

# XÁC ĐỊNH HẲNG SỐ TỐC ĐỘ VÀ MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG CỦA PHẢN ỨNG $\text{OH}^\bullet + \text{HCNO}$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP LÝ THUYẾT

Nguyễn Trọng Nghĩa<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Minh Huệ<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>*Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

<sup>2</sup>*Khoa Hóa học và Trung tâm Khoa học Tính toán - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội*

Đến Tòa soạn 19-12-2013

## Abstract

A theoretical investigation of the  $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet$  reaction, which is carried out by means of B3LYP/6-311++G(3df,2p) + ZPVE computational method to determine a set of reasonable pathways. The potential energy surface for this system shows that there are sixteen different product pathways: PR1 ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CNO}^\bullet$ ), PR2 ( $\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$ ), PR3 ( $\text{OCHNO} + \text{H}$ ), PR4 ( $\text{CHOH}^\bullet + \text{NO}$ ), PR5 ( $\text{CO}_2 + \text{NH}_2^\bullet$ ), PR6 ( $\text{HOCN} + \text{OH}^\bullet$ ), PR7 ( $\text{OCNOH} + \text{H}$ ), PR8 ( $\text{HOCNO} + \text{H}$ ), PR9 ( $\text{OCN}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ ), PR10 ( $\text{H}_2 + \text{OCNO}$ ), PR11 ( $\text{CO} + \text{NHOH}^\bullet$ ), PR12 ( $\text{OCNH} + \text{OH}^\bullet$ ), PR13 ( $\text{CO} + \text{NO} + \text{H}_2$ ), PR14 ( $\text{CHO}^\bullet + \text{HNO}$ ), PR15 ( $\text{CO} + \text{NH}_2\text{O}^\bullet$ ) and PR16 ( $\text{HCN} + \text{HO}_2^\bullet$ ). The results indicate that PR11 ( $\text{CO} + \text{NHOH}^\bullet$ ) and PR14 ( $\text{CHO}^\bullet + \text{HNO}$ ) are the major product channels. The rate constants for these processes have been calculated using variational RRKM theory covering the temperature range 300-1000 K and compared with available experimental data. The total rate constant of  $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet$  reaction at 1atm, 300 K is  $4.44 \times 10^{-11}$  ( $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).

**Keywords:** Kinetics,  $\text{OH}^\bullet$  radical, forming CO, fulminic acid HCNO, potential energy surface (PES).

## 1. MỞ ĐẦU

Gốc tự do hydroxyl ( $\text{OH}^\bullet$ ) là một trong những gốc đóng vai trò quan trọng nhất trong phản ứng cháy và hóa học khí quyển. Trong khí quyển,  $\text{OH}^\bullet$  ảnh hưởng đến sự hình thành và phá hủy tầng ozon cũng như ảnh hưởng tới nhiệt độ toàn cầu [1, 2].  $\text{OH}^\bullet$  còn là tác nhân oxi hóa quan trọng nhất trong khí quyển và sự cháy [3, 4]. Phản ứng của  $\text{OH}^\bullet$  với HCNO, một trung gian quan trọng trong phản ứng cháy của nhiên liệu hóa thạch và cũng có mặt trong khí quyển cũng đã được nghiên cứu [5-7]. W. Feng và đồng nghiệp đã đo hằng số tốc độ tổng của phản ứng trong khoảng nhiệt độ 298-386 K cho thấy phản ứng xảy ra nhanh [8]. Đồng thời, đã xác định được sản phẩm chính của phản ứng là CO và HNO, sản phẩm phụ là  $\text{CH}_2\text{O}$  và NO [8]. Miller [9] đã xây dựng bề mặt thế năng cho phản ứng, nhưng lại thiếu đường phản ứng chính tạo thành CO. W. Song [10] cũng đã xây dựng bề mặt thế năng của phản ứng này trên cơ sở tối ưu bằng phương pháp B3LYP/6-311G(d,g). Tuy nhiên, đường phản ứng chính tạo thành HNO lại có trạng thái chuyển tiếp với năng lượng tương quan -8,2 kcal/mol cao hơn khá nhiều so với các đường tạo thành NO là đường phản ứng phụ theo thực nghiệm của W.Feng. Đặc biệt, đường

