



УДК 539.219.3+54-145.2+544.35.03+539.125.5

© 2008

**Т. В. Кармазина, В. И. Слисенко, А. А. Василькевич,  
Т. Н. Базилюк, А. А. Петрачков, В. М. Омельченко**

**Влияние малых концентраций полиэтиленгликолей-1500  
и -4000 на механизмы диффузии молекул воды  
по данным нейтроноскопии**

*(Представлено академиком НАН Украины И. Н. Вишневым)*

*The characteristics of the dynamics of water molecules in the presence of PEG-1500 and -4000 are determined. The effect of relatively small concentrations lower than 2.0 mass. % of these PEG on the water dynamics and the mechanisms of its translation motions is analyzed. The data were obtained by the quasielastic slow neutron scattering method.*

Свойствам растворителей уделяется существенное внимание, в том числе наиболее распространенному — воде. Одна из важнейших функций молекул воды — транспортная. Диффузионные свойства среды влияют на скорость химических реакций, обеспечивают массообмен в системе. Известно, что под влиянием физических воздействий и химических компонентов изменяется структура воды, а следовательно, и ее динамика. Имеются затруднения с количественной оценкой таких изменений, особенно, если речь идет о слабых воздействиях или относительно малых концентрациях веществ в воде. Получение количественных характеристик динамики воды и оценка влияния на них других соединений, например высокомолекулярных, является важной научной проблемой.

Цель работы заключается в определении влияния относительно малых концентраций полиэтиленгликолей ПЭГ-1500 и ПЭГ-4000 на характеристики динамики воды и механизмов ее диффузии на основе количественной оценки по данным спектров квазиупругого рассеяния медленных нейтронов.

Характеристики динамики воды можно оценить на основе одного из наиболее чувствительных методов исследования — нейтроноскопии, а именно — квазиупругого рассеяния медленных нейтронов (КРН). Для интерпретации спектров КРН в работе использованы подходы, которые описаны ранее [1, 2].

Как характеристики механизмов диффузии молекул воды рассматриваются:

$D$  — общий коэффициент диффузии;

$D_l$  — коэффициент, который отражает вклад от коллективных движений в динамику воды или вклад от непрерывной диффузии в общий механизм трансляционных движений молекул воды;

$D_f$  — коэффициент, который отражает вклад от одночастичных движений в динамику воды или вклад диффузии прыжком в общий механизм трансляционных движений молекул воды;

$\tau_0$  — время жизни молекул воды в колебательном состоянии возле центра равновесия;

$l$  — длина прыжка молекул воды.

Суть метода заключается в следующем [1, 2]. В данном методе использован общий подход, основанный на методе пространственно-временных корреляционных функций Ван Хо-ва, которые можно выразить через дважды дифференциальное сечение рассеяний нейтронов:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \sigma_{\text{нк}} S(\vec{\chi}, \omega) \frac{k}{k_0 \hbar} \quad (1)$$

где  $\sigma_{\text{нк}}$  — некогерентное сечение рассеяния нейтронов;  $S(k, \omega)$  — закон рассеяния;  $k_0$  и  $k$  — абсолютные значения волновых векторов нейтронов до и после рассеяния,  $\vec{\chi} = \vec{k} - \vec{k}_0$ ;  $\hbar$  — постоянная Планка.

Учитывая, что исследуемые нами системы содержат водород, сечение рассеяния на котором практически некогерентно и на порядок выше сечения рассеяния на остальных элементах, закон рассеяния можно представить в виде

$$S_{\text{нк}}(\vec{\chi}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \iint d\vec{r} dt G_s(\vec{r}, t) \exp[i(k\vec{r} - \omega t)], \quad (2)$$

где  $G_s(\vec{r}, t)$  — автокорреляционная функция, которая описывает корреляцию между положениями одной и той же частицы системы в разные моменты времени.

В гауссовском приближении

$$G_s(\vec{r}, t) = [2\pi\Gamma(t)]^{-3/2} \exp[-r^2/2\Gamma(t)], \quad (3)$$

где  $\Gamma(t)$  — величина среднего квадратичного отклонения частицы от начала координат по истечению времени  $t$ .

