

# Rfのオンライン気相化学実験に向けた, 同族元素Zr, Hf塩化物の 吸着エンタルピー測定

成果ではなく  
計画です



# Periodic Table of the Elements

| Group \ Period | 1                           | 2                            | 3                                     | 4                                 | 5                               | 6                              | 7                             | 8                            | 9                              | 10                               | 11                              | 12                              | 13                             | 14                            | 15                              | 16                              | 17                             | 18                            |
|----------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 1              | 1<br><b>H</b><br>Hydrogen   |                              |                                       |                                   |                                 |                                |                               |                              |                                |                                  |                                 |                                 |                                |                               |                                 |                                 |                                | 2<br><b>He</b><br>Helium      |
| 2              | 3<br><b>Li</b><br>Lithium   | 4<br><b>Be</b><br>Beryllium  |                                       |                                   |                                 |                                |                               |                              |                                |                                  |                                 |                                 | 5<br><b>B</b><br>Boron         | 6<br><b>C</b><br>Carbon       | 7<br><b>N</b><br>Nitrogen       | 8<br><b>O</b><br>Oxygen         | 9<br><b>F</b><br>Fluorine      | 10<br><b>Ne</b><br>Neon       |
| 3              | 11<br><b>Na</b><br>Sodium   | 12<br><b>Mg</b><br>Magnesium |                                       |                                   |                                 |                                |                               |                              |                                |                                  |                                 |                                 | 13<br><b>Al</b><br>Aluminum    | 14<br><b>Si</b><br>Silicon    | 15<br><b>P</b><br>Phosphorus    | 16<br><b>S</b><br>Sulfur        | 17<br><b>Cl</b><br>Chlorine    | 18<br><b>Ar</b><br>Argon      |
| 4              | 19<br><b>K</b><br>Potassium | 20<br><b>Ca</b><br>Calcium   | 21<br><b>Sc</b><br>Scandium           | 22<br><b>Ti</b><br>Titanium       | 23<br><b>V</b><br>Vanadium      | 24<br><b>Cr</b><br>Chromium    | 25<br><b>Mn</b><br>Manganese  | 26<br><b>Fe</b><br>Iron      | 27<br><b>Co</b><br>Cobalt      | 28<br><b>Ni</b><br>Nickel        | 29<br><b>Cu</b><br>Copper       | 30<br><b>Zn</b><br>Zinc         | 31<br><b>Ga</b><br>Gallium     | 32<br><b>Ge</b><br>Germanium  | 33<br><b>As</b><br>Arsenic      | 34<br><b>Se</b><br>Selenium     | 35<br><b>Br</b><br>Bromine     | 36<br><b>Kr</b><br>Krypton    |
| 5              | 37<br><b>Rb</b><br>Rubidium | 38<br><b>Sr</b><br>Strontium | 39<br><b>Y</b><br>Yttrium             | 40<br><b>Zr</b><br>Zirconium      | 41<br><b>Nb</b><br>Niobium      | 42<br><b>Mo</b><br>Molybdenum  | 43<br><b>Tc</b><br>Technetium | 44<br><b>Ru</b><br>Ruthenium | 45<br><b>Rh</b><br>Rhodium     | 46<br><b>Pd</b><br>Palladium     | 47<br><b>Ag</b><br>Silver       | 48<br><b>Cd</b><br>Cadmium      | 49<br><b>In</b><br>Indium      | 50<br><b>Sn</b><br>Tin        | 51<br><b>Sb</b><br>Antimony     | 52<br><b>Te</b><br>Tellurium    | 53<br><b>I</b><br>Iodine       | 54<br><b>Xe</b><br>Xenon      |
| 6              | 55<br><b>Cs</b><br>Caesium  | 56<br><b>Ba</b><br>Barium    | 57–71<br><b>La–Lu</b><br>Lanthanoides | 72<br><b>Hf</b><br>Hafnium        | 73<br><b>Ta</b><br>Tantalum     | 74<br><b>W</b><br>Tungsten     | 75<br><b>Re</b><br>Rhenium    | 76<br><b>Os</b><br>Osmium    | 77<br><b>Ir</b><br>Iridium     | 78<br><b>Pt</b><br>Platinum      | 79<br><b>Au</b><br>Gold         | 80<br><b>Hg</b><br>Mercury      | 81<br><b>Tl</b><br>Thallium    | 82<br><b>Pb</b><br>Lead       | 83<br><b>Bi</b><br>Bismuth      | 84<br><b>Po</b><br>Polonium     | 85<br><b>At</b><br>Astatine    | 86<br><b>Rn</b><br>Radon      |
| 7              | 87<br><b>Fr</b><br>Francium | 88<br><b>Ra</b><br>Radium    | 89–103<br><b>Ac–Lr</b><br>Actinoides  | 104<br><b>Rf</b><br>Rutherfordium | 105<br><b>Db</b><br>Dubnium     | 106<br><b>Sg</b><br>Seaborgium | 107<br><b>Bh</b><br>Bohrium   | 108<br><b>Hs</b><br>Hassium  | 109<br><b>Mt</b><br>Meitnerium | 110<br><b>Ds</b><br>Darmstadtium | 111<br><b>Rg</b><br>Roentgenium | 112<br><b>Cn</b><br>Copernicium | 113<br><b>Nh</b><br>Nihonium   | 114<br><b>Fl</b><br>Flerovium | 115<br><b>Mc</b><br>Moscovium   | 116<br><b>Lv</b><br>Livermorium | 117<br><b>Ts</b><br>Tennessine | 118<br><b>Og</b><br>Oganesson |
| Lanthanoides   |                             |                              | 57<br><b>La</b><br>Lanthanum          | 58<br><b>Ce</b><br>Cerium         | 59<br><b>Pr</b><br>Praseodymium | 60<br><b>Nd</b><br>Neodymium   | 61<br><b>Pm</b><br>Promethium | 62<br><b>Sm</b><br>Samarium  | 63<br><b>Eu</b><br>Europium    | 64<br><b>Gd</b><br>Gadolinium    | 65<br><b>Tb</b><br>Terbium      | 66<br><b>Dy</b><br>Dysprosium   | 67<br><b>Ho</b><br>Holmium     | 68<br><b>Er</b><br>Erbium     | 69<br><b>Tm</b><br>Thulium      | 70<br><b>Yb</b><br>Ytterbium    | 71<br><b>Lu</b><br>Lutetium    |                               |
| Actinoides     |                             |                              | 89<br><b>Ac</b><br>Actinium           | 90<br><b>Th</b><br>Thorium        | 91<br><b>Pa</b><br>Protactinium | 92<br><b>U</b><br>Uranium      | 93<br><b>Np</b><br>Neptunium  | 94<br><b>Pu</b><br>Plutonium | 95<br><b>Am</b><br>Americium   | 96<br><b>Cm</b><br>Curium        | 97<br><b>Bk</b><br>Berkelium    | 98<br><b>Cf</b><br>Californium  | 99<br><b>Es</b><br>Einsteinium | 100<br><b>Fm</b><br>Fermium   | 101<br><b>Md</b><br>Mendelevium | 102<br><b>No</b><br>Nobelium    | 103<br><b>Lr</b><br>Lawrencium |                               |

