



ムはK殻が2個の電子で満ちていて、L殻との間のエネルギー差が大きいので、ほかの原子と共有結合をつくることもない。

また、ヘリウムは $-268.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  (4.2 K) まで冷却しないと液化せず、常圧ではいくら冷却しても固化しない。ヘリウムが凝集しにくいのは、原子間にはたらく力(ファンデルワールス力)が極めて弱いことによる。しかしそれでも、液体ヘリウムの液面近くの気相のラマンスペクトルをとると、弱いファンデルワールス力によって結合したヘリウムの2原子分子(ファンデルワールス分子)  $\text{He}_2$  が検出される。

### 3. 最初の貴ガス化合物

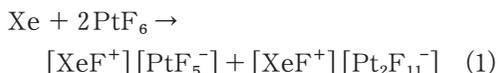
そのような貴ガス原子であっても、原子番号が大きくなると、原子核の正電荷が多数の電子によって遮蔽され、最外殻の電子のイオン化エネルギーが小さくなるので、電子を引きつける傾向(電気陰性度)の大きなフッ素や酸素などと化合物を形成することが可能になる。ポーリング(Linus Pauling)は1933年という早い時期に、クリプトンやキセノンが六フッ化物などを形成することを予想している。彼の予想の大部分はのちに実現した。

パートレット(Neil Bartlett)によって最初の貴ガス化合物が合成されたのは1962年である。その発端は、彼の極めて化学的な直感による。彼は、酸素分子がフッ化白金(VI)  $\text{PtF}_6$  と反応して  $[\text{O}_2^+][\text{PtF}_6^-]$  を生成することから、酸素分子とイオン化エネルギーがほぼ同じのキセノン原子も、 $\text{PtF}_6$  と反応して  $[\text{Xe}^+][\text{PtF}_6^-]$  を生成するのではないかと予想した(表1参照)。そこで、実際

表1 いくつかの元素のイオン化エネルギー

化学種	イオン化エネルギー
ヘリウム原子 (He)	24.58 eV (2372 kJ/mol)
酸素分子 ( $\text{O}_2$ )	12.07 eV (1165 kJ/mol)
キセノン原子 (Xe)	12.13 eV (1170 kJ/mol)

にこの反応を試みたところ、 $\text{XePtF}_6$  と思われる赤色の結晶が得られたのである。後の研究によると、この生成物の組成はもう少し複雑で、次のような複数の成分を含むと考えられている。



いずれにせよ、これらの生成物は疑いもなく、人類が手にした最初の貴ガス化合物であり、これを契機として数多くの貴ガス化合物が誕生することとなった。二元素からなる最初の化合物  $\text{XeF}_4$  を合成したのもパートレットである。 $\text{XeF}_4$  は無色透明の結晶として得られた。

### 4. ヘリウム化合物の登場

ところが最近、化学反応性を頑強に拒み続けてきたヘリウムが、高圧下ながら化合物  $\text{Na}_2\text{He}$  をつくることが判明した。この予想外のヘリウム化合物の登場によって、最後の不活性元素ヘリウムは、その化学反応性の一端を初めてかいま見せたことになる。この研究を企画したのは、参考論文1, 2の筆頭著者の董校(Dong Xiao)らで、中国、米国、ロシア、ドイツ、イタリアの合計17名の科学者が実験の実施や解析を分担した。

彼らは、図2のようなダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて、ヘリウム雰囲気中のナトリウムを155万気圧まで加圧し、それにレーザーを照射して1500 K以上に加熱するという方法で、

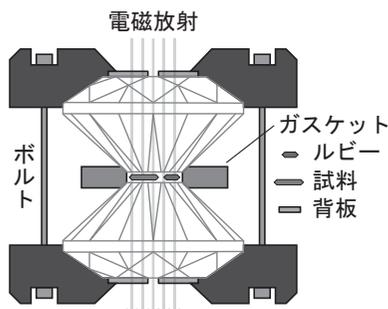


図2. ダイヤモンドアンビルセル(DAC)セル内の圧力は、同じ圧力下にある標準物質の物性(ルビーの蛍光など)から推定する。本研究ではダイヤモンドアンビルのラマンスペクトルから推定した。出典: ウィキペディアより一部修正。