phản ứng tạo thành  $\text{CH}_2\text{O}$  mà thực nghiệm đã quan sát được lại có hàng rào cao tới 24,2 kcal/mol. Hàng rào này cao hơn gần như tất cả các đường phản ứng, cao hơn cả những đường mà thực nghiệm không thấy có sự tạo thành. Vì vậy, chúng tôi tiến hành nghiên cứu lý thuyết một cách chi tiết với các phương pháp có độ gần đúng tốt nhằm làm sáng tỏ các vấn đề thực nghiệm trên của phản ứng quan trọng này.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các cấu tử được tối ưu hóa bằng phương pháp B3LYP/6-311++G(3df,2p), là phương pháp giảm được độ nhiễu spin [11-13]. Để thu được giá trị năng lượng gần đúng tốt hơn, các cấu tử sau khi tối ưu hóa được tính năng lượng điểm đơn theo CCSD(T). Năng lượng tương quan của mỗi cấu tử được hiệu chỉnh đối với các năng lượng dao động điểm không (ZPVE). Các bước không có hàng rào năng lượng được kiểm tra bằng thủ tục tính đường cong thế năng ở cùng mức lý thuyết dọc theo tọa độ phản ứng từ trạng thái cân bằng với bước nhảy 0,1 Å. Các cấu tử tìm thấy được tiến hành phân tích tần số dao động. Ngoài ra, các trạng thái chuyển tiếp còn được kiểm tra bằng cách tính tọa độ nội phản



chuyển tiếp khi tính ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p) và đã được xác nhận bởi đường cong thế năng ở cùng mức B3LYP/6-311++G(3df,2p) dọc theo tọa độ phản ứng với bước nhảy 0,1 Å từ trạng thái cân bằng tới khoảng cách không liên kết [9]. Vậy, đường PR14 chủ yếu xảy ra như sau: RA → IS1 → IS10 → PR14 (CHO• + HNO).

**Các đường phản ứng PR2 (CH<sub>2</sub>O + NO), PR7 (OCNOH + H), PR10 (H<sub>2</sub> + OCNO), PR13 (CO + NO + H<sub>2</sub>) và PR15 (CO + NH<sub>2</sub>O•):** Đường phản ứng tạo thành PR2 chủ yếu như sau: RA → IS1 → IS10 → PR2. Điều đáng chú ý là khi xây dựng bề mặt thế năng, Miller đã không xét tới đường PR2 này dẫn tới thiếu sản phẩm CH<sub>2</sub>O mà thực nghiệm quan sát được, đồng thời lại kết luận có sự hình thành của OCN•, một đường phản ứng cao hơn dẫn tới mâu thuẫn với thực nghiệm. Còn W.Song lại chỉ tìm thấy đường PR2 theo hướng RA → IS1 → PR4 (CHOH: + NO) → PR2 (CH<sub>2</sub>O + NO). Nhưng hàng rào của đường này là 24,2 kcal/mol, cao hơn rất nhiều so với gần như tất cả các sản phẩm khác như OCN• với hàng rào -4,4 kcal/mol mà thực nghiệm

không quan sát được. Theo kết quả chúng tôi tính được ở trên, đường PR2 có hàng rào -7,4 kcal/mol, thấp hơn chất phản ứng cho phép ta dự đoán sự hình thành CH<sub>2</sub>O là khá dễ dàng và dễ dàng hơn OCN• với hàng rào cao hơn, -4,4 kcal/mol. Thực nghiệm đã xác nhận điều này khi đo được tín hiệu của CH<sub>2</sub>O trong PR2 mà không phát hiện được OCN• của PR9 [6]. Tương tự, PES cho thấy hướng thấp nhất của các đường còn lại như sau: RA → IS1 → IS9 → PR7; RA → IS1 → IS10 → PR10; RA → IS1 → IS10 → PR10 → PR13; RA → IS1 → IS10 → PR11 → PR15.

