

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
BENDROSIOS FIZIKOS IR SPEKTROSKOPIJOS KATEDRA

Vytenis Jočys

**VANDENS STRUKTŪRŲ JONINIUOSE SKYSČIUOSE TYRIMAS IŠ RAMANO SKLAIDOS
SPEKTRŲ**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas
Studijų programa APLINKOS IR CHEMINĖ FIZIKA

Studentas	Vytenis Jočys
Darbo vadovas	Doc. dr. Valdemaras Aleksa
Recenzentas	Doc. dr. Vidita Urbonienė
Katedros vedėjas	Prof. (HP) dr. Valdas Šablinskas

Vilnius 2017

Turinys

Ižanga	4
1. Teorinė dalis	6
1.1. Joniniai skysčiai.....	6
1.2. Vandenilinis ryšys	8
1.3. Joninių skysčių ir vandens sąveika.....	9
1.4. Ramano sklaida	13
1.5. Ramano sklaidos spektrinių juostų poliarizacija	15
1.6. Dvimatė koreliacinė analizė	16
2. Eksperimentinė dalis	18
2.1. Bandinių paruošimas	18
2.2. Ramano sklaidos registravimo sistema	20
3. Vandens struktūrų pokyčių tyrimai iš įvairių joninių skysčių ir H₂O mišinių koncentracinių ir poliarizacinių Ramano sklaidos spektrų	22
3.1. Vandens struktūrų pokyčių joniniuose skysčiuose tyrimas iš koncentracinių Ramano spektrų	24
3.2. Poliarizuotųjų Ramano sklaidos spektrų analizė -[O–H] virpesių srityje	28
3.3. 2D koreliacinė [BMIM]X /H ₂ O spektrų analizė.....	30
Pagrindiniai rezultatai ir išvados	34
Literatūra	35
Summary	39
Priedas	40

Darbe naudoti sutrumpinimai:

- Joniniai skysčiai - JS
- Vanduo - H₂O
- Dvimatė koreliacinė analizė - 2D koreliacinė analizė
- 1-butil-3-metilimidazolio jodidas - [BMIM]I
- 1-butil-3-metilimidazolio bromidas - [BMIM]Br
- 1-butil-3-metilimidazolio chloridas - [BMIM]Cl
- 1-butil-3-metilimidazolio nitratas - [BMIM]NO₃
- 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroboratas - [BMIM]BF₄
- 1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroboratas - [EMIM]BF₄
- Masės dalis - m.d.
- X_x - santykinė x komponento molinė dalis mišinyje
- Depoliarizacijos laipsnis - ρ

Ižanga

Joniniai skysčiai (toliau JS) kelia mokslinį smalsumą jau apie keturiasdešimt metų ir pastaraisiais dešimtmečiais jų tyrimų kiekis nemažėja. Susidomėjimas jais neslūgsta, kadangi JS pritaikymo galimybių yra labai įvairių: jie naudojami kaip elektrolitai ličio baterijose, akumuliatoriuose ir termo-elektrocheminiuose elementuose, cheminių reakcijų katalizavimui [1]–[3], JS gali būti pritaikyti funkcinių nanodalelių sintezei [4] ir daugelyje kitų sričių. JS yra puikūs organinių ir neorganinių medžiagų tirpikliai [5]–[7], kurių daugelį fizikinių savybių, tokių kaip klampa, tankis, tirpumas, poliarizuojamumas, lūžio rodiklis, varža ir kitas, galima parinkti specifiniams poreikiams keičiant katijoną ir/arba anijoną [8]. Be to, joniniai skysčiai yra nelakūs ir gali tapti ekologiškesne alternatyva pramoniniams tirpikliams, tokiems kaip toluenas ar acetonas [9]. Tenka pabrėžti, kad [BMIM]⁺ katijoną turinčių JS yra citotoksiški ir, pastariesiems patekus į vandens telkinius, siejami su gėlavandenės gyvybės nykimu [10].

Nemažai JS savybių jau pakankamai ištirtos, tačiau molekulinio lygio JS sąveikos su kitomis medžiagomis (pvz., su vandeniu) yra ištirtos nevisapusiškai. Vanduo dažnai higroskopiškuose joniniuose skysčiuose gali būti sunkiai pašalinama priemaiša, keičianti pastarojo savybes [11] - vandens sąveika su JS veikia jų laidumą, klampą, poliškumą ir kt., todėl šios sąveikos tyrimo svarba aktuali cheminei pramonei.

Iš atliktų imidazolio žiedą turinčių JS ir vandens mišinių Ramano spektroskopijos ir kitais metodais tyrimų [12]–[18] nustatyta, kad atitinkamomis sąlygomis JS vandeniniuose mišiniuose formuojasi trys skirtingos vandens struktūros: vadinamasis tvarkusis vanduo (angl. *network water*), tarpinis vanduo (angl. *intermediate water*) ir vanduo, sudarantis silpnus vandenilinius ryšius (angl. *loosely bonded water*). Išvardintų struktūrų pokyčiai priklauso nuo molekulinės aplinkos ir keičia ne tik vandens, bet ir joninio skysčio savybes, todėl svarbu atlikti dar neištirtų imidazolio žiedą turinčių JS su halogenų ir kitais anijonais vandens $-\text{[O-H]}$ virpesių įvairiuose mišiniuose koncentracinius tyrimus. Siekiant išskirti skirtingų anijonų daromą įtaką vandens struktūrų savybėms, eksperimentai atlikti su vienodą katijoną - [BMIM]⁺ - turinčiais joniniais skysčiais.

Virpesinė spektrometrija yra jautrus metodas tirti $-\text{[O-H]}$ virpesius [19], todėl Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedroje vandens struktūrų tyrimams JS terpėje pasirinktas Ramano spektrometrijos metodas, kurį taikant užregistruoti JS vandeninių mišinių koncentraciniai bei poliarizaciniai Ramano sklaidos spektrai. Iš pastarųjų apskaičiuojamas depoliarizacijos laipsnis suteikia informaciją apie virpesių simetriškumą, kuris turėtų keistis keičiantis vandens struktūrai, todėl aktualu ištirti ir depoliarizacijos laipsnio priklausomybę nuo JS aplinkos pokyčių.

Darbo tikslas:

Ištirti $-\text{[O-H]}$ virpesinių juostų spektrinių parametrų pokyčius keičiant vandens koncentraciją 1-butil-3-metilimidazolio jodido, -bromido, -chlorido ir -nitrato vandeniniuose mišiniuose iš Ramano sklaidos spektrų.

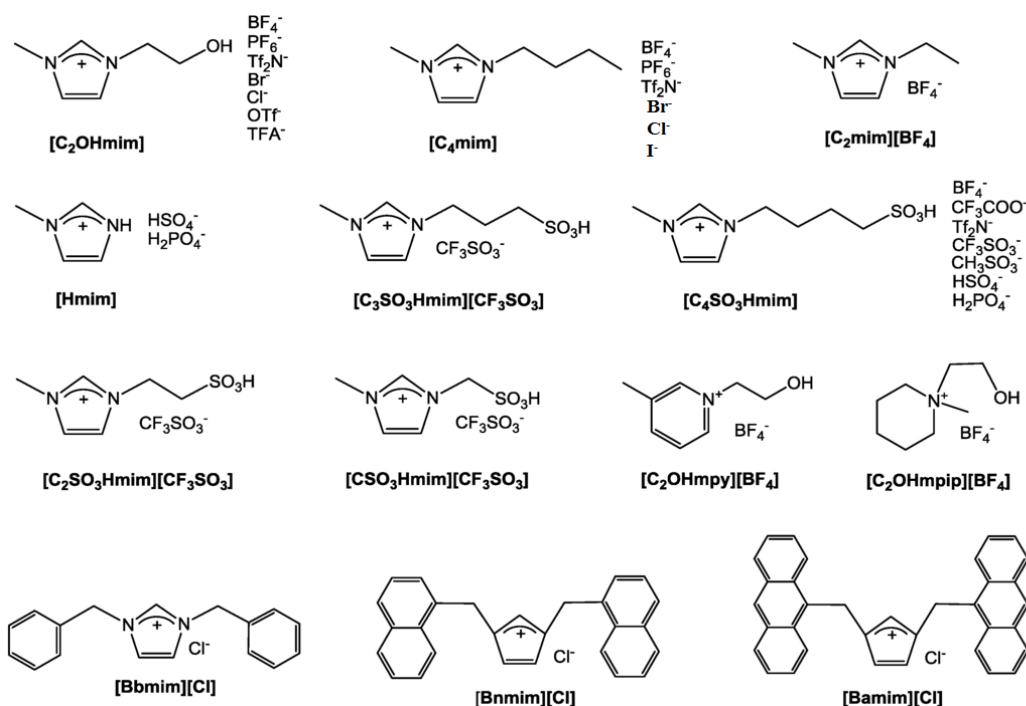
Darbo užduotys:

1. Užregistruoti vandens ir $[\text{BMIM}]\text{I}$, $[\text{BMIM}]\text{Br}$, $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ bei $[\text{BMIM}]\text{NO}_3$ mišinių įvairių koncentracijų poliarizuotuosius Ramano sklaidos spektrus $-\text{[O-H]}$ virpesių srityje;
2. Ištirti $-\text{[O-H]}$ virpesinių juostų intensyvumų priklausomybes nuo vandens koncentracijos minėtųjų joninių skysčių mišiniuose;
3. Ištirti vandens ir $[\text{BMIM}]\text{I}$, $[\text{BMIM}]\text{Br}$, $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ bei $[\text{BMIM}]\text{NO}_3$ mišinių $-\text{[O-H]}$ virpesinių juostų depoliarizacijos laipsnių priklausomybę nuo vandens koncentracijos.

1. Teorinė dalis

1.1. Joniniai skysčiai

Joniniai skysčiai - tai skystos druskos, dažniausiai sudarytos iš organinio katijono ir neorganinio ar organinio anijono. Kadangi yra daugybė skirtingų anijono ir katijono variacijų, joninių skysčių yra labai daug ir įvairių [8], [20]. 1 pav. pateikti įvairių JS katijonai ir anijonai. Daugelio lydymosi temperatūra yra gerokai žemesnė už vandens virimo temperatūrą, todėl nemaža jų dalis yra skysti kambario temperatūroje [21] ir dažnai vadinami kambario temperatūros joniniais skysčiais (angl. *room temperature ionic liquids* arba *RTIL*).



1 pav. Įvairūs joninių skysčių katijonai ir anijonai. Adaptuota pagal [22]

Dažnai JS yra vadinami projektuojamaisiais tirpikliais (angl. *designer solvents*), kadangi daugelis jų savybių (lydymosi temperatūra, tankis, poliariškumas, lūžio rodiklis, klampa, tirpumas ir kitos), gali būti pritaikomos specifiniams poreikiams pakeitus joninio skysčio katijoną ir/ar anijoną [23]. Daugelis kambario temperatūros JS yra termiškai stabilūs [24]–[26], todėl dažnai pritaikomi kaip elektrolitai baterijose, įvairiuose akumuliatoriuose, celėse [3].

Be to, kai kurie joniniai skysčiai gali būti taikomi DNR denatūracijos stabdymui. Joniniuose skysčiuose cholino divandenilio fostate (angl. *choline dihydrogenphosphate (CDP)*) ir cholino nitrato (angl. *choline nitrate (CN)*) DNR denatūracija nevyksta ir po 6 mėnesių [27]. Kiti JS gali būti naudojami farmacijoje ir pakeisti įprastai naudojamą NaCl druską [28], kadangi kietos druskos yra kristalinio pavidalo ir gali turėti keletą skirtingų formų (vadinamojo polimorfizmo pasekmė), kurių fizikinės savybės gali drastiškai skirtis. Kristalo forma gali pakisti gaminimo metu ar netgi

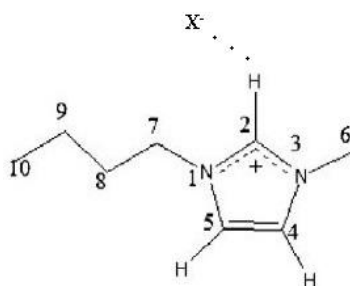
saugojimo (sandėliavimo) metu, todėl mažta vaistų patikimumas. Kita vertus, JS kambario temperatūroje nėra polimorfiški ir tiek katijonas, tiek ir anijonas gali būti aktyviosios vaistinės medžiagos (priešingai kietoms druskoms, kuriose tik anijonas arba katijonas yra aktyvioji medžiaga, o kita yra tik nešiklis).

Dabar yra daugybė susintetintų joninių skysčių, naudojamų jau šiuo metu, tačiau apskaičiuota teoriškai, jog esti milijonai katijonų ir anijonų variacijų [29]. Be to, JS garavimo slėgis yra labai mažas, t.y. šie skysčiai beveik negaruoja, todėl jie yra ekologiški (nepatenka į atmosferą) ir puikiai tinka pakeisti lakius tradicinius tirpiklius (pavyzdžiui tolueną). Kita svarbi JS savybė yra geba formuoti stipriais vandenilniais ryšiais susaistytus tinklus skystoje būsenoje, todėl jie yra supramolekuliniai skysčiai, kuriuos galima pritaikyti gerai apibrėžtų tvarkių nanostruktūrų (angl. *well-defined nanostructures with extended order*) sintezei [30].

Natūralu, kad dėl visų aukščiau išvardintų priešasčių joniniai skysčiai gali būti laikomi universaliais tirpikliais. Kita vertus, JS su imidazolio žiedo katijonais (pvz., [BMIM]⁺) ir halidų anijonais negali būti laikomi nekenksmingais aplinkai, kadangi jų gamybai ir gryninimui reikalingi dideli kiekiai tradicinių tirpiklių (tolueno, acetonitrilo). Reikia pabrėžti, kad [BMIM]⁺ gamyba siejama su globaliniu atšilimu ir vandens gyvybės nykimu [10], be to, pastebėta, kad ilgesnė katijono alkilinė grandinė (susijusi su hidrofobiškumu) lemia efektyvesnę JS pasklidimą žemėje, o hidrofilieji JS lengviau pasklinda vandens telkiniuose. Dargi suprasta, kad JS citotoksiškumas priklauso nuo katijono alkilinės grandinės ilgio ir didėja pastarajai ilgėjant [31] - imidazolio žiedą turintys JS yra paviršinio aktyvumo medžiagos, todėl, ilgėjant alkilinės grandinės ilgiui, ląstelių membranos praleidžia daugiau jonų ir vyksta spartesnė JS sąveika su ląstelėmis.

Iš atliktų teorinių imidazolio žiedą turinčių grynų JS modeliavimų [32] suprasta, kad poliniai (anionas ir imidazolio žiedas) ir nepoliniai (alkilinė grandinė) domenai, literatūroje dar kitaip vadinami *nanofazėmis*, yra atsiskyre. Poliniai domenai formuojasi dėl elektrostatinės traukos, o nepoliniai - dėl artiveikės Van der Waals'o sąveikos, kartu formuodami unikalią heterogeninę JS struktūrą. Heterogeniškumas priklauso nuo nepolinio domeno dydžio, t.y. alkilinės grandinės ilgio. Ilgesnė alkilinė grandinė lemia didesnę domenų segregaciją [33], [34], o kartu silpnesnę anijonų-katijonų sąveiką.

Be to, nustatyta, kad pati optimaliausia imidazolio žiedo forma yra plokščias pentagonas [35] ir jodido, bromido ir chlorido anijonų atvejais vidutinis -[N1-C2]- ir -[C2-N3]- (2 pav.) jungčių ilgis yra 1,34 Å, todėl laikoma, kad šios dvi jungtys yra dvigubos ir konjuguotos. -[N1-C5]- ir -[N3-C4]- jungčių ilgiai yra 1,38 Å. Pastebėta, kad katijono žiedo -[C-N]- jungtys yra trumpesnės už viengubos [C-N] jungties ilgį, todėl manoma, kad π elektronai imidazolio žiede yra smarkiai delokalizuoti.



2 pav. 1-butil-3-metilimidazolio katijono su X^- anijonu JS struktūra. Adaptuoda pagal [35]

Pastebėta, kad C2-H \cdots X ($X=I, Br, Cl$) sąveika stipriausia $[Cl]^-$ anijono atveju, o silpniausia - $[I]^-$. Manoma, kad anijono pozicija katijono atžvilgiu lemia joninio skysčio fazinį būvį kambario temperatūroje - $[I]^-$ anijonas yra virš arba po imidazolio žiedo plokštuma, o $[Br]^-$ ir $[Cl]^-$ anijonai - žiedo plokštumoje. Teigiama, kad dėl sąlyginai mažo chlorido ir bromido anijonų dydžio ir lygiagrečios pozicijos katijono žiedo plokštumos atžvilgiu $[BMIM]Br$ ir $[BMIM]Cl$ yra kieto pavidalo kambario temperatūroje, o $[BMIM]I$ - skysto.

Joniniai skysčiai skirstomi į „šeimas“, t.y. grupuojami pagal į sudėtį įeinančius katijonus ir/ar anijonus. Pavyzdžiui imidazolio, piridino, fosfonio, piroolidino, triazolo katijonų joniniai skysčiai. Šiame darbe ypatingas dėmesys skiriamas imidazolio žiedą turintiems joniniams skysčiams, kadangi jų savybės gali būti keičiamos ne tik keičiant anijoną, bet ir katijono alkilinės grandinės ilgį. Be to, 1-butil-3-metilimidazolio katijoną turintys JS su halogenų anijonais tirti ir svetur [36], [37], ir Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedroje - virpesinė relaksacija [38], deutravimo procesai [39], konformacijų pusiausvyra vandeniniuose mišiniuose. 1-butil-3-metilimidazolio jodido, bromido, chlorido bei nitrato vandeniniai mišiniai įdomūs, kadangi iš atliktų eksperimentų nustatyta, kad keičiant vandens koncentraciją, priešingai 1-decil-3-metilimidazolių atveju [14], nesiformuoja gelio fazė, keičianti fizikines JS savybes. Siekiant išskirti skirtingų anijonų daromą įtaką vandens struktūrų savybėms, šiame darbe eksperimentai atlikti su aukščiau minėtais joniniais skysčiais trumpesniosios alkilinės grandinės - 1-butil-3-metilimidazolio - katijonais. Pastarųjų JS vandeninių mišinių struktūros įtaka $-\text{[O-H]}$ virpesių spektrinių parametrų pokyčiams (juostos padėčiai, integriniam intensyvumui, depoliarizacijos laipsniui) nėra iširta.

