

同位体分別の核の体積効果：相対論的量子化学理論による説明

阿部穰里^{1a)}, 鈴木達也^{2b)}, 藤井靖彦^{2c)}, 波田雅彦^{1d)}

首都大学東京¹⁾, 東京工業大学²⁾

minorita@tmu.ac.jp^{a)}, tasuzuki@nr.titech.ac.jp^{b)}, yfujii@nr.titech.ac.jp^{c)}, hada@tmu.ac.jp^{d)}

概要： 同位体分別平衡に関して、1996年に野村らと Bigeleisen によって提言された原子核の体積効果について、相対論的量子化学理論の観点から現象を説明した。ウラン同位体分別反応に対して、同位体分別係数を定量的な精度で求められる理論を見出し、さらに核の体積効果の起源について分子理論的な考察を行った。

1 はじめに

同位体比の分析は、放射化学、地球化学、宇宙化学を例とした多岐にわたる分野で、われわれに有益な情報を与えてくれる。同位体分別平衡は A' を軽い同位体、 A を重い同位体とすると、一般に $A'Y+AX=AY+A'X$ のように表すことができる。この反応の平衡定数はほぼ 1 に近く、平衡定数から 1 を引いた値を同位体分別係数と呼ぶ。1947年に Bigeleisen と Mayer は、同位体を含む分子（≡アイソトポマー）間で唯一異なるのは分子振動状態であり、同位体化学平衡の起源はすべて、分子振動の差にあるとして、Bigeleisen–Mayer の式を提唱した。

この理論は、約半世紀の間、不動の黄金律として同位体科学の分野で支持されてきた。しかし分子振動の効果だけと考えると、説明がつかない現象も多く観測されている。異常質量効果と呼ばれる、同位体分別係数が質量差にきれいに比例しない現象がその一つである。（図 1 参照）また質量にのみ依存するのであれば、重元素の同位体ほど、相対的な質量差が小さくなるため、分別が起こりにくくなるはずである。しかしながらウランのような重元素でも、平衡状態で同位体が実際に分別可能であり、その理由は長い間解明されなかった。

Bigeleisen–Mayer 理論の矛盾に対して決着をつけたのは、1996年に発表された野村らによる、ウラン 4価–6価の酸化還元反応の同位体分別実験である。図 1 は分別係数に比例する値 θ と質量数の関係を表しているが、233 と 235

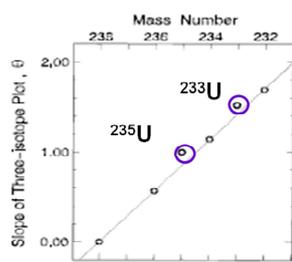


図 1. ウラン同位体分別実験の異常質量効果

の奇数番の同位体だけが検量線からずれている。（測定誤差は小さい丸の内部）野村らはこれらのずれから、原子核の体積効果が起きていることを説明した。

同位体は原子核の質量だけではなく体積も異なっている。したがって、同じ核電荷をもつ同位体間では、核内部の電荷分布が異なり、核の形成する静電ポテンシャルも異なる。（図 2 参照）

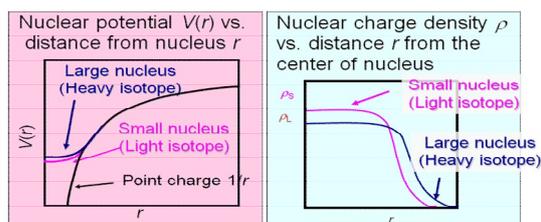


図 2. 核のポテンシャルと核内部の電荷分布の模式図

これによって電子状態は各アイソトポマー間で異なり、この電子状態のエネルギー差が同位体化学平衡の起源になりうる。実際に 233 と 235 のウランでは原子核が変形しており、原子核の二乗平均半径が小さくなっている。Bigeleisen は、この野村らのデータをもとに、分別係数における核の体積項（ $\equiv \ln K_{nv}$ ）の式を以下のように導出した。

$$\ln K_{nv} = (kT)^{-1} \{ [E(AX) - E(A'X)] - [E(AY) - E(A'Y)] \}$$

1996年に核の体積効果の実験的な発見があったものの、本当に核体積の差で電子状態が変化するのかを議論した、量子化学による理論的な検証は不在であった。そこで我々は、ウランの同位体分別反応を、原子核を有限の大きさに設定し、原子核半径をそれぞれの同位体に応じて変化させた分子軌道法を用いて説明できないか考えた。