Такое приближение справедливо в предельных случаях больших и малых  $t$ :

$$t \gg \frac{\hbar}{2k_B T} \quad \text{и} \quad t \ll \frac{\hbar}{2k_B T}, \quad (4)$$

причем в первом случае

$$\Gamma(t) = 2Dt - C, \quad (5)$$

а во втором

$$\Gamma(t) = \frac{i\hbar t}{M}. \quad (6)$$

Моделируя автокорреляционную функцию  $G_s(\vec{r}, t)$ , а тем самым и  $S(\chi, \omega)$ , так, чтобы выполнялось условие (4), и сравнивая с экспериментальными данными дважды дифференциального сечения рассеяния нейтронов по формуле (1), можно определить особенности атомного и молекулярного движения в жидкости.

Закон рассеяния можно выразить через определяемое непосредственно из эксперимента уширение квазиупругого пика  $\Delta E$  спектра рассеянных нейтронов:

$$S_{\text{нк}}\left(\vec{\chi}, \frac{\varepsilon}{\hbar}\right) \approx \frac{\Delta E/2\hbar}{(\varepsilon/\hbar)^2 + (\Delta E/2\hbar)^2}. \quad (7)$$

Дальнейшая процедура теоретического описания зависимости  $\Delta E$  от квадрата переданного импульса  $\chi^2$  зависит от выбранной модели. Современные теоретические представления о кинетических свойствах жидкости учитывают иерархию временных масштабов молекулярных движений.

Классификацию процессов по временным масштабам можно провести, исходя из отдельного рассмотрения одночастичных движений, которые характеризуются быстро изменяющимися величинами, т. е. малым периодом установления квазистационарного распределения частиц по координатам и скоростям, и коллективных движений молекул в жидкости, являющихся результатом взаимодействия большого числа кинетических единиц и характеризующихся средними локально равновесными значениями энергии, импульса, массы.

Исходя из иерархии временных масштабов, т. е. малых и больших времен наблюдения, уширение квазиупругого пика  $\Delta E$  спектров рассеяния нейтронов можно представить в виде суммы одночастичного  $\Delta E_f$  и коллективного  $\Delta E_l$  вкладов:

$$\Delta E = \Delta E_f + \Delta E_l, \quad (8)$$

где

$$\Delta E_l = 2\hbar\chi^2 D_l, \quad (9)$$

а

$$\Delta E_f = \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[ 1 - \frac{e^{-2w}}{1 + D_f\chi^2\tau_0} \right]. \quad (10)$$

Здесь  $e^{-2w}$  — фактор Дебая-Валлера, содержит информацию о среднеквадратичном отклонении молекул в результате тепловых колебаний.

Учитывая (9) и (10),

$$\Delta E(\chi^2) = 2\hbar\chi^2 D_l + \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[ 1 - \frac{e^{-2w}}{1 + D_f\chi^2\tau_0} \right]. \quad (11)$$

Как уже упоминалось,  $\Delta E(\chi^2)$  — экспериментально наблюдаемая для каждого угла рассеяния (каждого значения  $\chi^2$ ) величина.

Коэффициенты диффузии определяются из уравнения (11) следующим образом.

При  $\chi^2 \rightarrow 0$ :

$$\begin{aligned} \Delta E(\chi^2) &\rightarrow 2\hbar\chi^2 D_l + 2\hbar\chi^2 D_f = 2\hbar\chi^2 (D_l + D_f) = 2\hbar\chi^2 D, \\ D &= \frac{1}{2\hbar} \frac{\partial(\Delta E)}{\partial\chi^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

При  $\chi^2 \rightarrow \infty$ :

$$\Delta E(\chi^2) \rightarrow 2\hbar\chi^2 D_l + \frac{2\hbar}{\tau_0},$$

$$D_l = \frac{1}{2\hbar} \frac{\partial(\Delta E)}{\partial\chi^2}. \quad (13)$$

Помимо коэффициентов диффузии  $D$ ,  $D_l$ ,  $D_f$  и времени жизни молекул в колебательном состоянии  $\tau_0$ , можно определить величину  $l$  — длину прыжка молекул из одного положения равновесия в другое, используя соотношение

$$D_l = \frac{l^2}{6\tau_0}.$$

Обобщение результатов исследования влияния ряда органических и неорганических соединений на характеристики динамики воды и механизмов ее диффузии в рамках таких подходов приведено в [1], а также в [2, 4, 5], включая исследование динамики воды вблизи гидрофильной поверхности [6]. В [1, 6] представлено обоснование того, что, согласно выбранным моделям для трактовки спектров КРН водными растворами, концентрация соединений в которых низкая, зависимости энергетического уширения квазиупругих нейтронных пиков от квадратов переданных нейтронам импульсов представляют информацию именно о динамике молекул воды, что и позволяет рассчитать характеристики механизмов их диффузии.