1.2. Vandenilinis ryšys

Vandenilinis ryšys yra sąveika tarp vandenilio atomo (ar molekulinio fragmento X-H, čia H - vandenilio atomas, X yra molekulinis fragmentas ir jis "elektroneigiamesnis" už H) ir atomo arba grupės atomų toje pačioje (vidumolekulinis) ar skirtingose molekulėse (tarpmolekulinis) [40]. Vandenilinio ryšio jungtis dažniausiai pavaizduojama trim taškais kaip X-H \cdots Y-Z. X-H yra vandenilinio ryšio donoras, o Y-Z yra vandenilinio ryšio akceptorius. Vandenilinio ryšio

akceptorius yra elektronais praturtinta erdvė, pavyzdžiui π ryšio Y-Z vieta. Y gali būti atomas, anijonas arba molekulė (ar jos fragmentas) Y-Z. Kai kuriais atvejais X ir Y gali būti tapatūs. Jei X ir Y yra tapatūs, o X-H ir Y-H jungčių ilgiai vienodi, vandeniliniai ryšiai yra simetriški. Vandenilinio ryšio buvimo įrodymai gali būti eksperimentiniai arba teoriniai, tačiau geriausiu atveju būna ir eksperimentiniai, ir teoriniai.

Vandenilinio ryšio formavimąsi lemia elektrostatinės kilmės jėgos, atsirandančios dėl donoro krūvio pernašos į akceptorį. Įvykus krūvio pernašai, susiformuoja H ir Y dalinė kovalentinė jungtis. X-H jungtis yra kovalentinė ir poliarizuota (kadangi X ir H elektroneigiamumas skirtingas), todėl X...Y jungtis stiprėja, didėjant X elektroneigiamumui. X-H...Y vandenilinio ryšio jungties kampas dažniausiai būna 180° . Kuo jungties kampas artimesnis 180° , tuo stipresnė vandenilinė jungtis ir mažesnis jos ilgis. Dažniausiai, susiformavus vandeniliniam ryšiui, X-H jungtis pailgėja ir IR sugerties spektre registruojamas X-H virpesinės juostos raudonasis poslinkis ir padidėja X-H virpesių IR sugerties efektyvusis skerspjūvis (angl. *cross-section*). Kuo didesnis X-H (X-H...Y sistemoje) jungties pailgėjimas, tuo stipresnė H...Y jungtis. Be to, susiformavus H...Y jungtims, gali atsirasti naujos virpesinės modos [40].

Imidazolio žiedą turintys JS katijonai linkę sąveikauti su aplink esančiais anijonais vandeniliniu ryšiu jungdamiesi per C(2)-H atomą (2 pav.), formuodami jonų poras. Pastebėta, kad silpnai polinėje aplinkoje formuojasi daugiausiai jonų porų, susaistytų vandeniliniaus ryšiais per C(2)-H atomą [41].

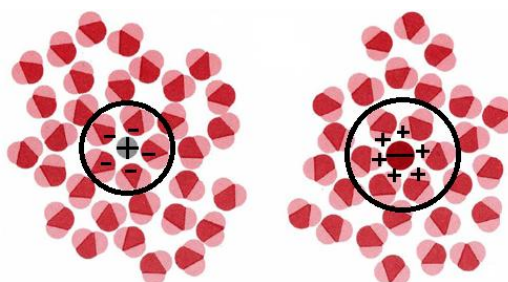
1.3. Joninių skysčių ir vandens sąveika

Daugelis joninių skysčių yra higroskopiški bei tirpūs (angl. *miscible*) vandenyje, be to, JS ir vanduo gali būti naudojami kaip ko-tirpikliai [42]. Nenuostabu, kad JS vandeninių mišinių fizikinės savybės, tokios kaip klampa, laidumas, poliškumas ir kitos, priklauso ne vien nuo JS anijono ir katijono, bet ir nuo JS vandeninių mišinių molinės koncentracijos [43], kadangi mažų vandens koncentracijų srityje JS formuoja jonų spiečius, kurie, didinant vandens koncentraciją bandinyje, disocijuoja į jonų poras ir keičia JS fizikines savybes.

Dėl sudaromų plačių vandenilinių ryšių joniniai skysčiai turi savitą struktūrą, todėl vandens molekulės, patekusios į JS aplinką ir konkuruodamos su anijonais dėl kontakto su imidazolio žiedą turinčio katijono vandenilio atomais, ardo joninių skysčių struktūrą [44]. Vandeniniuose [BMIM]HSO₄ (HSO₄ - hidrosulfatas) ir [BMIM]BF₄ JS tirpaluose pasiekus $X_{H_2O}=0,5$ koncentraciją, [BMIM]HSO₄ atveju JS tankis labai smarkiai sumažėja (nuo 1,313 iki 1,237 gcm⁻³), o [BMIM]BF₄ atveju laidumo priklausomybėje nuo vandens koncentracijos pasiekiamas lokalus maksimumas.

Nors ir laikoma, kad 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofostatas yra hidrofobiškas ir mišinyje su vandeniu formuoja dvifazę JS-JS ir vanduo-vanduo struktūrą, nemaža dalis JS molekulių tirpsta vandens fazėje ir susiformavusioje vandens-JS fazėje [45],[42]. Šis dalinis tirpumas (angl. *partial miscibility*) daro įtaką tiek ir JS, tiek ir vandens savybėms, todėl į tai būtina atsižvelgti siekiant praktinio JS vandeninių mišinių pritaikymo. Iš atliktų 1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ([EMIM]BF₄) infraraudonosios sugerties eksperimentų pastebėta, kad JS struktūra ima smarkiai kisti pasiekus ~0,3 vandens molinės m. d. koncentraciją. Atliktas [EMIM]BF₄ vandeninių mišinių JS solvatacijos tyrimas 2D koreliacinės analizės metodu [46] leido nustatyti, kad didėjant vandens koncentracijai mišinyje JS aplinka smarkiai kinta - kol vandens mišinyje nedaug, vyrauja tinklinė JS struktūra, kuri, didėjant vandens kiekiui, skyla į jonų spiečius. Toliau skiedžiant mišinį vandeniu spiečiai disocijuoja į jonų poras, apsuptas vandens molekulių, kol galiausiai mišinyje lieka pavienės jonų poros.

Joninių skysčių ir vandens molekulių sąveika susijusi su vadinamąja jonų hidratacija (kitai literatūroje vadinama bendresniu solvatacijos pavadinimu), t.y. jonų geba prisitraukti teigiamus arba neigiamus (tai priklauso ar nagrinėjami anijonai ar katijonai) vandens molekulių dipolių galus, formuojant vandenilinius ryšius. 3 pav. pavaizduota katijonų ir anijonų vandens molekulių trauka.



3 pav. Vandenyje ištirpę jonai traukia vandens molekules aplink save. Kairėje - katijono hidratacijos schema.

Dešinėje - anijono hidratacijos schema. Adaptuota pagal [47]

Anijonų/katijonų ir vandens molekulių vandenilinio ryšio sąveika mišiniuose lemia papildomą vandens struktūrą, todėl gali padidėti tokių mišinių klampa. JS, vandens mišiniuose kuriantys vandens molekulių struktūrą, yra vadinami kosmotropais. Kita vertus JS, kurių jonai silpnai sąveikauja su vandens molekulėmis, gali mažinti mišinių klampą, kadangi ardoma vandens struktūra. Pastarasis efektas yra vadinamas negatyvia hidracija (angl. *negative hydration*), o joniniai skysčiai ardantys vandenilinį ryšį - chaotropais [48].

Atlikti JS vandens mišinių perteklinės entalpijos (angl. *excess enthalpy*) tyrimai kalorimetrijos metodu patvirtina JS ir vandens molekulių sąveiką [49]. Perteklinė entalpija yra entalpijos pokytis įvykus cheminei reakcijai ir šis dydis siejamas su atskirų komponentų (prieš reakciją) ryšių suardymu ir naujų formavimusi mišinyje. Kadangi tiek JS-JS, tiek ir vandens-vandens sąveika yra

stipri, entalpijos pokytis JS ir vandens mišiniuose pastebimas lengvai. Skirtingi anijonai JS/vandens mišiniuose lemia visos sistemos elgseną - nustatyta, kad, 1-etil-3-metilimidazolio katijono atveju, kai anijonas yra CF_3SO_3^- , mišinyje vyksta endoterminis procesas, o CH_3SO_3^- anijono atveju - egzoterminis. Proceso kilmė susijusi su ryšių mišinyje formavimusi, todėl spėjama, kad CF_3SO_3^- anijono atveju formuojasi stipresni anijonų-vandens ryšiai.

Priešingai vandeniui, joninių skysčių sąveika su vandenilinio ryšio akceptoriais ir donorais nėra subalansuota [36], t.y. JS labiau linkę sąveikauti su vandenilinio ryšio donorais nei akceptoriais. Dėl to JS sąveika su vandeniu intensyvi ir vandens molekulės sumažina elektrostatinę anijonų ir katjonų neatitikimą joniniuose skysčiuose, kartu mišinyje kuriasi vandeniliniai anijonų-vandens molekulių ryšiai ir yra tarp vandens molekulių. Jau mažų koncentracijų JS vandeniniuose mišiniuose formuojasi anijonų ir vandens molekulių vandeniliniai ryšiai [12] silpninantys elektrostatinę jonų sąveiką, tačiau, didinant vandens kiekį mišinyje, vandens molekulių jonų aplinkoje atsiranda pakankamai, kad jonų-vandens molekulių vandenilinis ryšys įsisotintų. Nustatyta, kad [BMIM]Cl vandens mišinio atveju, šis ryšio įsisotinimas anijonams vyksta pasiekus $X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,75$ mišinio koncentraciją (čia $X_{\text{H}_2\text{O}}$ yra molių dalis mišinyje) normaliomis sąlygomis, t.y. kuomet vienai anijono molekulei tenka trys vandens molekulės. Kadangi $[\text{Cl}]^-$ anijonas turi keturias poras valentinių elektronų ir viena iš jų yra "paimta" [BMIM]⁺ katijono, $[\text{Cl}]^-$ anijonas gali sudaryti kompleksą su trimis vandens molekulėmis, išlaikydamas ryšį su [BMIM]⁺ katijonu. Toliau skiedžiant [BMIM]Cl vandeniu, didėja tikimybė formotis silpnam katjonų ir vandens molekulių vandeniliniams ryšiams ir netgi visiškai pakeisti gryname JS stiprią katijono-anijono sąveiką [12].

Iš atliktų ATR ir pralaidumo IR srityje eksperimentų [50] ir molekulių dinamikos modeliavimo [51] aiškėja, kad anijonų sąveika su vandeniu yra stipresnė nei katjonų imidazolio žiedą turinčių JS ir vandens mišiniuose. Iš aplinkos į JS patekusios vandens molekulės neformuoja agregatų, sąveikauja su anijonais, formuodami [anijonas \cdots HOH \cdots anijonas] kompleksus. JS/H₂O mišiniuose, kai $X_{\text{H}_2\text{O}} < 0,2$, didžioji dalis vandens molekulių yra izoliuotos poliniame anijono-katijono tinkle, tačiau kai $0,2 < X_{\text{H}_2\text{O}} < 0,8$, vandens molekulės telkiasi į spiečius ir ardo polinį JS tinklą. Galiausiai pasiekus $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0,8$, laikoma, kad polinis JS tinklas visiškai išardomas ir anijonai bei katjonai ištirpę vandenyje. Verta pastebėti, kad pati JS ir vandens mišinių nanostruktūra priklauso nuo tiriamos JS katijono-anijono poros ir jos sąveikos stiprumo. Be to, vandens molekulės linkusios telktis tarp anijono ir katijono, veikdamos joninį ryšį ir versdamos persigrupuoti katijonus ir anijonus [15]. Iš atliktų [BMIM]BF₄ vandeninių mišinių mažų kampų neutronų sklaidos eksperimentų ir teorinių skaičiavimų [17] nustatyta, kad mažų vandens koncentracijų bandiniuose vandens molekulės terpiasi į JS katjonų-anijonų tinklą jo beveik nepaveikdamos. Laikoma, kad tirpalui nesiekiant didelės vandens koncentracijos ($X_{\text{JS}} = 0,4 \div 1$), vanduo su [BMIM]BF₄ yra

homogeniškas tirpalas, tačiau pasiekus $X_{JS}=0,4$ koncentraciją mišinyje, jonai yra jau pilnai hidratuoti ir vandeniliniais ryšiais su jonais nesusaistytos vandens molekulės ima formuoti agregatus vandens spiečių pavidalu. Nustatyta, kad, pasiekus jau 20 % vandens molinės masės dalį, tirpale pradeda formotis vandens nanostruktūros. Teigiama, kad tokia santykinai didelė vandens molinės masės dalis, būtina formotis vandens spiečiams, reikalinga dėl stipraus vandens molekulių polinkio jungtis su jonais.

Imidazolio žiedą turintys JS vandeniniuose mišiniuose gali formuoti katijoninio tipo mices, t.y. koloidinio tipo daleles, kadangi tokie JS katijonai turi tiek polinę (imidazolio žiedas), tiek ir nepolinę (alkilinė grandinė) dalį. Jei mišinio koncentracija yra lygi arba didesnė už vadinamąją kritinę micelių koncentraciją, mišinyje susiformuoja JS katijonų micelės. Verta pastebėti, kad kai kur teigiama, jog micelės gali formotis tik tuomet, kai alkilinės grandinės ilgis siekia $(CH_2)_n$, čia $n \geq 7$ [52]. Iš 1-oktil-3-metilimidazolio nitrato, arba [OMIM]NO₃, ir vandens mišinių teorinio modeliavimo [32] nustatyta, kad didinant vandens koncentraciją, vandens, o kartu ir jonų, difuzijos koeficientai didėja, todėl laisviau nei grynuose JS difunduojančių jonų poliniai domenai yra. JS sumaišius su atitinkamu kiekiu vandens formuojasi specifinės nanostruktūros, kurios tyrimai aktualūs plėtojant derinamos JS nanostruktūros idėją.

Nustatyta, kad stabiliausias ir didžiausias tvarkos nanostruktūros JS formuojasi, kuomet pakankamas kiekis vandens molekulių įsotina anijonų gebą formuoti vandenilinius ryšius (susiformuoja stabilus [anijonas \cdots HOH \cdots anijonas] kompleksų kiekis). Pasiekus kritinę $X_{H_2O} \approx 0,75-0,8$ [OMIM]NO₃ JS vandeninio mišinio koncentraciją, katijonų micelėse "susispaudžia" daugiausiai [OMIM]⁺ katijonų, indikuodami, kad polinis JS tinklas yra ir susiformuoja stabilus [anijonas \cdots HOH \cdots anijonas] kompleksų kiekis.

Iš imidazolio žiedą turinčių JS vandens, sunkiojo vandens (D₂O) bei jų mišinių (HOD) tyrimų BMR metodu [37] paaiškėjo, kad didelės koncentracijos ($X_{H_2O} \approx 0,8$) JS mišiniuose vandens molekulės gali įsiterpti tarp polinių ir nepolinių JS domenų, formuodamos vadinamąsias vandens "kišenes", t.y. izoliuotus vandens molekulių spiečius (literatūroje anglų kalba vadinamais *confined water* arba *water pockets*), kuriuose deuteravimo procesas (H₂O ir D₂O protonų apsikeitimas) vyksta neįprastai lėtai. Tai veikiausiai reiškia, kad natūrali vandens tinklo struktūra nesiformuoja ir minėtieji spiečiai iš vandens agregatų išsiskiria unikalia sandara - spiečiuose vyrauja molekulių tinklų nesudarantis netvarkusis vanduo (angl. *loosely bonded water* ir *non-bonded water*) monomerų, dimerų ir trimerų pavidalu. Be to, H¹ NMR JS/HOD spektruose nustatytas vandens protonų juostos cheminis poslinkis ir ryškus skilimas, aiškinamas skirtinga vandens protonų aplinka dėl vandens molekulių izoliavimo skirtingose JS nanostruktūros vietose.

Šiame darbe tirtų vandens struktūrų pokyčiai [BMIM]X (X=NO₃, I, Br, Cl) vandeniniuose

mišiniuose tirti Ramano spektrometrijos metodu, kartu taikant poliarizacinę ir 2D koreliacinę analizę, todėl tikimasi nustatyti aukščiau aptartų įvairių vandens struktūrų formavimosi eigą tirtuose joninių skysčių mišiniuose ir aprašyti bendrą galimų vyksmų modelį.

1.4. Ramano sklaida

Ramano sklaida – tai netamprus monochromatinės spinduliuotės išsklaidymas medžiagoje, kai sklaidos metu pakinta spinduliuotės dažnis. Sklaidos spinduliuotės spektras yra sudėtinis žadinančios šviesos ir išsklaidančiųjų medžiagų molekulių virpesių bei sukimosi šuolių dažnių rinkinys [53].

Kvantinėje mechanikoje Ramano sklaida yra spinduliuotės kvantų ir medžiagos molekulių sąveika, bet esminiai sklaidos dėsningumai gali būti nusakyti, naudojant klasikinės mechanikos dėsnius. Molekulė, patalpinta vienadažnės elektromagnetinės bangos kintančiame elektriniame lauke, poliarizuojasi. Dipolinis momentas, indukuotas elektrinio lauko, yra proporcingas elektrinio lauko stipriui:

$$\mu_{ind} = \alpha \mathbf{E}, \quad (1.1.1)$$

čia α - molekulės poliarizuojamumas. Elektromagnetinės bangos sukurtas elektrinio lauko stipris fiksuotame erdvės taške yra periodinė laiko funkcija:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (1.1.2)$$

Todėl galime teigti, jog indukuotas dipolinis momentas taip pat yra periodinė laiko funkcija. Tegu dipolio dipolinis momentas kinta dažniu ν_0 , tuomet jis spinduliuos tokio paties dažnio elektromagnetines bangas - tai Reilio sklaida. Dviatomėje molekulėje branduolių virpėjimas (dažniu ν_v) priklauso nuo cheminės jungties standumo. Branduoliams virpant, atstumas tarp branduolių išreiškiamas periodine laiko funkcija:

$$x = x_0 \cos[(2\pi\nu_v t) + \varphi_0], \quad (1.1.3)$$

čia x - nuokrypis nuo pusiausvyros padėties, x_0 - virpesių amplitudė, φ_0 – pradinė virpesių fazė. Molekulės gebėjimas poliarizuotis (toliau poliarizuojamumas α) kinta keičiantis atstumui tarp branduolių.

