

# U、Pb 稳定同位素核体积效应的第一性原理计算

杨 莎, 刘 耘

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 550002

## 1 研究背景及意义

核体积效应是由同位素原子核大小和形状的不同而引起基态电子能不同的同位素分馏现象,它是重元素稳定同位素体系独特的现象。核体积效应改变了一些同位素的传统认识,是未来涉及第五、六周期重元素稳定同位素分馏研究不可或缺的部分。近年来的一些研究都发现核体积效应所引起的重元素同位素体系的分馏远远超过了预期(如 Hg、Tl 等)。

尽管自然界中存在 U 的三种同位素都带有放射性,但由于它们非常长的半衰期(如  $^{238}\text{U}$ : 4.5 Ga,  $^{235}\text{U}$ : 0.7 Ga),人们在年轻的地质系统中都将其看作稳定的同位素来处理。作为 U 放射性衰变产物的 Pb,拥有 4 种稳定同位素( $^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$  和  $^{208}\text{Pb}$ )。最近,使用 U 同位素方法研究地表地球化学问题的趋势明显增加,例如,人们开始使用 U、Pb 同位素来示踪氧化还原条件改变。然而,目前 U、Pb 同位素分馏系数很少,扩充 U、Pb 同位素分馏系数数据库成为这个研究方向的首要任务。

## 2 第一性原理计算

同位素原子核大小和形状不同直观地体现为“核电子密度”不同,从而导致基态电子能不同。因此,对于同位素交换反应( $A'Y+AX=A'X+AY$ ),核体积效应的表达式为

$$\ln K_{\text{fs}} = (kT)^{-1} \{ [E^0(AX) - E^0(A'X)] - [E^0(AY) - E^0(A'Y)] \} \quad (1)$$

其中: $\ln K_{\text{fs}}$ 是核体积效应; $E^0$ 是基态电子能; $AX$ 和 $A'X$ 是不同同位素替换的化合物; $k$ 是波尔兹曼常数; $T$ 是绝对温度(K)。由公式(1)可以看出,当温度一定时,核体积效应与基态电子能之差( $\delta E_{\text{fs}}$ )成正比。

本文使用基于四分量的全电子Dirac-Hartree-Fock(DHF)量子化学计算对U、Pb同位素体系的相对论电子结构进行计算。同时,使用“有限核模型”的方法对U、Pb同位素的原子核进行处理。对U、Pb体系进行优化后,再通过改变高斯指数 $\zeta$ ( $\zeta=3/2\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^2 \rangle$ 是核半径的均方差)求出同位素体系的基态电子能,再根据公式(1)计算出核体积效应。

## 3 计算结果

计算结果显示,核体积效应能引起U、Pb同位素体系非常大的平衡分馏。对于U体系,室温下核体积效应引起的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 分馏达到-6.55%(U(VI) vs. U(IV))和-2.59%(U(IV) vs. U(III))。U(IV)物种相对于氧化态-U(VI)物种重同位素( $^{238}\text{U}$ ),相对于还原态-U(III)物种富集轻同位素( $^{235}\text{U}$ ),这与最近报导的实验结果吻合。对于Pb体系,室温下核体积效应导致 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的分馏达到1.48%, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 达到3.72%( $\text{Pb}^{4+}$  vs.  $\text{Pb}^0$ ),另外还有可观的非质量分馏。我们的计算还发现 $\text{Pb}^{4+}$ 物种的分馏远大于 $\text{Pb}^{2+}$ 物种,并且 $\text{Pb}^{4+}$ 物种相对于 $\text{Pb}^0$ 富集重同位素;然而, $\text{Pb}^{2+}$ 物种相对于 $\text{Pb}^0$ 富集轻同位素。另外, $\text{Pb}^{4+}$ 物种和 $\text{Pb}^{2+}$ 物种之间的分馏,由于核体积效应正好相反的原因,在室温下达到令人惊讶的4%左右,甚至超越了 $\text{Fe}^{3+}$ 物种和 $\text{Fe}^{2+}$ 物种之间的分馏,可以作为一个潜在的氧化还原条件变化的指示剂,应用到一些年轻的地质和环境研究体系。