

ナトリウムケイ酸塩水流体の高圧下における構造

佐藤友子*、山本あかね（広島大・院先進理工）、
則竹文哉（山梨大・院総合研究部）、浦川啓（岡山大・院自然科学）、
若林大佑、船守展正（物構研・KEK）

Structure of sodium silicate aqueous solution under high pressure

Tomoko Sato*, Akane Yamamoto (Hiroshima Univ.), Fumiya Noritake (Yamanashi Univ.), Satoru Urakawa (Okayama Univ.), Daisuke Wakabayashi, and Nobumasa Funamori (KEK)

【はじめに】

水ケイ酸塩流体は、ある温度圧力条件以上になると、含水マグマと流体の区別がなくなり、超臨界流体から成る一相となって存在することが知られている（第二臨界点）[1]。本研究では、ナトリウムケイ酸塩－水流体（水ガラス）についての常圧と高圧下におけるX線小角散乱・回折測定および分子動力学シミュレーションを実施して、水ケイ酸塩流体の第二臨界点前後における構造の変化を明らかにすることを試みた。

【実験・計算】

X線小角散乱・回折測定では和光純薬のケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）試薬を試料として用いた。組成はおよそ $\text{Na}_2\text{O}-2.2\text{SiO}_2-9.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ モル比 ~ 0.23 であった。高エネルギー加速器研究機構・Photon FactoryのBL-18Cにおいて、ダイヤモンドアンビルセルと小角散乱実験セッティング[2]を用いて室温・20GPaまでの測定を実施した。加えて、常圧下における高Q領域（ $Q < 17\text{\AA}^{-1}$ ）までの回折測定もAR-NE1Aにおいて行った。

分子動力学シミュレーションは、Mahadevanらにより提案されたポテンシャルモデル[3]を用いて行った。系の原子数は約20000個とした。Na/Si比は実験と同程度にとり、高濃度（ $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ モル比 ~ 0.30 ）の水ガラスについては低圧（ $< 0.3\text{GPa}$ ）および高圧（9.1GPa）条件で、低濃度（ $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ モル比 $\sim 0.10, 0.06$ ）では低圧条件のみで計算を実

施した。

【結果と考察】

X線小角散乱・回折パターンには、第一回折ピーク（FSDP）が $Q=2.2\text{\AA}^{-1}$ 付近に観察されたのに加え、 $Q=0.6\text{\AA}^{-1}$ 付近に特徴的なピークが見られた。FSDPは圧力とともに単調に高Q側にシフトしたが、低Qピークは、4~8GPa付近で低角側にシフトする異常を示した。ピーク強度は圧力とともに減少したが、同じく4~8GPaで減少率に異常が見られ、この圧力領域において何らかの構造変化があることが強く示唆される。

分子動力学シミュレーションでは、低圧ではどの濃度でも水和したケイ酸塩アニオンに囲まれたNaクラスターと水に分離した構造が得られた。高濃度の散乱パターンは実験のパターンと比較的よく一致し、 $Q=0.6\text{\AA}^{-1}$ 付近のピークも再現された。低QピークはNaクラスター内のNa-Na相関に起因することが示唆される。一方、高圧ではNaクラスターは水に溶解し、低Qピークは消滅した。これも実験結果と調和的であり、計算結果は第二臨界点前後における構造変化をよく再現していると期待される。

References

- [1] Mibe et al. (2003) J Geophys. 112, 970.
- [2] Sato et al. (2018) Phys. Rev. B 98, 144111.
- [3] Mahadevan et al. (2019) J. Phys. Chem. B., 123, 4452.

Keywords: sodium silicate water glass, x-ray scattering, molecular dynamic simulation, second end critical point

*Corresponding author: tomokos@hiroshima-u.ac.jp