

5 人工同位体元素

人工放射性元素：人工的に合成される元素（同位体）。安定同位体を持たず（半減期が短く）、人工的に作られる放射性同位体のみからなる元素。テクネチウム、プロメチウム、アスタチン、フランシウム、超ウラン元素（これらの中には天然に存在するものもある）

ポロニウム、フランシウム等は安定同位体を持たないが、84 番元素以降の元素と同様、天然放射性元素の壊変過程で生成される。

5.1 テクネチウム (Tc)

VII A	
${}_{25}\text{Mn}$	1774 年発見。
${}_{43}\text{Tc}$	VII A 族の中では未発見状態で残る。
${}_{75}\text{Re}$	安定元素の中で発見が最も遅く、1925 年発見。

- 43 番元素の発見には、日本人が関係していた。
→1906 年小川：方トリウム石を分析して新元素の化合物と考えられる物質を得る。Mn の同族元素としての性質を有する。“ニッポニウム (Np)” と命名し発表。（実際に Np と印刷された周期表も存在した）しかし、他の研究者の追試によってもニッポニウム存在の確認は得られず、日本人による新元素発見に至らず。
- 1937 年 Perrier、Segré は、重陽子に衝突された Mo からの放射能が 43 番元素であることを確認。新元素が人工的に作られた最初の元素であった。
→ “人工” をギリシア語で *technetos* ということから “テクネチウム” と命名。
最初に作られた核種： ${}^{95\text{m}}\text{Tc}$ (61[日])、 ${}^{97\text{m}}\text{Tc}$ (90.5[日])
- 1939 年 Perrier、Segré は、 ${}^{99}\text{Tc}$ (2.14×10^5 [y]) を確認。この核種はウランの核分裂生成物にも含まれている（収率 6.1%）。それをを用いて、物理的・化学的性質が研究される。
- Tc の中で長寿命の核種は、 ${}^{98}\text{Tc}$ (4.2×10^6 [y])、 ${}^{97}\text{Tc}$ (2.6×10^6 [y])、 ${}^{99}\text{Tc}$ (2.14×10^5 [y])
→この半減期では、地球ができたときに Tc が既に存在していたとしても現在まで残存しない。
→ニッポニウムのように鉱物中から放射能測定によらず発見したという報告はありえない。Tc はウランの核分裂で生成されるため、極めて微量の Tc は天然にも存在する。

5.2 プロメチウム (Pm)

61 番目の空席：各元素の原子番号が確定した段階で明らかになった。

${}_{60}\text{Nd}$	${}_{61}\text{Pm}$	${}_{62}\text{Sm}$
--------------------	--------------------	--------------------

希土類元素の相互分離の研究を更に進め、分別結晶・分別沈殿法などで Nd と Sm の間のフラクションを分析し、X 線などで新元素確認の研究が行われた。(20 世紀始めにはイオン交換分離は存在しなかった)

- 1917 年 Eder、1922 年 Hadding が 61 番らしきものを発見したと主張するが、後に否定。
- 1926 年 Hopkins、Yntema (イリノイ大学) は、61 番元素に相当するものを発見と報告。“イリニウム (II)” と発表。
- 1926 年ドイツの 2 つの大学で 61 番元素を X 線分光法で発見したと発表。米国のグループも発表。イタリア、フローレンス王立大学のグループも“フロレンチウム (Fr)” を発表。また、これらの方法で発見されたものに対して否定的な研究もあった。(例：1934 年 Noddack はそれまでの発見報告を全て否定し、61 番元素は放射性であろうと推論した。)
- マンハッタンプロジェクトで、核分裂生成物に関する研究も強力に推進される。イオン交換分離の研究も行われた。

- 1947 年イオン交換分離で 61 番元素に相当する位置に流出する放射性物質 ${}^{147}\text{Pm}$ (2.623[y]) を確認。ギリシア神話のプロメテウスにちなんで、“プロメチウム (Pm)” を命名。
- ${}^{238}\text{U}$ の自発核分裂によっても生成→天然に微量に存在する。

