

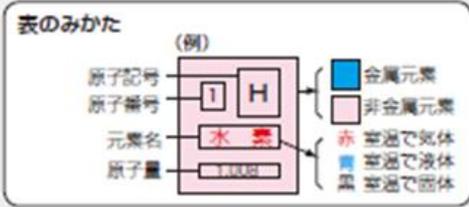
無機化学2

第14回：第18族元素とその化合物

本日のポイント:

- ・電子を強く引きつけているので電離しにくい
- ・次の電子は上の軌道に入る → 入りにくい
→ 正イオンにも負イオンにもなりにくい
- ・ほとんどの元素と結合を作らない
- ・Heは量子性が強い(妙な現象が起こる)
- ・レーザーに利用

族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期	
1	1 H 水素 1.008																	2 He ヘリウム 4.003	1	
2	3 Li リチウム 6.941	4 Be ベリリウム 9.012											5 B ホウ素 10.81	6 C 炭素 12.01	7 N 窒素 14.01	8 O 酸素 16	9 F フッ素 19	10 Ne ネオン 20.18	2	
3	11 Na ナトリウム 22.99	12 Mg マグネシウム 24.31											13 Al アルミニウム 26.98	14 Si ケイ素 28.09	15 P リン 30.97	16 S 硫黄 32.07	17 Cl 塩素 35.45	18 Ar アルゴン 39.95	3	
4	19 K カリウム 39.1	20 Ca カルシウム 40.08	21 Sc スカンジウム 44.96	22 Ti チタン 47.88	23 V バナジウム 50.94	24 Cr クロム 52	25 Mn マンガン 54.94	26 Fe 鉄 55.85	27 Co コバルト 58.93	28 Ni ニッケル 58.69	29 Cu 銅 63.55	30 Zn 亜鉛 65.39	31 Ga ガリウム 69.72	32 Ge ゲルマニウム 72.61	33 As ヒ素 74.92	34 Se セレン 78.96	35 Br 臭素 79.9	36 Kr クリプトン 83.8	4	
5	37 Rb ルビジウム 85.47	38 Sr ストロンチウム 87.62	39 Y イットリウム 88.91	40 Zr ジルコニウム 91.22	41 Nb ニオブ 92.91	42 Mo モリブデン 95.94	43 Tc テクネチウム (99)	44 Ru ルテチウム 101.1	45 Rh ロジウム 102.9	46 Pd パラジウム 106.4	47 Ag 銀 107.9	48 Cd カドミウム 112.4	49 In インジウム 114.8	50 Sn スズ 118.7	51 Sb アンチモン 121.8	52 Te テルル 127.6	53 I ヨウ素 126.9	54 Xe キセノン 131.3	5	
6	55 Cs セシウム 132.9	56 Ba バリウム 137.3	* 57~71 ランタノイド	72 Hf ハフニウム 178.5	73 Ta タンタル 180.9	74 W タングステン 183.8	75 Re レニウム 186.2	76 Os オスマウム 190.2	77 Ir イリジウム 192.2	78 Pt 白金 195.1	79 Au 金 197	80 Hg 水銀 200.6	81 Tl タリウム 204.4	82 Pb 鉛 207.2	83 Bi ビスマス 209	84 Po ポロニウム (210)	85 At アスタチン (210)	86 Rn ラドン (222)	6	
7	87 Fr フランシウム (223)	88 Ra ラジウム (226)	** 89~103 アクチノイド																	7



- ・全て、通常の状態では単原子分子
- ・ほとんどの場合で結合を作らない
- ・ラドンは放射性元素. 環境汚染物質

第18族元素(貴ガス): 反応性が非常に低く安定

- ・正イオンになりにくい
- ・負イオンになりにくい
- ・分子結合を作りにくい

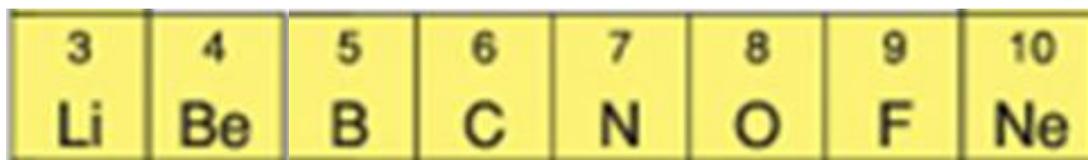
その理由は？

1. 電子を放出しにくい(カチオンになりにくい)

周期表の右端にいる = 電子を束縛する力が強い

またもやしつく繰り返しの復習

原子核の電荷は, 1つずつ増加



The diagram shows a horizontal row of eight yellow boxes representing elements from Lithium (Li) to Neon (Ne). Above each box is its atomic number (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) and below is its symbol. A blue arrow points to the right above the boxes, and another blue arrow points to the right below the boxes.

3	4	5	6	7	8	9	10
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne

最外殻電子(2sや2p)も, 1つずつ増加

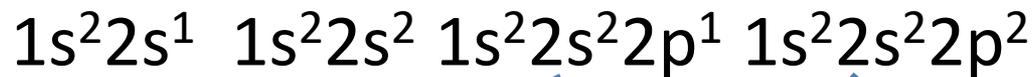
ただし, 遮蔽効果は0.35ずつしか増えない

→ 有効核電荷が0.65ずつ増加し, 引力増

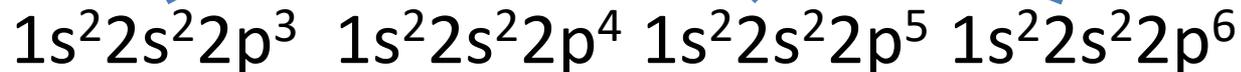
つまり, 周期表の右側の元素ほど, 最外殻電子が強く束縛されている. 一番右の貴ガスでは, 束縛力は最大.

→ 貴ガスは電子を出しにくい = カチオンになりにくい

具体的に計算. 以下の電子配置から考えてみる.



3	4	5	6	7	8	9	10
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne



遮蔽を計算 Li: $0.85 \times 2 = 1.7$, Be: $0.85 \times 2 + 0.35 = 2.05$
B: $0.85 \times 2 + 0.35 \times 2 = 2.4$,

3	4	5	6	7	8	9	10
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne

有効核電荷 1.30 1.95 2.60 3.25 3.90 4.55 5.20 5.85

Ne⁺を作るのは, F⁺を作るより大変

2. 電子を受けとりにくい(アニオンになりにくい)

これまたしつこく繰り返しの復習

貴ガスは、最外殻のs軌道、p軌道が埋まっている。

→ 次の電子は、一つ上のs軌道に入る

1つ上の軌道から見ると、今居る電子は一つ下の軌道

この場合、遮蔽効果は1電子あたり0.85になる。

(同じ主量子数の軌道なら、たったの0.35だった)

つまり、一つ上の軌道に入った電子から見ると、

原子核の電荷が激減しているように見える。

→ 電子の束縛が非常に弱く、外れやすい

(= 余分な電子を受け入れにくい)

具体的に計算してみると.....(等電子のNaとNe⁻の比較)

Na⁰(核電荷:+11, 電子配置:1s²2s²2p⁶3s¹)

最外殻電子:3s

遮蔽効果:1(1s)*2 + 0.85(2s, 2p)*8 = 8.8

有効核電荷:11 - 8.8 = +2.2

Ne⁻(核電荷:+10, 電子配置:1s²2s²2p⁶3s¹)

最外殻電子:3s

遮蔽効果:1(1s)*2 + 0.85(2s, 2p)*8 = 8.8

有効核電荷:10 - 8.8 = +1.2

Ne⁻は, 金属ナトリウム以上に電子を放出しやすい
→ つまり, NeからNe⁻には, かなりなりにくい

この結果、貴ガスはカチオンにもアニオンにもなりにくい。
ただし、周期表の下に行くほど最外殻電子の軌道は遠くなり、原子核による束縛は弱まるので、ややイオン化しやすくなる。