Laikydami, kad virpesių amplitudė maža, t.y. tarpbranduolinis atstumas kinta nedaug nuo pusiausvyrosios r_e padėties, poliarizuojamumo modulis α išskleidžiamas Teiloro eilute ir indukuoto dipolinio momento modulis išreiškiamas:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\alpha}{dx^2}\right)_e x^2 + \dots, \quad (1.1.4)$$

$$\mu_{ind} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e x_0 E_0 \cos(2\pi\nu_v t + \varphi) \right] E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (1.1.5)$$

Atlikę matematinės operacijas ir sugrupavę gauname:

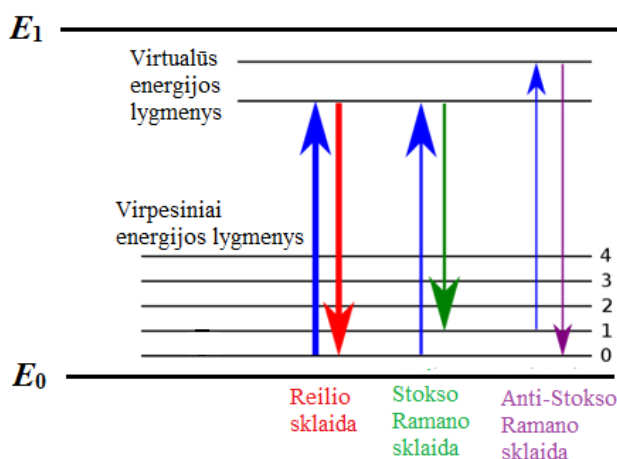
$$\mu_{ind} = \mu_{Reilio} + \mu_{Anti-Stokso} + \mu_{Stokso}, \quad (1.1.6)$$

$$\mu_{Reilio} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (1.1.7)$$

$$\mu_{Anti-Stokso} = \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e x_0 E_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_V)t + \varphi_0], \quad (1.1.8)$$

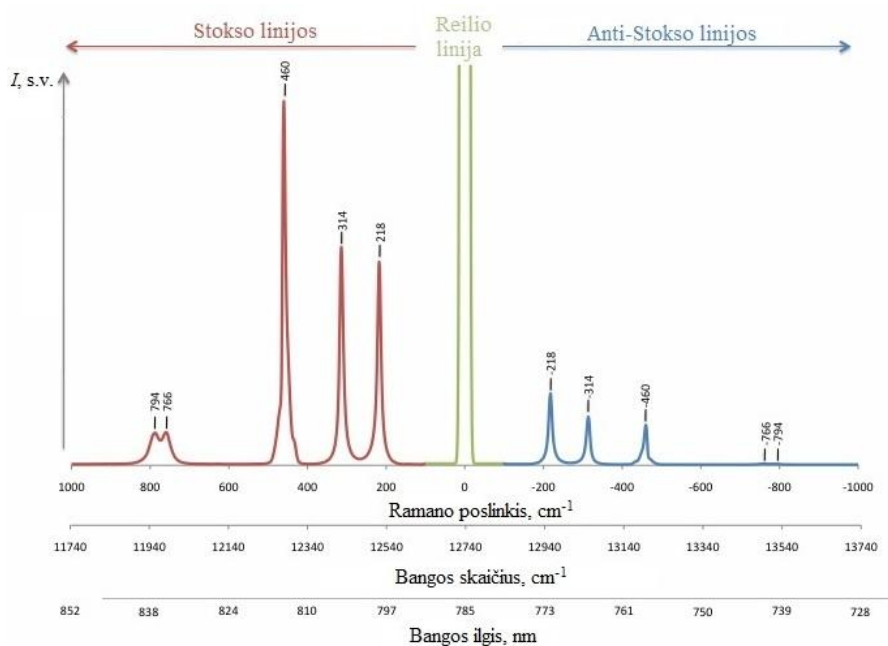
$$\mu_{Stokso} = \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e x_0 E_0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_V)t + \varphi_0]. \quad (1.1.9)$$

Ramano sklaida yra dvifotonis efektas - t. y. "sugeriamas" ν_0 dažnio kvantas ir išspinduliuojamas $(\nu_0 - \nu_V)$ arba $(\nu_0 + \nu_V)$ dažnio kvantas (4 pav.).



4 pav. Reilio ir Ramano virpesinių šuolių energinė diagrama [54]

"Sugertis" vyksta, molekulei pereinant iš nesužadintos elektroninės būsenos virpesinio lygmens į virtualųjį lygmenį. Šio virtualaus lygmens gyvavimo trukmė yra labai maža ($\approx 10^{-14}$ s), todėl ši "sugertis", o kartu ir sklaidos spinduliuotė yra labai silpna.



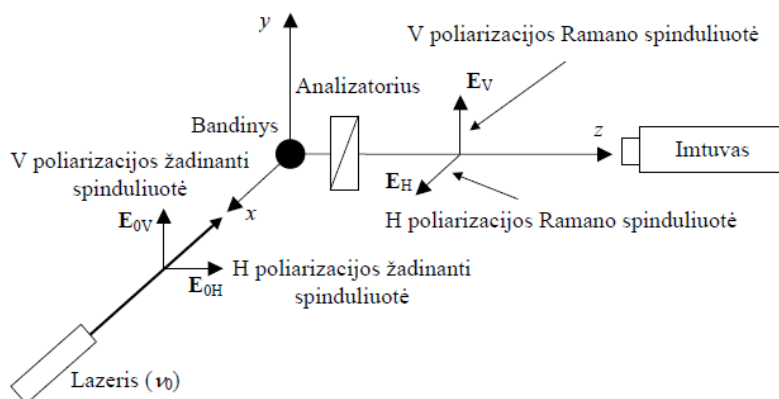
5 pav. CCl_4 Ramano sklaidos spektras Stokso ir anti-Stokso srityje ir Reilio spektrinė juosta [55]

Toks trumpai gyvuojantis virtualusis energinis lygmuo gali susidaryti bet kurioje dažnių srityje; vadinasi, Ramano ir Reilio sklaida vyksta paveikus molekulių sistemą bet kokio dažnio ultravioletine, regimają ar infraraudonąją elektromagnetinę spinduliuotę [53]. Tai vienas iš Ramano spektroskopijos metodo pranašumų. 5 pav. matome, kad anti-Stokso Ramano juostos yra mažiau intensyvios negu Stokso Ramano juostos. Visi virpesiniai energiniai šuoliai, sąlygojantys anti-Stokso Ramano juostos stiprį, vyksta iš sužadintų virpesinių lygmenų ($\nu \geq 1$, čia ν yra virpesinio lygmens kvantinis skaičius).

Į Stokso Ramano spektrinės juostos stiprį pagrindinį indėlį įneša energinis šuolis iš nesužadinto virpesinio lygmens ($\nu = 0$). Termodinaminės pusiausvyros sistemoje šio lygmens užpilda yra didesnė už kitų virpesinių lygmenų užpildą.

1.5. Ramano sklaidos spektrinių juostų poliarizacija

Išsklaidytosios spinduliuotės poliarizacija yra svarbus parametras, teikiantis informaciją apie molekulės orientaciją, jos formą ir virpesinę simetriją [53]. Tyreėjai šį parametą dažnai naudoja, idant geriau aprašytų makromolekulinę struktūrą kristalinėse gardelėse, skystuose kristaluose ir polimeriniuose dariniuose.



6 pav. 90° Ramano sklaidos eksperimento schema. Adaptuota pagal [53]

Ramano 90° sklaidos eksperimente (6 pav.) (žadinančioji spinduliuotė yra statmena surenkamajai spinduliuotei ir yra tiesiškai poliarizuota) galima registruoti keturių tipų spektrus: I_{VV} , I_{VH} , I_{HV} , I_{HH} , čia pirmasis indeksas nusako žadinančiosios spinduliuotės poliarizaciją sklaidos plokštumos atžvilgiu, o antrasis indeksas - išsklaidytosios spinduliuotės poliarizaciją sklaidos plokštumos atžvilgiu. V - vertikali padėtis sklaidymo plokštumos (tai plokštuma, kurioje yra žadinančiosios ir išsklaidytosios spinduliuotės elektromagnetinių bangų vektoriai) atžvilgiu, H - horizontali [53]. Ramano juostos gali būti simetrinės arba nesimetrinės, o keisdami matuojamos sklaidos spinduliuotės sandą (V arba H), galime šias skirtingas Ramano juostas išskirti. Tuomet naudinga įvesti Ramano sklaidos juostų poliarizacijos įvertį, vadinamąjį depoliarizacijos laipsnį:

$$\rho = \frac{I_{VH}}{I_{VV}} \quad (1.2.1)$$

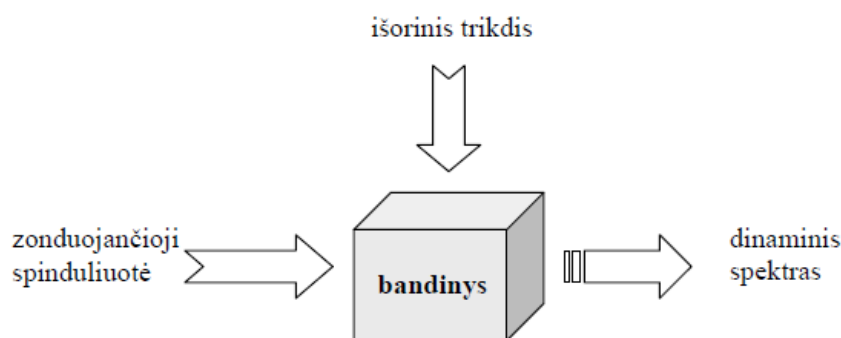
Depoliarizacijos laipsnio vertė priklauso nuo molekulės ir virpesinės modos simetrijos. Iš Plačeko aproksimacijos žinoma, kad, jei žadinančioji spinduliuotė tiesiškai poliarizuota, molekulių, priklausančių aukštai simetrijos grupei, absoliučiai simetriškos virpesinės modos depoliarizacijos laipsnis yra $\rho = 0$. Kita vertus, žemai simetrijos grupei priklausančių molekulių absoliučiai simetriškos virpesinės modos depoliarizacijos laipsnis yra mažesnis už 0,75. Galiausiai nesimetriškų modų depoliarizacijos laipsnis yra apie 0,75.

Ramano juosta, kurios $\rho < 0,75$, yra vadinama poliarizuota, o juosta, kurios $\rho = 0,75$ yra vadinama depoliarizuota [53]. Verta paminėti, kad pastarosios Plačeko taisyklės galioja tik nerezonansinei spontaninei Ramano sklaidai. Rezonansinės Ramano sklaidos atveju gali pasireikšti netiesiniai reiškiniai ir atsirasti anomali juostų poliarizacija, kai $\infty > \rho > 0,75$ [56]. Kadangi tiriamosios medžiagos nėra juodos, sklaidą žadinant regimosios šviesos spinduliuote (532 nm bangos ilgio), rezonansinės Ramano sklaidos nėra.

1.6. Dvimatė koreliacinė analizė

Dvimatė (toliau 2D) koreliacinė analizė yra metodas, skirtas analizuoti spektrinius duomenis, ir yra puikus atskirti persiklojusias sudėtingų cheminių sistemų spektrines juostas, o taikant I. Nodos interpretavimo taisyklės [57] 2D koreliacinė analizė leidžia nustatyti spektrinių pokyčių sąryšį ir netgi eiliškumą laike. Kadangi tiek įvairūs joninių skysčių [C–H] virpesiai 2700-3200 cm^{-1} srityje, tiek ir valentiniai vandens [O–H] virpesiai 3000-3800 cm^{-1} srityje persikloja tarpusavyje, 2D koreliacinė analizė yra paranki joninių skysčių vandeninių mišinių tyrimams.

Metodo veikimas grįstas analizuojamos sistemos paveikimu išoriniu trikdžiu (pvz. elektros srovę, slėgio, temperatūros ar kocentracijos pokytį). Šio trikdžio intensyvumas atitinkamai keičiamas tolygiais intervalais ir po kiekvieno pakeitimo registruojamas spektras. Pakeitus trikdžio intensyvumą norimą kiekį kartų, užregistruotų spektrų „šeima“ išdėstoma vadinamajame dinaminiame spektre (7 pav.).



7 pav. 2D koreliacinės analizės schema, adaptuota pagal [58]

Dinaminių Ramano sklaidos m spektrų rinkinys yra $A_{m \times n}$ dydžio matrica (čia n yra spektrinių taškų skaičius). Patogu laikyti, kad pastarosios matricos eilutės yra vektoriai, sudaryti iš m Ramano sklaidos spektrų intensyvumų, skirtingų dėl išorinio sistemos trikdžio, atitinkamoje spektrinėje koordinatėje. Tuomet pagal I. Nodos teoriją [57], sinchroniniai $\Phi(x_1, x_2)$ ir asinchroniniai $\Psi(x_1, x_2)$ dvimačiai koreliaciniai Ramano sklaidos spektrai gali būti apskaičiuojami:

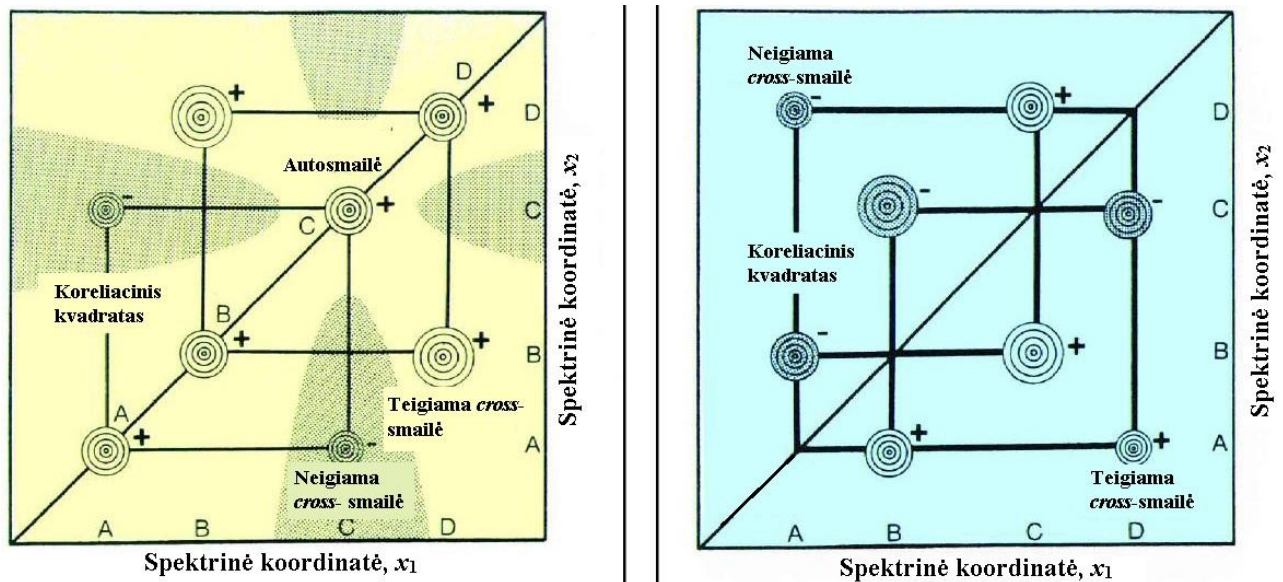
$$\Phi(x_1, x_2) = \frac{1}{m-1} A^T A \quad (1.3.1)$$

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{m-1} A^T N A, \quad (1.3.2)$$

čia x_1 ir x_2 yra nepriklausomos spektrinės koordinatės (pvz., bangos skaičiai), o T - matricos transponavimo operatoriaus ženklas. N - yra Hilberto-Nodos transformacijos matricos j -osios eilutės ir k -ojo stulpelio elementas. Hilberto-Nodos transformacijos matrica yra:

$$N_{jk} = \begin{cases} 0 & j = k \\ \frac{1}{\pi(k-j)} & j \neq k \end{cases} \quad (1.3.3)$$

Sinchroniniame spektre esančios smailės atsiranda dėl vienašalių pokyčių, matuotų ties x_1 ir x_2 spektrinėmis koordinatėmis. 8 pav. pateiktas tipinis sinchroninis spektras. Tai spektrinių koordinatėjų įstrižainei (t.y. $x_1=x_2$ tiesei) simetriškas spektras. Koreliacinės smailės yra ir ties įstrižaine, ir už jos (vadinamos atitinkamai *auto-smailėmis* ir *cross-smailėmis*) [59].



8 pav. Sinchroninis spektras kairėje. *Auto-smailės* (A,A), (B,B), (C,C) ir (D,D) taškuose. Asinchroninis spektras dešinėje. B ir D taškuose signalo intensyvumas keičiasi prieš pokyčius taške A. Adaptuota pagal

[57]

Auto-smailės nusako bendrą dinaminių vyksmų mastą ir visuomet yra teigiamos. Labiausiai kintančios signalo sritys turės intensyviausias *auto-smailės*. *Cross-smailės* yra vienašalių pokyčių dviejuose skirtinguose koordinatėjų taškuose pasekmė. Šis vienašališkas pokytis gali būti „suporuotas“

(*coupled*) ar susijusios kilmės vyksmų pasekmė. *Cross*-smailės gali būti ir teigiamos (kai abu atitinkamų koordinatinių spektriniai intensyvumai didėja arba mažėja), ir neigiamos (kai vienos atitinkamos koordinatės spektrinis intensyvumas didėja, o kitos mažėja). Dažnai paranku 2D koreliaciniuose spektruose nubrėžti koreliacinius kvadratus, kurių du kampai kerta spektro įstrižainę, ant kurios yra *auto*-smailės, o kiti du kampai sujungia *cross*-smailės. Šie koreliaciniai kvadratai skirti tam, kad būtų galima lengviau pastebėti koherentinį intensyvumų pokytį dviejuose spektrinėse koordinatėse [57].

