

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名	白井 香里
学位	博士 (理学)
学位記番号	新大院博 (理) 第 463 号
学位授与の日付	令和3年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
博士論文名	ジルコニウムおよびハフニウム塩化物の等温ガスクロマトグラフ挙動の解明とラザホージウムの気相化学研究に向けたオンライン気相化学実験装置の構築
論文審査委員	主査 准教授・後藤 真一 副査 教授・生駒 忠昭 副査 教授・丸山 健二 副査 研究副主幹・佐藤 哲也

博士論文の要旨

本学位論文は、超重元素ラザホージウム (Rf) の化学的性質を解明するための基礎研究という位置づけで、周期表における同族元素であるジルコニウム (Zr) およびハフニウム (Hf) 塩化物の等温クロマトグラフ挙動を詳細に研究した結果と、Rfを対象としたオンライン実験に向けた装置開発や実験条件決定についてまとめられている。本論文は以下の6章で構成されている。

第1章では、超重元素の化学、軌道電子に対する相対論的効果、吸着およびクロマトグラフィの理論について解説し、これまでの Rf に対する研究における問題点を指摘したうえで、本研究の意義と目的について述べている。

第2章では、これまでの Zr, Hf, Rf 塩化物の気相化学研究において、石英ガラス製カラムに対する吸着エンタルピーが実験ごとに大きくばらつき、また、元素間の大小関係も異なっている問題を解決するために、表面をあらかじめ塩素化したカラムを用いて等温ガスクロマトグラフィを行い、装置定数のような不確かな値に依存しない新たに開発した吸着エンタルピーの導出法を適用して、より確からしい吸着エンタルピーを求めた結果について述べている。カラム表面を塩素化した場合、無処理のカラムに比べ、吸着エンタルピーの絶対値が小さくなり、また、ZrCl<sub>4</sub>とHfCl<sub>4</sub>とではほとんど違いがないことを明らかにした。カラム表面を塩素化することで、安定した一定の表面状態を実現することができ、この表面と塩化物との吸着は単純な物理吸着であることがわかった。第3章では、4族元素の気相化学実験において系内に微量の酸素が存在したときの影響を明らかにした。種々の酸素濃度で、無処理カラム、塩素化カラムを用いた際のZrCl<sub>4</sub>およびHfCl<sub>4</sub>のクロマトグラムを測定したところ、塩素化カラムを用いると10 ppm程度の酸素濃度でも酸素がない場合と同様の結果が得られ、また、吸着エンタルピーも誤差の範囲で一致した。前章の結果と合わせ、表面を塩素化したカラムを用いた4族元素塩化物のクロマトグラフ挙動の詳細な研究はこれまでに例のないもので、超重元素の気相化学研究において画期的成果と言える。

第4章では、オンライン実験を見据えた基礎研究として、四塩化炭素に代わる塩素化剤に塩化チオニルが利用可能かどうかを実験的に調べた。オフライン実験では、実験に時間的な制約がない

ため、四塩化炭素を用いて比較的穏やかな条件で実験することができたが、オンライン実験では短寿命核種を扱うため、迅速かつ高効率での反応が求められる。そこで、より反応性の高い塩化チオニルを用いることとした。その結果、四塩化炭素にくらべ、反応効率は同等程度、反応速度はかなり早いことが分かった。また、塩化チオニルを用いて得られた吸着エンタルピーは四塩化炭素を用いた時と同様の値となった。第5章では、Rfを対象としたオンライン実験に向けた装置開発についてまとめられており、特に、核反応生成物を照射室から化学実験室へ搬送する効率と、塩化物を生成する効率の向上を目指した結果について詳細に述べている。核反応により生成した短寿命 Zr および Hf 同位体を用いたオンライン実験により、装置全体の効率が従来の3倍程度向上し、 $^{261}\text{Rf}(t_{1/2} = 68 \text{ s})$  を対象とした実験を行うのに十分な性能を有することが確認できた。第6章では、2~5章の結果を総括し、将来的な Rf 実験に向けた展望について述べている。

#### 審査結果の要旨

104 番元素ラザホージウム (Rf) に対してこれまで行われてきた気相化学研究では、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、塩化物の石英ガラス製カラムに対する吸着エンタルピーが求められてきたが、実験ごとの値のばらつきが大きく、元素間の大小関係も異なっていた。本学位論文では、この問題点を解決するため、表面をあらかじめ塩素化したカラムを用いて等温ガスクロマトグラフィを行い、また、装置定数のような不確かな値に依存しない吸着エンタルピーの導出法を新たに開発し、 $\text{ZrCl}_4$  および  $\text{HfCl}_4$  に対してより確からしい吸着エンタルピーを導出することに成功した。さらに、実験系内にわずかな酸素が存在した場合の影響についても詳細に調べ、10 ppm 程度の酸素濃度であれば、表面を塩素化したカラムを用いることで、酸素のない場合と同様の吸着エンタルピーが求められることを確認した。また、将来的な Rf 実験に向けた塩素化剤の選定や高性能な装置の開発を行い、Zr および Hf の短寿命核種を用いたオンライン実験により、 $^{261}\text{Rf}$  の実験が可能であることを実証した。

$\text{ZrCl}_4$  および  $\text{HfCl}_4$  に対する吸着エンタルピーが求められたことは、Rf に対する実験の際に Zr や Hf も同時に取り扱うことで、実験の正しさを確認することが可能となる。最初の超重元素である Rf の化学的性質について定量的な議論をすることは、超重元素の化学研究において非常に重要度が高く、この研究成果の重要性は特筆すべきものである。また、新たに構築した気相化学実験装置は、Rf 実験を行うのに十分な性能を有しており、今後この装置を用いた実験の実施が期待されている。

令和3年2月5日に学位論文を提出し、その後3名の審査委員と個別に面談形式での審査を行った。論文の内容に関する説明と質疑応答の結果、各委員から博士の学位にふさわしい研究および論文であることが認められ、面談による審査は合格とされた。この面談において、各審査委員から内容および体裁についてのアドバイスもあり、それらを基に適宜論文を修正した。参考論文の一つは、本学位論文の第2章をまとめたものであり、申請者が筆頭著者となっている。よって、本論文は博士(理学)の博士論文として十分であると認定した。