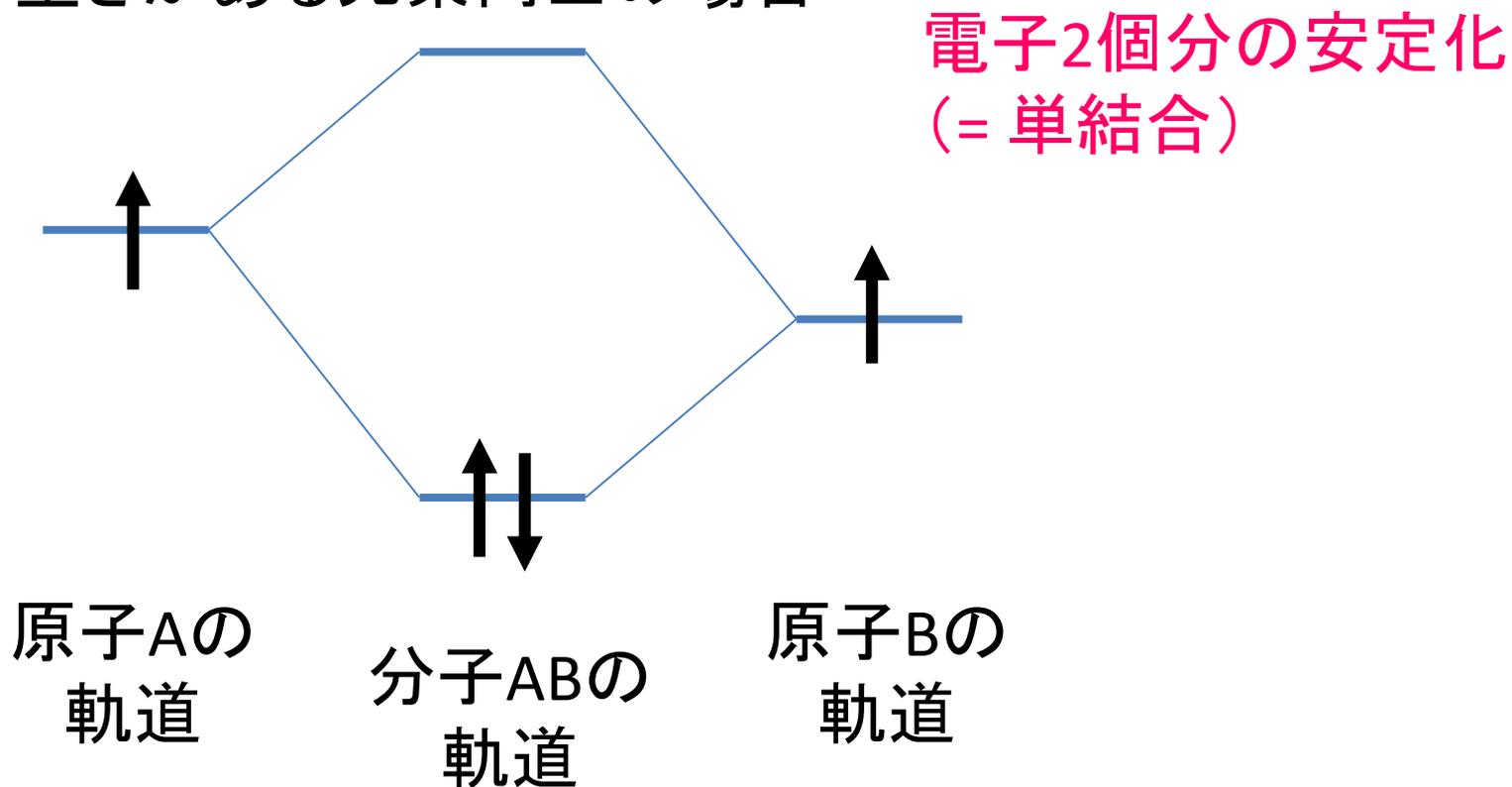
例えばKrのイオン化エネルギーはHと同程度で、さらに下のXeやRnはもっと低い。

3. 結合を作りにくい

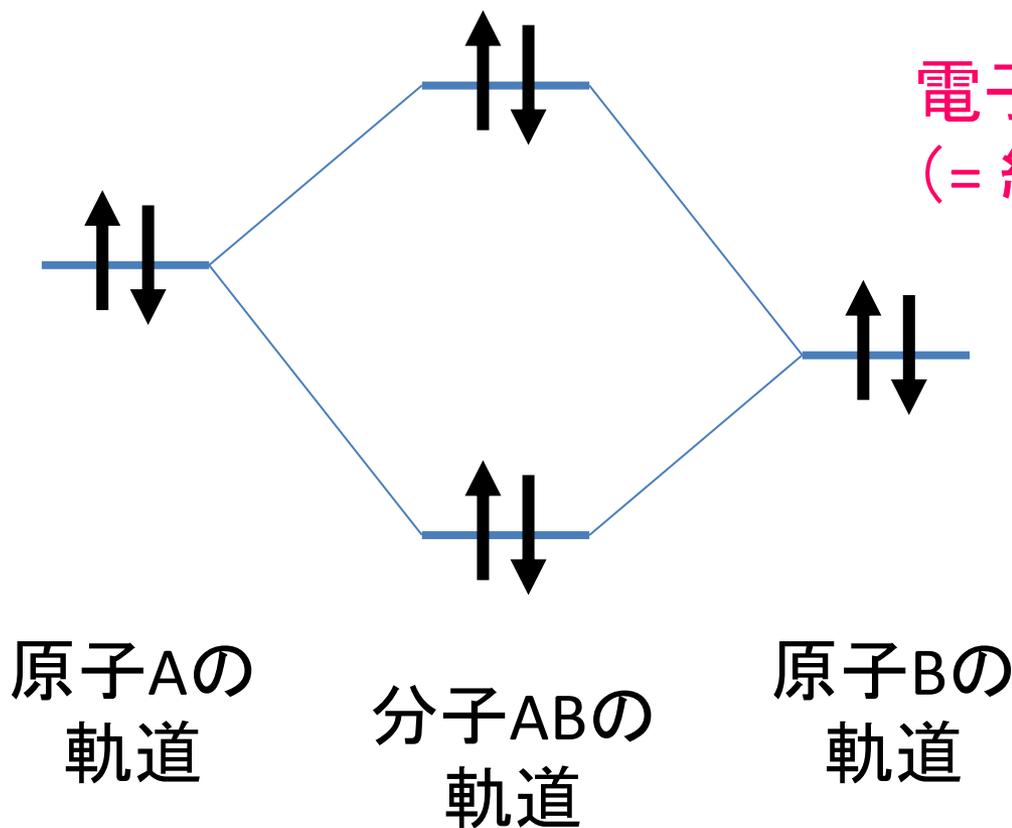
貴ガス元素はエネルギーの低い軌道が電子で埋まっている。
このため結合を作りにくい

.....軌道が埋まっていると、なぜ結合を作りにくいのか？

軌道に空きがある元素同士の場合



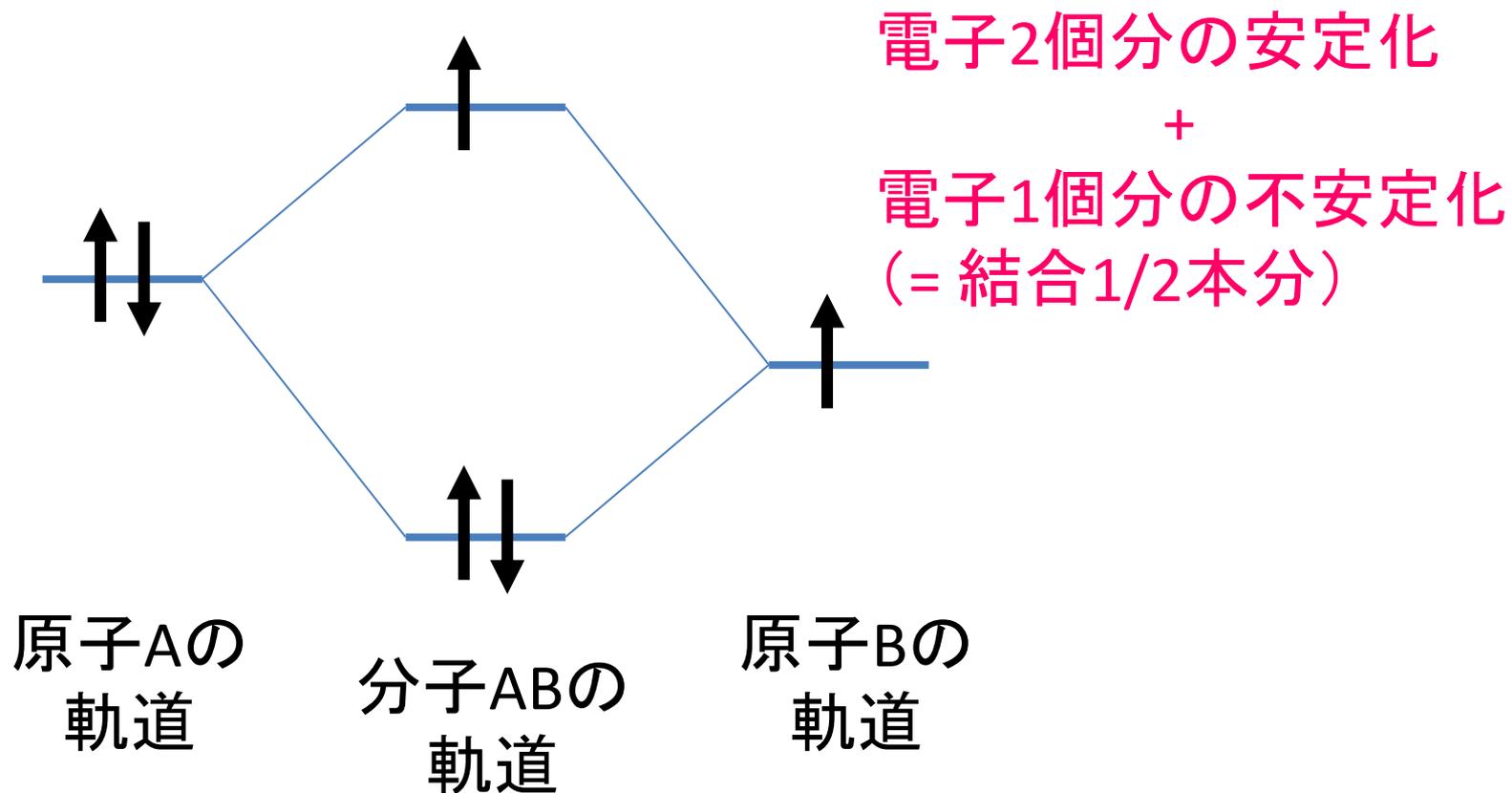
軌道が埋まっている元素同士の場合



電子2個分の安定化
+
電子2個分の不安定化
(= 結合無し)

結合を作っても安定にならない → 結合しない

埋まっている元素と埋まっていない元素の組み合わせの場合



結合を作っても良さそうだ. ただし結合は弱い(1/2 重結合).
(さらに実際には電子対間の反発など不安定化も多い)
さらに, 上の軌道の電子はエネルギーが高く, 反応性が高い.
(しかも不対電子なので, 反応性は非常に高い)

ならば, Rg(貴ガス, 軌道が埋まっている)と, H(軌道に空きがある)で, 分子H-Rgは作れるのだろうか?

