



## 異常同位体効果

——質量に依存しない同位体効果——

藤井俊行

## 1 はじめに

同位体の化学的な性質はわずかながら異なり、この違いによって生じる化学的效果は、化学同位体効果（もしくは単純に同位体効果）と呼ばれている。広く一般には、同位体効果は質量の相違のみによって生じると認識されているようであり、学術書等にも同様な記述が多く見受けられる。同位体効果の概念は1990年代後半に大きく修正されたのであるが、同位体化学者以外にそのことを認識している方は少ないのではないだろうか。

同位体効果の常識が覆されたのは、異常同位体効果（質量にかかわらない同位体効果（mass-independent isotope effect））が発見されたからであり、その発見には同位体分析技術の高度化が密接に関係している。質量分析計と同位体分析技術が急速に進歩している今日、より正確に同位体効果が評価できるようになってきた。ここでは、化学平衡における同位体効果、特に質量にかかわらない同位体効果について解説する。

## 2 質量に依存する同位体効果

化学交換法は、同位体効果に基づく同位体分離法の一つであり、簡便かつ経済的な手法として知られている。化学交換反応における同位体効果は分子内の振動エネルギーに起因する同位体効果であるとして、その理論がBigeleisenとMayerによって明確に述べられている<sup>1)</sup>。1947年の論文発表以来、Bigeleisen-Mayerの理論は、同位体効果の基礎理論として、同位体化学の礎となっている。

化学交換反応の一例として、単一段の溶媒抽出系を考えてみる。 $m$ （重い同位体）と $m'$ （軽い同位体）の同位体を有する元素が2相に分配するとき、その同位体分離係数 $\alpha$ は

$$\alpha = \frac{\{[m]/[m']\}_{\text{有機相}}}{\{[m]/[m']\}_{\text{水相}}} \dots\dots\dots (1)$$

Anomalous Isotope Effects.

として定義され、同位体濃縮係数 $\epsilon$ は $\epsilon$

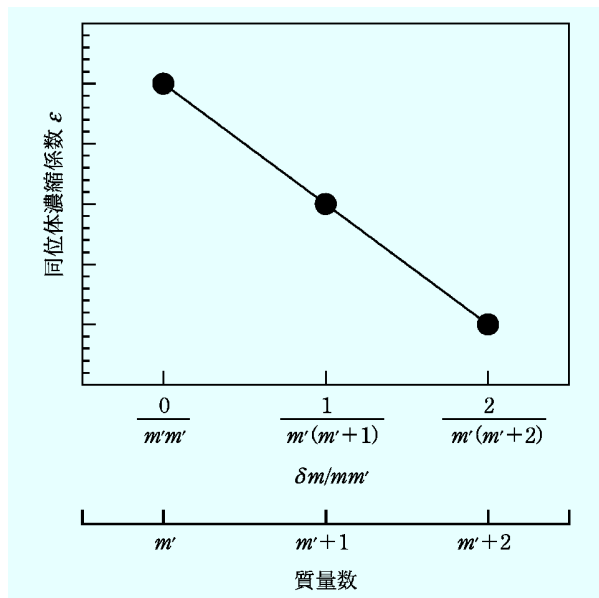


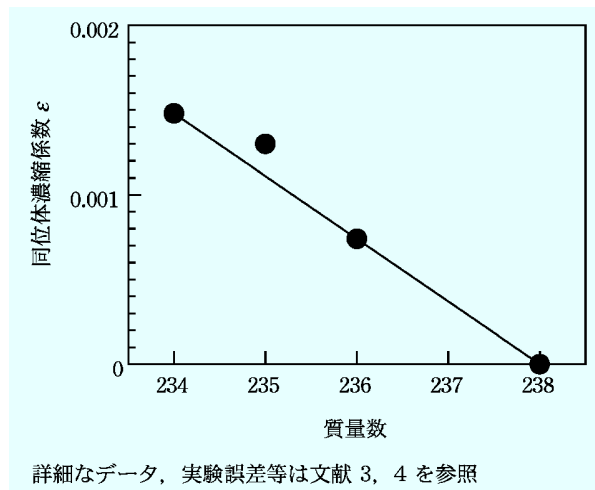
図1 質量に依存する同位体効果

### 3 異常同位体効果 (奇/偶同位体効果) の発見

1947年以降40年以上、Bigeleisen-Mayerの理論に反する同位体効果は発見されなかった。それは、化学交換法が $\delta m/mm'$ が有効である特定の軽元素の同位体分離にしか応用されてこなかったことと、それらの元素の多くは三つ以上の主たる同位体を有していなかったことが原因ではないと思われる。また、Bigeleisen-Mayerの理論が非常に洗練されたものであることを考慮すれば、過去の同位体分析の精度と確度をもって、この理論に従わない同位体効果があると指摘することは難しかったであろう。