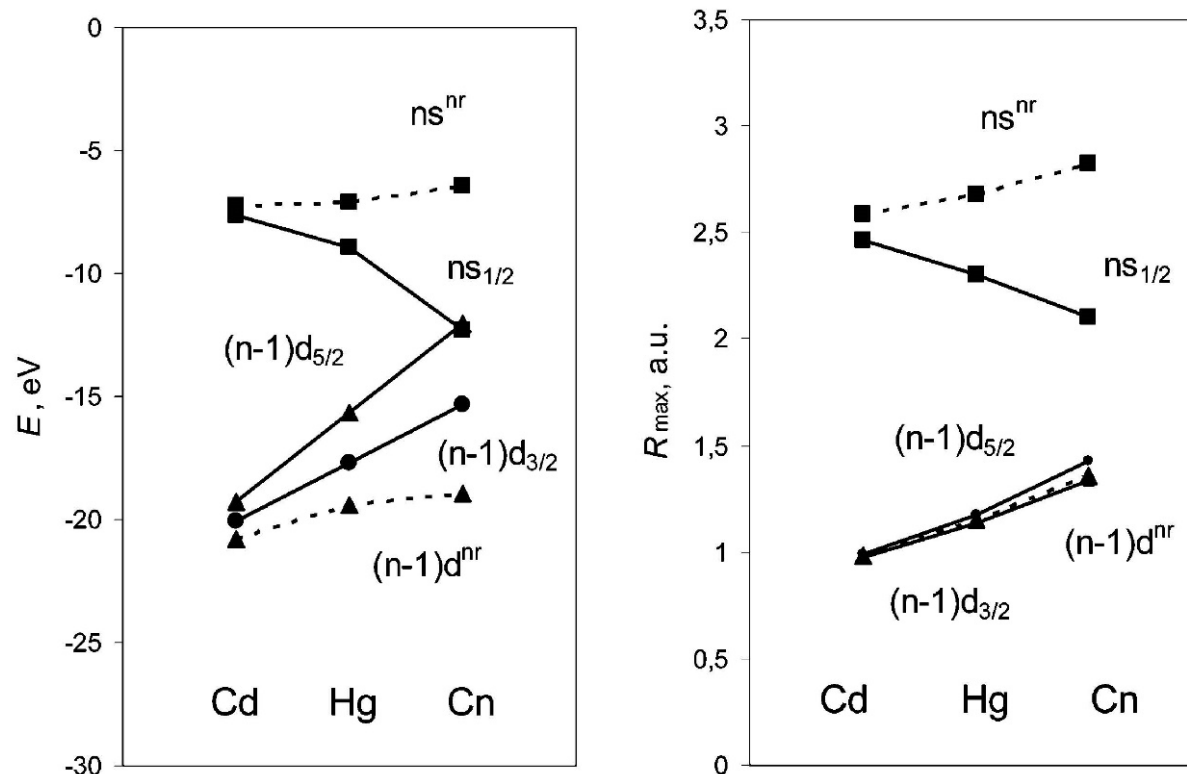
超重元素の化学・・・最初の超重元素<sub>104</sub>Rfでさえ、**いまだに不明な点が多い**

# 軌道電子に対する相対論的效果

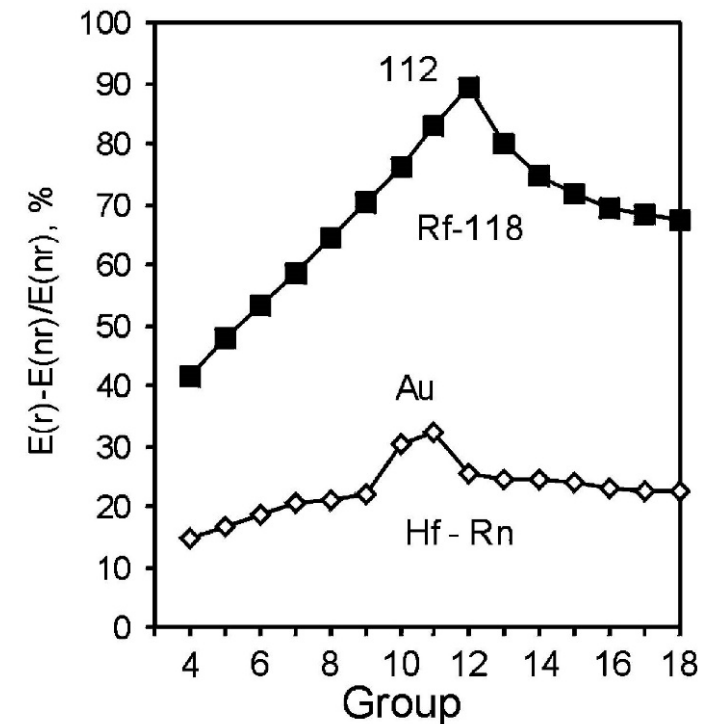
- 軌道電子に対する相対論的效果  
s,  $p_{1/2}$  軌道の収縮（安定化）, d, f 軌道の拡張（不安定化）

- 価電子への影響 ⇒ 化学的性質

実験的に確認することが必要



12族元素における $(n-1)d$ ,  $ns$ 軌道電子の結合エネルギーと軌道半径



第6,7周期元素の $ns$ 軌道電子に対する相対論的效果

A. Türlér and V. Pershina, Chem. Rev. **113**, 1237 (2013).

# 超重元素の化学・・・気相化学

超重元素：極小生成率・短寿命 ⇒ **1原子・分子** の振る舞いを **多数回観測**

↓  
気体・・・気相化学



吸着エンタルピー ( $\Delta_{ads}H$ )

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Zr  | Nb  | Mo  | Tc  | Ru  | Rh  | Pd  | Ag  | Cd  |
| Ln                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Hf  | Ta  | W   | Re  | Os  | Ir  | Pt  | Au  | Hg  |
| An                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div>Binary halides<br/>HfCl<sub>4</sub> TaCl<sub>5</sub></div> <div>Oxides<br/>ReO<sub>3</sub> OsO<sub>4</sub></div> <div>Metals<br/>Hg Tl Pb</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; margin: 10px 0;"> <div>Oxyhalides<br/>TaOCl<sub>3</sub> WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ReO<sub>3</sub>Cl</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">GASEOUS<br/>COMPOUNDS</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center;"> <div>Hydroxides<br/>WO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> ReO<sub>3</sub>(OH)</div> <div>Pt(Os,Ir)O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub></div> </div> |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| An                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |
| 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  |
| IUPAC groups                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |     |     |     |     |     |     |     |     |

I. Zvara, The Inorganic Radiochemistry of Heavy Elements, (2008), p. xxvi.

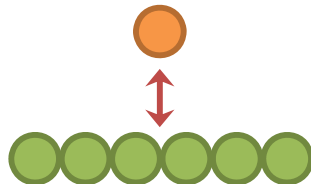
気相化学が適用できる化学種の例

# 吸着エンタルピーからわかること1

## 吸着エンタルピー (ミクロの性質)

$$\text{吸着の強弱} = -\Delta_{\text{ads}}H$$

揮発性化学種

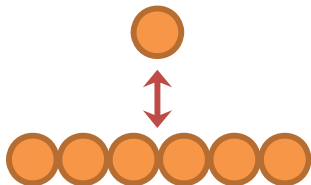


カラム表面

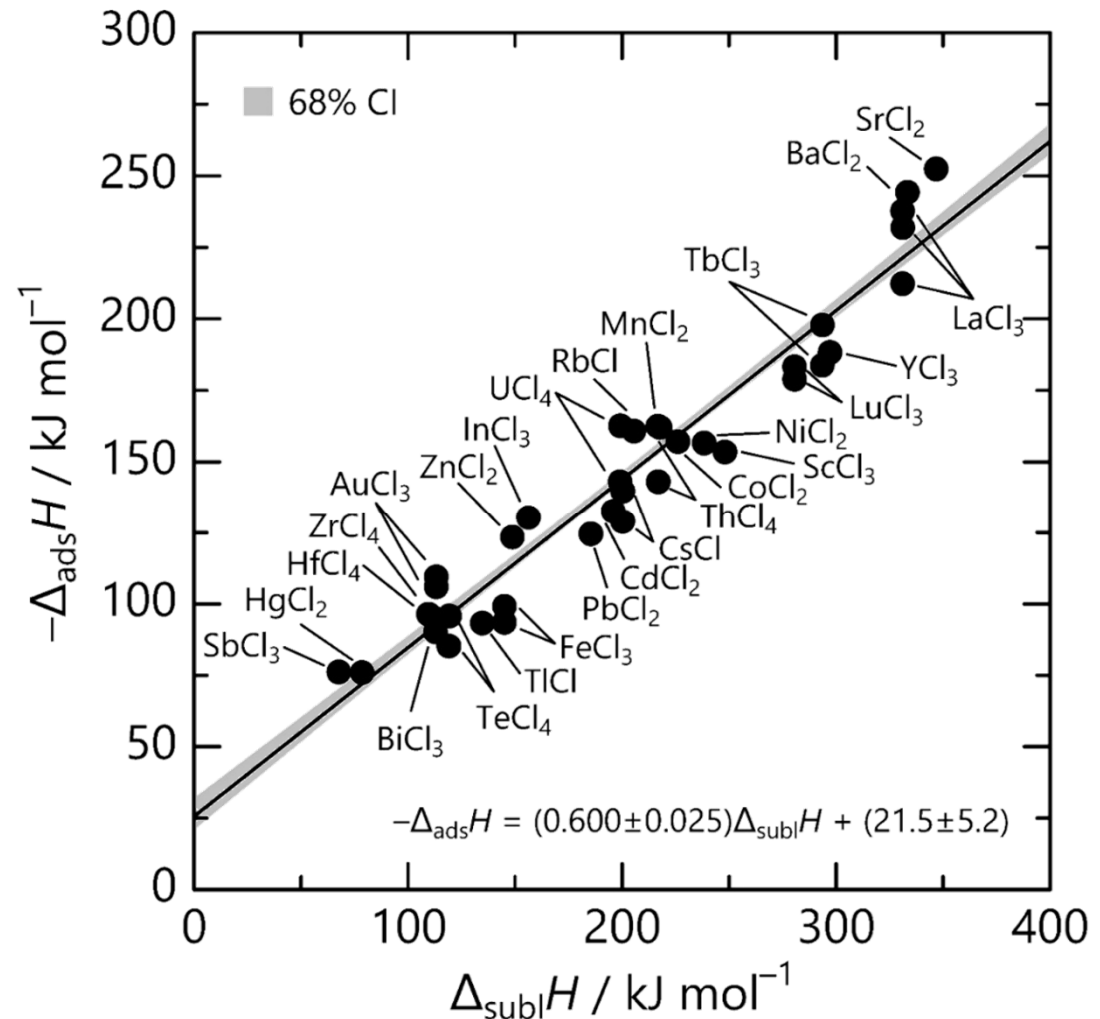
## 昇華エンタルピー (マクロの性質)

