

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ КЛИНООБРАЗНЫХ МОЛЕКУЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВОГО КЛАССА ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН

Графская К.Н.^{1,2}, Анохин Д.В.^{2,3}, Иванов Д.А.^{3,4}, Hernandez J.⁴,
Rosenthal M.⁴, Zhang H⁵, Zhu X⁵

1 МФТИ ГУ, г. Долгопрудный, Россия

2 ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Россия

3 МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

4 Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Mulhouse,
France

5 Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der
RWTH, Aachen, Germany



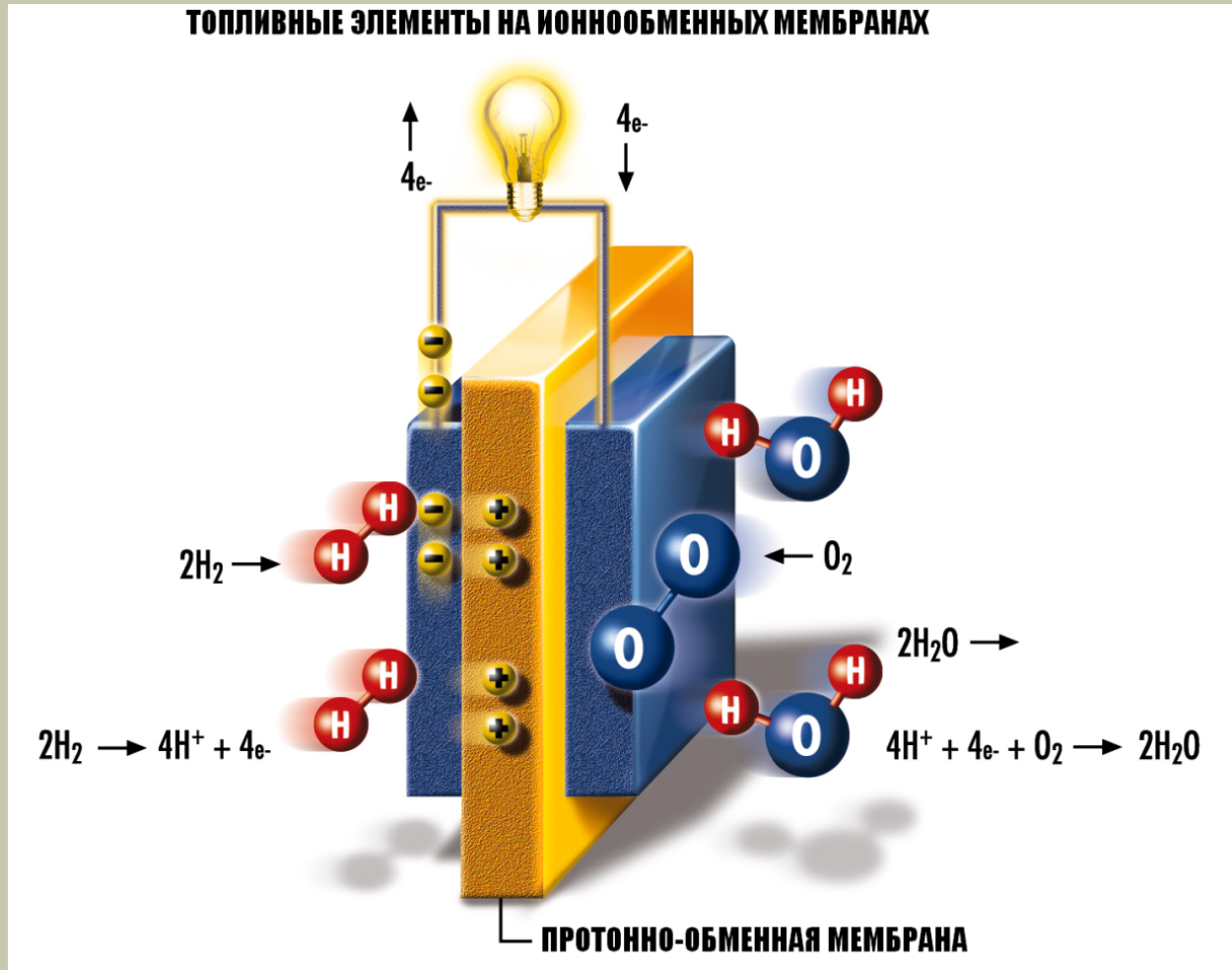
АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Преимущества:

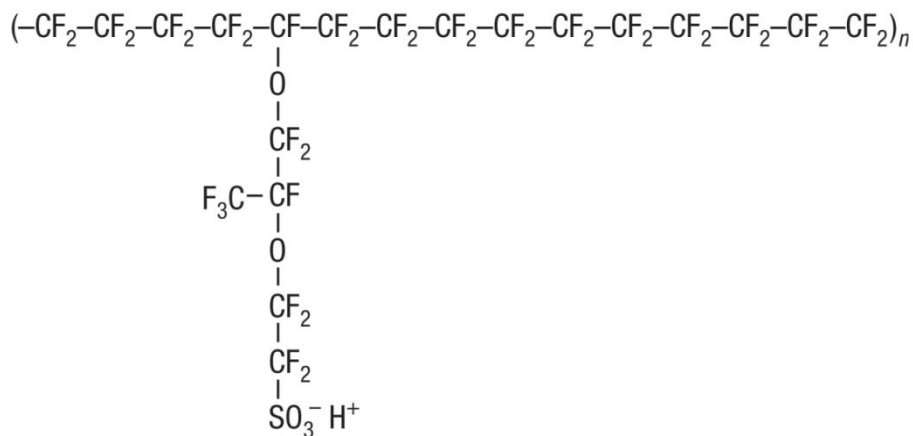
- Экологичность
- Высокий КПД
- Химическая стабильность
- Быстрое начало работы

Недостатки:

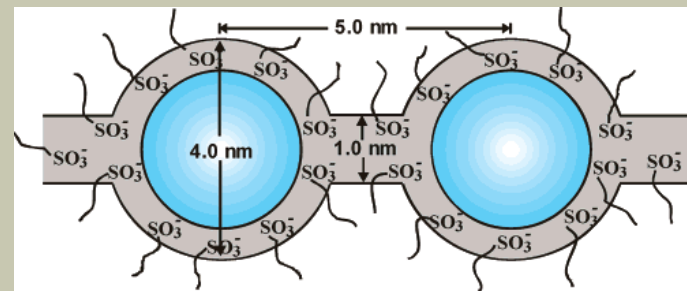
- Снижение эффективности при температуре выше 100°C



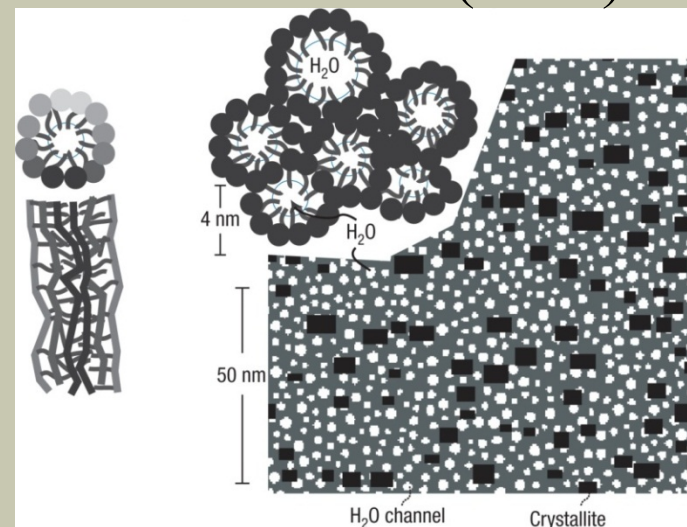
СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН



Gierke et al. (1981)

