

**“TIQXMMI” MTU HUZURIDAGI FUNDAMENTAL VA AMALIY
TADQIQOTLAR INSTITUTI HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR
BERUVCHI DSc.03/06.11.2025.K/FM.10.09 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI FANLAR AKADEMIYASI
MATERILASHUNOSLIK INSTITUTI**

MAMATQULOV SHAVKAT ISROILOVICH

**SUV/GIDROFOB JISMLAR FAZALARARO CHEGARASIDAGI IONLAR
ADSORBSIYASI**

02.00.04 – Fizik kimyo

**FIZIKA-MATEMATIKA FANLARI DOKTORI (DSC)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Toshkent–2026

**Fizika-matematika fanlari doktori (DSc) dissertatsiyasi avtoreferati
mundarijasi**

**Оглавление автореферата диссертации доктора физика-математических
наук (DSc)**

**Contents of dissertation abstract of the doctor (DSc) on physical and
mathematical sciences**

Mamatqulov Shavkat Isroilovich:

Suv/gidrofob jismlar fazalararo chegarasidagi ionlar adsorbsiyasi.....3

Маматкулов Шавкат Исроилович:

Адсорбция ионов на межфазной границе вода-гидрофобное тело.....29

Mamatkulov Shavkat Isroilovich:

Adsorption of ions at the water-hydrophobic body interface.....53

Список опубликованных работ

E'lon qilingan ishlar ro'yxati

List of published works 59

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/06.11.2025.K/FM.10.09 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ИНСТИТУТЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И
ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НАЦИОНАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА «ТИИИМСХ»**

**ИНСТИТУТ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКАТ УЗБЕКИСТАН**

МАМАТКУЛОВ ШАВКАТ ИСРОИЛОВИЧ

**АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ВОДА-
ГИДРОФОБНОЕ ТЕЛО**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации доктора физико-математических наук (DSc)**

Ташкент-2026

Тема диссертация на соискание учёной степени доктора наук по физико-математических наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Академии наук Республики Узбекистан под номером B2024.1.DSc/FM259.

Докторская диссертация выполнена в Институте материаловедения АН РУз.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (<http://ifar.uz>) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyo.net).

Научный консультант:

Рузимурадов Олим Нарбекович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Юсупов Максудбек Султанмуратович
доктор физико-математических наук

Сапаев Иброхим Байрамдурдиевич
доктор физико-математических наук

Маркус С Миеттинен
Профессор Бергенского университета
Норвегии

Ведущая организация:

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арипова Академии наук Республики Узбекистан

Защита диссертации состоится « » октября 2026 г. в « :00» часов на заседании Научного совета DSc.03/06.11.2025.K/FM.10.09 при Института фундаментальных и прикладных исследований при Национальном исследовательском университете «ТИQХММИ» по адресу: 100000, г. Ташкент, ул. Кори Ниёзий 39. Тел.: (+99871) 237-09-61; факс: (+99871) 237-09-62; e-mail: info@ifar.uz

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института фундаментальных и прикладных исследований (Зарегистрировано №14). Адрес: 100000, г. Ташкент, ул. Кори Ниёзий 39. Тел.: (+99871) 237-09-61; факс: (+99871) 237-09-62; e-mail: info@ifar.uz

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2026 года.

(Реестр протокола рассылки №___ от « » _____ 2026 года)

Дж. Раззоков

Председатель Научного совета по
присуждению учёных степеней, д.х.н.,
с.н.с.

Э.Х. Каримбаев

Учёный секретарь Научного совета по
присуждению учёных степеней, д. ф.-
м.н., с.н.с.

У.Б. Халилов

Председатель Научного семинара при
Научном совете по присуждению
учёных степеней, д. ф.-м.н., с.н.с.

ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Проявляемый в мире в последние годы интерес к изучению адсорбции заряженных частиц на межфазных границах с учетом квантовых эффектов определяется бесспорной актуальностью этого направления как в практическом, так и в фундаментальном плане. Фундаментальное значение исследования подобных явлений обусловлено тем фактом, что выяснение механизмов влияния ионов на многие природные и технологические процессы, такие как связывание ионов с РНК и белками, абсорбция CO_2 в соленой воде, кристаллизация льда, опреснение воды, миграция ионов на границе раздела твердой жидкости, ионные каналы и накопители энергии является актуальной и востребованной задачей. Конфигурация и динамика сольватации ионов, определяющие эти процессы, напрямую зависят от характеристик ионов. Тем не менее, даже для самых простых одноатомных ионов фундаментальное происхождение специфических эффектов, вызываемых ионами, остается неоднозначным.

Гидрофобные поверхности, несмотря на отсутствия в них реактивных групп, часто проявляют электрокинетические потенциалы, такие же, как у заряженных гидрофильных поверхностей и имеют схожие рН зависимости. Одним из объяснений возникновения электрического потенциала на гидрофобных поверхностях может быть адсорбция ионов на межфазной границе, вследствие диффузии и конденсации их в гидрофобных объектах. Однако теория Вагнера, Онзагера и Самарас (WOS) утверждает, что приближение иона к границе раздела диэлектрика индуцирует поверхностный заряд, который отталкивает его от межфазной границы. Согласно уравнения изотермы адсорбции Гиббса, ионное истощение в межфазной области приведет к увеличению поверхностного натяжения. Несмотря на это, во множестве экспериментальных работах наблюдалось обратный эффект. Например, эксперименты по фотоэлектронной спектроскопии показали, что некоторые анионы могут присутствовать на границе раздела воздух-вода. Склонность ионов к притяжению на гидрофобные поверхности также была обнаружена в работах Хофмайстера. Он же предположил, что дисперсионные силы, которые пренебрегаются в исследованиях WOS, ответственны за ионную специфичность. Хотя дисперсионные силы важны для взаимодействия ионов с гидрофобными поверхностями, они не могут объяснить сродства больших анионов галогена к границе раздела воздух-вода, где дисперсионные взаимодействия способствуют адсорбции небольших слабо поляризуемых катионов, а не сильно поляризуемых анионов. Таким образом, экспериментальные данные по адсорбции ионов на межфазной границе вода-гидрофобное тело противоречивы и механизм этого процесса не до конца выяснен.

Сегодня в мире ионные жидкости, растворы электролитов рассматриваются как потенциальные среды для синтеза новых материалов, такие как квантовые точки, гетерогенные катализаторы, экстракции редкоземельных элементов, создания нанопористых материалов для

водородной энергетики, создание наночастиц и кластеров с заданными свойствами и мн.др.

В Республике Узбекистан на сегодняшний день уделяется особое внимание изучению поведения электролитов на поверхностях как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Данная тема актуально с точки зрения фотоэлектрокаталитического разложения воды для развития зеленой энергетики. Основные направления фундаментальных исследований, имеющих огромное значения для успешного развития фундаментальной науки в нашей стране и их практические применения, отражены в Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017 – 2021 годы.

Данная диссертационная работа в определенной степени соответствует задачам, предусмотренным в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 07-февраля 2017 года¹. Кроме того, данное диссертационное исследование служит выполнению задач, предусмотренных в Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП–1442 «О приоритетных направлениях развития индустрии Республики Узбекистан на 2011-2015 гг.» от 15 декабря 2015 года, № УП-4947 «О мерах по дальнейшей реализации Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» от 7 февраля 2017 года и №ПП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в Республике за последние годы в данной сфере.

В нашей республике разработана концепция развития возобновляемых источников энергии и разработки эффективных материалов для водородной энергетики. Между тем, результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы для решения задач, указанных в постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-5063 “О мерах по развитию возобновляемой и водородной энергетики в Республике Узбекистан” от 9 апреля 2021 г.

Таким образом, несмотря на интенсивные исследования направленные на изучение адсорбции электролитов на гидрофобных поверхностях, вопрос о возникновении межфазных зарядов на границах вода/гидрофобная поверхность остается открытым.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан. Президент Республики Узбекистана связывает экономическую стабильность с достижениями науки в различных дисциплинах и подчеркивает важность научного прогресса. В то же

¹Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах // приложение № 1 к Указу Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 г. № УП-4947, п.3.2.

время установление прочных связей между наукой и промышленностью считается императивом. Подход, описанный в этой рукописи и сочетающий в себе физику, химию, биологию, геологию и другие смежные области, неоспоримо связан как с научной сферой, так и с промышленным сектором. Кроме того, существует острая необходимость в симбиотической связи между научным сообществом и промышленным сектором. Очерченный в настоящем диссертации путь сближения таких дисциплин, как физика, химия, биология, геология и другие, неразрывно связан как с научными кругами, так и с промышленностью. Основные результаты диссертации неразрывно связаны с целями, изложенными в документе ППИ—4, в котором основное внимание уделяется разработке методологий использования возобновляемых источников энергии, а также в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологии VII – «Химическая технология и нанотехнология».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации.

Научные исследования по изучению электролитов на межфазных границах активно проводятся в настоящее время в ведущих научных центрах такие как, например, в Германии, США, Канаде, Китае, Швеции, Японии, Франции и в России (Объединенном институте ядерных исследований – Дубна).

На мировом уровне в современной материаловедении, в частности по получению метал-ионных батарей и изучению влияния электролитов на поведение биологических молекул, по функционализации углеродных наноструктурных материалов заряженными частицами решены ряд актуальные задачи.

Кроме того, в настоящее время значительная часть научных исследований посвящена получению нового поколения материалов на основе ионных жидкостей, и их эффективному применению в промышленности и технике, в частности, развитию методов синтеза высокоэнергетических материалов. Научные исследования по ионным жидкостям активно проводятся в настоящее время как теоретическом, так и в экспериментальном направлениях. В странах СНГ за последние годы количество исследований в этой области значительно выросло. Ученые Новосибирского государственного университета и Института катализа имени Г. К. Борескова СО РАН (Новосибирск) с немецкими коллегами из Университета Ростока исследовали поведение заряженных частиц внутри ионных жидкостей. Для этого они разработали комплексный метод анализа катион-катионных кластеров в ионных жидкостях в различных агрегатных состояниях.

Таким образом, проводимые на мировом уровне вышеперечисленные исследования представляют значительный интерес для современной физики жидкостей, ее фундаментальных и прикладных задач.

Степень изученности проблемы.

Во многих ведущих научных центрах мира проводят исследования по созданию альтернативных источников энергии на основе ионных жидкостей ввиду актуальности этого направления. Экстракция растворителями является

одним из наиболее перспективных методов разделения редкоземельных металлов. В последние годы в мире (например, в Институте Макса Планка в Берлине, Германия, Техническом институте Массачусетса США, Университете Токио, Япония) ионные жидкости стали рассматриваться как "экологически чистая" альтернатива органическим растворителям благодаря их уникальным свойствам, таким как незначительное давление пара и негорючесть. Их физико-химические свойства можно легко выбирать, и теперь гидрофобные ионные жидкости применяются в экстракции растворителями. Их применение для разделения металлов было расширено благодаря усилиям исследователей по разработке экстрагентов, пригодных для использования в ионных жидкостях.

Как растворители, ионные жидкости нашли применение в ряде реакций. В США и Европе рассматривается возможность применения ионных жидкостей в качестве каталитической фазы в различных металлоорганических реакциях.

В Республике Узбекистан под руководством Академика П.К. Хабибуллаева проводились исследования по изучению ионных жидкостей в качестве каталитической фазы в различных химических реакциях. В настоящее время в нашей республике выделяется огромное фундаментальное и практическое значение описанию физических закономерностей реакционной способности ионных жидкостей с различными органическими молекулами.

Конфигурация и динамика сольватации ионов, определяющие эти процессы, напрямую зависят от характеристик ионов. Тем не менее, даже для самых простых одноатомных ионов фундаментальное происхождение специфических эффектов, вызываемых ионами, остается неоднозначным.

Таким образом, поверхностное сродство ионов воды к гидрофобным поверхностям активно обсуждается, и до сих пор не ясно, управляет ли универсальный механизм электризацией всех гидрофобных материалов, существует ли закономерности образования поверхностных зарядов на межфазной границе вода-гидрофобное тело, способов регулирования и уменьшения их вредного влияния на проводимость и скоростей химических реакций на межфазных границах. В данной диссертационной работе эти проблемы решены применив методы молекулярной динамики (МД) для определения свободной энергии Гиббса адсорбции прототипа хаотропного аниона на границе раздела воздух-вода. Разделяя энтальпийную и энтропийную составляющие общей свободной энергии Гиббса и предложено следующий механизм адсорбции анионов: перераспределение растворителя обеспечивает доминирующую отрицательную энтальпийную движущую силу. Когда ион перемещается из объема на границу раздела, он теряет одну или две слабо взаимодействующие сольватирующие воды. Эти воды могут образовывать более прочные водородные связи "вода-вода" в составе сети "объем-вода" по сравнению со слабыми взаимодействиями "ион-вода", присутствующими в сольватационной оболочке.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа осуществлена в рамках фундаментально проекта БФ 7-012 по теме «Молекулярный дизайн функционализированных пористых материалов нового поколения на основе металлоксидных и оксидных нанокompозитных систем» (2017-2020 гг), а также проекта ПЗ-20170926279 по теме «Разработка технологии производства наноструктурированных катализаторов» (2018-2020 гг.) в рамках плана научно-исследовательских работ Института материаловедения АН РУз.

Рассматриваемые вопросы являются составной частью программы научных проектов Центра передовых технологий №БФ-2-27 “Механизмы формирования наноразмерных частиц”, №01.94.0003624. Задачи выполнены при поддержке фондов Горизонт 2009 (стипендия Марии Кюри (МС-ИФ 2011-2013), DAAD грант № I/78276, (Бонн, ФРГ) гранты № A96/26274 и грант № A/02/29105, CRDF гранты № ZB2-2000.

Цель исследования:

Целью исследования является исследование механизма возникновения зарядов на межфазных границах вода-воздух и гидрофобное тело/вода методами компьютерного моделирования.

Задачи исследования:

- исследование структуры и поведение воды вблизи гидрофобных тел разного размера и геометрии;
- определение размера длины разряжения на межфазной границе воды и гидрофобных тел, и факторов, влияющие на ее размер.
- разработка методов оптимизации термодинамически согласованного силового поля ионов в воде для качественного и количественного изучения адсорбции ионов на межфазных границах воды и гидрофобных тел;
- исследование роли гидрофобных эффектов в адсорбции ионов на межфазной границе вода/воздух и вода/гидрофобное тело;
- изучение влияния ионов на межфазные свойства ионных растворов в зависимости от концентрации ионов;
- исследование поверхностного натяжения электролитов и их сродства к ионам на границе раздела вода-воздух с помощью классического молекулярно-динамического моделирования в соответствии с законами термодинамики;
- гидроксильные ионы наиболее вероятные «кандидаты» в возникновении межфазных зарядов, поэтому первостепенной задачей является рассмотрение адсорбции OH^- и H_3O^+ ионов на межфазной границе вода/ гидрофобное тело.

Объектами исследования являются водные растворы электролитов, ионные жидкости, гидрофобные поверхности, коллоидные растворы.

Предметом исследований является изучение процессов адсорбции ионов на межфазных границах воды и гидрофобных объектов.

Методы исследования. Методы молекулярной динамики, квантово-химические методы, теория функционала плотности, метод

термодинамического интегрирования, теория Кирквуда -Баффа, потенциал средней силы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

- Установлено, что ионы H_3O^+ адсорбируется на межфазной границе воздух-вода в широком концентрационном диапазоне, и полученные результаты количественно согласуются с измерениями поверхностного натяжения.

- Установлен кроссовер от смачивания воды при малых размерах неполярных тел ($\sim 4 \text{ \AA}$) к несмачивания для гидрофобных тел с размером $10 \text{ \AA}$ и больше.

- Впервые на основе нового механизма кроссовера между режимами несмачивания и смачивания рассчитана длина высушивания на межфазной границе воды и гидрофобных объектов.

- Выявлено, что длина несмачивания очень чувствительна к радиусу кривизны неполярных тел.

- Получены новые данные о влиянии температуры и давления на значение длину смачивания. Установлено, что длина несмачивания увеличивается с ростом температуры существенно и устойчива к давлению. Только при больших давлениях порядка 2000 атм, она сужается существенно.

- Определено, что поверхностный электростатический потенциал воды $+0.5 \text{ В}$ на межфазной границе гидрофобный субстрат/вода не чувствителен к изменению температуры.

- Предложен новый метод оптимизации параметров взаимодействия ионов в воде, основанный на воспроизведения коэффициента активности электролитов в воде и свободной энергии гидратации отдельных ионов в воде.

- Предложен расширенный вариант уравнения Пуассона-Больцмана, включающий среднюю конфигурационную силу влияния среды на ионы, позволяющий определить функцию распределения ионов в воде для описания изменения термодинамических свойств концентрированных растворов ионов в широких диапазонах концентрации, температуры и давления.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

Термодинамически согласованные силовые поля ионов Na, Cl, K, I, Br, Mg, Ca, SO_4 и др., основанные на воспроизведения коэффициента активности электролитов и свободной энергии гидратации отдельных ионов в воде позволяют количественно описывать свойства водных растворов электролитов и влияния их на биологические системы.

Достоверность результатов исследования.

базируется на всестороннем анализе выполненных ранее научно-исследовательских работ по теме исследования, применением в исследованиях апробированного научно-методического аппарата такие как метод молекулярной динамики, теория Кирквуда –Баффа и Вагнера-Онсагера-Самараса. Все результаты диссертации обеспечены подробными доказательствами и опубликованы в ведущих научных изданиях, такие как

ACS Physical Chemistry AU, J.Chem.Phys., Angewandte Chemie, Langmuir, Chem.Phys.Letters и др.

Научная и практическая значимость результатов исследований.

1) Научная значимость исследования заключается в установлении новых сведений о физико-химических и механических процессах, происходящих на межфазной границе - вода-гидрофобное тело при адсорбции ионов.

2) Практическая значимость результатов заключается в выявлении закономерностей образования поверхностных зарядов на межфазной границе вода-гидрофобное тело, способов регулирования и уменьшения их вредного влияния на проводимость и скоростей химических реакций на межфазных границах. Предложенные в работе оптимизированные силовые поля ионов могут быть использованы для количественного и качественного описания растворов электролитов в биологических системах.

Внедрение результатов исследования.

Полученные научные результаты по адсорбции ионов на межфазных границах, их интерпретация и методы описания были цитированы более чем 1000 раз в журналах с высоким импакт фактором, входящих в научно информационные базы Web of Science и Scopus.

Теоретические результаты, полученные по силовым полям ионов, были использованы в следующих зарубежных научных журналах (Nature communications (2023; 14:4713, 2022, 11:8, IF=5.9), J. Chem.Rev. 2016; 116:7626 IF=62,1, Energy 2022; 69:023405, 2004; 69: 043406, IF=2.777, J. Chem. Theory Comput. 2023, 19, 16:5380, IF=6.5, J. Chem. Phys. 2020, 153:010903 IF=3.2 и т.д. Использование научных результатов позволило оценить свободную энергию ионов в наноразмерных порах ионных каналов в мембранах;

Результаты исследований «Адсорбция ионов на межфазной границе вода-гидрофобное тело», представленные в настоящей работе, были использованы в международном проекте DFG (projects NE 810/4-2, NE 810/10-1, and SFB 1078 “Protonation Dynamics in Protein Function”), German Excellence Initiative via the Nanosystems Initiative Munich (NIM), the Elite Netzwerk Bayern (CompInt), the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG Grant NE 801/4), and the Ministry for Economy and Technology (BMW i) in the framework of the AiF project ‘Simulation and prediction of salt influence on biological systems. Параметры взаимодействия ионов в воде, разработанные в диссертационной работе, позволили рассчитать коэффициента активности электролитов и свободной энергии гидратации отдельных ионов в воде.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены и обсуждены на 10 международных и 20 республиканских научно-технических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано более 50 научных работ, из них 40 научных статей, в том числе 20 в республиканских и 20 в международных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией для публикации основных научных результатов докторских (DSc) диссертаций.

Структура и объём диссертации. Структура диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объём диссертации составляет 186 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, а также объекты и предмет исследования, приведено соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснованы достоверность полученных результатов, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов, даны сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Электрификация границ раздела воды с гидрофобными поверхностями»** представлен обзор современного состояния дел в области адсорбции заряженных частиц на межфазной границе воды и гидрофобных тел. Рассмотрены теоретические и экспериментальные методы определения плотности поверхностного заряда, разработанные к настоящему времени, такие как электрокинетика, потенциометрическое титрование, поверхностно-чувствительная нелинейная спектроскопия и масс-спектрометрия. Проанализированы исследования природы физической адсорбции ионов и химической электризации в качестве примеров механизмов электризации. Подробно обсуждаются новые эффекты, влияющие на электризацию поверхности. Физическая адсорбция ионов играет важную роль в электризации границ раздела. В частности, из-за отсутствия механизма химической электризации химически инертные границы раздела электризуются за счет адсорбции ионов. Адсорбция ионов может быть описана потенциалом средней силы ионов как функция нормальной координаты к поверхности. Когда катион и анион имеют одинаковый потенциал, поверхность не электризуется. Однако, когда сродство катионов и анионов к поверхности различается, поверхность спонтанно электризуется из-за дисбаланса заряда в межфазном слое, независимо от того, является ли потенциал притягивающим или отталкивающим. Следовательно, физическая ионная адсорбция (и истощение) вызывает электризацию поверхности.

Многие гидрофобные поверхности, такие как пузырьки газа, капли масла и твердые поверхности фторполимера, демонстрируют отрицательный зета-потенциал, а абсолютный зета-потенциал увеличивается по мере увеличения pH. Таким образом, OH⁻, по-видимому, отвечает за отрицательный зета-потенциал гидрофобных поверхностей. Количественно характерный зета-потенциал -50 мВ дает поверхностное сродство OH⁻ от -18 до -20kBT, что сомнительно, поскольку типичное ионное поверхностно-активное вещество SDS имеет аналогичное поверхностное сродство.

Однако некоторые исследования выявили противоположную тенденцию, предполагающую адсорбцию гидроксид-иона на гидрофобных поверхностях.

Поверхностно-чувствительная масс-спектрометрия подтверждает адсорбцию OH^- , а не H_3O^+ на границе раздела газ/вода. Потенциометрическое титрование не содержащей поверхностно-активных веществ эмульсии гексадекана в воде позволяет предположить, что гидроксид-ион отвечает за отрицательный заряд поверхности на границе раздела гексадекан/вода. Моделирование методом квантово-химически-молекулярной динамики выявило адсорбцию ионов гидроксида на границах раздела графен/вода и гексагональный нитрид бора/вода.

Таким образом, поверхностное сродство ионов воды к гидрофобным поверхностям активно обсуждается, и до сих пор не ясно, управляет ли универсальный механизм электризацией всех гидрофобных материалов. Ограничение границы раздела воздух/вода, измерения поверхностного натяжения и поверхностно-чувствительная нелинейная спектроскопия убедительно подтверждают адсорбцию H_3O^+ и отталкивание OH^- .

В связи с этим, актуальность данной диссертационной работы обусловлено с одной стороны отсутствием единой точки зрения о природе взаимодействия ионов с неполярными поверхностями, и противоречивостью экспериментальных результатов по длине “высушивания” на поверхности гидрофобных тел с другой.

