

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ ТРАНСПОРТ В НАНОМЕМБРАНАХ

В.В. Волков*, Н.А.Штуркин**,
Р.М.Кадушников**, В.И. Ролдугин***
И.В.Антонов****, М.В.Алфимов****

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
РАН, Москва, Россия

**СИАМС, Екатеринбург, Россия

***Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия

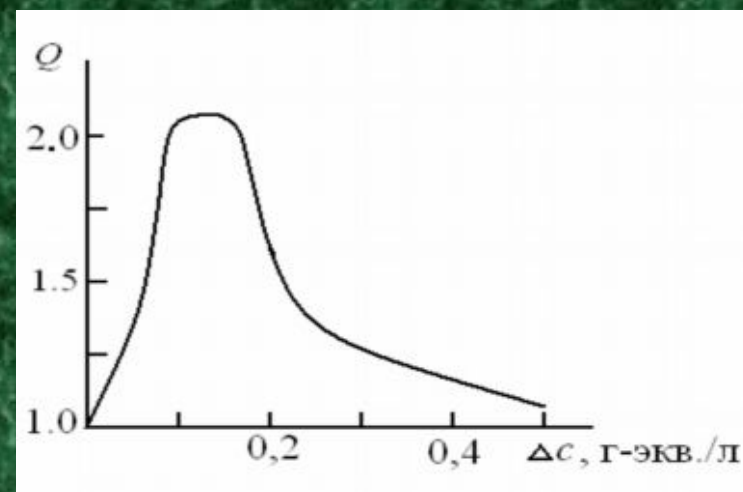
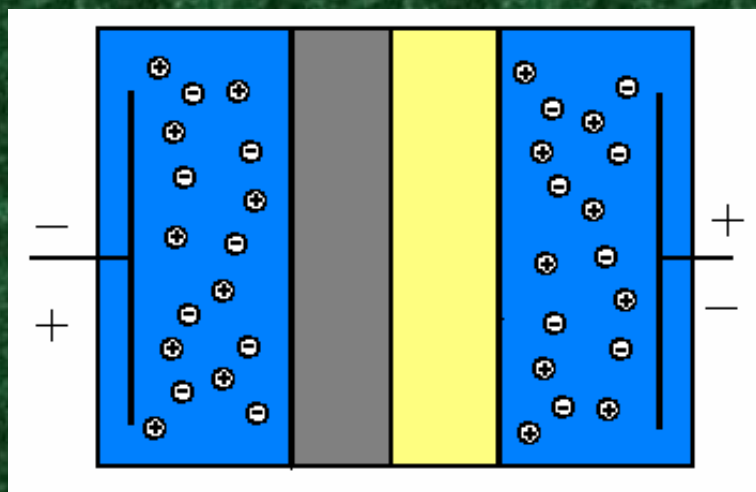
****Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

- Перенос через стенки клеток: движение ионов щелочных металлов может быть направлено против градиента их концентрации [G.M.Cooper. The Cell – A Molecular approach. Washington: D.C., 2000].
- Асимметрия показана в лабораторных условиях на биосистемах [E.Tekle, R.D. Astumian, R.V. Chock. Biochem. Biophys. Res. Commun. 1990.].
- Такие мембраны имеют сложную структуру. С одной их поверхности расположены крупные поры, а с другой – мелкие. Однако просто различие строения поверхностей мембран не может служить объяснением наблюдаемой асимметрии. Предпочтительное направление движения ионов определялось не только ориентацией мембраны, но и природой ионов. [E. Tekle, R.D. Astumian, R.V. Chock. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1994. V. 91. P. 1152]. Важно также отметить, что это различие не наблюдалось при высокой концентрации соли.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