2 研究内容—原子モデル

同位体分別係数は大変小さい値であるため、高精度計算が望まれる。また重元素を含む系で核の体積効果は顕著になることが知られているため、

相対論的な取り扱いが重要になる。まずは最も精密な方法論が適応できる系として、ウラン 3 価–4 価の酸化還元反応を選んだ。反応物を U^{3+} , U^{4+} という原子モデルで近似し、相対論的に厳密な Dirac 方程式に 2 電子 Coulomb 項を加えたハミルトニアンを用い、多配置 Hartree–Fock 法により波動関数を数値的に求めた。核内部の電荷分布は Fermi 型関数を用いている。各同位体の原子核半径は実験値を用い、原子イオンの全エネルギーを求め、Bigeleisen の式から同位体分別係数の核の体積項、 $\ln K_{nv}$ を算出した。計算結果は 0.0027(235-238 ペア, 293K) となり対応する実験値 0.0031 に対して、非常に近い値が得られた。この理論計算の数値誤差は 0.4% 以下と解析され、図 3 のように、我々の計算でも異常質量効果が再現された[1]。

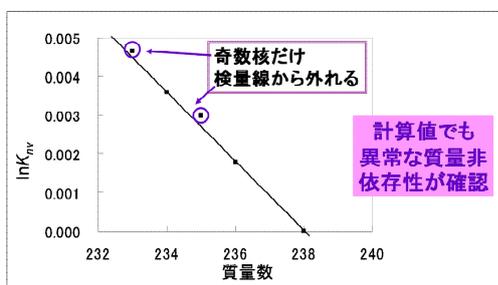


図 3. 計算値による異常同位体効果

3 研究内容—分子モデルと配位子効果

先の研究で、原子専用理論ではうまくいくことがわかったので、今度は分子モデルに対応する理論の検討を行った。核電荷分布モデルを Gauss 型関数にし、単配置理論の Dirac–Hartree–Fock 法を、基底関数展開を用いて解いた。これらの理論は先の原子用の理論よりも多くの近似を含む。そこでまず U^{3+} – U^{4+} 計算で原子モデルの結果を再現するか確認し、これらの近似が適正な基底関数を用いれば再現できることを示した。さらに、 U^{4+} – UO_2^{2+} というモデルで 4 価–6 価の酸化還元反応を考慮し、基底関数の依存性や、核の体積効果が分子振動や分子構造にはほとんど影響しないことを精密に調べた[2]。

実際は約 5M の塩酸水溶液中で反応がおこるため、図 4 のような、 Cl^- を配位子に持つウラン錯体がより現実的なモデルと考えられる。そこで、図 4 の分子を反応物とし、4 価–6 価の分別係数を求めたところ、計算値：0.00190~0.00195、実験値：0.0024 となり、よい一致が得られた。また、仮想的に Cl^- をほかのハロゲンに置換し、化学結合と核の体積効果の関係を調べた。

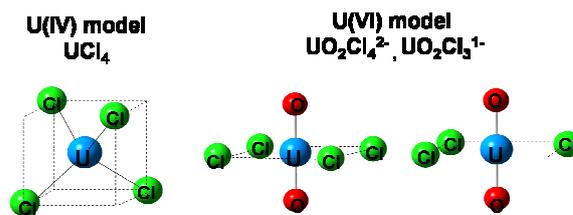


図 4. ウラン 4 価–6 価の反応物モデル

4 まとめ

ウランの同位体分別反応を例に、核の体積効果について第一原理に基づく理論化学的な考察を行った。相対論的な Dirac 法を基盤として、有限核モデルを導入した原子理論や分子理論を用いることで、同位体分別平衡の核の体積効果の実験値を再現することを示した。

この核の体積効果の問題は、質量非依存分別の一つの起源として、地球化学や宇宙化学の分野で重要である。特に、宇宙の年代測定においては、同位体比の質量依存からのずれを、いつ超新星爆発が起きたかなどの手がかりにしている。しかし測定している隕石が、核の体積効果に影響された同位体分別平衡をそもそも起こしていれば、これまで同定されてきた年代測定そのものが疑わしくなってしまう[3]。このような疑問を解明するのに、理論によるシミュレーションが大変重要になる。なぜなら高精度な同位体分別平衡の実験が一般には難しいからである。今回は計算手法確立という目的のため、小さな分子系への適応であったが、今後の応用としては隕石の結晶状態など中規模分子への適応が重要になる。高精度な相対論的理論を導入しているため、中規模の分子でも非常に大きな計算コストがかかり、次世代スパコンを用いた解析が不可欠となる。

参考文献

- [1] M. Abe, et al., "An *ab initio* study based on a finite nucleus model for isotope fractionation in the U(III)–U(IV) exchange reaction system", J. Chem. Phys., **128**, 144309, 2008.
- [2] M. Abe, et al., "An *ab initio* molecular orbital study of the nuclear volume effects in uranium isotope fractionations", J. Chem. Phys., **129**, 164309, 2008.
- [3] T. Fujii, et al., "Nuclear field vs. nucleosynthetic effects as cause of isotopic anomalies in the early Solar System", Earth and Planetary Science Letters, **247**, 1, 2006.