Во второй главе **«Рациональный дизайн силовых полей на основе термодинамических свойств ионов»** подробно рассматриваются методы моделирования различных растворов: электролиты и биологические системы. Атомистическое моделирование ионных растворов с использованием явной модели воды в значительной степени зависит от точных ионных силовых полей, которые обычно содержат два регулируемых параметра: диаметр Леннарда-Джонса и силу взаимодействия. В принципе, эти два параметра должны однозначно определяться путем сопоставления двух ионных свойств, полученных для конкретной модели воды и в рамках данного протокола моделирования соответствующими экспериментальными наблюдениями. Традиционно параметры иона выбирались бессистемно, чтобы воспроизвести свободную энергию сольватации и дать правильный размер иона по сравнению с результатами рассеяния. Выбор экспериментальных наблюдений для воспроизведения должен зависеть от контекста, в котором будет использоваться ионное силовое поле. В настоящей работе предлагается использовать свободную энергию сольватации в сочетании с энтропией сольватации для построения термодинамически обоснованных силовых полей для ионов щелочных металлов и галогенидов для моделирования ион-специфических эффектов в водной среде. С этой целью определяются свободная энергия сольватации и энтропия как катионов, так и анионов во всем соответствующем пространстве параметров. В качестве независимой проверки качества результирующих силовых полей также выявляется эффективный ионный радиус по первому пику функции радиального распределения ионов в воде. Подробно обсуждается ряд трудностей при оптимизации параметров: (i) одноионная сольватация в решающей степени зависит от свойств поверхности вода-воздух, что экспериментально

становится актуальным при введении внутермодинамических предположений об энергии сольватации гидроксония (H_3O^+). Подбор ионных пар позволяет обойти эту проблему, но оставляет неопределенными параметры одного эталонного иона (здесь используется ион хлора); (ii) для галогенидов проблема практически не определена, т.е. существует целый набор вырожденных параметров, которые одинаково хорошо описываются, например, хлорид- и бромид-ионы; (iii) для тяжелых катионов проблема переопределена, т.е. никакая комбинация параметров Леннарда-Джонса не может воспроизводить одновременно энергию и энтропию сольватации. Также следует отметить, что в исследовании приводятся различные возможности решения этих проблем и оптимизированное силовое поле для галогенид-анионов, которое воспроизводит свободную энергию и энтропию сольватации. Для катионов щелочных металлов нет однозначного выбора параметров. Поэтому представляются три различных набора параметров для каждого иона с малой, средней или большой силой взаимодействия Леннарда-Джонса, где диаметры Леннарда-Джонса оптимизированы для воспроизведения свободной энергии сольватации. Ионный радиус воспроизводится с приемлемой точностью. В связи с этим, предлагаемые силовые поля надежны за пределами целевых наблюдаемых величин (т.е. свободной энергии и энтропии сольватации).

В третьей главе **«Вода на гидрофобных поверхностях: кривизна, давление и температурные эффекты»** методом молекулярной динамики были исследованы поведение воды вблизи сферических и планарных гидрофобных объектов как функция кривизны, температуры и давления. Основное внимание было сконцентрировано на эффектах, которые представляют особую важность для понимания недавно обнаруженного явления как истощения плотности на границе раздела вода-гидрофобное тело. В согласии с предыдущими работами по теории, моделированию и анализу поведение воды, мы нашли, что неполярные частицы с малым размером ($4 \text{ \AA}$) окружены с водным слоем высокой плотности, тогда как около больших (с радиусом $18 \text{ \AA}$) частиц образуется слой с низкой (истощенной) плотности с размером $2 \text{ \AA}$. Частицы с радиусом $10 \text{ \AA}$ приблизительно “нейтральные” по отношению истощения и плотность воды вблизи этих частиц близко плотности воды в объеме. Для гидрофобной поверхности (рис. 1) мы фиксировали поперечное сечение и постоянное давление были направлены по нормали к поверхности. Это дало возможность исключить случайных эффектов, возникающих из-за межфазной энергии, которая может быть достаточно большим для малых по размеру систем. Для количественной оценки плотности “разряженного” слоя, мы вычислили его точную длину. В принципе его толщина была вычислена двумя разными способами. Первый метод основан на взаимодействии между слоем жирных кислот и молекул воды.

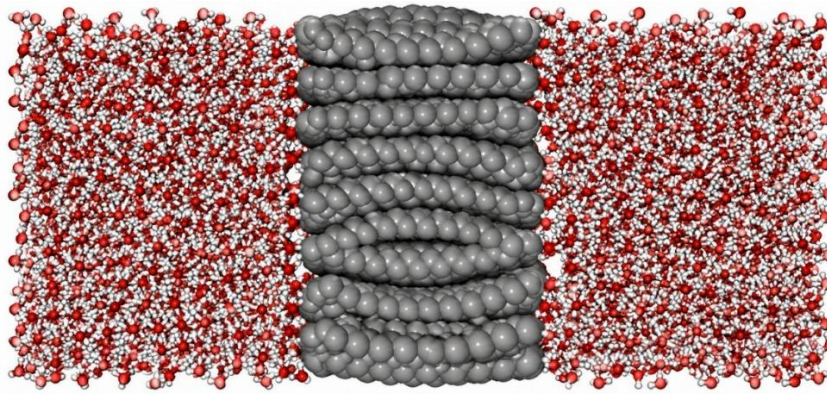


Рисунок 1. Геометрия моделируемой системы состоящее из 64 молекулы алкана и 2781 SPC/E молекул воды.

Для этого мы добавили нормированный профиль плотности воды к уменьшенному потенциалу двойного слоя вода – алкан (показан на Рис.2 сплошной линией), отнимая от значения этой функции единицу (которая представлено на Рис. 2 пунктирной линией), и потом проинтегрировали по всей функции. Полученный результат является длиной «истощения» относительно потенциала на границе газообразного слоя – вода d_1 ,

$$d_1 = \int dz \left(1 - \frac{\bar{U}(z)}{k_B T} - \frac{\rho_W(z)}{\rho_{W,bulk}} \right)$$

где нижний предел интегрирования расположен в точке, в которой нормированный потенциал слоя $\bar{U}(z)/k_B T$ равен единице.

В экспериментах это длина "разрежения" не измеряется и соответствует длине масштаба в теориях, где гидрофобный слой представляется потенциалом взаимодействия. Подобным образом нами была рассчитана длина "истощения" как сумма отдельно взятых плотностей гидрофобного слоя и слоя воды, значение которого близко к найденному в экспериментах по рассеянию. Мы обозначали эту длину "истощения" через d_2 .

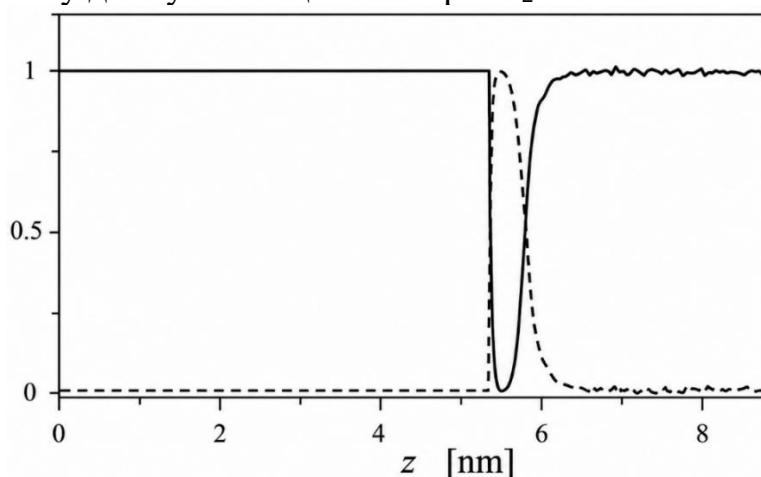


Рисунок 2. Определение длины истощения d_1 при $T = 360$ К и $p = 1$ атм путем интегрирования профиля плотности воды (жирная линия) с нормированным на $k_B T$ потенциалом Леннарда–Джонса гидрофобного слоя (ломаные линии).

Таблица 1.

Длина истощения гидрофобная стенка-вода при различных температурах и давлениях

$T(K)$	$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$
273	2.880	2.128
300	3.202	2.565
320	3.902	2.669
340	3.540	2.615
360	4.832	2.946
$p(\text{bar})$	$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$
1	3.202	2.565
500	2.837	2.310
1000	2.760	1.896
2000	1.990	1.845

d_1 основан на взаимодействующей потенциале алканового слоя с водой, а d_2 на сумме плотностей алканового слоя и воды.

$$d_2 = \int dz \left(1 - \frac{\rho_{hc}(z)}{\rho_{hc,bulk}} - \frac{\rho_w(z)}{\rho_{w,bulk}} \right)$$

Значения радиусов "истощения" представлены в таблице 1 в зависимости от давления и температуры. Как видно, радиус " истощения " d_2 найденный из профиля отображения плотности алифатического и водного слоев значительно меньше, чем d_1 найденный из потенциала поверхности слоя. Был рассчитан $d_2 = 2.565 \text{ \AA}$, при комнатной температуре и давлении, величина которого близка к одному из недавно проведенному эксперименту по нейтронному рассеянию и эллипсометрией. С другой стороны, наш результат равен около половине значения полученных экспериментальных результатов по нейтронному рассеянию и 2 раза больше, чем результаты рентгеновского рассеяния и возможная причина этой расхожимости будут обсуждены в следующем разделе.

Наши результаты по толщине слоя истощения на плоской гидрофобной поверхности $d_2 = 2.5 \text{ \AA}$ лежат между экспериментальными данными по нейтронному рассеянию на самоорганизованных монослоях, где размер слоя составлял $5 \text{ \AA}$ и рентгеновского рассеяния который дает значение $1 \text{ \AA}$. Однако наш результат близок к данным экспериментов по эллипсометрическим измерениям и нейтронному рассеянию на полистириновых подложках. Если иметь ввиду, что слой истощения существенно сужается даже для частиц с большим радиусом $R = 18 \text{ \AA}$, то легко понять маленькие значения размера слоя в экспериментах: возможно в таких случаях шероховатости на поверхностях больше чем в наших расчетах (заметим, что в нашем случае алкановый слой тоже имел шероховатости вызванные движением алкановых молекул). Труднее объяснить недавние эксперименты по нейтронному рассеянию, где

были получены большие значения размера толщины истощения, порядка 5 Å. Вероятно неровности самоорганизованных монослоев являются основной причиной такого разброса экспериментальных данных. Другим важным моментом является зависимость толщины истощения от степени гидрофобности. Достоверно обосновано, что даже малые значения сил притяжения между гидрофобным объектом и молекулами воды, могут существенно уменьшить размер слоя и поэтому этот факт должен быть учитываться при сравнении экспериментальных данных с результатами теории.

Удивительно маленькое значение сжимаемости слоя истощения может быть объяснено простым аргументом. Предположим, что значение свободной энергии необходимое образованию этого слоя $1 k_B T = 4 \times 10^{-21}$ Дж и эта свободная энергия потрачена на одну молекулу воды с объемом $V = 0.003 \text{ nm}^3$. Это отражает факт, что истощение в некоторой степени является следствием энтропийных эффектов (подтверждением является то, что оценка для поверхностного натяжения приводит к $\gamma \sim k_B T / V^{2/3} \approx 200 \text{ mN/m}$), который близок к экспериментальному значению $\gamma \sim 70 \text{ mN/m}$. Это означает, что молекулы воды на первом межфазном слое не могут быть ориентированы полностью пока они не оттолкнулись на расстояние равной толщине истощения. Тогда значение давления возникающее из-за энтропийных эффектов составляет $p = k_B T / V \approx 1.3 \times 10^9 \text{ J/m}^3 \approx 1300 \text{ атм}$. Этим можно объяснить высокие значения давления необходимое для сжатия слоя истощения в наших расчетах $p = 1000 - 2000 \text{ атм}$, который согласуется со значением энтропийного давления. Сжимаемость слоя истощения, полученное из приведенных данных в Таблице 1 составляет порядка $\kappa \approx 2 \times 10^{-4} \text{ атм}^{-1}$, 5 раз больше значения сжимаемости объемной воды (заметим, что объемная сжимаемость воды рассчитанная из данных Таблицы 3.1 порядка $\kappa \approx 3 \times 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$ только на 30% меньше чем экспериментальное значение сжимаемости воды).

Возможные последствия от скачка электростатического потенциала $\sim 0.5 \text{ В}$ на поверхности воды могут быть самые разные. Этот поверхностный потенциал существенно влияет на характер взаимодействия на определенном слое воды на межфазной границе. Адсорбируясь на межфазной границе анионы выигрывают на свободной энергии порядка $20 k_B T$. Поэтому в водных растворах ионов, анионы должны накапливаться на поверхности межфазной границе вода/воздух. Действительно в большинстве случаев межфазная граница воды, особенно при гидрофобных поверхностях оказывается отрицательно заряженным. Однако, расчеты с использованием МД методов показывают, что взаимодействия ионов с поверхностным слоем воды довольно сложный и доминируют ион- специфичные эффекты.

Во многих экспериментальных работах, где исследовались взаимодействия между макроскопическими гидрофобными объектами, было обнаружено, что гидрофобное взаимодействие между большими молекулами может возникать на расстояниях порядка 1 нм до несколько микрон, что эквивалентно сотни и тысячи молекулярных диаметров, и наводит на мысль о некоем коллективном упорядочении молекул воды на больших расстояниях между гидрофобными

поверхностями. Дальнодействующий характер гидрофобного взаимодействия был объяснен тем, что между поверхностями могут возникать воздушные пузырьки, которые образуют межповерхностный “мост”, тем самым стимулируют их сближение. Образование слоя истощения, возможно, является одним из причин возникновения полостей и воздушных пузырьков при взаимодействии гидрофобных объектов и адсорбции малых гидрофобных частиц, например полимерных молекул на гидрофобных поверхностях.

В четвертой главе «Адсорбция ионов на межфазной границе вода-гидрофобная матрица» приведены результаты исследования адсорбционных свойств ионов на межфазной границе вода-воздух с использованием недавно оптимизированных неполяризуемых силовых полей для ионов. Межфазное сродство ионов йода оказалось довольно небольшим, и демонстрирует заметный минимум на кривой ПСС со значением около 2 кДж/моль (Рис.3). Различие в межфазном сродстве между галогенид-анионами, т.е. ион-специфичный вклад, может быть объяснено адаптированной к межфазной границе стандартной теорией гидрофобной сольватации. Все конфигурационные силы для катионов имеют отталкивающий характер. Для всех трех наборов параметров, отталкивающая сила для Li^+ , самого малого по размеру катиона, существенно ниже, чем для других катионов. Для галлоидов наблюдается четкий порядок для ПСС: большой по размеру анион йод притягивается к поверхности, другие анионы отталкиваются от поверхности сильнее с уменьшением их размера.

Поскольку межфазное сродство довольно мало, прямое моделирование методом МД при конечных концентрациях не может дать должным образом сходящиеся профили концентрации и, следовательно, не может использоваться для расчета поверхностных натяжений согласно уравнению Гиббса. Поэтому было использовано расширенное уравнение Пуассона - Больцмана, основанное на моделировании ПСС для ионов. Рассчитанные поверхностные натяжения согласуются количественно с экспериментальными данными и отражают тенденцию свойств ионов, обнаруженную Хофмайстером, а также аномальное поведение ионов лития.

На рисунке 4, показаны результаты изменения поверхностного натяжения относительно к чистой МГ вода-воздух, как функция концентрации ионов для всех возможных комбинации ионов с использованием силовых полей (сет 3 в таблице 2) галлоидных ионов, рассчитанных согласно модифицированному уравнению Пуассона-Больцмана (ПБ) (1) и уравнению Гиббса (2).

$$\epsilon_0 \frac{d}{dz} \epsilon_r(z) \frac{d}{dz} \Phi(z) = - \sum_i q_i c_i^{\text{bulk}} e^{-[V_i^{\text{PMF}}(z) - q_i \Phi(z)]/k_B T} \quad (1)$$

$$\text{и} \quad \Delta_\gamma(c^{\text{bulk}}) = -k_B T \int_0^{c^{\text{bulk}}} dc^0 \sum_i \frac{\Gamma_i(c^0)}{c^0} \quad (2)$$

Поправки из-за неидеальности решения довольно малы, и в большинстве практических применений им можно пренебречь. Интегрирование в уравнении (2) выполняется численно с шагом 0.01 моль / л. Приближение ПБ, основано на подходе среднего поля и известно, что оно плохо работает для концентрированных растворов ионов, потому что не учитываются

взаимодействия, связанные с изменением объема и для мультивалентных ионов, где не учитываются корреляционные эффекты.

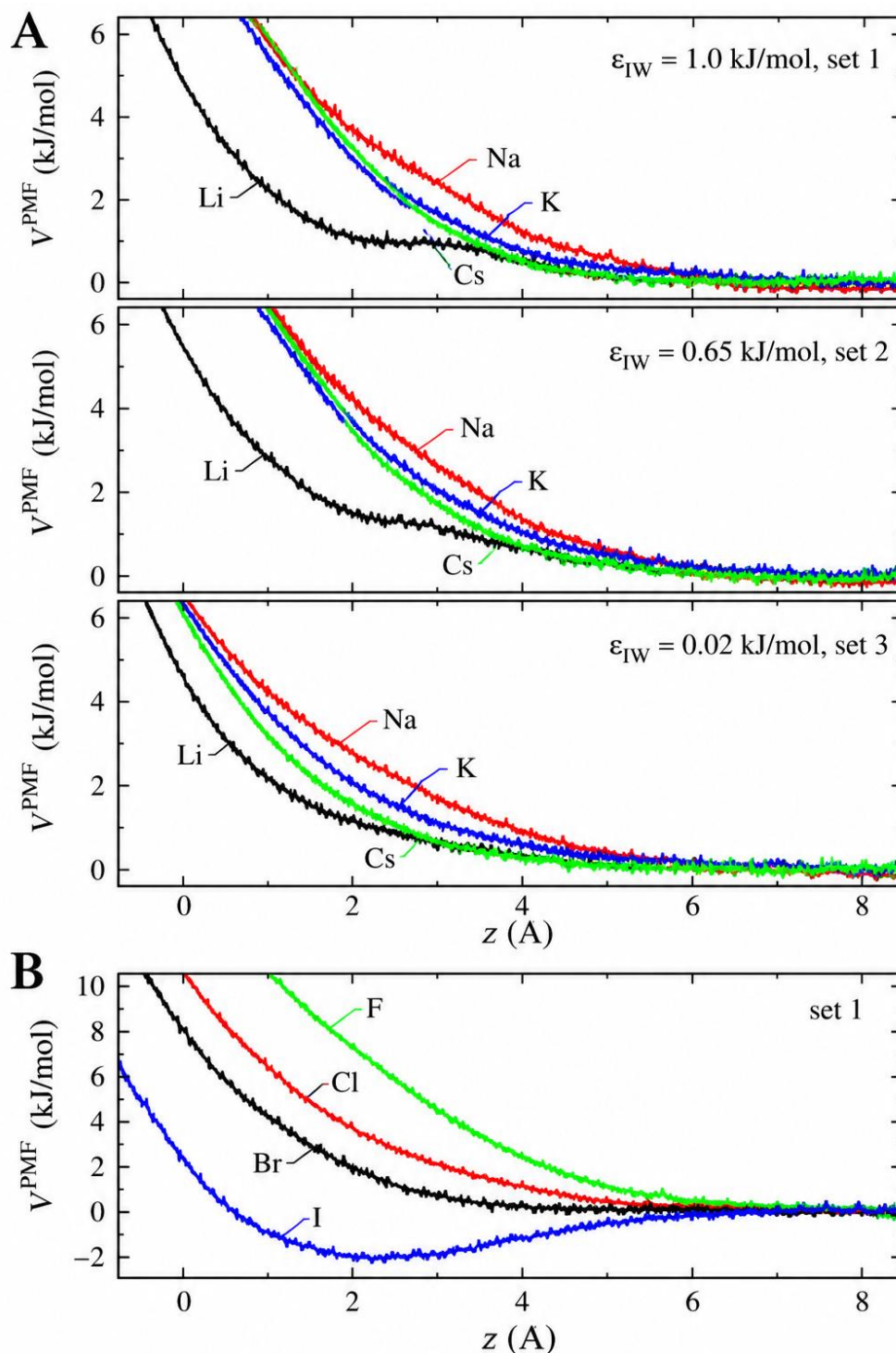


Рисунок 3. Средняя конфигурационная сила на межфазной границе вода - воздух полученных методом молекулярной динамики для (А) щелочных металлических катионов с набором параметров 1, 2, и 3 приведенных в Таблице 2 и (В) галлоидных анионов с набором параметров 1 использованных для йода.

Подводя итог можно сказать, что правильно оптимизированные по объему силовые поля ионов являются трансферабельными относительно межфазных ситуаций и таким образом точно демонстрируется связь между объемными и межфазными ион-специфичными эффектами Хоффмайстера в случае МГ вода-воздух. В конце подробно хочется остановиться на работоспособности поляризуемых и неполяризуемых силовых полей в рамках моделирований межфазных свойств электролитов.

Хотя ориентационная поляризуемость воды является намного больше, чем его атомная поляризуемость и нет сомнения в том, что атомная поляризуемость возникает, что особенно важно для воды и ионов, которые находятся близко к другим малым по размеру ионам. Действительно, квантово-химические расчеты демонстрируют, что эффекты, связанные с поляризуемостью вносят, например, для NaCl существенный вклад в энергию ион-ионного взаимодействия, составляющую порядка 25 кДж/моль в вакууме, и это само по себе достаточно для объяснения энергии ионной связи без необходимости привлечения дополнительных квантово-химических эффектов.

Таблица 2

Параметры потенциала взаимодействия Леннарда -Джонса неполяризуемых жестких частиц использованные для описания свойств ионов методом молекулярной динамики.

Ион	Набор 1		Набор 2		Набор 3		Набор 4	
	σ_{IW}	ϵ_{IW}	σ_{IW}	ϵ_{IW}	σ_{IW}	ϵ_{IW}	σ_{IW}	ϵ_{IW}
Li	2.27	1.00	2.32	0.65	3.02	0.02		
Na	2.65	1.00	2.70	0.65	3.49	0.02		
K	2.97	1.00	3.03	0.65	3.85	0.02		
Cs	3.25	1.00	3.30	0.65	4.17	0.02		
F	3.30	0.55						
Cl	3.78	0.52						
Br	4.00	0.37						
I	4.25	0.32	4.09	0.80	4.25	0.50	4.09	0.53

ПСС полученные моделированием использованы в качестве соответствующих аналитических функции в расчетах приращения поверхностного натяжения с уравнением (1). При этом для расчетов были использованы сет 1 (анионы) и сет 3 (катионы). На более упрощенном уровне, поляризуемое силовое поле с тремя регулируемыми параметрами должно учитывать более точное описание реальности, чем неполяризуемое силовое поле всего с двумя параметрами. Несмотря на это, поляризуемое ионное силовые поля из литературных данных, которые были взяты для проверки, оказались оптимизированы недостаточно и показали наихудшие результаты, чем оптимизированные неполяризуемые параметры взаимодействия.