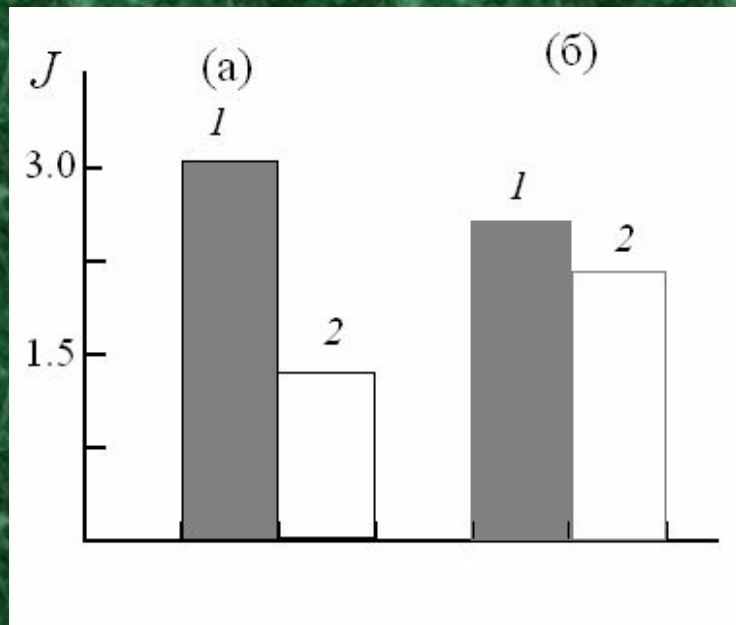
- Первые эксперименты [Гнусин Н.П., Березина Н.П., Кононенко Н.А. Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 142]
- Мембраны МК-40 и МА-41, модифицированные додецилсульфатом натрия и йодидом тетрабутиламмония.



В последнее время асимметрия наблюдалась и в случае модифицирования этих мембран наночастицами оксида циркония [Воропаева Е.Ю., Стенина И.А. Ярославцев А.Б. Журн. неорг. химии 2008 г.]

ПЕРЕНОС ГАЗА

- Металлокерамические мембраны с тонким (1-3 мкм) слоем титанофосфатного слоя с порами размером около 2 нм [Магсумов М.И., Федотов А.С., Цодиков М.В., Тепляков В.В., Шкробко О.А., Уваров В.И., Трусов Л.И., Моисеев И.И.// Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. С. 142]



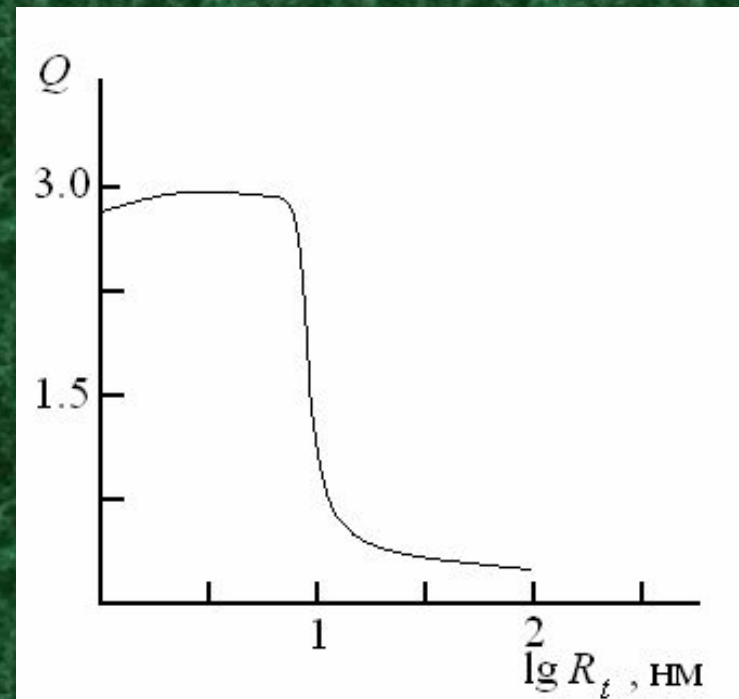
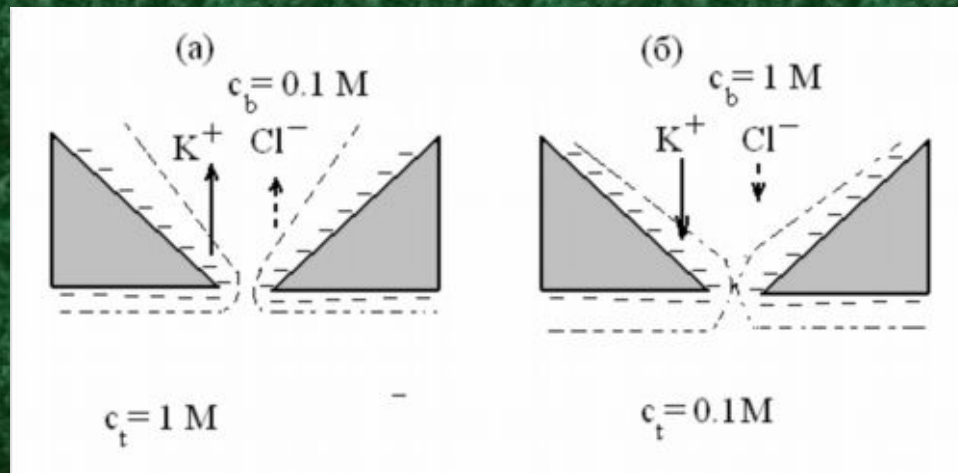
Объяснение-1

$$j = -\frac{1}{k_B T} \left(\frac{4}{3} k_e \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} + \frac{b_e}{\eta} p \right) \nabla p$$