Na<sub>2</sub>He の組成の結晶を得ることに成功した。高圧セル内の反応は、放射光を用いた X 線回折、ラマン分光、および視認によって追跡した。Na<sub>2</sub>He の合成は次の化学反応式に要約される。



Na<sub>2</sub>He の生成は、見かけ上はごく簡単な反応であるが、董校らがこの化合物の合成に的を絞るに際しては、ヘリウムを不活性元素だとする常識にこだわらず、この元素がほかの元素と反応する可能性を子細に検討するというプロセスが不可欠であった。彼らは圧力と組成を系統的に変えて、ヘリウムと H, O, F, Na, K, Mg, Li, Rb, Cs などとの反応の可否を理論的に追求し、実験的に実現可能な圧力の範囲内で、ナトリウムだけがヘリウムと安定な化合物 Na<sub>2</sub>He を形成しそうだ、と目星をつけたのである。

高圧実験に使用した DAC (図 2) について少し補足しよう。アンビルとは、頭部を切った錐形の台座で、一対のアンビルの間に置いた試料を加圧する。また、アンビルを通してレーザーを照射したり、電磁波を照射して内部を観察したりもする。アンビルの材料としては、透明で高温・高圧に耐えられる合成ダイヤモンドがよく用いられる。固体試料に等方的な圧力を加える必要がある場合には、適当な圧力媒体を加えておく。本実験ではヘリウムが圧力媒体を兼ねている。

## 5. Na<sub>2</sub>He の結晶構造

生成物の Na<sub>2</sub>He は、その X 線回折パターンとラマンスペクトルから、図 3 のような立方晶系の

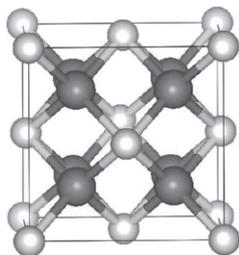


図 3. Na<sub>2</sub>He 結晶の単位格子。黒色の球はナトリウム原子を、白色の球はヘリウム原子を表す。  
出典：発表論文。

結晶であることがわかった。ナトリウム原子とヘリウム原子は、正確に 2 対 1 の割合で化合していて、その原子配置は、カルシウムイオンとフッ化物イオンからなるホタル石 CaF<sub>2</sub> と同じの、いわゆる「ホタル石型構造」であった。300 万気圧での単位格子の 1 辺の長さは 3.95 Å。この構造はいったん生成すれば、113 万気圧以上で安定であった。実際のホタル石では、図 3 の Na の位置にフッ化物イオン F<sup>-</sup> が、He の位置にはカルシウムイオン Ca<sup>2+</sup> が位置する。

ところで、この化合物の各原子はどのように結びついているのだろうか。董校らの電子状態の解析によると、Na<sub>2</sub>He の結合様式も価電子の分布も意外性に満ちていた。構成原子の大まかな電子配置を見ると、個々のナトリウム原子から 1 個の価電子が遊離し、遊離した電子が 2 個ずつ対になって、図 3 の 8 個のナトリウム原子からなる立方体の中心と、それと等価な位置である 12 個の辺の中央部に局在しているようであった。ナトリウムとヘリウムの原子間には、それと思しき化学結合は認められなかった。図 4 は、結晶中の電子対<sup>おほ</sup>の位置を視覚化して示したものである。

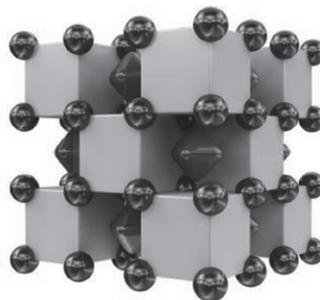


図 4. Na<sub>2</sub>He 結晶での電子対の位置。黒の球はナトリウム原子を表す。灰色の立方体の中心にはヘリウム原子があり、6 個の立方体に囲まれた正八面体付近に電子対が分布する。出典：Artem R. Oganov