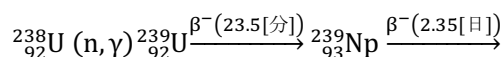
5.3 超ウラン元素

超ウラン元素：原子番号 93 (Np) 以上の元素

- 超ウラン元素を作る最初の研究は、1934 年 Fermi、Segré によりなされた。ウランに中性子照射して、多数の放射性核種を得るが、化学分離技術で超ウラン元素としての確認は不可能であった。当時、まだアクチノイド元素の概念がなく、核分裂の発見 (1938 年) より前のことであった。

① ネプツニウム (Np)

- 1940 年 McMillan、Abelson (カルフォルニア大学)
ウラン酸化物にサイクロトロンによって中性子を衝突させ、核分裂生成物の反跳のエネルギーを測定し、半減期 2、3 日で、よく反跳しないものを発見した。→²³⁹Np

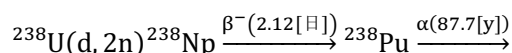


McMillan らによる研究で、Np の化学的性質はウランに似ているが Re に似ていないことが判った。→超ウラン元素の化学的性質の研究の進展へ

- ウランが天王星 (Uranus) を語源としていることより、海王星 (Neptune) からネプツニウムと命名。

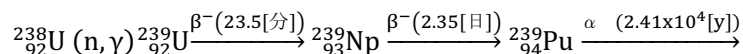
② プルトニウム (Pu)

1940 年カリフォルニア大学の McMillan、Kennedy、Wahl、Seaborg により、60 インチサイクロトロンを用いて、次の反応で生成された。



冥王星にちなんでプルトニウムの名が与えられた。

²³⁹Pu は Kennedy, Wahl, Seaborg, Segre によ 1941 年次の反応で生成



ウラニル 1.2[kg]、2 日間重陽子で衝撃→化学分離。 ²³⁹Pu 0.5[μg]

これにより、²³⁹Pu が核分裂を起こすことが確認された。Pu は天然にも微量に存在する。

③ アメリシウム (Am)、キュリウム (Cm)

- 1944 年 Seaborg はアクチニウム (Ac) 以下の 15 元素をランタノイドの下に括りだすことを提案した。これが、Am 以下の発見に有益となった。
- 1944~45 年 Seaborg、Ghiorso、James、Morgen により、Pu へ He を衝突させることにより Am、Cm を作る研究が行われた。
- 1946 年イオン交換法によって分離に成功し、Am、Cm と命名。(ヨウロピウム、ガトリニウムにならって)

S2 ターム
放射線と環境

④ バークリウム (Bk)、カリホルニウム (Cf)

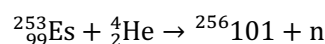
- ターゲットとして十分な Am、Cm を作る必要がある。(4He 衝突) また、効果的な化学的分離法 (イオン交換法) も必要。
- 1949 年バークリウム発見
- 1950 年カリホルニウム発見

⑤ アインシュタインウム (Es)、フェルミニウム (Fm)

1952 年西太平洋での核実験の際に航空機につんだフィルターの塵が問題となり、サンゴ礁から大量の試料を集めて分析。99、100 番元素とされた。(偶然の発見)

⑥ メンデルビウム (Md)

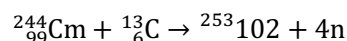
1955 年 Ghiorso、Harvey、Choppin、Seaborg



Es ··· 10⁹ 個以下、数個の ²⁵⁰101

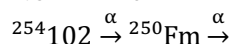
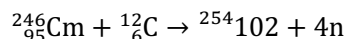
⑦ ノーベリウム (No)

- 1957 年 ANL (米)、Harwell (英)、Nobel Institute (スウェーデン)



により 102 番元素を発見したとし、Alfred Nobel を記念してノーベリウムと命名。

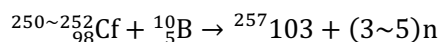
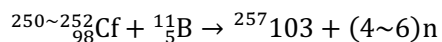
- 追試をした Berkley グループ、旧ソ連の Dubna Lab. の研究グループでは確かめることができなかった。1958 年 Berkley グループは