Объяснение-2 [Курчатов И.М., Лагунцов Н.И., Тронин В.Н., Уваров В.И. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. Т. 49. № 5. С. 134.]
через асимметрию рассеяния на границе слоев

МОДЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

- Трековая полиэтилентерефталатная мембрана с одиночной конусообразной порой [Z.Siwu, A.Fulinski. Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 198103-1] ($r = 1-18$ нм, $R = 300-370$ нм, $h = 12$ мкм)

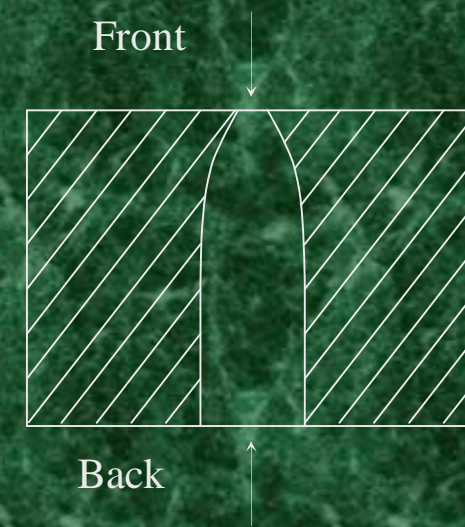
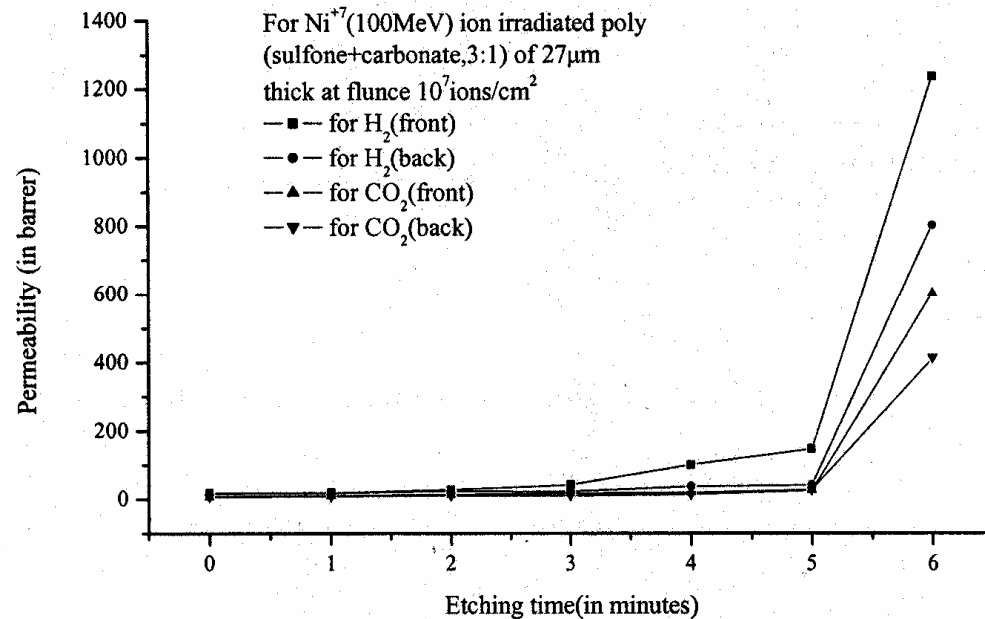


$$J_i = \frac{c_{it} - c_{ib}}{\int_0^L dz \exp\left[\frac{Z_i e}{k_B T} V_{eff}(z)\right] / D_i h^2(z)}$$

МОДЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ. ГАЗ

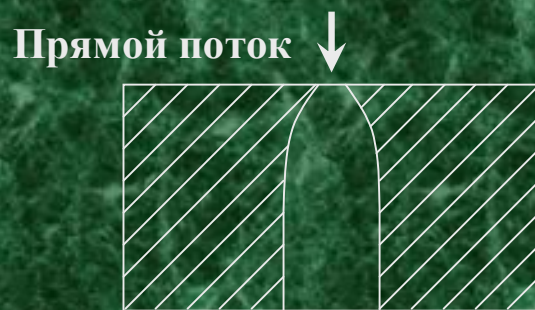
- Трековые мембраны. Конусообразные поры [К. Awasthi, V. Kulshreshtha, B. Tripathi, N.K. Acharya, M. Singh, Y.K. Vijay/ Bull. Mater. Sci. 2006. N 3. P. 261]

