

クリプタンドを用いたセシウム同位体分離に関する理論的研究

¹東海大院・理

○奥村颯子¹, 諏訪衣里香¹, 石川滋¹

Theoretical Study of Cesium Isotope Separation Using Cryptands

○Sayako Okumura¹, Erika Suwa¹, Shigeru Ishikawa¹

¹ Graduate School of Science, Tokai University, Japan

【Abstract】 Cryptands can encapsulate metal cations with high selectivity when the radii of the cations match the pore size of them. In this study, to remove radioactive cesium ions from the polluted water by using bicyclic cryptands [n.m.l], we investigated the effect of the pore size on the isotopic selectivity between ¹³³Cs and ¹³⁷Cs. We calculated the binding energy of Cs⁺ in the cryptand and Bigelaisen's reduced partition function for the isotopic exchange reaction using the B3LYP density functional molecular orbital method. We used the SDD basis set with the MWB46 effective core potential for Cs atom and the aug-cc-pVDZ basis set for the other atoms. We found that the selectivity of ¹³⁷Cs increased as the radius of the cryptand decreased. The results were compared with those obtained from the analytical potential function based on the continuum model of the cryptand.

【序】 クリプタンドは、その空孔径に適合した半径をもつアルカリ金属イオンを高い選択性で取り込み錯形成することが知られている[1]. 本研究では、2環式クリプタンド[n.m.l]を利用して放射性セシウムイオンの除去を図るため、セシウムイオンの束縛エネルギーならびに ¹³³Cs と ¹³⁷Cs の同位体交換平衡の換算分配関数を、密度汎関数分子軌道計算で求め、その結果を連続体モデル[2]と比較した.

【計算方法】 基底関数には SDD と MWB46 有効内核ポテンシャルをセシウム原子に、aug-cc-pVDZ をそれ以外の原子に適用し、B3LYP 密度汎関数分子軌道法で構造最適化と振動解析を行った. 得られた振動数から Bigeleisen の換算分配関数[3]を評価した.

【結果・考察】 セシウムイオンを[2.2.2]から[3.3.3]までの 4 種類のクリプタンドに包摂させた. セシウムイオンは各クリプタンドのほぼ中心に包摂された. クリプタンド構成原子は中心のセシウムイオンからほぼ等距離の位置にあったので、クリプタンドを空洞球とみなせた. クリプタンドの中で [3.2.2] が最も強くセシウムイオンを包摂した. 束縛エネルギーは -228 kJ/mol であった. 最適化構造を Fig. 1 に示す. クリプタンド球の半径 d は 4.34 Å であった. Fig. 2 に、セシウムイオンの束縛エネルギーをクリプタンド半径に対してプロットして示す. 半径が [3.2.2] より小さくなると、束縛エネルギーは急激に増加し、大きくなると緩やかに増加していった. 束縛のポテンシャルエネルギー曲線を描くために、セシウムイオンとクリプタンド表面上の点との相互作用をレナードジョーンズポテンシャル

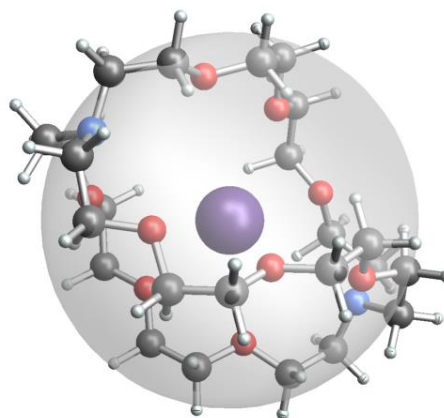


Fig. 1. Optimized structure of Cs⁺@[3.2.2]

$$V_{LJ}(R) = \frac{A}{R^m} - \frac{B}{R^n} \dots (1)$$

で表し、クリプタンドを球形の連続体とみなして全相互作用をもとめた。クリプタンド内のセシウムイオンの座標を z とし、ポテンシャルエネルギー曲線 W を $W(d, z) = W(d, 0) + 1/2 W^{(2)}(d, 0)z^2$ と z の 2 次まで展開すると

$$W(d, 0) = \frac{D}{m-n} \left[(n-2) \left(\frac{d_e}{d} \right)^{m-2} - (m-2) \left(\frac{d_e}{d} \right)^{n-2} \right] \dots (2)$$