Согласно современным представлениям, термин “структура воды” означает подвижную трехмерную сеть водородных связей и их трансформацию [7]. Изменение характеристик динамики молекул воды под влиянием различных соединений, в том числе высокомолекулярных, является результатом разрушения прежней и образования новой сетки водородных связей.

Рассчитанные согласно выбранной модели для интерпретации данных квазиупругого рассеяния медленных нейтронов характеристики механизмов диффузии воды для исследуемых растворов ПЭГ-1500 и ПЭГ-4000 приведены соответственно в табл. 1 и 2.

В табл. 1 представлены также характеристики динамики молекул самой воды. Соотношение между вкладом от одночастичных и коллективных  $D_f/D_l$  для самой воды составляет 3,8. Исследуемые полимеры — твердые вещества, следовательно, для них динамика определяется лишь одночастичными движениями. Благодаря анализу приведенных в табл. 1 результатов исследований можно сделать вывод об экстремальном поведении концентрационной зависимости характеристик динамики молекул воды в присутствии малых

Таблица 1. Характеристики динамики молекул воды в водных растворах полиэтиленгликоля-1500

Концентрация, % (мас.)	$D \cdot 10^9,$ $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$	$D_l \cdot 10^9,$ $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$	$D_f \cdot 10^9,$ $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$	$\frac{D_f}{D_l}$	$\tau_0 \cdot 10^{12},$ с	$l,$ нм
0	2,23	0,46	1,77	3,8	2,80	0,07
0,05	1,64	0,55	1,09	2,0	2,69	0,13
0,10	1,65	0,69	0,96	1,4	2,88	0,13
1,00	2,03	0,36	1,67	4,6	2,00	0,14
2,00	2,02	0,27	1,75	6,5	1,91	0,14

Примечание. Ошибка определения характеристик диффузии воды не превышает 6%.

Таблица 2. Характеристики динамики молекул воды в водных растворах полиэтиленгликоля-4000

Концентрация, % (мас.)	$D \cdot 10^9,$ $\text{м}^2\text{с}^{-1}$	$D_l \cdot 10^9,$ $\text{м}^2\text{с}^{-1}$	$D_f \cdot 10^9,$ $\text{м}^2\text{с}^{-1}$	$\frac{D_f}{D_l}$	$\tau_0 \cdot 10^{12},$ с	$l,$ нм
0	2,23	0,46	1,77	3,85	2,80	0,074
0,10	1,41	0,28	1,13	4,04	1,58	0,103
1,00	1,65	0,24	1,41	5,88	1,80	0,123

Примечание. Ошибка определения характеристик диффузии воды не превышает 6%.

количеств ПЭГ-1500 в водном растворе в пределах рассматриваемых концентраций. Особенность заключается в том, что при концентрации 0,1% (мас.) наблюдается максимальное значение роли коллективных движений при минимальном значении роли одночастичных движений. Найденное значение коэффициента  $D_l$  больше, чем для всех рассматриваемых растворов, и больше, чем соответствующее значения для самой воды.

При всех концентрациях длина прыжка  $l$  молекул воды в растворах ПЭГ превышает значение  $l$  для самой воды.

Рассмотрим аналогичную зависимость для ПЭГ-4000 (см. табл. 2).

Оцененные количественно характеристики динамики молекул воды в растворах ПЭГ-4000 свидетельствуют о том, что, как и в случае ПЭГ-1500, концентрационная зависимость этих характеристик имеет экстремальный характер. При концентрации 0,1% наблюдается минимальное значение общего коэффициента диффузии  $D$ . Причем при этой концентрации значение коэффициента  $D_f$ , соответствующего вкладу от одночастичных движений молекул воды, также минимально.

Сравнение характеристик динамики молекул воды в присутствии ПЭГ-1500 и ПЭГ-4000 (см. табл. 1, 2) позволяют сделать вывод о том, что, как можно было предположить, более высокомолекулярный ПЭГ при равных концентрациях в большей степени влияет на характеристики трансляционных движений молекул воды.