$$\text{揮発性} = \Delta_{\text{sub}}H$$

揮発性化学種



揮発性化学種



Based on B. Eichler et al., J. Phys. Chem A **103**, 9296 (1999).

1原子・分子から得られる $\Delta_{\text{ads}}H$ から、  
マクロ量の性質 ( $\Delta_{\text{sub}}H$ ) が推定可能

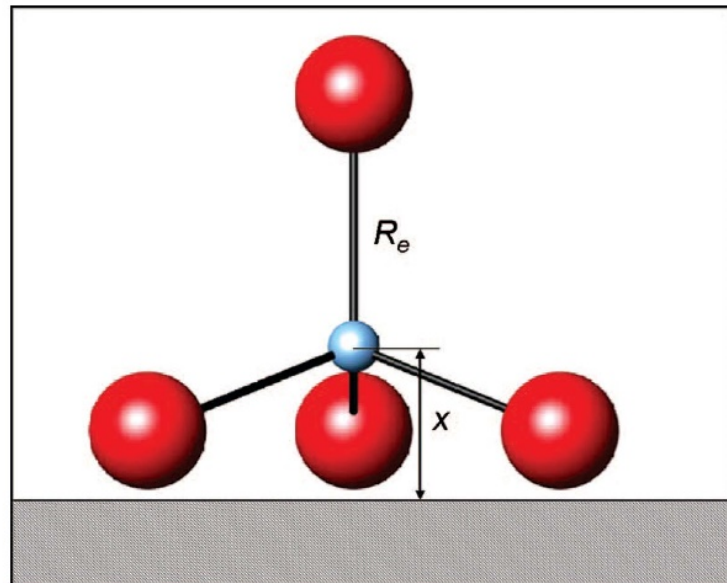
# 吸着エンタルピーからわかること2

## 非極性分子と非極性平面とのvan der Waals相互作用

$$E(x) = \frac{3}{16} \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \frac{\alpha_{\text{mol}}}{\left( \frac{1}{\text{IP}_{\text{slab}}} + \frac{1}{\text{IP}_{\text{mol}}} \right) x^3}$$

$\varepsilon$  : dielectric constant of the surface material  
 $\alpha_{\text{mol}}$  : molecular polarizability  
 $\text{IP}$  : ionization potential  
 $x$  : molecule-surface interaction distance

$$-\Delta_{\text{ads}}H = E(x) - 0.5RT$$



$\text{MCl}_4$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Rf}$ ),  $\text{MO}_4$  ( $\text{M}=\text{Os}, \text{Hs}$ )  
 のような対称性のよい分子について、  
 $\text{M}-\text{Cl}$ ,  $\text{M}=\text{O}$ の結合に関する情報が  
 得られる可能性。

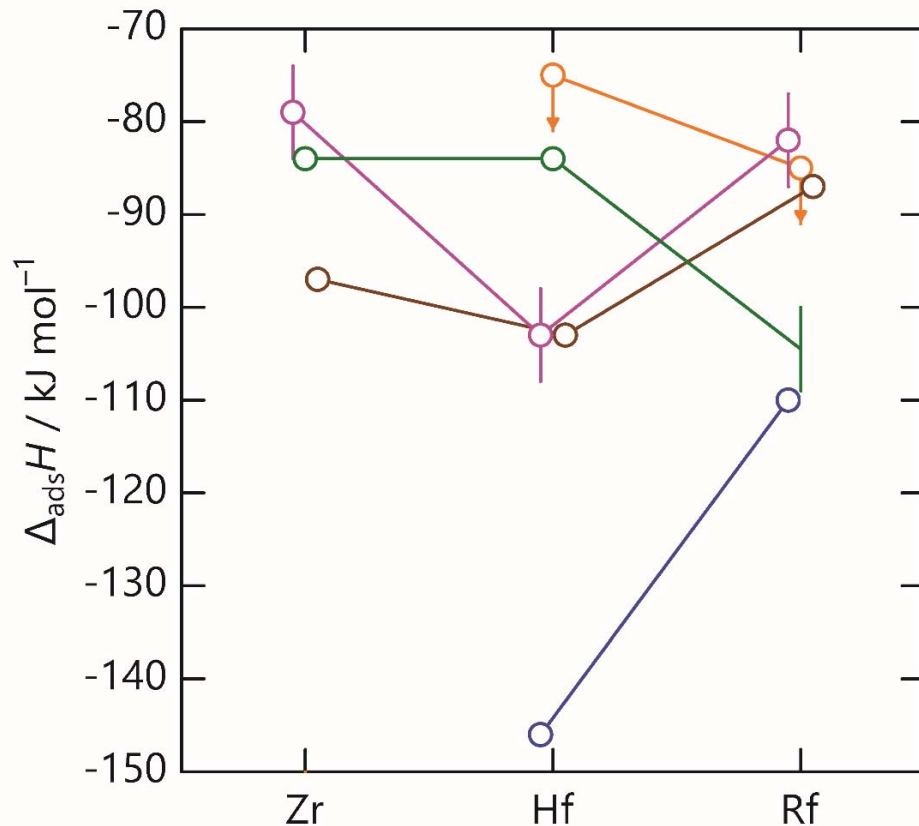
FIG. 1. A scheme of adsorption of the  $\text{MCl}_4$  molecule on an inert surface.

V. Pershina, J. Chem. Phys. **141**, 064315 (2014).



# 4族元素 (Zr, Hf, Rf) 塩化物の気相化学研究

- 4族元素 . . .  $(n-1)d^2ns^2$
- 塩化物 ( $MCl_4$ ) は比較的揮発性が高い ( $T_{\text{sub}}$  :  $ZrCl_4$  331 °C,  $HfCl_4$  250 °C)



I. Zvára, *et al.*, Sov. Radiochem. **11**, 161 (1969).

NbCl<sub>5</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, NaNbCl<sub>6</sub>

