

В. І. Слісенко<sup>1</sup>, О. А. Василькевич<sup>1,\*</sup>, Н. І. Мазіна<sup>1</sup>, Т. В. Кармазіна<sup>2</sup><sup>1</sup> Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ, Україна<sup>2</sup> Інститут колоїдної хімії і хімії води НАН України, Київ, Україна

\*Відповідальний автор: a.vas@i.ua

САМОДИFUЗІЯ МОЛЕКУЛ ВОДИ ПІСЛЯ КОНТАКТУ  
З КРЕМНІЙВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ

Кількісно оцінено вплив кристалоподібних і аморфних кремнеземів на коефіцієнти самодифузії молекул води за експериментальними даними квазіпружного розсіяння повільних нейтронів. Установлено, що після контакту кремнійвмісних сполук природного походження халцедону і спонголіту з водою механізми її самодифузії суттєво змінюються: самодифузія здійснюється лише за механізмом неперервної дифузії; величина загального коефіцієнта самодифузії молекул води зменшується і відсутній внесок від активаційного механізму самодифузії стрибком принаймні через 24 год після відокремлення твердої фази від рідкої. Пірогенний аморфний кремнезем відносно мало впливає на самодифузію молекул води.

*Ключові слова:* квазіпружне розсіяння повільних нейтронів, коефіцієнт самодифузії, кристалоподібні та аморфні кремнеземи, кремнійвмісні сполуки, аеросил, спонголіт, халцедон.

Великий інтерес до дослідження властивостей води обумовлений роллю, яку вона відіграє в перебігу реакцій природного та штучного походження. Відомо, що властивості води залежать від її структури. Нині існує декілька поглядів, і часто протилежних, на структуру води. Згідно з одним із них, який розвивається ще з часів Бернала, Фаулера і Самойлова, структура води розглядається як неперервна динамічна тривимірна сітка водневих зв'язків [1 - 3]. Методів, за допомогою яких можна отримати на основі експериментальних даних коректні відомості щодо характеристик динаміки води та їхні зміни під дією різних факторів, мало. У даних дослідженнях було використано метод квазіпружного розсіяння повільних нейтронів (КПРН) [4]. Суть цього методу полягає в тому, що нейтрони, взаємодіючи з дифузійними рухами молекул, змінюють свою енергію та імпульс у процесі розсіяння. Це приводить до розширення монохроматичної лінії падаючих на зразок нейтронів. Інформація щодо характеристик дифузії знаходиться в залежності даного енергетичного розширення від квадрата зміни імпульсу нейтрона при його розсіянні. Детальна процедура розрахунків представлена в роботі [4].

Для інтерпретації спектрів КПРН було використано модель Оскотського - Іванова [5], в якій самодифузія молекул води здійснюється за двома механізмами: 1) механізм неперервної дифузії – молекула здійснює коливання протягом часу  $\tau_0$  в оточенні своїх сусідів, а саме оточення переміщується у просторі; 2) активаційний механізм дифузії – молекула через час  $\tau_0$  стрибком пере-

ходить в інше оточення і там продовжує коливання до нового стрибка. У роботі [6] модель Оскотського - Іванова узагальнено на випадок, коли неперервна дифузія описується рівнянням Ланжевена.

Отже, як характеристики механізмів самодифузії молекул води розглядаються [4]:

$D$  – загальний коефіцієнт дифузії;

$D_1$  – коефіцієнт, який відображає внесок неперервного механізму в загальний коефіцієнт дифузії молекул води і відповідає внеску від колективних або «лагранжевих» рухів;

$D_f$  – одночастинкова складова в загальному коефіцієнті дифузії «френкелівських» рухів;

$\tau_0$  – час осілого життя молекул води в положенні рівноваги;

$l_0$  – усереднена довжина стрибка молекул води.

Коефіцієнти самодифузії молекул води змінюються під дією різних фізичних і хімічних факторів. Це підтверджується результатами досліджень зміни механізмів самодифузії молекул води під впливом електролітів і органічних сполук [4, 7]. Багато робіт присвячено взаємодії води з кремнійвмісними сполуками, однак проблема їхнього впливу на дифузійні процеси ще далека від вирішення [8].

У цій роботі наведено результати досліджень впливу деяких кремнійвмісних сполук, що мають різну структуру, на характеристики механізмів самодифузії молекул об'ємної води.