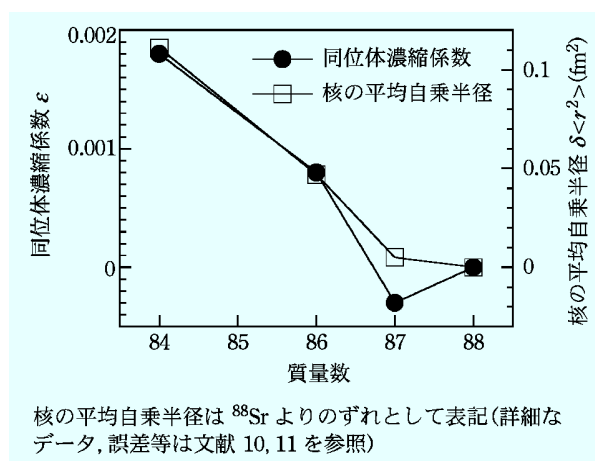
化学交換反応において初めて報告された異常同位体効果は、ウランの酸化還元反応U(IV)-U(VI)を利用したクロマトグラフ分離法における $^{235}\text{U}$ の濃縮挙動についてのものである。藤井ら<sup>3)</sup>が発見したその異常同位体効果<sup>3,4)</sup>を図2に再現する。 $^{234}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ の $\epsilon$ が質量に関して比例関係を示すことに対し、 $^{235}\text{U}$ の $\epsilon$ はその比例関係から逸脱しており、あたかも質量数234.5の同位体のように挙動している。発見当時、この異常性の原因に関しては深く言及されなかったが、奇数質量数同位体 $^{235}\text{U}$ のみが有する核スピンの起因する可能性が示唆された。

この異常同位体効果、すなわち奇数質量数同位体と偶数質量数同位体の濃縮挙動の違いは、奇/偶同位体効果 (odd-even isotope effect) と名付けられ、ガドリニウム<sup>5)</sup>、亜鉛<sup>6)</sup>、ストロンチウム<sup>7,8)</sup>、バリウム<sup>8,9)</sup>に関して、その効果の有無が研究・議論されることとなった。



詳細なデータ、実験誤差等は文献3, 4を参照

図2 ウランの同位体効果



核の平均自乗半径は $^{88}\text{Sr}$ よりのずれとして表記(詳細なデータ、誤差等は文献10, 11を参照)

図3 ストロンチウムの同位体効果、核の平均自乗半径

### 4 奇/偶同位体効果と核電荷分布の類似性

西澤ら<sup>10)</sup>は大環状化合物を用いた溶媒抽出法におけるストロンチウムの同位体濃縮を研究し、 $\epsilon$ と質量の関係が核電荷分布と質量の関係に類似していることに気がついた。その実験結果、およびストロンチウムの核の平均自乗半径<sup>11)</sup>,  $\langle r^2 \rangle$ を図3に示す。図より、偶数質量数同位体に関しては、 $\epsilon$ ,  $\delta \langle r^2 \rangle$ ともに質量に比例した関係がみられるが、奇数質量数同位体である $^{87}\text{Sr}$ については、その比例関係からずれていることが分かる。この特徴の類似性から、奇/偶同位体効果には核電荷分布の同位体間での違いが影響しているのではないかと指摘された。

分光学的分野では、原子スペクトル線の振動数が同位体によってわずかにずれるアイソトープシフトという現象が古くから知られている。これは、原子のエネルギー準位が原子核と軌道電子の相互作用により同位体間で異なっているため、外殻電子の遷移エネルギー $\Delta E$ に、同

位体間のずれ  $\delta\Delta E$  が現れるというものである。アイソトープシフトに関する詳細は専門書<sup>12)</sup>を読んでいただきたいが、簡単にその内容を紹介する。