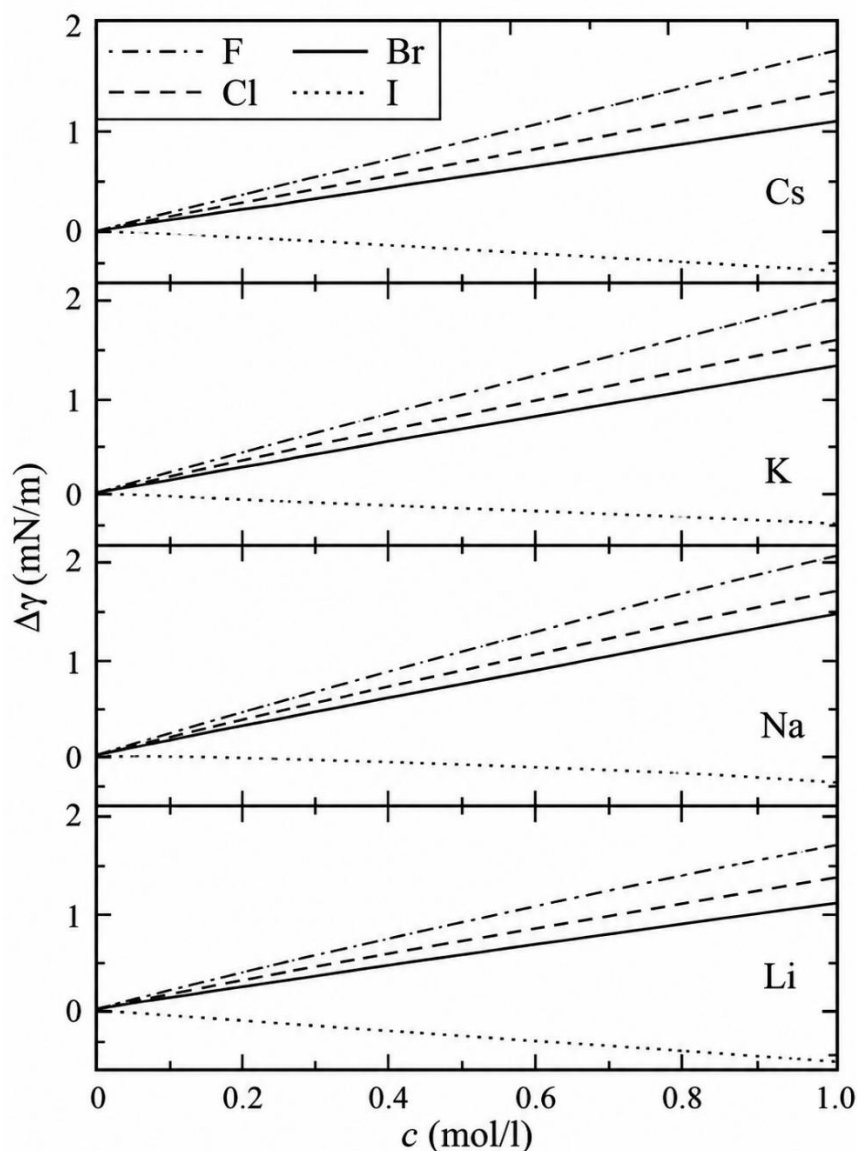


Рисунок 4. Приращение поверхностного натяжения на МГ вода-воздух как функция концентрации щелочно-галлоидных ионов, полученных уравнением адсорбции Гиббса (2) совместно с модифицированным уравнением Пуассона-Больцмана (1).

Как это было показано подробно, свободная энергия сольватации для галлоидных натриевых электролитов, полученная с использованием поляризуемого поля отличается от экспериментальных данных на 40 кДж/моль, тогда как полученные оптимизированные неполяризуемые параметры силового поля, снижают эту ошибку примерно до 1 кДж/моль. С учетом этих данных неудивительно, что изменение поверхностного натяжения при использовании поляризуемых параметров, для NaI при концентрации 1 моль/л дает ошибочные значения как это видно на рисунке 3. Более того, если схемы демпфирования представляют собой моделирование поляризуемого силового поля, для того чтобы обойти «поляризационную катастрофу», вводится дополнительный параметр силового поля, который может существенно повлиять на результаты моделирования. Часто аргументируется,

что ионы с большой поляризуемостью охотно адсорбируются на водных межфазных границах, из-за ярко выраженных электрических полей, связанных с межфазной ориентацией диполей молекул воды, как это детально обсуждено в работе. Хотя тот факт, что эффекты гидрофобной сольватации достаточны для объяснения межфазной активности иона такого, как например йода, наблюдаемых в моделированиях этот аргумент требует серьезной доработки, так как избыточная поляризуемость (т.е. разница между ионной поляризуемостью и поляризуемостью вытесненной воды) отрицательна. Предыдущие сравнения между характеристиками поляризуемых и неполяризуемых силовых полей в межфазных геометриях были основаны на неправильных параметрах неполяризуемого силового поля и поэтому имели лишь ограниченную предполагаемую силу. Скорее всего, это изменится в будущем, когда будут доступны строго оптимизированные поляризуемые силовые поля.

В пятой главе «Ориентационно-индуцированная адсорбция гидратированного протона, насыщенного на воздушно-водной межфазной границе» были исследованы поверхностное натяжение электролитов и сродство иона на межфазной границе вода-воздух на основе классического, термодинамически согласованного моделирования методом молекулярной динамики. Поверхностные натяжения растворов NaOH, HCl и NaCl показывают хорошее количественное соответствие с экспериментом. Из исследованных ионов только H_3O^+ адсорбируется на МГ вода-воздух. Адсорбция иона доказано появлением глубокой потенциальной ямы, вызванной ориентацией диполя H_3O^+ в межфазном электрическом поле, что было подтверждено *ab initio* моделированием.

Рассмотрим межфазную поверхность A с поверхностью натяжения γ , разделяющую фазу воды (w) и пара (v). Избыточные величины, относящиеся к поверхности, обозначаются σ . На поверхности адсорбированных частиц N_i^σ типа i с химическим потенциалом μ_i . Изотерма Гиббса связывает общий избыток ионной поверхности с разницей в поверхностном натяжении [Уравнение (3)].

$$d\gamma = - \sum_i \frac{N_i^\sigma}{A} d\mu_i \quad (3)$$

Количество адсорбированных частиц в плоской межфазной области, расположенной в точке $z=z_0$, определяется выражением в (4),

$$\frac{N_i^\sigma}{A} = \int_{-\infty}^z (c_i(z) - c_i^v) dz + \int_{z_0}^{\infty} (c_i(z) - c_i^w) dz \quad (4)$$

c_i - концентрация частиц i и z - координата, перпендикулярная межфазной границе. Когда z_0 равно разделительной поверхности Гиббса z_{GDS} воды (определяемой как позиция, для которой избыток воды равен нулю, $N_{\text{H}_2\text{O}}^\sigma = 0$), сумма в уравнении (3) сводится к сумме положительных и отрицательных ионов. Используя $d\mu_i = k_B T d \ln a_i$, причем a_i является ионной активностью и k_B является константой Больцмана, приводятся в [Уравнении (5)]

$$d\gamma = -k_B T \sum_{i=\pm} \frac{\Gamma_i}{c_0} \frac{d(\ln a_{\pm})}{d(\ln c_0)} dc_0 \quad (5)$$

где c_0 - концентрация соли в объеме, а $a_{\pm} = (a_+^p a_-^q)^{1/(p+q)}$ - средняя активность соли со стехиометрическими коэффициентами p и q . Log/log производные $d(\ln a_{\pm})/d(\ln c_0)$ является функцией c_0 , которая близка 1 при умеренных значениях c_0 . В уравнении (5.3), избыток ионов на воздушно-водной межфазе определяется в уравнении (5.4)].

$$\Gamma_i = \int_{-\infty}^{z_{GDS}} c_i(z) dz + \int_{z_{GDS}}^{\infty} (c_i(z) - c_0) dz \quad (6)$$

Поэтому знак $d\gamma/dc_0$ определяется знаком $\sum_i \Gamma_i$: $d\gamma/dc_0 < 0$, указывающим на адсорбцию, $d\gamma/dc_0 > 0$ указывает на уменьшение. Снимки моделирования и профили плотности $c_i(z)$, с указанием $c_i(z)$ показаны на рисунке 5. Информация о сродстве индивидуальных ионов относительно поверхности может быть получена при сравнении ионных пар с одним общим видом.

На рисунке 5 представлены распределение ионов в водных растворах HCl (A и B) и NaOH (C и D) при $c_0 \approx 0.5$ моль/л. Вставка в (A) подчеркивает преобладающую ориентацию H_3O^+ с атомами водорода, направленными в сторону воды фаза. Экспериментально определенные производные линий $d\gamma/dc_0$ для разных ионных пар показаны на рисунке 6. Экспериментальные данные для поверхностного натяжения γ как функция концентрации соли c_0 для ионных пар, полностью диссоциирующих в растворе, следуют прямым линиям (Рис.7).

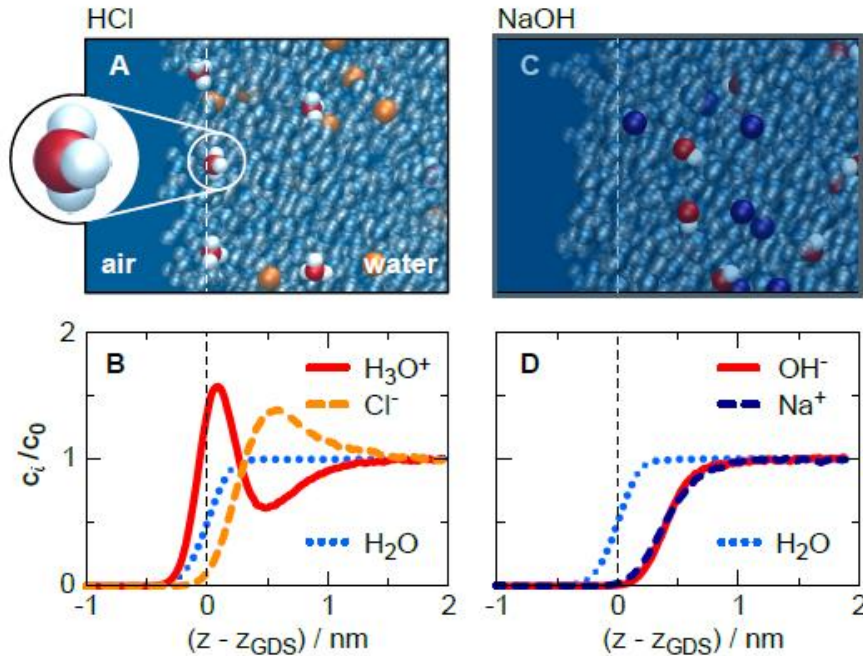


Рисунок 5. Моментальные снимки моделирования (A и C) и профили плотности $c_i(z)/c_0$ (B и D), где c_0 - объемная концентрация соли в зависимости от $z - z_{GDS}$, где z_{GDS} — разделяющая поверхность Гиббса воды

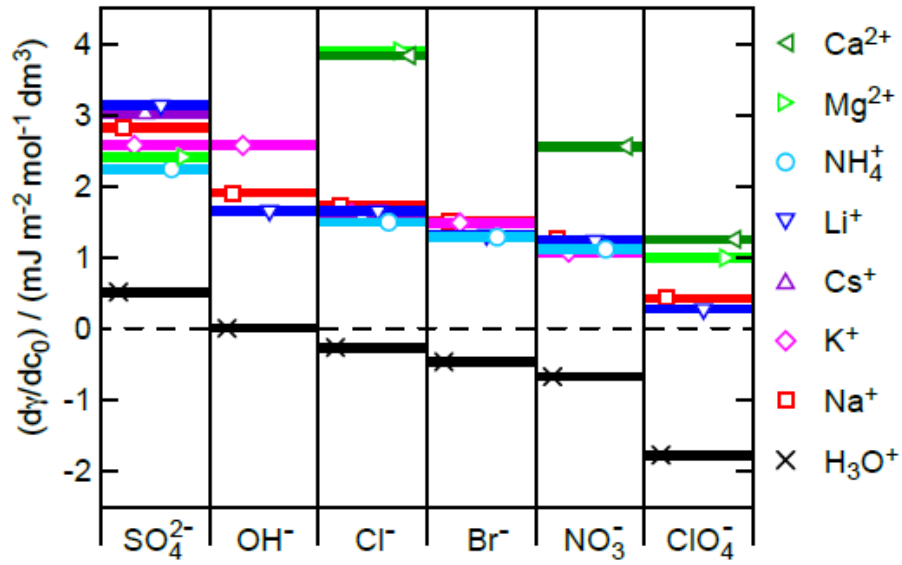


Рисунок 6. Производная экспериментального значения поверхностного натяжения электролита по концентрации соли c_0 для разных ионных пар.

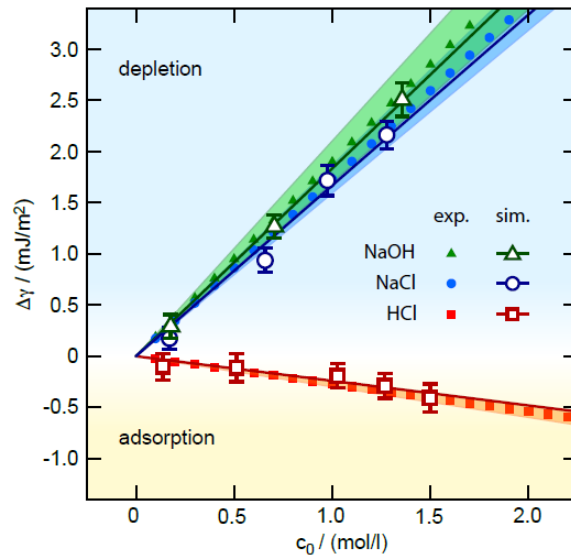


Рисунок 7. Изменение поверхностного натяжения воздух-вода в зависимости от объемной концентрации соли c_0 в экспериментах и классическом моделировании. Сплошные символы соответствуют экспериментальным данным, заштрихованная область указывает на 90% доверительный интервал. Незакрашенные символы соответствуют моделированию, где поверхностное натяжение было рассчитано с использованием уравнения 5.

Чтобы изучить поверхностные средства H_3O^+ при нейтральном pH, мы рассчитали потенциал средней силы V_{PMF}^i одиночных ионов ($i \in \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{Na}^+$ с использованием зондирующего отбора проб. Также для одного иона H_3O^+ $V_{PMF}^{\text{H}_3\text{O}^+}$ имеется четкий минимум вокруг положения z_{GDS} с глубиной приблизительно $1 k_B T$ (рис. 5A). Остальные ионы вытесняются из межфазной области с $V_{PMF}^i \approx 3.5 k_B T$ при $z = z_{\text{GDS}}$. На чистой воздушно-водной межфазе (pH

7), концентрация $c_i \approx c_0 \exp[-V_{PMF}^i/k_B T]$ действительно указывает на поверхностный избыток H_3O^+ , при этом OH^- высвобождается в объем (рис. 5С, вкладка).

Что вызывает сильную межфазную адсорбцию H_3O^+ ? Левая вкладка на рисунке 5В, показывающая косинус угла θ между диполем и осью z от классического моделирования, демонстрирует, что H_3O^+ почти идеально ориентирован с атомами водорода, обращенными к водной фазе (красная сплошная линия), а также показанном на снимке на рис.8А. Эта ориентация согласуется с колебательной суммарной частотой экспериментов. Межфазные молекулы воды также имеют преимущественную ориентацию (синяя сплошная линия). Средние ориентации молекул H_2O и H_3O^+ от классических симуляций хорошо согласуются с результатами симуляций *ab initio* протонированной поверхности нефти и воды (символы в левой вкладке на рис.8В). Последовательная ориентация H_2O показано с использованием классических и *ab initio*-моделирования на МГ вода-воздух. Поскольку образование водородных связей в воде зависит от относительной ориентации OH связей, мы использовали дипольную энергию ориентированной H_3O^+ в z -зависимом межфазном электрическом поле $E_z(z)$, вызванном ориентированными молекулами воды, в качестве прокси для водородной связи. Знак $E_z(z)$ (рис. 8в, правая вкладка) согласуется с результатами симуляций *ab initio*, принимая во внимание, что ионы только зондируют пространство между молекулами воды. Заметим, что $E_z(z)$ берет вклад от электрических моментов более высокого порядка, чем диполь. Z -зависимый вклад в свободную энергию относительных молекулярных ориентаций, $|\mu|\langle \cos\theta \rangle E_z(z)$, с дипольным моментом H_3O^+ , равным $|\mu|=0.066$ е nm, демонстрирует притягивающую яму около 4 кВТ (рис. 8в). Аналогичный результат дает использование расширенного распределения точечных зарядов вместо идеального диполя. Хотя ожидается, что другие вклады, такие как ван-дер-Ваальс и взаимодействия зарядов изображений, также сыграют свою роль, глубокая притягивающая яма, показанная на рисунке 8в демонстрирует, что энергия ориентации диполя достаточна для объяснения адсорбции межфазного протона. Эта благоприятная относительная ориентация H_3O^+ и водных диполей идентифицирует усиленную способность связывания водорода на межфазе как механизм межфазной активности протона.

Результаты моделирования МГ воздух-вода с использованием последовательного термодинамического подхода показывает, что H_3O^+ адсорбируется на МГ в широком концентрационном диапазоне, что количественно согласуется с измерениями поверхностного натяжения (Рис.7). Адсорбцию можно понять в терминах ориентации H_3O^+ в межфазном слое воды. Ориентации ионов, обнаруженные при моделировании *ab initio*, подтверждают этот механизм адсорбции. При низком pH результирующая картина адсорбированных протонов на межфазной границе соответствует кинетическим измерениям потенциала ζ . Однако при нейтральном pH адсорбция протонов, обнаруженная в этом исследовании, явно противоречит

наивной интерпретации кинетических измерений. Тем не менее, это не является фундаментальным противоречием, поскольку следует иметь в виду, что в дополнение к средству поверхности кинетические измерения исследуют различные другие межфазные свойства,

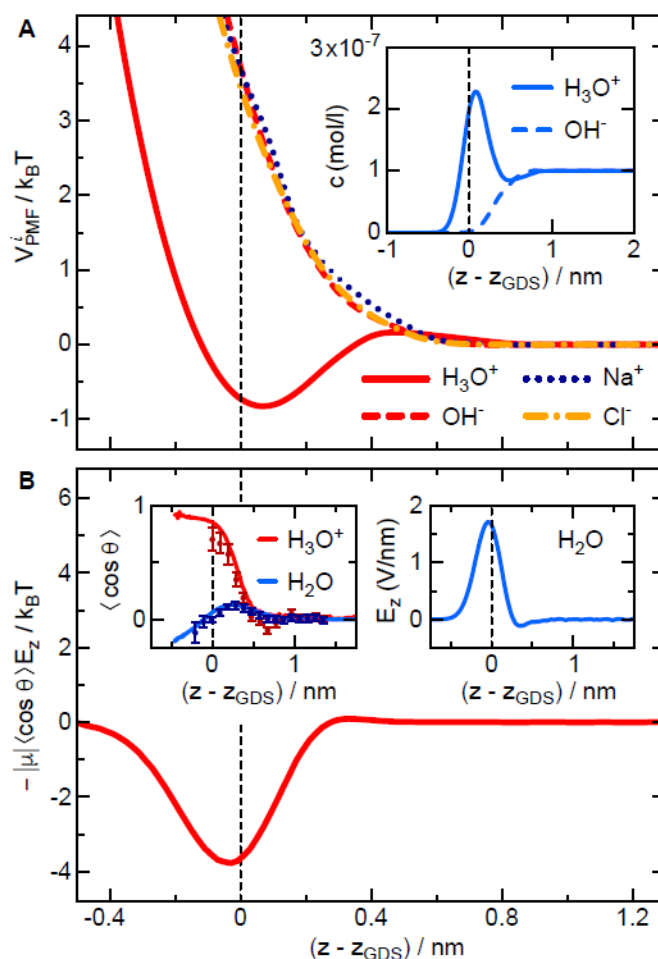


Рисунок 8. (А) Потенциал средней силы V_{PMF}^i , в единицах $k_B T$ в зависимости от расстояния до разделительной поверхности Гиббса, z_{GDS} , для четырех различных ионов. На вставке показана предположительная плотность ионов профиля, $c_i(z) \approx c_0 \exp [V_{PMF}^i(z)/k_B T]$, для воды при $\text{pH} = 7$ ($c_0 = 10^{-7}$ моль/л). (В) Дипольный вклад в энергию иона H_3O^+ , $-|\mu|E_z \langle \cos \theta \rangle$. На вставке слева показана ориентация H_3O^+ и H_2O , рассчитанная из классического моделирования при $c_0 = 1$ моль/л HCl (сплошные линии) и моделирование *ab initio* при $c_0 = 5$ моль/л HCl (символы).

Моделирование *ab initio* было выполнено на границе раздела гексан-вода, чтобы лучше локализовать поверхность. Зависимость от z классического электрического поля $E_z(z)$ на чистой границе раздела воздух-вода, вызванная по водной ориентации, показана на правой вставке. Такие как поверхностная вязкость и диэлектрическая характеристика. Фактически, сильная преимущественная ориентация, влияющая на сродстве ионов к поверхности, также будет влиять на кинетику H_3O^+ , как было показано ранее. Так как результаты экспериментальных данных и метода молекулярной динамики,

количественно согласуются, мы пришли к заключению, что H_3O^+ адсорбируется на воздушно-водной межфазной границе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных теоретических исследований процессов адсорбции ионов и механизмов образования разряженного слоя на межфазной границе вода/гидрофобное тело были получены следующие результаты:

1. Обнаружен кроссовер от адсорбции воды при малых размерах неполярных тел ($\sim 4 \text{ \AA}$) к десорбции для гидрофобных тел с размером $10 \text{ \AA}$ и больше, заключающийся в том, что свободная энергия неполярных тел малым размером коррелирует линейно с объемом, а большие с поверхностью причем площадь поверхности должен быть рассчитана включая радиус частиц + длину “высушивания”. На основе нового механизма кроссовера между режимами несмачивания и смачивания рассчитана длина высушивания на гидрофобных подложках;

2. Выявлено, что длина «истощения» очень чувствительна к радиусу кривизны неполярных тел. Для сферического тела с радиусом $R=18 \text{ \AA}$, мы нашли длину «истощения» как $d_1 \sim 2 \text{ \AA}$, и для $R=10 \text{ \AA}$, $d_1=0.5 \text{ \AA}$. Это означает, что в реальных случаях, в экспериментах поверхности, имеющие даже малые шероховатости, могут привести к уменьшению длины «истощения»;

3. Установлено, что длина «истощения» увеличивается с ростом температуры существенно. Этот эффект может быть использован в экспериментах для создания разряженного слоя определенной толщины на поверхности гидрофобных субстратов;

4. Показано, что длина «истощения» очень устойчива по отношению к давлению. Только при давлениях $\sim 2000 \text{ атм}$, она сужается существенно. Поверхностный электростатический потенциал воды $+0.5 \text{ В}$ на межфазной границе вода-гидрофобное тело довольно нечувствительна к изменению температуры. Это обусловлено тем, что молекулы воды сильно ориентированы на границе раздела вода-гидрофобное тело;

5. Моделирование межфазной границы воздух-вода с использованием термодинамического последовательного подхода показывает, что H_3O^+ адсорбируется на межфазной границе при всех концентрациях, что количественно согласуется с измерениями поверхностного натяжения. Таким образом, на основе экспериментальных данных и по результатам теоретических расчетов методом молекулярной динамики было доказано, что H_3O^+ адсорбируется на воздушно-водной межфазной границе.

6. Исследования адсорбционных свойств ионов на межфазной границе вода-воздух с использованием оптимизированных неполяризуемых силовых полей для ионов показало, что межфазное сродство ионов йода оказалось довольно небольшим, и демонстрирует заметный минимум на кривой ПСС со значением около 2 кДж/моль .

