159(1), p.98–103.
- [18] Arfken, G. ir Weber, H., 2011. *Mathematical methods for physicists*. Amsterdam: Elsevier Acad. Press.
- [19] Roux, 2021. Periodic Boundary Conditions. Isaacs.sourceforge.net. Prieinama adresu: <http://isaacs.sourceforge.net/phys/pbc.html> [tikrinta 20 Sausio 2022].
- [20] Allen M. ir Tildesley D. 2007. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, p.12, 23–24, 78–81.
- [21] Bašinskaitė, E., 2016. Magistrantūros studijų baigiamasis darbas: konformacinių fliuktuacijų fotosintetiniame komplekse LH2 charakterizavimas teorinės spektroskopijos metodais.
- [22] Berendsen, H., Postma, J., van Gunsteren, W., DiNola, A. ir Haak, J., 1984. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8), p. 3684–3690.
- [23] Andersen, H., 1980. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4), p. 2384–2393.
- [24] Posch, H., Hoover, W. ir Vesely, F., 1986. Canonical dynamics of the Nosé oscillator: Stability, order, and chaos. *Physical Review A*, 33(6), p. 4253–4265.
- [25] Frenkel D. ir Smit B., 2012. *Understanding molecular simulation*. San Diego, Calif. Academic Press, p.139–163
- [26] Chen, D., Ye, H. ir Wu, H., 2007. Ionic liquid [bmim][BF<sub>4</sub>] acts as solvent and promoter for synthesis of halo-containing N-arylphthalimides. *Chinese Chemical Letters*, 18(1), p.27–29.



- [27] Wen, X., Wang, H. ir Li, S., 2006. Aqueous [bmim][BF<sub>4</sub>] as Green Solvent in Microwave-assisted Organic Reactions: Clean Synthesis of 1H-benzo[f]chromene Derivatives. *Journal of Chemical Research*, 2006 (12), p.776–778.
- [28] Gao, J. ir Wagner, N., 2016. Water Nanocluster Formation in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate ([C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]-D<sub>2</sub>O Mixtures. *Langmuir*, 32(20), p.5078–5084.
- [29] López-Pastor, M., Ayora-Cañada, M., Valcárcel, M. ir Lendl, B., 2006. Association of Methanol and Water in Ionic Liquids Elucidated by Infrared Spectroscopy Using Two-Dimensional Correlation and Multivariate Curve Resolution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(22), p.10896–10902.
- [30] Masaki, T., Nishikawa, K. ir Shirota, H., 2010. Microscopic Study of Ionic Liquid-H<sub>2</sub>O Systems: Alkyl-Group Dependence of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Cation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(19), p.6323–6331.
- [31] Danten, Y., Cabaço, M. ir Besnard, M., 2009. Interaction of Water Highly Diluted in 1-Alkyl-3-methyl Imidazolium Ionic Liquids with the PF<sub>6</sub><sup>-</sup> and BF<sub>4</sub><sup>-</sup> Anions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(12), p.2873–2889.
- [32] Senn, H. ir Thiel, W., 2009. QM/MM Methods for Biomolecular Systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(7), p.1198–1229.
- [33] Cp2k.org. 2022. events:2016\_summer\_school:qmmm [CP2K Open Source Molecular Dynamics]. Pasiokiama adresu: [https://www.cp2k.org/events:2016\\_summer\\_school:qmmm](https://www.cp2k.org/events:2016_summer_school:qmmm) [Tikrinta 2022 gegužēs 24].
- [34] Aidas K., 2010. Doktoro disertacija. Accurate modeling of molecular electromagnetic properties of solvated molecules using polarizable QM/MM models.
- [35] Liu, Z., Huang, S. ir Wang, W., 2004. A Refined Force Field for Molecular Simulation of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(34), p.12978–12989.
- [36] Wu, X., Liu, Z., Huang, S. ir Wang, W., 2005. Molecular dynamics simulation of room-temperature ionic liquid mixture of [bmim][BF<sub>4</sub>] and acetonitrile by a refined force field. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(14), p.2771.
- [37] D.A. Case, K. Belfon, I.Y. Ben-Shalom, S.R. Brozell, D.S. Cerutti, T.E. Cheatham, III, V.W.D. Cruzeiro, T.A. Darden, R.E. Duke, G. Giambasu, M.K. Gilson, H. Gohlke, A.W. Goetz, R. Harris, S. Izadi, S.A. Izmailov, K. Kasavajhala, A. Kovalenko, R. Krasny, T. Kurtzman, T.S. Lee, S. LeGrand, P. Li, C. Lin, J. Liu, T. Luchko, R. Luo, V. Man, K.M. Merz, Y. Miao, O. Mikhailovskii, G. Monard, H. Nguyen, A. Onufriev, F. Pan, S. Pantano, R. Qi, D.R. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, S. Schott-Verdugo, J. Shen, C.L. Simmerling, N.R. Skrynnikov, J. Smith, J. Swails, R.C. Walker, J.

Wang, L. Wilson, R.M. Wolf, X. Wu, Y. Xiong, Y. Xue, D.M. York ir P.A. Kollman, 2020. AMBER 2020, University of California, San Francisco

[38] Taib, M. ir Murugesan, T., 2011. Density, Refractive Index, and Excess Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate with Water and Monoethanolamine. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(1), p.120–126.

# Modelling Intermolecular Structure and NMR Parameters of the [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] Ionic Liquid and of Its Mixtures with Water

Greta Majauskaitė

## Summary

Ionic liquids (IL) are substances composed of organic molecular cations and organic or inorganic anions with high chemical, electrochemical and thermal stability [1]. With the development of "green" chemistry, ionic liquids are becoming very attractive for a variety of applications, but their high viscosity is a barrier to wider use. One of the easiest ways to reduce IL viscosity is to dilute it with water. The prospect of modulating the properties of such a sustainable solvent simply by changing the proportion of water in the solvent has received considerable attention [5–6]. However, predicting the effect of water and its content in mixtures with IL on the properties of ionic liquids becomes the basis for further applications of such systems. The aim of this work is to understand the main features of the intermolecular structure and the changes in <sup>1</sup>H NMR spectra 1-butyl-3-methylimidazole tetrafluoroborate IL and its aqueous mixtures, in regards to the change of mixture composition using MD simulations and QM/MM calculations for <sup>1</sup>H NMR spectra parameters. After completing MD simulations analysis and QM/MM calculations following conclusions were formed. The calculated densities of [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] IL and its mixtures with water, qualitatively agree with the experimental data: the decrease in density (and rate of decrease) with increasing molar fraction of water in the system was estimated with sufficient accuracy. As the proportion of water in the mixture increases, water tends to coordinate more with the IL [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anion than with the [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup> cation. Also, the local distribution of anions around the imidazole ring is minimally affected by water. The applied MD–QM/MM model qualitatively describes the change of water proton shielding constants as the composition of the mixture changes. However, experimentally acquired the <sup>1</sup>H NMR chemical shifts of water protons are more sensitive to changes in mixture composition. The trends of 1-butyl-3-methylimidazole cation proton <sup>1</sup>H NMR spectra are reproduced qualitatively and quantitatively using this work methodology, therefore the modeled structural changes were evaluated properly. Therefore, the structure of 1-butyl-3-methylimidazole tetrafluoroborate ionic liquid is relatively stable and resistant to intermolecular structural changes.