Мембраны (поликарбонат+полисульфон)
толщиной 27 мкм. Поток ионов Ni 100 МэВ,
травление в растворе NaOH

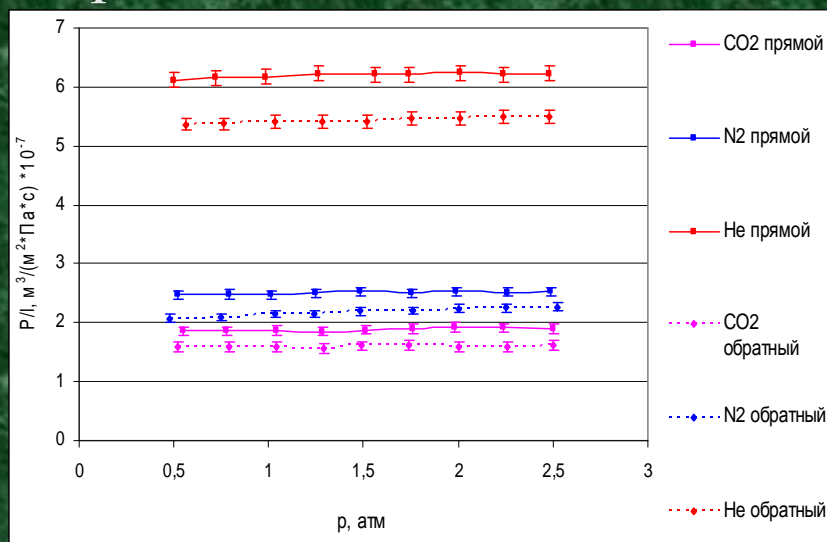


МОДЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ. ГАЗ

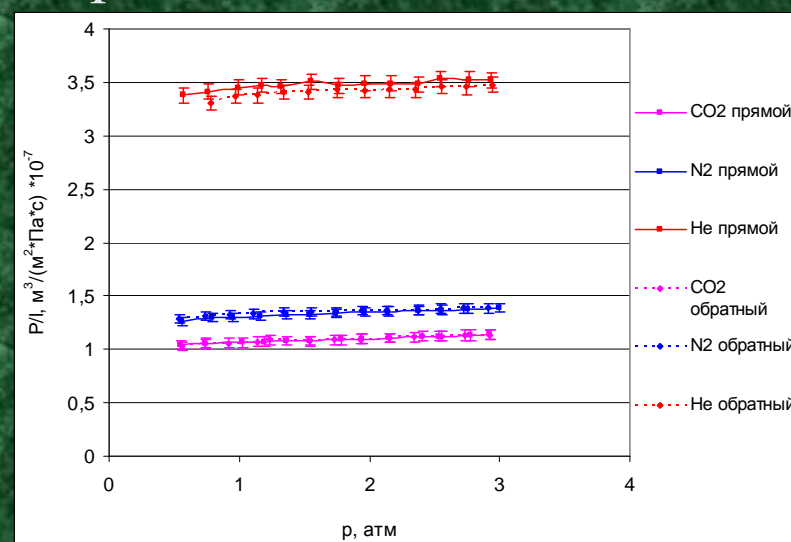
В.В.Пирогов, И.М.Курчатов, В.В.Волков, П.Ю.Апель, Б.В.Мчедишвили
Мембраны 2007. Тезисы докл. Всеросс. Конф. Москва. С. 138



