

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390122

研究課題名(和文) 気相化学法による超重元素Rf, Dbの化学的性質の研究

研究課題名(英文) Gas-phase chemistry of Rf and Db

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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：超重元素である104番元素ラザホージウム, 105番元素ドブニウムの化学的性質を調べるため, これらの元素の塩化物あるいは塩化酸化物の等温ガスクロマトグラフィ実験を計画した。ラザホージウムの同族元素であるジルコニウムとハフニウムの塩化物を対象とした実験を行ったところ, 等温カラムの通過挙動がマクロ量とトレーサ量とで異なることを見出した。分子数により等温ガスクロマトグラフィ挙動の違いを明確に観測した初めての結果である。そこで, ラザホージウムおよびドブニウムの実験を見送り, トレーサ量での塩化ジルコニウムと塩化ハフニウムの石英への吸着エンタルピーの測定を行い, 初めて正確な値を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate the chemical property of 104th element, rutherfordium (Rf), and 105th element, dubnium (Db), which are superheavy elements, the isothermal gas chromatography experiment of their chloride or oxychloride was planned. However, it was found that the behaviors of passing an isothermal column for zirconium (Zr) and hafnium (Hf) chlorides which are homologue of Rf were different in macro- and tracer-scale. This clear difference by the number of molecules is the first result in our field. Then, the experiments of Rf and Db were shelved, absorption enthalpies to the quartz of the zirconium and hafnium chlorides in the tracer-scale were measured, and we succeeded in derivation of the exact values for the first time.

研究分野：核化学

キーワード：超重元素 気相化学 吸着エンタルピー 等温ガスクロマトグラフィ 4族元素 塩化ジルコニウム 塩化ハフニウム ラザホージウム

## 1. 研究開始当初の背景

原子番号 104 番以降の元素は超重元素とよばれ、104 番元素であるラザホージウム (Rf) は最初の超重元素としてこれまでにさまざまな化学実験が行われてきた。Rf は周期表上では 4 族に属しているため、四塩化物の揮発性が比較的高いと考えられており、同族元素であるジルコニウム (Zr) およびハフニウム (Hf) とともに、石英カラムとの吸着挙動が調査されてきた。カラム表面との吸着における相互作用が結晶における分子同士の相互作用と似ている場合、吸着エンタルピーは昇華エンタルピーと相関があり、一度に 1 原子しか取り扱うことのできない Rf のマクロ量の性質を求めることができると考えられていた。しかし、実際の実験では<sup>1,2</sup>、吸着力の序列(揮発しにくさの序列に対応する)が  $\text{HfCl}_4 > \text{RfCl}_4 \sim \text{ZrCl}_4$  という結果が得られ、マクロ量の  $\text{ZrCl}_4$  と  $\text{HfCl}_4$  の序列と逆転していた。このような挙動は理論計算からも説明できず、原因の解明が求められていた。

## 2. 研究の目的

背景で述べたとおり、4 族元素のこれまでの気相化学研究では、よく知られている同族元素の性質を反映しておらず、Rf の化学的性質について定量的な議論ができない状況であった。そこで本研究では、Zr および Hf についてマクロ量での気相化学実験を行い、実験手法の正しさを確認したのち、トレーサ量での気相化学実験を行い、これまでの報告ではばらつきが大きく明確でなかったトレーサ量での石英カラムに対する吸着エンタルピーを求めることを目的とした。また、その後加速器実験による Rf を含めた 4 族元素の系統的实验を行うこととし、また、ドブニウム (Db) を含む 5 族元素についても同様の実験を行い、族の違いの検討を行うこととした。これらの実験結果から、超重元素の化学的性質が同族元素とどのように異なるかを議論

することを最終目的とした。

## 3. 研究の方法

Rf を対象とした実験に先立ち、同族元素である Zr および Hf 四塩化物に対して以下の項目について調査した。

(1)  $\text{ZrCl}_4$  および  $\text{HfCl}_4$  の揮発性と酸素との反応性の調査: Rf を対象とした実験で問題視されていた実験系内における酸素の影響を確かめるため、Zr および Hf の四塩化物を揮発させ、種々の量の酸素とともに石英カラムを通過させて、カラム温度ごとの通過収率を測定した。実験はマクロ量で行い、カラムを通過した四塩化物をアルセナゾ III を用いた吸光度法により定量し、通過収率を求めた。