で既知 Fm を通じて 102 の生成を確認。名称についての混乱。

⑧ ローレンシウム (Lr)

1961 年 Ghiorso、Seaborg



により、半減期 8[秒]の ²⁵⁷103 を得る。Lawrence を記念してローレンシウムと命名。

⑨ 超重元素、超アクチノイド元素

原子番号 100 以上の元素：超重元素

原子番号 104 以上の元素：超アクチノイド元素

104	ラザホージウム	Rf	1969 年	カリフォルニア大学
105	ドブニウム	Db	1970 年	カリフォルニア大学
106	シーボギウム	Sg	1974 年	カリフォルニア大学
107	ボーリウム	Bh	1981 年	ドイツ重イオン研究所

S2 ターム
放射線と環境

108	ハッシウム	Hs	1984年	ドイツ重イオン研究所
109	マイトネリウム	Mt	1982年	ドイツ重イオン研究所
110	ダームスタチウム	Ds	1994年	ドイツ重イオン研究所
111	レントゲニウム	Rg	1994年	ドイツ重イオン研究所
112	コペルニシウム	Cn	1996年	ドイツ重イオン研究所
113	ウンウントリウム	Uut	2004年	ロシアドブナ研究所、未確定
			2004年	日本理研 未確定
				(ジャボニウム Jp を提案)

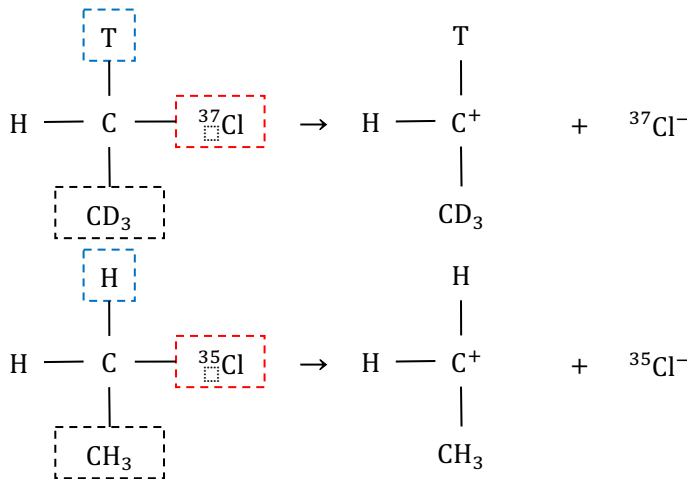
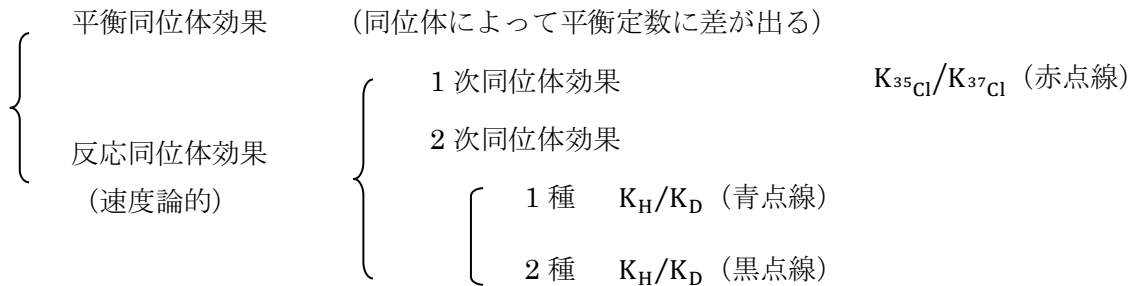
(IUPAC の命名法による暫定名、ラテン語より)