Обр. 20/50

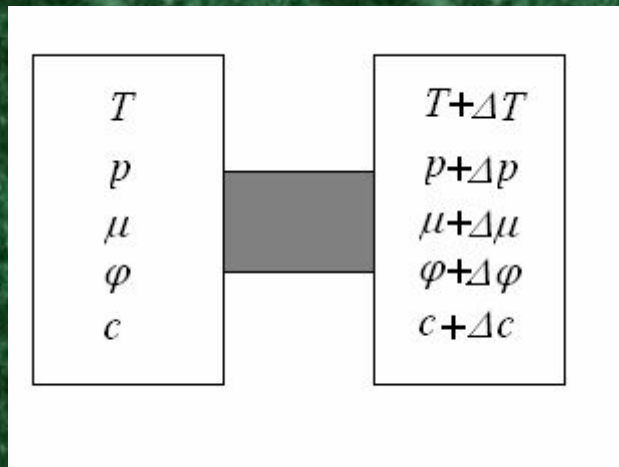


Обр. 50/50



ПРОБЛЕМЫ АСИММЕТРИИ

- Слабые отклонения от равновесия

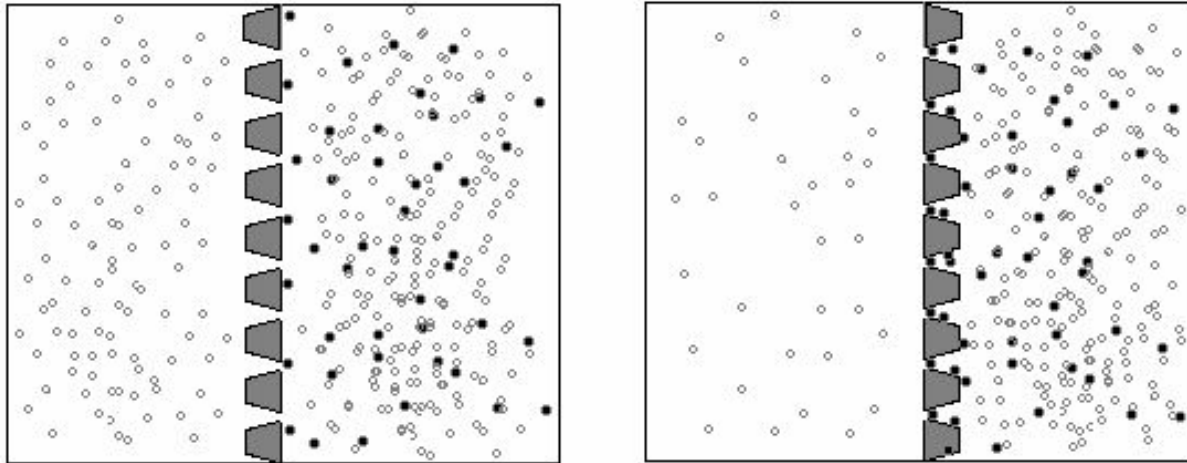


$$J_v = \Lambda_{00} \frac{\Delta p}{T} + \Lambda_{01} \frac{\Delta c_1}{T},$$

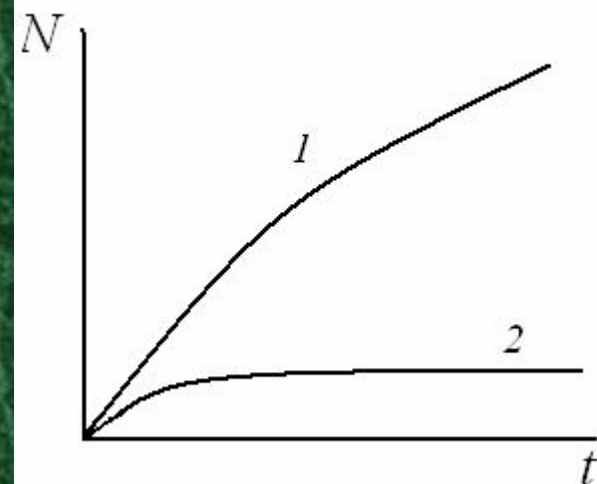
$$(u_1 - u_2) n k_B T = \Lambda_{10} \frac{\Delta p}{T} + \Lambda_{11} \frac{\Delta c_1}{T}.$$

- Значения коэффициентов не зависят от направления потока. При наличии асимметрии в условиях слабого отклонения системы от равновесия возможно создание вечного двигателя. Так что можно однозначно утверждать, что асимметрия транспорта – **нелинейный эффект**