Інтерес до кремнійвмісних сполук обумовлений їхнім значним поширенням у природі, а також інтенсивним використанням у техніці, промисловості, фармації. Із природних сполук крем-

нію найбільш широко представлені його кисневі похідні у вигляді різних модифікацій кремнезему, силікатів та алюмосилікатів [9]. Елементарною структурною одиницею, з якої утворюються структури всіх видів кремнезему і силікатів, є комірка  $\text{SiO}_4$ , що представляє собою тетраедр, у центрі якого знаходиться атом кремнію, а у вершинах – атоми кисню. Залежно від умов тетраедричні комірки можуть об'єднуватися в щільні або пористі аморфні кулясті частинки або ж утворювати розгалужені ланцюги, кільця, сітки тощо [10]. Деякі кремнійвмісні речовини проявляють достатньо високу адсорбційну здатність по відношенню до вилучення органічних сполук із водних розчинів і можуть використовуватися як фільтруючі матеріали [11]. Це силікагель та інші сорбенти на його основі, пірогенний кремнезем типу аеросилу, кремнійвмісні мінерали тощо.

Ключову роль для хімії поверхні кремнезему відіграє вода, оскільки в більшості випадків саме конкуренція між водою та іншими хімічними реагентами складає основу реакцій хімічного модифікування та різних перетворень [8]. У більшості робіт розглядається стан води біля поверхні кремнійвмісних сполук. Ми ж досліджуємо вплив таких сполук на властивості об'ємної води.

Для дослідження нами були використані кремнійвмісні сполуки різної структури, а саме кристалоподібні природні мінерали – халцедон і спонголіт, а також дві аморфні форми кремнезему – аеросил і силікагель. Найбільший інтерес представляють осадові породи, структура яких формується у процесі їхнього осідання при безпосередньому контакті з водою і тому найбільше відповідає структурі води в умовах їхнього утворення. Указані непористі мінерали містять 91 - 96 мас. % оксиду кремнію, до їхнього складу входять також оксиди кальцію, натрію, алюмінію, заліза, концентрація кожного з яких не перевищує 0,5 мас. %. Це широко відомий кремнінь, який має начебто цілющі властивості й активує воду. Халцедон представляє собою різновид мінералу кварцу – волокниста прихованокристалічна різновидність кварцу гексагональної сингонії. Кристали кварцу переважно з'єднані в паралельні стрічки або сферичні агрегати. Спонголіт

– шарувата, пориста кристалоболітова структура. З метою видалення випадкових домішок перед дослідженнями мінерали були оброблені розчином соляної кислоти, відмиті, висушені, а потім подрібнені. Для експериментів використані часточки мінералів розмірами від 0,5 до 1,0 мм. У 25 мл бідистильованої води вносили по 0,030 мг подрібненого мінералу. Суміш струшували протягом 40 год на апараті для струшування, після чого тверду фазу було відокремлено від рідкої. Було встановлено, що вода після контакту з мінералами містила не більше 0,05 мг/л кремневої кислоти. Спектри КПРН було поміряно через 24 год після відокремлення твердої фази від рідкої. Крім кремнійвмісних мінералів використовувався аеросил 175 – високодисперсний аморфний пірогенний діоксид кремнію високої чистоти (99,95 %). Досліди з аеросилом було проведено без розділення фаз. Другий аморфний кремнезем – промисловий пористий силікагель КСК із питомою поверхнею  $520 \text{ м}^2/\text{г}$  містить, як правило, домішки натрію, хлору тощо.

Дослідження квазіпружного розсіяння повільних нейтронів проводилися за допомогою багатодетекторного нейтронного спектрометра за часом прольоту, розміщеного на горизонтальному каналі реактора ВВР-М ІЯД НАН України. Початкова енергія нейтронів 13,2 МеВ. Спектри КПРН вимірювалися в діапазоні кутів  $25,1 - 101,3^\circ$ . Досліджуваний зразок знаходився у плоскому циліндричному контейнері діаметром 100 мм із дюралюмінієвими діафрагмами товщиною 0,5 мм. Товщину зразка було вибрано 0,9 мм. Це дозволило знехтувати внеском у спектри КПРН багатократного розсіяння нейтронів. Усі експерименти проводилися при 293 К.

Таким чином, на основі одержаних спектрів квазіпружного розсіяння повільних нейтронів було отримано енергетичне розширення квазіпружних ліній як функції квадрата переданого нейтронам імпульсу і по ним розраховано характеристики самодифузії молекул води згідно з моделлю Оскотського - Іванова [5, 6, 12]. У табл. 1 наведено характеристики самодифузії молекул води і води після її контакту з халцедоном. Похибка визначення характеристик динаміки води не перевищує 7 %.