7. Различие в межфазном сродстве между галогенид-анионами, т.е. ион-специфичный вклад, объяснено адаптированной к межфазной границе

стандартной теорией гидрофобной сольватации- расширенное уравнение Пуассона - Больцмана, основанное на моделировании ПСС для ионов. Рассчитанные поверхностные натяжения согласуются количественно с экспериментальными данными и отражают тенденцию свойств ионов, обнаруженную Хофмайстером, а также аномальное поведение ионов лития.

8. Установлена, что правильно оптимизированные по объему силовые поля ионов являются трансферабельными относительно процессов в межфазных границах и таким образом точно демонстрируется связь между объемными и межфазными ион-специфичными эффектами Хофмайстера (Hofmeister) в случае МГ вода-воздух.

9. Методом молекулярного моделирования межфазной границы воздух-вода с использованием последовательного термодинамического подхода показано, что H_3O^+ адсорбируется на МГ в широком концентрационном диапазоне, и полученные результаты количественно согласуются с измерениями поверхностного натяжения.

**“TIQXMMI” MTU HUZURIDAGI FUNDAMENTAL VA AMALIY
TADQIQOTLAR INSTITUTI HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR
BERUVCHI DSc.03/06.11.2025.K/FM.10.09 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI FANLAR AKADEMIYASI
MATERILASHUNOSLIK INSTITUTI**

MAMATQULOV SHAVKAT ISROILOVICH

**SUV/GIDROFOB JISMLAR FAZALARARO CHEGARASIDAGI IONLAR
ADSORBSIYASI**

02.00.04 – Fizik kimyo

**FIZIKA-MATEMATIKA FANLARI DOKTORI (DSC)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Toshkent–2026

Fizika-matematika fanlari doktori (DSc) dissertatsiyasi mavzusi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy Attestatsiya Komissiyasida B2024.1.DSc/FM259 raqami bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya O'zR Materialshunoslik institutida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus va ingliz (rezume)) Ilmiy Kengash veb-sahifasida(www.ifar.uz) hamda "Ziyonet" Axborot-ta'lim portalida(www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy maslahatchi:

Ruzimuradov Olim Narbekovich

kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Yusupov Maqsudbek Sultanmuratovich

fizika-matematika fanlari doktori

Sapayev Ibroxim Bayramdurdiyevich

fizika-matematika fanlari doktori

Markus S Miettinen

Norvegiya Bergen universiteti professori

Yetakchi tashkilot:

O'zR FA Ion, plazma va lazer texnologiyalari instituti

Dissertatsiya himoyasi "TIQXMMI" Milliy tadqiqot universiteti huzuridagi Fundamental va amaliy tadqiqotlar instituti huzuridagi DSc.03/06.11.2025.K/FM.10.09 raqamli Ilmiy Kengashning 2026 yil "_____" soat ____ dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 100000, Toshkent shahri, Mirzo Ulug'bek tumani, Qori Niyoziy 39, Fundamental va amaliy tadqiqotlar instituti. Tel. (+99871) 237-09-61; faks (+99871) 237-09-62; e-mail: info@ifar.uz).

Dissertatsiya bilan Fundamental va amaliy tadqiqotlar institutining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (____ raqami bilan ro'yxatga olingan). (Manzil: 100000, Toshkent shahri, Mirzo Ulug'bek tumani, Qori Niyoziy 39, FATI. Tel. (+99871) 237-09-61).

Dissertatsiya avtoreferati 2026 yil "_____" kuni tarqatildi.

(2026 yil "_____" dagi ____ raqamli reestr bayonnomasi).

J.I. Razzokov

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy Kengash raisi,
k.f.d., katta ilmiy xodim

E.X. Karimbayev

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy Kengash
kotibi, f.-m.f.d., katta ilmiy xodim

U.B. Xalilov

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy Kengash
qoshidagi ilmiy seminar raisi, f.-m.f.d.,
yetakchi ilmiy xodim

KIRISH (fan doktori (DSc) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. So‘nggi yillarda dunyo miqyosida zaryadlangan zarrachalarning fazalararo chegaralarda kvant effektlarini hisobga olib adsorbsiyasini o‘rganishga bo‘lgan qiziqish bejiz emas. Bu yo‘nalishning praktika va ilmiy jihatdan dolzarbligi shubhasizdir. Bunday hodisalarni o‘rganishning fundamental ahamiyati shundaki, ionlarning ko‘plab tabiiy va texnologik jarayonlarga ta’sir qilish mexanizmlarini aniqlash, masalan, ionlarning RNK va oqsillar bilan bog‘lanishi, CO₂ ning tuzli suvda so‘rilishi, muz kristallanishi, suv oshishishi, qattiq-suyuqlik chegarasida ionlarning harakati, ion kanallari va energiya yig‘uvchi tizimlar uchun muhim va dolzarb vazifa hisoblanadi. Ionlarning solvatsiya konfiguratsiyasi va dinamikasi ushbu jarayonlarni bevosita belgilaydi. Ammo hatto eng sodda bir atomli ionlar uchun ham, ionlar keltirib chiqaradigan maxsus effektlarning asosiy kelib chiqishi hali ham noaniq bo‘lib qolmoqda.

Gidrofob yuzalar, ularda reaktiv guruhlarining yo‘qligiga qaramay, xuddi zaryadlangan gidrofil yuzalar kabi va shunga o‘xshash rN bog‘liqlikka ega bo‘lgan elektrokinetik potentsiallarini namoyon etadi. Gidrofob yuzalardagi elektr potentsialning paydo bo‘lishini tushuntirish mumkin bo‘lgan sabablardan biri, bu gidrofob obyektlarda diffuziya va kondensatsiya natijasida ionlarning chegaralash fazasidagi adsorbsiyasi sodir bo‘lishi. Ammo Vagner, Onzager va Samaras (WOS) nazariyasi shuni ko‘rsatadiki, ionning dielektrik ajratuvchi chegarasiga yaqinlashishi sirt zaryadini induktsiyalab, uni chegara hududidan itaradi. Gibbsning adsorbsion izoterma tenglamalariga ko‘ra, chegaralararo sohada ion yetishmovchiligi sirt tarangligini oshiradi. Shunga qaramasdan, ko‘plab eksperimental ishlar aksincha effekt ko‘rsatdi. Masalan, fotoelektron spektroskopiya bo‘yicha tajribalar ayrim anionlar havo-suv chegarasida mavjud bo‘lishini ko‘rsatdi. Ionlarning gidrofob yuzalarga tortilish moyilligi Xofmayster ishlarida ham qayd etilgan. U, shuningdek, WOS tadqiqotlarida e’tiborsiz qoldirilgan dispersion kuchlar ionning o‘ziga xosligini ta’kidlagan. Garchi dispersion kuchlar ionlarning gidrofob yuzalar bilan o‘zaro ta’sirlanishi uchun muhim bo‘lsa-da, ular katta galoid anionlarining havo-suv chegarasiga bo‘lgan yaqinligini tushuntira olmaydi, bunda dispersion kuchlar kichik, kuchli polyarizatsiyalanadigan anionlarni esa emas, kam polyarizatsiyalanadigan kationlarning adsorbsiyasini rag‘batlantiradi. Shunday qilib, suv-gidrofob tananing chegarasida ionlarning adsorbsiyasi bo‘yicha eksperimental ma’lumotlar qarama-qarshi va bu jarayonning mexanizmi to‘liq o‘rganilmagan.

Bugungi kunda dunyoda ionli suyuqliklar va elektrolit eritmaları yangi materiallarni sintez qilish uchun potentsial muhit sifatida ko‘rib chiqilmoqda. Bular kvant nuqtalari, geterogen katalizatorlar, nodir yer elementlarini ekstraksiya qilish, vodorod energetikasi uchun nano‘govakli materiallar yaratish, belgilangan xususiyatlarga ega nanozarrachalar va klasterlar hosil qilish kabi turli xil maqsadlarga xizmat qiladi.

O‘zbekiston Respublikasida hozirgi vatqda elektrolitlarning sathlardagi xatti-harakatlarini, ham nazariy, ham eksperimental jihatdan o‘rganishga alohida e’tibor qaratilmoqda. Ushbu mavzu yashil energetikani rivojlantirish uchun fotoelektrokatalitik suv parchalanish nuqtai nazaridan dolzarb hisoblanadi. Respublikamizda fundamental fanlarning muvaffaqiyatli rivojlanishi va ularning amaliy qo‘llanilishida katta ahamiyatga ega bo‘lgan asosiy yo‘nalishlar 2017–2021 yillarda O‘zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo‘yicha Harakatlar strategiyasida aks ettirilgan.

Mazkur dissertatsion ish ma’lum darajada O‘zbekiston Respublikasi Prezidenti Shavkat Mirziyoyev tomonidan 2017 yil 7 fevralda imzolangan № UP-4947-sonli “O‘zbekiston Respublikasi yanada rivojlantirish bo‘yicha Harakatlar strategiyasi”ga muvofiq vazifalarni amalga oshirishga qaratilgan. Shuningdek, ushbu dissertatsion tadqiqot O‘zbekiston Respublikasi Prezidenti tomonidan 2015 yil 15 dekabrda qabul qilingan PP-1442-sonli “2011–2015 yillarda O‘zbekiston Respublikasi sanoatini rivojlantirishning ustuvor yo‘nalishlari to‘g‘risida”, 2017 yil 7 fevralda qabul qilingan № UP-4947-sonli “O‘zbekiston Respublikasini 2017–2021 yillarda rivojlantirishning beshta ustuvor yo‘nalishlari bo‘yicha Harakatlar strategiyasini amalga oshirish choralari to‘g‘risida” va 2017 yil 17 fevralda qabul qilingan № PP-2789 sonli “Fanlar akademiyasi faoliyatini, ilmiy-tadqiqot faoliyatini tashkil etish, boshqarish va moliyalashtirishni yanada takomillashtirish choralari to‘g‘risida” kabi qarorlarda belgilangan vazifalarni, shuningdek, so‘nggi yillarda ushbu sohada qabul qilingan boshqa normativ-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni bajarishga xizmat qiladi.

Bizning respublikamizda qayta tiklanadigan energiya manbalarini rivojlantirish va vodorod energetikasi uchun samarali materiallarni ishlab chiqish konsepsiyasi ishlab chiqilgan. Shu bilan birga, dissertatsiya ishida olingan natijalar O‘zbekiston Respublikasi Prezidenti tomonidan 2021 yil 9 aprelda qabul qilingan “O‘zbekiston Respublikasida qayta tiklanadigan va vodorod energetikasini rivojlantirish choralari to‘g‘risida”gi PQ-5063-sonli qarorda belgilangan vazifalarni hal qilishda qo‘llanilishi mumkin.

Shunday qilib, gidrofobik yuzalarda elektrolitlarning adsorbsiyasini o‘rganishga qaratilgan intensiv tadqiqotlarga qaramay, suv/gidrofobik yuzalar oralig‘idagi fazalararo zaryadlarning paydo bo‘lishi muammosi o‘z yechimini kutmoqda.

O‘zbekiston Respublikasi fan va texnologiyalarining rivojlanishining ustuvor yo‘nalishlariga tadqiqotlarning mos kelishi. O‘zbekiston Respublikasi Prezidenti iqtisodiy barqarorlikni turli fan yutuqlariga bog‘laydi va ilmiy taraqqiyotning muhimligini ta’kidlaydi. Shu bilan birga, fan va sanoat o‘rtasida mustahkam aloqalarni o‘rnatish muhim vazifa ekani ta’kidlanadi. Ushbu qo‘lyozmada tasvirlangan yondashuv fizika, kimyo, biologiya, geologiya va boshqa qo‘shma sohalarni o‘z ichiga olib, nafaqat ilmiy soha, balki sanoat sektori bilan ham uzviy bog‘liq ekanligi amalda ko‘rsatib berilgan. Bundan tashqari, ilmiy jamiyat va sanoat sektori o‘rtasida simbiotik aloqalarni o‘rnatish zarurligi mavjud. Ushbu dissertatsiyada ko‘rsatib berilgan fizika, kimyo, biologiya, geologiya va boshqa fanlarni yaqinlashtirish yo‘li ilmiy doiralar va sanoat bilan uzviy bog‘liqdir.

Dissertatsiyaning asosiy natijalari PPI-4 hujjatida belgilangan maqsadlar bilan chambarchas bog‘liq bo‘lib, unda qayta tiklanuvchi energiya manbalaridan foydalanish metodologiyalarini ishlab chiqishga, shuningdek, VII – “Kimyo texnologiyasi va nanoteknologiya” fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo‘nalishlariga alohida e‘tibor qaratiladi.

Xorijiy ilmiy tadqiqotlarning dissertatsiya mavzusi bo‘yicha tahlili. Hozirgi kunda yetakchi ilmiy markazlarda, masalan, Germaniya, AQSh, Kanada, Xitoy, Shvetsiya, Yaponiya, Fransiya va Rossiya (Birlashgan Yadro Tadqiqotlari Instituti – Dubna) kabi joylarda elektrolitlarni fazalararo chegaralarda o‘rganish bo‘yicha faol ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda.

Jahon darajasida zamonaviy materialshunoslikda, xususan, metall-ionli batareyalarni yaratish va elektrolitlar ta‘sirini biologik molekulalarning xatti-harakatiga o‘rganishda, shuningdek uglerod nanotuzilgan materiallarni zaryadlangan zarrachalar bilan funksionallashtirish bo‘yicha dolzarb masalalar hal etilgan.

Bundan tashqari, hozirgi vaqtda ilmiy tadqiqotlarning muhim qismi ion suyuqliklari asosida yangi avlod materiallarini olish va ularni sanoat va texnikada samarali qo‘llash, xususan, yuqori energetik materiallar sintezi metodlarini rivojlantirishga bag‘ishlangan. Ionli suyuqliklari bo‘yicha ilmiy tadqiqotlar hozirgi vaqtda ham nazariy, ham eksperimental yo‘nalishlarda faol olib borilmoqda. So‘nggi yillarda MDH davlatlarida ushbu sohadagi tadqiqotlar soni sezilarli darajada oshdi. Novosibirsk davlat universiteti va G.K. Boreskov nomidagi kataliz instituti (Novosibirsk) olimlari Rostok universiteti (Germaniya) hamkasblari bilan hamkorlikda ionli suyuqliklar ichidagi zaryadlangan zarrachalarning xatti-harakatini o‘rgandilar. Bu maqsadda ular turli agregat holatlarda ion suyuqliklardagi kation-kation klasterlarini tahlil qilishning kompleks metodini ishlab chiqdilar.

Shunday qilib, yuqorida sanab o‘tilgan va jahon miqyosida o‘tkazilayotgan tadqiqotlar, zamonaviy suyuqliklar fizikasining asosiy va amaliy vazifalari uchun muhim ahamiyatga ega.

Muammoning o‘rganilganlik darajasi. Dunyoning ko‘plab yetakchi ilmiy markazlarida, shu yo‘nalishning dolzarbligini inobatga olib, ion suyuqliklariga asoslangan muqobil energiya manbalarini yaratish bo‘yicha tadqiqotlar olib boriladi. Noyob metallarini ajratishning eng istiqbolli usullaridan biri, erituvchilar yordamida ekstraksiyalash hisoblanadi. So‘nggi yillarda dunyoda (masalan, Berlinda, Germaniyadagi Maks Plank Institutida, AQShning Massachusets Texnologiya Institutida, Yaponiyaning Tokio Universitetida) ion suyuqliklar organik erituvchilarga, ularning noyob xususiyatlari, masalan, past bug‘ bosimi va yonuvchanliksizlik tufayli “ekologik toza” alternativ sifatida ko‘rib chiqila boshlandi. Ularning fizik-kimyoviy xususiyatlarini osongina tanlash mumkin va endilikda gidrofob ionik suyuqliklar erituvchi ekstraksiyada qo‘llanilmoqda. Metallarni ajratishda ularning qo‘llanilishi, ionik suyuqliklarda foydalanish uchun mos ekstragentlar ishlab chiqish bo‘yicha tadqiqotchilar sa’y-harakatlari tufayli kengaytirildi.

Ionli suyuqliklar, erituvchilar sifatida bir qator reaksiyalarda qo'llanilgan. Ionli suyuqliklarning turli metallorganik reaksiyalarda katalitik faza sifatida qo'llanilishi imkoniyati AQSh va Evropada ko'rib chiqilmoqda.

Akademik P.K.Habibullaev rahbarligida ionli suyuqliklarning turli kimyoviy reaksiyalarda katalitik faza sifatida o'rganilishi bo'yicha tadqiqotlar O'zbekiston Respublikasida o'tkazilgan. Bugungi kunda respublikamizda, ionli suyuqliklarning turli organik molekulalar bilan reaksiya qobiliyatining fizik qonuniyatlarini o'rganishga katta ahamiyat berilmoqda.

Ionlarning solvatatsiya konfiguratsiyasi va dinamikasi, bu jarayonlarni belgilaydigan faktorlar, ionlarning xususiyatlariga bevosita bog'liq. Biroq, hatto eng oddiy bir atomli ionlar uchun ham, ionlar tufayli yuzaga keladigan o'ziga xos ta'sirlarning asosiy kelib chiqishi hali ham aniq emas.

Shunday qilib, suv ionlarining gidrofob sirtlarga nisbatan adsorbsiyasi faol muhokama qilinmoqda va hanuzgacha barcha gidrofob materiallarning elektrlanishiga universal mexanizm boshchilik qiladimi yoki yo'qmi, suv-gidrofob jism o'rtasidagi fazaviy chegarada yuza zaryadlarning shakllanish qonuniyatlari mavjudmi, ularning zararli ta'sirini boshqarish va kamaytirish usullari va fazaviy chegaralardagi kimyoviy reaksiyalar tezligi haqida ma'lumot yo'q. Ushbu dissertatsion ishda muammolar molekulyar dinamika (MD) usullarini qo'llash orqali hal qilindi, xaotrop anionining havo-suv chegarasida adsorbsiyasining Gibbs erkin energiyasini aniqlash uchun. Gibbs erkin energiyasining umumiy entalpiya va entropiya qismlarini ajratgan holda, anionlarning adsorbsiyasi quyidagi mexanizm taklif qilindi: eruvchining qayta taqsimlanishi dominant salbiy entalpiya haydovchi kuchini ta'minlaydi. Ion hajmdan fazaviy chegaraga o'tganda, u bir yoki ikki zaif o'zaro ta'sir qiluvchi solvatatsion suvni yo'qotadi. Ushbu suvlar solvatatsion qobiqda mavjud bo'lgan zaifroq "ion-suv" o'zaro ta'sirlariga qaraganda "hajm-suv" tarmog'ining qismida "suv-suv" kuchliroq vodorod aloqalarini hosil qilishi mumkin.

Dissertatsiya mavzusining ish bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya ishi O'zbekiston Milliy universitetining OT-F-7-52 – "Turli xususiyatga ega organik va noorganik moddalarning o'zaro ta'siri va reaktivlik qobiliyati hamda berilgan xususiyatlar kompleksi bilan yangi birikmalarni olish qonuniyatlari" (2017–2020-yillar) fundamental granti hamda Toshkent shahridagi Turin Politehnika universitetining ilmiy tadqiqot ishlari rejasi doirasida PZ-20170926279 – "Nanostrukturali katalizatorlar ishlab chiqish texnologiyasini yaratish" (2018–2020-yillar) amaliy loyihalari bo'yicha amalga oshirildi.

Ko'rib chiqilayotgan masalalar Ilg'or texnologiyalar markazining 01.94.0003624-sonli BF-2-27 "Nano o'lchamdagi zarrachalarni hosil qilish

mexanizmlari” ilmiy loyihalari dasturining ajralmas qismi hisoblanadi. Vazifalar “Gorizont 2009” jamg‘armalarining (Mari Kyuri stipendiyasi (MC-IIF 2011–2013), DAADning I/78276-sonli granti (Bonn, GFR), A96/26274-sonli grant va A/02/29105-sonli grant, CRDFning ZB2-2000-sonli granti) ko‘magida amalga oshirildi.

Tadqiqotning maqsadi:

Tadqiqot maqsadi kompyuter modellash usullaridan foydalangan holda suv/havo va gidrofob jism/suv fazalararo chegarasidagi zaryadlarning paydo bo‘lish mexanizmini o‘rganishdan iboratdir.

Tadqiqotning vazifalari:

turli o‘lchamdagi va geometriyadagi gidrofob jismlar yaqinidagi suvning tuzilishi va harakatini o‘rganish;

ionlarning molekulalar va sirlarning gidrofobligiga ta’sirini chuqur o‘rganish uchun ion–ion o‘zaro ta’sirini optimallashtirish;

suv/havo va suv/gidrofob jismlarning fazalararo chegarasidagi ionlarning adsorbsiyasida gidrofob ta’sirlarning holatini o‘rganish;

ionlarning elektrolitlar fazalararo xususiyatlariga ta’sirini konsentratsiyasiga bog‘lab o‘rganish;

Tadqiqot obyekti ionli eritmalar, gidrofob materiallar, kolloid eritmalaridir.

Tadqiqot predmeti suv va gidrofob obyektlarning fazalararo chegaralarida ionlarning adsorbsiyasi jarayonlarini o‘rganishdan iboratdir.