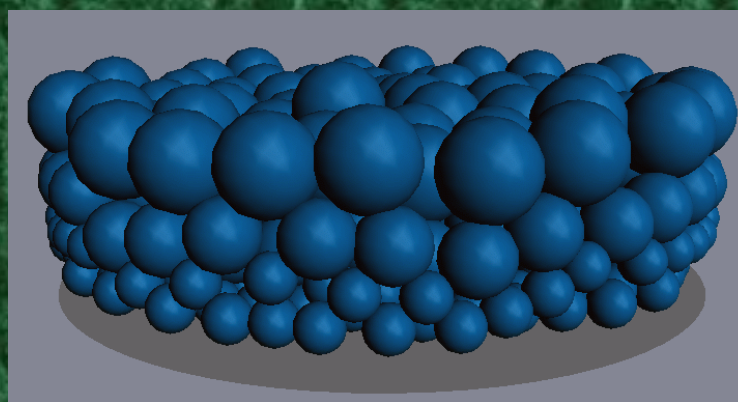
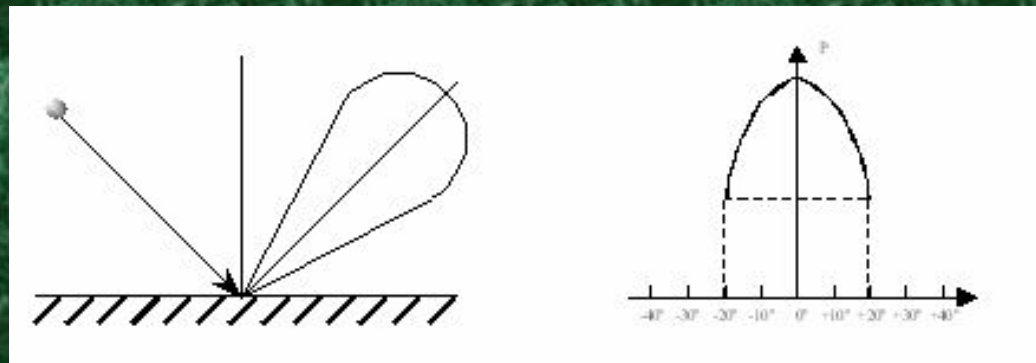
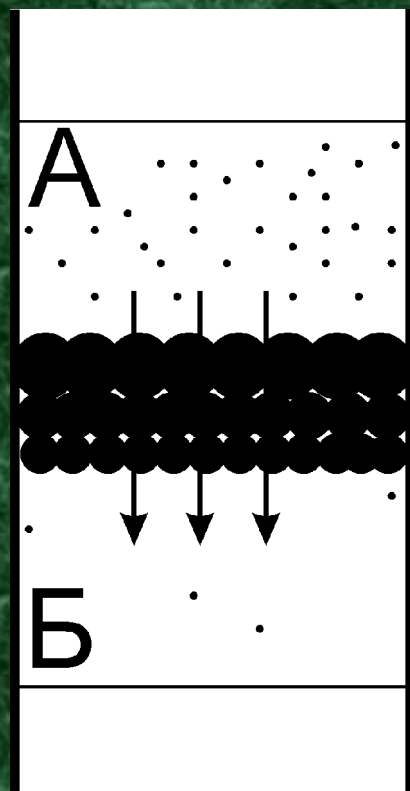
ПОУЧИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР



Несмотря на асимметрию динамического транспорта в равновесии парциальное давление (идеального) газа будет одинаковым в разных сосудах