H-Rg分子1個を考えている範囲では, 一応存在出来る.
しかし2分子のH-Rgが出会うと.....



「1/2重結合2本(単結合1本よりやや不安定)で
しかもエネルギーが高く反応性の高い不対電子が有る」

という分子を分解し,

「単結合の分子1つと閉殻の原子2個, 電子は低エネルギー」

に分解した方が安定. そのためすぐに分解してしまう.

従って, この場合も安定には存在出来ない.

Rg-Xタイプの分子を安定に作りたければ,



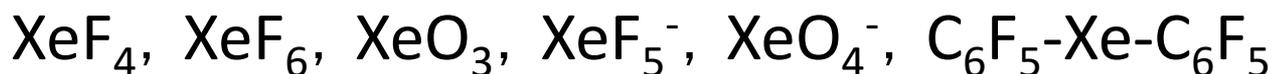
の右辺(生成物 X_2)が不安定なら可能になってくる.

例えば原子Xとしてフッ素を持ってくると, 生成する F_2 があまり安定では無いので(非共有電子対間の反発が強くF-F結合が弱い), 可能性が出てくる.

また, Xとして He^+ などのイオンを使うと, $\text{He}^+\text{-He}^+$ は反発が強くて生成出来ないのでRg- He^+ 型の分子も可能性がありそうだ.

周期表の下の方の貴ガスは電子を放出しやすいので, こういった元素と電気陰性度の大きい元素の組み合わせも, イオン結合に近い共有結合で安定になれる可能性がある.

実際に,



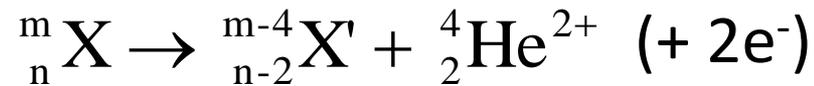
などの化合物が合成されている.

ただしこれらは例外的で, 基本的には貴ガス元素は結合を作りにくい, と思って良い.

貴ガス元素の種類と単離

He: 宇宙で2番目に多い元素(重量で3割弱, 原子数で1割弱)
しかし地球上では極端に量が少ない.

→ 軽い&化合物を作らないので, 宇宙に飛び去った
現在手に入るHeは, ほぼ全てが地球内部の放射性元素の
 α 崩壊によるものである.



こうやって生じたヘリウムの一部が, ガスを通さない地層に
トラップされている. このような地層は天然ガス(や石油)も
通さないので, 一部の天然ガス田や油田から副産物として
得られる(現在の生産量の大部分はアメリカ).

科学および工業上の利用が多い(極低温冷媒, ライン等の
充填用不活性ガスなど)が, 生産が限られている希少元素.
アメリカでは戦略物資として生産・輸出がコントロールされ
ている. 需要が急増しており, 価格の高騰が進む. 枯渇の
懸念も高い.

Ne: 大気中に0.002%程度と微量に含まれる.

沸点は27 K (-246 °C)であり, 大気を液化した後に蒸留することで窒素(77 K, -196 °C)や酸素(55 K, -218 °C)から分離される.

ネオン管・ネオンランプとしてイルミネーション用途によく使われる. これらにおいては, 希薄なネオンを封入した管に高電圧をかけ放電, このエネルギーで励起されたネオンがまた基底状態に戻るときに, エネルギー差を光として放出し明るく輝く. 貴ガスは反応性が低いため, 励起状態にしても他の物質と反応したり分解して失われることが無い. このため放電ランプに適している. ネオン以外の貴ガスも同様のランプに利用される.

また, プラズマディスプレイや各種電球の封入ガス(不活性ガス)としての利用もある.

He-Neレーザーの発振媒体としても利用される.

Ar: 大気中に1%程度とそこそこの量が含まれる(地中に大量にある放射性元素 ^{40}K の崩壊で発生するため). アルゴンの沸点は87 K(-186 °C)であり, こちらも液化空気からの蒸留で分離される. 多量にあるため, 工業的な利用がしやすい.

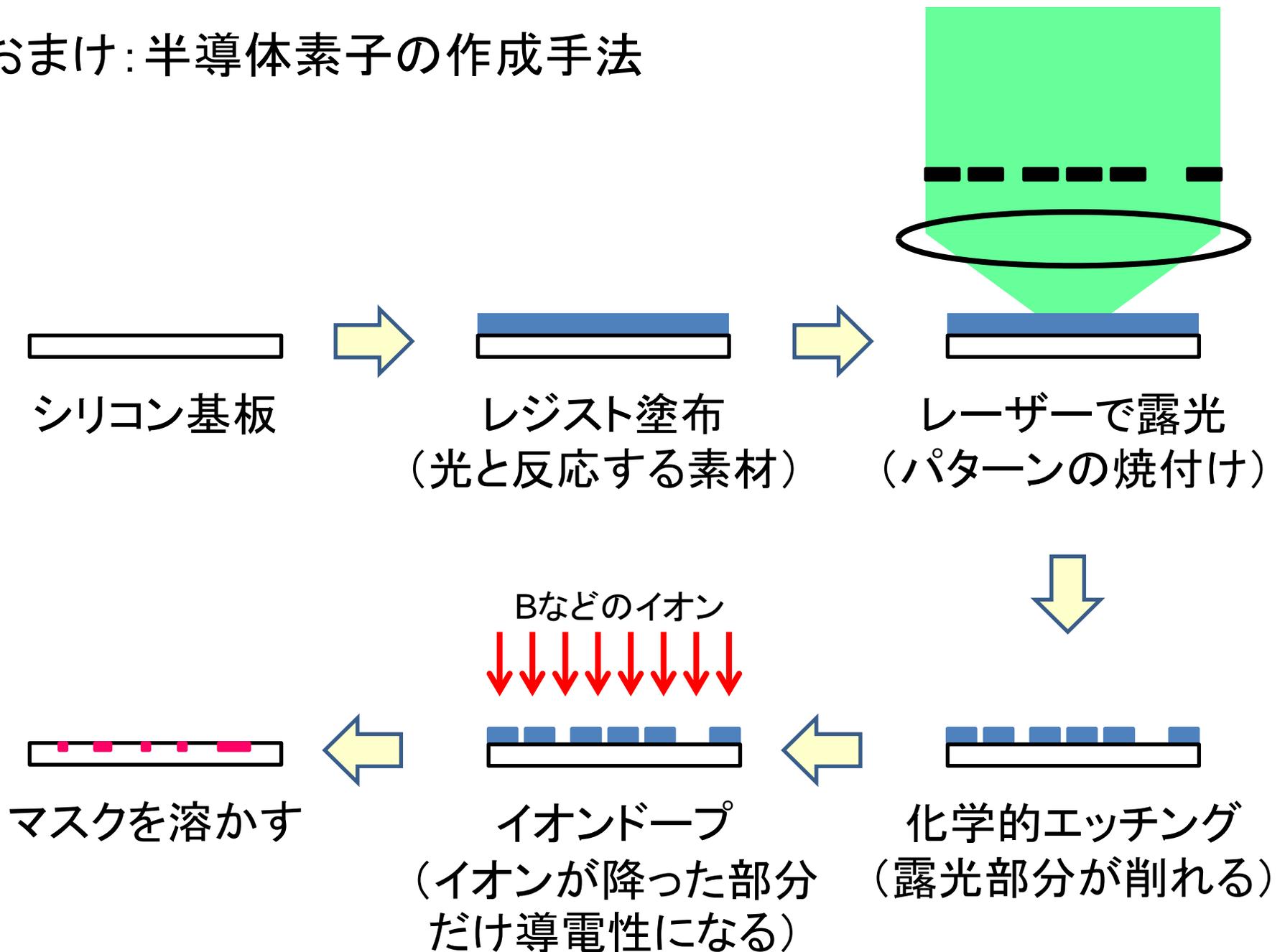
有機化学における不活性ガス雰囲気のためによく利用される. 窒素も利用されるが, 窒素は金属Liと反応するため, Liを用いた反応ではArを利用することが必要.

Arレーザー(Arイオンレーザー)としてステージなどで利用.(ただし最近では半導体レーザーの利用も多い)

エキシマレーザー(ArFレーザー)として半導体素子の作成に利用(身の回りの半導体チップ類は, 現在はほぼ全てこのレーザーで作成されている).

白熱電球(絶滅しつつあるが.....)に封入されているのはArガス(か窒素). 比較的量が多く不活性なガスであるため.