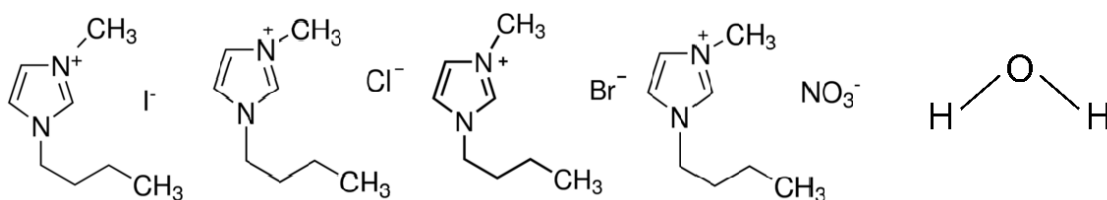
Asinchroniniame spektre esančios smailės atsiranda dėl nevienalaikių arba nesinchronizuotų signalo pokyčių, matuotų ties x_1 ir x_2 koordinatėmis. 8 pav. dešinėje pateiktas tipinis asinchroninis spektras. Šiame pavyzdyje asinchroninė koreliacija tarp kros-smailių porų ties (B;A) ir (A;B), (A;D) ir (D;A), (B;C) ir (C;B), (C;D) ir (D;C). Šios smailės sudaro keturis koreliacinius kvadratus.

Šis spektras nesimetriškas spektrinių koordinatinių įstrižainės ($x_1=x_2$ tiesės) atžvilgiu ir neturi *auto*-smailių, o *cross*-smailės atsiranda tik tuomet, kai signalų intensyvumai ties x_1 ir x_2 koordinatėmis keičiasi nevienodu greičiu arba nevienalaikiai (vienas atsilikdamas nuo kito ar atvirkščiai). Ši asinchroninio spektro savybė naudinga siekiant spektre išskirti persiklojusias skirtingos fizikinės kilmės (pvz.: skirtingų mišinio/tirpalo komponentų) spektrines juostas, jei jų intensyvumų pokytis pakankamai didelis [59]. Asinchroninio spektro *cross*-smailės gali būti ir teigiamos, ir neigiamos. Ženklas nurodo signalų kitimo eiliškumą, t.y. smailė bus teigiama, jei intensyvumo pokytis pasireiškia pirma ties x_1 , o po to ties x_2 , ir neigiama, jei atvirkščiai. Jei sinchroninio spektro intensyvumas neigiamas ($\phi(x_1; x_2) < 0$, čia $\phi(x_1; x_2)$ - sinchroninio koreliacinio spektro funkcija), eiliškumo ir ženklo ryšys yra atvirkščias.

2. Eksperimentinė dalis

2.1. Bandinių paruošimas

[BMIM]NO₃ ir [BMIM]I JS yra skysto, tiršto pavidalo ir į kiuvetę įpilami, tačiau [BMIM]Br ir [BMIM]Cl kambario temperatūroje yra polikristalinio pavidalo, todėl į bandinio Ramano sklaidos žadinimui naudojamą stačiakampę kiuvetę (3 cm aukščio ir 1 cm skersmens) įberiami mentele. 1 lentelėje pateiktos fizikinės joninių skysčių ir vandens savybės. JS bei vandens struktūra pateikta 9 pav.



9 pav. [BMIM]X (X= I, Br, Cl, NO₃) ir H₂O struktūra

1 lentelė

Joninio skysčio [BMIM]X (X= I, Br, Cl, NO₃) ir H₂O fizikiniai parametrai

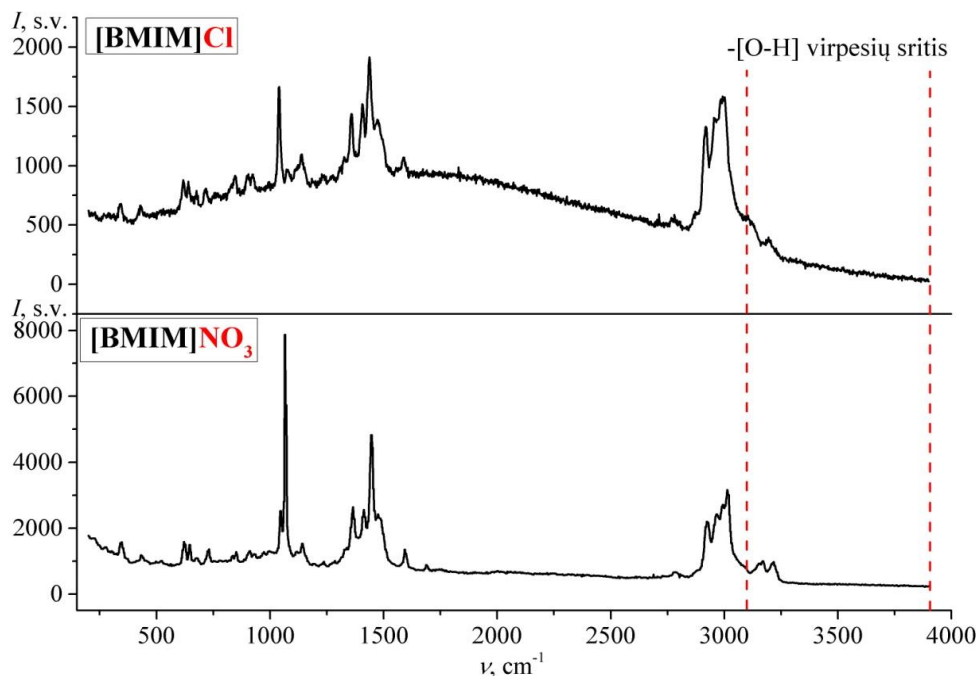
Šaltinis	Medžiaga	Cheminė formulė	Molinė masė, g mol ⁻¹	Lydymosi temperatūra, K	Virimo temperatūra, K	Tankis, g cm ⁻³	Klampa (298K), mPas
[60]	[BMIM]I	C ₈ H ₁₅ IN ₂	266	203	596	1,49	1110
[60],[61]	[BMIM]Br	C ₈ H ₁₅ BrN ₂	219	351	546	1,29	310
[62],[63]	[BMIM]Cl	C ₈ H ₁₅ ClN ₂	175	347	537	1,05	671
[64],[65]	[BMIM]NO ₃	C ₈ H ₁₅ N ₃ O ₃	201	323		1,16	266
	vanduo	H ₂ O	18	273	373	1	1

Kadangi joniniai skysčiai nelakūs, galima naudoti vakuuminę sistemą pašalinti ištirpusias dujas iš buteliukų su JS bandiniais. Joniniai skysčiai buvo valyti apie 5 valandas vakuuojant rotacinio siurblio (ILMVAC GmbH, Rotary Vane Pump PK 2 DC) trauka (10⁻² mbar) kaitinant buteliuką su bandiniu pastovioje 353±2K temperatūroje. Joninio skysčio kaitinimo stabilizavimui buvo naudojamas automatizuotas temperatūros valdiklis. Į keraminį cilindrą, tankiai apvyniotą metaline viela, kurios galai prijungti prie temperatūros valdiklio, patalpinamas buteliukas su JS ir kaitinamas per minėtąją vielą leidžiant elektros srovę. Prie buteliuko dugno prispaustas termoporos jutiklis (vario-konstantano kontaktas) leidžia 2K tikslumu valdikliu reguliuoti kaitinamo bandinio temperatūrą.

Tiriamąjį joninio skysčio ir vandens mišinį laikyti buvo naudojama kvarcinė kiuvetė, prieš bandymus išplauta distiliuotu vandeniu ir etanoliumi. Vanduo į kiuvetę lašinamas švirkštu. Bandinys kiuvetėje mentele maišomas 2÷10 minučių, kadangi vandens ir joninių skysčių maišymasis kambario temperatūroje vyksta lėtai. Išnykus vizualiems nehomogeniškiams bandinys talpinamas ant eksperimentiniame stende specialiai tam sumontuoto reguliuojamo laikiklio staliuko ir žadinamas lazerine spinduliuote.

Darbe užregistruoti H₂O ir [BMIM]X (X=NO₃, I, Br, Cl) mišinių X_{H₂O}=0,02÷0,999 koncentracijos poliarizuotieji Ramano sklaidos spektrai -[O-H] virpesių srityje. Prieš koncentracinius ir poliarizacinius Ramano sklaidos tyrimus, užregistruoti apžvalginiai gryną joninių skysčių Ramano sklaidos spektrai plačioje srityje (200÷4000 cm⁻¹). Iš tirtų keturių JS trijų ([BMIM]X (X=I, Br, Cl)) visoje registruotoje Ramano sklaidos spektrų srityje stebima fluorescensija (10 pav. pateikti fluorescuojančio ir nefluorescuojančio JS Ramano sklaidos

spektrai), todėl po 5 valandų joninių skysčių vakuumavimo ir kaitinimo keraminėje krosnelėje Ramano sklaidos spektrai registruoti vėl, tačiau fluorescensija neišnyko.



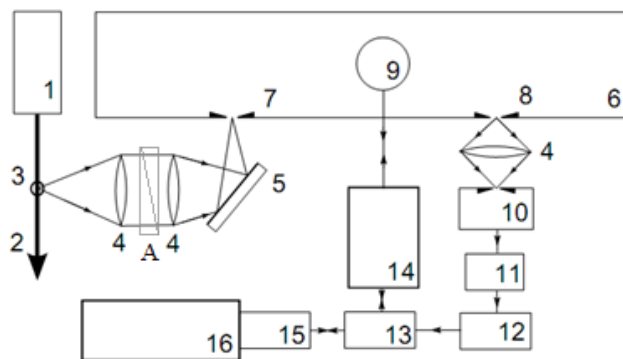
10 pav. Florescuojančio [BMIM]Cl viršuje ir neflorescuojančio [BMIM]NO₃ apačioje grynų joninių skysčių apžvalginiai Ramano sklaidos spektrai 200÷3900 cm⁻¹ srityje. Vertikaliomis raudonomis linijomis išskirta tirtoji -[O-H] virpesių sritis

Verta paminėti, kad spektrinėje tyrimo srityje fluorescensijos kontūras yra beveik tiesinis, todėl spektrų analizės metu skaitmeniškai pašalinamas koreguojant bazinę liniją. Poliarizuotieji Ramano sklaidos spektrai matuojami kelis kartus ir sumuojami, kadangi spektrai neintensyvūs ir kad būtų padidinamas tiriamųjų H₂O spektrinių juostų aproksimavimo keliais kontūrais tikslumas. $I_{VV}(v)$ ir $I_{VH}(v)$ spektrai registruojami atitinkamai po 2 ir 3 kartus.

2.2. Ramano sklaidos registravimo sistema

Bandinių Ramano sklaidos spektrai užregistruoti Ramano laboratorijoje (NFTMC) automatizuotu lazeriniu Ramano sklaidos spektrometru, kurio schema pateikta 11 pav. Bandinyje išsklaidyta elektromagnetinė spinduliuotė lęšių sistema nukreipiama į dvigubo gardelinio monochromatoriaus DFS-12 (Černy ir Turnerio geometrija) įėjimo plyšį 90° kampu.

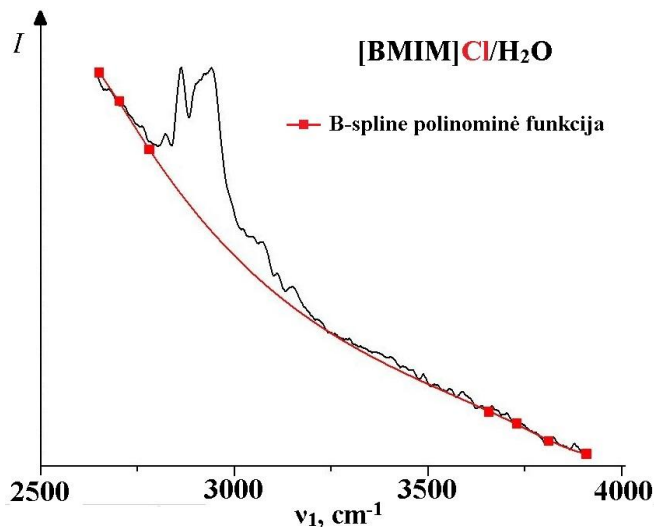
Ramano sklaidos spektrų registravimas vyksta naudojant kompiuterinę programą "WinSpect99, v1.24". Ja nustatoma registruojama spektro sritis atvirkštiniais centimetrais, taško matavimo trukmė (1 s) ir jų skaičius (420), registravimo žingsnis (3 cm⁻¹). Kadangi -[O-H] virpesinės juostos plačios, pasirinkti 0,13÷ 0,2 mm monochromatorių įėjimo ir išėjimo plyšių pločiai pakankami registruojant minimalų I_{VH} signalą.



11 pav. Automatizuoto lazerinio Ramano spektrometro *DFS-12* blokinė schema. 1 – kietakūnis Nd:YAG lazeris (CNI Optoelectronics Tech. Co., MGL-H-532nm-1W), 2 – žadinančiosios lazerinės spinduliuotės pluoštelis, 3 – tiriamasis bandinys, 4 – lęšiai, A – $\lambda/2$ poliarizacijos plokštelė, 5 – veidrodis, 6 – dvigubas monochromatrius, 7 ir 8 monochromatoriaus įėjimo ir išėjimo plyšiai, 9 – žingsninis variklis, 10 – fotodaugintuvas FEU-79, 11 – fotonų skaitiklis, 12 – dažnimatis, 13 – duomenų apskeitimo plokštė, 14 – žingsninio variklio galios blokas, 15 – duomenų magistralė, 16 – kompiuteris

Skaidos žadinimui naudotas kietakūnis Nd:YAG (CNI Optoelectronics Tech. Co., MGL-H-532nm-1W) nuolatinės veikos 1,24 W galios (galia filtrais sumažinama iki $\approx 300\text{mW}$) lazeris (spinduliuotės bangos ilgis 532 nm ir skersinė moda - TEM_{00} ; modos pusplotis ties apertūra - 1,5 mm), kaupinamas diodiniu lazeriu. Prieš eksperimentą sumontuotas specialiai šiam lazeriui pritaikytas laikiklis, atliktas monochromatoriaus *DFS-12* justiravimas ir žadinančios spinduliuotės kalibravimo procedūra. Norint patikrinti spektrometro justiravimo kokybę, prieš mišinių Ramano sklaidos poliarizuotųjų spektrų tyrimą užregistruoti poliarizuotieji gryno anglies tetrachlorido (CCl_4) I_{VV} ir I_{VH} spektrai $-\text{[C-Cl]}$ simetrinių virpesių srityje ir apskaičiuota depoliarizacijos laipsnio vertė ($\rho \approx 0,009$), kuri yra pakankama [66] korektiškam poliarizuotųjų spektrų registravimui. Pagal lazerio naudojimo instrukciją prieš matavimus lazeris paliekamas veikti bent 8 minutes, kad būtų užtikrinamas 0,152% spinduliuotės galios stabilumas (pagal lazerio testavimo duomenis).

Visi spektrai apdoroti „*OriginPro9*“ programiniu paketu. Eksperimentiniai spektrai sumuoti, tuomet vidurkinti per 10 taškų (*Analysis* → „*Signal Processing*“ → „*Smooth*“ *Savitzky-Golay* metodu) ir aproksimuoti 15 kontūrų prieš tai atliekant bazinės linijos korekciją („*Analysis*“ → „*Peaks and Baseline*“ → „*Peak Analyser*“), nes visi tirtieji JS (išskyrus $[\text{BMIM}]\text{NO}_3$) vandeniniai mišiniai fluorescuoja. Ryškiausiai fluorescuoja $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ mišiniai su vandeniu (10 pav.), todėl šių mišinių skaitmeninė bazinės linijos korekcija komplikuočiausia. Registruotoje Ramano sklaidos $2700\text{-}3960\text{ cm}^{-1}$ srityje fluorescensijos kontūras yra beveik tiesinis, tačiau bazinės linijos aprašymui naudojama polinominė *B-spline* funkcija (12 pav.), nes tiesinė bazinė linija iškraipo spektrinių juostų parametrus.

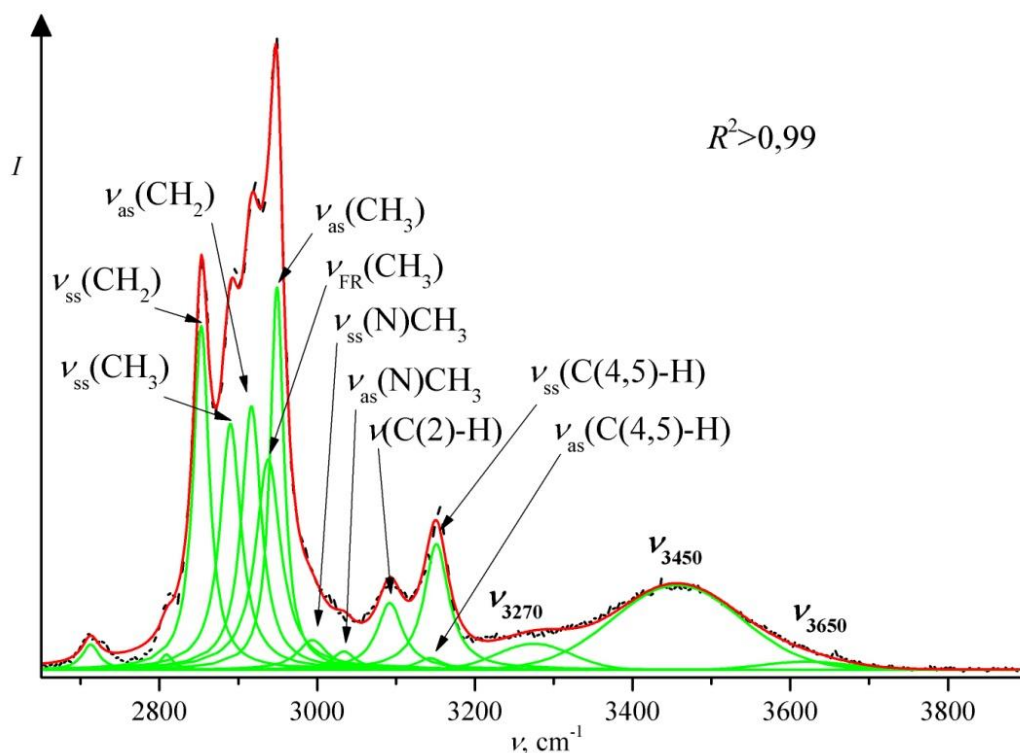


12 pav. [BMIM]Cl\H₂O X_{H₂O}=0,18 vandens koncentracijos mišinio Ramano sklaidos spektro skaitmeninė bazinės linijos korekcija naudojant B-spline funkciją