#### Các thông số nhiệt động học

Để xác định độ tin cậy của các giá trị năng lượng đã tính được, chúng tôi tính toán các giá trị nhiệt phản ứng ( $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ ) đối với mỗi đường phản ứng đồng thời theo B3LYP/6-311++G(3df,2p), CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) và CCSD(T)/CBS trên cơ sở hình học được tối ưu ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p) và so sánh với giá trị từ thực nghiệm có sẵn [14, 15]. Kết quả được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: So sánh  $\Delta H^0_{298\text{pu}}$  của 16 đường phản ứng trong hệ HCNO+OH• theo B3LYP/6-311++G(3df,2p), ( $\Delta H_{\text{B3LYP}}$ ); theo CCSD(T)/6-311++G(3df,2p), ( $\Delta H_{\text{CCSD(T)}}$ ); theo CCSD(T)/CBS, ( $\Delta H_{\text{CBS}}$ ) và từ thực nghiệm ( $\Delta H_{\text{TN}}$ ) [14, 15]

Phản ứng	Ký hiệu sản phẩm	$\Delta H_{\text{B3LYP}}$ , kcal/mol	$\Delta H_{\text{CCSD(T)}}$ , kcal/mol	$\Delta H_{\text{CBS}}$ , kcal/mol	$\Delta H_{\text{TN}}$ , kcal/mol
HCNO+OH• → H <sub>2</sub> O+CNO•	PR1	-13,2	-14,1	-14,3	----
CH <sub>2</sub> O+NO	PR2	-49,8	-55,4	-54,0	-55,4
OCHNO+H	PR3	11,3	2,3	4,5	----
CHOH:+NO	PR4	3,0	-3,0	-2,0	----
CO <sub>2</sub> +NH <sub>2</sub> •	PR5	-97,5	-100,9	-100,0	-98,9
HOCN+OH•	PR6	-39,0	-44,1	-44,6	-44,0
OCNOH+H	PR7	-10,9	-13,9	-13,1	----
HOCNO+H	PR8	21,0	18,6	18,5	----
OCN•+H <sub>2</sub> O	PR9	-75,0	-76,5	-76,9	-76,7
H <sub>2</sub> +OCNO	PR10	-32,7	-29,3	-27,6	----
CO+NHOH•	PR11	-48,6	-54,6	-54,1	----
OCNH+OH•	PR12	-68,0	-69,2	-69,5	-68,6
CO+NO+H <sub>2</sub>	PR13	-48,8	-57,1	-54,4	-55,9
CHO•+HNO	PR14	-10,6	-15,3	-14,2	-15,2
CO+NH <sub>2</sub> O•	PR15	-58,4	-61,8	-61,3	-59,3
HCN+HO <sub>2</sub> •	PR16	-11,7	-14,6	-15,2	-16,5

Từ bảng 1, ta thấy có 9 sản phẩm có sẵn giá trị thực nghiệm là PR2, PR5, PR6, PR9, PR12, PR13, PR14, PR15 và PR16. Bảng 1 còn cho thấy giá trị

nhiệt phản ứng tính được theo CCSD(T)/CBS phù hợp tốt với giá trị thực nghiệm có sẵn.