Таблиця 1. Характеристики самодифузії молекул води і води  $\text{H}_2\text{O}^*$  після її контакту з кремнійвмісним мінералом

Вода	D	$D_1$	$D_f$	$D_f/D_1$	$\tau_0 \cdot 10^{12}, \text{с}$	$l_0, \text{нм}$
	$\times 10^9, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$					
$\text{H}_2\text{O}$	$2,23 \pm 0,15$	0,46	1,77	3,80	2,80	0,17
$\text{H}_2\text{O}^*$	$1,91 \pm 0,15$	1,91	0	0	0	0

Для спонголіту одержано аналогічні дані.

У звичайному стані самодифузія молекул води здійснюється як за стрибковим, так і неперервним механізмом дифузії. Їхні внески у загальний коефіцієнт самодифузії молекул води виражаються коефіцієнтами  $D_f$  і  $D_l$  відповідно. Загальний коефіцієнт самодифузії, як відомо [4], дорівнює  $D = D_f + D_l$ . До того ж коефіцієнт  $D_f$  указує на присутність вільних молекул води в системі, а коефіцієнт  $D_l$  – зв'язаних. З отриманих результатів досліджень (див. табл. 1) випливає, що після контакту води з кремнійвмісним мінералом суттєво змінилися механізми самодифузії молекул води. Виявилось, що у воді після її контакту з халцедоном присутня тільки неперервна дифузія:  $D = D_l = 1,91 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Внесок від активаційного механізму дифузії повністю відсутній, що свідчить про наявність тільки зв'язаних молекул води в її об'ємі. Це несподіваний результат. Ми вважаємо, що контакт води із кремнійвмісною сполукою стимулює інтенсивне утворення кластерів і, отже, підсилює її гетерогенність. Унаслідок цього тривалий час, принаймні не менше 24 год, самодифузія молекул води

визначається лише колективними рухами. Необхідно відзначити, що, на протигагу уявленням про воду як тривимірну сітку водневих зв'язків, в останні десятиліття інтенсивно розвивається ідея структурної гетерогенності води, висловлена ще Рентгеном більше 120 років тому назад [13].

У табл. 2 наведено результати дослідження механізмів самодифузії води у присутності аеросилу. З неї видно, що присутність аеросилу у воді приводить до зменшення загального коефіцієнта самодифузії молекул води  $D$ . Це викликано саме зменшенням внеску від одночастинкових рухів і він не змінюється в межах похибки при збільшенні концентрації аеросилу в той час, як внесок колективних рухів (коефіцієнт  $D_l$ ) при цьому зростає. Зменшення коефіцієнта  $D_l$  системи «вода + аеросил» відносно  $D_l$  самої води узгоджується з даними роботи [14], згідно з якими особливістю прошарку води на міжфазній межі з кремнеземом є низьке асоціювання адсорбованих молекул порівняно з об'ємною водою. Це, на нашу думку, і зумовлює зменшення колективної складової коефіцієнта  $D$ .

Таблиця 2. Характеристики механізмів самодифузії молекул води у присутності аеросилу при співвідношенні «вода – аеросил» 10 : 1 та 1 : 1»

Система	D	$D_l$	$D_f$	$D_f / D_l$	$\tau_0 \cdot 10^{12}, \text{с}$	$l_0, \text{нм}$
	$\times 10^9, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$					
H <sub>2</sub> O	2,23 ± 0,15	0,46	1,77	3,80	2,80	0,17
Вода - аеросил 10 : 1	1,64 ± 0,15	0,39	1,25	3,2	2,0	0,39
Вода - аеросил 1 : 1	1,82 ± 0,15	0,54	1,27	2,3	1,9	0,38

Дивним є те, що в системі «вода + аеросил» зменшення одночастинкової складової супроводжується зменшенням часу осілого життя та збільшенням довжини стрибка молекули води, хоча має бути навпаки.