I. Zvára, *et al.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 1109 (1971).

SOCl<sub>2</sub> + TiCl<sub>4</sub>

A. Türlér, *et al.*, JRNC **160**, 327 (1992).

HCl

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

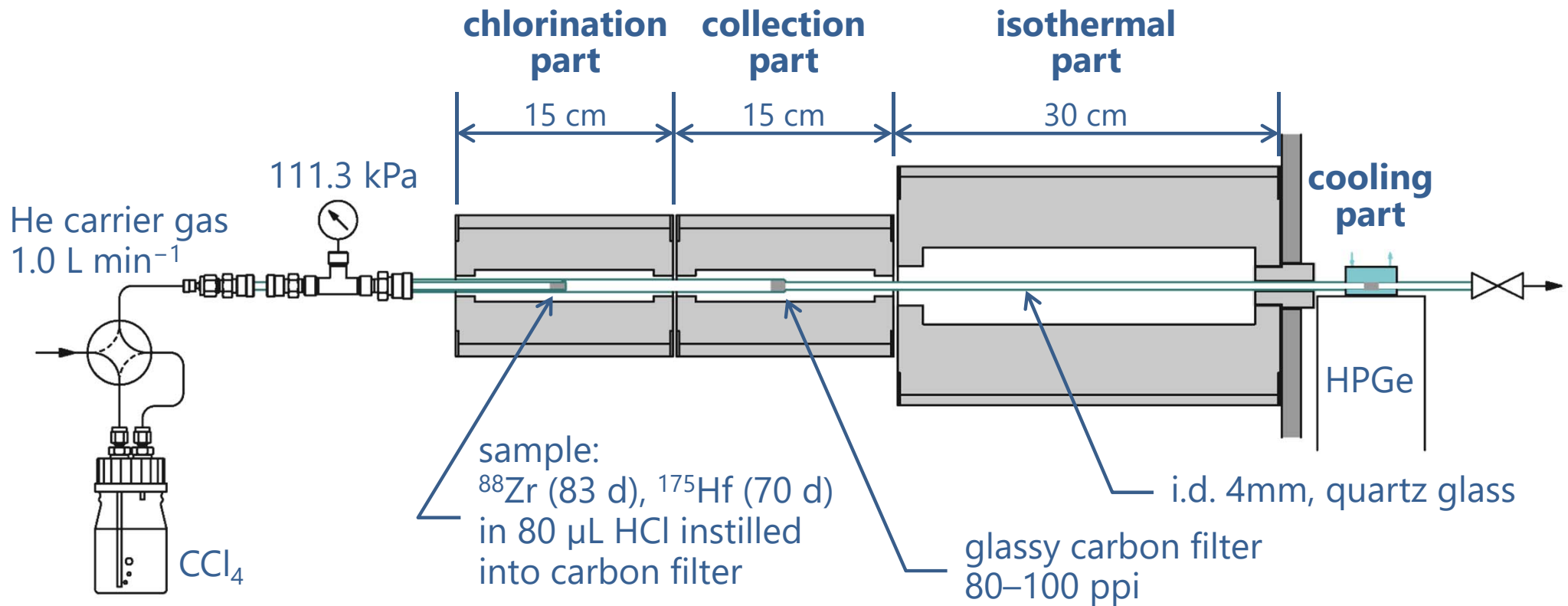
HCl/CCl<sub>4</sub>, HCl

A. Türlér, *et al.*, J. Alloys Compd. **287**, 271 (1998).

HCl

- 同一元素で値のばらつきが大きい
  - 元素間の関係が異なる . . . ZrとHfとで**揮発性の序列と逆**の場合がある
- ⇒ Zr, Hfの吸着エンタルピーは？ オフライン実験で確認すべき

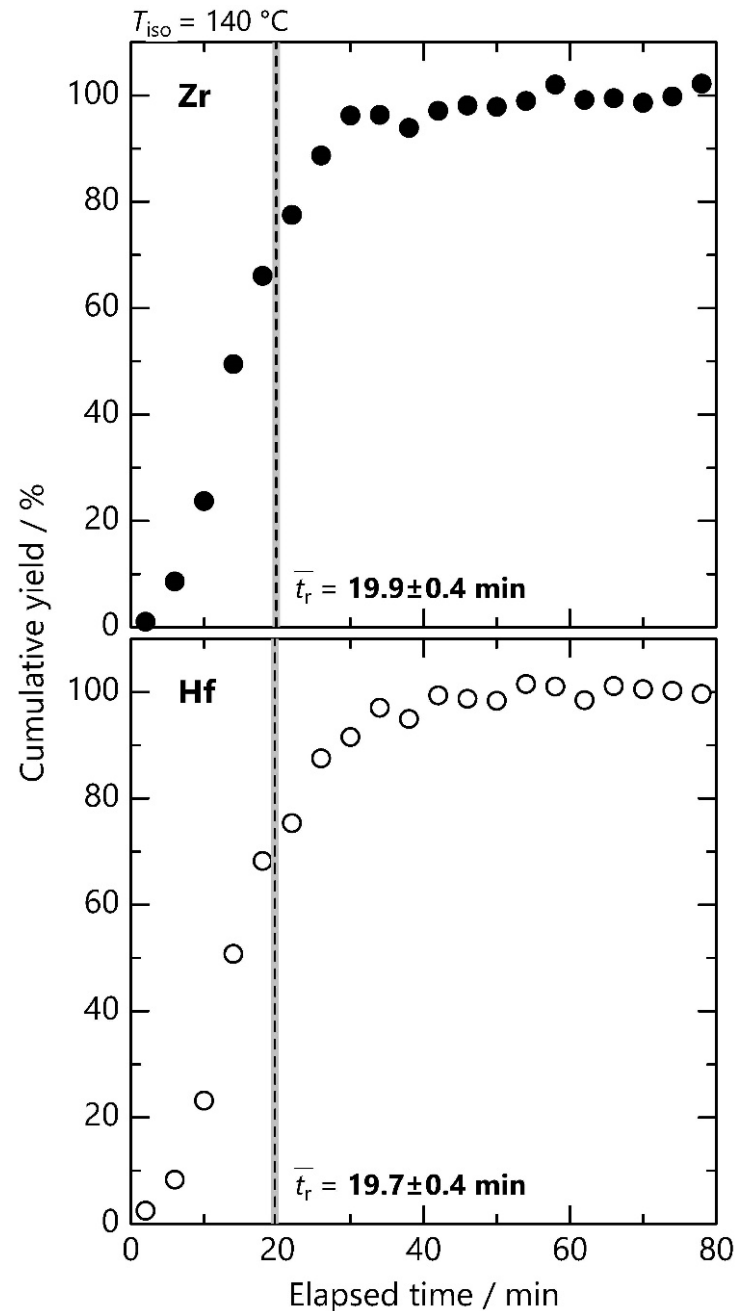
# Zr, Hf塩化物に対するオフライン実験



1. Zr, Hf無担体トレーサを空気とともに加熱し, **酸化物**にする。
2. 四塩化炭素で塩素化し, **塩化物をいったん捕集**。
3. 捕集した**塩化物を揮発**させる。  
等温部を通過した塩化物の**累積収率**を測定 → クロマトグラム



# クロマトグラムと $\Delta_{\text{ads}}H$ の導出



## 粘性流における気体の円筒カラムへの衝突と吸着

- $\bar{\nu}$ : カラムを通過するまでの平均の衝突回数
- $\bar{\tau}$ : 衝突=吸着のときの平均の滞在時間
- $\bar{t}_r$ : 平均のカラム通過時間 (保持時間)

$$\bar{t}_r = \bar{\nu} \bar{\tau}$$

気体分子  
運動論

Frenkel  
equation

$$\bar{t}_r = \frac{LrPT_0}{Q_0P_0} \sqrt{\frac{2\pi R}{MT}} \tau_0 \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{ads}}H}{RT}\right)$$



$$\ln(\bar{t}_r \sqrt{T}) = -\frac{\Delta_{\text{ads}}H}{R} \frac{1}{T} + k$$

$\ln(\bar{t}_r \sqrt{T})$  v.s.  $1/T$ の傾きから $\Delta_{\text{ads}}H$ を導出

# 石英ガラスカラムに対する $\text{ZrCl}_4$ , $\text{HfCl}_4$ の $\Delta_{\text{ads}}H$

□  $\ln(\bar{t}_r \sqrt{T})$  v.s.  $1/T$  . . . 良好な直線性

□  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$ の $\Delta_{\text{ads}}H$ を決定