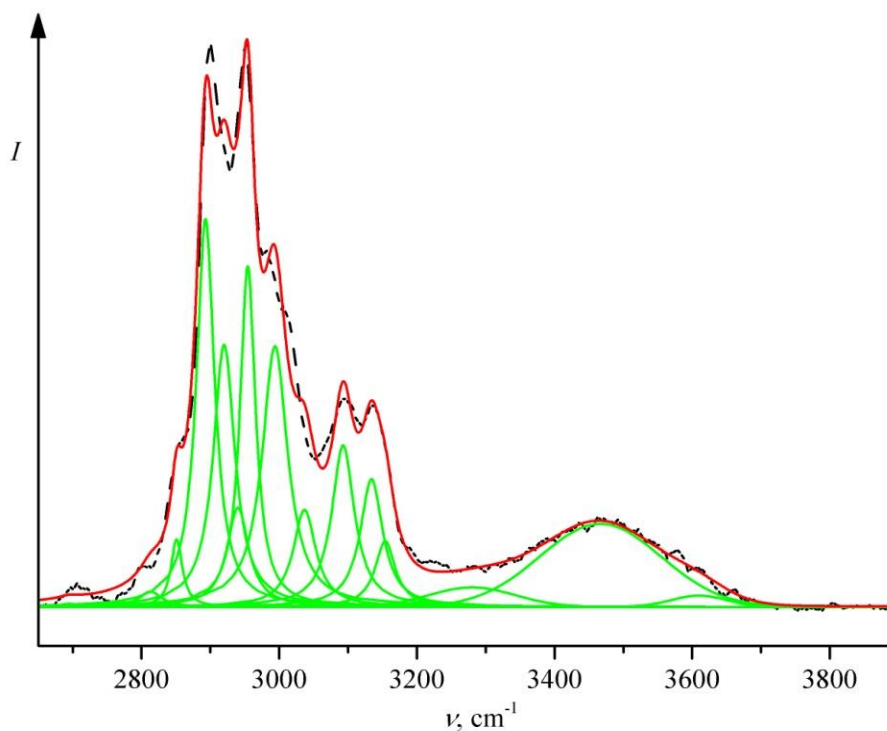
3. Vandens struktūrų pokyčių tyrimai iš įvairių joninių skysčių ir H₂O mišinių koncentracijų ir poliarizacinių Ramano sklaidos spektrų

Darbe laikomasi trijų $-\text{[O-H]}$ virpesinių juostų modelio [16], kuris tiksliai atitinka eksperimentinius duomenis. Vandens juostos 3000-3800 cm^{-1} srityje aproksimuotos Gauso kontūrais, apytiksliai ties: 3270 cm^{-1} , 3450 cm^{-1} ir 3650 cm^{-1} . Nors laikoma, kad skystų bandinių Ramano sklaidos spektrinių juostų pavidalas yra Lorencio kontūras, parinkti Gauso kontūrai, kadangi vandens $-\text{[O-H]}$ virpesinės juostos išplitusios dėl tarp molekulių sudaromo vandenilinio ryšio [67]. Šias tris modas galima būtų priskirti trims skirtingiems vandenilinio ryšio tarp vandens molekulių laipsniams. Žemadažnė moda (ν_{3270}) priskirta keturiais vandenilniais ryšiais susaistyto tūrinio (angl. *bulk water*), dar kitaip vadinamo tinklus sudarančio arba tinklinio vandens (angl. *network water*), $-\text{[O-H]}$ virpesiams. ν_{3450} moda priskirta į spiečius besitelkančių, bet mažiau nei keturiais vandenilniais ryšiais susaistyčių (literatūroje vadinamųjų tarpinio vandens (angl. *intermediate water*) molekulių), $-\text{[O-H]}$ virpesiams. Galiausiai aukštadažnė juosta ties 3650 cm^{-1} priskirta silpnais vandenilniais ryšiais susaistyčių vandens molekulių (angl. *loosely bonded water*) $-\text{[O-H]}$ virpesių juostai.

13 ir 14 pav. eksperimentiniai poliarizuotieji Ramano sklaidos I_{VV} ir I_{VH} spektrai, aproksimuoti 15 Lorencio ir Gauso kontūrų, iš kurių 13 - a yra joninio skysčio virpesiams priskirtos juostos. Joninio skysčio virpesinės modos 2700÷3200 cm^{-1} srityje yra intensyvios ir persikloja su tvarkiojo vandens $-\text{[O-H]}$ virpesine juosta, todėl, norint kuo mažiau iškraipyti/kuo tiksliau nustatyti eksperimentinių $-\text{[O-H]}$ juostų parametrus, juostos 2700÷3200 cm^{-1} srityje aproksimuotos 13 Lorencio kontūrų, atitinkančių įvairius [BMIM]⁺ katijono virpesius [13].



13 pav. [BMIM]NO₃ r ir H₂O mišinio ($X_{\text{H}_2\text{O}}=0,611$) I_{VV} Ramano sklaidos spektras 2650-3900 cm⁻¹ srityje, JS virpesinės juostos aproksimuotas Lorencio kontūrais, vandens - Gauso kontūrais. Juoda taškinė linija - eksperimentiniai duomenys, vientisos žalios juostos - Lorencio ir Gauso kontūrai, raudona vientisa linija - suminis spektras. Čia ν_{as} ir ν_{ss} indeksai reiškia - asimetriniai ir simetriniai valentiniai virpesiai, ν_{FR} - Fermi rezonansas



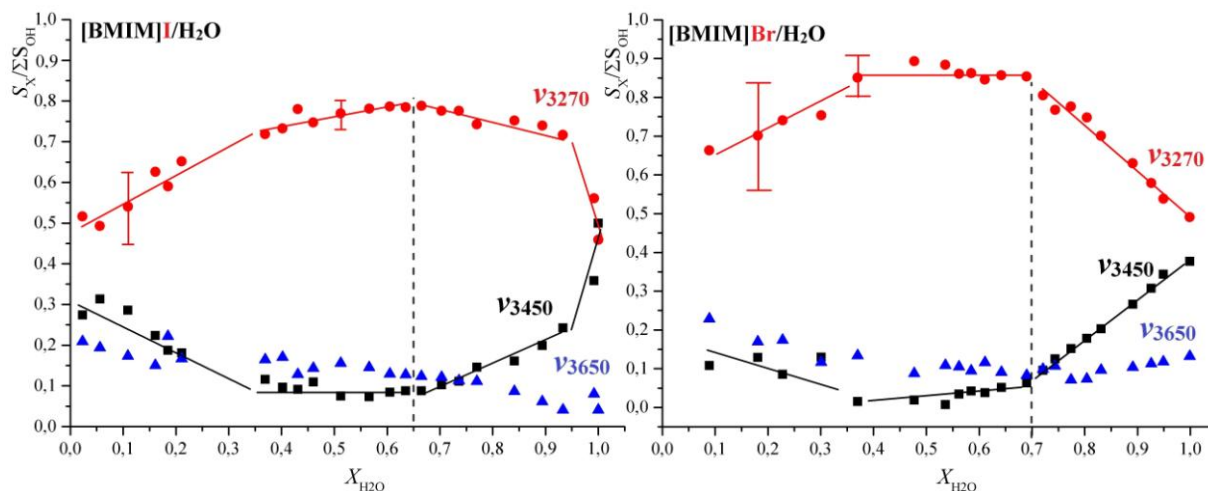
14 pav. [BMIM]NO₃ r ir H₂O mišinio ($X_{\text{H}_2\text{O}}=0,611$) I_{VH} Ramano sklaidos spektras 2650-3900 cm⁻¹ srityje, JS virpesinės juostos aproksimuotas Lorencio kontūrais, vandens - Gauso kontūrais. Juoda taškinė linija -

eksperimentiniai duomenys, vientisos žalios juostos - Lorencio ir Gauso kontūrai, raudona vientisa linija - suminis spektras

Visos $-\text{[O-H]}$ virpesinės juostos aproksimuotos Gauso kontūrais. Tiriamųjų mišinių I_{VV} Ramano sklaidos juostos intensyvios, jų atveju signalo ir triukšmo santykis didelis, todėl daugeliu atveju aproksimavimas Lorencio ir Gauso kontūrais yra tikslus ($R^2 > 0,999$). Kita vertus, I_{VH} spektrai nėra intensyvūs, todėl spektrinis triukšmas - ypač mažos vandens koncentracijos mišinių spektrams - daro didelę įtaką jų kokybei (daugeliu atveju $R^2 < 0,99$). Dėl šios priežasties registruoti ir sumuoti 3-5 I_{VH} spektrai.

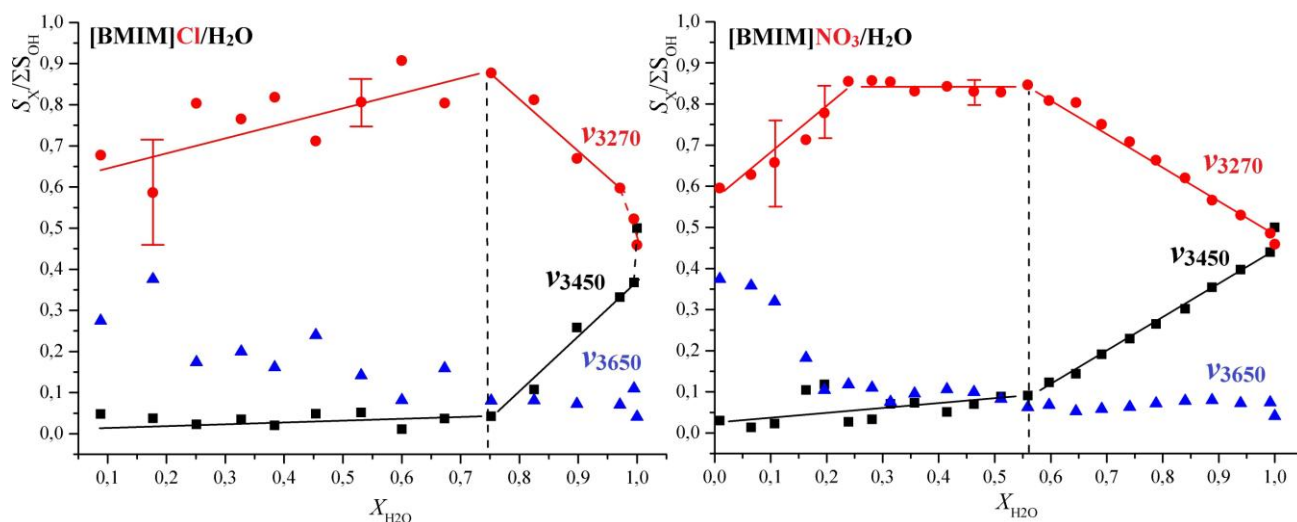
3.1. Vandens struktūrų pokyčių joniniuose skysčiuose tyrimas iš koncentracinių Ramano spektrų

15 ir 16 pav. atitinkamai $[\text{BMIM}]\text{I}/\text{H}_2\text{O}$, $[\text{BMIM}]\text{Br}/\text{H}_2\text{O}$, $[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ ir $[\text{BMIM}]\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ mišinių tvarkiojo, tarpinio ir silpnai surišto vandens $-\text{[O-H]}$ virpesinių juostų integrinio intensyvumo S_x ir visų struktūrų vandens $-\text{[O-H]}$ virpesinių juostų integrinėms sumoms santykių priklausomybės nuo vandens molinės dalies mišinyje.



15 pav. Visų struktūrų vandens $-\text{[O-H]}$ virpesinės juostos integrinio intensyvumo S_x ir tvarkiojo, tarpinio bei silpnai surišto vandens $-\text{[O-H]}$ virpesinių juostų integrinėms sumoms santykio priklausomybės nuo vandens masės dalies $[\text{BMIM}]\text{I}$ (kairėje) ir $[\text{BMIM}]\text{Br}$ (dešinėje) vandeniniuose mišiniuose. Lūžio taškas ties

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,66 \pm 0,02 \text{ [I]}^- \text{ anijono atveju ir } X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,69 \pm 0,02 \text{ [Br]}^-$$

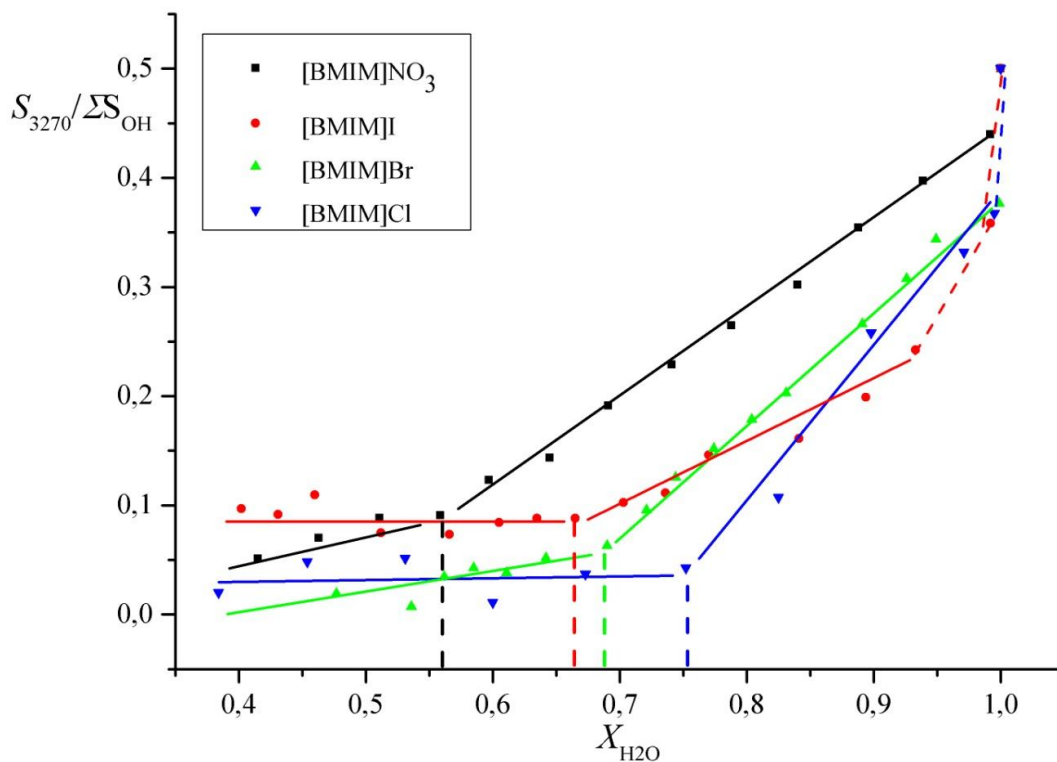


17 pav. Visų struktūrų vandens $-[O-H]$ virpesinės juostos integrinio intensyvumo S_x ir tvarkiojo, tarpinio bei silpnai surišto vandens $-[O-H]$ virpesinių juostų integrinių intensyvumų sumos santykio priklausomybės nuo vandens masės dalies [BMIM]Cl (kairėje) ir [BMIM]NO₃ (dešinėje) vandeniniuose mišiniuose. Lūžio taškas ties $X_{H_2O}=0,75\pm0,02$ [Cl]⁻ anijono atveju ir $X_{H_2O}=0,56\pm0,02$ [NO₃]⁻

19 pav. išskirta visų JS vandeninių mišinių tvarkiojo vandens $-[O-H]$ virpesinės juostos integrinio intensyvumo santykio priklausomybė. Mažos vandens koncentracijos srityje visų JS atveju vanduo egzistuoja daugiausiai tarpinio vandens pavidalu - galima manyti, kad kuriasi simetriški JS anijonų ir vandens molekulių kompleksai (HOH \cdots Anijonas \cdots HOH) silpnindami polinį imidazolio žiedų-anijonų tinklą, o vandens molekulių tinklas, susaistytas stipriais vandenilniais ryšiais, dar nesiformuoja. Kartu mišiniuose egzistuoja ir silpnai surišusių vandens molekulių, tačiau didėjant vandens koncentracijai (iki $=0,35\pm0,02$ X_{H_2O}) ν_{3650} modos integrinio intensyvumo santykinė dalis mažėja (15 ir 16 pav.), vadinasi silpnai surišusių vandens molekulių mažėja.

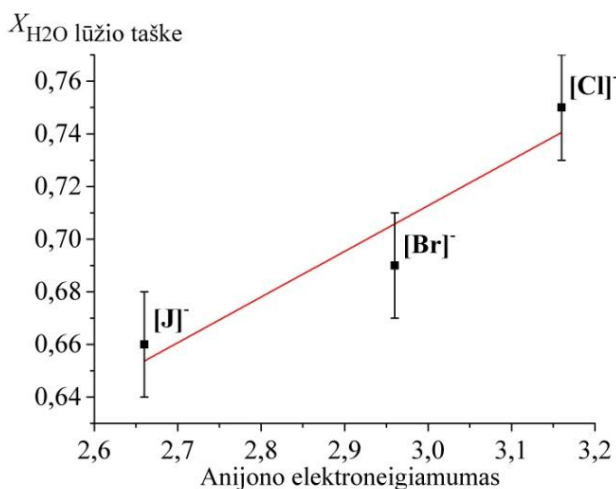
Maždaug nuo $X_{H_2O}=0,4\pm0,05$ koncentracijos visų tirtų mišinių Ramano sklaidos spektruose ima didėti $-[O-H]$ virpesinės juostos sandas ties 3270 cm^{-1} , priskiriamas vandenilinio ryšio tinklus sudarančio vandens $-[O-H]$ virpesiams.

Didinant vandens koncentraciją mišinyje ($>0,4$ X_{H_2O}) vandens molekulių sąveika su anijonais pradeda konkuruoti su vandens - vandens sąveika ir ima formotis vadinamieji vandens molekulių spiečiai (tvarkusis vanduo). Tai savo ruožtu verčia katijonus spaustis ir formuoti hidrofiliines miceles, aplink kurias telkiasi vandens molekulės.



19 pav. Visų tirtų JS/H₂O mišinių tvarkiojo vandens -[O-H] virpesinės juostos integrinio intensyvumo S_{3270} ir tvarkiojo, tarpinio bei silpnai surišto vandens -[O-H] virpesinių juostų integrinių intensyvumų sumos santykio priklausomybės nuo vandens masės dalies. Vertikaliomis brūkšninėmis linijomis pažymėti lūžio taškai

Tvarkiojo vandens -[O-H] virpesinės juostos integrinio intensyvumo santykinė dalis didėja nespārčiai iki atitinkamo lūžio taško, skirtingo visiems anijonams ($[Cl]^-$: ($X_{H_2O}=0,75\pm 0,02$) > $[Br]^-$: ($X_{H_2O}=0,69\pm 0,02$) > $[I]^-$: ($X_{H_2O}=0,66\pm 0,02$) > $[NO_3]^-$: ($X_{H_2O}=0,56\pm 0,02$)), nuo kurio ima augti gerokai intensyviau iki pat maksimalios vandens koncentracijos $X_{H_2O}=0,999$.