(2) マクロ量およびトレーサ量における  $\text{ZrCl}_4$  の等温クロマトグラフィ挙動: カラムを通過する分子数によりカラムへの吸着挙動に違いがあるかを確かめるため、種々の分子数の  $\text{ZrCl}_4$  でカラム通過時間を測定した。実験は、石英製の直線のカラムを 3 つの電気管状炉で加熱できるようにした。最初の管状炉で加熱する石英管には塩化酸化ジルコニウムの塩酸溶液を付着させるカーボンフィルタを設置した。実験開始時に空気とともに 600 程度に加熱することで、酸化物を生成した。2 番目の電気管状炉で加熱する部分にもカーボンフィルタを設置し、酸化物と四塩化炭素を反応させて生成した四塩化物を一定時間捕集した。捕集後、四塩化炭素の供給を絶ってから昇華温度以上に加熱し、四塩化物を揮発させた。揮発した四塩化物は最後の管状炉で加熱される等温部に入り、吸脱着を繰り返しながらカラムを通過する。試料にはジルコニウムの放射性同位体 ( $^{88}\text{Zr}$ ) を加えており、等温部を通過した揮発性化合物を水冷した石英ウール上に捕集して Ge 半導体検出器によりガンマ線を測定し、カラム通過の時間変化を測定した。

(3) マクロ量およびトレーサ量における

ZrCl<sub>4</sub> および HfCl<sub>4</sub> の石英に対する吸着エンタルピーの測定：Zvára による揮発性化合物のカラム通過モデル<sup>3</sup>によると、平均のカラム通過時間 ( $t_R$ ) は次式で表される。

$$t_R = \frac{LrT_0P}{Q_0P_0} \sqrt{\frac{2\pi R}{MT}} \tau_0 \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{ads}}H}{RT}\right)$$

$$\ln(t_R \sqrt{T}) = k - \frac{\Delta_{\text{ads}}H}{R} \frac{1}{T}$$

ここで、 $\Delta_{\text{ads}}H$  は吸着エンタルピー、 $L$  はカラム長、 $r$  はカラム半径、 $Q_0$  は温度  $T_0$ 、圧力  $P_0$  における流量、 $P$  はカラム内圧、 $M$  は揮発性化合物の分子量、 $\tau_0$  は吸着した化合物の表面振動の周期、 $R$  は気体定数である。この式を下段のように変形すると、 $\ln(t_R \sqrt{T})$  が  $1/T$  の一次関数となるため、直線の傾きから、吸着エンタルピーを得ることができる。超重元素の気相化学研究においては、モンテカルロシミュレーションにより吸着エンタルピーを導出する方法が主流であったが、装置定数など不確定な要素が多く、正確性に疑問があった。この解析は、装置定数などを直線の切片とし、吸着エンタルピーの導出に影響を与えないという意味で画期的なものである。そこで、マクロ量およびトレーサ量において、種々のカラム温度で ZrCl<sub>4</sub> および HfCl<sub>4</sub> の平均のカラム通過時間を測定した。実験は(2)で使用した装置を用い、Hf に対しては放射性トレーサ (<sup>175</sup>Hf) を加えることでガンマ線測定により定量できるようにした。

#### 4. 研究成果

(1) ZrCl<sub>4</sub> および HfCl<sub>4</sub> の揮発性と酸素との反応性の調査：図 1 は、Zr および Hf における、種々の酸素量における石英カラム温度に対する通過収率である。酸素がない場合、Zr および Hf とともに約 150 でカラムを通過する。酸素を加えると 150 で通過する収率は減少するが、約 350 以降で収率がわずかに増加した。