- マスシフト (mass shift) : 核の運動量が軌道電子の運動量に加算されることにより起こるアイソトープシフト。 $\delta\Delta E$  は  $\delta m/mm'$  に比例する。
- フィールドシフト (field shift) : 軌道電子が核内に存在確率をもつために、核の大きさと形 (nuclear size and shape) の情報が伝搬して起こるアイソトープシフト。 $\delta\Delta E$  は  $\delta \langle r^2 \rangle$  に比例する。一般に、軽い元素ではマスシフトが優勢であり、重い元素ではフィールドシフトが優勢であると言われている。
- 超微細分裂シフト (hyperfine splitting shift) : 核スピン量子数と電子の全角運動量のカップリング ( $I$ - $J$  カップリング) によって起こる、エネルギー準位の微細分裂に起因するアイソトープシフト。偶数原子番号元素の偶数質量数同位体は、核スピンのため、このシフトは起こらない。

これらアイソトープシフトは軌道電子 (外殻電子) に起こる現象であるから、化学交換反応における同位体効果と関連があってもなんら不思議はない。西澤ら<sup>13)</sup> は、大環状化合物を用いたアルカリ金属元素の同位体分離を例として、同位体効果にアイソトープシフトの概念を導入することを試行している。

## 5 Bigeleisen の新しい理論

化学交換反応における異常同位体効果の研究には、多くの日本人同位体化学者がかかわっていたのであるが、その現象を説明する新しい理論を打ち立てるまでには至らなかった。Bigeleisen-Mayer の理論にフィールドシフトの効果を補正項として加え、新しい理論を発表したのは Bigeleisen 本人であった<sup>4)</sup>。実に 1996 年のことである。

$\varepsilon$  は Bigeleisen の新しい理論によると次式となる。

$$\varepsilon = \frac{hc}{kT} \nu_{\text{is}} a + \frac{1}{24} \left( \frac{h}{2\pi kT} \right)^2 \frac{\delta m}{mm'} b \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $\nu_{\text{is}}$  はフィールドシフト (波数) である。 $a, b$  はそれぞれフィールドシフトと質量が  $\varepsilon$  に与える寄与の重みで、スケーリングファクター (scaling factor) と呼ばれている。その他は一般的な物理化学記号である。第 1 項がフィールドシフト効果の項、第 2 項が Bigeleisen-Mayer の理論による質量効果の項である。Bigeleisen の新しい理論には、いくつかの補正項があげられているが、フィールドシフトが異常同位体効果の主たる原因であるとして、藤井ら<sup>3)</sup> が発表したウランの奇/偶同位体効果の原因を説明している。この Bigeleisen の新しい理論によって、異常同位体効果 (奇/偶同位体効果) が質量にかかわらない同位体効果であることが明

らかになった。なお、ウランの同位体効果には、質量効果の 3 倍の大きさのフィールドシフト効果が寄与していると発表された。フィールドシフト効果の項は決して“補正”項ではない。

現時点では、スケーリングファクターは実験値から決定するしかない。その方法は二つある。一つ目の方法は、一定温度条件下で化学実験を行い、得られた  $\varepsilon$  について式(3)で解析する方法である。この方法の利点は、1 条件の実験結果のみで  $a, b$  が決定できる点であり、欠点は  $a, b$  という二つの変数を求めるため、三つ以上の同位体 (二つ以上の同位体ペア) を有する元素にしか適用できないことである。また、 $\langle r^2 \rangle$  と質量の相関が比例関係に近いほど、解析結果の信頼性は下がる ( $\delta \langle r^2 \rangle$  と  $\delta m/mm'$  の相関が比例関係であるときは解析できない)。二つ目の方法は、いくつかの温度条件下で化学実験を行い、得られた  $\varepsilon$  について式(3)で解析する方法である。すなわち縦軸に  $\varepsilon$ 、横軸に  $1/T$  をとり、実験結果と原点を通る二次曲線を解析するのである。この方法の利点は、解析が同位体数や  $\langle r^2 \rangle$  の特徴に左右されないことであり、欠点は、化学実験を行える温度範囲が絶対温度に比べて狭いため、狭い温度領域の実験結果から原点を通る二次曲線を外挿することになり、そのため、 $\delta\varepsilon/\delta T$  を正確に評価しなければ、回帰曲線の信頼性が著しく悪くなる点である。

論文発表は Bigeleisen に遅れるも、同じ年に藤井ら<sup>14)</sup> は、自身が発見したウランの奇/偶同位体効果の原因がアイソトープシフトにあることを、独自で発見・報告している。同研究グループは、特に  $\varepsilon$  の温度の依存性から、式(3)の各項を分離する研究に精力的に取り組んでおり、実験結果や解析法の詳細が近年発表された論文にまとめられている<sup>15)</sup>。同位体効果の基礎理論における温度の取り扱い、石田<sup>16)</sup> のレビューに丁寧に述べられており、併せて読めば同位体効果の温度依存性が理解しやすいであろう。