114	ウンウンクアジウム	Uuq	1998年	ロシアドブナ研究所、未確定
			2009年	アメリカローレンスバークレー研究所
			2010年	ドイツ重イオン研究所
115	ウンウンペンチウム	Uup	2004年	ロシアドブナ研究所と米国ローレンスバークレー研究所共同研究チーム、未確定
116	ウンウンヘキシウム	Uuh	1999年	ローレンスバークレー研究所発見を報告するもその後データ捏造が分かる
			2001年	ロシアドブナ研究所、未確定
117	ウンウンセプチウム	Uus	2009年	ロシアドブナ研究所
118	ウンウンオクチウム	Uuo	2006年	ローレンスリバモア研究所とロシアドブナ研究所の研究チーム
				$^{249}\text{Cf} + ^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{294}\text{Uuo}$ (3 元素!)

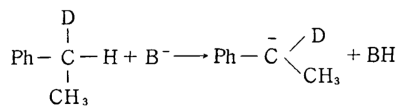
6 同位体効果の理論と応用

化学的性質（核外電子）が同じでも、分子の振動状態等のエネルギー状態が異なり、平衡定数（平衡同位体効果）・速度定数（速度論的同位体効果）に差が出る。

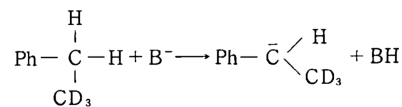
6.1 同位体効果の分類



第1種の2次同位体効果



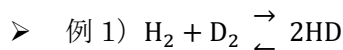
第1種の2次同位体効果



6.2 平衡同位体効果

6.2.1 分子対称性と平衡定数

まず、同位体効果を考えない。→その反応でエネルギー変化なし



H、Dはランダムに分布しているとする。

$\text{H} + \text{D} \cdots N[\text{個}]$ (そのうち、 f_H はH、 f_D はDとする。ただし、 $f_H + f_D = 1$)

$$\text{H}_2 \cdots f_H^2 \cdot \frac{N}{2} \qquad \text{D}_2 \cdots f_D^2 \cdot \frac{N}{2} \qquad \text{HD} \cdots 2f_H f_D \cdot \frac{N}{2}$$

系の体積を V とすると、

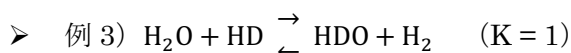
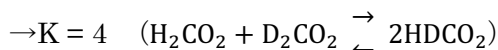
$$K = \frac{\left[\frac{2f_H f_D (N/2)}{V} \right]^2}{\left[\frac{f_H^2 (N/2)}{V} \right] \left[\frac{f_D^2 (N/2)}{V} \right]} = 4$$

※HD 分子を作るのに、2 通りの方法がある。



$$K = \frac{\left[\frac{f_H f_D (N/2)}{V} \right] \left[\frac{f_H f_D (N/2)}{V} \right]}{\left[\frac{f_H^2 (N/2)}{V} \right] \left[\frac{f_D^2 (N/2)}{V} \right]} = 1$$

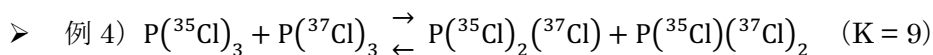
分析を質量分析計で行うと HCOOD と DCOOH は区別できない。



$\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{HDO} \cdots \cdots M$ [個]、 $\text{H}_2 + \text{HD} + \text{D}_2 \cdots \cdots N$ [個]

$\text{H}_2\text{O} \cdots \cdots f_H^2 \cdot M$ $\text{HD} \cdots \cdots 2f_H f_D \cdot N$

$\text{HDO} \cdots \cdots 2f_H f_D \cdot M$ $\text{H}_2 \cdots \cdots f_H^2 \cdot N$



$$\text{P}({}^{35}\text{Cl})_3 \cdots \cdots f_{35\text{Cl}}^3 \cdot \frac{N}{3} \qquad \qquad \qquad \text{P}({}^{37}\text{Cl})_3 \cdots \cdots f_{37\text{Cl}}^3 \cdot \frac{N}{3}$$

$$\text{P}({}^{35}\text{Cl})_2({}^{37}\text{Cl}) \cdots \cdots 3f_{35\text{Cl}}^2 f_{37\text{Cl}} \cdot \frac{N}{3} \qquad \text{P}({}^{35}\text{Cl})({}^{37}\text{Cl})_2 \cdots \cdots 3f_{35\text{Cl}} f_{37\text{Cl}}^2 \cdot \frac{N}{3}$$