20 pav. Vandens koncentracijos lūžio taško, kuriame ima keistis skirtingų vandens struktūrų santykis, priklausomybė nuo JS anijono elektroneigiamumo

Halogeninių anijonų atveju jonų elektroneigiamumo priklausomybė nuo vandens koncentracijos lūžio taške yra tiesinė. Vadinas, žinant halogeninio anijono elektroneigiamumą, galima numatyti vandens koncentracijos lūžio tašką, kuriame ima keistis vandens struktūrų santykis (20 pav.).

Didėjant vandens koncentracijai, yra jonų polinio tinklo struktūra, prisitaikydama prie augančių vandens molekulių spiečių mišiniuose. Laikoma, kad $X_{H_2O}=0,6\pm 0,02$ ($[Cl]^-$ atveju - $X_{H_2O}=0,75$ [36]) koncentracijos $[BMIM]BF_4$ mišiniuose jonai yra jau pilnai hidratuoti ir vandenilniais ryšiais su jonais dar nesusaistytos vandens molekulės agreguojasi tarpusavyje vandens spiečių pavidalu [17]. Kita vertus, kai aplink jonus atsiranda pakankamai daug tvarkiojo vandens, pastarojo spiečiai atskiria katijonus nuo anijonų suardydami jonų polinius tinklus, kartu padidindami jonų ir vandens sąveikos plotą [16], todėl, net pasiekus $X_{H_2O}=0,999$ koncentraciją mišiniuose, tarpinio vandens struktūra išlieka vyraujanti mišiniuose ir ν_{3270} virpesinės juostos santykinis integrinis intensyvumas tesiekia $\approx 0,4$ visų tirtų JS/ H_2O mišinių atveju.

Nustatyta, kad didėjant vandens koncentracijai JS su halogenų anijonais vandeniniuose mišiniuose tvarkiojo ir tarpinio vandens $-[O-H]$ virpesinės Ramano sklaidos juostos slenkasi į aukštesnių dažnių pusę. Laikoma, kad mėlynasis $-[O-H]$ virpesių poslinkis didėjant vandens koncentracijai gali būti silpnėjančių vandenilinių ryšių požymis [68]. Kita vertus, silpnai surišto vandens $-[O-H]$ virpesinės juostos slenkasi į žemesnių dažnių pusę visų tirtų JS vandeninių mišinių atveju. Galima manyti, kad, didėjant vandens koncentracijai, silpnai surišto vandens $-[O-H]$ virpesinė juosta slenkasi dėl besikeičiančios molekulinės vandens aplinkos, pvz. dėl molekulių, formuojančių vandenilinius ryšius, skaičiaus didėjimo ir palaipsniško joninio polinio tinklo žyrimo.

Bangų skaičių padėtys $X_{H_2O}=0,01$ ir $X_{H_2O}=0,999$ koncentracijos bandiniuose skiriasi. 2 lentelėje pateikti $-[O-H]$ virpesinių juostų poslinkiai skirtingų JS vandeninių mišinių atvejais.

2 lentelė

$-[O-H]$ virpesinių juostų padėtys $X_{H_2O}=0,01$ ir $X_{H_2O}=0,999$ JS vandeniniuose mišiniuose

Mišinys	$\Delta\nu_{3270}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{3450}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{3650}, \text{cm}^{-1}$
$[BMIM]I\backslash H_2O$	16 ± 5	10 ± 5	-11 ± 5
$[BMIM]Br\backslash H_2O$	15 ± 5	10 ± 5	-10 ± 5
$[BMIM]Cl\backslash H_2O$	14 ± 5	10 ± 5	-16 ± 5
$[BMIM]NO_3\backslash H_2O$	-45 ± 10	-20 ± 5	-60 ± 10

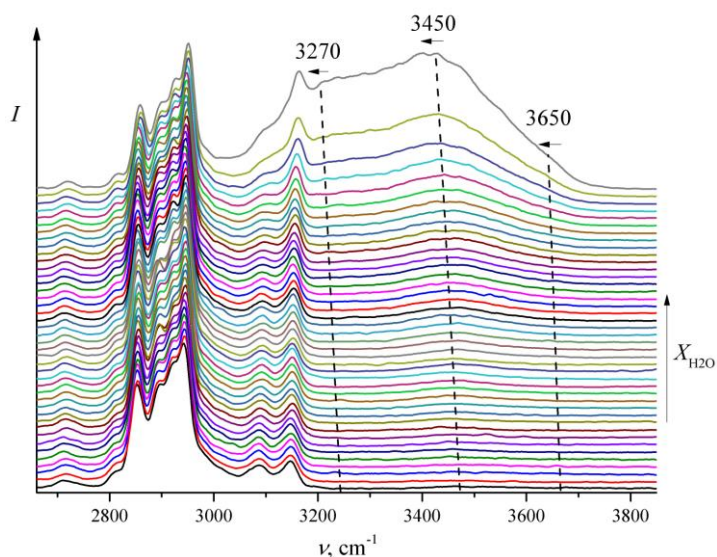
Tinklinio, tarpinio vandens ir silpnais vandenilniais ryšiais susaistytų vandens molekulių - [O–H] virpesinės juostos labiausiai pasilenka nitrato atveju (-45 cm^{-1} , -20 cm^{-1} ir -60 cm^{-1} , atitinkamai); absoliutus -[O–H] virpesinių juostų poslinkis mažėja tokia JS anijonų pakeitimo tvarka: $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{I}^-]$, $[\text{Br}^-]$, $[\text{Cl}^-]$.

Aišku, kad skirtingi anijonai vandens struktūras veikia nevienodai: elektroneigiamiausio chlorido jono atveju pasireiškia mažiausias -[O–H] virpesinių juostų poslinkis, o mažiausiai elektroneigiamo jodido jono atveju - didžiausias.

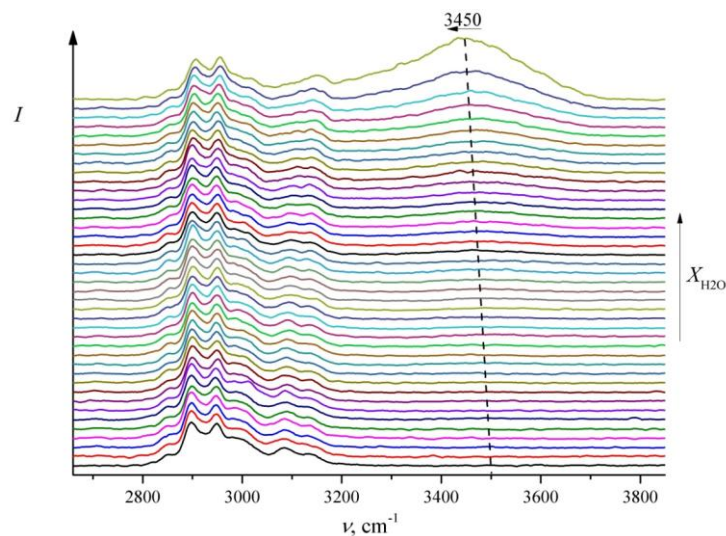
3.2. Poliarizuotųjų Ramano sklaidos spektrų analizė -[O–H] virpesių srityje

Poliarizuotųjų I_{VV} ir I_{VH} Ramano sklaidos spektrų registravimas atliktas pradedant grynais joniniais skysčiais ir baigiant $X_{\text{H}_2\text{O}}=0,999$ koncentracijos JS/ H_2O mišiniais. Pavyzdžiui 21 ir 22 pav. pateikti $[\text{BMIM}]\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ mišino visų koncentracijų I_{VV} ir I_{VH} spektrai. Spektrai normuoti į intensyviausią joninio skysčio valentiniams asimetriniams CH_3 virpesiams priskirtą juostą 2950 cm^{-1} srityje.

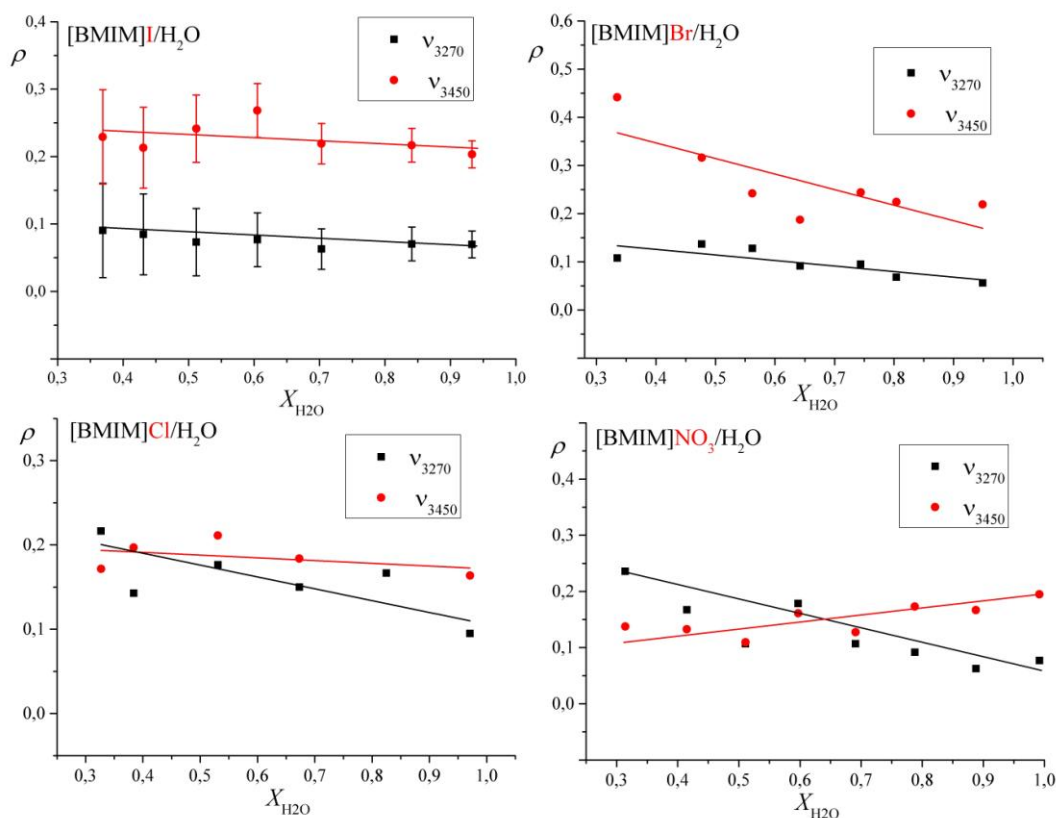
Iš aproksimuotųjų -[O–H] juostų I_{VH} ir I_{VV} spektruose integruojant intensyvumą apskaičiuoti ν_{3270} ir ν_{3450} juostų depolarizacijos laipsniai ρ . Spektrinių juostų poliarizacija yra svarbus parametras, teikiantis informaciją apie molekulės orientaciją, jos formą ir virpesinę simetriją, todėl 23 pav. pateikta depolarizacijos laipsnio priklausomybė nuo mišinio koncentracijos.



21 pav. $[\text{BMIM}]\text{NO}_3$ vandeninių mišinių I_{VV} Ramano sklaidos spektrai. Didžiausios koncentracijos ($X_{\text{H}_2\text{O}}=0,99$) bandinio spektras viršuje. Atlikta bazinės linijos korekcija ir vidurkinimas per 10 taškų. Spektrai normuoti į intensyviausią CH_3 virpesių juostą 2950 cm^{-1} srityje



22 pav. [BMIM]NO₃ vandeninių mišinių I_{VH} Ramano sklaidos spektrai. Didžiausios koncentracijos ($X_{\text{H}_2\text{O}}=0,99$) bandinio spektras viršuje. Atlikta bazinės linijos korekcija ir vidurkinimas per 10 taškų. Spektrai normuoti į intensyviausią CH₃ virpesių juostą 2950 cm⁻¹ srityje



23 pav. Tvarkiojo ir tarpinio vandens $-\text{[O-H]}$ virpesinių juostų depolarizacijos laipsnių priklausomybės nuo vandens koncentracijos visų tirtų JS/H₂O mišinių atveju. Čia ν_{3450} - tarpinio vandens ir ν_{3270} - tvarkiojo vandens $-\text{[O-H]}$ virpesių juostos

Tikslus depolarizacijos laipsnio nustatymas yra smarkiai apsunkintas, kadangi net ir kaupiant po penkis I_{VH} spektrus jie išlieka silpni, be to, mažos vandens koncentracijos srityje $-\text{[O-H]}$

virpesinės juostos yra neintensyvios. Dėl šių priežasčių depoliarizacijos laipsnių vertės nustatytos su didelėmis paklaidomis (mažos vandens koncentracijos srityje $\Delta\rho=30\%$).

Visų JS vandeninių mišinių atvejais tvarkiojo vandens $-\text{[O-H]}$ virpesinės juostos ν_{3270} depoliarizacijos laipsnis mažėja didėjant vandens koncentracijai ir neviršija $0,2\pm 0,08$ vertės. Iš Plačeko taisyklių žinoma, kad, jei žadinančioji spinduliuotė tiesiškai poliarizuota, molekulių, priklausančių aukštai simetrijos grupei, absoliučiai simetriškos virpesinės modos depoliarizacijos laipsnis yra $\rho = 0$, o žemai simetrijos grupei priklausančių molekulių absoliučiai simetriškos virpesinės modos depoliarizacijos laipsnis yra mažesnis už $0,75$, todėl tvarkiojo vandens juosta ν_{3270} atitinka absoliučiai simetriškus $-\text{[O-H]}$ virpesius.

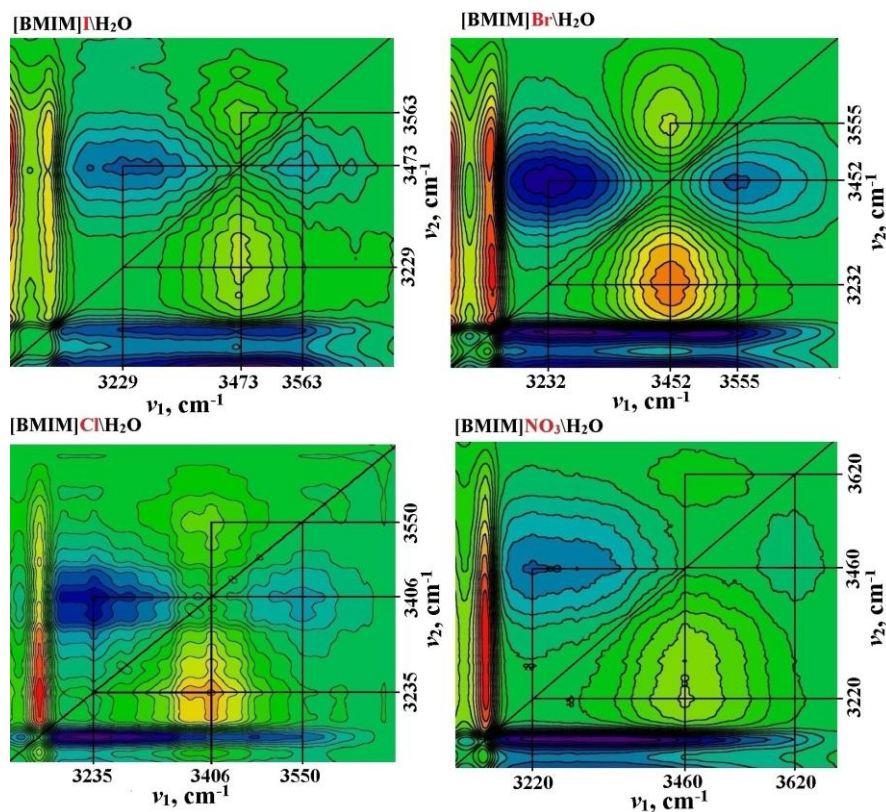
$[\text{BMIM}]\text{I}$, $[\text{BMIM}]\text{Br}$ ir $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ vandeninių mišinių atvejais tarpinio vandens $-\text{[O-H]}$ virpesinės juostos ν_{3450} depoliarizacijos laipsnis mažėja nuo $0,4\pm 0,08$ iki $0,2\pm 0,08$ didėjant vandens koncentracijai. Vadinasi tiek ν_{3270} , tiek ir ν_{3450} atitinkančių $-\text{[O-H]}$ virpesių simetriškumas auga. Tai būtų galima sieti su simetrinių anijonų ir vandens molekulių kompleksų formavimusi. Kita vertus, $[\text{BMIM}]\text{NO}_3$ vandeninio tirpalo atveju didėjant vandens koncentracijai ν_{3450} modos depoliarizacijos laipsnis didėja, todėl šią modą atitinkančių $-\text{[O-H]}$ virpesių simetriškumas mažėja.

3.3. 2D koreliacinė $[\text{BMIM}]\text{X} / \text{H}_2\text{O}$ spektrų analizė

Siekiant ištirti vandens struktūrų pokyčių eiliškumą ir $-\text{[O-H]}$ virpesinių juostų padėčių evoliuciją keičiantis vandens koncentracijai, atlikta JS vandeninių mišinių dvimatė koreliacinė analizė. Minėtųjų mišinių Ramano sklaidos spektrai registruoti apytiksliai $X_{\text{H}_2\text{O}}=0,06$ koncentracijos intervalais, po 2 kartus, tuomet sudėti ir vidurkinti per 10 taškų. Vidurkinimas per daugiau taškų iškraipytų spektrinius parametrus [69]. Dvimačiams koreliaciniams spektrams sukurti naudotas „*Mathcad 14*“ programinis paketas su standartiniu Nodos algoritmu [59]. Visų tirtų joninių skysčių vandeninių mišinių asinchroniniai spektrai $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ srityje pateikti 24 pav.