現在までに、Bigeleisen の新しい理論を基盤として、40 報以上の同位体効果に関する研究論文が報告されている。質量効果のみで説明ができない実験結果を明示した上で、特にフィールドシフトと同位体効果の相関に着目している研究<sup>17)~28)</sup> を表 1 に列挙した。表 1 において特筆すべきことは、遷移金属元素、アルカリ土類元素、ランタニド元素のいずれにおいても (酸化還元系、配位子置換系を問わず)、フィールドシフト効果が観測されているということである。

## 6 二つのフィールドシフト効果

新しく導入されたフィールドシフト効果は、電子状態の同位体効果への寄与を表したものである。その概念を図 4 に示す。同位体  $m, m'$  と配位子 L からなるアイソトポマー (isotopomer)  $mL, m'L$  について、それらが調

表1 フィールドシフトの効果に関する研究

元素	手法	著者	参考文献
Zn	液体クロマトグラフィー	西澤ら	17
Ti, Cr, Sm, Nd, Gd	溶媒抽出法	藤井ら	18~22
Yb, Sm	アマルガム抽出法	Dembiński ら	23, 24
Gd	液体クロマトグラフィー	Ismail ら	25
Sr	液体クロマトグラフィー	芝原ら	26~28

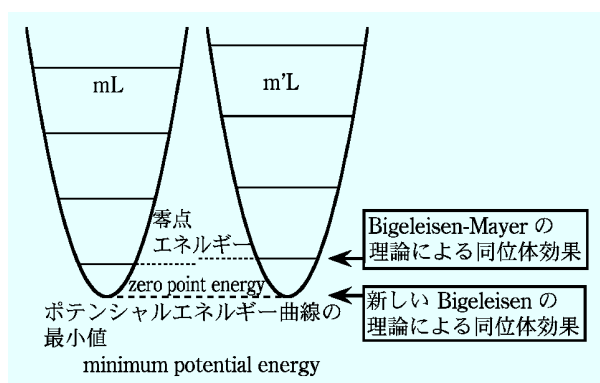


図4 アイソトポマーの調和振動ポテンシャルエネルギー曲線の比較

和振動する際のポテンシャルエネルギー曲線を簡単に表した。従来の同位体効果は、零点エネルギー（振動エネルギー）に起こる質量効果であり、フィールドシフト効果はポテンシャルエネルギー曲線の最小値に起こる同位体効果である。

この効果以外にも、もう一つフィールドシフト効果が存在する。それは、分子の振動における力の定数  $\kappa$  に起因するものである。従来、力の定数はアイソトポマー間では差がないものとして取り扱われてきた。しかし、アイソトープシフトからも分かるように、軌道電子に核の情報伝搬している以上、化学結合している分子の  $\kappa$  がアイソトポマー間で同じであるはずがない。Schlembach と Tiemann<sup>29)</sup> は、2 原子分子の振動において核に有限の体積を与え、その分子の  $\kappa$  のアイソトポマー間の差  $\delta\kappa$  を理論的に導出した。その結果、 $\delta\kappa$  と  $\delta\langle r^2 \rangle$  は比例関係になることが分かった。このことはすなわち、図4のポテンシャルエネルギー曲線の開き具合は、 $\delta\kappa$  の分だけ異なり、その結果、振動エネルギー準位がずれることになる。そのエネルギーシフトは  $\delta\kappa$  の関数であるから、 $\delta\langle r^2 \rangle$  の関数となる。フィールドシフト効果は、零点エネルギーにも起こるのである。

西澤らは、 $\kappa$  に起こるフィールドシフト効果が異常同位体効果の主たる原因であると考えていたが、Bigeleisen

によって、このフィールドシフト効果は非常に小さい効果であることが示された<sup>30)</sup>。

## 7 マスシフト効果

式(3)にはアイソトープシフトの中のフィールドシフトのみが同位体効果を与える形となっているが、アイソトープシフトとして起こるすべての現象は、同位体効果に反映されてしかるべきではないだろうか。マスシフトの効果に関しては、Bigeleisen の新しい理論の補正項の一つとしても挙げられているし（その影響をウランについて見積ると非常に小さい）、軽い元素のマスシフト効果は1970年代に Kleinman と Wolfsberg<sup>31)~33)</sup> によって、Born-Oppenheimer 近似に対する補正（correction to the Born-Oppenheimer approximation）として研究されている。フィールドシフト効果と同様などらえ方をすれば、マスシフト効果はポテンシャルエネルギー曲線の最小値に影響し、その効果の大きさは  $\delta m / mm' T$  の関数となるはずである。その効果の大小はさておき、同位体効果には質量効果以外にマスシフト効果もあることに注意したい。