Для ПЭГ-1500 в пределах рассматриваемых концентраций при концентрации 0,1% (мас.) динамика молекул воды в большей мере определяется коллективными движениями молекул воды по сравнению с другими растворами, а также с самой водой.

Проведенные исследования позволили обнаружить особенности в концентрационной зависимости характеристик диффузии водных растворов полиэтиленгликолей. При изменении концентрации от 0 до 2% (мас.) в концентрационной зависимости общего коэффициента диффузии наблюдается минимум. Аналогичный минимум наблюдался в водно-спиртовых растворах при концентрациях 4–6% (мольн.) [8].

Таким образом, применение квазиупругого рассеяния медленных нейтронов для исследования водных растворов полиэтиленгликолей дало возможность установить особенности влияния этих полимеров на динамику молекул воды.

1. Булавін Л. А., Кармазіна Т. В., Клепко В. В., Слісенко В. І. Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ. – Київ: ВД “Академперіодика”, 2005. – 640 с.
2. Кармазіна Т. В., Слісенко В. І., Василькевич А. А. и др. Влияние числа оксиэтильных групп в молекулах органических соединений на молекулярно-динамическое состояние воды // Химия и технология воды. – 2002. – 24, № 2. – С. 109–119.
3. Кубо. Некоторые вопросы статистико-механической теории необратимых процессов. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1962. – 462 с.
4. Karmazina T. V., Kavitskya A. A., Slisenko V. I. et al. Changing of mechanisms of self-diffusion of water molecules under nanofiltration of electrolyte solution // Desalination. – 2005. – 183, No 1–3. – P. 337–345.
5. Кармазіна Т. В. Динамическое состояние воды и адсорбция ПАВ в системах вода – ПАВ – твердый сорбент // Теорет. и эксперим. химия. – 1998. – 34, № 1. – С. 19–22.

6. *Bellissent-Funel M.-C.* Water near hydrophilic surfaces // *J. of Molecular Liquids.* – 2002. – P. 287–304.
7. *Volger E. A.* Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces // *Advances in Colloid and Interface Sci.* – 1998. – **74**, No 1–3. – P. 69–117.
8. *Булавін Л. А., Слісенко В. І., Василькевич О. А. та ін.* Динаміка молекул водно-спиртових розчинів малої концентрації // *Зб. наукових праць “Сучасні проблеми молекулярної фізики”.* – Київ: ВПЦ “Київ. ун-т”. – 2006. – С. 73–78.

*Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев  
Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского НАН Украины, Киев  
Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко*

*Поступило в редакцию 12.06.2007*

УДК 530.1;534.2;539.2

© 2008

Академик НАН Украины **В. М. Локтев, Ю. Н. Халак**

## **К теории акустоэмиссии при неконсервативном движении ступеньки на винтовой дислокации**

*The attempt is made to find a solution of the equations of motion for a continuous medium describing the driven displacement of a screw dislocation with jog in a crystal under the action of an ultrasonic wave. As a result, the sequence and the shape of acoustic emission pulses which can be studied experimentally are determined.*

**1.** Динамическое нагружение кристаллов ультразвуковым возмущением приводит к возникновению целого ряда интересных явлений, многие из которых имеют резко выраженный пороговый характер по амплитуде ультразвуковой волны. Среди последних следует упомянуть акустолюминесценцию [1], акусто- и акустофотопроводимость [1, 2], растворение дефектных кластеров [3], амплитудно-зависимое внутреннее трение [2], размножение дислокаций [4], генерацию оптически активных и электрически заряженных точечных дефектов [5] и т.п. Важное место в этом ряду занимает и явление акустической эмиссии [6].

Ввиду возможности использования акустической эмиссии для неразрушающего контроля структуры твердых тел, имеется достаточное количество работ (например, [7–9]), посвященных теоретическому и экспериментальному изучению именно этого типа испускания. При этом традиционно роль основных источников акустоэмиссии отводится неравномерному (ускоренному) движению дислокаций в процессе их отрыва от стопоров<sup>1</sup>, фазовые превращения I рода, вызывающие скачкообразные изменения в кристаллической решетке, а также двойникование либо трещинообразование.

---

<sup>1</sup>Следует заметить, что звуковые волны могут генерироваться в твердых телах и при равномерном движении в них тех или иных объектов (в частности, краудионов [10]), если только скорость движения последних превышает фазовую скорость звука.