Раніше [4, 9] також за допомогою методу КПРН було визначено характеристики самодифузії молекул води після її контакту з силікагелем у тих же експериментальних умовах, як і у випадку природних мінералів. При цьому не було виявлено зміни механізмів самодифузії молекул води. Необхідно враховувати, що аеросил практично не містить домішок, на відміну від силікагелю, знаходячись у воді, він незначною мірою впливає на дифузію її молекул. Дещо невеликий вплив аморфних кремнеземів на механізми дифузійних рухів молекул води, можливо, викликаний тим, що ці з'єднання мають різну структуру поверхні: аеросил – так звану закриту, або щільну, а силікагель – відкриту, або пухку [6]. І, очевидно, маючи на поверхні більше відкритих ОН-груп, остання з указаних поверхонь сприяє більшою мірою відновленню попереднього динамічного стану води.

На закінчення відзначимо наступне: дифузійні рухи молекул води після її контакту з кристалоподібними мінералами як халцедон і спонголіт, здійснюються тільки за механізмом неперервної самодифузії, що указує на різке збільшення енергії взаємодії молекули води зі своїм оточенням. Це можна пояснити зростанням інтенсивності процесів кластероутворення. На користь цього припущення свідчить незначне збільшення густини води. Дані процеси відбуваються, можливо, не тривалий час, але не менше 24 год.

Таким чином, встановлено, що чим більш впорядкована структура кремнезему, тим більшою мірою він впливає на динамічний стан води. Такі кристалоподібні кремнійвмісні сполуки, як природні мінерали типу халцедону і спонголіту, суттєво змінюють механізми самодифузії молекул води, призводячи до зникнення внеску активаційного механізму, тобто всі молекули води в її об'ємі на деякий час виявляються зв'язаними. Аморфні ж аеросил та силікагель мало впливають на механізми самодифузії молекул води.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. E.A. Volger. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Advances in Colloid and Interface Sci.* 74(1-3) (1998) 69.
2. Г.Г. Маленков. Структура и динамика жидкой воды. *Журнал структурной химии* 47 (2006) 5.
3. Г.Н. Зацепина. *Физические свойства и структура воды* (Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1998) 184 с.
4. Л.А. Булавін та ін. *Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ* (К.: Академперіодика, 2005) 640 с.
5. В.С. Оскотский. ФТТ 5(4) (1963) 1082.
6. А.Ya. Dzyublik, V.I. Slisenko, A.A. Vasilkevich. Different types of diffusion in liquids by quasi-elastic neutron scattering. *Журнал фізичних досліджень* 6(2) (2002) 172.
7. M.-C. Bellissent-Funel. Water near hydrophilic surfaces. *J. of Molecular Liquids* 96-97 (2002) 287.
8. У.Ф. Шека и др. Колебательная спектроскопия дисперсного кремнезема: аэросил. *Журнал структурной химии* 33(4) (1992) 66.
9. А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов. *Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции* (К.: Наук. думка, 1992) 246 с.
10. Л.А. Кульский, Н.Ф. Накорчевская, В.А. Слипченко. *Активная кремнекислота и проблема качества воды* (К.: Наук. думка, 1969) 238 с.
11. Т.В. Кармазина. Динамическое состояние воды и адсорбция ПАВ в системах вода - ПАВ - твердый сорбент. *Теор. и exper. химия* 34(1) (1998) 19.
12. Т.В. Кармазина и др. Влияние числа оксиэтильных групп в молекулах органических соединений на молекулярно-динамическое состояние воды. *Химия и технология воды* 24(2) (2002) 109.
13. Г.Н. Саркисов. Структурные модели воды. *УФН* 176(8) (2006) 834.
14. В.В. Туров и др. Влияние высокодисперсного кремнезема на фазовое равновесие в водных суспензиях, содержащих белки и клетки. *Доповіді НАН України* 9 (2003) 150.

**В. І. Слисєнко<sup>1</sup>, А. А. Василькевич<sup>1,\*</sup>, Н. І. Мазина<sup>1</sup>, Т. В. Кармазина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Інститут ядерних дослідвань НАН України, Київ, Україна*

<sup>2</sup> *Інститут колоїдної хімії і хімії води НАН України, Київ, Україна*

\*Ответственный автор: a.vas@i.ua

**САМОДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ ПОСЛЕ КОНТАКТА С КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Количественно оценено влияние кристаллоподобных и аморфных кремнеземов на коэффициенты диффузии молекул воды по экспериментальным данным квазиупругого рассеяния медленных нейтронов. Установлено, что после контакта кремнийсодержащих соединений природного происхождения халцедона и спонголита с водой ее механизмы самодиффузии существенно изменяются: самодиффузия осуществляется лишь по механизму непрерывной диффузии; величина общего коэффициента самодиффузии молекул воды уменьшается и отсутствует вклад от активационного механизма самодиффузии, по крайней мере, спустя 24 ч после отделения твердой фазы от жидкой. Пирогенный аморфный кремнезем относительно мало влияет на диффузию молекул воды.