※例 1、4 は反応のエントロピー変化より説明可能。($K \neq 1$ は、同位体効果ではない)
ある分子種のエントロピーは回転エネルギー間隔 \ll 熱エネルギーが成り立つ高温域において

$$S^0 = S'^0 - R \ln \sigma$$

S'^0	: 同位体を考えないときのエントロピー
σ	: 対称数 $\sigma_{\text{H}_2} = \sigma_{\text{D}_2} = 2$ 、 $\sigma_{\text{HD}} = 1$ 、 $\sigma_{\text{PCl}_3} = 3$ 、 $\sigma_{\text{Cl}^*\text{Cl}_2} = 1$

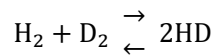
例 1) → $\Delta S^0 = 2R \ln 2$ 、 $K = 4$

例 2) → $\Delta S^0 = 2R \ln 3$ 、 $K = 9$

6.1.2 平衡における同位体効果 (起源)

これまでの議論は同位体効果ではない。

→エントロピー効果 (高温 limit) のみでエネルギー効果を見捨てる



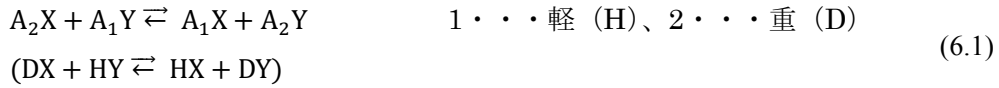
T	K
100[K]	2.3
300[K]	3.3
500[K]	3.6

4 ではないのは、その反応のエネルギー変化が
0 ではないため

交換反応におけるエネルギー変化は、ポテンシャルエネルギーの変化に起因するものではない。(ポテンシャルエネルギーは同じ)

変化するエネルギー = 並進運動、回転運動、振動の量子状態のエネルギー

6.1.3 平衡同位体効果の一般的取扱い（同位体効果の理論）



$$K = \frac{Q_{A_1X} Q_{A_2Y}}{Q_{A_2X} Q_{A_1Y}} = \frac{Q_{A_1X}/Q_{A_2X}}{Q_{A_1Y}/Q_{A_2Y}} = \frac{f_{AX}}{f_{AY}}$$

Q : 分配関数 (partition function) (6.2)

$$Q = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

f : 換算分配関数比

$$Q = Q_{tr} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vib} \quad (6.3)$$

並進 $Q_{tr} = (2\pi M kT)^{3/2} V_M / h^3 \quad (6.4)$

回転 $Q_{rot} = 8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (kT)^{2/3} / h^3 \quad (6.5)$

振動 $Q_{vib} = \prod_{3N-6} \frac{\exp(-hv/2kT)}{1 - \exp(-hv/kT)} \quad (6.6)$

$$f_{AX} = \frac{Q_{A_1X}}{Q_{A_2X}} = \left(\frac{I_{A_1} I_{B_1} I_{C_1}}{I_{A_2} I_{B_2} I_{C_2}} \right)^{1/2} \left[\frac{M_1}{M_2} \right]^{3/2} \prod \exp \left[-\frac{h(v_1 - v_2)}{2kT} \right] \times \frac{\prod \{1 - \exp(-hv_2/kT)\}}{\prod \{1 - \exp(-hv_1/kT)\}} \quad (6.7)$$

Teller-Redlich (分子の異なる自由度が独立。振動が調和的)

$$\left(\frac{I_{A_1} I_{B_1} I_{C_1}}{I_{A_2} I_{B_2} I_{C_2}} \right)^{1/2} \left[\frac{M_1}{M_2} \right]^{3/2} = \prod_j \left(\frac{M_j(1)}{M_j(2)} \right)^{3/2} \prod_i^{3N-6} \frac{v_i(1)}{v_i(2)} \quad (6.8)$$