おまけ：半導体素子の作成手法



レーザーの波長が短いほど、細い線が露光出来る。
(光の波としての性質により回折が起こり、波長程度のサイズ
までしか集光出来ない)

現在はArFレーザー(波長193 nm)を用いて、20 nm程度(*)の
加工をしている。これは多数回の露光(多重露光)や液浸露光
といった手間のかかる手法を組み合わせようやく達成して
いるのだが、そろそろ限界が見えてきた。

このため、次世代の光源(波長の短いレーザーか、電子線
ビーム)の開発が進められている(が、難航している)。

*最近の半導体素子では、「○ nmプロセス」といった場合の
○ nmと、実際の加工の最小寸法が一致していない。この
ため、実際の加工幅を知ることはなかなか難しい。

Kr: こちらも液化した空気の蒸留で得られている。

Ar同様、白熱電球の封入ガスとして利用(クリプトン球)
熱伝導が悪いのでフィラメントが冷えない、重い元素なので
フィラメントの一部が蒸発したときにその原子とぶつかって
押し戻す効果が強い(フィラメントの蒸発を抑制出来る)、と
いった特徴があり、小型・長寿命な白熱電球となる。
(ただしKrが高いので、価格は上がる)

重いガスほど断熱性が高い(重いため原子の速度が遅い)
ので、二重窓の中に封入して断熱性を上げたものなどが存
在する。

Xe: これも変わらず液化した空気の蒸留で得られている。

ネオン管と同様，放電を利用したランプが使用されている。
自動車用のキセノンランプや列車の前照灯等。この場合はキセノンだけで無く，いくつかの元素を混ぜて色を調整し，ある程度きれいな白色光となるようにしている。

ストロボなどのフラッシュランプにもよく使われる。

探査衛星用のイオンエンジンでの利用が増える見込み。
(日本だと，小惑星探査機のはやぶさに搭載)

重原子で比推力が高く，イオン化しやすく，保存も楽。

重原子でX線の遮蔽効果が高く，貴ガスで人体への安全性が高い(反応しない)ので，造影剤に使用(キセノンCT)。
キセノン入りのガスを呼吸させつつCTで撮影すると，キセノンが溶け込んだ血液(を流している血管)の様子が見えやすくなる。脳血流の測定に使用。

Rn: 放射性元素. 寿命はそんなに長くないので, 地殻中の他の放射性元素が崩壊したときの娘核種として放出される.
自然放射線のおよそ50%程度はRnからの放射線.

なぜか日本ではラドン温泉やらラジウム温泉 (Raは崩壊してRnを出す) としてありがたがられているが, Rnはれっきとした放射性核種であり, WHOが規制を勧告したりしている. Rn濃度の高いところで生活していると, 被爆により肺癌の発生率が上昇することがわかっている. 気体であるため, 地中で発生して換気の悪い地下室に蓄積されたり, 地下水に溶け込んでいたりする.

日本, 特に東日本の表土は, もととなった火山性噴出物中にウラン系列の元素 (崩壊してRnが発生) が少なく, 地下室が一般的では無いことからこれまで問題にはなっていない. ただし一部地域の地下水などでは濃度が高く, 今後何らかの規制が制定される可能性もある.

Heとその特徴

He: 水素原子の次に軽い. 貴ガスなので相互作用が弱い.
周期表の上の方の元素なので, 分極もしにくい(分子間相互作用が非常に弱い)

→ 沸点が非常に低い(4.2 K, -269 °C)

超伝導マグネットなどの冷媒としてよく利用される.
(医療用MRI, 化学のNMR, 磁気測定用超伝導磁石
加速器用超伝導磁石等)

相互作用の弱さは, もう一つの大きな特徴をもたらす.

「液体ヘリウムの量子性」

量子論的な効果は、式の上でだいたい $1/m$ という項がかかってくる。このため質量が十分軽いものでないと、なかなかそういう異常な効果は見えてこない。

また、分子間や原子間の相互作用は、量子論的な効果を壊すように働く事が多い(多数の粒子と相互作用すると、大抵の量子的な現象は壊れる)。

その点He原子は、

- ・水素原子の次に軽い
- ・結合も作らず分極も小さいので、相互作用が弱い

と、量子論的な効果を見るにはもってこいの特徴。

(水素分子は軽いのだが、分子なだけあってサイズがHeの数倍あり、動的分極を介した分子間相互作用が強い)

Heの示す量子性:

- (常圧では) 固体にならない
量子論的な位置の揺らぎが大きすぎ、結晶格子が安定に存在出来ない(圧力下では固体になる).
- 超流動(超伝導の物質版)を示す
液体Heの温度をさらに下げる(2 K以下程度)と、超流動と呼ばれる状態になる。
液体が何の抵抗もなくスルスルと流れる。
どんな細い隙間でも、抵抗なく流れる。
棒を突っ込んでかき回しても、液体が動かない
(抵抗なく棒だけが移動する)

これらの特徴から、超流動Heは見てわかる現象を示す。
(後で映像を見せます)

1. 表面から静かに沸騰する.

通常の液体では、容器の底から熱をもらった溶液は、なかなか上に移動出来ない(粘性がある)ためその場で気化して泡になる。

ところが超流動なら、エネルギーをもらった分子が、抵抗ゼロで水面まで上昇、そこから気化出来るため、下の方では泡が出来ない(ボコボコいって沸騰する必要が無い)。

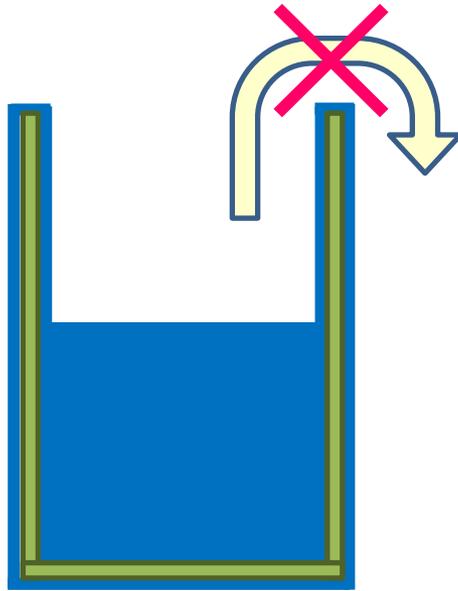
2. 陶器の隙間から染み出す.

通常の液体は粘性があるため、陶器の微細な隙間に詰まってそこから流れ出ることは出来ない。しかし超流動になればどんな狭い隙間も通れるので、どんどん流出する。

3. 容器の表面を伝って外に出て行く

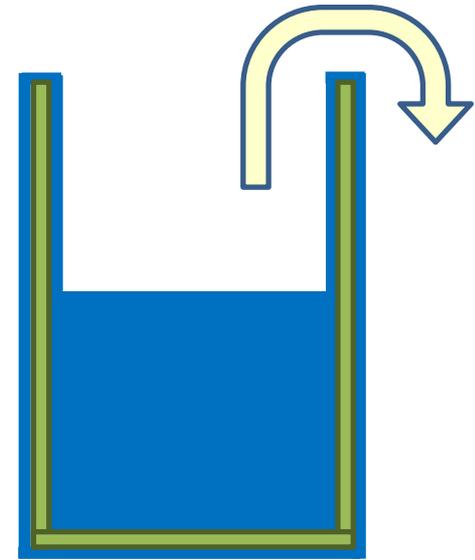
分子と容器の表面には、弱いファンデルワールス力が働いている。このため容器の表面全体は液体でうっすらと濡れている。しかしその経路を通して容器の外に出るのは粘性のため抵抗が高く難しい。ところが超流動なら、表面1層という極薄の空間を通ることも可能である。

通常流体



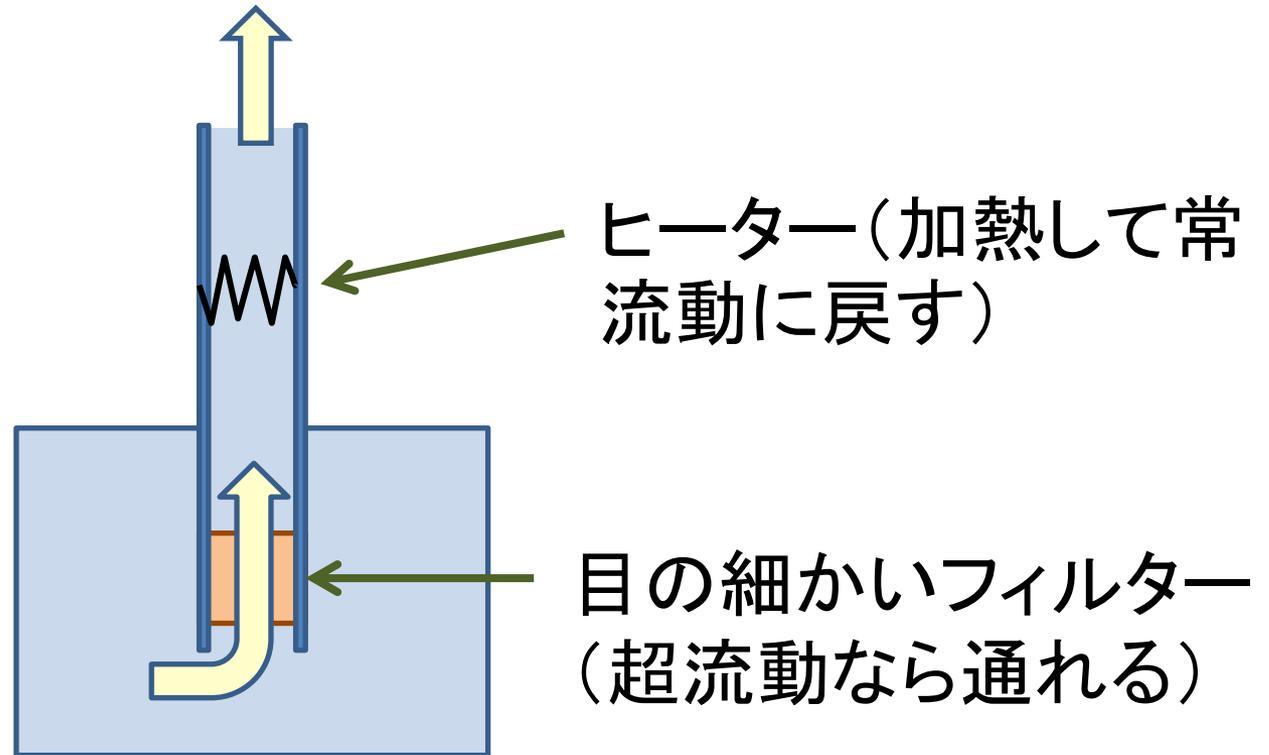
表面が濡れているが、
抵抗が大きい

超流体



抵抗ゼロなので、
濡れ層を通して流出

4. ヘリウムの「噴水」



超流動で上に染みこむ. 上ではヒーターで加熱され常流動に戻るなので, フィルターを通れなくなり下には戻れない. これにより一方的にHeが供給され, 噴水となる.