Cụ thể, đối với PR9, hai giá trị này lần lượt là -76,9 kcal/mol và -76,7 kcal/mol. Vậy, sự sai khác

giữa hai giá trị chỉ là 0,2 kcal/mol. Đối với PR6, khác biệt này chỉ là 0,6 kcal/mol. Với các sản phẩm PR2, PR5, PR12, PR13, PR14, PR15 và PR16, sự khác biệt cũng chỉ từ 0,9 đến 2,0 kcal/mol. Sở dĩ như vậy vì phương pháp CCSD(T) là phương pháp được biết đến với sự gần đúng tốt, nhất là khi được sử dụng với bộ hàm cơ sở đầy đủ (CBS) sẽ cho kết quả năng lượng có sai số thường không quá 2 kcal/mol. Bên cạnh đó, bảng 1 cũng cho thấy giá trị năng lượng tính theo CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) khá gần với giá trị tính ở CCSD(T)/CBS và giá trị thực nghiệm. Điều này cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đó và chứng tỏ các giá trị năng lượng đã tính được theo CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) trong PES có độ tin cậy cao. Để khảo sát nhiệt động học

các đường phản ứng, chúng tôi tính các giá trị biến thiên entropi và biến thiên năng lượng Gibbs  $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ ,  $\Delta G^0_{298\text{pu}}$  cho mỗi đường phản ứng theo phương pháp gần đúng tốt CCSD(T)/CBS. Kết quả ở bảng 2.

Bảng 2 cho thấy, đa số các đường đều có thể xảy ra về mặt nhiệt động ở 298 K. Trong đó, hai đường phản ứng có năng lượng thấp nhất PR11 và PR14 đều có  $\Delta S^0_{298\text{pu}} > 0$  và  $\Delta G^0_{298\text{pu}} < 0$  nên các phản ứng này đều có thể xảy ra về mặt nhiệt động ở 298 K và sẽ thuận lợi hơn khi phản ứng ở nhiệt độ cao. Trên thực tế, W. Feng và cộng sự trên cơ sở đo nồng độ trong khoảng nhiệt độ 298-386 K cũng đã kết luận CO và HNO là các sản phẩm chính của phản ứng [8].

Bảng 2:  $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ ,  $\Delta G^0_{298\text{pu}}$  của 16 đường phản ứng hệ HCNO+OH<sup>•</sup> theo CCSD(T)/CBS

Phản ứng	Ký hiệu sản phẩm	$\Delta G^0_{298\text{pu}}$ , cal/mol.K	$\Delta S^0_{298\text{pu}}$ , kcal/mol
HCNO+OH <sup>•</sup> → H <sub>2</sub> O+CNO <sup>•</sup>	PR1	-14,6	0,9
CH <sub>2</sub> O+NO	PR2	-58,2	13,9
OCHNO+H	PR3	3,0	5,1
CHOH:+NO	PR4	-6,2	14,1
CO <sub>2</sub> +NH <sub>2</sub> <sup>•</sup>	PR5	-102,6	8,8
HOCN+OH <sup>•</sup>	PR6	-48,0	11,5
OCNOH+H	PR7	-14,4	4,4
HOCNO+H	PR8	17,8	3,6
OCN <sup>•</sup> +H <sub>2</sub> O	PR9	-80,0	10,4
H <sub>2</sub> +OCNO	PR10	-29,7	7,1
CO+NHOH <sup>•</sup>	PR11	-58,4	14,3
OCNH+OH <sup>•</sup>	PR12	-72,7	10,8
CO+NO+H <sub>2</sub>	PR13	-66,0	38,6
CHO <sup>•</sup> +HNO	PR14	-19,4	17,6
CO+NH <sub>2</sub> O <sup>•</sup>	PR15	-65,9	15,3
HCN+HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	PR16	-19,4	14,1

### Kết quả tính động học của phản ứng HCNO + OH<sup>•</sup>

*Sự tính toán lý thuyết trạng thái chuyển tiếp (transition state theory - TST) cho hằng số tốc độ của ba hướng phản ứng đầu vào*

Như đã phân tích, gốc OH<sup>•</sup> có bốn khả năng tấn công vào HCNO. Trong đó, hướng phản ứng vào C dễ dàng nhất vì không hàng rào năng lượng. Do đó, chúng tôi kiểm tra khả năng đóng góp vào tốc độ chung của phản ứng đối với ba hướng đầu vào có hàng rào năng lượng là  $k_a$ ,  $k_b$  và  $k_c$ . Để đơn giản, việc tính toán các hằng số tốc độ này được thực hiện bằng lý thuyết trạng thái chuyển tiếp thông thường

