

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K11917

研究課題名(和文) 超重元素Rf塩化物の吸着エンタルピー測定と12～15族元素の気相化学研究への応用

研究課題名(英文) Measurement of adsorption enthalpy of rutherfordium chloride and application for group 12-15 elements

研究代表者

後藤 真一 (GOTO, Shin-ichi)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：70334646

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：最初の超重元素であるラザホージウム(Rf)の吸着エンタルピーを求める実験を計画しているが、4族元素は酸素のとの親和性が高いため、酸素の影響を詳細に調べる必要がある。Rfの同族元素であるジルコニウム(Zr)およびハフニウム(Hf)を用いた実験により、表面を塩素化したカラムは酸素の影響を最小限に抑えることができることを明らかにした。

4族元素に対する実験手法を12～15族元素に対して適用できるか確認するため、13族元素のタリウム(Tl)および15族元素のアンチモン(Sb)の塩化物に対する実験を行い、吸着エンタルピーを得た。また、12族元素の実験に向け、²⁰³Hgの無担体トレーサの製造手法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在の超重元素研究は、より原子番号の大きい元素を対象とすることが世界的な潮流となっている。しかし、超重元素は極めて生成率が小さく寿命が短いため、不確かな結果で報告されている例が少なくない。本研究では、最初の超重元素であるラザホージウム(Rf)の石英ガラスに対する吸着エンタルピーを精確に求めるための実験手法を確立した。また、実際に加速器を用いた実験で問題となる酸素の影響などを明らかにし、ラザホージウムを対象とした実験を行う準備を整えた。

他の族の元素の塩化物に対しても4族元素と同様の手法で化学実験が可能であることが示され、超重元素の化学研究において確かな物理量を得るための道筋ができたと言える。

研究成果の概要(英文)：We have planned experiments are planned to determine the enthalpy of adsorption of the first superheavy element, rutherfordium (Rf), but the effect of oxygen needs to be investigated in detail because group 4 elements have a high affinity for oxygen. Experiments using zirconium (Zr) and hafnium (Hf), which are homologues of Rf, revealed that columns with chlorinated surfaces can minimize the effect of oxygen.

In order to confirm whether the experimental method for group 4 elements can be applied to group 12-15 elements, experiments were carried out on chlorides of thallium (Tl) and antimony (Sb), group 13 and 15 elements, respectively, and the enthalpies of adsorption were obtained. Furthermore, the production method of ²⁰³Hg carrier-free tracer was also established for the experiments of group 12 elements.

研究分野：核化学

キーワード：超重元素 気相化学 ジルコニウム ハフニウム 塩化物 12～15族元素

1. 研究開始当初の背景

はじめの超重元素である 104 番元素ラザホージウム (Rf) の化学研究は Rf が発見された 1969 年から行われており、特に 1900 年代後半にかけて 4 族元素の塩化物が揮発性であることを利用した気相化学研究が精力的に進められた。超重元素の気相化学研究とは、核反応により生成した超重元素を揮発性化学種に変換し、そのガスクロマトグラフィ挙動を調査することで揮発性化学種のカラム表面に対する吸着エンタルピーを求めるものである。揮発性化学種が固相を形成する際の分子間相互作用がカラムへの吸着相互作用と類似している場合、昇華エンタルピーと吸着エンタルピーとの間に相関があると考えられており、このことから、マクロ量で取り扱うことのできない超重元素の昇華エンタルピーすなわち揮発性について議論することが可能であると言われていた。しかし、これまでに得られた吸着エンタルピーを比較すると、同族元素であるジルコニウム (Zr) やハフニウム (Hf) でさえも一定の値が得られておらず、また、吸着エンタルピーの元素間の大小関係も研究ごとに異なっており、Rf の化学的性質について言及できる状況ではない。[1]