イギリス BBC制作のビデオ教材「Superfluid」より



貴ガス元素の化合物

昔は、貴ガスを含む分子としては非常に不安定な化合物として He_2^+ や Ar_2^+ などが知られていただけだった。
(真空中の孤立分子や、液体・固体貴ガス中の孤立分子)

その後、Xeがフッ素および酸素と安定な化合物を作ることが発見され、貴ガスの化学が大きく進展することとなる。
(しかし、この分野そのものにどの程度発展性があるかは微妙なところでもある)

貴ガスの反応性としては、Kr, Xe, Rnあたりでようやく安定な化合物が作れる程度になる(10年ほど前に、H-Ar-Fなどというアルゴンの化合物も報告されたが)。

Rnは放射性元素で研究がやりにくく、Krに比べればXeの方が反応性が高いので、貴ガスの反応や化合物はほとんどがXeのものである。

He, Ar, Krに比べ、なぜXeは反応性が高いのか？

→ Xeの最外殻電子が遠い(主量子数が大)から

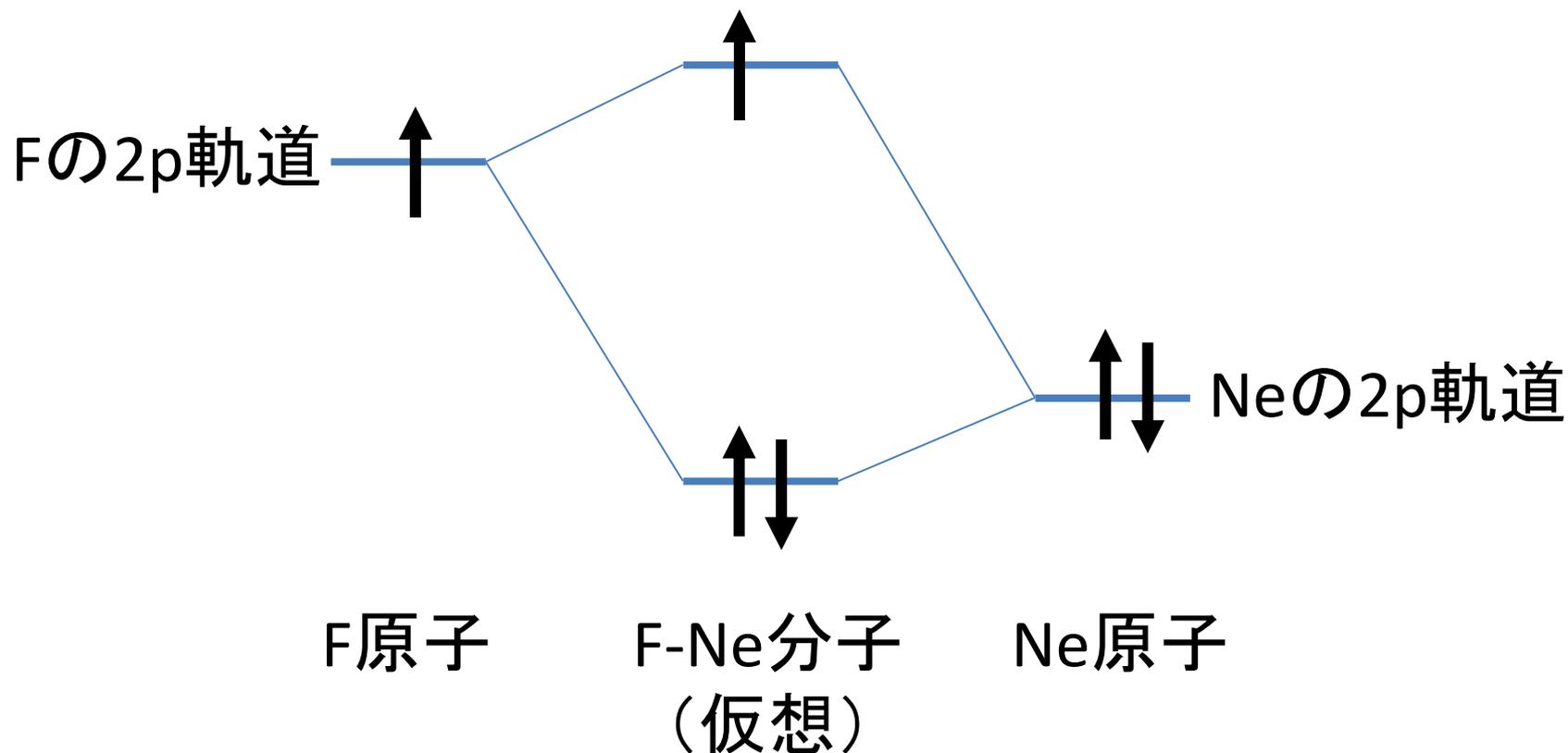
何度も出てきているように、

「周期表の下の元素ほど電子への引力が弱い」

という傾向がある。これは当然貴ガスでも変わらない。
そのためXeあたりまで行くと、電気陰性度の高い元素(FやOやN)に電子を渡して結合を生成することが出来る。

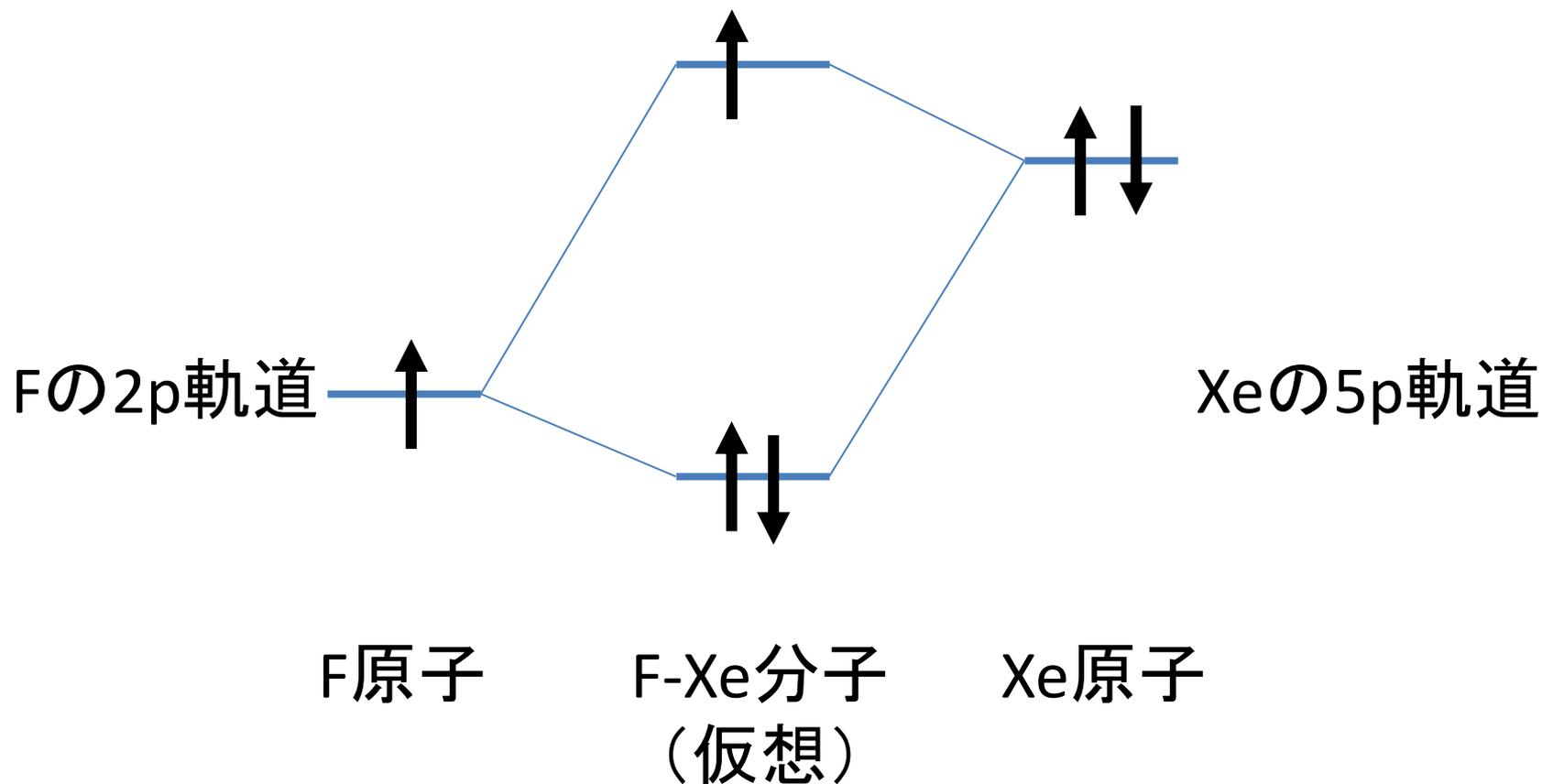
分子軌道論的に言えば.....