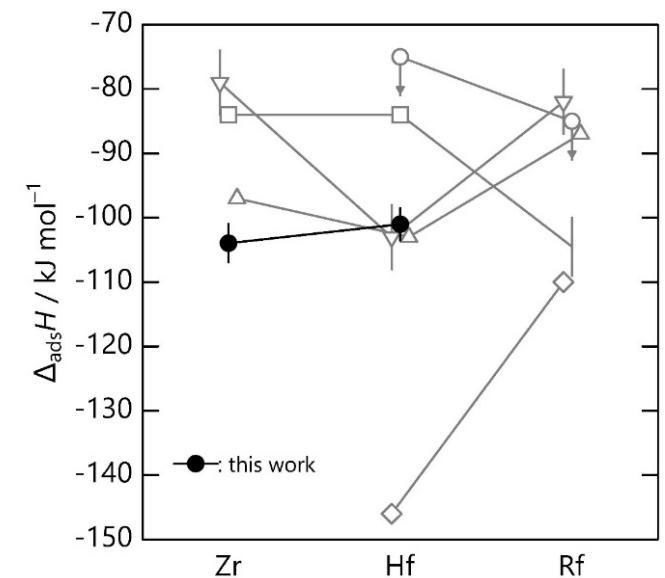
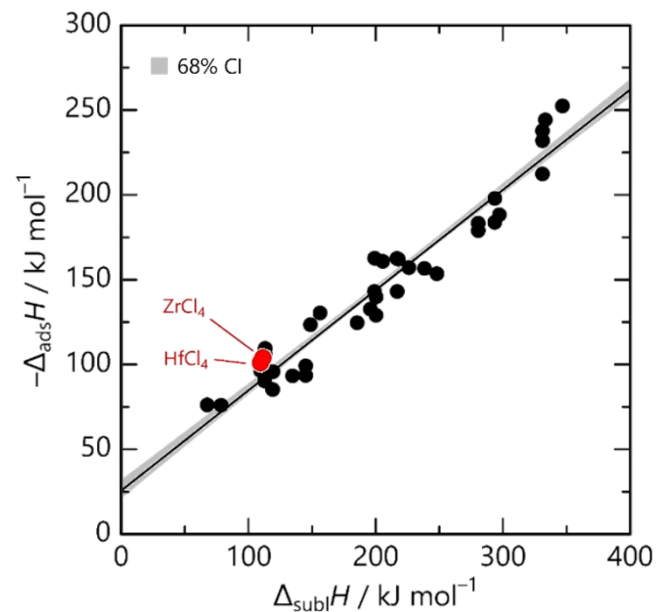
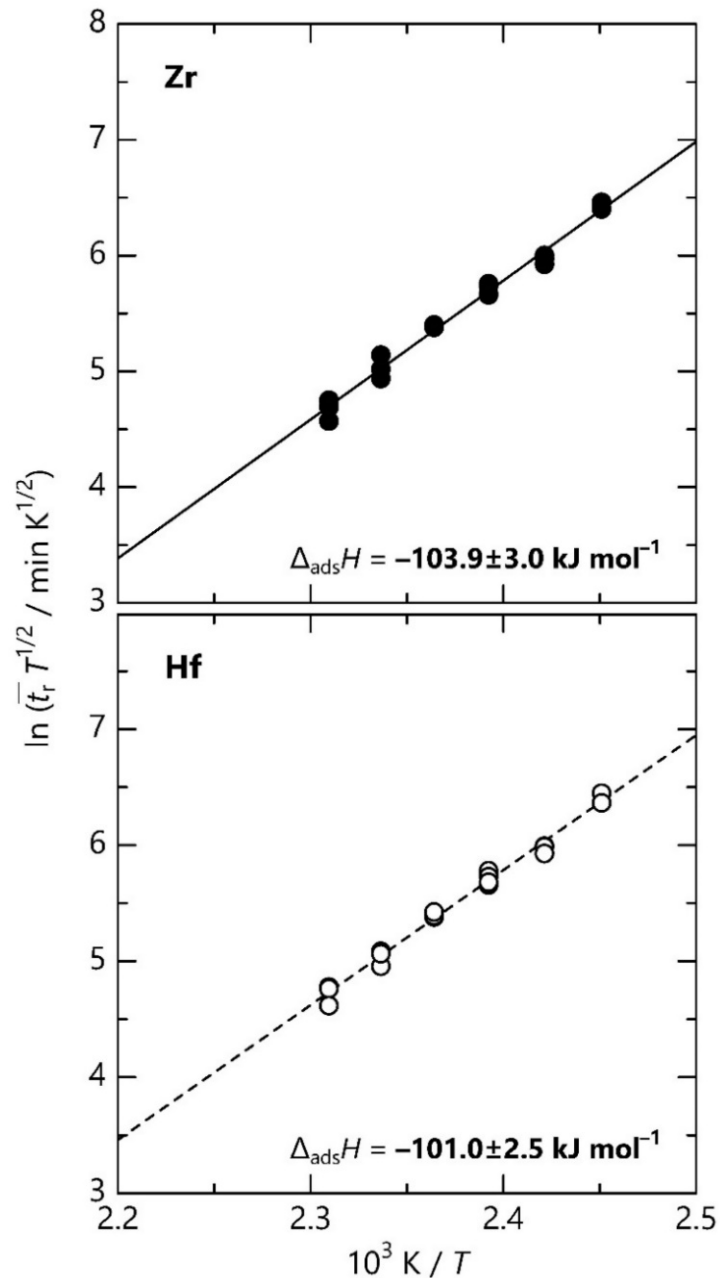
□  $\Delta_{\text{ads}}H$ と $\Delta_{\text{sub}}H$ の相関を再現