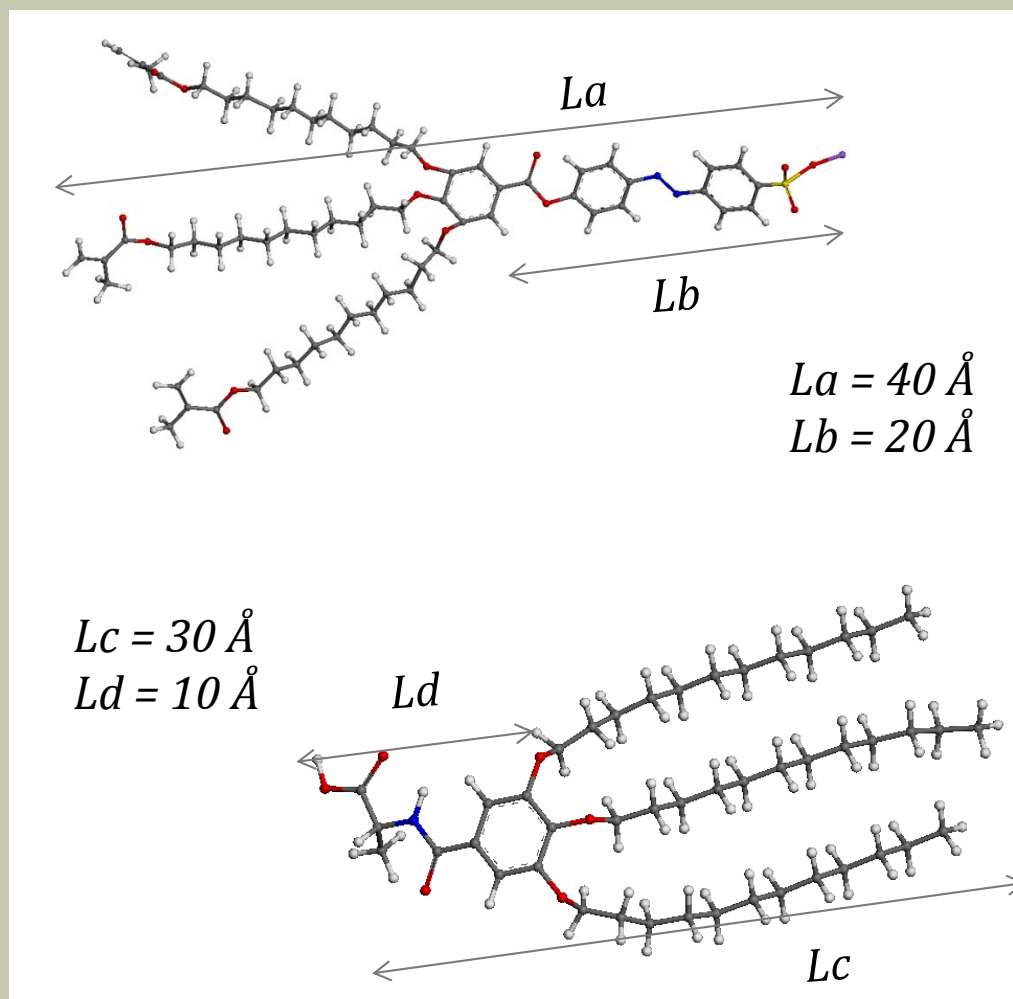


Schmidt-Rohr (2006)