## 8 核スピンの起因する同位体効果はあるか

前にも述べたが、ウランの質量にかかわらない同位体効果は、発見当時、奇数質量数同位体 <sup>235</sup>U のみが有する核スピンの起因する効果かもしれないと言及された。Bigeleisen は、新しい理論を発表する際に、<sup>235</sup>U の核スピンの起因する同位体効果を評価し、その効果が非常に小さいと言及している。その評価法は、手順だけをみれば、超微細分裂に関する報告値を用いてエネルギー重心を計算し、その重心の0からのずれを核スピンの与える同位体効果とするというものになっている。超微細分裂は、核スピンを有する同位体のエネルギー準位がフェルミ接触相互作用（Fermi contact interaction）によって分裂するもので、あるエネルギー重心から高エネルギー側と低エネルギー側に分裂する。従って、そのエネルギー重心をとれば0になるはずである（実験値を用いれば多少0からずれるかもしれない）。その評価法が論理的に正しいのであれば、いかなる場合も核スピンの起因する同位体効果は0になる。しかし、式(3)では説明しきれない余剰の効果が、核スピンを有する同位体の同位体効果に観られることも事実である。核スピンの起因する同位体効果の評価法には、まだ改良の余地があるのかもしれない。

フィールドシフト効果は nuclear size and shape 効果と表されることから分かるように、nuclear shape、すなわち核の4重極モーメントに起因する同位体効果も含まれている。核の4重極モーメントは核スピンの0ならば0であるから、nuclear shape 効果は核スピンの（核の4重極モーメント）を有する同位体だけに特有の

同位体効果であり、核スピン効果の一つであると言えるだろう。フィールドシフト効果には、核スピン効果が内包されていることになる。Knyazevら<sup>34)35)</sup>は、nuclear size効果と nuclear shape効果を個々に求める方法を研究報告している。

核スピンの効果を全く考慮せずにフィールドシフト効果を評価するためには、核スピンの0の同位体のみを用いて同位体効果を評価することが望ましい。中性子の魔法数の関係から、 $\langle r^2 \rangle$ が大きく変化する同位体もあり、こういった同位体を有する元素に着目して研究を行えば、より正確なフィールドシフト効果を評価することができるであろう。

## 9 おわりに

質量にかかわらない同位体効果は、決して異常な同位体効果ではない。その効果を深く知るために、現在も同位体化学者はより詳細な研究に取り組んでいる。そして言うまでもなく、高精度な同位体分析がこれらの研究を支えている。表1の文献を見ていただければ、いずれの研究においてもTIMSもしくはICP-MSの専門家が研究に参加していることが分かるはずである。

この記事を読んで、質量にかかわらない同位体効果に少しでも興味を持っていただければ幸いです。質量にかかわらない同位体効果に関しては、Mioduski<sup>36)</sup>、小高<sup>37)</sup>、西澤<sup>38)</sup>が独自の考えを示しているのので、併せて読んでいただきたい。

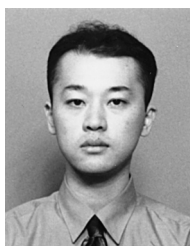
最後に、同位体効果の魅力を余すことなく教えてください。さった西澤嘉寿成先生と、本研究の良き理解者であり、投稿の機会を与えてくださった平田岳史先生に感謝いたします。