□ 正確さについては検討が必要

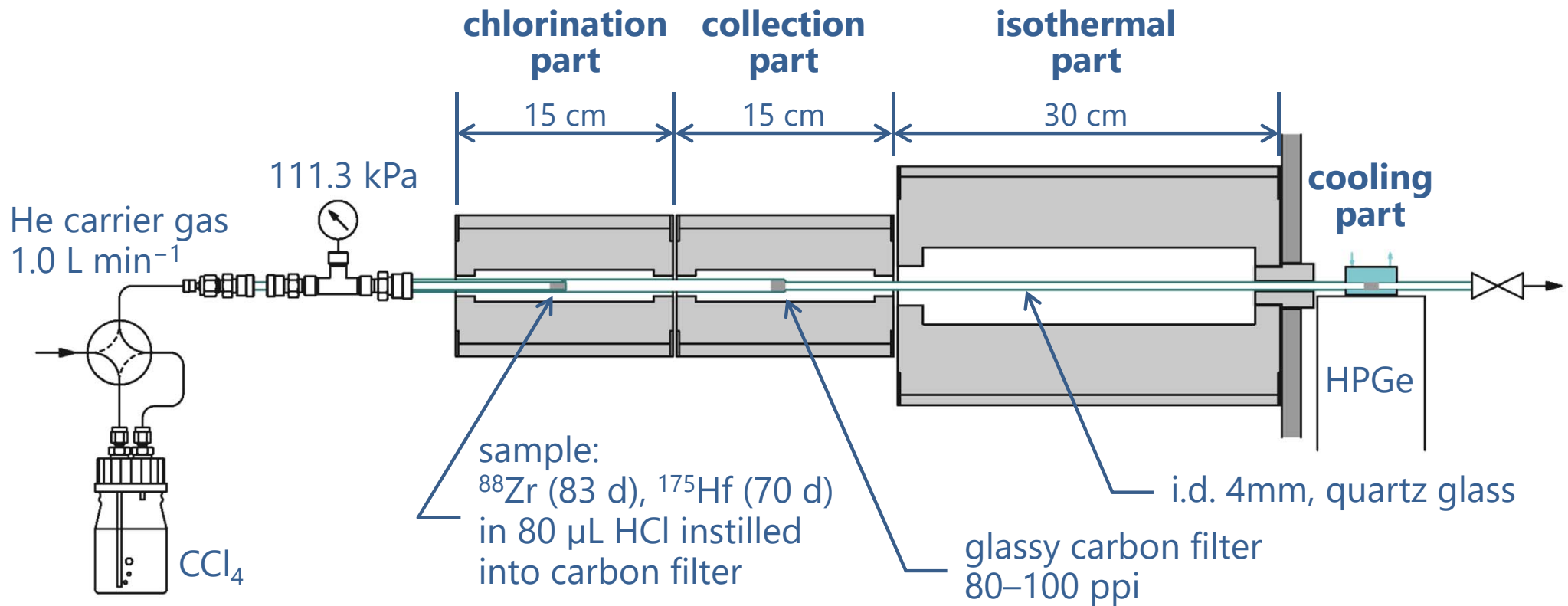
□ 塩素化剤を流し続けるオンライン実験でも再現するか？

⇒カラム表面の塩素化で確認する

≡Si-OH基 → ≡Si-Cl

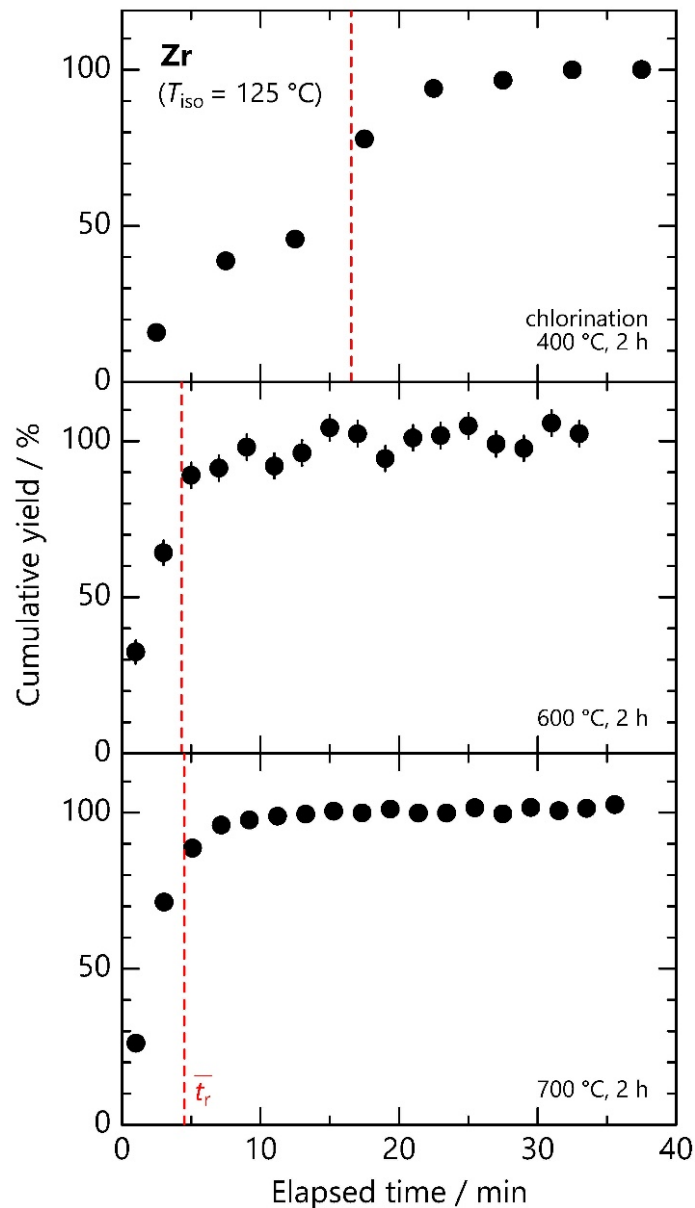


# 石英ガラスカラムの塩素化



1. Zr, Hf無担体トレーサを空気とともに加熱し、**酸化物**にした。
  2. 四塩化炭素で塩素化し、**塩化物をいったん捕集。**
  3. 捕集した**塩化物を揮発**させる。  
等温部を通過した塩化物の**累積収率**を測定 → クロマトグラム
- He/CCl<sub>4</sub>を流しながら等温部を加熱**

# 塩素化石英カラムを用いたクロマトグラフィ



## □ 保持時間が早くなる

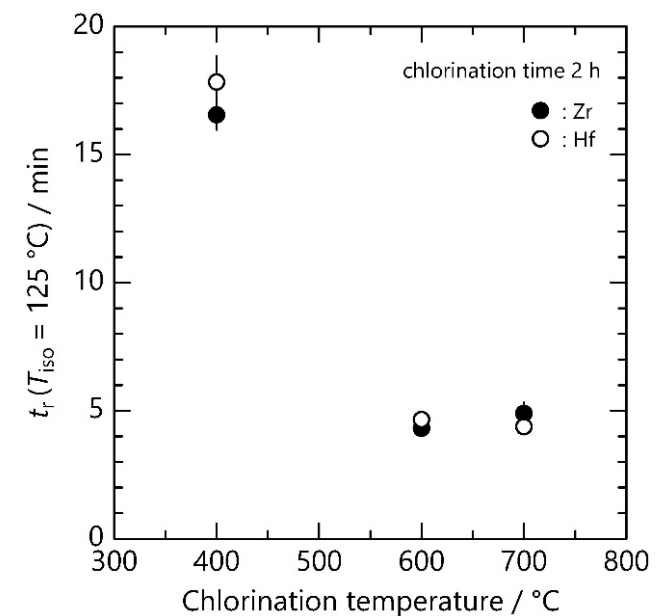
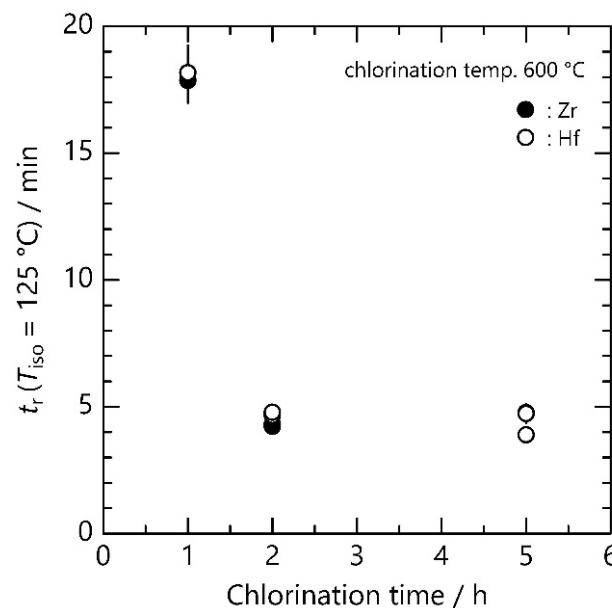
⇒ 単なる加熱による効果ではない