このとき、(6.7)は、

$$f_{AX} = \frac{Q_{A_1X}}{Q_{A_2X}} = \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{3/2} \prod_i \frac{u_i(1)}{u_i(2)} \cdot \exp \left[-\frac{u_i(1) - u_i(2)}{2} \right] \times \frac{\prod \{1 - \exp(-u_i(2))\}}{\prod \{1 - \exp(-u_i(1))\}} \quad (6.9)$$

ここで、

$$u = \frac{hv}{kT} \quad (6.10)$$

(i) u 小のとき (高温あるいはv小)

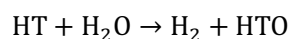
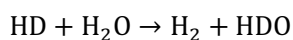
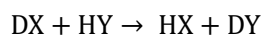
$$\ln K \cong \sum \left(\frac{u_{AY}}{12} \Delta u_{AY} - \frac{u_{AX}}{12} \Delta u_{AX} \right) \propto \frac{1}{T^2} \quad \text{“} \frac{1}{T^2} \text{ law”} \quad (6.11)$$

(ii) u 大のとき (低温あるいはv大)

$$\ln K \cong \frac{1}{2} \sum (\Delta u_{AY} - \Delta u_{AX}) \quad \text{zero-point energy} \quad (6.12)$$

6.1.4 平衡同位体効果の例

- 交換反応



水、水蒸気、水素ガスを接触 → 水素ガス中の重水素やトリチウムを水蒸気経由で水相中に濃縮。

- 蒸留

水の平衡蒸気圧 → $H_2O > HTO$

沸点 → $H_2O < HTO$

蒸留によって、トリチウム水(HTO)を液相に濃縮できる。

表 軽水とトリチウム水の平衡蒸気圧(torr, mmHg)

温度 (°C)	25	60	80	100
P(H ₂ O)	23.756	149.38	355.1	760
P(HTO)	21.7	141.5	341.3	738.8

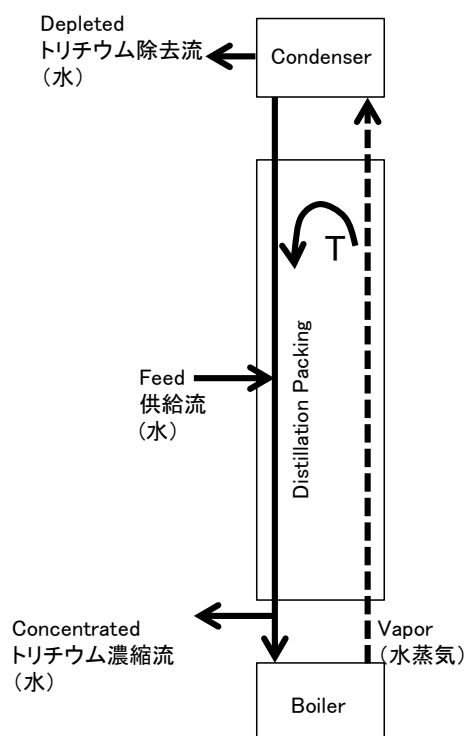


図 蒸溜法

- 低温程大、質量の小さい元素のほうが大

- 吸着

Silica gel、モレキュラーシーブ $H_2O - HTO$ 1.1~1.2 (25°C)

- 金属への吸収

U-H、U-D $\alpha = (D/H)_{\text{gas}} / (D/H)_{\text{metal}} \cong 1.3$ (300~400°C)

6.2 速度論的同位体効果

6.2.1 起源

質量差により振動量子が異なる。

質量差により慣性モーメントが異なり回転量子が異なる。

分子の質量差により並進運動状態が異なる。

6.2.2 理論的取扱い（絶対反応速度論）

- 仮定
- 絶対反応速度論（遷移状態理論）
 - 遷移状態（活性錯合体、中間状態）は反応系と準熱平衡（平衡定数 \bar{K} ）
 - ポテンシャルエネルギー面は同じ