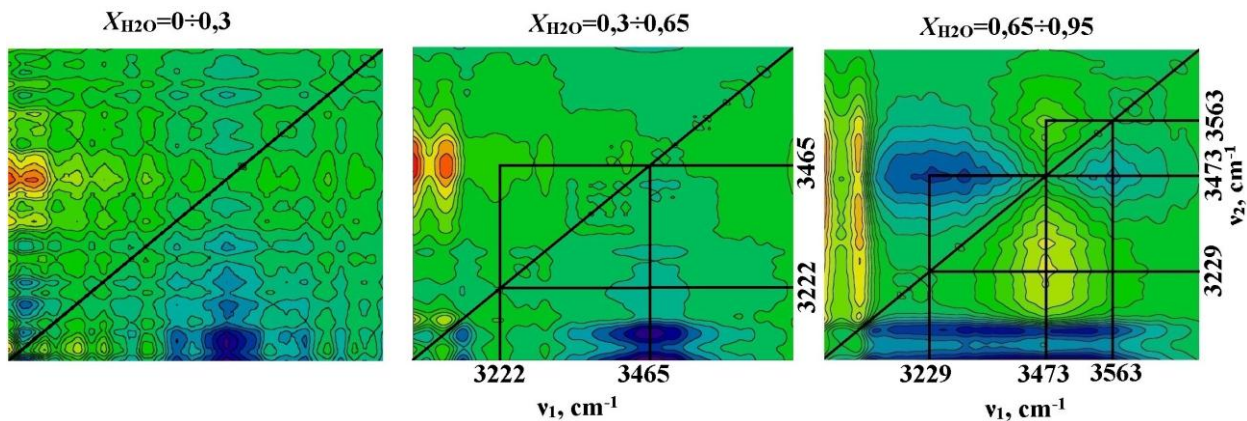
Mėlyna spalva ir jos atspalviai atitinka neigiamą sritį, o šviesiai žalia, geltona ir raudona - teigiamą sritį. Nubrėžus asinchroninius koreliacinius kvadratus nustatyti trys vandens $-\text{[O-H]}$ virpesinės juostos sandai visų JS vandeninių mišinių atveju. Be to, pailgos spektrinių juostų kontūrų formos reiškia, kad, didėjant vandens koncentracijai mišiniuose, spektrinių juostų pozicijos viena kitos atžvilgiu keičiasi nevienodai [69]. Iš Nodos taisyklių žinoma [57], [59], kad iš asinchroninio spektro signalo ženklų galima nustatyti pokyčių tiriamajame mišinyje eiliškumą - jei ženklas teigiamas, ν_1 koordinatėje vykstantys signalo pokyčiai vyksta anksčiau nei ν_2 koordinatėje, o jeigu ženklas neigiamas - atvirkščiai. Vadinasi, tarpinio vandens $-\text{[O-H]}$ virpesius atitinkančios virpesinės juostos (ν_{3450}) intensyvumas ima augti pirmiau (mažesnių vandens koncentracijų srityje) nei tvarkiojo (ν_{3270}) ar silpnai surišto vandens (ν_{3650}) virpesinių $-\text{[O-H]}$ juostų intensyvumai visų

tirtų JS atveju. Kaip aiškėja iš koreliacinės analizės ir aukščiau aprašytų koncentracinių JS vandeninių mišinių tyrimų, vandens molekulės patekusios į JS yra linkusios asocijuotis su jonais ir vandenilniais ryšiais susaistyti vandens molekulių tinklai ima formotis tik $X_{H_2O} \approx 0,4$ koncentracijos srityje.

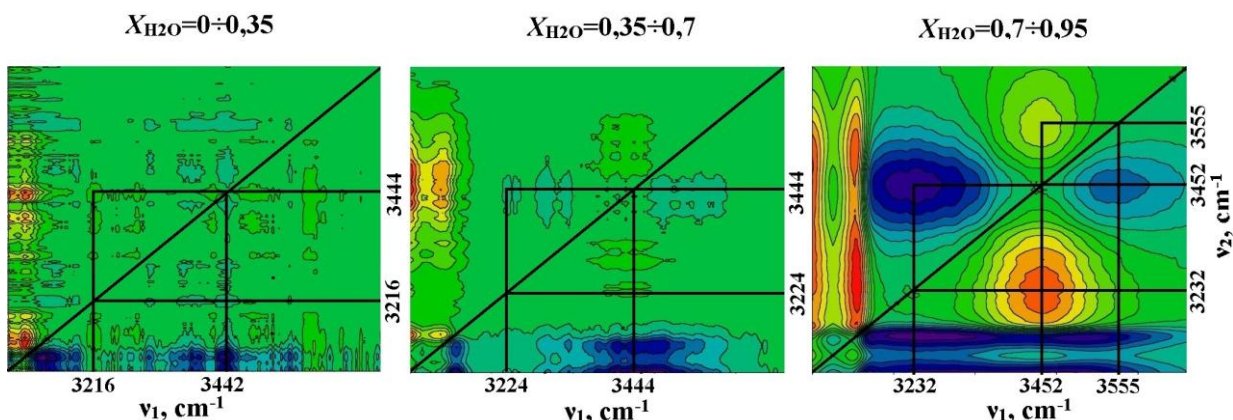


24 pav. 2D koreliaciniai asinchroniniai visų JS vandeninių mišinių spektrai 3100-3700 cm^{-1} srityje

Sudėjus visų koncentracijų mišinių spektrus į dvimatį asinchroninį spektrą, galimai prarandama informacija apie struktūrų pokyčių pradžią ir eigą, todėl 25-27 pav. pateikti kiekvieno tirta JS vandeninių mišinių asinchroniniai spektrai, išskaidyti į tris koncentracijų intervalus, kurių pradžios ir pabaigos apytikriai atitinka lūžio taškus, susijusius su vandens struktūrinių pokyčių eigą.

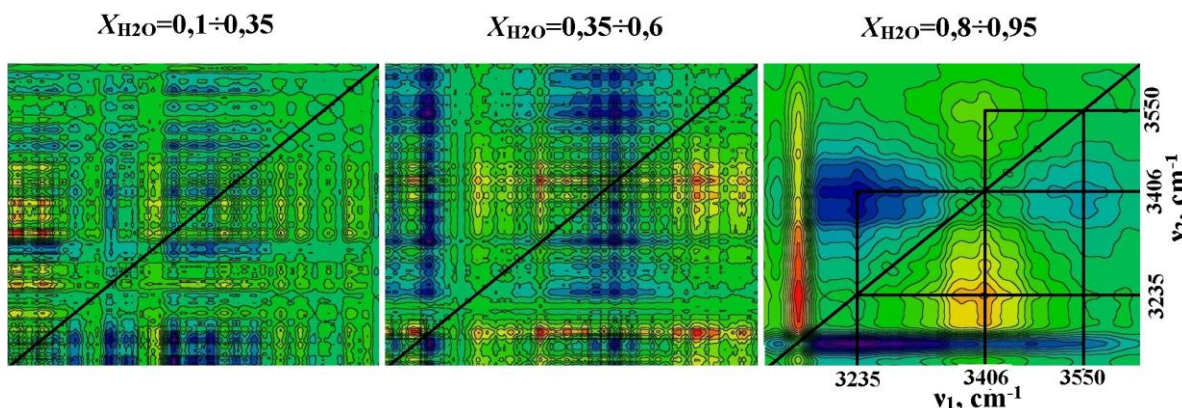


25 pav. 2D koreliaciniai asinchroniniai [BMIM][I] vandeninių mišinių spektrai 3100-3700 cm^{-1} srityje, išskaidyti į tris koncentracijų intervalus

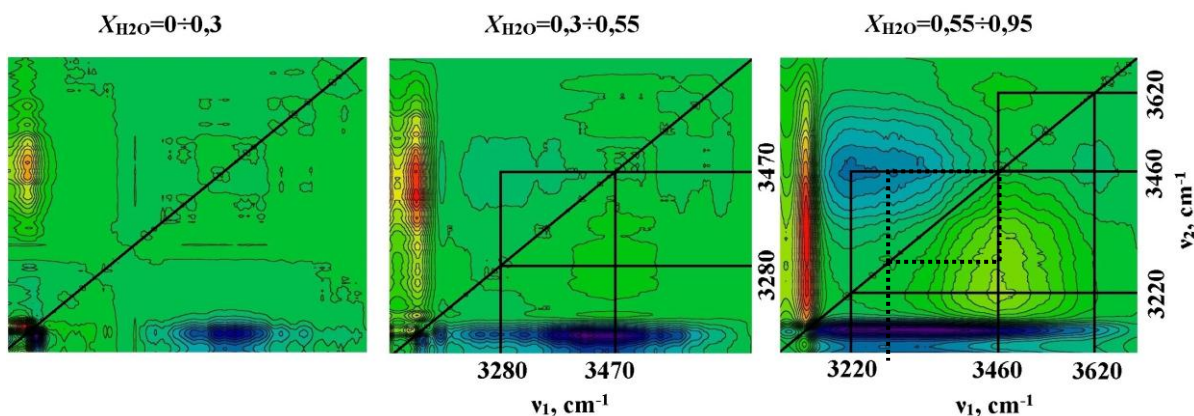


26 pav. 2D koreliaciniai asinchroniniai [BMIM]Br vandeninių mišinių spektrai 3100-3700 cm^{-1} srityje, išskaidyti į tris koncentracijų intervalus

JS vandeninių mišinių atvejais stebima $-\text{[O-H]}$ juostų poslinkio tendencija sutampa su koncentracinių JS vandeninių mišinių tyrimų rezultatais, t.y. halogeninių anijonų atveju tvarkiojo ir tarpinio vandens $-\text{[O-H]}$ virpesinės juostos slenkasi į didesnių dažnių pusę, silpnai surišto - į aukštesnių, o nitrato anijono atveju - visų $-\text{[O-H]}$ virpesinių juostų poslinkiai - raudonieji.



27 pav. 2D koreliaciniai asinchroniniai [BMIM]Cl vandeninių mišinių spektrai 3100-3700 cm^{-1} srityje, išskaidyti į tris koncentracijų intervalus



28 pav. 2D koreliaciniai asinchroniniai [BMIM] NO_3 vandeninių mišinių spektrai 3100-3700 cm^{-1} srityje, išskaidyti į tris koncentracijų intervalus

Skaitinės $-\text{[O-H]}$ juostų poslinkių vertės, nustatytos dvimatės koreliacinės analizės metodu, tik apytikriai sutampa su iš koncentracinių JS vandeninių mišinių tyrimų nustatytais. Taip galėjo nutikti dėl per mažų $-\text{[O-H]}$ juostų intensyvumų pokyčių $X_{\text{H}_2\text{O}}=0,7$ koncentracijų intervale ir dėl mažo signalo santykio su spektriniu triukšmu. Šie efektai veikiausiai lėmė netikslų juostų padėčių nustatymą mažų ir vidurinių vandens koncentracijų intervaluose. Kita vertus, didžiausių koncentracijų $X_{\text{H}_2\text{O}}$ srityje matyti (28 pav., pažymėta punktyru) didžiausi vandens struktūrų pokyčiai iš 2D asinchroninių spektrų. Kaip jau minėta aukščiau, $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ fluorescuoja labiausiai ir šio JS bazinės linijos korekcija sudėtingiausia iš visų tirtų JS (12 pav.). Galimai dėl šių priežasčių $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ atveju, iš dvimatės koreliacinės analizės dažnio poslinkių nustatyti nepavyko, nes asinchroniniai spektrai iki pat $X_{\text{H}_2\text{O}}\approx 0,8$ koncentracijos pernelyg triukšmingi (27 pav.). Aukščiau pateiktų poliarizacinių ir koncentracinių tyrimų rezultatai patvirtina galimą aprašytą struktūrinių pokyčių aiškinimo modelį.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Užregistruoti 1-butil-3-metilimidazolio chlorido, nitrato, bromido, jodido ir vandens mišinių ($X_{\text{H}_2\text{O}}=0,01\div 0,999$) Ramano sklaidos spektrai $-\text{[O-H]}$ virpesių srityje ir nustatyta, kad tvarkiojo ir tarpinio vandens $-\text{[O-H]}$ virpesinės juostos į aukštesnių dažnių pusę labiausiai pasislenka jodido atveju ($16\pm 5\text{ cm}^{-1}$, $10\pm 5\text{ cm}^{-1}$, atitinkamai); mėlynasis $-\text{[O-H]}$ virpesinių juostų poslinkis mažėja tokia joninio skysčio anijonų pakeitimo tvarka: $[\text{I}]^-$, $[\text{Br}]^-$, $[\text{Cl}]^-$. Silpnais vandenilniais ryšiais susaistytų vandens molekulių $-\text{[O-H]}$ virpesinė juosta slenkasi į mažesnių dažnių pusę. $[\text{NO}_3]^-$ anijono atveju visos $-\text{[O-H]}$ virpesinės juostos slenkasi į žemesnių dažnių pusę. Juostų poslinkių vertės dera su atliktos dvimatės koreliacinės analizės rezultatais.

2. Ištirtos tvarkiojo, tarpinio ir silpnai surišto vandens $-\text{[O-H]}$ virpesinių juostų intensyvumų priklausomybės nuo vandens koncentracijos 1-metil-3-butylimidazolio chlorido, nitrato, bromido, jodido ir vandens mišiniuose, nustatyti virpesinių juostų intensyvumų pokyčių kritiniai taškai priklausomybėje kiekvieno mišinio atveju ties koncentracijomis: $X_{\text{H}_2\text{O}}\approx 0,4$ ir $\approx 0,7$. Ryškiausius lūžio taškus atitinkančios didesniosios koncentracijos $X_{\text{H}_2\text{O}}$ srityje mažėja tokia joninio skysčio anijonų pakeitimo tvarka: $X_{\text{H}_2\text{O}}=0,75\pm 0,02$ $[\text{Cl}]^-$, $X_{\text{H}_2\text{O}}=0,69\pm 0,02$ $[\text{Br}]^-$, $X_{\text{H}_2\text{O}}=0,66\pm 0,02$ $[\text{I}]^-$, $X_{\text{H}_2\text{O}}=0,56\pm 0,02$ $[\text{NO}_3]^-$. Didžiausios koncentracijos mišiniuose tvarkiojo vandens santykinis integrinis intensyvumas tesiekia $\approx 0,4$ visų JS atveju.

3. Užregistruoti poliarizuotieji visų mišinių Ramano sklaidos spektrai $-\text{[O-H]}$ virpesinių juostų srityje ir nustatyta juostų ν_{3270} ir ν_{3450} depoliarizacijos laipsnio priklausomybė nuo vandens koncentracijos. Tvarkiojo vandens virpesinės juostos ρ didėjant vandens koncentracijai nežymiai mažėja iki $0,20\pm 0,08$ vertės visų tirtų JS atvejais. Tarpinio vandens juostos ν_{3450} 1-butil-3-metilimidazolio chlorido, bromido, jodido vandeninių mišinių atvejais mažėja nuo $0,40\pm 0,08$ iki $0,20\pm 0,08$, vadinasi, $-\text{[O-H]}$ virpesių simetriškumas auga. $[\text{BMIM}][\text{NO}_3]^-$ vandeninio tirpalo atveju ν_{3450} juostos depoliarizacijos laipsnis nežymiai didėja - virpesių simetriškumas mažėja. Tyrimų rezultatai patvirtina galimą pateiktą struktūrinių pokyčių eigos aiškinimą.

Literatūra

- [1] A. Lewandowski and A. Świdarska-Mocek, "Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies," *J. Power Sources*, vol. 194, no. 2, pp. 601–609, Dec. 2009.
- [2] J. Fuller, A. C. Breda, and R. T. Carlin, "Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 459, no. 1, pp. 29–34, 1998.
- [3] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, and C. A. Angell, "Energy applications of ionic liquids," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, p. 232, 2014.
- [4] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, and Y. Zhou, "Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, no. 38, pp. 4988–4992, 2004.
- [5] R. C. Remsing, R. P. Swatloski, R. D. Rogers, and G. Moyna, "Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a ¹³C and ^{35/37}Cl NMR relaxation study on model systems.," *Chem. Commun. (Camb)*, no. 12, pp. 1271–1273, 2006.
- [6] S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, and G. Wu, "Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review," *Green Chem.*, vol. 8, no. 4, p. 325, 2006.
- [7] M. Mora-Pale, L. Meli, T. V. Doherty, R. J. Linhardt, and J. S. Dordick, "Room temperature ionic liquids as emerging solvents for the pretreatment of lignocellulosic biomass," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 108, no. 6, pp. 1229–1245, 2011.
- [8] M. Koel, "Ionic Liquids in Chemical Analysis," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 35, no. 3, pp. 177–192, Jul. 2005.
- [9] R. D. Rogers and K. R. Seddon, "Chemistry. Ionic liquids--solvents of the future?," *Science*, vol. 302, no. 5646, pp. 792–3, Oct. 2003.
- [10] M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek, and V. Gaurina Srček, "A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 99, no. November, pp. 1–12, 2014.
- [11] Y. Kohno and H. Ohno, "Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 57, pp. 7119–7130, 2012.
- [12] N. Kotov, A. Sturcova, A. Zhigunov, V. Raus, and J. Dybal, "Structural Transitions of 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride/Water Mixtures Studied by Raman and FTIR Spectroscopy and WAXS," *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 4, pp. 1958–1967, 2016.
- [13] S. Cha, M. Ao, W. Sung, B. Moon, B. Ahlström, P. Johansson, Y. Ouchi, and D. Kim, "Structures of ionic liquid-water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 20, 2014.
- [14] V. Aleksa, J. Kausteklis, V. Klimavicius, Z. Gdaniec, and V. Balevicius, "Raman and NMR spectroscopy study of liquid crystalline ionogel phase in ionic liquid/H₂O mixtures: The states of water," *J. Mol. Struct.*, vol. 993, no. 1–3, pp. 91–96, 2011.
- [15] N. Yaghini, J. Pitawala, A. Matic, and A. Martinelli, "Effect of water on the local structure and phase behavior of imidazolium-based protic ionic liquids.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 4, pp. 1611–22, 2015.
- [16] B. Fazio, A. Triolo, and G. Di Marco, "Local organization of water and its effect on the structural heterogeneities in room-temperature ionic liquid/H₂O mixtures," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 39, no. 39, pp. 233–237, 2008.
- [17] J. Gao and N. J. Wagner, "Water Nanocluster Formation in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate ([C₄mim][BF₄])-D₂O Mixtures," *Langmuir*, vol. 32,