## □ 表面分析

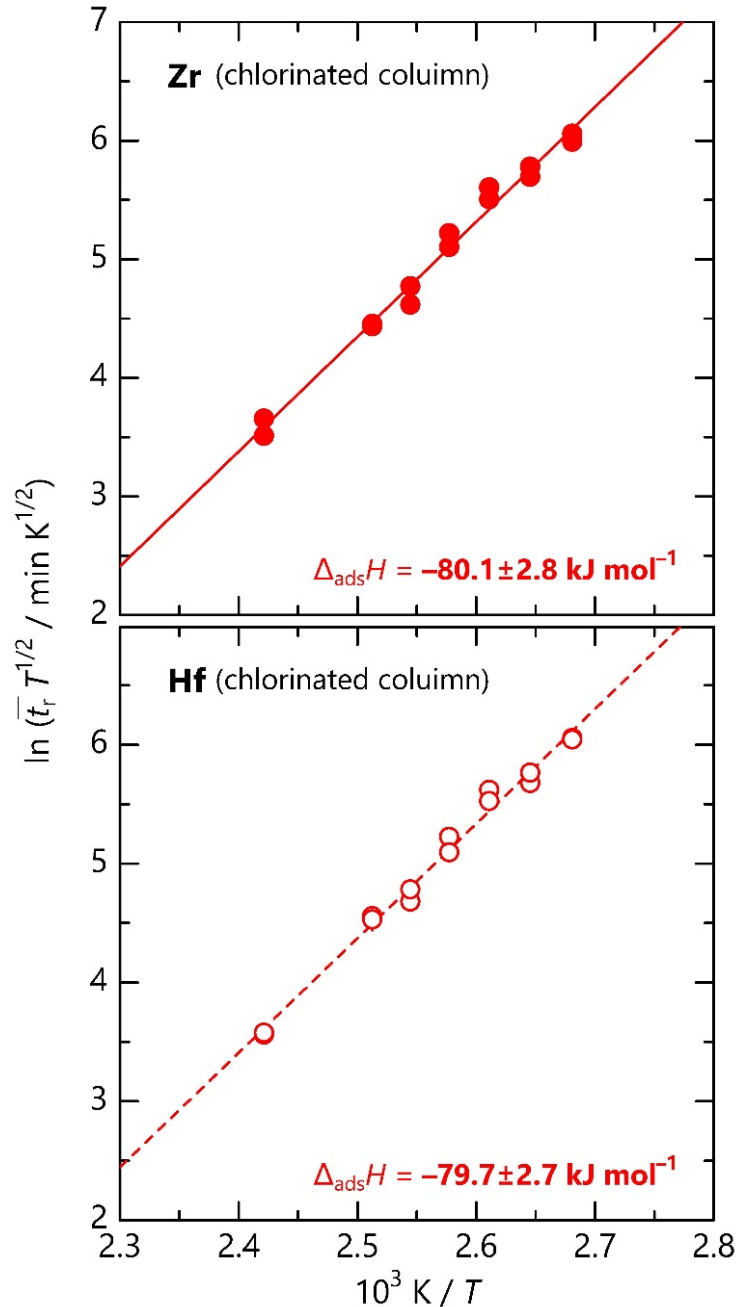
表面で「Cl増加 ⇔ OH減少」を確認

## □ 塩素化条件・・・ $600^\circ\text{C}$ , 2 h 以上

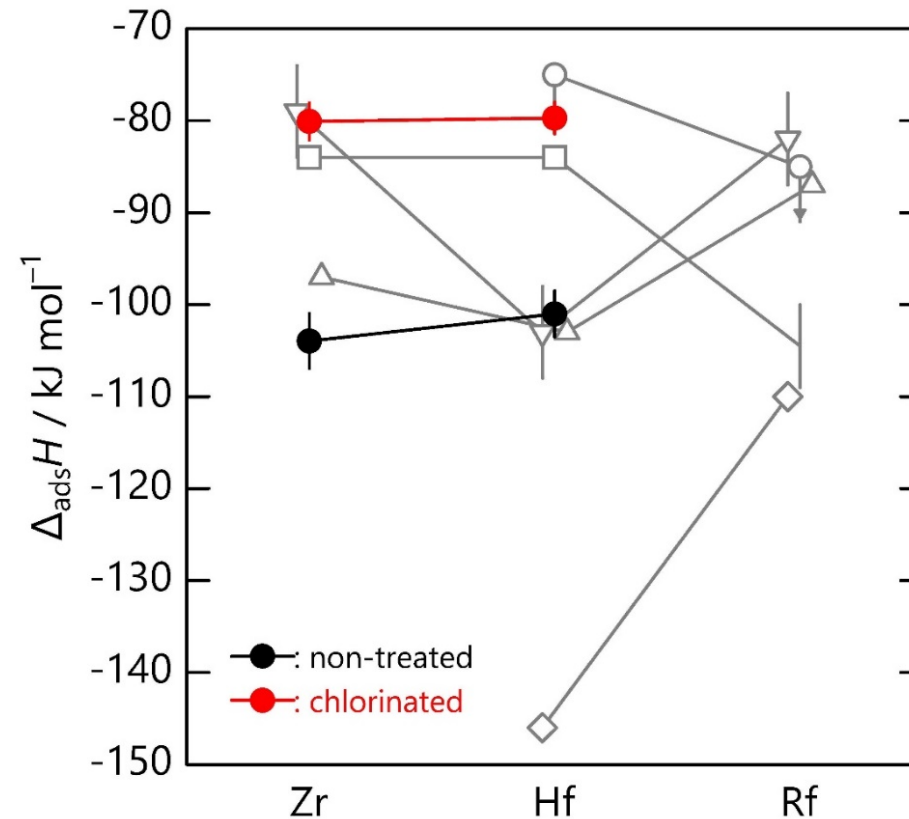
## □ 再現性, 安定性を確認



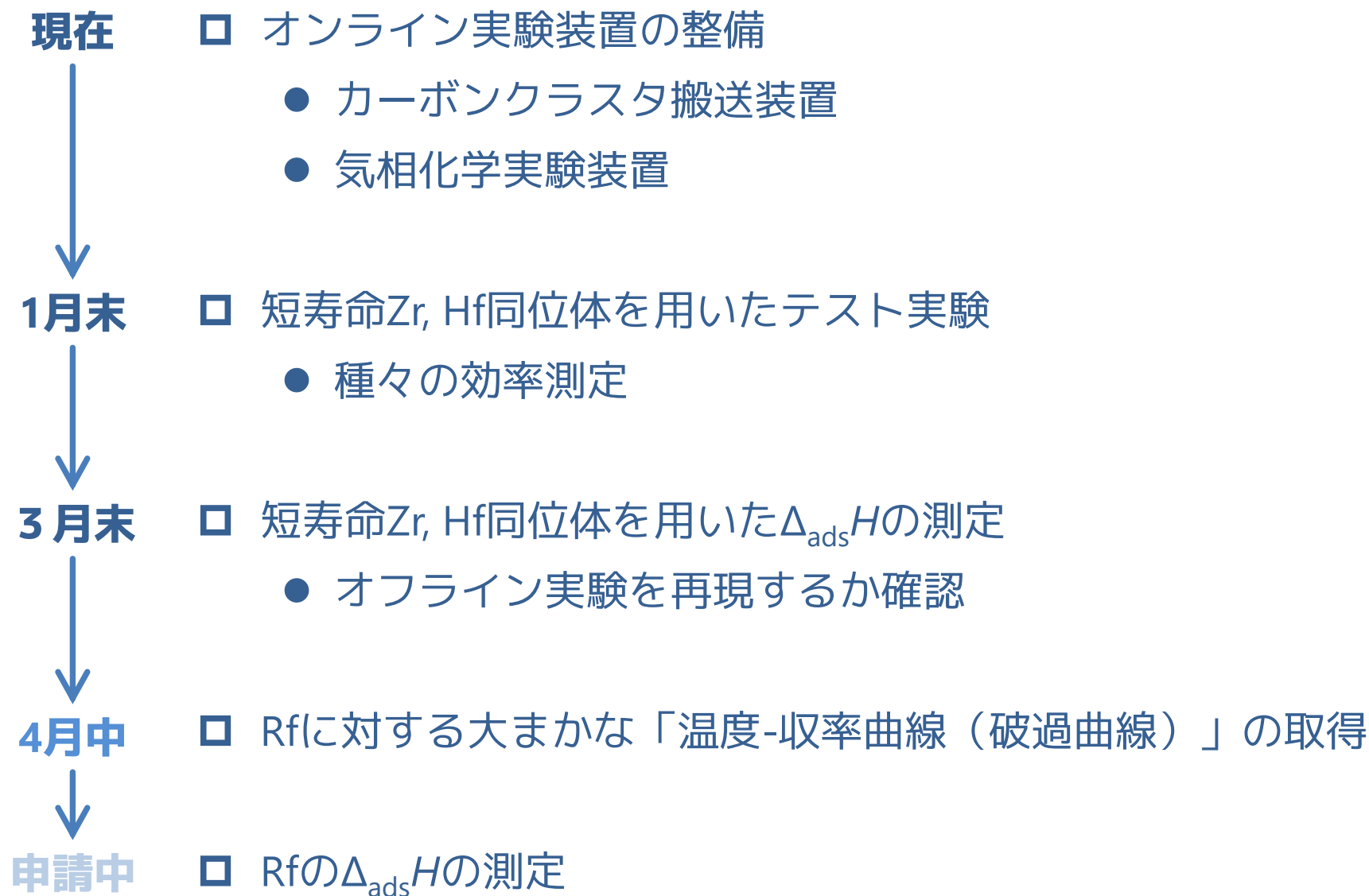
# 塩素化カラムに対する $\text{ZrCl}_4$ , $\text{HfCl}_4$ の $\Delta_{\text{ads}}H$



- $\ln(\bar{t}_r \sqrt{T})$  v.s.  $1/T$ の解析が可能
- 無処理のカラムよりも $-\Delta_{\text{ads}}H$ が小さい  
吸着サイトの違いか ( $-\text{OH} \rightarrow -\text{Cl}$ )
- 塩素化カラムを使用したオンライン実験へ