速度論的同位体効果の導出（Bigeleisen、Wolfsberg）



T^\ddagger : 活性錯合体（中間状態） 、 \bar{K} : 平衡定数

速度定数 $(R = [A][B] \cdots)K$

$$K = \frac{kT}{h} \kappa \cdot \bar{K} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B \cdots} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.14)$$

κ : 透過係数（トンネル効果の補正や、遷移状態を超えた後に原系に戻る
ことによる補正）

同位体について

$$K' = \frac{kT}{h} \kappa' \cdot \bar{K}' = \kappa' \frac{kT}{h} \frac{Q'^\ddagger}{Q'_A Q'_B \cdots} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.15)$$

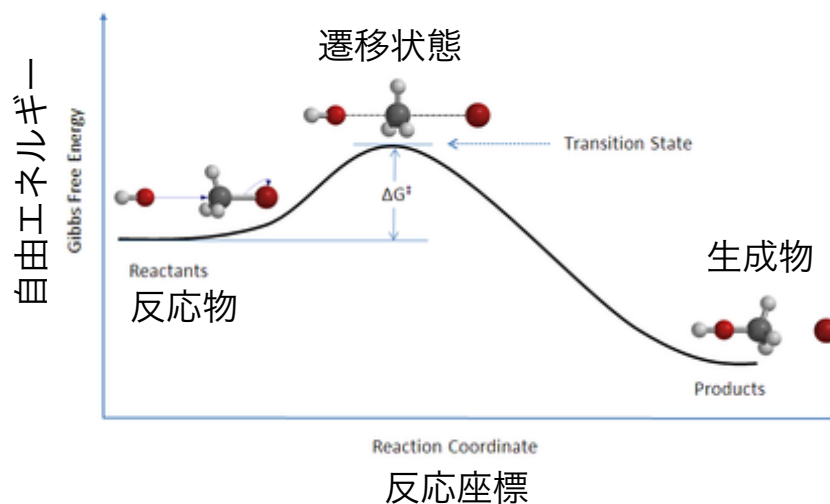


図 反応座標と遷移状態

同位体効果を測る指標：HRR (Harmonic Rate Ratio)

$$\text{HRR} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{S_2 S_1^\ddagger}{S_1 S_2^\ddagger} \cdot \frac{\kappa_2}{\kappa_1} = \text{MMI} \cdot \text{EXC} \cdot \text{ZPE} \quad (6.16)$$

1 … light, 2 … heavy s_i … symmetry number

MMI: mass, moment of inertia EXC: Excitation ZPE: zero – point energy

$T \rightarrow \infty$ のとき、 $\text{HRR} \rightarrow \frac{v_{1L}^\ddagger}{v_{2L}^\ddagger}$ classic (v_L^\ddagger : imaginary frequency)

近似

- 低温 (u 大)

$$\text{HRR} \cong \frac{v_{1L}^\ddagger \prod^{3n-6} u_{2i}/u_{1i} \exp[\sum^{3n-6} (u_{i1} - u_{2i})/2]}{v_{2L}^\ddagger \prod^{3n-7} u_{2i}^\ddagger/u_{1i}^\ddagger \exp[\sum^{3n-7} (u_{i1}^\ddagger - u_{2i}^\ddagger)/2]} \quad \text{第3項の寄与大} \quad (6.17)$$

- 高温 (u 小)

$$\ln[\text{HRR}] = \ln\left(\frac{v_{1L}^\ddagger}{v_{2L}^\ddagger}\right) + \frac{1}{24} \left[\sum_i^{3n-6} (u_{1i}^2 - u_{2i}^2) - \sum_i^{3n-7} (u_{1i}^{\ddagger 2} - u_{2i}^{\ddagger 2}) \right] \quad (6.18)$$