このような状況にもかかわらず、ある実験結果のみを取り上げて 4 族元素塩化物の揮発性の序列を $\text{HfCl}_4 < \text{ZrCl}_4 \approx \text{RfCl}_4$ としている一般向けの書籍もあり、正しい揮発性序列および正確な吸着エンタルピーの決定が求められている。

2. 研究の目的

申請者が平成 25 年度から科学研究費補助金の助成を受けた研究では、より正確な吸着エンタルピーを得る新規な解析法を考案し、Zr および Hf のトレーサ量 (およそ 10^9 分子) における石英ガラス製カラム表面に対する吸着エンタルピーを得た。また、その後の研究で、石英カラム表面のヒドロキシ基 (Si-OH) を塩素化して等温クロマトグラフィを行い、吸着エンタルピーを求めた。それらの結果は Zr と Hf とで吸着エンタルピーの差がほとんど見られず、マクロ量での揮発性の序列 ($\text{ZrCl}_4 < \text{HfCl}_4$) を反映しないことを見出した。以上の研究成果を踏まえ、本研究では、塩素化した石英ガラス製等温カラムを用いて、Rf 塩化物の等温クロマトグラフィを同族元素とともにを行い、4 族元素塩化物の吸着エンタルピーの序列を決定しようとしている。ZrCl₄ および HfCl₄ の吸着エンタルピーは明らかであるため、これらの同族元素を対照として Rf 実験を行うことで実験の正確性が担保される。このような実験は、超重元素の気相化学研究では初めてのことである。

超重元素の化学的性質を系統的に理解するため、4 族元素塩化物の実験と並行して、塩化物を生成しやすい 12 ~ 15 族元素に対する基礎実験も行う。Zr および Hf に対する実験手法を踏襲して、Zn, Cd, Hg (12 族元素), Tl (13 族元素), Pb (14 族元素), Bi (15 族元素) の塩化物のオフライン気相化学実験手法を確立し、正確な吸着エンタルピーを得る。

3. 研究の方法

助成期間中、以下の項目に関する実験を行った。

- (1) Zr および Hf 塩化物に対する等温クロマトグラフィにおける酸素の影響
トレーサ量の Zr および Hf 塩化物を用いた等温クロマトグラフィにおいて、系内に微量の酸素が存在したときにどのようなカラム通過挙動をとるかを明らかにするための実験を行った。従来のオフライン等温クロマトグラフィ実験装置の等温部入り口に枝管を付け、種々量の酸素を含んだヘリウムガスを導入した。
- (2) Zr および Hf 塩化物に対するオンライン等温クロマトグラフィ
Rf を対象とした実験に先立ち、加速器を用いたオンラインでの Zr および Hf 塩化物に対する等温クロマトグラフィ実験を行った。核反応で生成した Zr および Hf を化学実験室に搬送する搬送効率、塩化物を生成する塩素化効率などを最適化し、オフライン実験から予想される破過曲線 (温度-収率曲線) が得られるかを確認した。
- (3) Tl および Sb に対するオフライン等温クロマトグラフィ
Rf 以外の超重元素の化学的性質を明らかにするために、4 族で行ってきた塩化物の気相化学実験により族同士の比較を行おうと考えている。これまでに 15 族元素の Bi を対象とした等温クロマトグラフィ実験を行ってきたので、無担体放射性トレーサの入手が容易な Tl および Sb について同様の実験を行うこととした。実験は、Zr および Hf の場合と同様のオフライン等温クロマトグラフィ装置を用いた。
- (4) Hg の等温クロマトグラフィ実験に向けた無担体 ^{203}Hg の製造
 $^{205}\text{Tl}(d, \alpha)^{203}\text{Hg}$ 反応の励起関数測定と $^{205}\text{Tl}(\gamma, pn)^{203}\text{Hg}$ 反応における積分断面積の測定
12 族の塩化物を対象とした等温クロマトグラフィを行うため、トレーサスケールの Hg が必要となる。Hg 同位体のうち ^{203}Hg が扱いやすいが、無担体トレーサを得るのが困難である。無担体 ^{203}Hg を得る反応として、タリウムに対する重陽子あるいは制動放射線を照射することとした。重陽子照射は理化学研究所、制動放射線照射は東北大学電子光理学研究センターにて行った。いずれの場合も、酸化タリウム (Tl_2O_3) ペレットのスタックに対して照射し、