МОДЕЛИРОВАНИЕ

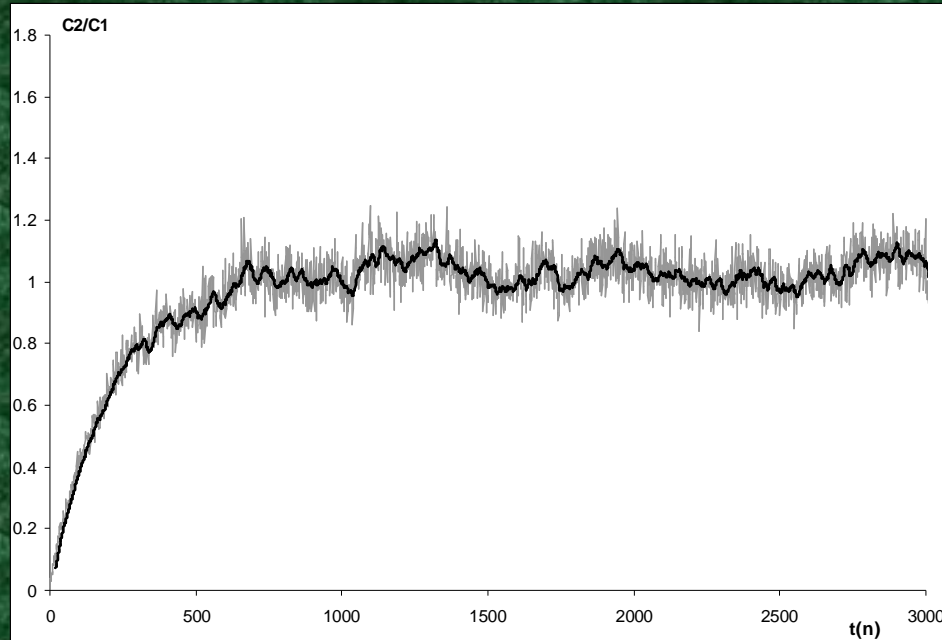


Упаковки из
частиц размером
5, 7.5 и 10 нм

Размер молекул -
0.15 - 1.5 нм

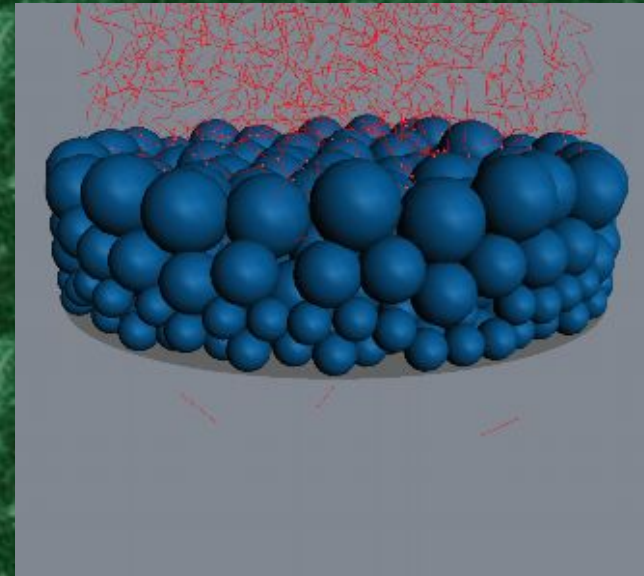
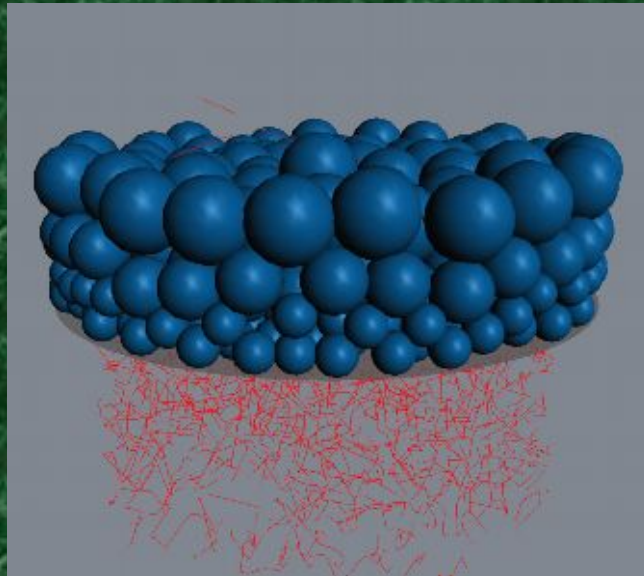
Пористость
35%

Проверка эргодичности



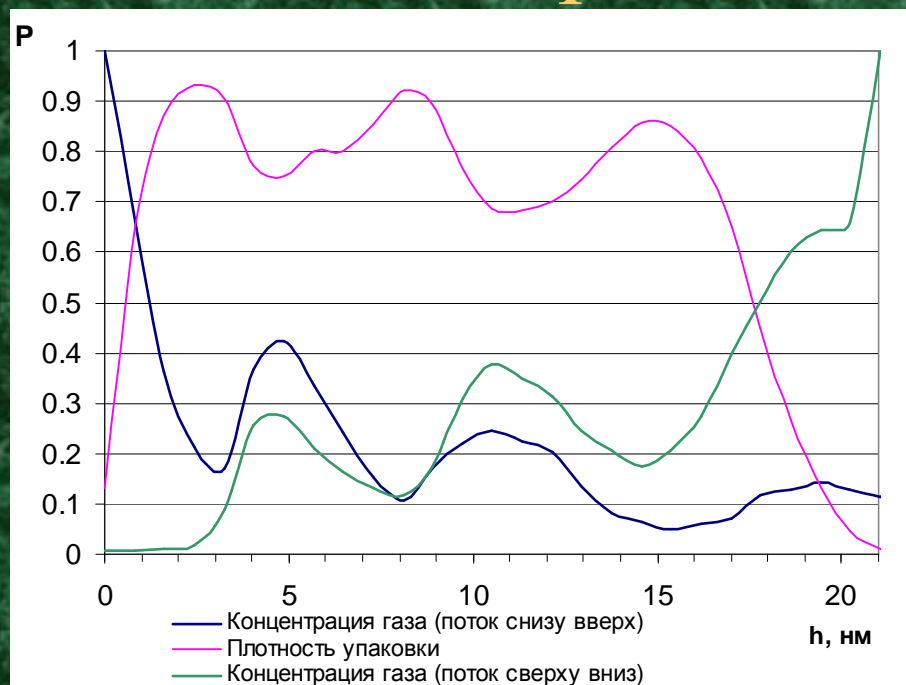
Видно, что с течением времени отношение концентраций по разные стороны мембраны стремится к единице и наблюдаются только естественные флуктуации около среднего значения