フッ素とネオンの場合: エネルギー的な得が少ない



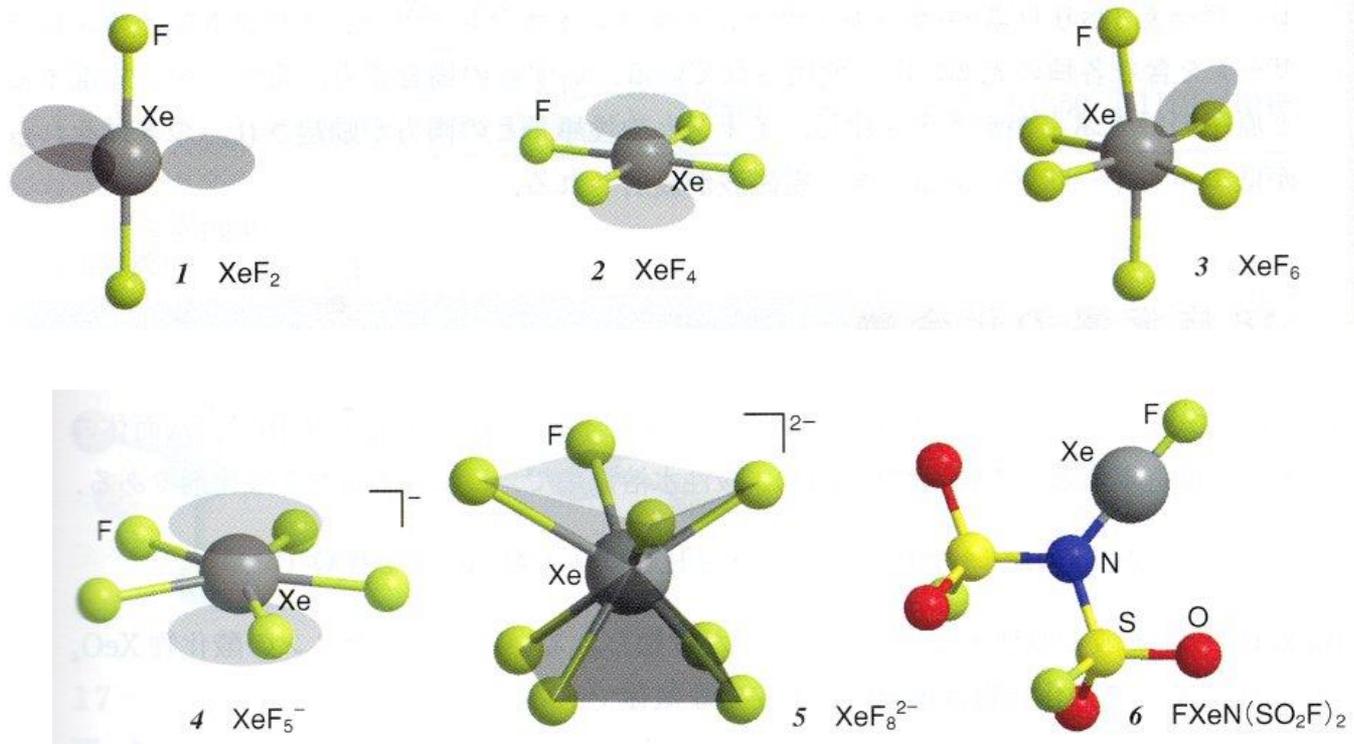
電子2個がちょっと安定化, 電子1個がちょっと不安定化
(差分 = 電子1つがちょっと安定化する程度)

フッ素とキセノンの場合: エネルギー的な得が大きい



電子1個がちょっと安定化, 電子1個が大きく安定化
電子1個がちょっと不安定化
(差分 = 電子1つが大きく安定化するのに相当)

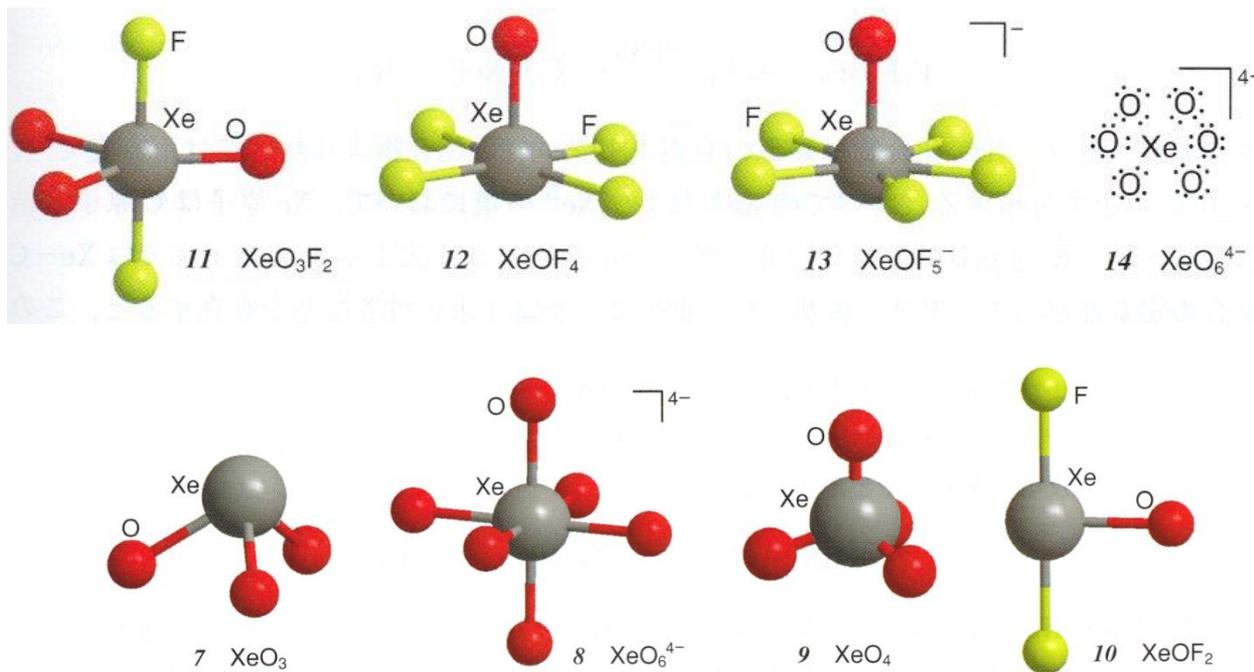
Xeにフッ素を作用させることでフッ化物を作成出来る。
様々なフッ化物やフッ化物アニオンが知られている。



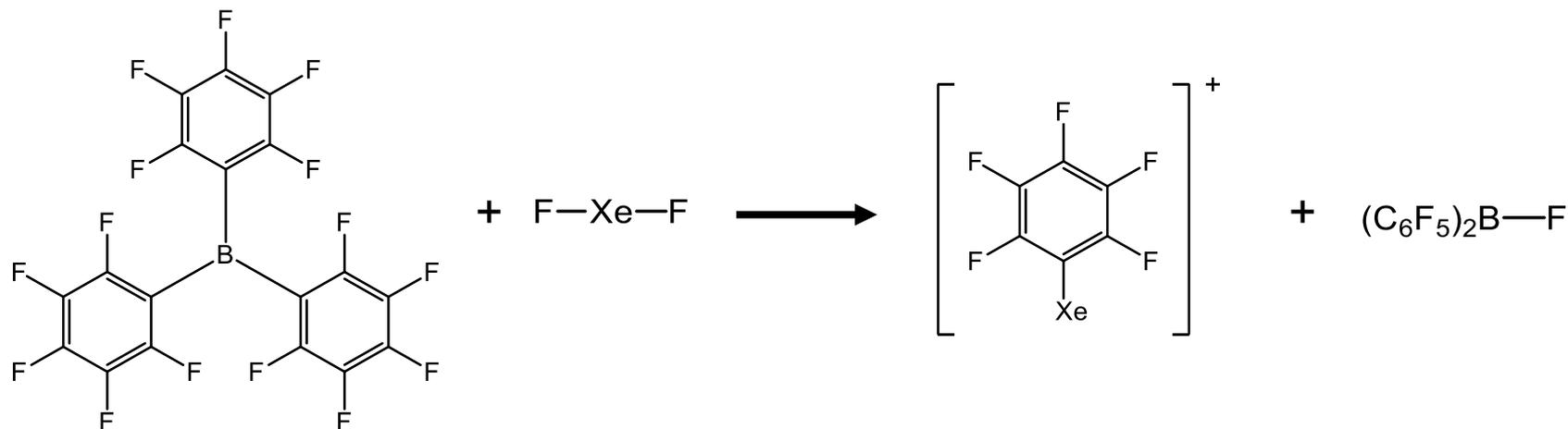
シュライバー・アトキンス「無機化学」第4版

これらの安定性は低いので、フッ素を放出して分解しやすい。 → 強いフッ化剤としても使用出来る

Xeのフッ化物を加水分解すると、酸化物やオキソフッ化物が得られる。これらはフッ化物以上に反応性が高く、酸素を放出して分解しようとする(=強い酸化剤)。

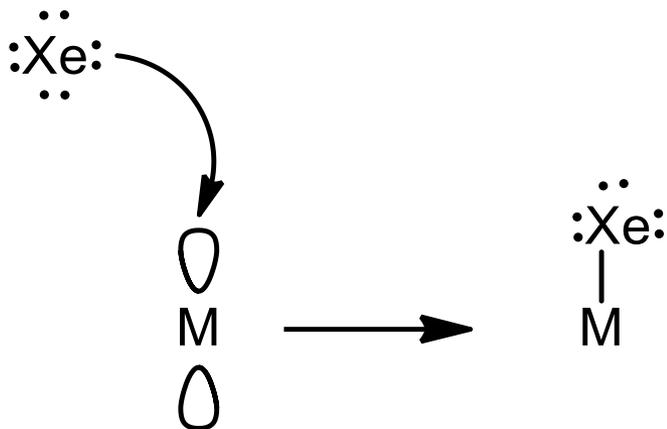


XeF₂を有機ホウ素化合物R₃Bと反応させると、置換反応が起こりXe-C結合を持つ化合物が得られる。



これらもあまり安定では無く、熱で容易に分解する。
(大抵はかなり低温でしか存在出来ない)

錯体も生成出来ることが知られている.

