

金とナトリウムの高圧反応 High-pressure Reaction between Au and Na

竹村謙一^{1*}, 藤久裕司²

¹物質・材料研究機構 〒305-0044 つくば市並木 1-1

²産総研計測フロンティア 〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第 5

1 はじめに

金は多くの金属と金属間化合物を作るが[1]、それらは通常、高温下で合成される。今回、金とナトリウムを室温で加圧すると Na-Au 金属間化合物が生成することを見いだした。また加圧によって組成変化を伴う構造相転移がおきることを観測した[2]。

2 実験

高圧実験にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。Re ガスケットに金粉末（純度 99.9%、粒径 0.7 μm）を少量入れ、アルゴン雰囲気グローブボックス中でナトリウム（純度 99.95%）を封入した。圧力はルビー蛍光法で決定した[3]。PF BL-13A（旧）および AR-NE1A において室温高圧粉末 X 線回折実験を行った。

3 結果および考察

わずかの圧力 ($P < 1$ GPa) で金はナトリウムと反応し、金属間化合物を作ることがわかった。表 1 に高圧下で生成する Na-Au 金属間化合物の安定圧力領域、組成および構造をまとめる。金は常に多量のナトリウムで取り囲まれているため、加圧による組成変化と構造相転移が並行して起きる。観測された相を低圧側から順に I 相~IV 相と名付ける。

表 1: 高圧下で生成する Na-Au 金属間化合物.

Phase	P (GPa)	Formula	Type	Space group
I	0-0.8	Na ₂ Au	CuAl ₂	<i>I4/mcm</i>
II	0.8-3.6	Na ₃ Au	Cu ₃ As	<i>P-3c1</i>
			or Cu ₃ P	<i>P6₃cm</i>
III	3.6-54	Na ₃ Au	BiF ₃	<i>Fm-3m</i>
IV	54-	?	?	?

I 相は既知の Na₂Au (CuAl₂ 型、正方晶、 $Z=4$ 、*I4/mcm*) である。CuAl₂ 型は金属間化合物に多く見られる。この相は常圧で Na と Au を加熱すると生成するが、室温でもわずかの加圧で合成できることが新しい。一方、約 0.8 GPa 以上に存在する II 相は初めて見つかった相である。リートベルト解析と DFT 計算を行った結果、構造は三方晶、 $Z=6$ で組成

は Na₃Au、空間群は *P-3c1* (Cu₃As 型) または *P6₃cm* (Cu₃P 型) と決定された。二つの空間群で示される構造はたいへんよく似ており、R-因子も同程度の値なので、どちらであるかを決定することはできない。I 相に比べ II 相では格子中の Na の数が 1 個ふえている。なお Na₃Au という組成比の化合物は常圧では存在しない。約 3.6 GPa 以上で安定な III 相は立方晶、 $Z=4$ 、空間群 *Fm-3m* (BiF₃ 型) で II 相と同じく Na₃Au の組成を持つ。この構造は、K と Ag を室温加圧することによって得られる K₃Ag と同型である[4]。III 相は広い圧力範囲で安定であり、約 56 GPa で IV 相へ転移する。IV 相はアモルファスと結晶の中間的な非常にブロードな回折パターンを与え、構造に大きな乱れがあることがわかる。現在のところこの相の組成や構造はわからない。IV 相は最高圧 60 GPa まで安定であった。減圧するといずれの相もヒステリシスを伴いながら可逆的に変化するが、I 相は常圧付近まで安定で、Na と Au に分解することはなかった。

今回の結果から、他のアルカリ金属も高圧下で金と多彩な金属間化合物を作ることが予想される。

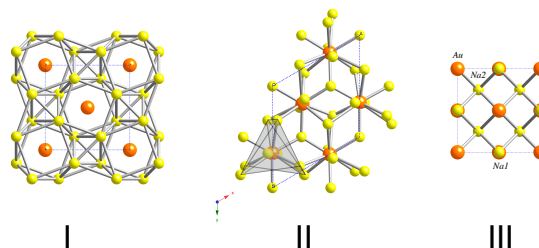


図 1 : Na-Au 金属間化合物 I 相~III 相の結晶構造。黄色は Na、オレンジが Au。II 相は二つの可能性のうち Cu₃As 型を示した。

参考文献

- [1] M. Jansen, Chem. Soc. Rev. **37**, 1826 (2008).
- [2] K. Takemura and H. Fujihisa, Phys. Rev. B **84**, 014117 (2011).
- [3] C.-S. Zha, H.-k. Mao, and R.J. Hemley, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **97**, 13494 (2000).
- [4] T. Atou, M. Hasegawa, L.J. Parker, and J.V. Badding, J. Am. Chem. Soc. **118**, 12104 (1996).

* takemura.kenichi@nims.go.jp