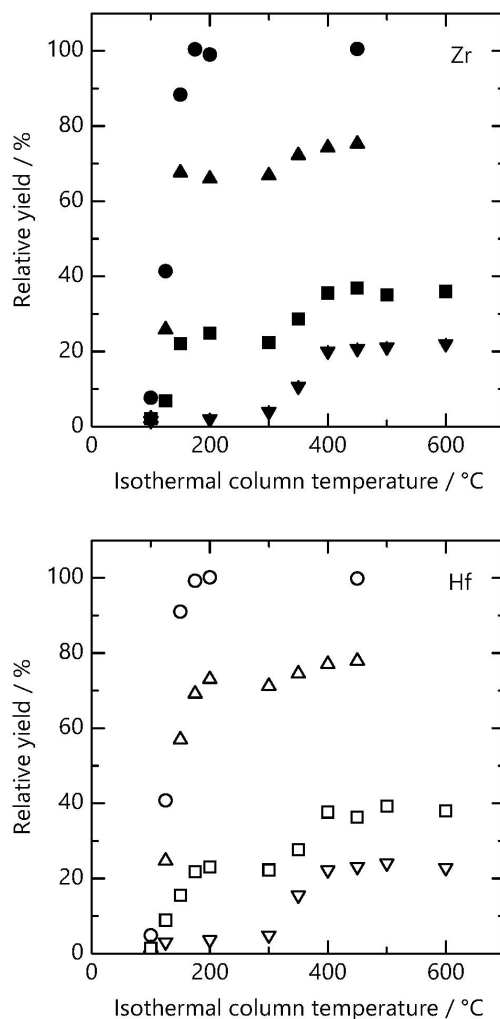


図 1: 等温カラムに導入した ZrCl<sub>4</sub> 分子数に対する溶離曲線の変化

150 での収率減少は酸素の量とともに多くなるが、350 以降の増加は酸素量の増加とともに増える結果となった。150 ~ 350 では、塩化物と酸素とが反応して不揮発性の塩化酸化物が生成するため酸素量とともに収率が減少し、350 を超えると、生成した塩化酸化物の熱分解がおこり一部が塩化物となってカラムを通過するため収率が上昇したものと考えられる。このような挙動は、Zr と Hf とで非常に似たものであることが分かった。

(2) マクロ量およびトレーサ量における ZrCl<sub>4</sub> の等温クロマトグラフィ挙動：図 2 は、カラムに導入した ZrCl<sub>4</sub> 分子の数とともに溶離曲線が変化する様子を示したものである。分子数が増加するとともに短時間でカラム

を通過するようになることがわかる。この結果に対して、Zvára によるモンテカルロシミュレーションを適用して吸着エンタルピーを求め、その変化を表したものが図3である。

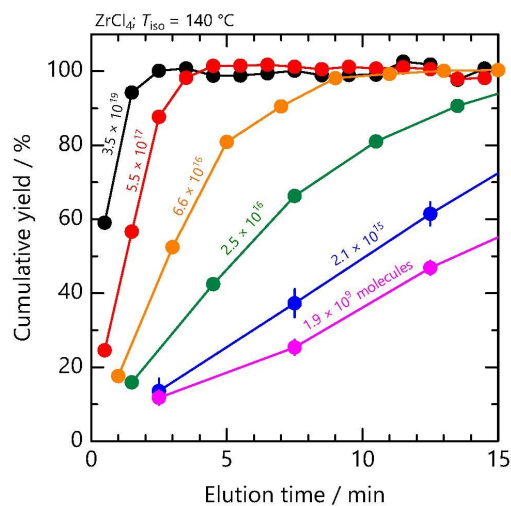


図2: 等温カラムに導入した  $ZrCl_4$  分子数に対する溶離曲線の変化

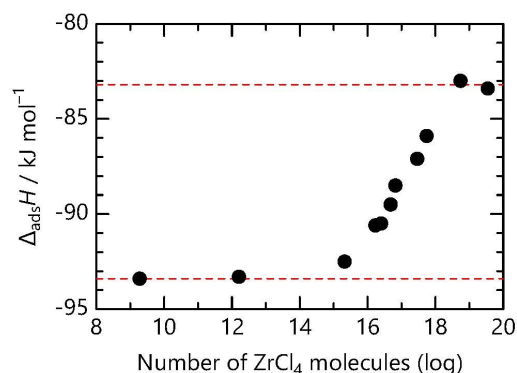


図3: 等温カラムに導入した  $ZrCl_4$  分子数に対する吸着エンタルピーの変化

この結果から、分子数が  $10^{18}$  個から  $10^{15}$  個にかけて吸着エンタルピーが変化することがわかる。石英表面へのイオンの吸着量を求めた研究<sup>4</sup>によると、吸着サイトの濃度は  $10^9 \text{ mol cm}^{-2}$  と求められている。本研究で使ったカラムの内径 (4 mm) からすると、カラム長 1 cm あたり約  $10^{15}$  の吸着サイトが存在することとなる。したがって、分子数が  $10^{15}$  個までは石英表面の吸着サイトとの相互作用が観測され、それ以上の個数では、石英に吸着した  $ZrCl_4$  の上にさらに  $ZrCl_4$  が吸着してい