生成核種を γ 線スペクトロメトリにより定量することで種々の照射エネルギーに対する生成断面積を得た。

4. 研究成果

(1) Zr および Hf 塩化物に対する等温クロマトグラフィにおける酸素の影響

種々の濃度の酸素を含むキャリアガスを用いて、無処理カラムにおける $ZrCl_4$, $HfCl_4$ の詳細なカラム通過挙動を取得した。その結果、酸素濃度 3 ppm では酸素のない場合のカラム通過挙動とほとんど同じであり、5, 10 ppm では酸素濃度とともにカラム通過効率が減少し、四塩化物のカラム通過開始温度がより高温側にシフトした。カラム通過開始温度は、揮発性化学種を特徴づけるものであるため、酸素の影響により揮発性化学種が変化した可能性が示唆される。酸素濃度 100 ppm では等温部温度を 650 °C まで加熱しても Zr, Hf は観測されなかった。以上のことから、無処理カラムを用いたときのカラム通過挙動から、系内の酸素濃度を推測することができると思われる。

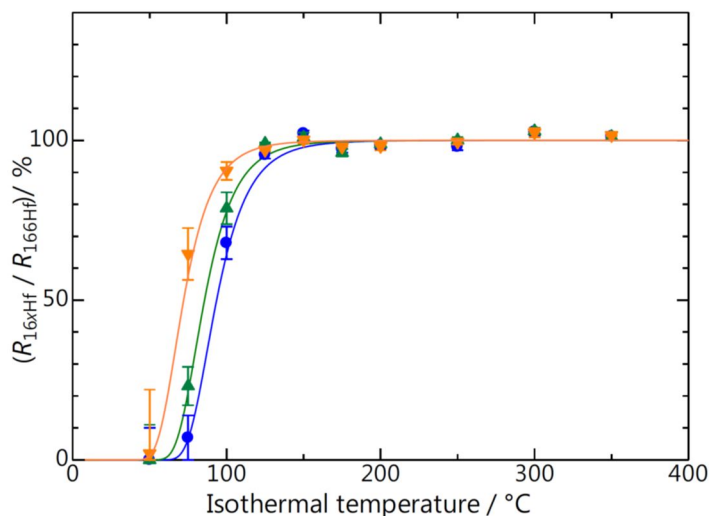
四塩化炭素は酸素とともに加熱するとホスゲンと塩素を生成することから、酸素除去の効果が見込める。そこで、四塩化炭素を飽和させた He ガスを流しながら、無処理のカラムを用いて種々の酸素濃度におけるクロマトグラムを測定した。その結果、3, 5 ppm では酸素のない場合と同じクロマトグラムが得られた。しかし、10, 100 ppm では、カラム通過開始温度は酸素のない場合と同様であったが、保持時間が早くなった。詳細は不明であるが、カラム通過機構あるいはカラム表面状態が変化した可能性がある。

次に、表面を塩素化したカラムを用いて、酸素濃度 10 ppm におけるクロマトグラムを測定した。その結果、カラム通過挙動は酸素を導入しない塩素化カラムの場合と同じで、カラム通過収率が若干向上した。好ましい効果ではあるが、カラム表面の塩素が酸素と反応している可能性があり、カラムの状態がどの程度の時間維持されるか確認する必要がある。この実験条件において吸着エンタルピーを求めたところ、 $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ でそれぞれ $-84.9 \pm 3.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $-83.8 \pm 4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、酸素を導入しない場合と誤差の範囲で一致した。