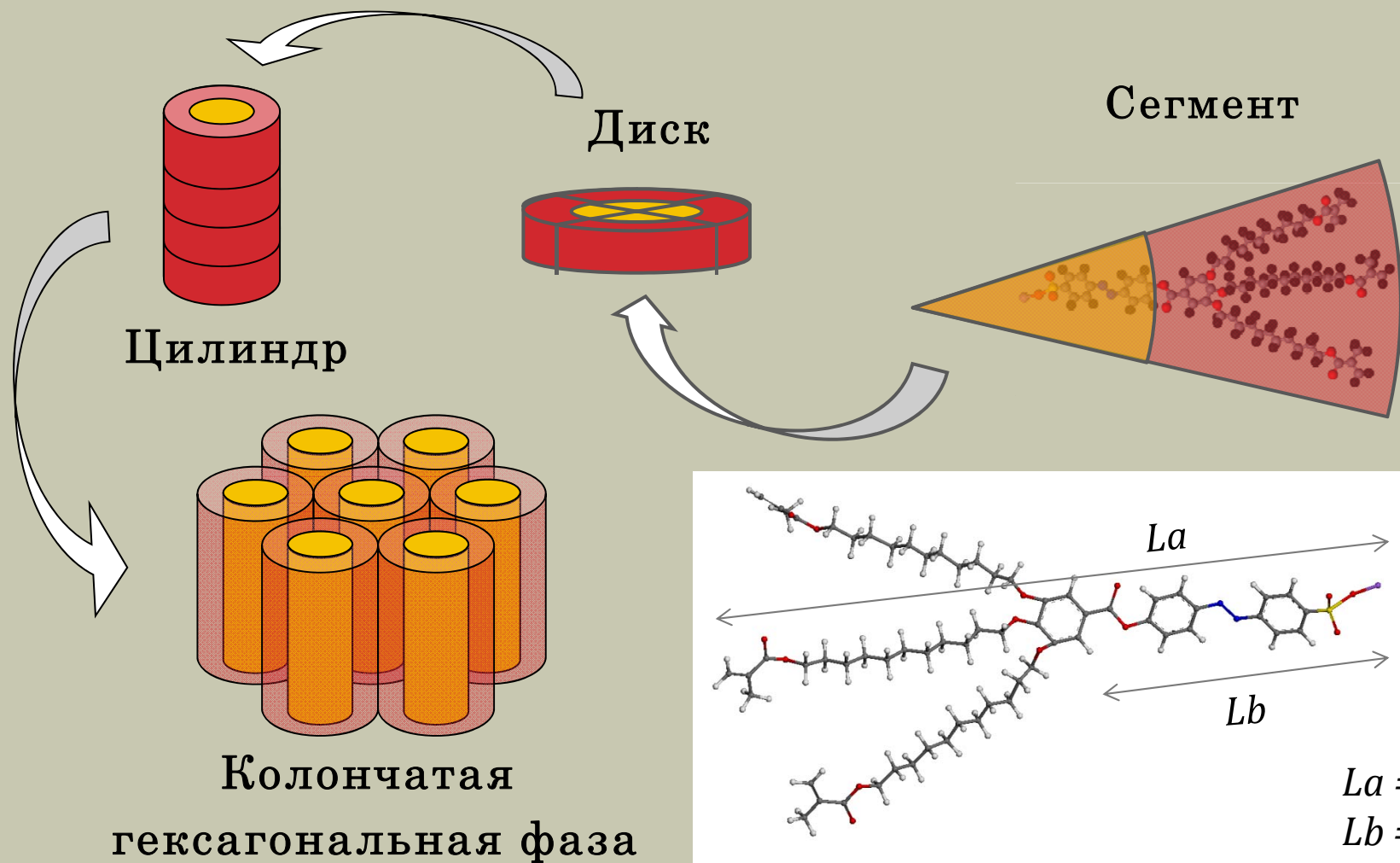


ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

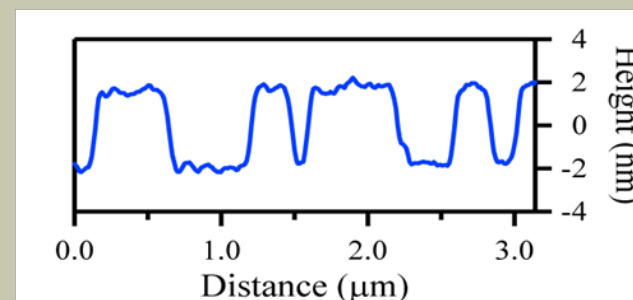
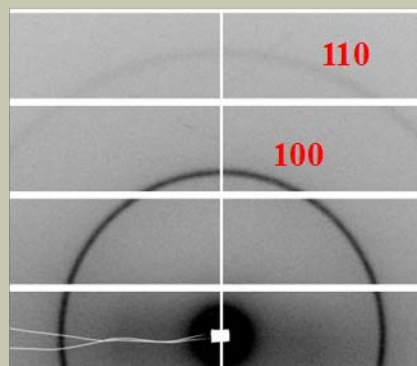
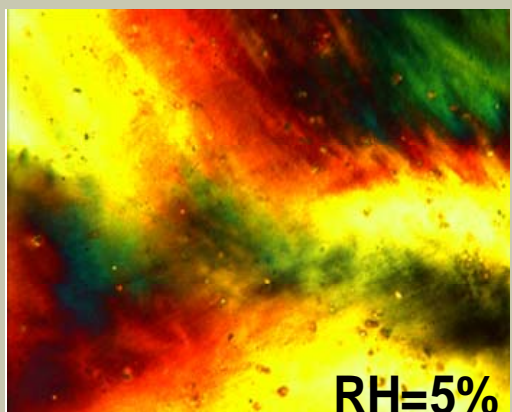
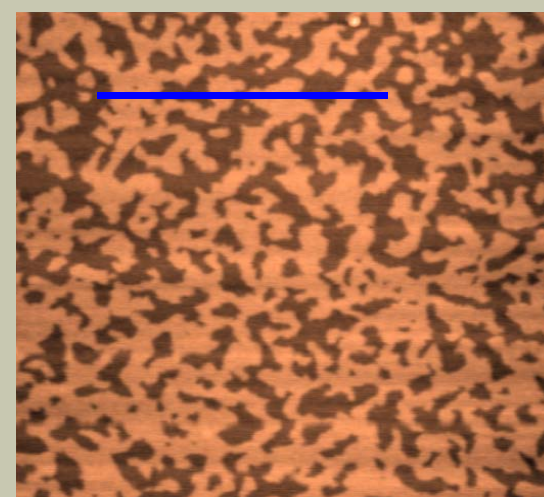
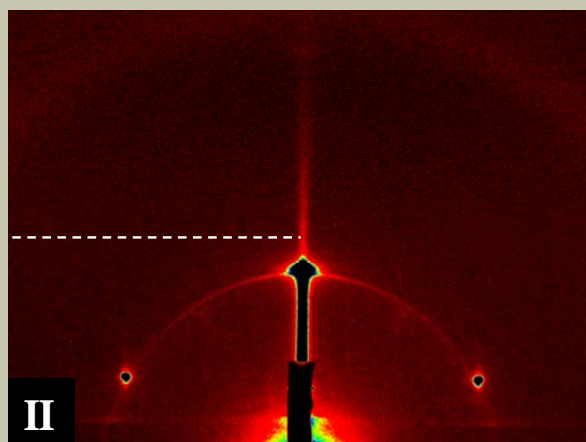
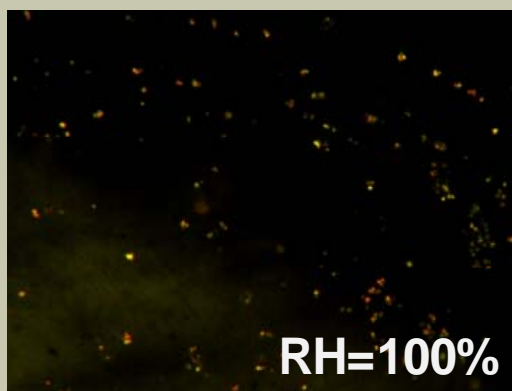
- Клинообразная форма молекулы
- Подбор соотношения длины гидрофобных и гидрофильных блоков
- Наличие реакционноспособных групп



СТРОЕНОЕ КОЛОНЧАТОЙ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ



ПРИМЕРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ



Просвечивающая
оптическая
микроскопия

Рентгеновская
дифракция

Атомно-силовая
микроскопия

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ФОРМУЛЫ

$I(q) = c_1 \cdot \langle F(q)^2 \rangle \cdot (1 + \beta(q) \cdot [\langle Z(q) \rangle - 1] \cdot G(q))$ - амплитуда рентгеновского рассеяния *

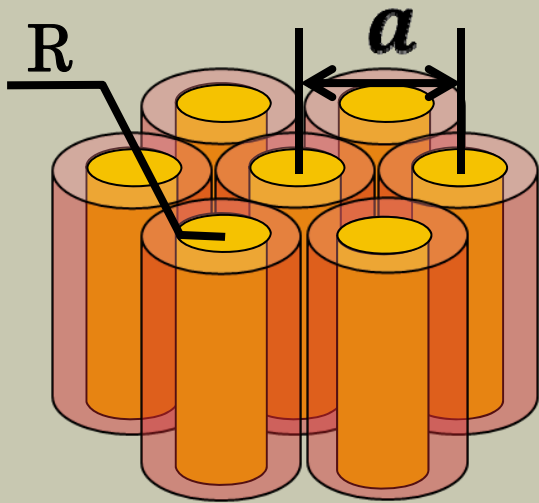
$F(q)$ - форм-фактор

$Z(q) = c \cdot \frac{2}{qa^2\sqrt{3}} \sum m_{hk} \cdot L_{hk}(q)$ - структурный фактор

$G(q) = e^{-\sigma_a^2 \cdot a^2 \cdot q^2}$ - Фактор Дебая

* Sundblom A.; Oliveria C. L. P.; Palmqvist A. E. C.; Pedersen J. S. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 7706-7713

ДВУХФАЗНАЯ МОДЕЛЬ



Двухфазная модель

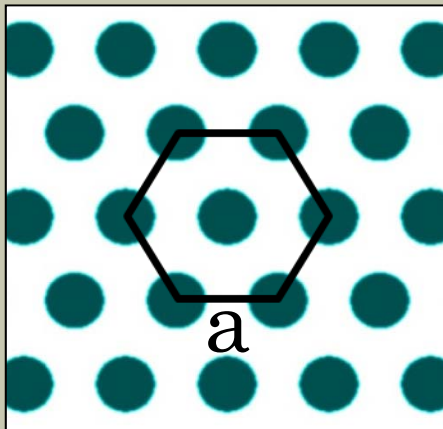
Основные параметры модели:

a – параметр гексагональной решетки

R – радиус гидрофильной части молекулы

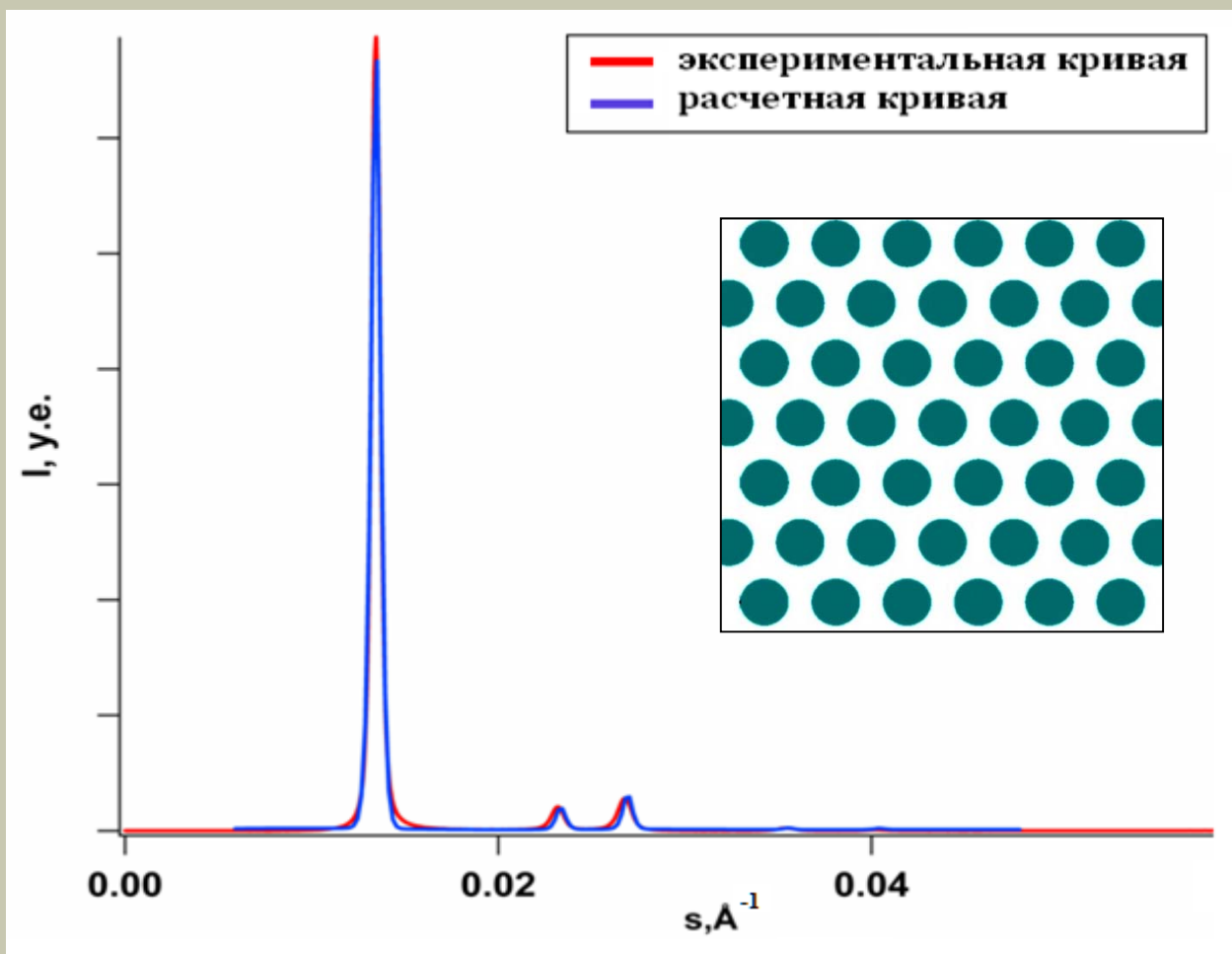
σ_a – порядок локального разупорядочения

$F(q) = \left(\frac{2J_1(qR)}{qR} \right)^2$ - форм фактор*



* Angelov B.; Angelova A.; Mutafchieva R.; Lasieur S.;
Vainio U.; Garamus V.M.; Jensena G.V. and J.S.
Pedersen Phys. Chem. Phys., 2010, 12, 1-9