Tadqiqot usullari. Tadqiqotda molekulyar dinamika, kvant kimyoviy usullar, zichlik funksional nazariyasi, termodinamik integratsiya usuli, Kirkvud-Baff nazariyasi, o‘rtacha kuch potentsiali usullari qo‘llanildi.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

H_3O^+ ionlari havo/suvning fazalararo chegarasida keng konsentratsion diapazonda adsorbsiyalanadi va olingan natijalar sirt tarangligi o‘lchovlari bilan miqdoriy jihatdan mos kelishi aniqlandi;

kichik o‘lchamdagi qutbsiz jismlar ($\sim 4 \text{ \AA}$) uchun suv bilan namlashidan o‘lchami $10 \text{ \AA}$ va undan ko‘p bo‘lgan gidrofob jismlar uchun namlanmasligigacha bo‘lgan chegara o‘rnatildi;

namlanmaydigan va namlanadigan tartiblar o‘rtasidagi yangi chegara mexanizmi asosida suv va gidrofob obyektlarning fazalararo chegarasidagi qurish uzunligi hisoblab chiqilgan;

namlanmaydigan uzunlik qutbsiz jismlarning egrilik radiusiga juda sezuvchan ekanligi aniqlangan;

harorat oshishi bilan namlanmaslik uzunligi sezilarli darajada oshib borishi va bosimga chidamliligi aniqlangan. Faqat 2000 atm darajasidagi yuqori bosimlarda u sezilarli darajada torayadi;

gidrofob substrat/suvning fazalararo chegarasida $+0.5 \text{ V}$ suvning sirt elektrostatik salohiyati harorat o‘zgarishiga sezuvchan emasligi aniqlandi;

suvdagi elektrolitlarning faollik koeffitsiyentini va suvdagi alohida ionlarning gidratlanishining erkin energiyasini ko‘paytirishga asoslangan suvdagi ionlarning o‘zaro ta’siri parametrlarini optimallashtirishning yangi usuli taklif etildi;

konsentratsiya, harorat va bosimning keng diapazonlarida konsentratsiyalangan ion eritmalarining termodinamik xususiyatlaridagi o'zgarishlarni tavsiflash uchun suvda ionlarning tarqalish funksiyasini aniqlash imkonini beradigan muhitning ionlarga ta'sirining o'rta konfiguratsion kuchini o'z ichiga oladigan Puasson–Boltzman tenglamasining kengaytirilgan varianti taklif etilgan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

Elektrolitlar faollik ko'effitsiyentini va alohida ionlarning suvdagi gidratlanishining erkin energiyasini ishlab chiqarishga asoslangan Na, Cl, K, I, Br, Mg, Ca, SO₄ va boshqa ionlarining termodinamik jihatdan izchil kuch maydonlari elektrolitlarning suvli eritmalarining xususiyatlarini va ularning biologik tizimlarga ta'sirini miqdoriy tavsiflash imkonini yaratadi.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi

tadqiqot mavzusi bo'yicha ilgari bajarilgan ilmiy-tadqiqot ishlarini har tomonlama tahlil qilish, tadqiqotda molekulyar dinamika usuli, Kirkvud–Baff va Vagner–Onsager–Samaras nazariyasi kabi isbotlangan ilmiy-uslubiy apparatlardan foydalanishga asoslanadi. Dissertatsiyaning barcha natijalari batafsil dalillar bilan ACS Physical Chemistry AU, J. Chem. Phys., Angewandte, Langmuir, Chem. Phys. Letters va boshqalar kabi yetakchi ilmiy jurnallarda chop etilgan. Dissertatsiya natijalari haqida quyidagi seminar va konferentsiyalarda namoyish etilgan:

“Mikrotuzilmali qattiq va yumshoq muhitlar fan va texnologiyasi muammolari” mavzusidagi birinchi xalqaro konferentsiya (Toshkent, 1998); URSIning 26-Bosh assambleyasi (URSI, Gollandiya, 2002); “Yangi materiallarni olishda Osiyo ustuvorliklari” nomli uchinchi APAM mavzuiy seminari (Novosibirsk, 1999); “Mikrotuzilmali qattiq va yumshoq muhitlar fan va texnologiyasi muammolari” (Samarqand, 2000); Kolloid va fazalararo fanlar bo'yicha Yevropa jamiyatining 15-konferentsiyasi (Koimbra, 2001); 8-suyuqlik moddalarga bag'ishlangan konferentsiya (2011 yil 6–10 sentyabr, Vena, Avstriya); “Biologiya, tibbiyot, ekologiya va qishloq xo'jaligi uchun kimyo” nomli ikkinchi xalqaro simpoziumi ISCHEM 2021, Ultratizlik hodisalari bo'yicha xalqaro konferentsiya (UP) (Sankt-Peterburg, Rossiya 2022).

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati:

1) Tadqiqotning nazariy ahamiyati ionlarning adsorbsiyasi jarayonida suv/gidrofob jismning fazalararo chegarasida sodir bo'ladigan fizik-kimyoviy va mexanik jarayonlar haqida yangi ma'lumotlarni aniqlashdan iborat.

2) Tadqiqotning amaliy ahamiyati suv/gidrofob jismning fazalararo chegarasida sirt zaryadlarining hosil bo'lish qonuniyatlarini, ularning o'tkazuvchanlikka zararli ta'sirini kamaytirish va fazalararo chegarada kimyoviy reaksiyalar tezligini tartibga solish usullarini aniqlashdan iborat.

3) Ishda taklif qilingan ionlarning optimallashtirilgan quvvat maydonlari biologik tizimlarda elektrolitlar eritmalarini miqdoriy va sifat jihatdan tavsiflash uchun ishlatilishi mumkin.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.

Tadqiqot usullari va olingan natijalar DFG xalqaro loyihasida (projects NE 810/4-2, NE 810/10-1 va SFB 1078 “Protonation Dynamics in Protein Function”), German Excellence Initiative via the Nanosystems Initiative Munich (NIM), the Elite Netzwerk Bayern (CompInt), the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG Grant NE 801/4), va Iqtisodiyot va texnologiyalar vazirligining (BMWi) “Biologik tizimlarga tuz ta’sirini modellash va bashorat qilish” loyihalarida qo’llanilgan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Tadqiqot natijalari 10 ta xalqaro va 20 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma’ruza qilindi va muhokama qilindi.

Tadqiqot natijalarining e’lon qilinishi. Dissertatsiya mavzusi bo’yicha 50 dan ortiq ilmiy maqola chop etilgan bo’lib, shulardan, O’zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining doktorlik dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarni chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 40 ta ilmiy maqola, shulardan 25 ta respublika va 15 ta xorijiy jurnallarda e’lon qilingan.

Dissertatsiya tuzilishi va hajmi. Dissertatsiyaning tuzilishi kirish, besh bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro’yxati va ilovadan iborat. Dissertatsiyaning umumiy hajmi 186 bet.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida mavzuning dolzarbligi va zarurligi asoslanib, tadqiqotning maqsadi va vazifalari, obyekti va predmeti aniqlangan. Tadqiqotning O’zbekiston Respublikasi fan va texnologiyalar taraqqiyotining ustivor yo’nalishlariga mosligi ko’rsatilib, uning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon etilgan. Olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan holda ularning nazariy va amaliy ahamiyati ochib berilgan. Tadqiqot natijalarini amaliyotga joriy qilinishi, ishning aprobatsiyasi, natijalari, e’lon qilingan ishlar va dissertatsiyaning tuzilishi bo’yicha ma’lumotlar keltirilgan.

“Suyuqliklar va biologik tizimlardagi ionlar ishtirokidagi fazalararo hodisalar” deb nomlangan I-bobda suv va gidrofob jismlarning fazalararo chegarasida zaryadlangan zarrachalarning adsorbsiyasi sohasidagi ishlarning hozirgi holati haqida umumiy ma’lumot berilgan. Sirt zaryad zichligini aniqlash uchun hozirgi kungacha ishlab chiqilgan elektrokinetika, potentsiometrik titrlash, sirtga sezuvchan nochiziqliq spektroskopiyasi, mass-spektrometriyasi kabi nazariy va eksperimental usullar keltiriladi. Ionlarning fizik adsorbsiyasi va kimyoviy elektrlanishining xususiyatini o’rganish elektrlashtirish mexanizmlariga misol sifatida tahlil qilinadi. Sirtni elektrlashtirishga ta’sir qiluvchi yangi yo’llari batafsil muhokama qilinadi. Bo’linish chegarasining elektrlashtirishda ionlarning fizik adsorbsiyasi muhim ahamiyat kasb etadi. Xususan, kimyoviy elektrlashtirishda bir mexanizm yo’qligi sababli kimyoviy inert bo’linish chegarasi ion adsorbsiyasi tufayli elektrlashtiriladi. Ion adsorbsiyasini sirtga normal koordinataning funksiyasi sifatida o’rtacha ion kuchi potentsiali bilan tavsiflash mumkin. Kation va anion bir

xil potentsialda bo'lganda, sirt elektrlashtirilmaydi. Biroq, kationlar va anionlarning sirtga yaqinligi har xil bo'lsa, potentsial tortuvchi yoki itaruvchi bo'lishidan qat'i nazar, sirt o'z-o'zidan fazalararo qatlamdagi zaryad muvozanati tufayli elektrlanadi. Shuning uchun fizik ion adsorbsiyasi (va kamayishi) sirt elektrlashuvini keltirib chiqaradi.

Gaz pufakchalari, yog' tomchilari va fluoropolimerni qattiq sirtlari kabi ko'plab gidrofob sirtlar manfiy zeta potentsialini namoyon qiladi va rN ortishi bilan mutlaq zeta potentsiali ortadi. Shunday qilib, OH⁻ gidrofob sirtlarning salbiy zeta potentsiali uchun mas'ul ko'rinadi. Miqdoriy o'ziga xos -50 mV zeta potentsiali OH⁻ sirt yaqinligini -18 dan -20 kBT gacha beradi, bu shubhalidir, chunki odatdagi ionli sirt faol moddasi SDS ham shunday sirt yaqinligiga egadir.

Biroq, gidrofob sirtlarda gidroksid ionlarining adsorbsiyasini taxmin etadigan qarama-qarshi tadqiqotlar ham aniqlangan. Sirtga sezuvchan mass-spektrometriya gaz/suvning bo'linish chegarasida H₃O⁺ emas, balki OH⁻ adsorbsiyasini tasdiqlaydi. Suvdagi geksadekanning sirt faol moddalar emulsiyasi bo'lmagan potentsiometrik titrlash gidroksid ioni geksadekan/suvning bo'linish chegarasida manfiy sirt zaryadi uchun javobgar ekanligini ko'rsatadi. *Ab initio* molekulyar dinamika modellashirish esa grafen/suv va geksagonal bor nitridi/suv bo'linish chegaralarida gidroksid ionlarining adsorbsiyasini aniqladi.

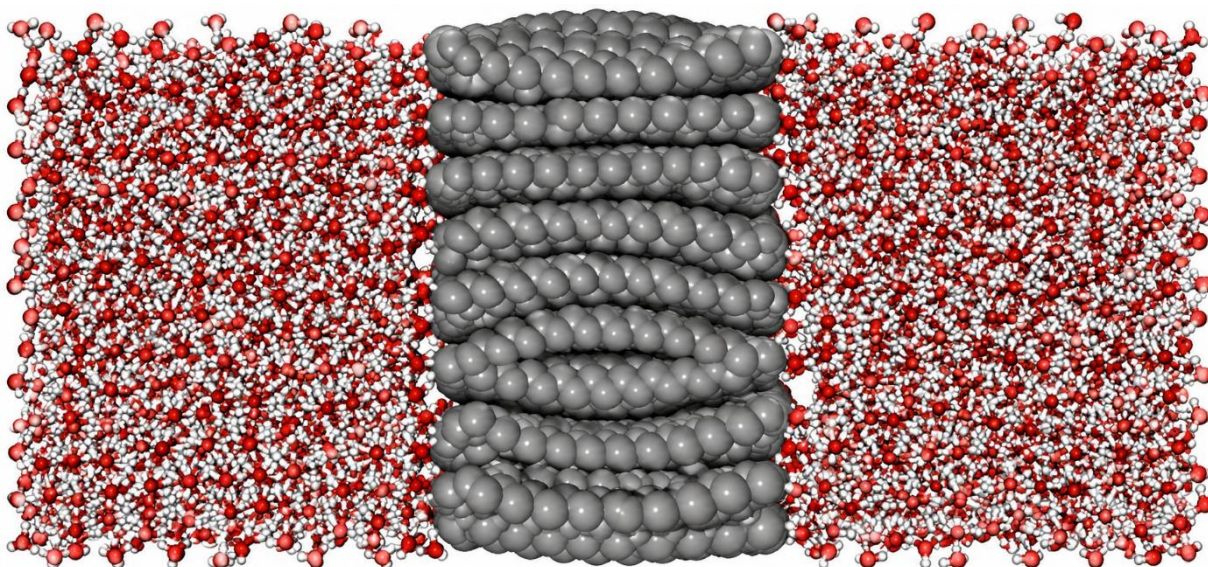
Shunday qilib, gidrofob sirtlar uchun suv ionlarining sirt yaqinligi faol muhokama qilinmoqda va universal mexanizm barcha gidrofob materiallarni elektrlashtirishni boshqaradimi yoki yo'qmi — hali ham aniq emas. Havo/suv bo'linish chegarasida cheklash, sirt tarangligini o'lchash va sirtga sezuvchan nochiziqli spektroskopiya H₃O⁺ adsorbsiyasi va OH⁻ itarilishini qo'llab-quvvatlaydi.

Shu munosabat bilan, ushbu dissertatsiyaning dolzarbligi, bir tomondan, ionlarning qutbsiz sirtlar bilan o'zaro ta'sir etish xususiyati bo'yicha yagona nuqtai nazar mavjud emasligi, ikkinchi tomondan, gidrofob jismlar yuzasida "quritish" uzunligi bo'yicha eksperimental natijalarning nomuvofiqligi bilan isbotlanadi.

"Ionlarning termodinamik xossalariga asoslangan holda kuch maydonlarini oqilona yaratish" deb nomlangan II bobda turli xil eritmalar bo'lmish elektrolitlar va biologik tizimlarni modellashirish usullari batafsil ko'rib chiqiladi. Aniqlik suv modelidan foydalangan holda ionli eritmalarining atomistik modellashirilishi asosan ikkita tartibga solinadigan parametрни o'z ichiga olgan yuqori darajada aniqlik ion kuch maydonlariga tayanadi: Lennard-Jons diametri va o'zaro ta'sir kuchi. Asosan bu ikki parametr aniqlik suv modeli uchun olingan ikkita ion xossalarini va ma'lum bir modellashirish bayonnomasi doirasida tegishli eksperimental kuzatishlar bilan solishtirish orqali aniqlanishi kerak. An'anaga ko'ra, ion parametrlarining solvatatsiyadan erkin energiyani qayta ishlab chiqarish va tarqalish natijalariga nisbatan to'g'ri ion hajmini berishi uchun tizimsiz holda tanlangan. Qayta ishlab chiqarish uchun eksperimental kuzatuvlarni tanlash ion kuchi maydoni qo'llaniladigan sharoitga bog'liq bo'lishi kerak. Ushbu ishda suvli muhitda ionga xos ta'sirlarni modellashirish uchun ishqoriy metall va galogenid ionlari uchun termodinamik asoslangan kuch maydonlarini qurish uchun solvatatsiya entropiyasi bilan birgalikda solvatatsiyaning erkin energiyasidan

foydalanish taklif etiladi. Buning uchun barcha mos parametrda solvatatsiyaning erkin energiyasi va kationlar va anionlarning entropiyasi aniqlanadi. Olingan kuch maydonlarining sifatini mustaqil tekshirish sifatida samarali ion radiusi ham suvda ion radial taqsimot funksiyasining birinchi cho‘qqisidan aniqlanadi. Parametrlarni optimallashtirishning bir qator qiyinchiliklari batafsil ko‘rib chiqiladi: (i) bir ionli solvatatsiya hal qiluvchi darajada suv/havo sirtining xossalriga bog‘liq bo‘lib, u gidroksoniy (H_3O^+) solvatatsiya energiyasi haqida termodinamikaga tegishli bo‘lmagan taxminlar qilinganda eksperimental ahamiyatga ega bo‘ladi. Ion juftlarini tanlash mazkur muammodan cheklanishga yordam beradi, ammo bitta etalon ionining parametrlarini aniqlanmagan holda qoldiradi (bu yerda xlor ioni ishlatiladi); (ii) galogenidlar uchun muammo amalda aniqlanmagan, ya’ni paydo bo‘lgan bir qator parametrlar aniqlangan bo‘lib, ular xlorid va bromid ionlari misolida teng darajada yaxshi tasvirlangan; (iii) og‘ir kationlar uchun muammo qayta aniqlangan bo‘lib, Lennard-Jons parametrlarining hech qanday kombinatsiyasi bir vaqtning o‘zida solvatatsiya energiyasi va entropiyasini takrorlay olmaydi. Shuni ham ta’kidlash kerakki, tadqiqot ushbu muammolarni hal qilish uchun turli xil imkoniyatlarni va erkin energiya va solvatatsiya entropiyasini ishlab chiqaradigan galogenid anionlari uchun optimallashtirilgan kuch maydoni parametrlarini taqdim etadi. Ishqoriy metall kationlari uchun parametrlarning aniq tanlovi yo‘q. Shu sababli, Lennard-Jonsning past, o‘rta yoki yuqori o‘zaro ta’sir kuchiga ega bo‘lgan har bir ion uchun uchta turli xil parametrlar to‘plami taqdim etiladi, bu yerda Lennard-Jons diametrlari solvatatsiyaning erkin energiyasini qayta ishlab chiqarish uchun optimallashtirilgan. Ion radiusi maqbul aniqlik bilan qayta ishlab chiqariladi. Shu nuqtai nazardan tavsiya etilayotgan kuch maydonlari maqsadli kuzatilayotgan qiymatlarga kirmaydiganlardan (ya’ni, erkin energiya va solvatatsiya entropiyasi) ko‘ra ishonchliroqdir.

“Gidrofob sirtlardagi suv: egrilik, bosim va harorat ta’siri” deb nomlangan III bobda sferik va planar gidrofob jismlar yaqinidagi suvning harakati egrilik, harorat va bosim funksiyasi sifatida molekulyar dinamika usuli orqali o‘rganildi. Asosiy e’tibor suv/gidrofob jismning bo‘linish chegarasida zichlikning pasayishi kabi yaqinda kashf etilgan hodisani tushunish uchun alohida ahamiyatga ega bo‘lgan ta’sirlarga qaratildi. Suv harakati nazariyasi, modelashtirish va tahlili bo‘yicha oldingi ishlarga muvofiq, biz kichik o‘lchamdagi (4 Å) qutbsiz zarrachalar yuqori zichlikdagi suv qatlamida o‘ralganligini, katta (radiusi 18 Å) zarrachalar yaqinida esa 2 Å o‘lchamdagi kamaygan zichlikka ega qatlam hosil bo‘lishini aniqladik. Radiusi 10 Å bo‘lgan zarrachalar kamayishi bo‘yicha taxminan “neytral” bo‘lib, bu zarrachalar yaqinidagi suvning zichligi suvning massaviy zichligiga yaqin. Gidrofob sirt uchun (1-rasm) biz ko‘ndalang kesimni o‘rnatdik va doimiy bosim sirtga normal bo‘ylab yo‘naltirildi. Ushbu jarayon hajmi kichik bo‘lgan tizimlar uchun yetarlicha katta bo‘lishi mumkin bo‘lgan fazalararo energiyadan kelib chiqadigan tasodifiy ta’sirlarni bartaraf etishga imkon berdi.



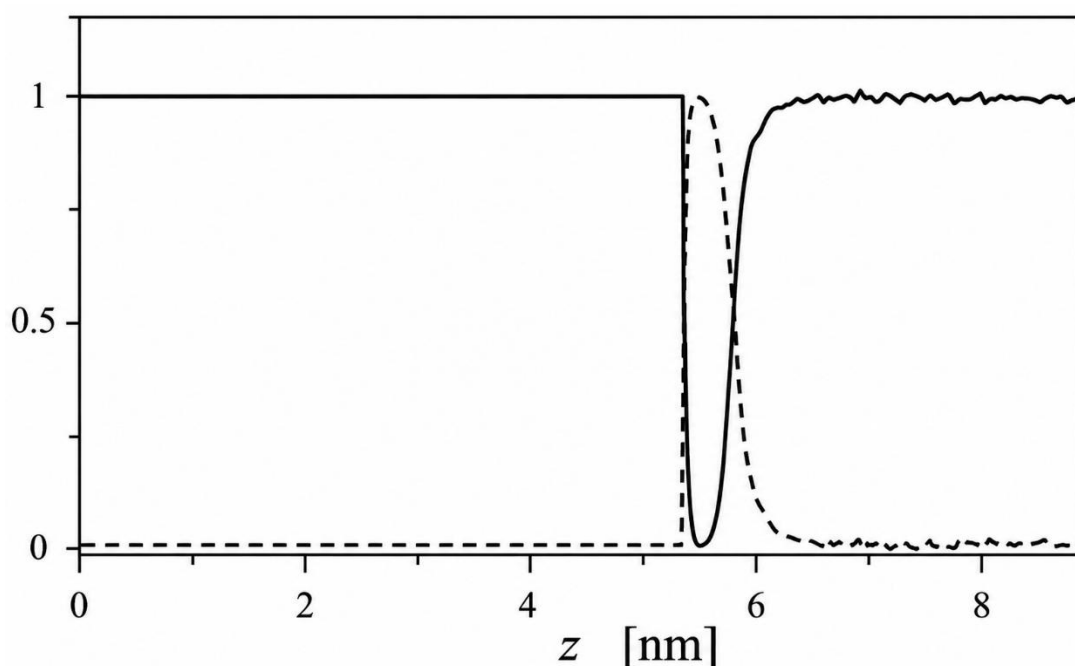
1-rasm. 64 ta alkan molekulasini va 2781 ta SPC/E suv molekulasidan tashkil topgan modellashtirilayotgan tizimning geometriyasi.

“Gazsimon” qatlamning zichligini miqdoriy aniqlash uchun biz uning aniq uzunligini hisoblab chiqdik. Asos sifatida uning qalinligi ikki xil usulda hisoblangan. Birinchi usul yog‘ kislotalari qatlamining suv molekulasini o‘zaro ta‘siriga asoslangan. Buning uchun funksiyani qiymatidan birlikni ayirish (2-rasmda ko‘rsatilgan nuqtali chiziq) orqali biz suv/alkanli qo‘sh qatlamning kamaytirilgan potentsialiga (2-rasmda to‘g‘ri chiziq bilan ko‘rsatilgan) normallashtirilgan suv zichligi profilini qo‘shdik, so‘ngra esa butun funksiya bo‘ylab integratsiya qildik. Olingan natija gazsimon qatlam chegarasidagi potentsialga nisbatan “gazsimon” uzunlik hisoblanadi — suv d_1 ,

$$d_1 = \int dz \left(1 - \frac{\bar{U}(z)}{k_B T} - \frac{\rho_W(z)}{\rho_{W,bulk}} \right)$$

quyi integratsiya chegarasi normallashtirilgan $\bar{U}(z)/k_B T$ qatlam potentsiali birlikka teng bo‘lgan nuqtada joylashgan.

Tajribalarda bu “gazsimon” uzunlik o‘lchanmaydi va gidrofob qatlam o‘zaro ta‘sir potentsiali bilan ifodalangan nazariyalardagi massiv uzunlikka mos keladi. Xuddi shunga o‘xshash tarzda biz “gazsimon” uzunligini gidrofob qatlam va suv qatlamining alohida olingan zichliklari yig‘indisi sifatida hisoblab chiqdik, uning qiymati tarqalish tajribalarida topilgan qiymatga yaqin. Biz bu “gazsimon” uzunlikni d_2 bilan belgiladik.



2-rasm. Kamayish qalinligi d_1 suv zichligi profili (qalin chiziq) bilan $k_B T$ ga normallashtirilgan gidrofob qatlamning Lennard-Jons potentsialini hisoblash va birlikni ayirish va integratsiyalash (singan chiziqlar) yo‘li bilan aniqlanadi.

1-jadval.

Gidrofob devor/suvning har xil harorat va bosimdagi kamayish qalinligi

$T(K)$	$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$
273	2.880	2.128
300	3.202	2.565
320	3.902	2.669
340	3.540	2.615
360	4.832	2.946
$p(\text{bar})$	$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$
1	3.202	2.565
500	2.837	2.310
1000	2.760	1.896
2000	1.990	1.845

d_1 alkan qatlamining suv bilan o‘zaro ta’sir potentsialiga, d_2 esa alkan qatlami va suvning zichliklari yig‘indisiga asoslanadi.

$$d_2 = \int dz \left(1 - \frac{\rho_{hc}(z)}{\rho_{hc,bulk}} - \frac{\rho_W(z)}{\rho_{W,bulk}} \right)$$

“Gazsimon” radiuslarning qiymatlari bosim va haroratga qarab 1-jadvalda keltirilgan. Ko‘rinib turibdiki, alifatik va suvli qatlamlarning zichligini ko‘rsatuvchi profili topilgan d_2 “gazsimon” radiusi qatlam yuzasi potentsialidan topilgan d_1 dan

ancha kichikdir. $d_2 = 2.565 \text{ \AA}$ xona harorati va bosimida hisoblangan va uning qiymati neytronlarning tarqalishi va ellipsometriya bo'yicha so'nggi olib borilgan tajribalardan biriga o'xshashdir. Ikkinchi tomondan esa, bizning natijamiz neytronlarning tarqalishi eksperimental natijalarining yarim qiymatiga teng va rentgen nurlarining tarqalishi natijalaridan 2 baravar ko'pdir va bu nomuvofiqlikning kelib chiqish sababi keyingi bo'limda muhokama qilinadi.

