

化学交換反応において質量にかかわらない同位体効果

Mass-independent isotope effects in chemical exchange reactions

藤井 俊行 [1]

Toshiyuki Fujii[1]

[1] 京大・原子炉

[1] KURRI, Kyoto Univ.

<http://hlweb.rri.kyoto-u.ac.jp/npc-lab/>

化学交換反応における同位体分別の基礎理論は、Bigeleisen、Mayer、Urey によって 1947 年に論文発表された。その理論は、同位体濃縮係数はアイソトポマーの分子内振動エネルギーから計算できるというものである。振動エネルギーは質量に律されるため、結果として得られる同位体濃縮係数は質量依存の同位体効果しか表さない。1996 年、長きにわたり信じられてきた質量依存の理論は Bigeleisen 自身によって修正された。質量にかかわらない同位体効果の項が新たに導入され、その項はフィールドシフトに起因する項であった。フィールドシフトは軌道電子のエネルギーに起こるアイソトープシフトのひとつであり、核の大きさや形が同位体間で異なるために起こるものである。その変化は質量数に比例しない。従ってフィールドシフト効果は質量にかかわらない同位体効果であるといえる。Bigeleisen によって修正された同位体濃縮係数（同位体分離係数の自然対数、 $\ln \alpha$ ）を表す式は、 $\ln \alpha = \delta(r^2)A + (\delta m/m)B$ である。ここで、 $\delta(r^2)$ は核の平均自乗半径の同位体差を、 δm は同位体の質量 m と m' の差を表す。右辺第一項はフィールドシフト効果の項、すなわち新たに導入された質量にかかわらない同位体効果の項である。右辺第二項は従来の質量効果の項である。 A と B は各同位体効果が寄与する重みを表すスケーリングファクターである。Bigeleisen によって 1996 年に新たな理論が提唱されてから今日に至るまで、Ti、Cr、Ni、Zn、Sr、Zr、Mo、Ru、Cd、Te、Ba、Nd、Sm、Gd、Yb、U などの元素について、質量にかかわらない同位体効果が実験室規模の化学交換反応実験にて発見されており、その効果はフィールドシフト効果であるとして説明されている。

近年行われた実験室規模の化学交換反応実験において、藤井らはいくつかの元素（Cr、Mo、Ru、Cd、Te）について、質量にかかわらない同位体効果が存在することを発見した。同位体比測定に関しては、精度が 100ppm 未満であるマルチコレクター ICP 質量分析計を用いた。いずれの元素についても、質量にかかわらない同位体効果が起こり、その効果はフィールドシフト効果として説明可能であった。得られた結果は、次のような示唆を与える。それはすなわち、「自然界において、化学反応を経ることにより起こる同位体分別には質量に依存しない同位体効果、すなわちフィールドシフト効果が起こる可能性がある」ということである。この示唆が妥当であるかどうかは、これまで自然界において発見されている異常同位体分別について、それらが核電荷分布の特徴を表しているかどうかを調査すればよい。

藤井らは、Bigeleisen 1996 理論を用いて隕石（Allende 隕石中の FUN インクルージョン、炭素質系コンドライト、普通コンドライトなど）中に見られる同位体異常を説明しようと試みた。これまでに見つかっている同位体異常のいくつかは、明らかに元素合成理論（ s プロセスや r プロセス）では説明できないことが分かっており、特にそれらの同位体分別の特徴は核電荷分布の特徴を表していることが分かった。すなわち、元素合成理論を用いて説明できない同位体分別は、フィールドシフト効果として説明できる可能性がある。隕石母体の変性反応や原始太陽系星雲中での凝縮/蒸発過程においてフィールドシフト効果が起こった可能性がある。換言すれば、隕石母体の変性反応や原始太陽系星雲中での凝縮/蒸発過程にかかわる化学種間の同位体交換反応は、核の大きさや形の影響を受けた可能性がある、といえる。