$T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=100\%$, 48 часов



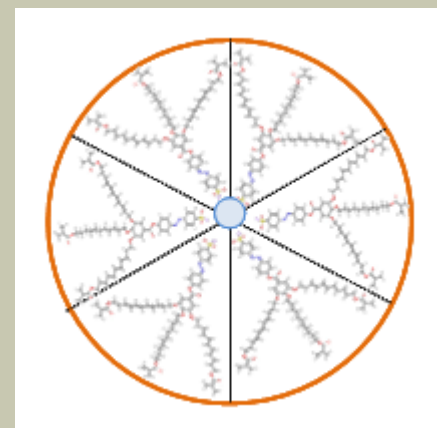
Двухфазная модель

$$a = 86 \text{ \AA}$$

$$\sigma_a = 0,04 \text{ \AA}$$

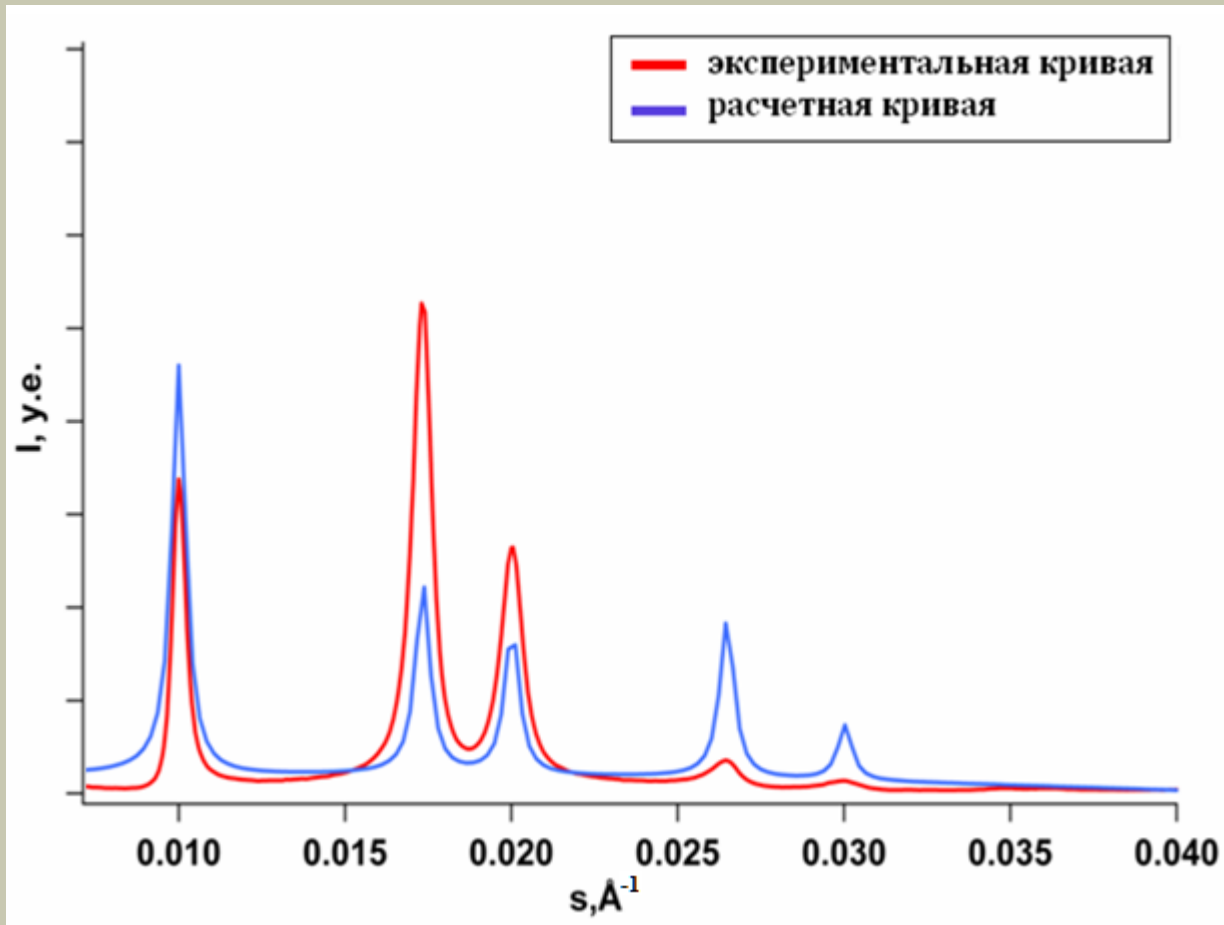
$$R = 30 \text{ \AA}$$

23-24 молекулы



Сравнение экспериментальных и расчетных данных

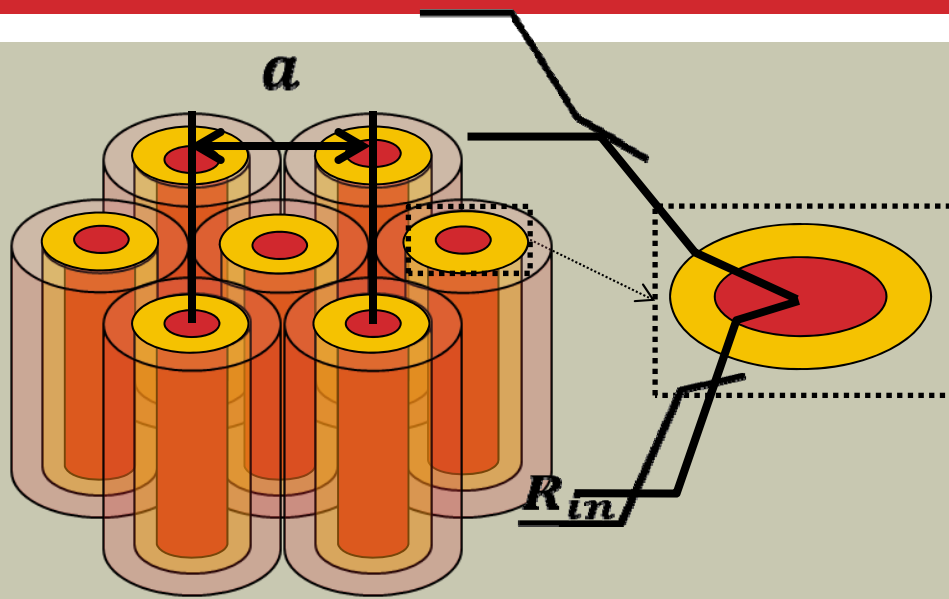
$T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{RH} = 100\%, 2\text{ месяца}$



Двухфазная
модель

Сравнение экспериментальных и расчетных данных

ТРЕХФАЗНАЯ МОДЕЛЬ



Трехфазная модель

Основные параметры модели :

a - параметр гексагональной решетки

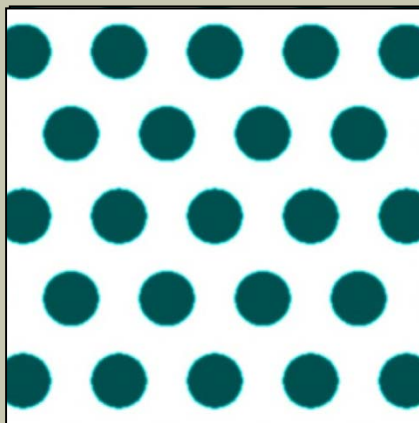
R_{in} - радиус внутреннего канала

R_{out} - радиус гидрофильной части вместе с внутренним каналом

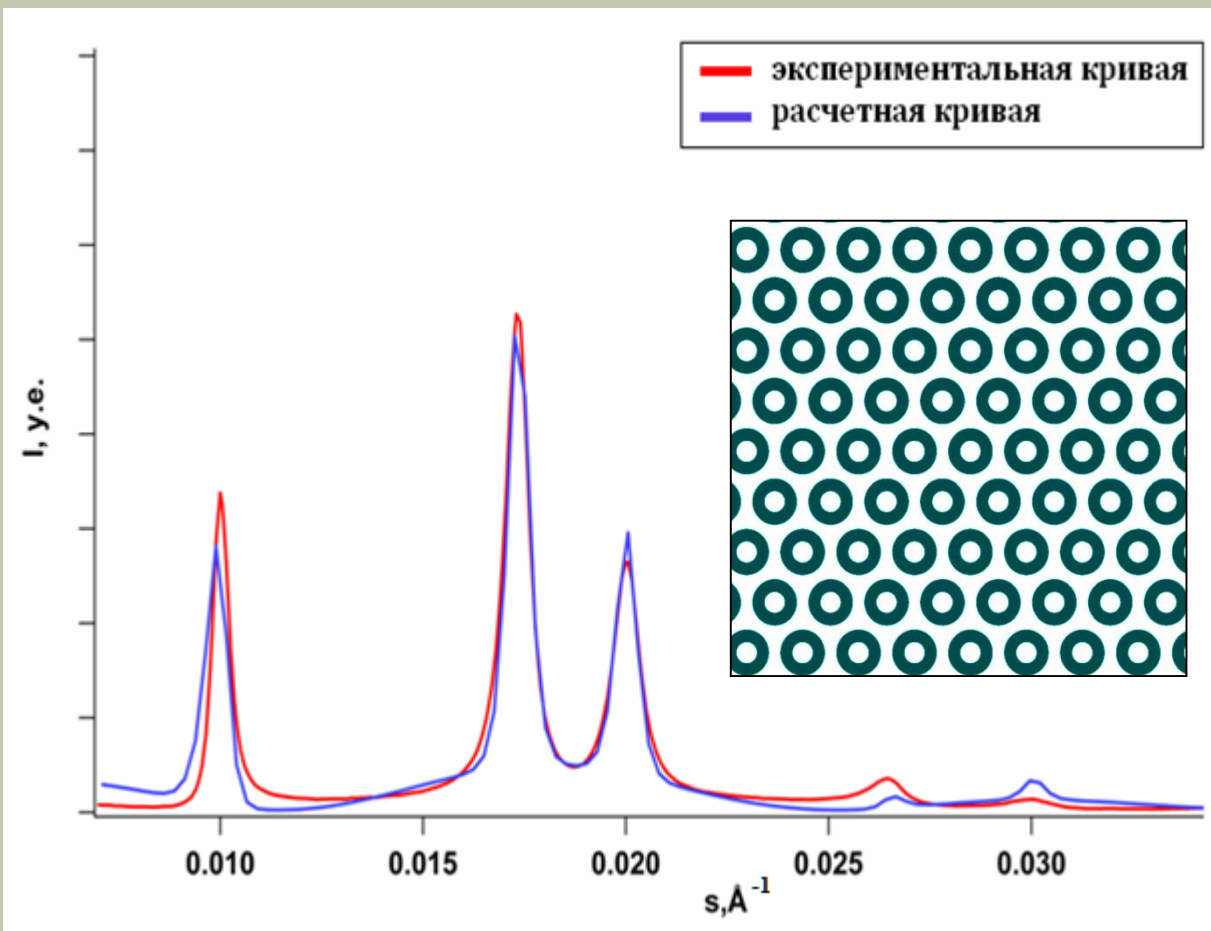
σ_a - порядок локального разупорядочения

$$F(q) = c_3 \cdot \left(V_{out} \frac{2J_1(qR_{out})}{qR_{out}} - 2V_{in} \frac{2J_1(qR_{in})}{qR_{in}} \right)^2$$

* Oliveria C. L. P.; Pedersen J.S. Small-angle x-ray scattering (SAXS): Structure of proteins and particles in solution