$d_2 = 2.5 \text{ \AA}$ tekis gidrofob yuzadagi kamayish qatlamining qalinligi bo'yicha natijalarimiz qatlam o'lchami $5 \text{ \AA}$ bo'lgan o'z-o'zidan tashkil etilgan monoqatlamlarda neytronlarning tarqalishi va rentgen nurlarining tarqalishi $1 \text{ \AA}$ qiymatga ega eksperimental ma'lumotlar orasida yotadi. Biroq, bizning natijamiz ellipsometrik o'lchovlar va polistirolli substratlarda neytronlarning tarqalishi bo'yicha eksperimental ma'lumotlarga yaqin. Agar katta radiusli $R = 18 \text{ \AA}$ bo'lgan zarrachalar uchun ham kamayish qatlamining sezilarli darajada torayganligini nazarga olsak, unda tajribalarda qatlam o'lchamining kichik qiymatlarini tushunish oson: bunday holatlarda sirtlardagi g'adir-budurilik bizning hisoblarimizdan kattaroq bo'lishi mumkin (ahamiyat berish lozimki, bizning holatimizda alkan qatlamida ham alkan molekulalarining harakatidan kelib chiqqan g'adir-budurilik mavjud edi). $5 \text{ \AA}$ ga teng kamayish qalinligining katta qiymatlari olingan neytronlarning tarqalishi bo'yicha yaqinda o'tkazilgan tajribalarni tushuntirish qiyinroq. Bunday eksperimental ma'lumotlar tarqalishning asosiy sababi o'z-o'zidan tashkil etilgan monoqatlamlarning notekisligi bo'lishi mumkin. Yana bir muhim jihat — kamayish qalinligining gidrofob darajasiga bog'liqligidir. Gidrofob obyekt va suv molekulalari o'rtasidagi tortilish kuchlarining kichik qiymatlari ham qatlam hajmini sezilarli darajada kamaytirishi mumkinligi juda yaxshi isbotlangan, shuning uchun eksperimental ma'lumotlarni nazariy natijalar bilan taqqoslashda bu haqiqatni hisobga olish kerak.

Kamayish qatlamining siqilishining hayratlanarli darajada kichik qiymatini oddiy ma'lumot bilan izohlash mumkin. Bu qatlam $1 k_B T = 4 \times 10^{-21} \text{ J}$ hosil bo'lishi uchun zarur bo'lgan erkin energiya qiymati va bu erkin energiya $V = 0.003 \text{ nm}^3$ hajmli bitta suv molekulasiga sarflanishini taxmin qilsak. Mazkur kamayish ma'lum darajada entropiya ta'siriga bog'liqligini aks ettiradi (sirt tarangligini baholash $\gamma \approx k_B T / V^{2/3} \approx 200 \text{ mN/m}$ ga olib kelinishi bilan isbotlanadi va $\gamma \approx 70 \text{ mN/m}$ eksperimental qiymatiga yaqindir). Bu jarayon birinchi fazalararo qatlamdagi suv molekulalari kamayish qalinligiga teng masofada itarilish bo'lmasdan turib, to'liq yo'nalishni belgilay olmasligini anglatadi. Keyin entropiya ta'siridan kelib chiqadigan bosim qiymati $p = k_B T / V \approx 1.3 \times 10^9 \text{ J/m}^3 \approx 1300 \text{ atm}$ ni tashkil etadi. Bu bizning hisoblarimizdagi $p = 1000\text{--}2000 \text{ atm}$ entropiya bosimining qiymatiga mos keladigan kamayish qatlamini siqish uchun zarur bo'lgan bosimning yuqori qiymatlari bilan tushuntirilishi mumkin. 4-jadvaldagi ma'lumotlardan olingan kamayish qatlamining siqilishi taxminan $\kappa \approx 2 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$ ni tashkil etadi, 5 marotaba suv hajmining siqilish qiymatidan ko'p (3-jadvalda hisoblab chiqilgan suvning hajmiy siqilishi taxminan $\kappa \approx 3 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ tashkil etishi suvning siqilish eksperimental qiymatidan atigi 30% kamligiga ahamiyat berishimiz kerak).

Suv yuzasida $\sim 0.5 \text{ V}$ elektrostatik potensialning sakrashi tufayli turli xil oqibatlar kelib chiqishi mumkin. Ushbu sirt potentsiali fazalararo chegaradagi

ma'lum suv qatlamidagi o'zaro ta'sirning xususiyatiga sezilarli ta'sir qiladi. Fazalararo chegarada anionlar adsorbsiyalanib, erkin energiyadan taxminan $20 k_B T$ ni yutadi. Shuning uchun ionlarning suvli eritmalarida anionlar suv/havo fazalararo chegara sirtlarida to'planishi kerak. Darhaqiqat, ko'p hollarda suvning fazalararo chegarasi, ayniqsa gidrofob sirtlarda, manfiy zaryadlangan bo'lib chiqadi. Biroq, MD usullari yordamidagi hisoblar ionlarning suvning sirt qatlami bilan o'zaro ta'siri ancha murakkab va ionga xos ta'sirlar ustunlik qilishini ko'rsatadi.

Makroskopik gidrofob obyektlar orasidagi o'zaro ta'sirlar o'rganilgan ko'plab eksperimental ishlarda katta molekulalar orasidagi gidrofob o'zaro ta'sirlar taxminan 1 nm dan bir necha mikrongacha bo'lgan masofalarda sodir bo'lishi mumkinligi aniqlandi, bu yuzlab va minglab molekulyar diametrlarga ekvivalentdir va bu jarayon gidrofob sirtlar orasidagi katta masofada suv molekulalarining qandaydir jamoaviy tartiblanishi haqidagi fikrga olib keladi. Gidrofob o'zaro ta'sirning uzoq vaqtga cho'zilishi sirtlararo "ko'prik"ni tashkil etuvchi havo pufakchalari sirtlar orasida paydo bo'lishi va shu bilan ularning yaqinlashishini rag'batlantirishi bilan izohlandi. Kamayish qatlamining shakllanishida, ehtimol, gidrofob obyektlarning o'zaro ta'siri va kichik gidrofob zarrachalarning adsorbsiyasi paytida bo'shliqlar va havo pufakchalari, masalan, gidrofob sirtlarda polimer molekulalari paydo bo'lishi mumkin.

"Suv/gidrofob matritsa fazalararo chegarada ionlarning adsorbsiyasi" nomli IV-bobda ionlar uchun yaqinida optimallashtirilgan qutblanmaydigan kuch maydonlaridan foydalangan holda suv/havoning fazalararo chegarasida ionlarning adsorbsion xususiyatlarini o'rganish natijalari taqdim etiladi. Yod ionlarining fazalararo yaqinligi ancha past bo'lib chiqdi va egri o'rtacha potensial kuchi 2 kJ/mol (3-rasm) qiymatidagi sezilarli minimalni ko'rsatdi. Galogenid anionlari orasidagi fazalararo yaqinlikdagi farqni, ya'ni ionga xos hissani, gidrofob solvatatsiyaning fazalararo chegarasining standart nazariyasiga moslashtirilishi bilan izohlash mumkin. Kationlar uchun barcha konfiguratsiya kuchlari itaruvchi xususiyatga egadir. Barcha uchta parametrlar to'plami uchun eng kichik hajmdagi kation bo'lgan Li^+ uchun itarilish kuchi boshqa kationlarga qaraganda ancha past. Galoidlar uchun o'rtacha potensial kuchi uchun aniq tartib mavjud: katta hajmdagi yod anioni sirtga tortiladi, boshqa anionlar esa ularning o'lchamlari kichraygan sari sirdan kuchliroq itariladi.

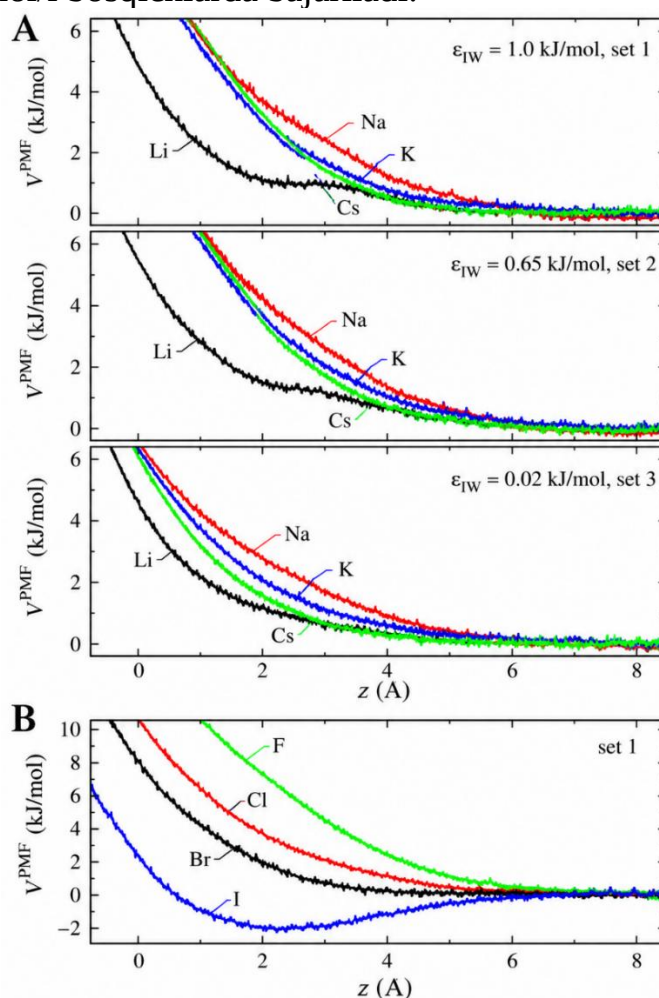
Fazalararo yaqinlik juda past bo'lganligi sababli, cheklangan konsentratsiyalarda to'g'ri MD usuli bilan modellashtirish konsentratsiya profillarini kerakli darajada bera olmaydi va shuning uchun Gibbs tenglamasi bo'yicha sirt tarangligini hisoblash uchun foydalanilmaydi. Shuning uchun ionlar uchun o'rtacha potensial kuchini modellashtirishga asoslangan kengaytirilgan Puasson–Boltsman tenglamasidan foydalanildi. Hisoblangan sirt tarangliklari eksperimental ma'lumotlarga miqdoriy jihatdan mos keladi va Xofmayster tomonidan kashf etilgan ion xususiyatlarini, shuningdek, litiy ionlarining anomal harakatlarini aks ettiradi.

3-rasmda modifikatsiyalangan Puasson–Boltsman (1) va Gibbs tenglamasi (2) bo'yicha hisoblangan galloid ionlarining kuch maydonlaridan foydalangan holda (1-jadvalda 3-katak) ionlarning barcha mumkin bo'lgan birikmalari uchun ion konsentratsiyasining funksiyasi sifatida toza suv/havoning fazalararo chegaraga nisbatan sirt tarangligining o'zgarishi natijalari ko'rsatilgan.

$$\epsilon_0 \frac{d}{dz} \epsilon_r(z) \frac{d}{dz} \Phi(z) = -\sum_i q_i c_i^{\text{bulk}} e^{-[V_i^{\text{PMF}}(z) - q_i \Phi(z)]/k_B T} \quad (1)$$

$$\text{va} \quad \Delta_\gamma(c^{\text{bulk}}) = -k_B T \int_0^{c^{\text{bulk}}} dc^0 \sum_i \frac{\Gamma_i(c^0)}{c^0} \quad (2)$$

Yechim juda aniq bo'lmaganligi tufayli tuzatishlar juda kichik va ko'pgina amaliy ilovalarda ularni e'tiborsiz qoldirish mumkin. (2) tenglamadagi integratsiya raqam bilan 0.01 mol/l bosqichlarda bajariladi.



3-rasm. 2-jadvalda ko'rsatilgan 1, 2 va 3 parametrlar to'plamiga ega bo'lgan (A) ishqorli metall kationlari uchun molekulyar dinamika usuli bilan olingan suv/havoning fazalararo chegarasidagi o'rtacha konfiguratsiya kuchi va yod uchun ishlatilgan 1 parametr to'plamiga ega bo'lgan (B) galoid anionlari.

Puasson–Boltsman yaqinlashuvi o'rtacha maydon yondashuviga asoslanadi va ionlarning konsentratsiyalangan eritmaları uchun yomon ishlashi ma'lum bo'ldi, chunki hajmning o'zgarishi bilan bog'liq o'zaro ta'sirlar ko'p valentli ionlar uchun

ham hisobga olinmaydi va shu bilan birga korrelyatsiya effektlari ham inobatga olinmaydi.

Xulosa qilib aytishimiz mumkinki, hajm jihatdan to‘g‘ri optimallashtirilgan ion kuchlari maydonlari fazalararo vaziyatlarga nisbatan o‘zgaruvchan bo‘ladi va shu bilan suv/havoning fazalararo chegara holatida hajmli va fazalararo ionga xos Xoffmayster effektlari o‘rtasidagi bog‘liqlikni aniq ko‘rsatadi. Shuning uchun elektrolitlarning fazalararo xususiyatlarini modellashtirish doirasida qutblanadigan va qutblanmaydigan kuch maydonlarining ishlashi haqida batafsil to‘xtalib o‘tish maqsadga muvofiqdir.

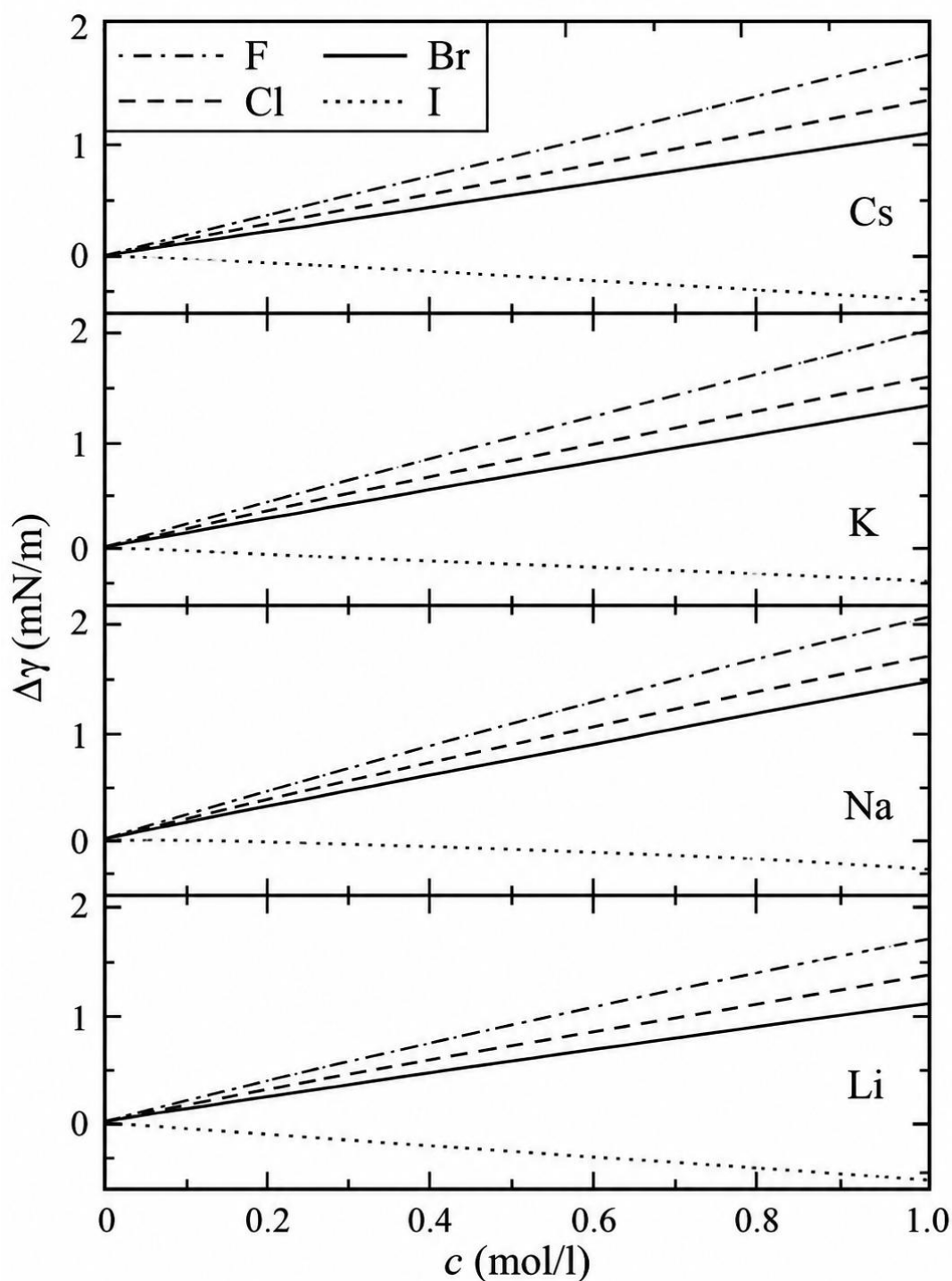
Suvning orientatsion qutblanuvchanligi uning atom qutblanishidan ancha katta bo‘lsa ham, atom qutblanishi yuzaga kelishiga shubha yo‘qdir, bu ayniqsa boshqa kichik hajmdagi ionlarga yaqin joylashgan suv va ionlar uchun muhimdir. Darhaqiqat, kvant-kimyoviy hisoblar qutblanish bilan bog‘liq ta’sirlar, masalan, NaCl uchun vakuumda taxminan 25 kJ/mol bo‘lgan ion–ion o‘zaro ta’sir energiyasiga muhim hissa qo‘shishini ko‘rsatdi va bu o‘z-o‘zidan qo‘shimcha kvant-kimyoviy ta’sirini jalb qilmasdan turib ion bog‘lanish energiyasini tushuntirish uchun muhim ma’lumot hisoblanadi.

Sodda qilib aytganda, uchta sozlanish parametriga ega bo‘lgan qutblanadigan kuch maydoni faqat ikkita parametrga ega bo‘lgan qutblanmaydigan kuch maydoniga qaraganda voqelikning aniqroq tavsifini beradi. Shunga qaramay, tekshirish uchun olingan adabiyot ma’lumotlarida optimallashtirilgan qutblanmaydigan o‘zaro ta’sirli parametrlarga qaraganda qutblanuvchi ion kuchlari maydonlari yetarli optimallashtirilmaganligi aniqlandi va yomonroq natijalarni ko‘rsatdi.

2-jadval.

Ionlar xossalarini o‘rganish uchun moslangan qutblanmagan qattiq ion zarrachalari Lennard–Jons potentsiali parametrlari. Belgilar 4.1 va 4.2-rasmlar bilan mos. σ_{IW} birligi Å, va ϵ_{IW} birligi kJ/mol.

Ion	Set 1		Set 2		Set 3		Set 4	
	σ_{IW}	ϵ_{IW}	σ_{IW}	ϵ_{IW}	σ_{IW}	ϵ_{IW}	σ_{IW}	ϵ_{IW}
Li	2.27	1.00	2.32	0.65	3.02	0.02		
Na	2.65	1.00	2.70	0.65	3.49	0.02		
K	2.97	1.00	3.03	0.65	3.85	0.02		
Cs	3.25	1.00	3.30	0.65	4.17	0.02		
F	3.30	0.55						
Cl	3.78	0.52						
Br	4.00	0.37						
I	4.25	0.32	4.09	0.80	4.25	0.50	4.09	0.53



4-rasm. Gibbs adsorbsiya tenglamasi (2) bilan o'zgartirilgan Puasson–Boltsman tenglamasi (1) bilan hamkorlikda olingan ishqorli galoid ionlari konsentratsiyasi funksiyasi sifatida suv/havoning fazalararo chegarasida sirt tarangligining o'sishi.

Batafsil ko'rsatilgandek, qutblanuvchi maydon yordamida olingan galoid natriy elektrolitlari uchun solvatatsiyaning erkin energiyasi eksperimental ma'lumotlardan 40 kJ/mol ga farq qiladi, olingan optimallashtirilgan qutblanmaydigan kuch maydoni parametrlari esa bu xatoni taxminan 1 kJ/mol ga kamaytiradi. Ushbu ma'lumotlarni hisobga olgan holda, 1 mol/l konsentratsiyada

NaI uchun qutblanuvchi parametrlar yordamida sirt tarangligining o'zgarishi 4-rasmda ko'rinib turganidek, noto'g'ri qiymatlarni berishi ajablanarli emas. Bundan tashqari, agar dempfir sxemalari qutblanadigan kuch maydonini modellashтира, "qutblanish falokati"ni chetlab o'tish uchun qo'shimcha kuch maydoni parametri kiritiladi va bu o'z navbatida modellash tirish natijalariga sezilarli ta'sir ko'rsatishi mumkin. Ko'pincha, tadqiqotda batafsil muhokama qilinganidek, suv molekullari dipollarining fazalararo yo'nalishi bilan bog'liq bo'lgan aniq ko'rsatilgan elektr maydonlari tufayli yuqori qutblanish qobiliyatiga ega ionlar suvning fazalararo chegarasida osongina adsorbsiyalanadi, deb ta'kidlanadi. Gidrofob solvatatsiya ta'siri modellash tirishda kuzatilgan yod kabi ionning fazalararo faolligini tushuntirish uchun yetarli bo'lsa-da, bu dalil jiddiy izlanishni talab qiladi, chunki ortiqcha qutblanish qobiliyati (ya'ni, ion qutblanuvchanligi va ajratilgan suvning qutblanishi o'rtasidagi farq) manfiydir. Fazalararo geometriyalarda qutblanadigan va qutblanmaydigan kuch maydonlarining xususiyatlari o'rtasidagi oldingi taqqoslashlar qutblanmaydigan kuch maydonining noto'g'ri parametrlariga asoslangan edi va shuning uchun faqat cheklangan mo'ljallangan kuchga ega edi. Balki bu jarayon kelajakda yuqori darajada optimallashtirilgan qutblanuvchi kuch maydonlari mavjud bo'lganda o'zgarishi mumkin.

"Havo/suv fazalararo chegarasida to'yingan gidratlangan protonning induksiyaga yo'llangan adsorbsiyasi" deb nomlangan V bobda elektrolitlarning sirt tarangligi va suv/havo fazalararo chegarasidagi ionlarning yaqinligi klassik, termodinamik jihatdan izchil molekulyar dinamika usulida modellash tirish asosida o'rganildi. NaOH, HCl va NaCl eritmalarining sirt kuchlanishlari tajriba bilan yaxshi miqdoriy muvofiqligini ko'rsatadi. O'rganilgan ionlardan faqat H_3O^+ havo/suv fazalar orasida adsorbsiyalanadi. Ion adsorbsiyasi fazalararo elektr maydonida H_3O^+ dipolining orientatsiyasidan kelib chiqqan chuqur potensial chuqurlik paydo bo'lishi bilan isbotlangan va ab initio modellash tirish bilan tasdiqlangan.