る可能性がある。このようにマクロ量とトレーサ量とで吸着エンタルピーが全く異なることは予想外の結果であり、トレーサ量の結果からマクロ量の性質を予想できるという前提が成り立たないことを意味する。そこで、Rfの実験を見送り、Zr および Hf の吸着エンタルピーの測定を行うこととした。

(3) マクロ量およびトレーサ量における  $ZrCl_4$  および  $HfCl_4$  の石英に対する吸着エンタルピーの測定：図4は、種々のカラム温度で測定した平均のカラム通過時間から  $\ln(t_R \sqrt{T})$  vs.  $1/T$  プロットした結果である。

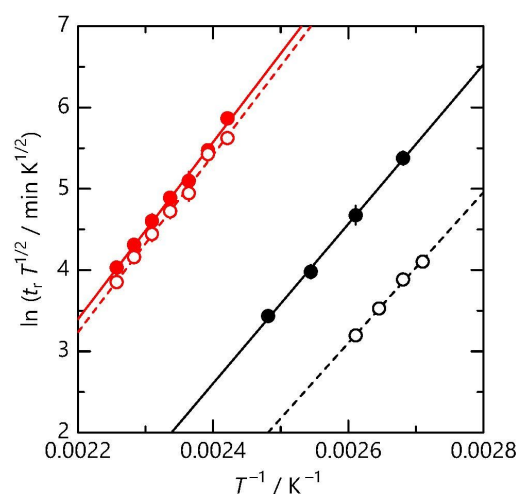


図4:  $\ln(t_R \sqrt{T})$  vs.  $1/T$  プロットによる吸着エンタルピーの導出。黒はトレーサ量、赤はマクロ量。黒丸は  $ZrCl_4$ 、白丸は  $HfCl_4$  を表す。

この解析結果により、石英に対する吸着エンタルピーとして、マクロ量において  $ZrCl_4$  では  $-81.3 \pm 2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $HfCl_4$  では  $-76.6 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、トレーサ量において  $ZrCl_4$  では  $-91.5 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $HfCl_4$  では  $-91.9 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  を得た。本研究分野において、吸着エンタルピーを実験条件や装置定数などによらずに求めた初めての結果である。マクロ量の吸着エンタルピーの絶対値は  $Zr > Hf$  であり、これは  $HfCl_4$  の方が  $ZrCl_4$  よりも揮発性が高いという性質と一致している。ところが、トレーサ量では  $Zr = Hf$  であった。これは、比較的極性の高い石英表面との相互作用が同じ化学

種同士の相互作用よりも強いいため、Zr と Hf 間のわずかな相互作用の違いが見えなくなったのだと考えられる。今後 Rf を対象とした実験を行う際に、石英製のカラムを使うべきか、もっと極性の小さいカラムを開発すべきか検討する必要がある。今回、ZrCl<sub>4</sub> および HfCl<sub>4</sub> の正確な吸着エンタルピーを得たことで、加速器を用いた実験の際に、実験がうまくいっているかを確認するよい指標となることが期待できる。

#### <引用文献>

B. Kadkhodayan *et al.*, *Radiochim. Acta* **72** (1996) 169.

A. Türler *et al.*, *J Alloys Comp.* **271–273** (1998) 287.

I. Zvára, *Radiochim. Acta* **38** (1985) 95.

H. C. Li, Massachusetts Institute of Technology (1958) Ph. D thesis.

#### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

#### [雑誌論文](計3件)

D. Kaji, K. Morimoto, H. Haba, Y. Wakabayashi, Y. Kudou, M. Huang, S. Goto, M. Murakami, N. Goto, T. Koyama, N. Tamura, S. Tsuto, T. Sumita, K. Tanaka, M. Takeyama, S. Yamaki, and K. Morita, Startup of a new gas-filled recoil separator GARIS-II, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **303**, 1523–1525 (2015), 査読有,

DOI: 10.1007/s10967-014-3706-9

M. Murakami, H. Haba, S. Goto, J. Kanaya, and H. Kudo, Production cross sections of niobium and tantalum isotopes in proton-induced reactions on <sup>nat</sup>Zr and <sup>nat</sup>Hf up to 14 MeV, *Appl. Radiat. Isotope* **90**, 149–157 (2014), 査読有,