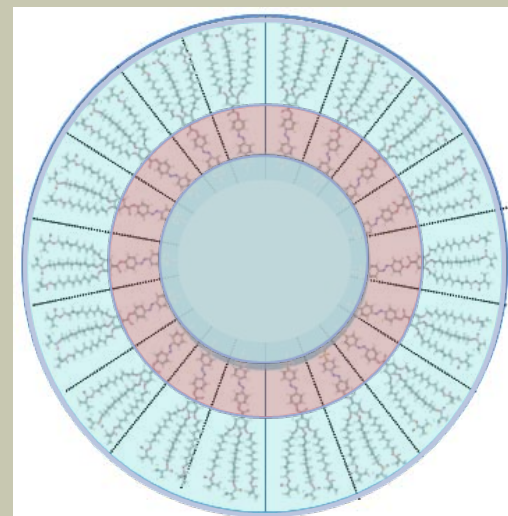


$T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=100\%$, 2 месяца



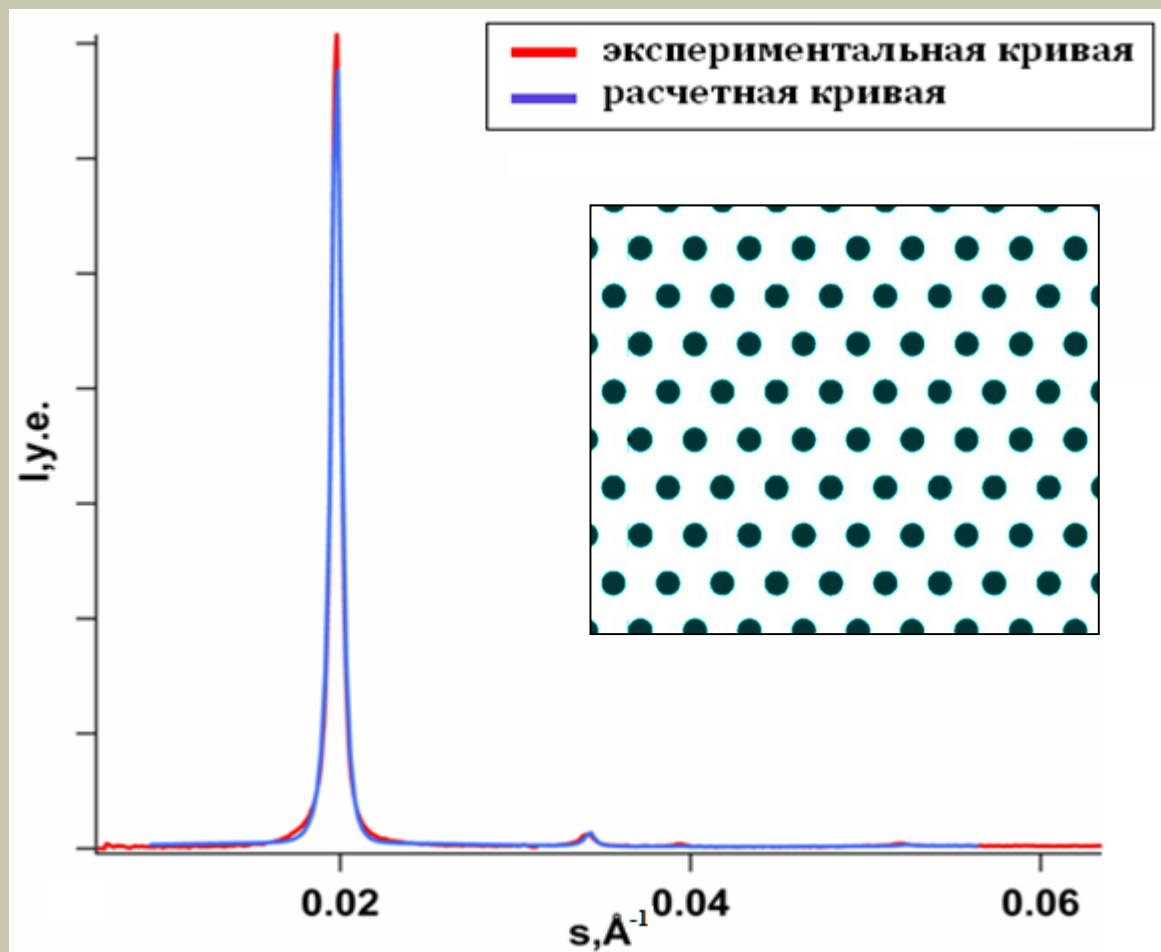
Трехфазная модель

$a = 115 \text{ \AA}$
 $\sigma_a = 0,008 \text{ \AA}$
 $R_{out} = 47 \text{ \AA}$
 $R_{in} = 20 \text{ \AA}$
36-37 молекул



Сравнение экспериментальных и расчетных данных

$T=100^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=33\%$



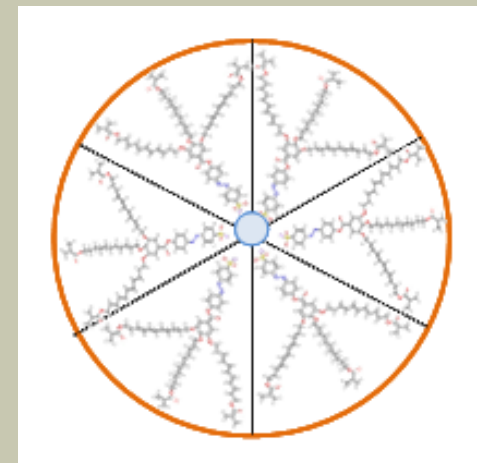
Двухфазная модель

$$a = 58 \text{ \AA}$$

$$\sigma_a = 0,1$$

$$R = 14 \text{ \AA}$$

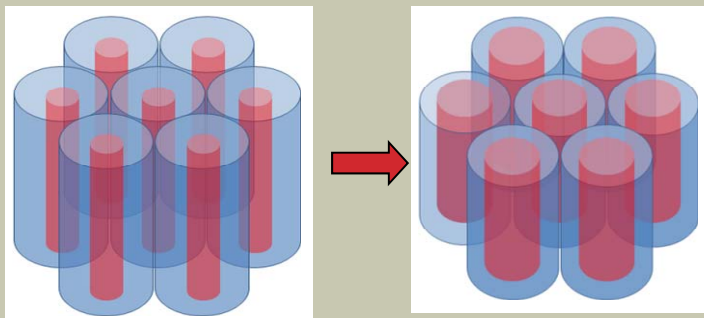
10-12 молекул



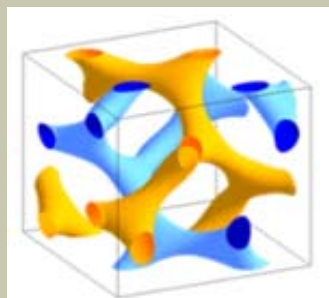
Сравнение экспериментальных и расчетных данных

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ОТ КОЛОНЧАТОЙ К КУБИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

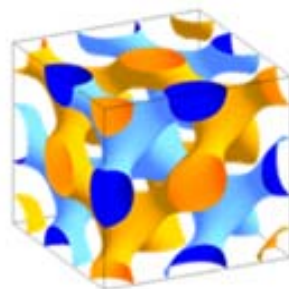
увеличение влажности



Гексагональная фаза



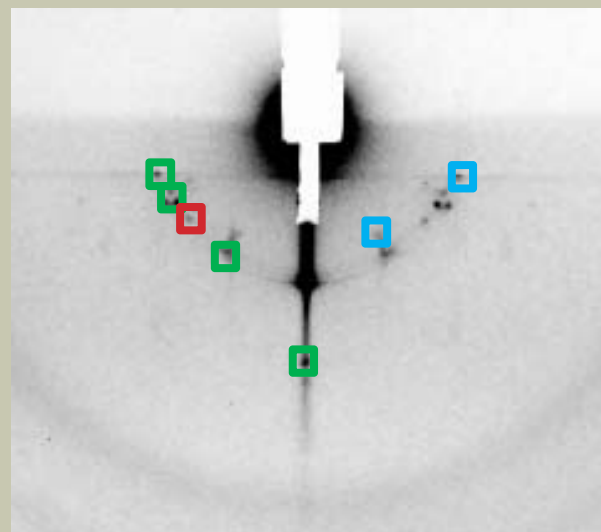
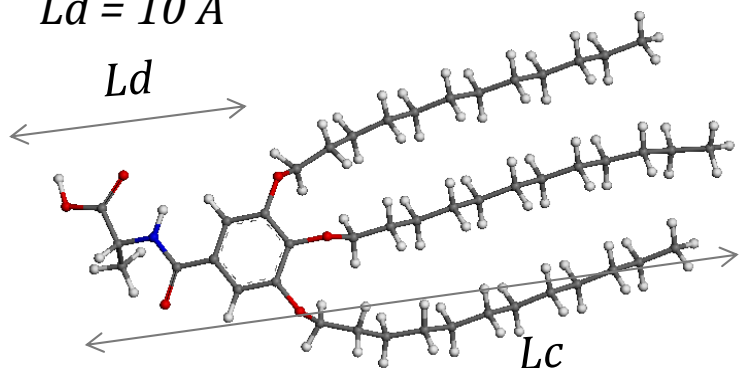
Ia3d