(TST) với phương trình Eyring. Trong đó, các chất phản ứng và trạng thái chuyển tiếp được tối ưu và tính  $\Delta G^\ddagger$  ở mỗi nhiệt độ trong khoảng 300 K đến 1000K. Kết quả được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3 cho thấy  $k_b$ ,  $k_c$  nhỏ hơn nhiều so với  $k_a$ . Điều này phù hợp với bề mặt thế năng của phản ứng vì hướng ứng với  $k_a$  có hàng rào năng lượng khá thấp, 8,7 kcal/mol, trong khi đó, hàng rào của hai hướng kia lại cao hơn nhiều với các giá trị tương ứng là 24,1 kcal/mol và 31,0 kcal/mol. Vì vậy, có thể bỏ qua sự đóng góp của hai hướng đầu vào này trong phản ứng HCNO + OH<sup>•</sup>.

**Bảng 3:** Hằng số tốc độ phản ứng tính theo lý thuyết trạng thái chuyển tiếp (Transition State Theory – TST) cho ba hướng đầu vào  $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{CNO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$  ( $k_a$ );  $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HCN}(\text{OH})\text{O}$  ( $k_b$ );  $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HCNO-OH}$  ( $k_c$ )

T (K)	$k_a$ ( $\text{cm}^3 \text{phân tử}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$k_b$ ( $\text{cm}^3 \text{phân tử}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$k_c$ ( $\text{cm}^3 \text{phân tử}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
300	$3,67 \times 10^{-18}$	$4,13 \times 10^{-30}$	$7,99 \times 10^{-35}$
400	$1,31 \times 10^{-16}$	$8,33 \times 10^{-26}$	$2,62 \times 10^{-29}$
600	$5,34 \times 10^{-15}$	$1,83 \times 10^{-21}$	$9,99 \times 10^{-24}$
800	$3,94 \times 10^{-14}$	$3,07 \times 10^{-19}$	$6,95 \times 10^{-21}$
1000	$1,46 \times 10^{-13}$	$7,20 \times 10^{-18}$	$3,85 \times 10^{-19}$

**Sự tính toán lý thuyết trạng thái chuyển tiếp biến phân (variational transition state theory - VTST) cho hằng số tốc độ của quá trình  $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HC}(\text{OH})\text{NO}$  (IS1)**

Bề mặt thế năng của phản ứng cho thấy quá trình  $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HC}(\text{OH})\text{NO}$  (IS1) không có trạng thái chuyển tiếp. Để giải quyết khó khăn này, chúng tôi áp dụng phương pháp biến phân (variational method) trên cơ sở năng lượng tự do cực đại ( $\Delta G^\ddagger_{\text{max}}$ ). Để tìm giá trị năng lượng tự do cực đại này ở mỗi nhiệt độ khác nhau, trước tiên chúng tôi tiến hành quét bề mặt thế năng đối với sự tấn công của gốc  $\text{OH}^\bullet$  vào C trong HCNO để tìm đường năng lượng cực tiểu (minimum energy path - MEP). Để đạt được năng lượng tin cậy hơn, chúng tôi cũng thực hiện tính năng lượng CCSD(T)/CBS cho mỗi cấu trúc hình học đã được tối ưu với những điểm xung quanh vị trí có năng lượng tự do cực đại. Ngoài ra, chúng tôi sử dụng thế năng Morse để làm khớp với thế năng tính được ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p). Từ thế năng Morse, momen quán tính và các tần số dao động tính được cho phép xác định  $\Delta G^\ddagger$  [13, 22]. Vị trí ứng với giá trị  $\Delta G^\ddagger$  cực đại trên tính được dựa trên cơ sở làm khớp các giá trị  $\Delta G^\ddagger$  thu được với hình parabol. Sử dụng giá trị cực đại của  $\Delta G^\ddagger$ , chúng tôi tính được hằng số tốc độ VTST cho sự kết hợp  $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{IS1}$ . Kết quả được trình bày trong bảng 4.