(2) Zr および Hf 塩化物に対するオンライン等温クロマトグラフィ

カーボンクラスタ (CC) による核反応生成物のガスジェット搬送では、CC の生成量を増加させるために新たな放電電源を導入し、多量の CC 生成に対応した CC 生成チェンバーを新たに製作した。CC 生成条件、キャリアガス流量、ターゲットチェンバーの圧力等を最適化した結果、搬送効率は ^{261}Rf ($t_{1/2} = 68 \text{ s}$) に半減期の近い ^{165}Hf ($t_{1/2} = 76 \text{ s}$) に対して約 45 % となった。塩素化反応効率の実験では、高温雰囲気中で SOCl_2 を効率的に分解させるため、反応部手前に前段加熱部を設置した。その結果、前段加熱部、反応部ともに 1000 °C に加熱した場合、塩素化反応効率が 55 % となった。

クロマトグラフィ実験の結果、測定された破過曲線において半減期の違いで予測される収率の差は観測できなかった。この原因として、経路内のコールドスポットのような部位が存在し、吸着の度合いが温度によって変化していると考えられる。そこで、 ^{166}Hf の通過率に対する各 Hf 同位体の通過率の比を求めたところ、半減期により異なる破過曲線が得られた。この破過曲線はカラム通過モデルを良く再現していることから、想定していたカラム通過モデルに従うことが確認できた。今後、収率がばらつく原因を解消できれば、今回構築した気相化学反応装置を Rf についての気相化学実験に適用でき、従来よりも効率的に統計精度の良いデータが得られるようになる。



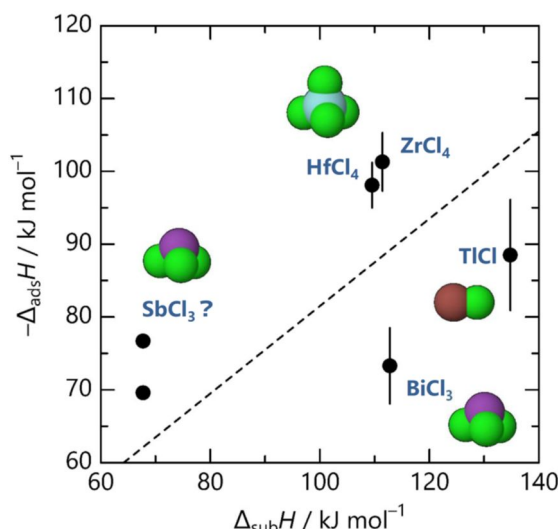
種々の Hf 同位体に対する破過曲線 (青: ^{165}Hf , 緑: ^{167}Hf , 橙: ^{169}Hf)

(3) Tl および Sb に対するオフライン等温クロマトグラフィ

113 番元素ニホニウム (Nh) の化学研究に向けた基礎研究として、同族元素である Tl 塩化物を対象に、トレース量の TlCl の石英ガラスに対する吸着エンタルピーを求めるための等温ガスクロマトグラフィを行った。短寿命 RI 供給プラットフォームを通じて ^{202}Tl ($t_{1/2} = 12.31$ d) を入手し、四塩化炭素を飽和したヘリウムガス気流中で加熱することで TlCl を得た。種々の等温部温度における保持時間から、吸着エンタルピーとして -99.3 ± 6.0 kJ mol^{-1} を得た。

次に、115 番元素モスコビウム (Mc) の化学研究に向けた基礎研究として、同族元素である Sb 塩化物を対象に、トレース量の SbCl_3 の石英ガラスに対する吸着エンタルピーを求めるための等温ガスクロマトグラフィを行った。短寿命 RI 供給プラットフォームを通じて ^{124}Sb ($t_{1/2} = 60.20$ d) を入手し、四塩化炭素を飽和したヘリウムガス気流中で加熱することで SbCl_3 を得た。等温部温度 60–80 °C で得られたクロマトグラムに対して、吸着エンタルピーをパラメータとしたモンテカルロシミュレーションを行ったが、実験結果を再現させることはできなかった。クロマトグラムの形状からカラムを通過する時間の異なる 2 成分が存在すると考え、モンテカルロシミュレーションを行ったところ、実験結果を再現し -70.0 kJ mol^{-1} と -76.6 kJ mol^{-1} を得た。