Pn3m

Кубические фазы

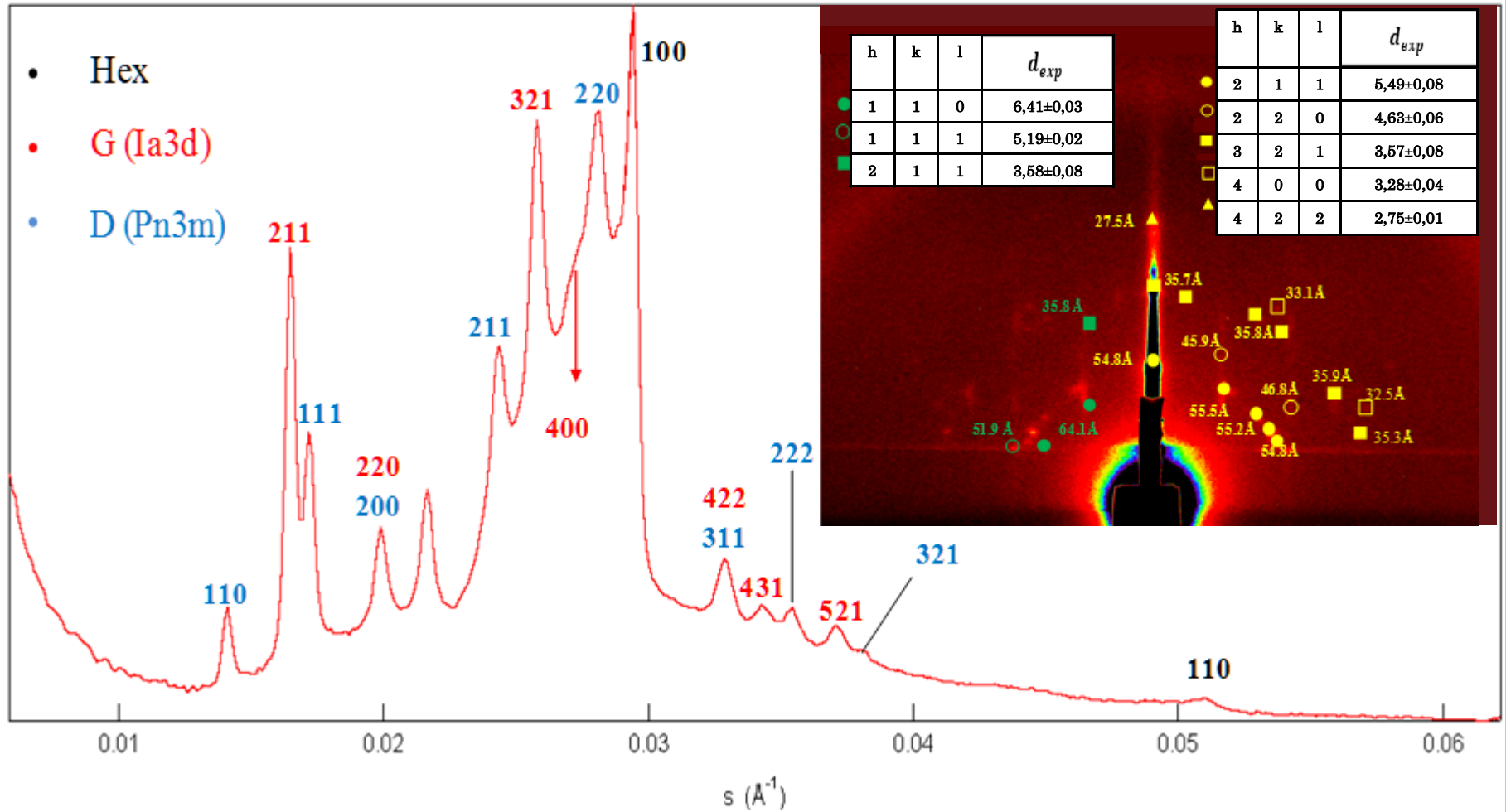
$$L_c = 30 \text{ \AA}$$
$$L_d = 10 \text{ \AA}$$



-  Гексагональная фаза
-  Двойная алмазная фаза
-  Гироидная фаза

СИММЕТРИЯ КУБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

- Hex
- G (Ia3d)
- D (Pn3m)



МОДЕЛИ ДЛЯ РАСЧЕТА РАССЕЯНИЯ ОТ ГИРОИДНОЙ ФАЗЫ

Модель №1

$$A(q, p(r)) = \int p(r) \exp^{iqr} dr \quad -$$

амплитуда рентгеновского
рассеяния.

Параметр модели -
соотношение объемных долей φ .

Модель №2

$$A(q, L) = F^S(q) F^M(q, L) \quad * \quad -$$

амплитуда рентгеновского
рассеяния.

$$F^M(q, L) = \frac{2\rho_0}{\alpha_{hkl} q} \sin\left(\alpha_{hkl} \frac{L}{2}\right),$$

Параметр модели - толщина
канала L

* Garstecki P. ; Hołyst R.
Macromolecules 2003, 36, 9181-
9190

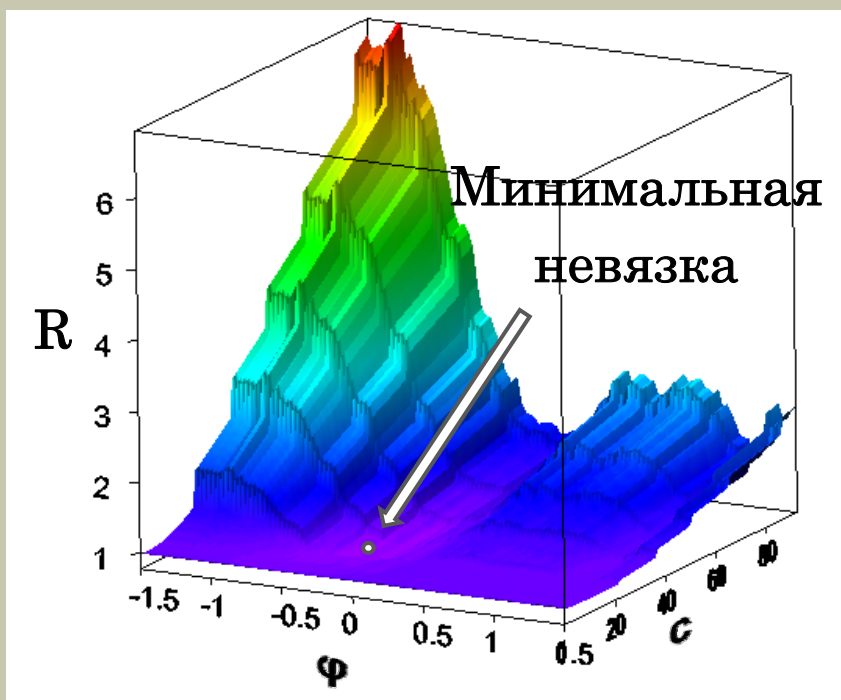
$$R = \sqrt{\frac{\sum w_i [cI_i^{sim} - I_i^{exp}]^2}{\sum w_i [I_i^{exp}]^2}} \quad - \text{невязка, где}$$