6.2.3 反応における同位体効果の例

- 電気分解

$\text{H}_2\text{O} - \text{HTO}$: 7 ~ 12

- 金属透過

$\mathbb{P}_{\text{H}_2}/\mathbb{P}_{\text{D}_2} = 1.54 \sim 1.68$ } Pd 合金膜

$\mathbb{P}_{\text{H}_2}/\mathbb{P}_{\text{T}_2} \cong 2.0$

- 化学反応

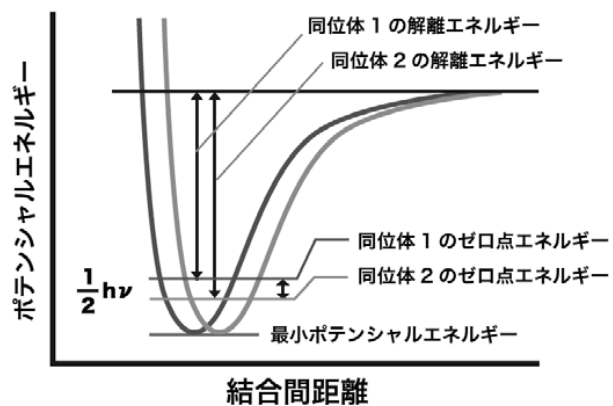


図 平衡論的同位体効果のポテンシャル図

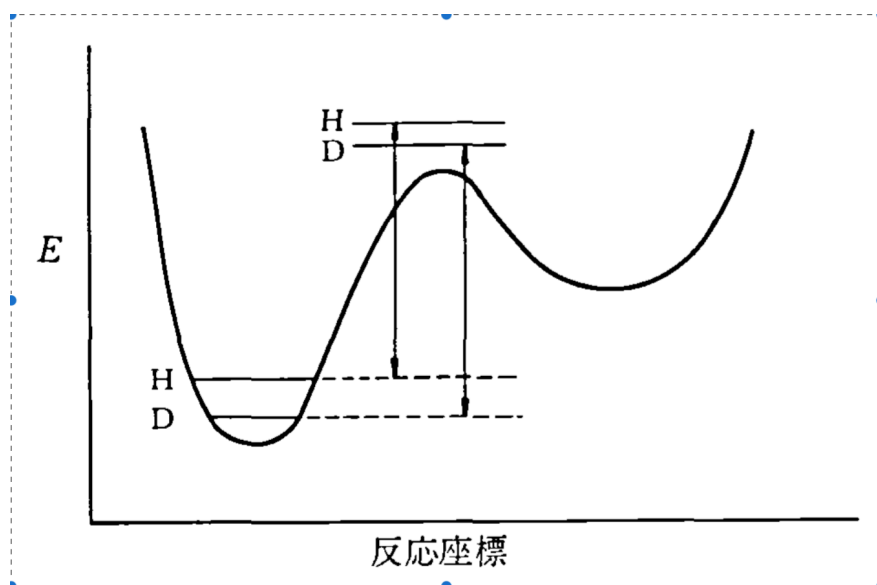


図 速度論的同位体効果の図

6.3 同位体効果応用の例

6.3.1 同位体分離（濃縮）

- 蒸留による重水、トリチウム水、重水素、トリチウムの濃縮
- 電気分解による重水、トリチウムの濃縮
- 化学交換法（重水、トリチウム、N、C、V）
- ガス拡散（ウラン） UF_6 昇華点 56.4°C
- 遠心分離
- レーザー分離

6.3.2 化学反応メカニズムの研究（同位体機作）

H と D (T) での平衡定数の違いや反応速度の違いから、関与する化学反応メカニズムを明らかにする。

S2 ターム
放射線と環境

引用文献

- (1) 村上他、「基礎放射化学」、丸善 (1981)
- (2) Benedict, Pigford, Levi, Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill (1981)
- (3) 中根他、「重水素およびトリチウムの分離」、学会出版センター (1982年)
- (4) Collins, Bowman, Isotope Effects in Chemical Reactions, Van Nostrand Reinhold Company (1970)