これらの結果と当研究室で測定した ZrCl_4 , HfCl_4 および BiCl_3 に対する吸着エンタルピー ($\Delta_{\text{ads}}H$) について、昇華エンタルピー ($\Delta_{\text{sub}}H$) との相関を見たのが次の図である。破線は Eichler らがにより報告されている種々の塩化物における吸着エンタルピーと昇華エンタルピーの相関式である。[2] 狭い範囲で見ると $\Delta_{\text{ads}}H$ と $\Delta_{\text{sub}}H$ の間に強い相関は認められなかった。分子のどのような性質が吸着エンタルピーの大小に関係しているのかを明らかにすることが重要であると考えられる。



当研究室で得られた種々の塩化物に対する、吸着エンタルピーと昇華エンタルピーの相関

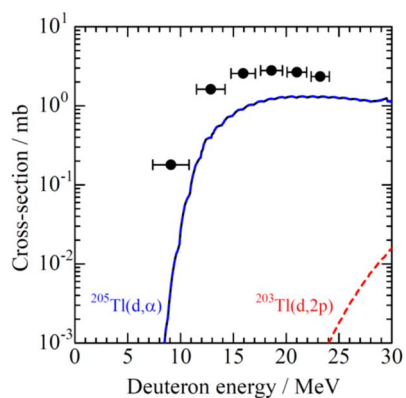
(4) Hg の等温クロマトグラフィ実験に向けた無担体 ^{203}Hg の製造

$^{205}\text{Tl}(d, \alpha)$ 反応による ^{203}Hg の生成の励起関数を測定は、実験は理化学研究所の AVF サイクロトロンを用いて行った。 Ti_2O_3 ターゲットを Al 箔でくるみ、Ti 箔を 6 枚交互に重ねてスタックホルダーに固定し、24.26 MeV の重陽子を照射した。重陽子はターゲット中でエネルギーを落とし、各 Tl ターゲットに入射した重陽子のエネルギーは 23.22, 21.01, 18.61, 15.93, 12.86, 9.09 MeV であった。 γ 線スペクトロメトリにより生成核種を同定、定量し生成断面積を求めた。 $^{205}\text{Tl}(d, \alpha)^{203}\text{Hg}$ の励起関数は、今回初めて測定されたものである。統計モデル計算コード TALYS1.9 による計算値と比較したところ、(d, xn) 反応については実験値をよく再現したが、(d, α) 反応については計算値が過小評価した。

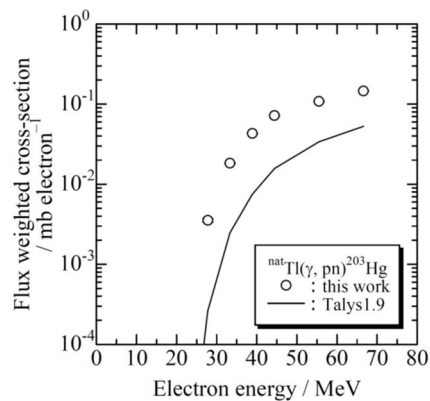
次に、 $^{205}\text{Tl}(\gamma, pn)$ 反応による ^{203}Hg の生成の積分断面積測定を東北大学電子光理学研究センターの電子線形加速器を用いて行った。 Ti_2O_3 ターゲットに種々最大エネルギーの制動放射線を照射し、 γ 線スペクトロメトリにより生成核種を同定、定量し積分断面積を求めた。 ^{203}Hg の製造には制動放射線の最大エネルギーは大きいほど良い事が分かったが、本照射施設での最適な照射電子エネルギーとして 55.5 MeV と決定した。この反応についても TALYS1.9 により断面積を計算したところ、重陽子照射の場合と同様に荷電粒子放出の断面積を過小評価

