

クリプタンドを用いたストロンチウム同位体分離に関する理論的研究

¹東海大院・理○諏訪 衣里香¹, 奥村 颯子¹, 石川 滋¹

Theoretical Study of Strontium Isotope Separation Using Cryptands

○Erika Suwa¹, Sayako Okumura¹, Shigeru Ishikawa¹¹ Graduate School of Science, Tokai University, Japan

【Abstract】 Cryptands can encapsulate metal ions in them with high selectivity and they have a potential ability to remove radioisotope ions from contaminated water. We examined the ability of bicyclic B-type cryptands to separate $^{90}\text{Sr}^{2+}$ from non-radioactive isotopes using the non-empirical molecular orbital method and the continuum model derived from Lennard-Jones potential. We evaluated the binding energy of Sr^{2+} encapsulated in cryptands by the B3LYP density functional method adopting the aug-cc-pVDZ basis set for C, H, O, N atoms and the SDD basis set with the effective core potential for Sr atom. We calculated the reduced partition function for the isotopic exchange between $^{90}\text{Sr}^{2+}$ and $^{88}\text{Sr}^{2+}$ to evaluate the isotopic selectivity. We found that the selectivity of $^{90}\text{Sr}^{2+}$ increased as the radius of the cryptand decreased.

【序】クリプタンドは溶液中の金属イオンを高い選択性をもって包摂することができる[1]. 本研究では, 放射性の汚染水中の金属イオン同位体の除去を目指して, 二環式B型クリプタンド[n.m.l]が ^{90}Sr を分離する能力を, 分子軌道計算で評価するとともに, レナード・ジョーンズポテンシャルから導いた連続体モデル[2]に基づいて解析した.

【理論】クリプタンドを一様な表面密度をもつ半径 d の球形の空洞とみなす. 空洞内の z 軸上に置いた金属イオンと, 空洞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 $V_{LJ} = A/r^m - B/r^n$ で表す. 空洞表面で V_{LJ} を積分すると金属イオンの束縛ポテンシャルエネルギー $W(d, z)$ が得られる. 半径 d が小さい場合, ポテンシャルは $z=0$ のとき最小となる.

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

ここで D と d_e はそれぞれポテンシャルの深さと最適半径である. 金属イオンの振動運動の力の定数 K は $z=0$ で

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

同位体選択性は, Bigelisen[3]の換算分配関数 $f[A^*/A]$ を用いて評価できる.

$$f[A^*/A] = \prod_{i=1} \frac{\sinh u_i^A / 2}{u_i^A} \left(\frac{\sinh u_i^{A^*} / 2}{u_i^{A^*}} \right)^{-1}, \quad u_i^A = h\nu_i^A / k_B T \quad \dots(3)$$

ここで, A^* は金属イオン A の重同位体, ν_i^A は A の i 番目の振動数をあらわす.

分子軌道計算から得られた Sr^{2+} の束縛エネルギーに, ポテンシャルエネルギー曲線 W をフィッティングして D と d_e を決定した. これらから求めた K より $^{90}\text{Sr}^{2+}$ と $^{88}\text{Sr}^{2+}$ の振動数を算出し, $f[^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}]$ を得た. 分子の構造最適化と振動解析は, B3LYP 密度汎関数分子軌道法で行った. 基底関数は, Sr 原子に MWB28 有効殻ポテンシャル付き SDD 基底, それ以外の原子には aug-cc-pVDZ 基底を用いた.

【結果・考察】 Sr²⁺を[1.1.1]から[3.3.3]までの7種類のクリプタンドに包摂させ、Sr²⁺の束縛エネルギー ΔE とクリプテートSr²⁺@[n.m.l]の半径 d 求めた。Sr²⁺はクリプタンドのほぼ中心に束縛され、[3.2.2]が最も強く束縛した。Sr²⁺@[3.2.2]の最適化構造をFig.1に示す。 ΔE は-1014.91 kJ/mol、 d は3.88 Å、Sr²⁺の位置は $z=0.24$ Åであった。Fig.2に ΔE を d に対してプロットして示す。式(1)の W を最小二乗法で ΔE にフィッティングしたところ、 $m=9$ 、 $n=4$ のとき誤差が最小となり、 $D = 1011.8$ kJ/mol、 $d_c = 3.90$ Åが得られた。Fig.3に分子軌道法および連続体モデルから求めた $f[{}^{90}\text{Sr}/{}^{88}\text{Sr}]$ を d に対してプロットして示す。 $f[{}^{90}\text{Sr}/{}^{88}\text{Sr}]$ は両者とも d が減少するにつれ増加した。これは、 d の減少により K が増加し同位体シフトが大きくなるためと説明できる。