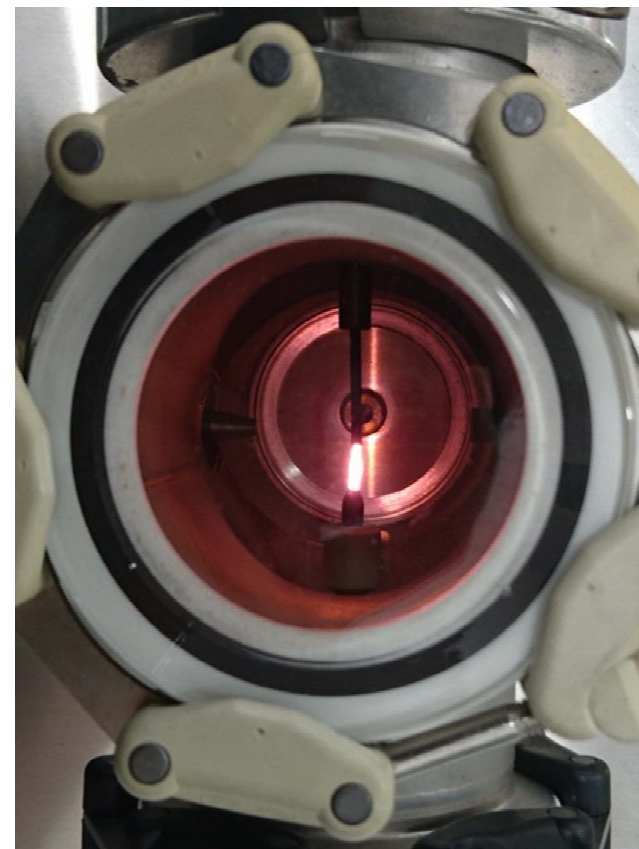
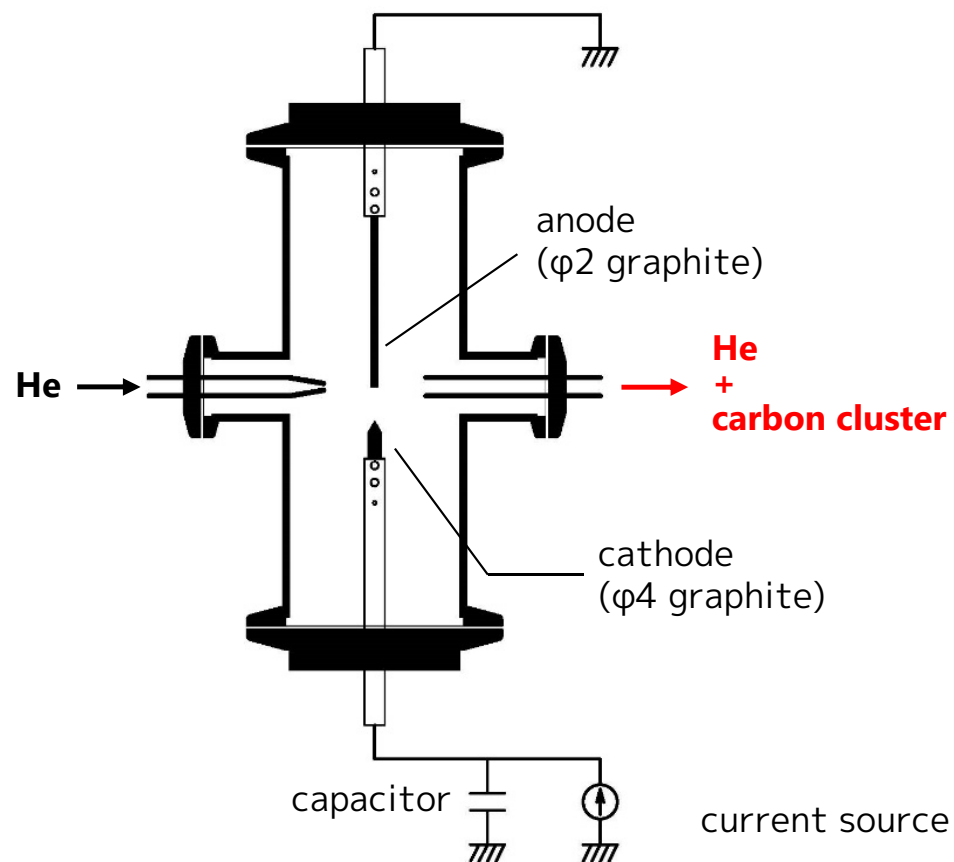


# オンライン実験の計画





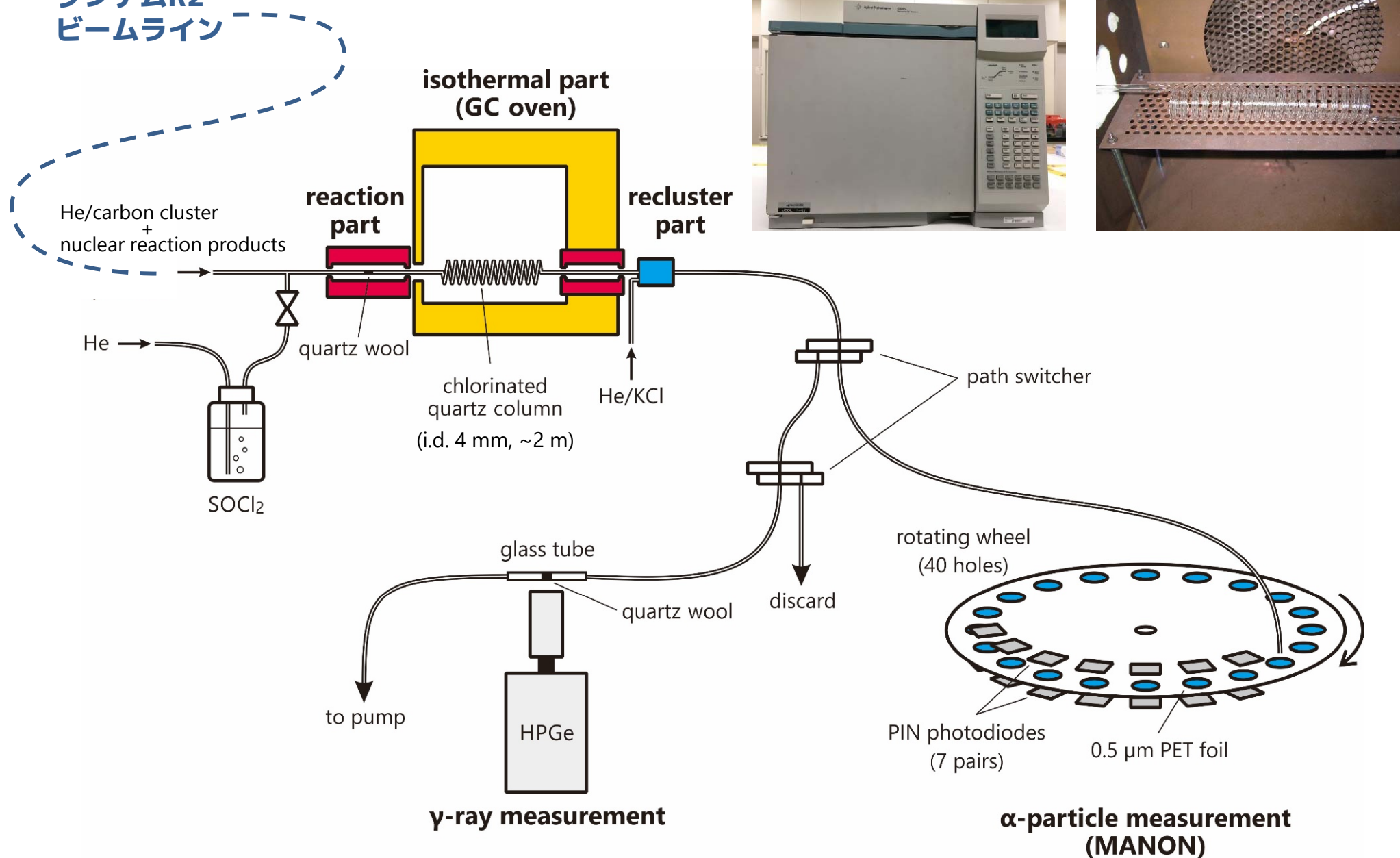
## Carbon cluster generator



- ❑ KCIによる搬送は不適（高温で石英ガラスを失透・劣化）
- ❑ DCパルス放電によるスパッタリング（平均粒径 数十nm）
- ❑ 放電周期 > 1 ms (< 1 kHz) ・ ・ ・ 10 nF, 20 mA, 2 kV
- ❑ 一定の放電条件になるよう，電極距離を自動制御

# オンライン気相化学実験装置

タンデムR2  
ビームライン



- 4族 (Zr, Hf, Rf) 塩化物の気相化学研究における, 石英カラムに対する吸着エンタルピー ( $\Delta_{\text{ads}}H$ ) がばらつく問題に対して, **オフライン実験でZr, Hfの $\Delta_{\text{ads}}H$ を測定することとした。**
- 長寿命無担体Zr, Hfトレーサを用いた, **オフライン等温ガスクロマトグラフィの手法を確立した。**
- クロマトグラムから得られる平均保持時間 ( $\bar{t}_r$ ) から, **装置パラメータ等によらない $\Delta_{\text{ads}}H$ の導出法を考案した。**
- 石英ガラスカラムの表面の-OHを-Clに置換する条件を決定し, **塩素化カラムに対する $\Delta_{\text{ads}}H$ を求めた。**
- 現在, オンライン実験に向けた準備を進めている。