することが分かった。

無担体 ^{203}Hg トレーサを得る方法として2つの核反応を検討したが、照射による熱の影響や有効ターゲット厚を考慮すると制動放射線照射が適していることが分かった。しかし、重陽子照射でも少量の製造をスポット的に行うことは可能である。いずれの方法を採用した場合でも Tl から ^{203}Hg を分離・精製しなくてはならない。その手法として、メチル-t-ブチルエーテルを用いた溶媒抽出による粗分離と TBP 担持樹脂を用いたクロマトグラフィによる精製法を開発した。さらに、得られた無担体 ^{203}Hg を塩酸に溶液としたのちヘリウムガス中で乾燥させることで、 HgCl_2 として揮発することを確認した。今後、 HgCl_2 に対する等温クロマトグラフィ実験を行う予定である。



$^{205}\text{Tl}(d, \alpha)^{203}\text{Hg}$ 反応の励起関数



$^{205}\text{Tl}(\gamma, pn)^{203}\text{Hg}$ 反応の積分断面積

引用文献

- [1] A. Türler, and V. Pershina, Chem. Rev. **113**, 1237–1312 (2013).
- [2] B. Eichler, A. Türler, and H. W. Gäggeler, J. Phys. Chem. A **103**, 9296–9306 (1999).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kaori Shirai, Shin-ichi Goto, Kazuhiro Ooe, Hisaaki Kudo	4. 巻 21
2. 論文標題 Isotherma gas chromatography study of Zr and Hf tetrachlorides using radiotracers of 88Zr and 175Hf -Towards investigation of gas-phase chemistry of Rf-	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences	6. 最初と最後の頁 7-14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 K. Shirai, S. Goto, K. Ooe, H. Kudo
2. 発表標題 Isothermal gas chromatography of chloride of Zr and Hf at off-line experiment for the gas-phase investigation of Rf
3. 学会等名 6th International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements (TAN19)（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白井香里, 後藤真一, 工藤久昭
2. 発表標題 Rf の同族元素Zr, Hf の塩化物に対する等温ガスクロマトグラフィにおける酸素の影響
3. 学会等名 日本放射化学会第63回討論会(2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上浩樹, 後藤真一
2. 発表標題 超重元素塩化物の系統的気相化学研究に向けた15 族元素Sb の塩化物の揮発挙動
3. 学会等名 日本放射化学会第63回討論会(2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋佳暉, 後藤真一, 菊永英寿, 高橋健
2. 発表標題 205Tl(, pn)反応を用いた無担体203Hg トレーサの製造
3. 学会等名 日本放射化学会第63回討論会(2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 守山卓也, 後藤真一, 工藤久昭
2. 発表標題 65Znトレーサを用いた塩化亜鉛の等温ガスクロマトグラフィ
3. 学会等名 2018日本放射化学会年会・第62回放射化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	白井 香里 (Shirai Kaori)	新潟大学・大学院自然科学研究科博士後期課程・学生 (13101)	
研究協力者	高橋 佳暉 (Takahashi Yoshiki)	新潟大学・大学院自然科学研究科博士前期課程・学生 (13101)	
研究協力者	井上 浩樹 (Inoue Hiroki)	新潟大学・大学院自然科学研究科博士前期課程・学生 (13101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	守山 卓也 (Moriyama Takuya)	新潟大学・大学院自然科学研究科博士前期課程・学生 (13101)	
連携研究者	加治 大哉 (Kaji Daiya) (00391912)	国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・仁科センター研究員 (82401)	
連携研究者	森本 幸司 (Morimoto Koji) (00332247)	国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・仁科センター研究員 (82401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関