**Sự tính toán RRKM (Rice Ramsperger Kassel Marcus) hằng số tốc độ cho cơ chế phản ứng  $\text{OH}^\bullet$  vào C và H trong HCNO**

Trong sự tính toán RRKM, chúng tôi sử dụng cấu trúc ứng với  $\Delta G^\ddagger_{\text{max}}$  làm trạng thái chuyển tiếp của bước  $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{IS1}$ . Do đó, các tần số dao động và momen quán tính được ngoại suy một cách tuyến tính giữa các điểm đó. Để tính RRKM cần phải có các thông số Lennard-Jones [13]. Các thông số này đối với HCNO là  $\sigma = 4,42 \text{ \AA}$ ;  $\epsilon/K = 258 \text{ K}$  được lấy từ tài liệu [17]; của  $\text{OH}^\bullet$  từ tài liệu [18]. Các giá trị L-J của Ar được tính gần đúng theo

**Bảng 4:** Giá trị cực đại của  $\Delta G^\ddagger$  ứng với độ dài liên kết C-O và hằng số tốc độ phản ứng cho  $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{IS1}$  được tính theo lý thuyết trạng thái chuyển tiếp biến phân (VTST)

T, K	d (C-O), Å	$\Delta G^\ddagger_{\text{max}}$ , kcal/mol	$k_0$ , $\text{cm}^3 \text{phân tử}^{-1} \text{s}^{-1}$
300	2,23	5,79	$3,13 \times 10^{-11}$
400	2,21	8,13	$3,32 \times 10^{-11}$
600	2,18	13,04	$3,68 \times 10^{-11}$
800	2,14	18,03	$4,37 \times 10^{-11}$
1000	2,11	23,31	$4,62 \times 10^{-11}$

các công thức từ [19]:  $\sigma = 0,785 \cdot V_C^{1/3}$ ;  $\epsilon = 0,897 \cdot T_C$ . Trong đó,  $V_C = 74,59 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$ ;  $T_C = 150,86 \text{ (K)}$  [20]. Các thông số L-J của tất cả các trạng thái trung gian được lấy gần đúng bằng nhau và xác định theo các công thức từ [21]. Số trạng thái đối với trạng thái chuyển tiếp chặt chẽ được đánh giá gần đúng theo quay từ cứng dao động điều hòa. Với phản ứng theo cơ chế  $\text{OH}^\bullet$  cộng vào C trong HCNO, các đường liên quan đến sự chuyển hydro được tính đến hiệu ứng đường hầm Eckart trong việc tính toán hằng số tốc độ phản ứng. Do các cơ chế phản ứng này đều liên quan đến sự hình thành trạng thái trung gian nên sự tính toán RRKM được thực hiện đối với các hằng số tốc độ mỗi bước và tổng cộng bằng việc giải quyết các hàm master. Với phản ứng của gốc  $\text{OH}^\bullet$  vào H trong HCNO, bề mặt thế năng cho thấy đây không phải hướng ưu tiên do hàng rào năng lượng. Vì vậy, kết quả tính toán hằng số tốc độ của hướng này ở nhiệt độ thường ít quan trọng. Mặt khác, khối lượng tính toán lớn nên chúng tôi không xét đến hiệu ứng đường hầm Eckart khi tính hằng số tốc độ cho hướng này. Hằng số tốc độ cho đường phản ứng này được tính bởi phần mềm Chemrate [13]. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng của từng đường phản ứng ( $k_1, k_2, k_3, k_4$ ) và hằng số tốc

độ tổng ( $k_{\text{tot}} = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$ ) ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày ở bảng 5.