Na<sub>2</sub>He の結晶中で局在した電子対は、もはや電気を運ぶことはなく、個々の電子のスピンも打ち消し合うので、結晶全体は反磁性の絶縁体となっている。ナトリウム原子は陽イオン Na<sup>+</sup> となっているが、それに対応する陰イオンは存在せず、結晶内に局在した電子対がその代りを務めている。

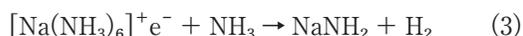
それゆえ、となり合ったナトリウム原子間の距離 (1.98 Å) は、常圧でのナトリウムのイオン半径 (1.16 Å) の2倍よりやや小さい。空間的に余裕のあるホタル石型結晶構造が採用されたのは、局在した電子対を収容するのに好都合であるためということも考えられる。

次節で紹介するように、電子あるいは電子対が陰イオンの代役を務める物質はほかにも知られており、一般に電子化物 (electride) とよばれている。電子を陰イオンとする化合物という意味である。したがって、新しく誕生したヘリウム化合物は、その化学式からは想像もつかないが、電子化物の一種だったのである。論文1の査読者も、この予想外の結論を受け入れるまでに、かなりの逡巡があったようである。

## 6. 電子化物の化学

電子が陰イオンとして振る舞う現象の中で、最もポピュラーな例はアルカリ金属の液体アンモニア溶液であろう。液体アンモニアは、ドライアイスをついてアセトンに分散させ、それに浸して冷却したガラス容器にアンモニアガスを通じることにより容易に得られる。

液体アンモニアに金属ナトリウムを溶解させると、深青色溶液が生成する。その中には6個のアンモニア分子が配位したナトリウムイオン  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_6]^+$  と遊離した電子  $e^-$  が存在する。ナトリウムイオンの安定化により遊離した電子も、溶媒分子に取り囲まれて安定化しており、溶媒和電子とよばれることがある。ナトリウムの液体アンモニア溶液では、この電子がナトリウムイオンと対になってナトリウムの電子化物を構成している。ただし、この電子化物は時間の経過とともに、次の反応が進行して徐々に分解する。



ナトリウム金属が溶解した液体アンモニアに、三次元的なポリエーテルである2,2,2-クリプタン (2,2,2-crypt) を添加すると、それがナトリウムイオンを取り込んで、図5のような錯イオン

$[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]^+$  が生じる。この溶液から溶媒のアンモニアを除去すると、室温でも安定な電子化物  $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]^+ e^-$  の結晶が得られる。この例のように、低圧でつくられる電子化物では、金属原子から遊離した電子は対をつくらない。

クリプタンという名称は、2つ以上の環からなるカゴ型の多座配位子の総称である。2,2,2-crypt は、図5からナトリウムイオンを除いた部分に相当し、その化学式は  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  である。2,2,2-crypt に捕捉された陽イオンは、その分子内にある6個の酸素原子と2個の窒素原子が配位することによって安定化している。このように、適当な大きさのクリプタン分子は、通常は錯イオンを形成しないアルカリ金属イオンも効果的に捕捉することができる。



図5. 2,2,2-クリプタンに捕捉されたナトリウムイオン。黒色の球はメチレン基 ( $\text{CH}_2$ ) を表す。出典：放課後化学講義室 Web ページより一部修正。

## 7. $\text{Na}_2\text{He}$ におけるヘリウム原子の役割

以上の考察から、 $\text{Na}_2\text{He}$  が電子化物であるらしいことはわかった。超高圧により核間距離が圧縮されると、となり合うナトリウム原子の電子雲の間の反発が巨大になり、その結果、各ナトリウム原子から価電子がにじみ出て、電子対として格子内の間隙に局在化したということだろう。このような電子状態の変化には、ナトリウムの金属結合半径 (1.86 Å) とイオン半径 (1.16 Å) の大きな違いが関わっている。

董校らの理論的予測によると、この組成の化合物に酸素原子を添加した場合、それが局在した電

子対を受け入れて2価の酸素イオン $O^{2-}$ になる。その結果生成する $Na_2HeO$ は正真正銘のイオン結晶であり、もとの $Na_2He$ とよく似た結晶構造になるようである。しかも、この構造は比較的低压の15-106万気圧で安定と予測される。