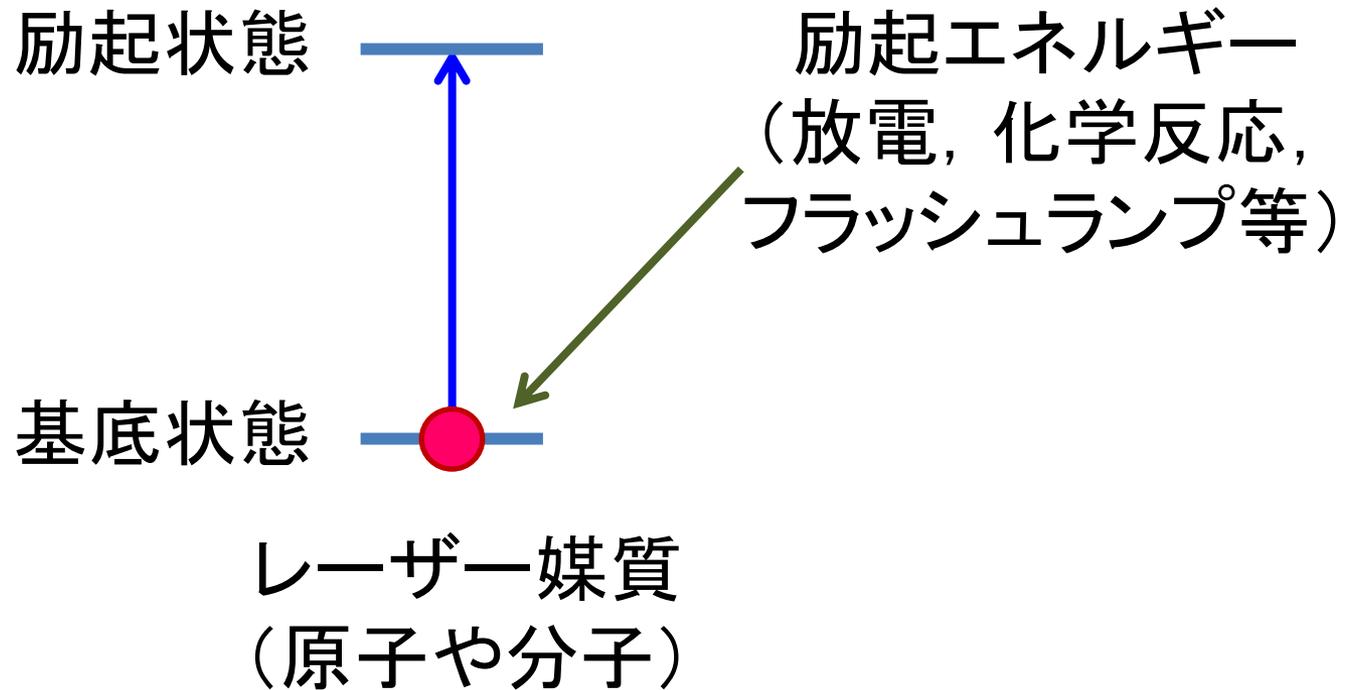


これももちろん不安定で, 単離はほぼ無理

貴ガスとレーザー

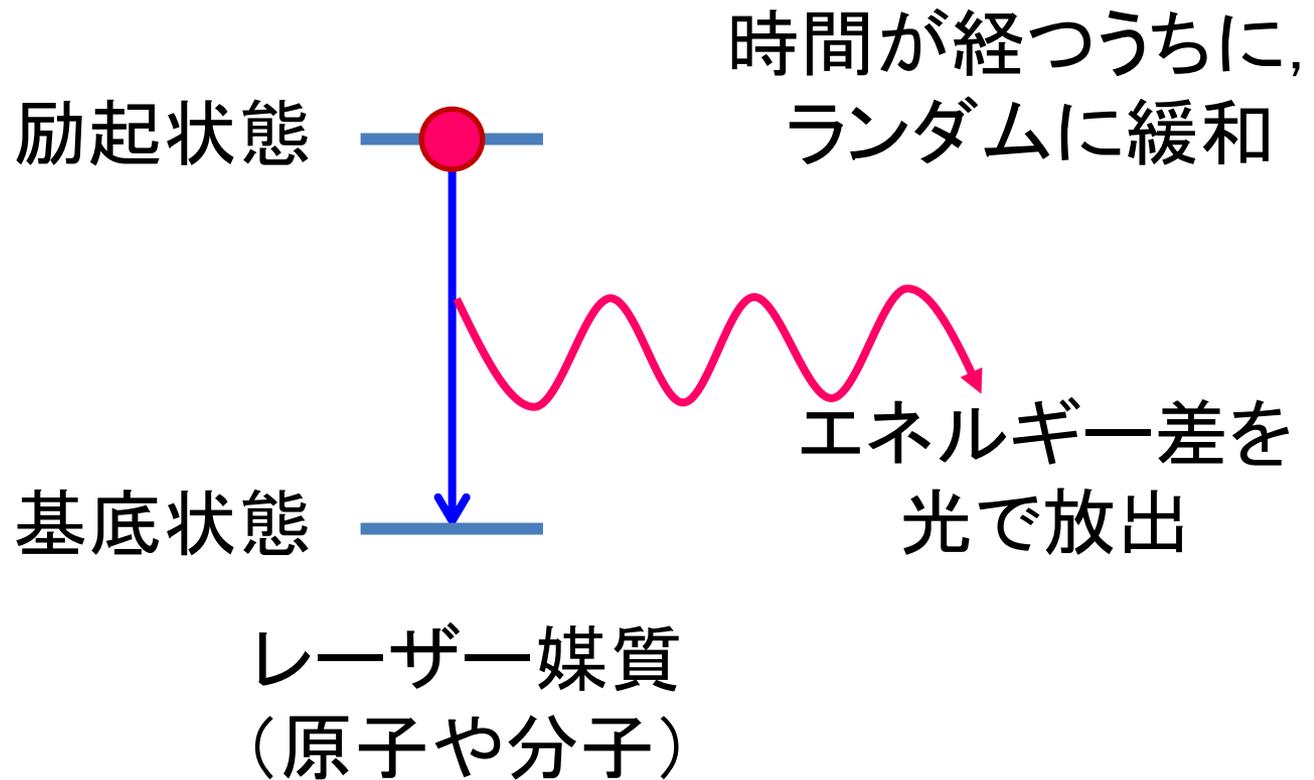
レーザーの原理

まず、レーザーの「種」となる最初の発光

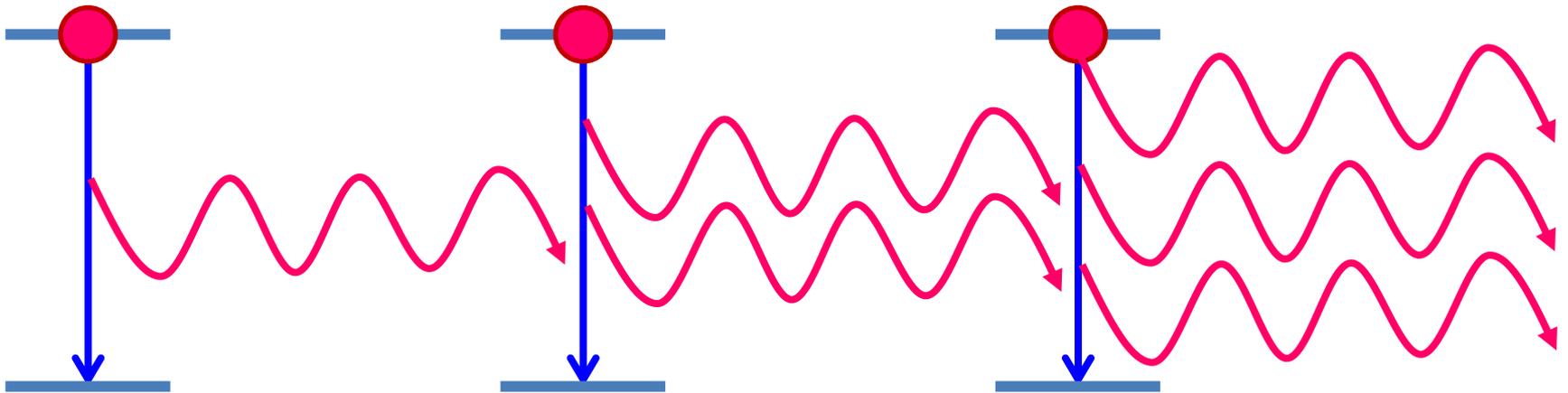


レーザーの原理

まず、レーザーの「種」となる最初の発光

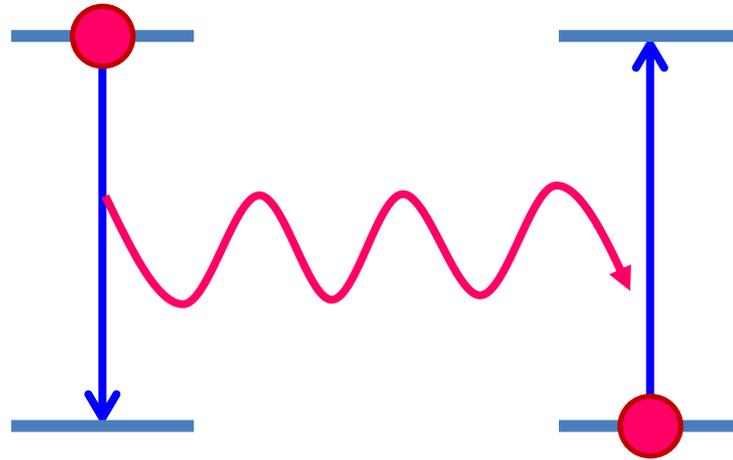


この時、周りの原子も励起状態にいと、
誘導放出という現象が起こる。
(光が当たると、つられて光を放出する現象)