Suv (w) va bug' (v) fazalarini ajratib turuvchi sirt taranglik γ bo'lgan A fazalararo sirtini ko'rib chiqaylik. Sirtga bog'liq ortiqcha miqdorlar σ bilan belgilanadi. N_i^σ adsorbsiyalangan zarrachalar sirtida kimyoviy potensial μ_i bilan i turdagisi bo'ladi. Gibbs izotermasi ion sirtining umumiy ortiqcha miqdorini sirt tarangligidagi farq bilan bog'laydi [tenglama (3)].

$$d\gamma = - \sum_i \frac{N_i^\sigma}{A} d\mu_i \quad (3)$$

$z=z_0$ nuqtada joylashgan tekis fazalararo chegaradagi adsorbsiyalangan zarrachalar soni quyidagicha da ifodalanadi.

$$\frac{N_i^\sigma}{A} = \int_{-\infty}^z (c_i(z) - c_i^v) dz + \int_{z_0}^{\infty} (c_i(z) - c_i^w) dz \quad (4)$$

c_i - i zarrachalar konsentratsiyasi va z - fazalararo chegaraga perpendikulyar koordinata. z_{GDS} suvning Gibbs ajralish yuzasi z_0 ga teng bo'lsa (suvning ortiqcha miqdori nolga teng bo'lgan pozitsiya sifatida aniqlanadi, $N_{H_2O}^\sigma = 0$), (3) tenglamadagi yig'indi musbat va manfiy ionlar yig'indisiga keltiriladi. $d\mu_i = k_B T d \ln a_i$ yordamida,

bu yerda a_i ion faolligi va k_B Boltsman konstantasi hisoblanadi, va [(5) tenglama] da berilgan.

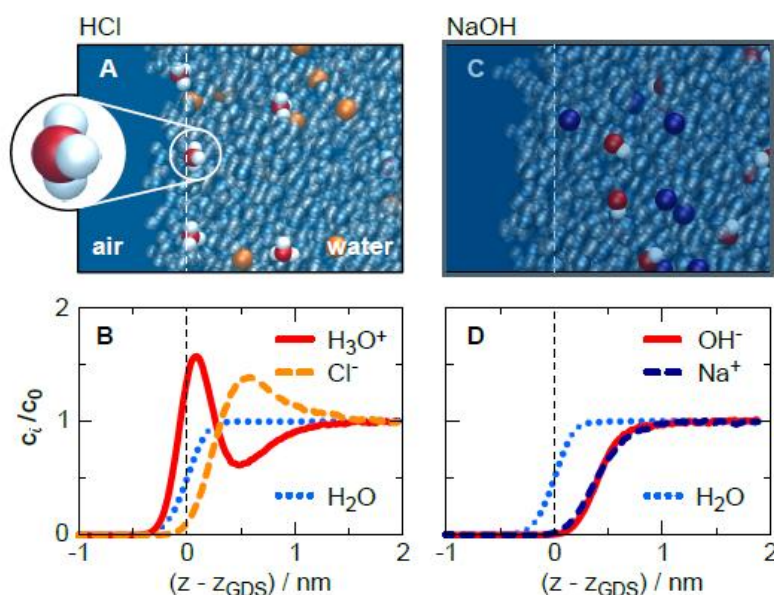
$$d\gamma = -k_B T \sum_{i=\pm} \frac{\Gamma_i}{c_0} \frac{d(\ln a_{\pm})}{d(\ln c_0)} dc_0 \quad (5)$$

bu yerda c_0 — hajmdagi tuz konsentratsiyasi va $a_{\pm} = (a_+^p a_-^q)^{1/(p+q)}$ — p va q stexiometrik koeffitsientli tuzning o'rtacha faolligidir. $d(\ln a_{\pm})/d(\ln c_0)$ ning log/log hosilalari o'rtacha qiymatlarida 1 ga yaqin bo'lgan c_0 funksiyasidir. (5) tenglamada havo/suv fazalar oralig'ida ionlarning ortiqcha miqdori (6) tenglamada aniqlanadi.

$$\Gamma_i = \int_{-\infty}^{z_{GDS}} c_i(z) dz + \int_{z_{GDS}}^{\infty} (c_i(z) - c_0) dz \quad (6)$$

Shuning uchun $d\gamma/dc_0$ belgisi adsorbsiyani ko'rsatuvchi $\sum_i \Gamma_i$: $d\gamma/dc_0 < 0$ belgisi bilan aniqlanadi, $d\gamma/dc_0 > 0$ esa pasayishni ko'rsatadi. Modellashirish suratlari va zichlik profillari $c_i(z)$ bilan 5-rasmda ko'rsatilgan. Individual ionlarning sirtga nisbatan yaqinligi haqidagi ma'lumotni ion juftlarini bitta umumiy ko'rinish bilan taqqoslash orqali olish mumkin.

5-rasmda $c_0 \approx 0,5 \text{ mol/l}$ konsentratsiyadagi HCl (A va B) hamda NaOH (C va D) suvli eritmalarida ionlarning taqsimlanishi ko'rsatilgan. (A) qismdagi qo'shimcha tasvir H_3O^+ ionlarining vodorod atomlari suv fazasi tomon yo'nalgan ustuvor orientatsiyasini ko'rsatadi. Turli ion juftlari uchun tajribada aniqlangan hosilalar 6-rasmda keltirilgan. Eritmada to'liq dissotsiatsiyalanadigan ion juftlari uchun sirt tarangligining tuz konsentratsiyasiga bog'liqligi haqidagi tajriba ma'lumotlari to'g'ri chiziqlar bo'ylab joylashadi (7-rasm).

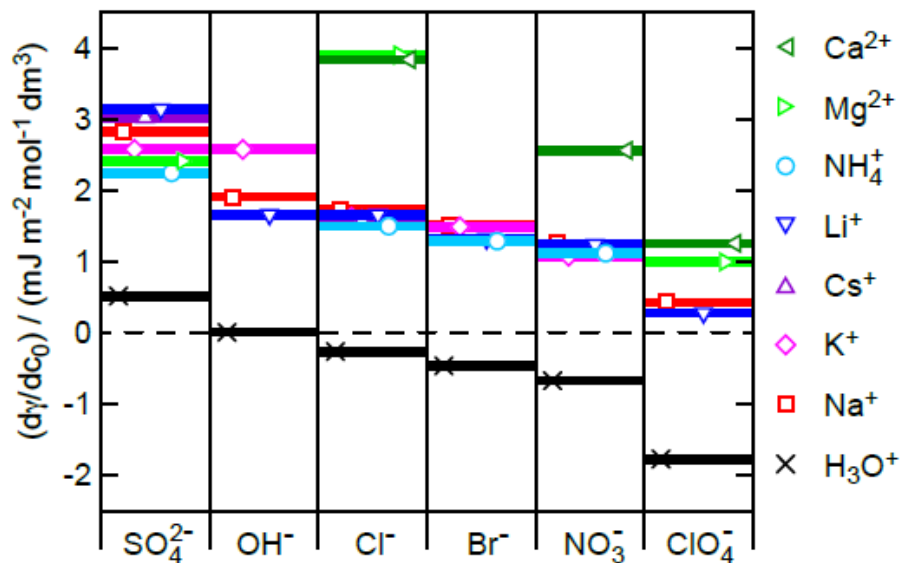


5-rasm: (A va C) modellashirishning tezkor suratlari va zichlik profillari

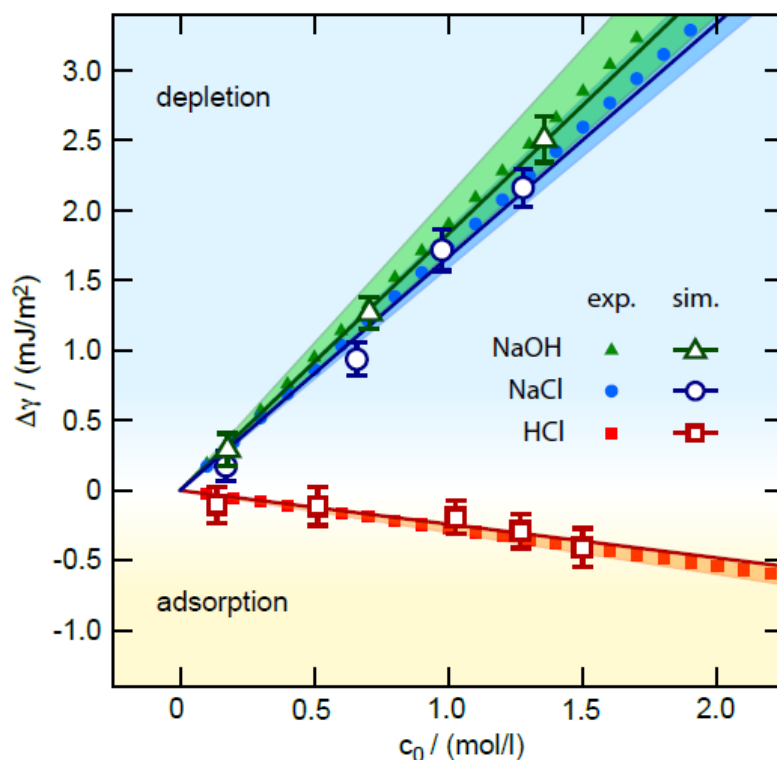
$c_i(z)/c_0$ (B va D), bu yerda c_0 — tuzning $z - z_{GDS}$ ga nisbatan hajm

konsentratsiyasi, bu yerda z_{GDS} suvning Gibbs sirtini ajratib turadi.

Rasmlarda HCl (A va B) va NaOH (C va D) eritmaları $c_0 \approx 0.5 \text{ mol/l}$ da ko'rsatilgan. (A) da qo'shimcha suv fazasiga yo'naltirilgan vodorod atomlari bilan H_3O^+ ning ustunligini ta'kidlaydi.



6-rasm: Turli ion juftlari uchun c_0 tuz konsentratsiyasi bo'yicha eksperimental sirt tarangligining hosilasidir. Ma'lumotlar adabiyot ma'lumotlarining o'rtacha qiymatlariga mos keladi.

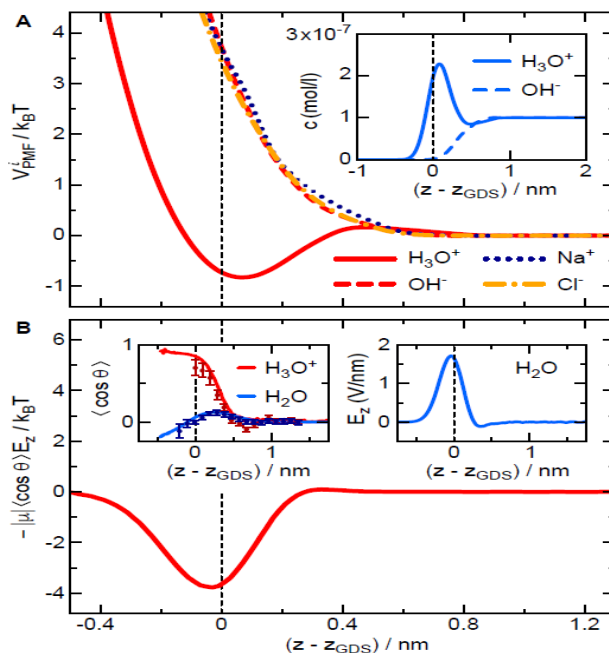


7-rasm. Eksperimentlar va klassik modellashtirishda c_0 hajmiy tuz konsentratsiyasiga bog'liq havo/suv sirt tarangligining o'zgarishi. To'g'ri belgilar eksperimental ma'lumotlarga mos keladi, shtrixli maydon 90 % ishonchli oraliqni bildiradi.

Neytral pH da H_3O^+ ning sirt yaqinligini o'rganish uchun biz zondlash namunalarini olish yordamida yagona ionlarning ($i \in \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{Na}^+$) o'rtacha quvvat potentsiali V_{PMF}^i ni hisoblab chiqdik. Shuningdek, bitta H_3O^+ $V_{PMF}^{\text{H}_3\text{O}^+}$ ioni uchun taxminan $1 k_B T$ chuqurlikdagi z_{GDS} pozitsiyasi atrofida aniq minimumga ega (8A-rasm). Qolgan ionlar $z=z_{\text{GDS}}$ da $V_{PMF}^i \approx 3.5 k_B T$ bilan fazalararo chegaradan siljiydi. Toza havo/suv fazalar orasida (pH 7), $c_i \approx c_0 \exp[-V_{PMF}^i/k_B T]$ konsentratsiyasi H_3O^+ ning sirdan ortiqcha ekanligini ko'rsatadi va bunda OH^- hajmga chiqariladi (8A-rasm, qo'shimcha).

Bunda H_3O^+ ning kuchli fazalararo adsorbsiyasiga nima sabab bo'ladi, degan savol tug'iladi. Klassik modellash tirish dipol va z o'qi o'rtasidagi θ burchakning kosinusini ko'rsatadigan 8B-rasmdagi chap qo'shimcha H_3O^+ vodorod atomlari bilan deyarli mukammal qurilgan bo'lib, suv fazasiga (qizil to'g'ri chiziq) qaratilganligini namoyish etadi va 5.1A-rasmda ko'rsatilgan suratga mos keladi. Mazkur orientatsiya tajribalarning umumiy tebranish chastotasiga mos keladi. Fazalararo suv molekullari ham imtiyozli yo'nalishga ega (ko'k to'g'ri chiziq). Klassik simulyatsiyalardagi H_2O va H_3O^+ molekullarining o'rtacha yo'nalishlari protonlangan moy va suv sirtlarini ab initio simulyatsiyasi natijalariga yaxshi mos keladi (8B-rasmdagi chap qo'shimchadagi belgilar). H_2O ning ketma-ket yo'nalishi havo/suv fazalar orasida klassik va ab initio modellash tirish yordamida ko'rsatilgan.

Suvda vodorod bog'lanishlarning hosil bo'lishi O–H bog'lanishlarning nisbiy yo'nalishiga bog'liq bo'lganligi sababli, biz vodorod bog'lanishi uchun proksi sifatida yo'naltirilgan suv molekullari tomonidan kelib chiqqan z ga bog'liq bo'lgan $E_z(z)$ fazalararo elektr maydonida yo'naltirilgan H_3O^+ ning dipol energiyasidan foydalandik. $E_z(z)$ belgisi (5B-rasm, o'ng qo'shimcha) ionlar faqat suv molekullari orasidagi bo'shliqni zondlashini hisobga olgan holda ab initio simulyatsiyasi natijalariga mos keladi. $E_z(z)$ dipolga qaraganda yuqori tartibli elektr momentlaridan ham hissa olishini ta'kidlash lozim. H_3O^+ dipol momenti $|\mu| = 0.066$ e·nm ga tenglashtirilgan nisbiy molekulyar orientatsiyalarning $|\mu| \langle \cos \theta \rangle E_z(z)$ erkin energiyasiga z ga bog'liq hissasi taxminan $4 k_B T$ tortiluvchi chuqurlikni ko'rsatadi (8B-rasm). Shunga o'xshash natija ideal dipol o'rniga nuqtali zaryadlarning kengaytirilgan taqsimlanishidan foydalanish orqali olinadi. Van-der-Vaals va tasvir zaryadining o'zaro ta'siri kabi boshqa hissalar ham ahamiyatga ega bo'lishi kutilsa-da, 8B-rasmda ko'rsatilgan chuqur tortiluvchi chuqurlik dipol orientatsiya energiyasi fazalararo proton adsorbsiyasini tushuntirish uchun yetarli ekanligini ko'rsatadi. H_3O^+ va suv dipollarining bu qulay nisbiy yo'nalishi protonning fazalararo faollik mexanizmi sifatida fazalar orasida vodorodning bog'lanish qobiliyatini aniqlaydi.



8-rasm: (A) V_{PMF}^i ning o'rtacha potensial kuchi, $k_B T$ birliklarida to'rt xil ionlar uchun z_{GDS} — Gibbsning ajratish sirtiga bo'lgan masofaga nisbatan olingan. Qo'shimchada profilning taxminiy ion zichligi ko'rsatilgan: $c_i(z) \approx c_0 \exp [V_{PMF}^i(z)/k_B T]$, toza suv uchun esa $\text{pH} = 7$ ($c_0 = 10^{-7} \text{ mol/l}$) da ko'rsatilgan. (B) H_3O^+ ionining energiyasiga dipol hissasi, $-|\mu| E_z \langle \cos \theta \rangle$. Chapdagi qo'shimcha $c_0 = 1 \text{ mol/l}$ HCl dagi (to'g'ri chiziqlar) klassik modellashtirish va $c_0 = 5 \text{ mol/l}$ HCl (belgilar) dagi ab initio modellashtirishdan hisoblangan H_3O^+ va H_2O yo'nalishini ko'rsatadi.

Izchil termodinamik yondashuvdan foydalangan holda havo/suv fazalararo chegarasining modellashtirish natijalari H_3O^+ fazalararo chegarada keng konsentratsiya oralig'ida adsorbsiyalanishini va sirt tarangligi o'lchovlariga miqdoriy jihatdan mos kelishini ko'rsatadi (7-rasm). Adsorbsiya suvning fazalararo qatlamidagi H_3O^+ ning orientatsiyasi tufayli sodir bo'lishi mumkin. Ab initio modellashtirishda topilgan ionlar yo'nalishlari ushbu adsorbsiya mexanizmini qo'llab-quvvatlaydi. Past pH da fazalararo chegaradagi adsorbsiyalangan protonlarning natijasi ζ -potensialining kinetik o'lchovlariga mos keladi. Biroq ushbu tadqiqotda topilgan neytral pH dagi protonlarning adsorbsiyasi kinetik o'lchovlarning sodda talqiniga aniq zid keladi. Ammo bu asosiy qarama-qarshilik emas, chunki shuni yodda tutish kerakki, sirt yaqinligidan tashqari, kinetik o'lchovlar sirt yopishqoqligi va dielektrik xarakteristikasi kabi boshqa turli xil fazalararo xususiyatlarni ham o'rganadi. Aslida ionlarning sirtga yaqinligiga ta'sir qiluvchi kuchli yo'nalish, yuqorida ko'rsatilganidek, H_3O^+ kinetikasiga ham ta'sir qiladi. Tajriba ma'lumotlari va molekulyar dinamika usuli natijalari miqdoriy jihatdan mos bo'lganligi sababli, biz H_3O^+ havo/suv fazalararo chegarasida adsorbsiyalanadi, degan xulosaga keldik.

XULOSA

Ion adsorbsiyasi jarayonlari va suv/gidrofob jismning fazalararo chegarasidagi gazsimon qatlam hosil bo'lish mexanizmlarini nazariy o'rganish natijasida quyidagi natijalarga erishildi:

1. Kichik o'lchamdagi qutbsiz jismlarning ($\sim 4 \text{ \AA}$) suv adsorbsiyasidan o'lchami $10 \text{ \AA}$ va undan ko'p bo'lgan gidrofob jismlar uchun desorbsiyaga bo'linish chegarasi topildi, bu kichik o'lchamdagi qutbsiz jismlarning erkin energiyasi hajm bilan, katta hajmda esa jismning sirti bilan o'zaro bog'liqdir, va bunda sirt maydon yuzasi zarrachalar radiusi + "quritish" uzunligi bilan birga hisoblanishi kerak. Gidrofob substratlarda quritish uzunligi namlanmaydigan va namlash usullari orasidagi yangi bo'linish mexanizmiga asoslanib hisoblandi;

2. Namlanmaydigan uzunlik qutbsiz jismlarning egrilik radiusiga juda sezuvchan ekanligi aniqlandi. Radiusi $R = 18 \text{ \AA}$ bo'lgan sharsimon jism uchun biz namlanmaydigan uzunlik uchun $d_1 \sim 2 \text{ \AA}$, $R = 10 \text{ \AA}$ uchun esa $d_1 = 0.5 \text{ \AA}$ ni topdik. Tajribalarda real holatlarda hatto kichik g'adir-budur sirtlar ham namlanmaslik uzunligining pasayishiga olib kelishi mumkinligini ko'rsatadi;

3. Haroratning oshishi bilan namlanmaydigan uzunlik sezilarli darajada oshishi aniqlandi. Ushbu ta'sir eksperimentlarda gidrofob substratlar sirtida ma'lum bir qalinlikdagi gazsimon qatlamni yaratish uchun ishlatilishi mumkin;

4. Namlanmaydigan uzunlik bosimga nisbatan juda barqaror ekanligi ko'rsatildi. Faqat $\sim 2000 \text{ atm}$ bosimda u sezilarli darajada torayadi. Suv/gidrofob jismning fazalararo chegarasida $+0.5 \text{ V}$ suvning sirt elektrostatik potentsiali harorat o'zgarishiga sezuvchan bo'lmaydi. Mazkur jarayon suv molekulalarining suv/gidrofob jismning bo'linish chegarasida kuchli yo'naltirilganligi bilan bog'liq;

5. Termodinamik izchil yondashuvdan foydalangan holda havo/suv fazalararo chegaradagi modellashtirish H_3O^+ ning barcha konsentratsiyalarda suv fazalararo chegarada adsorbsiyalanishini ko'rsatadi, bu sirt tarangligi o'lchovlariga miqdoriy jihatdan mos keladi. Shunday qilib, eksperimental ma'lumotlar va molekulyar dinamika usuli yordamida nazariy hisoblar natijalari asosida H_3O^+ ning havo/suv fazalararo chegarasida adsorbsiyalanishi isbotlandi;

6. Ionlar uchun optimallashtirilgan qutblanmaydigan kuch maydonlaridan foydalangan holda suv/havo fazalararo chegarasida ionlarning adsorbsion xususiyatlarini o'rganish yod ionlarining fazalararo yaqinligi ancha past va qiymati taxminan 2 kJ/mol ga teng egrilik o'rtacha potentsial kuchi sezilarli minimumni namoyish etganligini ko'rsatdi;

7. Galogenid anionlari orasidagi fazalararo yaqinlikdagi farq, ya'ni ionlarga xos hissasi, fazalararo chegaraga moslashtirilgan gidrofob solvatatsiyaning standart nazariyasi — ionlar uchun o'rtacha potentsial kuchini modellashtirishga asoslangan kengaytirilgan Puasson–Boltsman tenglamasi bilan izohlanishini ko'rsatdi. Hisoblangan sirt tarangliklari eksperimental ma'lumotlarga miqdoriy jihatdan mos keladi va Xofmayster tomonidan kashf etilgan ion xususiyatlarini, shuningdek, litiy ionlarining anomal harakatini aks ettiradi;

8. Hajm jihatdan to'g'ri optimallashtirilgan ion kuch maydonlari fazalararo chegaralardagi jarayonlarga nisbatan o'tkazuvchanlikni va shu bilan suv/havo fazalararo chegara holatida hajmli va fazalararo ionga xos Xofmayster effektlari o'rtasidagi bog'liqlikni aniq namoyon etishi aniqlandi;

9. Izchil termodinamik yondashuv yordamida havo/suv fazalararo chegaralardagi molekulyar modellashtirish usulidan foydalangan holda, H_3O^+ ning keng konsentratsiyali diapazonda fazalararo chegarada adsorbsiyalanishi va olingan natijalarning miqdoriy jihatdan sirt tarangligi o'lchovlari bilan mos kelishi isbotlangan.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSC.03/06.11.2025.K/FM.10.09 ON AWARD
OF SCIENTIFIC DEGREES AT THE INSTITUTE OF FUNDAMENTAL
AND APPLIED RESEARCH NRU “TIAME”**

**INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE OF THE ACADEMY OF
SCIENCES OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN**

MAMATKULOV SHAVKAT ISROILOVICH

**ADSORPTION OF IONS AT THE WATER-HYDROPHOBIC BODY
INTERFACE**

02.00.04– Physical Chemistry

**ABSTRACT OF THE DISSERTATION OF THE DOCTOR (DSC) ON PHYSICAL AND
MATHEMATICAL SCIENCES**

Tashkent – 2026

The dissertation on the topic “Doctor of Science in Physics and Mathematics (DSc)” has been registered with the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science, and Innovations under the number B2024.1.DSc/FM259.