Динамический эксперимент



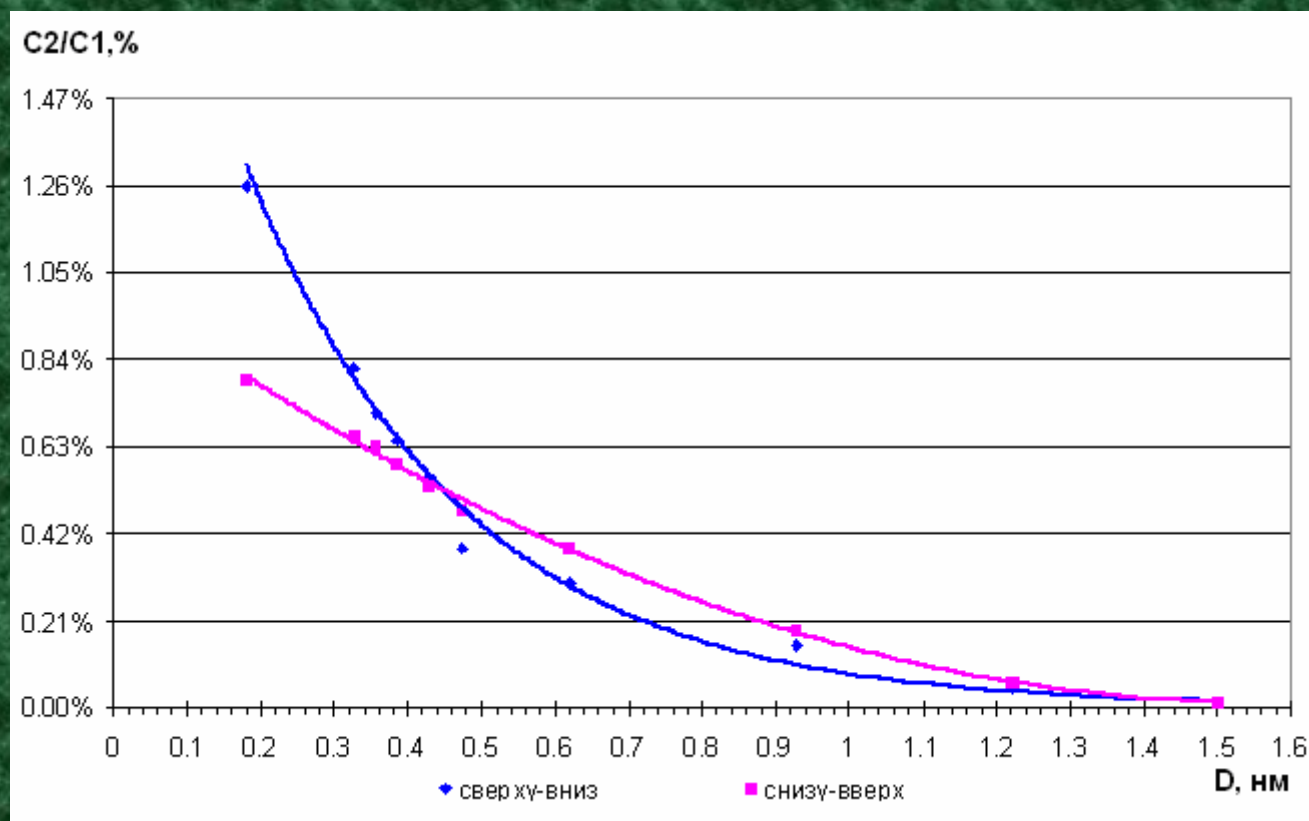
Пропускание газа снизу вверх и сверху вниз

Распределение концентрации газа в мембране



| Таблица 1 Значения относительной концентрации газа | | |
|--|---|-------------|
| Размер молекул, нм | Доля прошедших молекул (C_2/C_1), % | |
| | Сверху-вниз | Снизу-вверх |
| 0.18 | 1.26 | 0.79 |

Зависимость эффекта от размера молекул



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!