
超低温体系的同位素分馏研究取得新进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/1878.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

太阳系绝大多数环境的温度是很低的。从类地行星的高空大气，到气态巨行星，再到月球的一些陨石坑及南北极，温度都在零下几十度甚至零下一二百度。遗憾的是，目前的同位素分馏理论是针对室温和高温体系的。随着深空探测的不断开展，人们无法解释越来越多在低温和超低温条件下获得的同位素数据。

在低温和超低温条件下，量子效应变得非常显著，与之相关的很多微小的能量差别会变得十分重要，从而不能将它们忽略。另外，一些可以用于室温和高温体系的数学上的近似处理也将不成立。以上这些因素都使得建立一个准确的超低温下的同位素分馏理论异常困难，这也是为什么国际上一直缺少相关理论的原因。

中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室张一宁(博士生)与其导师刘耘，在国际上首次建立了超低温条件下同位素平衡分馏理论及其计算方法。他们详细评估了超低温下可能影响同位素分馏的十几种效应，发现多种前人未考虑的效应在超低温下有重要的贡献，如对于Born-Oppenheimer近似的修正(简称DBOC)可以极大地影响低温下H、C、N、O同位素的分馏。这一修正会导致超低温下的同位素分馏行为明显地不同于在室温和高温条件下的分馏。对一些有机物，其在室温下的分馏也会受到DBOC校正的影响。

此外，很多涉及H/D的化学反应的同位素动力学效应也会受DBOC校正的影响。最后，正如该文的摘要中指出：“本工作将人们对同位素数据的解释能力扩展到了超低温体系，这一太阳系最常见的环境”。鉴于太阳系内超低温环境普遍性，该工作具有重要的学术意义。

该文发表在Geochimica et Cosmochimica Acta上：Yining Zhang and Yun Liu (2018) The theory of equilibrium isotope fractionations for gaseous molecules under super-cold conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 238, 123-149.

Table 6
Calculated logarithms of the FPFR values of H₂, HF, HCl, HCN, H₂O, H₂S, NH₃, HCHO and CH₄ at 50–200 K.

T(K)	H ₂	HF	HCl	HCN	H ₂ O	H ₂ S	NH ₃	HCHO	NH ₃	CH ₄
50	8.7347	15.3984	11.7523	16.4353	17.0619	12.7941	18.1582	17.2473	18.1582	17.5010
60	7.2534	12.7781	9.7377	13.5654	14.1427	10.5829	15.0357	14.2579	15.0357	14.4772
70	6.1763	10.9063	8.2986	11.5155	12.0575	9.0035	12.8048	12.1226	12.8048	12.3169
80	5.3593	9.5024	7.2193	9.9780	10.4937	7.8190	11.1315	10.5211	11.1315	10.6966
90	4.7205	8.4104	6.3798	8.7824	9.2773	6.8976	9.8300	9.2755	9.8300	9.4363
100	4.2091	7.5368	5.7082	7.8260	8.3042	6.1606	8.7888	8.2791	8.7888	8.4281
110	3.7916	6.8220	5.1587	7.0438	7.5080	5.5575	7.9369	7.4638	7.9369	7.6033
120	3.4454	6.2263	4.7008	6.3923	6.8446	5.0550	7.2270	6.7844	7.2270	6.9159
130	3.1541	5.7223	4.3134	5.8414	6.2832	4.6298	6.6263	6.2095	6.6263	6.3343
140	2.9062	5.2902	3.9812	5.3698	5.8020	4.2654	6.1114	5.7168	6.1114	5.8358
150	2.6929	4.9158	3.6934	4.9617	5.3849	3.9495	5.6653	5.2897	5.6653	5.4038
160	2.5075	4.5881	3.4416	4.6053	5.0200	3.6732	5.2749	4.9161	5.2749	5.0258
170	2.3451	4.2990	3.2193	4.2914	4.6981	3.4293	4.9305	4.5865	4.9305	4.6923
180	2.2017	4.0421	3.0218	4.0131	4.4119	3.2126	4.6244	4.2935	4.6244	4.3958
190	2.0742	3.8121	2.8451	3.7648	4.1558	3.0188	4.3505	4.0315	4.3505	4.1307
200	1.9600	3.6052	2.6860	3.5419	3.9254	2.8444	4.1042	3.7957	4.1042	3.8921

表：计算得到的一些常见气态分子在超低温条件下的同位素平衡分馏数据

Table 4
Calculated DBOC values for some organic molecules at the CCSD/aug-cc-pVTZ and MP2/cc-pVTZ level and corresponding correction factor k for the FPFR values at 300 K.

Isotopologue pair	DBOC _{MP2} (cm ⁻¹)	k_{MP2}	DBOC _{CCSD} (cm ⁻¹)	k_{CCSD}
D/H	-29.855	—	-29.826	—
CH ₃ D/CH ₄	-28.514	0.9936	-28.704	0.9946
C ₂ H ₃ D/C ₂ H ₆	-29.254	0.9971	-29.414	0.9980
C ₂ H ₃ D/C ₂ H ₄	-29.047	0.9961	-29.422	0.9981
HC≡CD/HC≡CH	-25.938	0.9814	-26.469	0.9840
DCHO/HCHO	-33.683	1.0185	-33.837	1.0194
CH ₃ OD/CH ₃ OH	-23.250	0.9688	-23.081	0.9682
CH ₂ DOH/CH ₃ OH	-30.119	1.0013	-30.119	1.0013
HCOOD/HCOOH	-20.803	0.9575	-20.958	0.9584
DCOOH/HCOOH	-29.843	0.9999	-29.874	1.0002
CH ₃ C≡CD/CH ₃ C≡CH	-26.181	0.9825	—	—
CH ₂ DC≡CH/CH ₃ C≡CH	-28.051	0.9914	—	—
CH ₃ CDO/CH ₃ CHO	-36.885	1.0343	—	—
CH ₂ DCHO/CH ₃ CHO	-28.650	0.9942	—	—
C ₆ H ₅ D/C ₆ H ₆	-28.993	0.9959	—	—

表：计算得到的部分有机分子D/H同位素分馏的DBOC及其对应的在300K下的校正值

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发