こうして連鎖的に光が放出され、波の揃った
強い光が出てくる(レーザー発振)

ところが、途中に基底状態の原子が多数混じっていると、光が吸収されてしまう。



そのため、

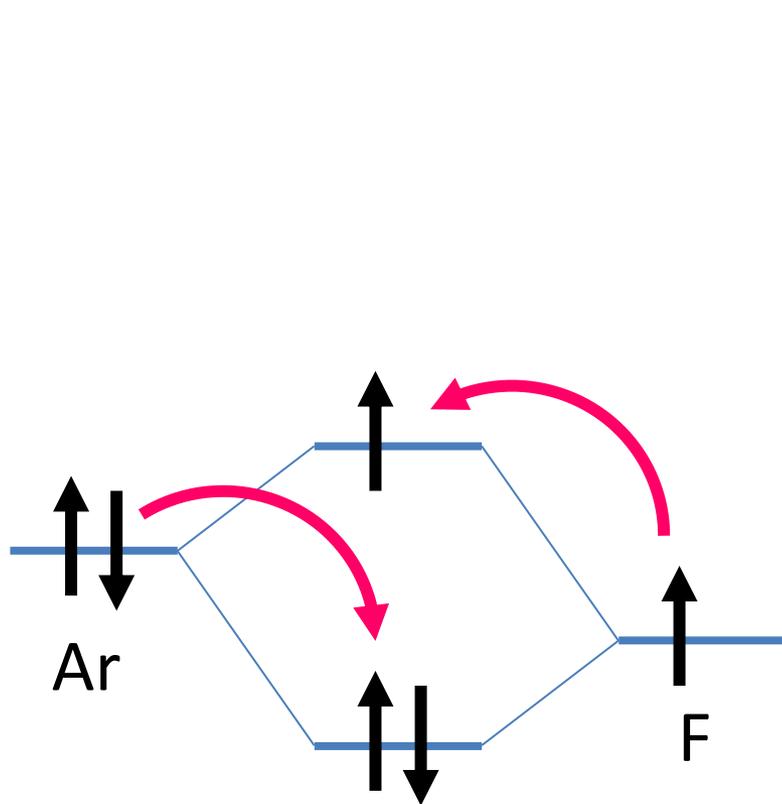
励起状態の原子の数 \gg 基底状態の原子の数

という状態(反転分布)を作らないといけない。

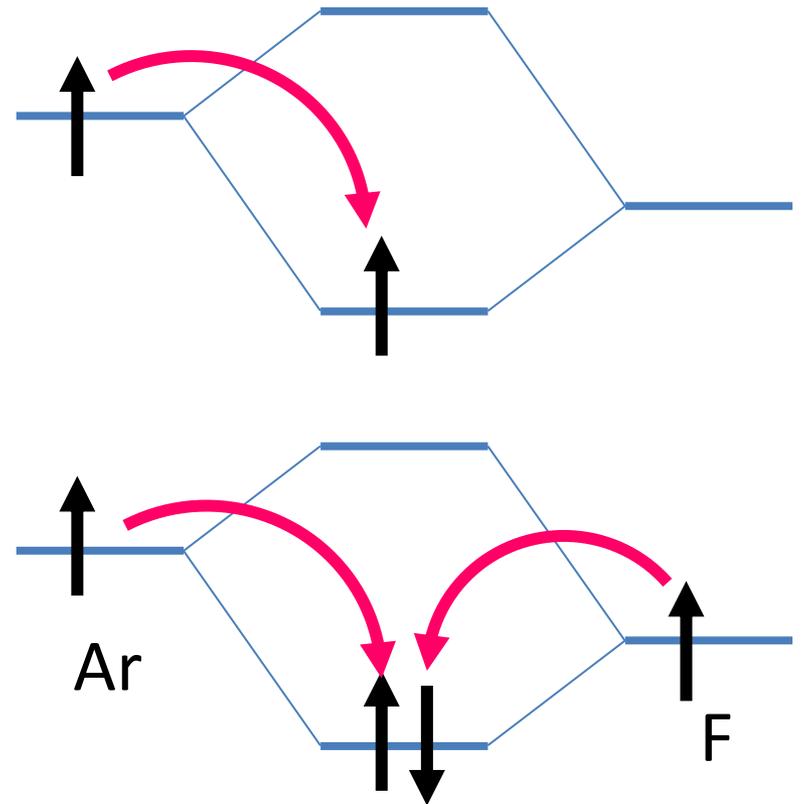
(これを作るのが難しく、レーザーの肝になる)

エキシマレーザー(完璧な反転分布が簡単に手に入る)

(貴ガス + ハロゲン)の混合ガス中で放電.



普通のArFの準位
(不安定)



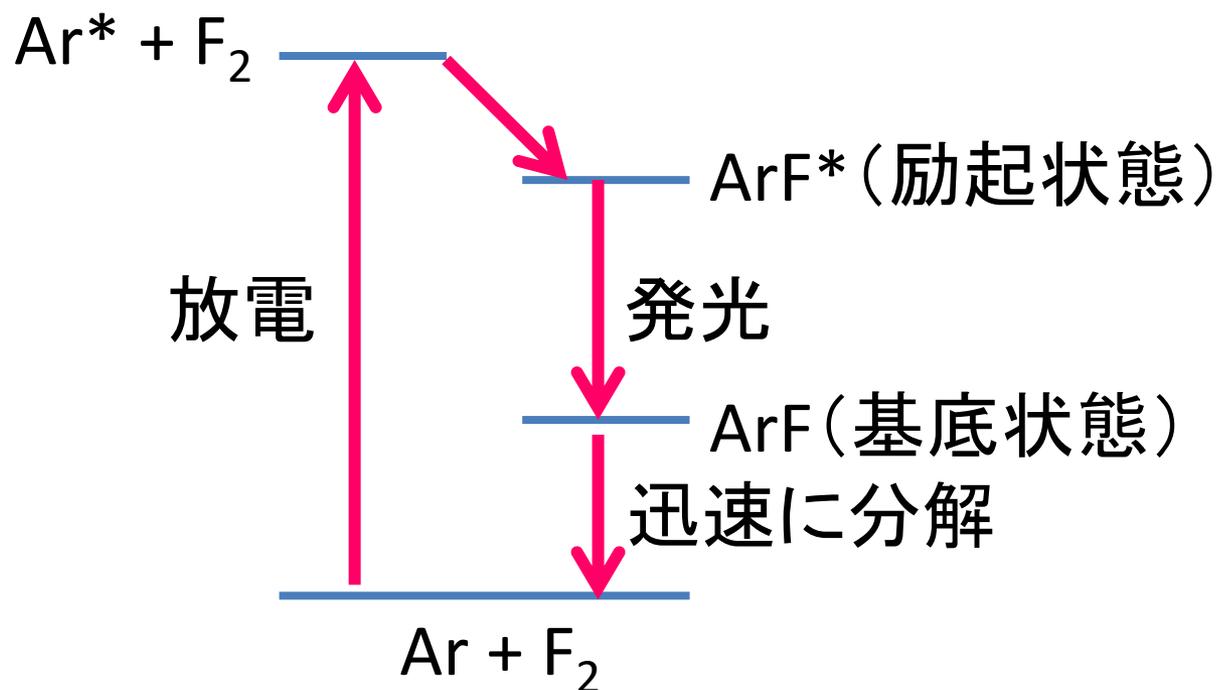
ArFエキシマの準位
(安定)

Ar-Fは、励起状態の時のみ安定に存在出来る。
(基底状態に戻ると、迅速に解離する)

つまり、「基底状態のArF分子」というものが存在しない。

→ 励起状態の数 \gg 基底状態の数 (~ 0)

完璧な反転分布が実現出来る。



比較的簡単な構造で紫外域の強力なレーザーが得られるので、エキシマレーザーは良く使用される。

例：半導体の露光装置，微細加工（インクジェット
のノズルの穴あけ，ジェットエンジンのタービン
ブレードの穴あけ等），レーシック手術 など。

レーザー媒体も貴ガスとハロゲン（塩素，フッ素）と気体
なので，媒体の充填・交換も簡単。

（固体レーザーは，発振用のロッドが劣化すると分解して
交換しないといけない）

ただし Cl_2 や F_2 を利用するので，その点は少し危険。

本日のポイント:

- ・電子を強く引きつけているので電離しにくい
- ・次の電子は上の軌道に入る → 入りにくい
→ 正イオンにも負イオンにもなりにくい
- ・ほとんどの元素と結合を作らない
- ・Heは量子性が強い(妙な現象が起こる)
- ・レーザーに利用