しかし、それでも $Na_2He$ 中のヘリウム原子の役割はまだよくわからない。一部には、価電子をもたないヘリウム原子は、単に包接化合物を形成しているだけではないかとの見方もある。じっさい、ヒドロキノン分子(*p*-ジヒドロキシベンゼン)が水素結合でつくるカゴ形空間にアルゴン、クリプトン、キセノン単原子分子として取り込んだ包接化合物も知られている。

これに対して、董校らは次のように反論する。ふつうの包接化合物では構成分子の電子状態はほとんど変化しない。しかし、反応(2)は40 kJ/mol程度の発熱を伴う。また、ヘリウム原子は電子対の局在化を促し、この物質を、電気を通しにくい絶縁体にするのに大きく貢献している。 $Na_2He$ 内のナトリウム原子だけからなる部分格子では、絶縁体の状態は生じない。なお、 $Na_2He$ の融点は140万気圧で1500 Kより高く、同圧力での純ナトリウムの融点550 Kよりもはるかに高い。

純ナトリウムを200万気圧に加圧しても、 $Na_2He$ と同様の非金属状態(hP4-Na)を生じる。この場合も、個々のナトリウム原子は価電子を遊離して陽イオンになり、遊離した電子はやはり対をなして結晶内で局在化するので、単体の結晶ながら電子化物の状態になっている。 $Na_2He$ とNaが電子化物に転移する圧力は、それぞれ160万気圧と273万気圧と推定される。これからも、ヘリウム原子が $Na_2He$ の安定性に無視できない寄与をしていることがわかる。

電子状態の詳しい計算によると、 $Na_2He$ のヘリウム原子は少々負の電荷を帯びている。超高压下では、ナトリウム原子の3s電子のエネルギーがヘリウム原子の空の3s軌道エネルギーに近づくと考えられ、前者から後者への電子の移動が可能になる。これまで見てきたように、超高压の化学では、ふつうの分子軌道計算では考慮されない

圧力の効果が結晶構造や電子状態を解く重要な鍵となる。

## 8. 今後の展望

宇宙では、ヘリウムは水素に次いで2番目に多い元素であり、太陽などの恒星の中心ではヘリウムが大量につくられている。したがって、高压下でのヘリウムの反応性の探索は、天文学的に非常に重要な課題である。パートレットによる最初の貴ガス化合物が実り豊かな貴ガス化学の躍進を促したように、 $Na_2He$ の合成が契機となって、天文学と関係する超高压化学に大きな進展が期待される。もしその過程で、比較的低压で安定なヘリウム化合物が見つければ、水素に対する水素貯蔵合金のように、ヘリウムを貯蔵する物質としての用途も開けよう。

太陽系に目を転じると、巨大ガス惑星である木星や土星も水素とヘリウムが主成分である。その中心部では、固体核と水素やヘリウムが関係するさまざまな化学反応が予想される。木星の中心部の圧力は4500万気圧もあるので、圧力から判断するかぎり、 $Na_2He$ の生成可能な領域は非常に広い。地球の中心部でも400万気圧ある。そのような惑星内部での化学反応の探索も、これから本格化するであろう。参考までに、木星や土星の中心部では、高压により主成分の水素は液体の金属水素となっている。

### 参考論文

- (1) X. Dong et al., *Nature Chemistry* 2017, 9, 440-445.  $Na_2He$ の合成を報告した最初の論文。
- (2) X. Dong et al., arXiv:1309.3827 (2017). 論文1とはほぼ同じ内容の論文(プレプリント)。本論文以下の記事は自由に閲覧することができる。
- (3) J. Botana and M. Miao, *Chem* 2017, 2, 466-467.  $Na_2He$ の合成に関する解説記事。
- (4) Wikipedia英語版の「Noble gas compound」, 「Helium compounds」, 「Diamond anvil cell」, 「Electride」, 「Cryptand」の各項目、およびそれらに対応する日本語版の項目を参照。
- (5) 赤浜裕一, 川村春樹 高压力の科学と技術, 2009, 19, 248-255. ダイアモンドアンビルセル, および同セル内の圧力決定法に関する解説。