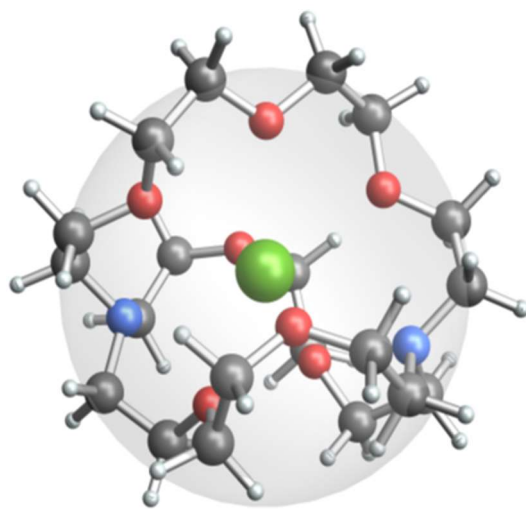


Fig. 1. Optimized structure of Sr²⁺@[3.2.2]. The radius of the cryptand and the position of Sr²⁺ are $d=3.88$ Å and $z=0.24$ Å, respectively.

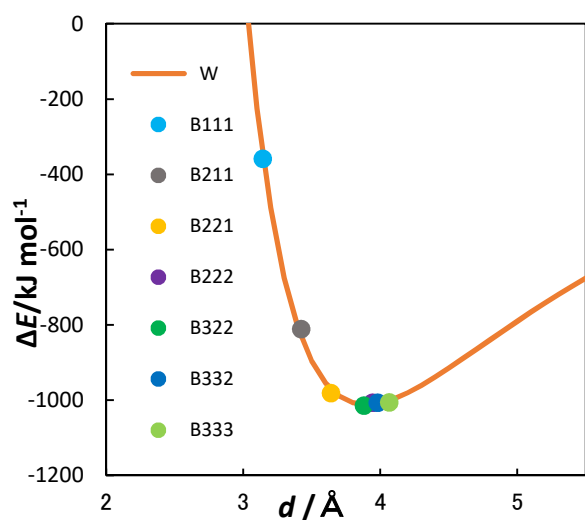


Fig. 2. The plot of the binding energy of Sr²⁺ against the cryptand radius and that of the potential energy curve obtained by the continuum model.

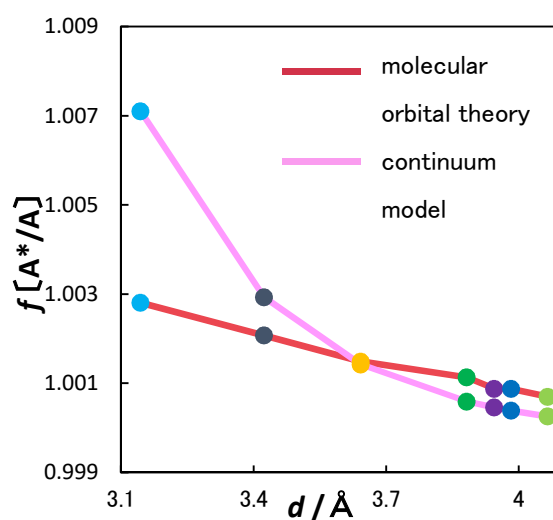


Fig. 3. The plot of $f[{}^{90}\text{Sr}/{}^{88}\text{Sr}]$ against the cryptand radius.

【参考文献】

- [1] J-M. Lehn, "Supramolecular Chemistry", (VCF, 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).