The dissertation was carried out at the Institute of Materials Science.

The dissertation abstract is published in three languages (Russian, Uzbek, English) on the Scientific Council website (www.ifar.uz) and on the “Ziyonet” educational-information portal (www.ziyonet.uz).

Scientific supervisor:

Olim Narbekovich Ruzimuradov
Doctor of Chemical Sciences

Official opponents:

Yusupov Maksudbek Sultanmuratovich
Doctor of physical and mathematical sciences

Sapaev Ibrohim Bayramdurdiyevich
Doctor of physical and mathematical sciences

Markus S. Miettinen
PhD, Professor at University of Bergen, Bergen,
Norway

Leading organization:

**Institute of Ion Plasma and laser technologies of the
Uzbekistan AS**

The dissertation defense will be held at the meeting of the Scientific Council DSc.03/06.11.2025.K/FM.10.09 of the Fundamental and Applied Research Institute under the National Research University “TIQXMMI” in 2026. **Address:** 100000, Tashkent, Mirzo Ulugbek district, 39 Qori Niyoziy Street, Fundamental and Applied Research Institute. Tel.: (+99871) 237-09-61; Fax: (+99871) 237-09-62; e-mail: info@ifar.uz

The dissertation is available for review at the Information and Resource Center of the Institute of Fundamental and Applied Research (Registered No. 14).

The dissertation abstract was sent out on September 26, 2025.

(Registered Protocol No. 14, dated September 26, 2025)

J.I. Razzokov

Chairman of the Scientific Council for Awarding
Academic Degrees, Doctor of Chemical Sciences,
Senior Researcher

E.Kh. Karimbaev

Scientific Secretary of the Scientific Council for
Awarding Academic Degrees, Doctor of Physical
and Mathematical Sciences, Senior Researcher

U.B. Khalilov

Chairman of the Scientific Seminar under the
Scientific Council for Awarding Academic
Degrees, Doctor of Physical and Mathematical
Sciences, Senior Researcher

INTRODUCTION (Doctoral Dissertation Abstract)

Relevance and relevance of the dissertation topic. The recent global interest in studying the adsorption of charged particles at interfaces, taking quantum effects into account, is determined by the undeniable relevance of this area of research, both in practical and fundamental terms. The fundamental significance of studying such phenomena stems from the fact that elucidating the mechanisms by which ions influence many natural and technological processes, such as ion binding to RNA and proteins, CO₂ absorption in salt water, ice crystallization, water desalination, ion migration at solid-liquid interfaces, ion channels, and energy storage devices, is a relevant and in-demand task. The configuration and dynamics of ion solvation, which determine these processes, directly depend on the characteristics of the ions. However, even for the simplest monatomic ions, the fundamental origin of the specific effects caused by ions remains ambiguous. Hydrophobic surfaces, despite the absence of reactive groups, often exhibit electrokinetic potentials similar to those of charged hydrophilic surfaces and have similar pH dependences. One explanation for the occurrence of electric potential on hydrophobic surfaces could be the adsorption of ions at the interface due to diffusion and condensation within hydrophobic objects. However, the Wagner, Onsager, and Samaras (WOS) theory posits that the approach of an ion to a dielectric interface induces a surface charge, which repels it from the interface. According to the Gibbs adsorption isotherm equation, ion depletion at the interface will lead to an increase in surface tension. Despite this, the opposite effect has been observed in numerous experimental studies. For example, photoelectron spectroscopy experiments have shown that some anions can be present at the air-water interface. The tendency of ions to be attracted to hydrophobic surfaces was also discovered in the work of Hofmeister. He also suggested that dispersion forces, neglected in WOS studies, are responsible for ion specificity. Although dispersion forces are important for the interaction of ions with hydrophobic surfaces, they cannot explain the affinity of large halogen anions for the air-water interface, where dispersion interactions favor the adsorption of small, weakly polarizable cations rather than highly polarizable anions. Thus, experimental data on ion adsorption at the water-hydrophobic interface are contradictory, and the mechanism of this process is not fully understood.

The relevance of this research to the priority areas of scientific and technological development in the Republic of Uzbekistan. The President of the Republic of Uzbekistan links economic stability to scientific achievements in various disciplines and emphasizes the importance of scientific progress. At the same time, establishing strong ties between science and industry is considered imperative. The approach described in this manuscript, which combines physics, chemistry, biology, geology, and other related fields, is undeniably linked to both academia and industry. Furthermore, there is a pressing need for a symbiotic relationship between the scientific community and industry. The path to convergence between disciplines such as physics, chemistry, biology, geology, and others outlined in this dissertation is inextricably linked to both academia and industry. The main results of the dissertation are inextricably linked with the

objectives set out in the document PPI-4, which focuses on the development of methodologies for the use of renewable energy sources, as well as in accordance with the priority areas of development of science and technology VII - "Chemical technology and nanotechnology".

Level of understanding of the problem. Many leading research centers worldwide are conducting research into the development of alternative energy sources based on ionic liquids due to the relevance of this area. Solvent extraction is one of the most promising methods for separating rare earth metals. In recent years, ionic liquids have come to be viewed as an "environmentally friendly" alternative to organic solvents due to their unique properties, such as low vapor pressure and non-flammability, at various research centers (e.g., the Max Planck Institute in Berlin, Germany, the Massachusetts Institute of Technology in the USA, and the University of Tokyo, Japan). Their physicochemical properties are easily tailored, and hydrophobic ionic liquids are now used in solvent extraction. Their application in metal separation has expanded thanks to the efforts of researchers to develop extractants suitable for use in ionic liquids.

The connection of the dissertation research with the research plans of the higher educational institution where the dissertation was completed. The dissertation work was carried out within the framework of the research plan of the National University of Uzbekistan for fundamental grants OT-F-7-52- "Patterns of interaction and reactivity of organic and inorganic substances of various natures and the production of new compounds with a given set of properties" (2017-2020), as well as within the framework of the research plan of the Turin Polytechnic University in Tashkent for applied projects "PZ-20170926279 - Development of technology for the production of nanostructured catalysts" (2018-2020), BF 7-012 "Molecular design of new-generation functionalized porous materials based on metal oxide and oxide nanocomposite systems", fundamental project, 2017-2020. The issues under consideration are an integral part of the scientific projects program of the Center for Advanced Technologies No. BF-2-27 "Mechanisms of Formation of Nanosized Particles", No. 01.94.0003624. The tasks were implemented with the support of the Horizon 2009 funds (Marie Curie fellowship (MC-IIF 2011-2013), DAAD grant No. I/78276, (Bonn, Germany) grants No. A96/26274 and grant No. A/02/29105, CRDF grants No. ZB2-2000.

Research Objective: The aim of the study is to investigate the mechanism of charge generation at water-air and hydrophobic solid/water interfaces using computer modeling methods.

The objects of this study are aqueous electrolyte solutions, ionic liquids, hydrophobic surfaces, and colloidal solutions.

The subject of this research is the study of ion adsorption processes at the interfaces of water and hydrophobic objects.

Research Methods. The study utilized molecular dynamics, quantum chemical methods, density functional theory, thermodynamic integration, Kirkwood-Buff theory, and the potential of mean force.

The scientific novelty of this study lies in the following:

- It was established that H_3O^+ ions are adsorbed at the air-water interface over a wide concentration range, and the obtained results are in quantitative agreement with surface tension measurements.
- A crossover from water wetting for small nonpolar bodies ($\sim 4 \text{ \AA}$) to nonwetting for hydrophobic bodies with a size of $10 \text{ \AA}$ and larger was established. • For the first time, the drying length at the interface between water and hydrophobic objects was calculated using a new crossover mechanism between non-wetting and wetting regimes.
- It was found that the non-wetting length is very sensitive to the radius of curvature of non-polar bodies.
- New data were obtained on the influence of temperature and pressure on the wetting length. It was found that the non-wetting length increases significantly with increasing temperature and is stable under pressure. Only at high pressures of approximately 2000 atm does it narrow significantly.
- It was determined that the surface electrostatic potential of water (+0.5 V) at the hydrophobic substrate/water interface is insensitive to temperature changes.
- A new method for optimizing the parameters of ion interaction in water is proposed, based on reproducing the activity coefficient of electrolytes in water and the free energy of hydration of individual ions in water. • An extended version of the Poisson-Boltzmann equation is proposed, including the average configurational force of the influence of the environment on ions, which makes it possible to determine the distribution function of ions in water to describe changes in the thermodynamic properties of concentrated ion solutions in wide ranges of concentration, temperature and pressure.

Implementation of research results. The obtained scientific results on ion adsorption at interfaces, their interpretation, and description methods have been cited more than 1,000 times in high-impact journals included in the Web of Science and Scopus scientific information databases. The theoretical results obtained on ion force fields were used in the following international scientific journals (Nature communications (2023; 14:4713, 2022, 11:8, IF=5.9), J. Chem. Rev. 2016; 116:7626 IF=62.1, Energy 2022; 69:023405, 2004; 69: 043406, IF=2.777, J. Chem. Theory Comput. 2023, 19, 16:5380, IF=6.5, J. Chem. Phys. 2020, 153:010903 IF=3.2, etc.). The use of scientific results made it possible to estimate the free energy of ions in nanoscale pores of ion channels in membranes; The results of the present work on the "Adsorption of Ions at the Water-Hydrophobic Body Interface" project were used in the international project of the German Federal Government (projects NE 810/4-2, NE 810/10-1, and SFB 1078 "Protonation Dynamics in Protein Function"), the German Excellence Initiative via the Nanosystems Initiative Munich (NIM), the Elite Network Bayern (CompInt), the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG Grant NE 801/4), and the Ministry for Economy and Technology (BMW) in the framework of the AiF project "Simulation and Prediction of Salt Influence on Biological Systems." The parameters of ion interaction in water developed in this dissertation allowed us to calculate the activity coefficient of electrolytes and the free energy of hydration of individual ions in water.

Approbation of Research Results: The research results were reported and discussed at many international and national scientific and technical conferences, such as the First International Conference on “Problems of Science and Technology of Microstructured Solid and Soft Media” (Tashkent, 1998); the 26th General Assembly of the Ural Scientific Research Institute (URSI, Holland, 2002); the Third Thematic Seminar of the Association of Russian Atomic Energy Companies “Asian Priorities in Obtaining New Materials” (Novosibirsk, 1999); Problems of Science and Technology of Microstructured Solid and Soft Media (Samarkand, 2000); the 15th Conference of the European Society for Colloid and Interfacial Sciences (Coimbra, 2001); 8th Liquid Matter Conference September 6-10, 2011 Wien, Austria, etc. The Second International Symposium “Chemistry for Biology, Medicine, Ecology and Agriculture” ISCHEM 2021, St. Petersburg. The International Conference on Ultrafast Phenomena (UP) 2022, etc.

Publication of Research Results. More than 50 scientific papers have been published on the topic of the dissertation, including 40 articles, including 20 in national and 20 international journals recommended for publication of the main scientific results of a doctoral dissertation by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan.

Volume and Structure of the Dissertation: The dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of references, and an appendix. The dissertation is 186 pages long.

**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
LIST OF PUBLISHED WORKS**

I bo'lim (I часть, I part)

1. Shavkat Mamatkulov, Jakub Polák, Jamoliddin Razzokov, Lukáš Tomaník, Petr Slavíček, Joachim Dzubiella, Matej Kanduč, Jan Heyda. Unveiling the Borohydride Ion through Force-Field Development. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2024, 20(3) стр. 1263-1273 (IF=5.5)
2. Saira Man, Wenbin Jiang, Xuecheng Guo, Olim Ruzimuradov, Shavkat Mamatkulov, Jingxiang Low, Yujie Xiong Materials Design for Photocatalytic CO₂ Conversion to C₂⁺ Products, *Chemistry of Materials*, 2024, 36, 4, 1793–1809.
3. Olim Ruzimuradov, Khusniddin Musaev, Shavkat Mamatkulov, Khakimjan Butanov, Isabel Gonzalo-Juane, Ralf Riedel. Sol-gel synthesis, characterization and optical properties of ni and cr metal ions doped and co-doped TiO₂ Optical materials, 2023. 143(1):114203. 10.1016/j.optmat.2023.114203
4. Benjamin P. Fingerhut, Sh. Mamatkulov, R. Netz et al Short-Range Cooperative Slowdown of Water Solvation Dynamics around SO₄²⁻ - Mg²⁺ Ion Pairs. *ACS Physical chemistry au*, 2022, <https://doi.org/10.1021/acspphyschemau.2c00034> (Scopus, Импакт фактор – 3.)
5. O. Ruzimuradov, Sh.I. Mamatkulov, Yisong Fan. Semiconductor Facet Junctions for photocatalytic CO₂ reduction. *J. Pure and Applied Chemistry*, 2022. <https://doi.org/10.1515/pac-2022-0204> (Scopus, Импакт фактор – 3.).
6. Razzokov D., Saidov K., Ruzimuradov O., Mamatkulov Sh. Permeation of chitosan into the single walled armchair carbon nanotubes: atomic scale insight. *Crystals*, 2021, 11, 1174. (Scopus, Импакт фактор – 2.5).
7. Xamidov A., Hoshimov F., Mamatkulov Sh., Butanov Kh., Yunusov M., Ruzimuradov O., Catalytic Activity of Ni, Co, Mo Supported Anodic Aluminum Oxide Nanocomposites, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2020, 15 (3), 845-852
8. Shavkat I. Mamatkulov, Klaus F. Rinne, Richard Buchner, Roland R. Netz, and Douwe Jan Bonthuis Water-separated ion pairs cause the slow dielectric mode of magnesium sulfate solutions. *The Journal of Chemical Physics* 148, 222812 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5000385>
9. Shavkat I. Mamatkulov, Nadine Swierz, Force fields for monovalent and divalent metal cations in TIP3P water based on thermodynamic and kinetic properties. *The Journal of Chemical Physics* 148, 074504 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5017694>

10. Shavkat I. Mamatkulov, Christoph Allolio, Roland R. Netz, Douwe Jan Bonthuis, *Angewandte Chemie*, 2017, <https://doi.org/10.1002/anie.201707391> (Scopus, Импакт фактор – 12.)

11. Douwe Bonthuis, Shavkat Mamatkulov, and Roland Netz. (2016) Optimization of Classical Nonpolarizable Force Fields for OH⁻ and H₃O⁺. *Journal Chemical Physics*, 144(10) <http://dx.doi.org/10.1063/1.4942771>.

12. Mamatkulov S.I. Fyta M, Netz R.R. Force fields for divalent cations based on single-ion and ion-pair properties. *J. Chem. Phys.* 2013. 138. 024505. DOI:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4772808>

13. Horinek D., Mamatkulov S.I., Netz R.R (2009) Rational design of ion force fields based on thermodynamic solvation properties, *Journal of Chemical Physics* 130, 124507

14. Horinek D, Herz A., Vrbka L., Mamatkulov S.,I., and Netz R. R.(2009) Specific ion adsorption at the air/water interface: the role of hydrophobic solvation. *Chem.Phys.Letters.* 479, 173-183.

15. Azimov J., Mamatkulov, S.I. et al. (2012): Adsorption of chitosan molecule on carbon nanotube. *Russian Journal of Structural Chemistry.* 53(5), pp. 869-876.

16. J. Razzokov, Mamatkulov S.I. (2012) “Dielectric relaxation of tetrahydrofuran and dimethylformamide aqueous solutions” *Uzbek Journal of Physics.* 3, pp.543-549.

17. Mamatkulov, S.I., Ismailova, O.B., Ashirmatov (2011): The influence of pressure on the stability of clathrate hydrates of hydrogen and tetrahydrofuran. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry* Volume 85, Number 5, pp.760-766

18. Mamatkulov S.I. Jamoliddin Razzokov, Ashirmatov S. (2011) “Molecular dynamics study of the dielectric relaxation of tetrahydrofuran and dimethylformamide aqueous solutions” *Book of Abstracts of the EMLG/JMLG Annual Meeting “New outlook on molecular liquids, from short scale to long scale dynamics”* September 11 – 15, 2011, Warsaw, Poland. P.100

19. Mamatkulov, S.I., Ismailova, O.B., Saidov, A.A., Khabibullaev, P.K. (2010): Thermodynamics of tetrahydrofurane clathrate formation. *Doklady Russia* , Vol. 430, No. 1, pp. 65–69.

20. Mamatkulov, S.I., Tereshuk P., Turaeva N.N. (2009) Ab initio study electronic and magnetic properties of cobalt-chitozan nanoparticles. *Uzbek Journal of Chemistry*, 12(2-3), 38.

21. Mamatkulov, Sh.I., Choriev, Kh., Khabibullaev, P.K. (2006): Band structure of fluorine-modified single wall carbon nanotubes. *The 5th Uzbekistan - Korea Joint International Symposium on “Quantum-Functional Materials and Devices”*, Tashkent, Uzbekistan, November 2006. 3.

22. Bakaeva, Z.Sh., Mamatkulov, Sh.I., Khabibullaev, P.K. (2006): Kinetics of molecular processes in aqueous three block PLURONIC PE6400 polymers. *Uzbek Journal of Physics*, 8(1-2), 79-81.
23. Mamatkulov, Sh. I., Khabibullaev, P.K., Netz R.R. (2004): Water at hydrophobic substrates: Curvature, Pressure and Temperature effects. *Langmuir*, 20, 4756.
24. Chariev, X.X., Mamatkulov Sh. I., Mamatkabilov, A. (2004): Computer Simulation: thermodynamic and structural properties of liquid water. *Uzbek Journal of Physics* 6(1), 19.
25. Mamatkulov, Sh. I., Pazdersky, V.A. (2004): Low energy electron diffraction on a fullerene molecule. *Uzbek Journal of Physics* 6(5-6), 391-397.
26. Ismailova, O.B., Mamatkulov, Sh.I., Saidov, A.A, Khabibullaev, P.K. (2003): Adsorption polyelectrolyte onto ionic micellae of opposite charge. *Uzbek Journal of Physics* 5(2-3), 128.
27. Mamatkulov, Sh. I., Pazdersky, V.A. (2003): The scattering of slow electrons on neutral C60 molecule. *Uzbek Journal of Physics* 5, 117.
28. Kholov, K.N., Mamatkulov, Sh. I., Saidov, A.A, Khabibullaev, P.K., Berkowitz, M.L. (2003): Molecular Dynamics Study of alcohol solubilization process in micellar solutions. *Uzbek Journal of Physics* 5(2-3), 145.
29. Mamatkulov, Sh. I., Pazdersky, V.A., Saidov, A.A, Khabibullaev, P.K. (2003): The scattering of slow electrons on a neutral fullerene molecule and photo detachment of C60, *Uzbek Journal of Physics* 5(2-3), 117.
30. Mamatkulov, Sh. I. Electron localization in micelles. (2001): *Uzbek Journal of Physics*, 4-5, 48.
31. Khabibullaev, P.K., Mamatkulov, Sh. I., Pakharukov, Yu.V., Saidov, A.A. (1999): The mechanism of luminescence by laser light on aqueous solution surfactants. *Colloid and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 149, 427-429.
32. Khabibullaev, P. K., Saidov, A. A., Pakharukov, Yu. V., Butabaev, M. Sh., Tursunov, Sh. O., Mamatkulov Sh. I. (1997): Simulation of the Polydisperse Structure Formation As a Result of Decomposition and Heat Relaxation in Stratifiable System. *Turkish Journal of Physics*, 21, 776-779.

II bo‘lim (II часть, II part)

1. Mamatkulov S.I. Horinek D., Netz R.R. (2011) Alkali and halide ions potential parameters for simulation of ion specific effects in aqueous medium. *Proceeding of the 8th Liquid Matter Conference 2011, September 6-10, Vienna, Austria.*

2. Mamatkulov, Sh.I., Choriev, Kh., Khabibullaev, P.K. (2006): Band structure of fluorine-modified single wall carbon nanotubes. The 5th Uzbekistan - Korea Joint International Symposium on "Quantum-Functional Materials and Devices", Tashkent, Uzbekistan, November 2006. 3.

3. Ismailova, O.B., Mamatkulov, Sh.I. Khabibullaev, P.K. and Hartke, B. (2006): Vibrational spectra of anionic carbon dioxide clusters. The 5th Uzbekistan - Korea Joint International Symposium on "Quantum-Functional Materials and Devices", Tashkent, Uzbekistan, November 2006, 22.

4. Mamatkulov, Sh.I. (2006): An angular distribution of electron scattering from gas phase on C60 fullerene. Proceedings of III International Conference on molecular spectroscopy, Samarkand, Uzbekistan, May 2006, 54.

5. Mamatkulov, Sh.I. (2006): Electronic properties of fluorinated carbon nanotubes. Proceedings of 232nd ACS National Meeting San Francisco, USA, September 2006, http://www.acs.org/portal/resources/ACS/Subportals/fluorine/flou_sanfran_06.pdf

6. Mamatkulov, Sh.I. (2005): Nonlinear oscillation of specific heat at the vicinity of phase transition of thrietilamine-water. Proceedings of Samarqand State University, Samarkand, Uzbekistan, June 2005, 3(31), 60-65.

7. Mamatkulov, Sh. I. (2005): Anionic clusters formation in supercritical carbon dioxide. Proceedings of American Chemical Society Meeting, Division of Environmental Chemistry, USA, August 2005, Abstracts PAP ACS 230: U1574-U1574 1554-ENVR.

8. Mamatkulov, Sh.I. (2001): Self-organized criticality in micellar solutions. Book of Abstracts XV European Conference Interface Science at Coimbra, Portugal, September 2001, 37.

9. Mamatkulov, Sh.I. (2001): Dielectric properties of Fulleren-Modified Bilayer Lipid Membranes. Book of Abstracts URSI at Maastricht General Assembly, Holland, August 2001, 85.

10. Khabibullaev, P.K., Mamatkulov, Sh. I., Pakharukov, Yu.V., Saidov, A.A. (1998): The effect of parity of the CMC in aqueous solution of surfactants. Progress in Biomedical Optics, Biomedical Sensing and Imaging Technologies, 3252. San Jose, California, USA, November 1998, 282-283.

11. Mamatkulov, Sh. I., Saidov, A. A. (1998): Determination of structure formation in macromolecular systems by a luminescent method. Progress in Biomedical Optics, Biomedical Sensing and Imaging Technologies, 3253. San Jose, California, USA, November 1998, 286.

Avtoreferat “Fan va innovatsiyalar” xalqaro ilmiy jurnali (International scientific journal “Science and Innovation”) tahririyatida tahrirdan o‘tkazilib, o‘zbek, va rus tillaridagi matnlari o‘zaro muvofiqlashtirildi (03.10.2026 yil).



Bosishga ruxsat etildi: 03.10.2026-yil.
Bichimi 60x84 ^{1/16}, “Times New Roman”
garniturada raqamli bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog‘i 3.9. Adadi: 100. Buyurtma: № 133.
Tel (99) 817 44 54.
Guvohnoma reyestr № 219951
“PUBLISHING HIGH FUTURE” OK nashriyotida bosildi.
Toshkent sh., Uchtepa tumani, Ali Qushchi ko‘chasi, 2A-uy.