

エチレンジアミン四酢酸(EDTA)錯体を用いた鉛同位体交換反応

○浅井久瑠美^{1,2}、阿部穰里^{1,2}、波田雅彦^{1,2}、藤井靖彦³¹首都大学東京大学院 理工学研究科 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)²JST-CREST (〒102-0075 東京都千代田区三番町 5)³東工大 (〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1 N1-21)

【はじめに】同位体を含む分子間の物理的・化学的性質はわずかながら異なる。その性質を利用して化学平衡を用いて同位体を分別することが可能である。化学平衡における同位体分別の主な起源は二つある。分子振動の違いによる効果（質量効果）と核電荷半径の違いによる電子状態の差に起因する効果（体積効果）である。同位体分別係数 ε は平衡定数 α を用いて(1)式のように定義され、質量項 ($\ln K_{nm}$) と体積項 ($\ln K_{nv}$) の和として近似的に表される。

$$\varepsilon \equiv \alpha - 1 \cong \ln K_{nm} + \ln K_{nv} \quad (1)$$

重原子を含む系においては特に体積効果が顕著であり、4成分相対論法による高精度な電子状態理論を用いて計算することが可能である¹。また最近、根本らは、相対論的近似理論である Infinite-order Douglas-Kroll (IODK)法を核の体積項計算に用いることで、4成分相対論法とほぼ等価な精度で計算コストを大幅に削減できることを示した²。これにより、より実験系に近い数十原子分子に対する計算が可能になった。そこで本研究では(2)式に示す EDTA を用いた鉛の同位体分別平衡に関して、質量項、体積項ともに計算することで、実験で報告されている同位体分別係数 ε を再現するかどうか検討した。



【理論】質量項は調和振動子近似以下でボルツマン分布を仮定した(3)式であらわす。

$$\ln K_{nm} = \ln \left[\prod_i \frac{u_i}{u'_i} \frac{e^{-u_i/2}}{1-e^{-u_i}} \right]_{\text{Pb}^{2+}\text{EDTA}(\text{2H})^{2-}} - \ln \left[\prod_i \frac{u_i}{u'_i} \frac{e^{-u_i/2}}{1-e^{-u_i}} \right]_{\text{Pb}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6} \quad (3)$$

ここで $u = hv/k_B T$ であり、 v_i は調和振動子近似で計算した振動数である。プライムは軽い同位体の振動数を示す。体積項は(4)式のように有限核モデルを用いた各分子の全エネルギーより求めた。

$$\ln K_{nv} = (k_B T)^{-1} \left\{ E(^{208}\text{Pb}^{2+}\text{EDTA}(\text{2H})^{2-}) - E(^{206}\text{Pb}^{2+}\text{EDTA}(\text{2H})^{2-}) \right\} - \left\{ E(^{208}\text{Pb}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6) - E(^{206}\text{Pb}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6) \right\} \quad (4)$$

【計算方法】本研究では、図1のような EDTA 錯体と、ほぼ正八面体構造に配位した 2 価の 6 水和鉛をモデルとした。構造最適化・振動数計算には DFT(B3LYP)法を使い、基底関数として Pb には ECP を含んだ SDD、C、N、O、H には 6-31+G** を用いた。体積項のためのエネルギー計算にはプログラム DIRAC12 を使い、IODK/IOSO+MFSSO (Infinite-order spin-orbit + mean field spin-orbit)法に基づく HF 計算を行い、基底関数として Pb には dyall-cv3z、C、N、O、H には cc-pVDZ-DK を原始 Gauss 型関数の形で用いた。

【結果・考察】表1に示したように、計算値は実験値を約3倍過大評価しているものの、分別係数 ε において濃縮方向を表す符号と 10^{-4} というオーダーを的確に再現している。数倍のずれは、実験の分子構造が確定していないため、今回用いたモデル分子との構造の違いによる可能性がある。また体積項では(4)式のようにエネルギーの差の差をとるため、約 0.01J/mol という非常に小さいオーダーの議論が必要である。したがって今回の計算で得られた全エネルギーの精度限界からも、誤差が生じている可能性がある。

表1. 鉛の交換反応における同位体分別係数 ε の計算値と計算値 ($\times 10^{-4}$)

	質量項 $\ln K_{nm}$	体積項 $\ln K_{nv}$	質量項+体積項 ε	実験値 ³ ε
206/208	0.57	4.00	4.57	1.6
207/208	0.28	2.39	2.68	1.0

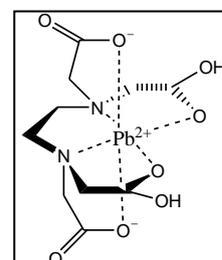


図1. $\text{Pb}^{2+}\text{-EDTA}(\text{2H})^{2-}$ の模式図

【文献】¹M.Abe et al., JCP.132, 044309 (2010). ²根本佳介ら, 分子化学討論会, 2013.

³M.Nomura et al., AIP Conference Proceedings, 1565, pp2-7 (PIM 2013).