I_i^{sim} и I_i^{exp} - расчетная и экспериментальная интенсивность; w_i -
весовая функция, равная 1; c - масштабный фактор

* Garstecki P. ; Hołyst R.
Langmuir 2002, 18, 2519-
2528

Модель №1:

Карта невязок для
гибридной фазы



Расчетные данные:

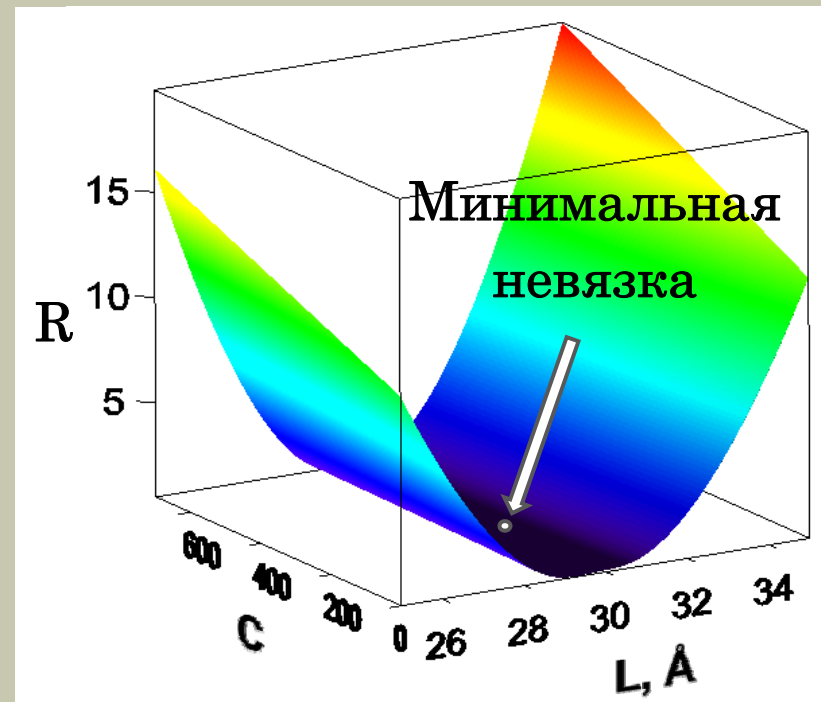
$$C = 2,2 \cdot 10^5$$

$$\varphi = -0.26$$

$$L = 30 \text{ \AA}$$

Модель №2:

Карта невязок для
гибридной фазы

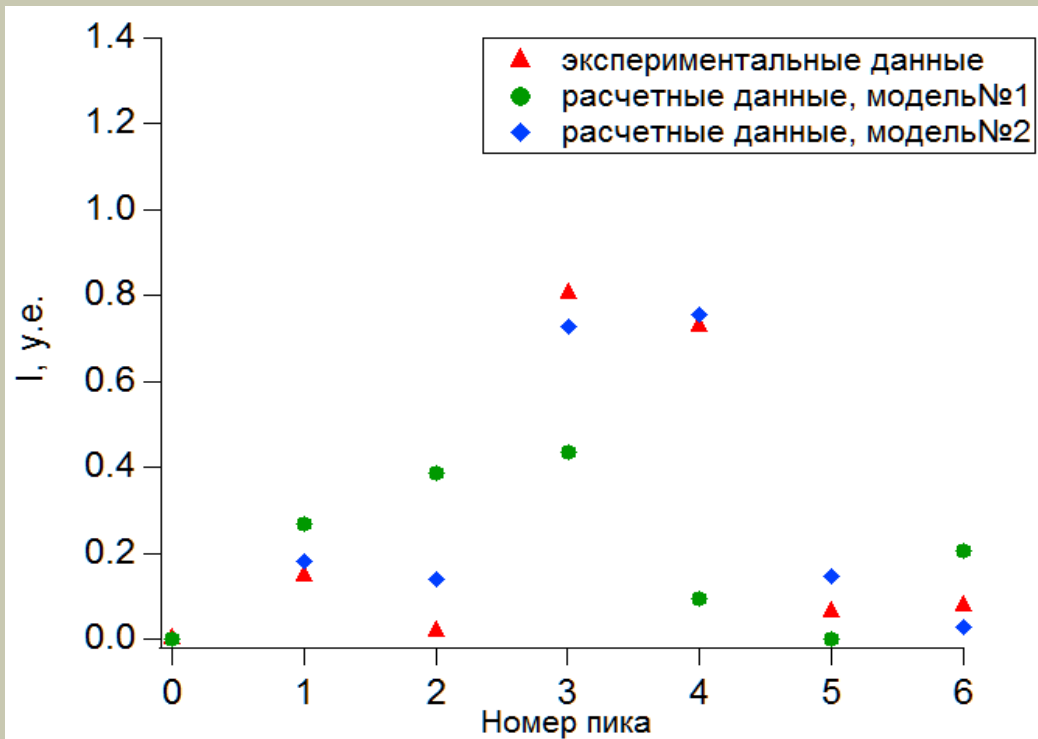


Расчетные данные:

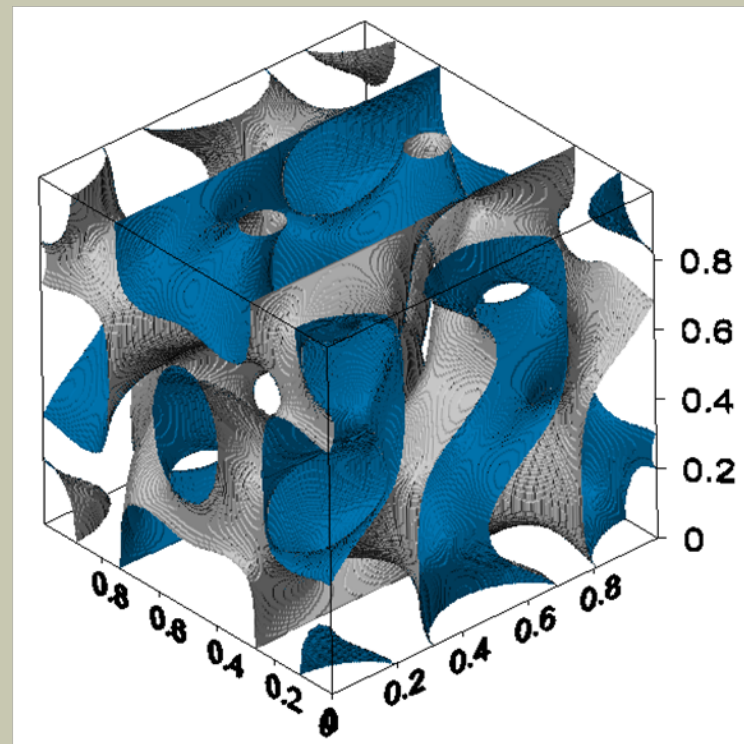
$$C = 3,6 \cdot 10^{-8}$$

$$L = 32 \text{ \AA}$$

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ МОДЕЛИ



Сравнение двух моделей



Карта распределения плотности для гироидной фазы

Выводы

- Предложены новые модели для описания структуры гексагональной колончатой фазы.
- Используя предложенные модели были рассчитаны основные параметры структуры: число молекул в слое, величина локального разупорядочения, параметр решетки и диаметр ионного канала.
- Был проведен сравнительный анализ моделей для расчетов рассеяния от гироидной кубической фазы.
- Используя оптимальную модель, были рассчитаны основные параметры гироидной структуры: параметр решетки и диаметр

Благодарность

- W. Bras, G. Portale (DOUBBLE, ESRF, Гренобль, Франция)

- Финансовая поддержка

Грант Минобрнауки для поддержки ведущих ученых
(госконтракт №11.31.0055G34 от 19 октября 2011г.)

Спасибо за внимание!