*Ключевые слова:* квазиупругое рассеяние медленных нейтронов, коэффициент самодиффузии, кристаллоподобные и аморфные кремнеземы, кремнийсодержащие соединения, аэросил, спонголит, халцедон.

**V. I. Slisenko<sup>1</sup>, O. A. Vasylykevych<sup>1,\*</sup>, N. I. Mazina<sup>1</sup>, T. V. Karmazina<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Institute of Nuclear Research, National Academy of Sciences Ukraine, Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup> *Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Sciences Ukraine, Kyiv, Ukraine*

\*Corresponding author: a.vas@i.ua

**SELF-DIFFUSION OF WATER MOLECULES AFTER CONTACT WITH SILICON-CONTAINING COMPOUNDS**

Influence of crystalline and amorphous silica on the diffusion coefficients of water molecules according to the experimental data on quasi-elastic scattering of slow neutrons is quantified. It was established that after the contact of silicon-containing compounds of natural origin chalcedony and spongolit with water, the mechanisms of its self-diffusion are significantly changed: self-diffusion is carried out only by the mechanism of continuous diffusion; the magnitude of the total self-diffusion coefficient of water molecules decreases and there is no contribution from the activation mechanism of self-diffusion by at least 24 hours after separation of the solid phase from the liquid. The pyrogenic amorphous silica has relatively little effect on the diffusion of water molecules.

*Keywords:* quasi-elastic scattering of slow neutrons, self diffusion coefficient, crystal-like and amorphous silica, silicon-containing compounds, aerosil, spongolit, chalcedony.

## REFERENCES

1. E.A. Volger. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Advances in Colloid and Interface Sci.* 74(1-3) (1998) 69.
2. G.G. Malenkov. Structure and dynamics of liquid water. *J. of Structural Chemistry* 47 (2006) s1. (Rus)
3. G.N. Zatsepina. *Physical Properties and Structure of Water* (Moskva: Izdatelstvo Moskovskogo universiteta, 1998) 184 p. (Rus)
4. L.A. Bulavin et al. *Neutron Spectroscopy of Condensed Matter* (Kyiv: Akadempriodyka, 2005) 640 p. (Ukr)
5. V.S. Oskotskij. *Fizika Tverdogo Tela* 5(4) (1963) 1082. (Rus)
6. A.Ya. Dzyublik, V.I. Slisenko, A.A. Vasilkevich. Different types of diffusion in liquids by quasi-elastic neutron scattering. *Journal of Physical Studies* 6(2) (2002) 172.
7. M.-C. Bellissent-Funel. Water near hydrophilic surfaces. *J. of Molecular Liquids* 96-97 (2002) 287.
8. U.F. Sheka et al. Vibrational spectroscopy of disperse silica: aerosil. *J. of Structural Chemistry* 33(4) (1992) 66. (Rus)
9. A.A. Chujko, Yu.I. Gorlov. *Chemistry of the Surface of Silica. The Surface Structure, Active Centers, Sorption Mechanisms* (Kyiv: Naukova dumka, 1992) 246 p. (Rus)
10. L.A. Kulskij, N.F. Nakorchevskaya, V.A. Slipchenko. *Active Silicic Acid and the Problem of Water Quality* (Kyiv: Naukova dumka, 1969) 238 p. (Rus)
11. T.V. Karmazina. Dynamic state of water and the adsorption of surfactants in systems consisting of water, surfactant, and a solid sorbent. *Theor. and Exp. Chemistry* 34(1) (1998) 19.
12. T.V. Karmazina et al. The influence of the number of hydroxyethyl groups in molecules of organic compounds on the molecular dynamics of water. *Journal of Water Chemistry and Technology* 24(2) (2002) 109. (Rus)
13. G.N. Sarkisov. Structural models of water. *Uspekhi fizicheskikh nauk* 176(8) (2006) 834. (Rus)
14. V.V. Turov et al. Effect of finely dispersed silica on phase equilibrium in aqueous suspensions which contain proteins and cells. *Dopovidi NAN Ukrayiny* 9 (2003) 150. (Rus)

Надійшла 16.03.2018

Received 16.03.2018