## 文 献

- 1) J. Bigeleisen, M. G. Mayer: *J. Chem. Phys.*, **15**, 261 (1947).
- 2) 平田岳史: *ぶんせき*, 2000, 327.
- 3) Y. Fujii, M. Nomura, M. Okamoto, H. Onitsuka, F. Kawakami, K. Takeda: *Z. Naturforsch.*, **44a**, 395 (1989).
- 4) J. Bigeleisen: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3676 (1996).
- 5) J. Chen, M. Nomura, Y. Fujii, F. Kawakami, M. Okamoto: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **29**, 1086 (1992).
- 6) K. Nishizawa, K. Nakamura, T. Yamamoto, T. Masuda: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **11**, 389 (1993).
- 7) T. Oi, H. Ogino, M. Hosoe, H. Kakihana: *Sep. Sci. Technol.*, **27**, 631 (1992).
- 8) K. Nishizawa, K. Nakamura, T. Yamamoto, T. Masuda: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **12**, 1073 (1994).
- 9) A. Kondoh, T. Oi, M. Hosoe: *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 39 (1996).
- 10) K. Nishizawa, T. Satoyama, T. Miki, T. Yamamoto, M. Hosoe: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **32**, 1230 (1995).
- 11) P. Aufmuth, K. Heilig, A. Steudel: *At. Data Nucl. Data Tables*, **37**, 455 (1987).
- 12) W. H. King: "Isotope Shifts in Atomic Spectra", (1984),

(Plenum Press).

- 13) 藤井俊行, 三木崇史, 西澤嘉寿成, 山本忠史: 日本原子力学会「1995年春の年会」予稿集, pp. 567 (1995), (日本原子力学会).
- 14) M. Nomura, N. Higuchi, Y. Fujii: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9127 (1996).
- 15) Y. Fujii, M. Nomura, Y. Ban: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**, 413 (2002).
- 16) T. Ishida: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**, 407 (2002).
- 17) K. Nishizawa, Y. Maeda, F. Kawashiro, T. Fujii, T. Yamamoto, T. Hirata: *Sep. Sci. Technol.*, **33**, 2101 (1998).
- 18) T. Fujii, J. Inagawa, K. Nishizawa: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 1880 (1998).
- 19) T. Fujii, D. Suzuki, K. Gunji, K. Watanabe, H. Moriyama, K. Nishizawa: *J. Phys. Chem. A*, **106**, 6911 (2002).
- 20) T. Fujii, T. Yamamoto, K. Nishizawa, J. Inagawa, K. Gunji, K. Watanabe: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **16**, 985 (1998).
- 21) T. Fujii, T. Yamamoto, J. Inagawa, K. Gunji, K. Watanabe, K. Nishizawa: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **17**, 1219 (1999).
- 22) T. Fujii, T. Yamamoto, J. Inagawa, K. Gunji, K. Watanabe, K. Nishizawa: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **18**, 1155 (2000).
- 23) W. Dembiński, M. Poniński, R. Fiedler: *Sep. Sci. Technol.*, **33**, 1693 (1998).
- 24) W. Dembiński, M. Poniński, R. Fiedler: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **250**, 423 (2001).
- 25) I. M. Ismail, A. Fukami, M. Nomura, Y. Fujii: *Anal. Chem.*, **72**, 2841 (2000).
- 26) Y. Shibahara, K. Nishizawa, Y. Yasaka, T. Fujii: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **20**, 67 (2002).
- 27) Y. Shibahara, H. Takaishi, K. Nishizawa, T. Fujii: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**, 451 (2002).
- 28) Y. Shibahara, K. Nishizawa, Y. Yasaka, T. Fujii: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **21**, 435 (2003).
- 29) J. Schlembach, E. Tiemann: *Chem. Phys.*, **68**, 21 (1982).
- 30) J. Bigeleisen: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **95**, 4808 (1998).
- 31) L. I. Kleinman and M. Wolfsberg: *J. Chem. Phys.*, **59**, 2043 (1973).
- 32) L. I. Kleinman and M. Wolfsberg: *J. Chem. Phys.*, **60**, 4740 (1974).
- 33) L. I. Kleinman and M. Wolfsberg: *J. Chem. Phys.*, **60**, 4749 (1974).
- 34) D. A. Knyazev, G. K. Semin, A. V. Bochkarev: *Polyhedron*, **18**, 2579 (1999).
- 35) D. A. Knyazev, M. S. Myasoedov: *Sep. Sci. Technol.*, **36**, 1677 (2001).
- 36) T. Mioduski: *Comments Inorg. Chem.*, **21**, 175 (1999).
- 37) 小高正敬: *放射線科学*, **42**, 53 (1999).
- 38) 西澤嘉寿成: *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **48**, 71 (2000).



藤井俊行 (Toshiyuki Fujii)

京都大学原子炉実験所 (〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西2-1010)。大阪大学大学院工学研究科原子力工学専攻博士後期課程修了。工学博士。◀現在の研究テーマ▶化学交換反応における同位体効果。  
E-mail: tosiyuki@HL.rri.kyoto-u.ac.jp