- no. 20, pp. 5078–5084, 2016.
- [18] A. F. M. Cláudio, M. C. Neves, K. Shimizu, J. N. Canongia Lopes, M. G. Freire, and J. A. P. Coutinho, “The magic of aqueous solutions of ionic liquids: ionic liquids as a powerful class of catanionic hydrotropes,” *Green Chem.*, vol. 17, no. 7, pp. 3948–3963, 2015.
- [19] Y. Gao, L. Zhang, Y. Wang, and H. Li, “Probing electron density of H-bonding between cation-anion of imidazolium-based ionic liquids with different anions by vibrational spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 8, pp. 2828–2833, 2010.
- [20] M. Taige and T. J. S. Shubert, “Ionic Liquids Today,” no. 1, pp. 4–21, 2011.
- [21] T. Welton, “Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 8, pp. 2071–2084, Aug. 1999.
- [22] B. Zhang and N. Yan, “Towards Rational Design of Nanoparticle Catalysis in Ionic Liquids,” *Catalysts*, vol. 3, no. 2, pp. 543–562, Jun. 2013.
- [23] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. a. Broker, and R. D. Rogers, “Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation,” *Green Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 156–164, 2001.
- [24] M. Kosmulski, J. Gustafsson, and J. B. Rosenholm, “Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited,” *Thermochim. Acta*, vol. 412, no. 1–2, pp. 47–53, Mar. 2004.
- [25] C. Maton, N. De Vos, and C. V Stevens, “Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 13, pp. 5963–77, Jul. 2013.
- [26] A. Efimova, G. Hubrig, and P. Schmidt, “Thermal stability and crystallization behavior of imidazolium halide ionic liquids,” *Thermochim. Acta*, vol. 573, pp. 162–169, Dec. 2013.
- [27] R. Vijayaraghavan, A. Izgorodin, and V. Ganesh, “Long-Term Structural and Chemical Stability of DNA in Hydrated Ionic Liquids Long-Term Structural and Chemical Stability of DNA in Hydrated,” no. November 2016, 2010.
- [28] J. Stoimenovski, D. R. MacFarlane, K. Bica, and R. D. Rogers, “Crystalline vs. ionic liquid salt forms of active pharmaceutical ingredients: A position paper,” *Pharm. Res.*, vol. 27, no. 4, pp. 521–526, 2010.
- [29] A. J. Carmichael and K. R. Seddon, “Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile Red,” *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 13, no. 10, pp. 591–595, Oct. 2000.
- [30] X. C. Duan, J. M. Ma, J. B. Lian, and W. J. Zheng, “The art of using ionic liquids in the synthesis of inorganic nanomaterials,” *Crystengcomm*, vol. 16, no. 13, pp. 2550–2559, 2014.
- [31] J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, and B. Jastorff, “Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 58, no. 3, pp. 396–404, 2004.
- [32] W. Jiang, Y. Wang, and G. A. Voth, “Molecular dynamics simulation of nanostructural organization in ionic liquid/water mixtures,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 18, pp. 4812–4818, 2007.
- [33] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, D. Xiao, L. G. Hines Jr, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, N. Pleckhova, and K. R. Seddon, “Morphology and intermolecular dynamics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethane)sulfonyl}amide ionic liquids: structural and dynamic evidence of nanoscale segregation,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 42, p. 424121, 2009.
- [34] K. Shimizu, C. A. S. Bernardes, A. Triolo, and J. N. C. Lopes, “Nano-segregation in Ionic Liquids: Scorpions and Vanishing Chains,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 8, pp. 1166–1169, 2013.
- [35] M. Shukla, N. Srivastava, and S. Saha, “Theoretical and spectroscopic studies of 1-butyl-3-methylimidazolium iodide room temperature ionic liquid: Its differences with chloride and

- bromide derivatives,” *J. Mol. Struct.*, vol. 975, no. 1–3, pp. 349–356, 2010.
- [36] I. Khan, K. A. Kurnia, F. Mutelet, S. P. Pinho, and J. A. P. Coutinho, “Probing the interactions between ionic liquids and water: Experimental and quantum chemical approach,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 7, pp. 1848–1860, 2014.
- [37] K. Saihara, Y. Yoshimura, S. Ohta, and A. Shimizu, “Properties of Water Confined in Ionic Liquids,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 10619, 2015.
- [38] V. Aleksa, V. Barkauskas, V. Pogorelov, H. Fuess, and V. Balevicius, “Raman spectroscopy of vibrational and rotational relaxation of acetonitrile molecules dissolved in ionic liquids,” *Lith. J. Phys.*, vol. 47, no. 4, pp. 435–441, 2007.
- [39] V. Klimavicius, Z. Gdaniec, J. Kausteklis, V. Aleksa, K. Aidas, and V. Balevicius, “NMR and raman spectroscopy monitoring of proton/deuteron exchange in aqueous solutions of ionic liquids forming hydrogen bond: A Role of anions, self-aggregation, and mesophase formation,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 35, pp. 10211–10220, 2013.
- [40] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. a. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, and D. J. Nesbitt, “Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 83, no. 8, pp. 1637–1641, Jan. 2011.
- [41] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, and R. Ludwig, “Ion-pair formation in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(triflyl)imide as a function of temperature and concentration,” *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 9, pp. 1944–1949, 2006.
- [42] K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, K. R. Seddon, A. Stark, and M.-J. Torres, “Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 72, no. 12, pp. 2275–2287, 2000.
- [43] T. Takamuku, Y. Kyoshoin, T. Shimomura, S. Kittaka, and T. Yamaguchi, “Effect of water on structure of hydrophilic imidazolium-based ionic liquid,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 31, pp. 10817–10824, 2009.
- [44] E. P. Grishina, L. M. Ramenskaya, M. S. Gruzdev, and O. V. Kraeva, “Water effect on physicochemical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with inorganic anions,” *J. Mol. Liq.*, vol. 177, no. 3, pp. 267–272, 2013.
- [45] J. L. Anthony, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, “Solution Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Water,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. October, pp. 10942–10949, 2001.
- [46] L. Zhang, Z. Xu, Y. Wang, and H. Li, “Prediction of the solvation and structural properties of ionic liquids in water by two-dimensional correlation spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 20, pp. 6411–6419, 2008.
- [47] J. W. Moore, W. G. Davies, and R. W. Collins, “Hydration of ions,” in *GenChem*, 2010.
- [48] K. Saihara, Y. Yoshimura, and A. Shimizu, “Linear relationship between the ^1H -chemical shift of water in a highly concentrated aqueous solution of an ionic liquid and the Jones-Dole B coefficient,” *J. Mol. Liq.*, vol. 212, pp. 1–5, 2015.
- [49] L. E. Ficke and J. F. Brennecke, “Interactions of ionic liquids and water,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 32, pp. 10496–10501, 2010.
- [50] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. a. Salter, and T. Welton, “Molecular states of water in room temperature ionic liquids,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 23, pp. 5192–5200, 2001.
- [51] X. Zhong, Z. Fan, Z. Liu, and D. Cao, “Local Structure Evolution and its Connection to Thermodynamic and Transport Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and Water Mixtures by Molecular Dynamics Simulations,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 10, pp. 3249–3263, 2012.
- [52] “Paviršinio aktyvumo medžiagos ir jų nuodingumas gamtinei aplinkai,” Vilniaus Universitetas.

- [53] V. Šablinskas and J. Čeponkus, *Modernioji molekulių virpesinė spektrometrija*. Vilnius: VU Leidykla, 2014.
- [54] D. J. Gardiner and P. R. Graves, *Practical Raman Spectroscopy*, vol. 1, no. 1. 1989.
- [55] B. Dippel, “Raman Spectroscopy,” 2017. [Online]. Available: www.raman.de.
- [56] T. G. Spiro and T. C. Streckas, “Resonance Raman spectra of hemoglobin and cytochrome c: inverse polarization and vibronic scattering,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 69, no. 9, pp. 2622–2626, 1972.
- [57] I. Noda, A. E. Dowrey, C. Marcott, and G. M. Story, “Generalized Two-Dimensional Correlation Spectroscopy,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 54, no. 7, pp. 236–248, 2000.
- [58] V. Balevicius, “Dvimatė koreliacinė analizė,” in *Skaitmeninė Optika*, 2008, pp. 119–127.
- [59] I. Noda, “Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, Raman, and other types of spectroscopy,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 47, no. 9, pp. 1329–1336, 1993.
- [60] L. H. Kim, Ki-Sub, Shin Bae-Kun, K. Kim, B. Shin, and H. Lee, “Physical and Electrochemical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide, 1-Butyl-3-methylimidazolium Iodide, and 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate,” *Korean J. Chem. English*, vol. 21, no. 5, pp. 1010–1014, 2004.
- [61] P. N. Tshibangu, S. N. Ndwandwe, and E. D. Dikio, “Density , Viscosity and Conductivity Study of 1-Butyl-3- Methylimidazolium Bromide,” vol. 6, pp. 2201–2213, 2011.
- [62] S. Fendt, S. Padmanabhan, H. W. Blanch, and J. M. Prausnitz, “Viscosities of acetate or chloride-based ionic liquids and some of their mixtures with water or other common solvents,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 1, pp. 31–34, 2011.
- [63] S. a. Dharaskar, M. N. Varma, D. Z. Shende, C. K. Yoo, and K. L. Wasewar, “Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3 methylimidazolium chloride as green material for extractive desulfurization of liquid fuel,” *Sci. World J.*, vol. 2013, 2013.
- [64] A. A. Strechan, A. G. Kabo, Y. U. Paulechka, A. V. Blokhin, G. J. Kabo, A. S. Shaplov, and E. I. Lozinskaya, “Thermochemical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate,” *Thermochim. Acta*, vol. 474, no. 1–2, pp. 25–31, 2008.
- [65] B. Mokhtarani, A. Sharifi, H. R. Mortaheb, M. Mirzaei, M. Mafi, and F. Sadeghian, “Density and viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate with ethanol, 1-propanol, or 1-butanol at several temperatures,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 41, no. 12, pp. 1432–1438, 2009.
- [66] S. Ikawa and E. Whalley, “Depolarization ratio of the ν_1 Raman band of liquid carbon tetrachloride in the range 0–1.1 kbar,” *J. Chem. Phys.*, vol. 89, no. 1, p. 51, 1988.
- [67] M. Bradley and T. F. Scientific, “Curve Fitting in Raman and IR Spectroscopy: Basic Theory of Line Shapes and Applications.”
- [68] T. Singh and A. Kumar, “Cation-anion-water interactions in aqueous mixtures of imidazolium based ionic liquids,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 55, no. 1, pp. 119–125, 2011.
- [69] M. A. Czarnecki, “Interpretation of two-dimensional correlation spectra: Science or art?,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 52, no. 12, pp. 1583–1590, 1998.

Summary

Raman Study of Water Structures in ionic liquids

Vytenis Jočys

Ionic liquids (ILs) is an extremely attractive study material in spectroscopy due to their variable abilities and wide range of applications. Most notably, ionic liquids are great designer solvents, as their abilities can be tuned to match a specific solute and negligible vapor pressure let them serve as "green" solvents by replacing volatile and toxic industrial solvents. On the other hand, synthesis of imidazolium-based ILs require much of traditional solvents for preparation and purification.

Water can drastically change the properties of ionic liquids, therefore it is crucial to study the effects of water on ionic liquids. **The main goal** of this work was to investigate effect of imidazolium ring containing ILs, namely 1-butyl-3-methylimidazolium iodide, -bromide, -chloride and -nitrate, on $-\text{[O-H]}$ stretch band using Raman spectroscopy. To achieve the goal, following **objectives were established**: to study $-\text{[O-H]}$ bands integral intensities dependencies on water concentration in the mixture and investigate the possible structural changes in both ILs and water; to determine depolarization ratios for the $-\text{[O-H]}$ bands, assess and study their dependence on water concentration.

Conclusions: Upon increasing the water molar fraction in the mixtures with ILs containing halide anions, a blue shift of ν_{3270} and ν_{3450} $-\text{[O-H]}$ bands and a red shift of ν_{3650} $-\text{[O-H]}$ band were detected in the Raman spectra. The $-\text{[O-H]}$ bands shifts correlate well with two-dimensional analysis results. It could be a sign to the weakening of hydrogen bonds. Furthermore, two critical slope change points at $X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,4$ and $\approx 0,7$ were determined in the $S_{3270}/(S_{3270}+S_{3450}+S_{3650})$ integral intensity ratio. The most prominent changes in slopes for all of the studied ILs are at the $\approx 0,7$ molar fraction of water, varying slightly for each IL. The points could be sorted out in this particular manner: $X_{\text{H}_2\text{O}}=0,75 \pm 0,02$ for $[\text{Cl}]^-$ anion, $X_{\text{H}_2\text{O}}=0,69 \pm 0,02$ for $[\text{Br}]^-$, $X_{\text{H}_2\text{O}}=0,66 \pm 0,02$ for $[\text{I}]^-$ and $X_{\text{H}_2\text{O}}=0,56 \pm 0,02$ for $[\text{NO}_3]^-$. Lastly, polarized Raman spectra of the ILs aqueous solutions were measured and depolarization ratios for ν_{3270} and ν_{3450} $-\text{[O-H]}$ bands were determined. For the ν_{3270} band the depolarization ratio decreases slightly throughout the whole concentration range, reaching $0,2 \pm 0,08$ value, whereas ν_{3450} band's depolarization ratio decreases from $0,40 \pm 0,08$ to $0,20 \pm 0,08$. Only in the case of $[\text{BMIM}][\text{NO}_3]^-$ the ν_{3450} band's depolarization ratio slightly, suggesting the symmetry of $-\text{[O-H]}$ bands is decreasing.

RAMAN STUDY OF WATER STRUCTURES IN 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BROMIDE AND NITRATE AND WATER MIXTURES

Vytenis Jočys, Valdemaras Aleksa, Jonas Kausteklis

Department of general physics and spectroscopy, Faculty of Physics, University of Vilnius, Lithuania
vytenis.jocys@ff.stud.vu.lt

Ionic liquids (ILs) has become extremely attractive study material in spectroscopy due to their variable abilities and wide range of applications. Most notably, ionic liquids are great designer solvents, as their abilities can be tuned to match a specific solute and negligible vapor pressure let them serve as "green" solvents by replacing volatile and toxic industrial solvents.

It is crucial to study the effects water on ionic liquids, because water, as a co-solvent or impurity, can drastically change the properties of ionic liquids and even hydrophobic ionic liquids tend to absorb water from atmosphere [1]. The main goal of this work was to investigate the effect of two specific room temperature ionic liquids, namely 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and nitrate, on O-H stretch band of water using polarized Raman spectroscopy.

There are three O-H stretch band components, namely: ν_{3270} , ν_{3450} and ν_{3650} corresponding to network forming (strong H-bonds), intermediate (weaker H-bonds) and free (no H-bonds) water O-H stretch bands, accordingly [2].

Three slope change points (at $X_{H_2O}=0.4\pm 0.02$, $X_{H_2O}=0.68\pm 0.02$ and $X_{H_2O}=0.84\pm 0.02$) were determined in the $S_{\nu}/(S_{\nu_{3270}}+S_{\nu_{3450}}+S_{\nu_{3650}})$ integral intensity ratio for [BMIM]Br/H₂O mixture and two (at $X_{H_2O}=0.38\pm 0.02$ and $X_{H_2O}=0.6\pm 0.02$) for [BMIM]NO₃/H₂O mixture as the free water O-H band component in the latter mixture formed only in very high water concentration.

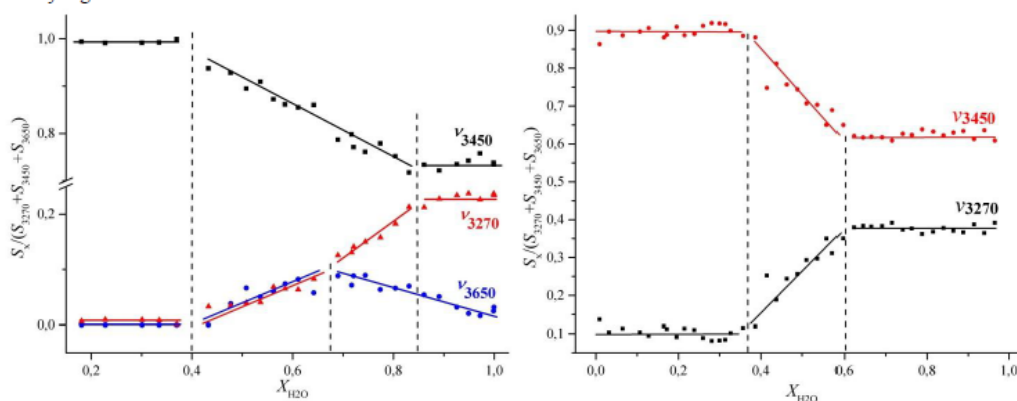


Fig. 1. All three water structure O-H band integral intensities, normalized to the sum of network, intermediate and free water O-H band integral intensities, dependencies on water molar fraction in the mixture of [BMIM]Br/H₂O on the left and [BMIM]NO₃/H₂O on the right

The slope change point at $X_{H_2O}=0.4\pm 0.02$ in the case of both ionic liquids is probably due to the start of forming of network water. The change point at $X_{H_2O}=0.84\pm 0.02$ for [BMIM]Br/H₂O and at $X_{H_2O}=0.6\pm 0.02$ for [BMIM]NO₃/H₂O could be attributed to the weakening of ionic liquid polar network and simultaneous increase in both network and intermediate water.

Moreover, the polarized Raman spectra of the ionic liquid aqueous solution were measured and the depolarization ratios for ν_{3270} and ν_{3450} O-H bands were determined. For the [BMIM]Br/H₂O mixture, the ν_{3270} band's depolarization ratio is 0.2 ± 0.15 and remains nearly constant throughout the whole concentration range, whereas ν_{3450} band's depolarization ratio decreases from 0.3 ± 0.1 to 0.1 ± 0.05 upon water fraction increase. In the case of [BMIM]NO₃/H₂O mixture - the ν_{3450} band the depolarization ratio is 0.05 ± 0.02 and remains constant throughout the whole concentration range, while ν_{3270} band's depolarization ratio has a break point at $X_{H_2O}=0.5\pm 0.1$. The symmetry changes could be due to the growth of symmetric anion-water complexes, but further analysis is required to be certain.

[1] I. Khan, K.A. Kumia, F. Mutelet, S.P. Pinho, J.A.P. Coutinho, Probing the interactions between ionic liquids and water: Experimental and quantum chemical approach, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 1848–1860. doi:10.1021/jp4113552.

[2] B. Fazio, A. Triolo, G. Di Marco, Local organization of water and its effect on the structural heterogeneities in room-temperature ionic liquid/H₂O mixtures, *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 233–237. doi:10.1002/jrs.1825.