ここで D はポテンシャルの深さ、 d_e は最適半径を表す。次数 m 、 n を与え、 D と d_e を最小二乗法で決定した。Fig. 2 に $m=17, n=6$ の場合と $m=19, n=4$ の場合を示す。ともに分子軌道の計算値とよく一致した。

次に、同位体交換平衡の換算分配関数 f を Fig. 3 に示す。分子軌道計算より得られた値はクリプタンド半径が小さい程大きな値を示した。このことを説明するために束縛エネルギー曲線 W の 2 次微分

$$W^{(2)}(d, 0) = \frac{D}{3(m-n)d^2} \left[m(m-1)(n-2) \left(\frac{d_e}{d} \right)^{m-2} - n(n-1)(m-2) \left(\frac{d_e}{d} \right)^{n-2} \right] \dots (3)$$

から求めたセシウムイオンの振動数を用いて f を評価した。クリプタンド半径が小さい程 f が大きな値を示すのは、力の定数が大きくなり、同位体シフトが大きくなるためであることがわかった。 $n=6$ の場合、 f の変化はより急激で、 $n=4$ のほうが分子軌道計算の結果に近かった。

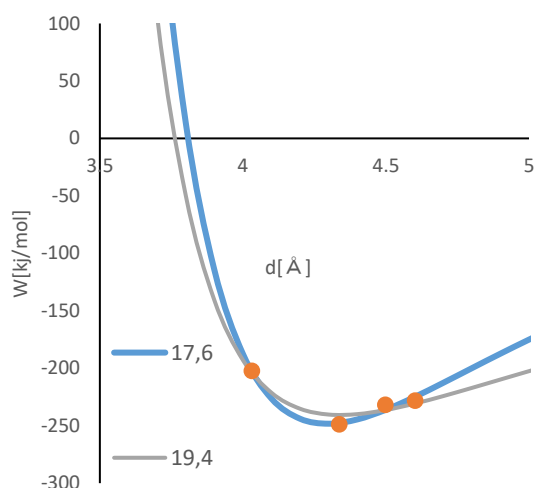


Fig. 2. The plot of the binding energy of Cs^+ in the cryptand against the cryptand radius and that of the potential energy curve obtained by the continuum model.

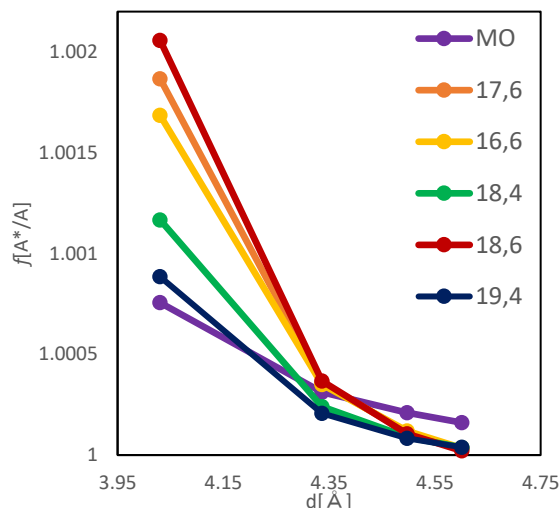


Fig. 3. The plot of the reduced partition function for the isotope exchange equilibrium between ^{133}Cs and ^{137}Cs bound in the cryptand as the function of cryptand radius.

【参考文献】

- [1] Jean-Marie Lehn, "Supramolecular Chemistry", (VCH, Weinheim, 1995).
- [2] S.Ishikawa, T.Yamabe, Appl.Phys.A 119, 1365(2015).
- [3] J. Bigeleisen, M. G. Mayer, J. Chem. Phys., 15, 261(1947).