

专题20: 新型同位素体系的分析方法、示踪原理和重要应用

丁烷分子异位同位素的分馏参数计算

刘琪¹, 尹新雅², 刘耘^{1*}

1. 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, 贵阳 550081; 2. 贵州民族大学, 贵阳 550025

得益于质谱及核磁共振等技术的进步, 单一分子内部同位素分馏信号可以被精确测定, 例如异位同位素分析(针对分子内部非等价位间的同位素分馏分析, position-specific isotopes analysis, PSIA)。分子内异位同位素分馏信号的应用无疑为地球化学领域提供了另一个维度的信息。目前, 相关的研究已经应用在丙烷的碳、氢同位素体系。丁烷(C₄H₁₀)作为天然气的重要组成, 同时也是大气中重要的挥发性有机化合物(VOC), 其分子内部异位同位素的分馏信号对于我们认识丁烷的形成和来源以及天然气的演化等都意义显著。同时, 丁烷有两个同分异构体: 正丁烷和异丁烷。而正丁烷因为内转子的作用又有两个构象异构体。因此, 丁烷体系可以提供多个同位素分馏指标, 用于重建与之相关的物理化学过程, 非常有潜力作为下一个异位同位素分析的研究对象。

因此, 我们利用量子化学计算手段研究了丁烷体系碳、氢同位素的异位同位素分馏信号。理论计算水平选取了 CCSD(T)/6-311+G(d,p)、MP2/6-311+G(d,p)及 B3LPY/6-311+G(d,p)。为了更精确地研究丁烷体系的同位素效应, 我们采用了超越简谐水平的计算方法, 加入非谐效应、转振耦合效应等校正项, 以得到非常精确的同位素分馏参数。同时, 我们研究了同位素分馏信号与温度的依赖关系以及异构体丰度间的关系, 为拓宽异位同位素效应的研究范围提供了理论基础。

基金项目: 碳酸盐“clumped”同位素的理论研究: 到达平衡的反应时间和酸解过程的反应机理(批准号: 41473026)

第一作者简介: 刘琪(1983-), 男, 副研究员, 研究方向: 计算地球化学. E-mail: liuqi@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 刘耘(1968-), 男, 研究员, 研究方向: 计算地球化学. E-mail: liuyun@vip.gyig.ac.cn