DOI: 10.1016/j.apradiso.2014.03.014

M. Murakami, S. Goto, H. Murayama, T. Kojima, H. Kudo, D. Kaji, K. Morimoto, H. Haba, Y. Kudou, T. Sumita, R. Sakai, A. Yoneda, K. Morita, Y. Kasamatsu, H. Kikunaga, and T. K. Sato, Excitation function for production of Rf isotopes in the <sup>248</sup>Cm + <sup>18</sup>O reaction, *Phys. Rev. C* **88**, 024618-1–8 (2013), 査読有,

DOI: 10.1103/PhysRevC.88.024618

#### [学会発表](計10件)

白井香里, 押見吉成, 後藤真一, 大江一弘, 工藤久昭, 超重元素の気相化学実験における吸着エンタルピー導出法の検討, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月24日, 同志社大学京田辺キャンパス, 京都府京田辺市

S. Goto, Y. Oshimi, K. Shirai, K. Ooe, and H. Kudo, Gas chromatographic behaviors of ZrCl<sub>4</sub> and HfCl<sub>4</sub> in macro- and tracer-scale, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Dec. 15, 2015, Honolulu, Hawaii, USA

白井香里, 浅井貴裕, 南波佑, 青野竜士, 後藤真一, 大江一弘, 工藤久昭, 超重元素の気相化学実験における標準としての BiCl<sub>3</sub> の利用, 2015 日本放射化学会年会, 2015年9月25日, 東北大学川内北キャンパス, 宮城県仙台市

K. Shirai, Y. Oshimi, S. Goto, K. Ooe, and H. Kudo, Gas chromatographic behavior of chloride compounds of group-4 elements, The 4<sup>th</sup> International Congress on Natural Science, Sep. 10, 2015, Changhua, Taiwan

M. Murakami, S. Goto, K. Ooe, D. Sato, S. Tsuto, N. Goto, T. Koyama, R. Aono, H. Haba, M. Huang, and H. Kudo, Excitation function of Db isotopes produced in <sup>248</sup>Cm(<sup>19</sup>F, xn) reaction, The 5<sup>th</sup> International

Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements, May, 25, 2015, 裏磐梯ロイヤルホテル, 福島県耶麻郡北塩原村

S. Goto, Y. Oshimi, K. Shiri, K. Ooe, and H. Kudo, Off-line experiment of isothermal chromatography for Zr and Hf tetrachloride in macro- and tracer-scale, The 5<sup>th</sup> International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements, May, 25, 2015, 裏磐梯ロイヤルホテル, 福島県耶麻郡北塩原村

浅井貴裕, 後藤真一, 大江一弘, 工藤久昭, BiCl<sub>3</sub>の等温ガスクロマトグラフィ挙動に関する研究, 2014 日本放射化学会年会, 2014 年 9 月 11 日, 名古屋大学, 愛知県名古屋市

押見吉成, 後藤真一, 大江一弘, 工藤久昭, Off-line 実験における Zr, Hf 塩化物の等温ガスクロマトグラフィ挙動, 2014 日本放射化学会年会, 2014 年 9 月 11 日, 名古屋大学, 愛知県名古屋市

Y. Oshimi, S. Goto, T. Taguchi, T. Tomitsuka, K. Ooe, and H. Kudo, Off-line isothermal chromatography of Zr and Hf compounds, 5<sup>th</sup> Asia Pacific on Radiochemistry '13, Sep. 25, 2013, 金沢文化ホール, 石川県金沢市

S. Goto, Y. Oshimi, T. Tomitsuka, M. Murakami, S. Tsuto, Y. Yatsu, K. Ooe, T. K. Sato, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, N. Miyashita, Y. Kaneya, Y. Nagame, and H. Kudo, Gas-phase chemistry of the volatile chloride compound of Hf isotopes, 8<sup>th</sup> Workshop on the Chemistry of the Heaviest Elements, Sep, 21, 2013, 高山市文化会館, 岐阜県高山市

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

## (2) 連携研究者

加治 大哉 (KAJI, Daiya)  
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  
研究者番号: 00391912

森本 幸司 (MORIMOTO, Koji)  
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  
研究者番号: 00332247

## (3) 研究協力者

工藤 久昭 (KUDO, Hisaaki)  
大江 一弘 (OOE, Kazuhiro)  
村上 昌史 (MURAKAMI, Masashi)  
押見 吉成 (OSHIMI, Yoshinari)  
浅井 貴裕 (ASAI, Takahiro)  
南波 祐 (NAMBA, Yu)  
白井 香里 (SHIRAI, Kaori)

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者