Bảng 5: Các hằng số tốc độ tính toán và thực nghiệm của phản ứng  $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet$  [8]

T (K)	$k_1^{(a)}$ CO+HCNH	$k_2$ HCO+HNO	$k_3$ CH <sub>2</sub> O+NO	$k_4$ H <sub>2</sub> O+CNO	$k_{\text{tot}}^{(b)}$	$k_{\text{exp}}$ Thực nghiệm
300	$4,06 \times 10^{-13}$	$4,40 \times 10^{-11}$	$6,51 \times 10^{-16}$	$1,33 \times 10^{-17}$	$4,44 \times 10^{-11}$	$3,39 \times 10^{-11}$
400	$4,41 \times 10^{-13}$	$4,80 \times 10^{-11}$	$1,01 \times 10^{-15}$	$1,10 \times 10^{-15}$	$4,84 \times 10^{-11}$	---
600	$4,95 \times 10^{-13}$	$5,43 \times 10^{-11}$	$2,19 \times 10^{-15}$	$1,10 \times 10^{-13}$	$5,49 \times 10^{-11}$	---
800	$5,45 \times 10^{-13}$	$5,90 \times 10^{-11}$	$4,22 \times 10^{-15}$	$1,33 \times 10^{-12}$	$6,09 \times 10^{-11}$	---
1000	$5,96 \times 10^{-13}$	$6,27 \times 10^{-11}$	$7,43 \times 10^{-15}$	$6,75 \times 10^{-12}$	$7,00 \times 10^{-11}$	---

<sup>a,b</sup>Các hằng số tốc độ có đơn vị  $\text{cm}^3 \text{phân tử}^{-1} \text{s}^{-1}$ ;  $k_{\text{tot}}$  là hằng số tốc độ tổng cộng:  $k_{\text{tot}} = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$ .

Kết quả ở bảng 5 cho thấy, đường  $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{CNO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$  có hằng số tốc độ  $k_4$  rất nhỏ ở nhiệt độ thường. Khi nhiệt độ phản ứng tăng, sự đóng góp của đường này tăng lên do nhiệt độ cao giúp các chất phản ứng dễ dàng hơn trong việc vượt qua hàng rào năng lượng TOP1. Đường phản ứng tạo thành  $\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$  ( $k_3$ ) có hằng số tốc độ khá nhỏ, phù hợp với bề mặt thế năng do đường này phải trải qua trạng thái chuyển tiếp khá cao (-7,4 kcal/mol) so với hai đường  $k_1$  (-23,2 kcal/mol) và  $k_2$  (-15,1 kcal/mol) có năng lượng thấp hơn cạnh tranh. Đồng thời, phù hợp với kết quả thực nghiệm về kênh sản phẩm phụ của  $k_3$ . Đường tạo thành  $\text{HCO}^\bullet + \text{HNO}$  ( $k_2$ ) không thông qua trạng thái chuyển tiếp chặt chẽ và đường  $k_1$  tạo thành  $\text{CO} + \text{HCNH}^\bullet$  có năng lượng thấp nhất là hai đường phản ứng chính, phù hợp với thực nghiệm. Đồng thời, tốc độ phản ứng tổng cộng khá gần với kết quả thực nghiệm của W. Feng và cộng sự [8]. Cụ thể, hằng số tốc độ tổng cộng tính được lớn hơn một chút hằng số thực nghiệm. Điều này do sự gần đúng đường năng lượng cực tiểu (MEP) được tính toán trên cơ sở tối ưu bằng phương pháp B3LYP và việc bỏ qua nhiều quá trình trong bề mặt thế năng phức tạp (hình 1). Tuy nhiên, sự khác biệt giữa hai giá trị không nhiều, có thể chấp nhận được trong sự tính lý thuyết hằng số tốc độ phản ứng.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng được bề mặt thế năng của phản ứng  $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet$  theo CCSD(T)/B3LYP/6-311++G(3df,2p). Từ đó, tính được các giá trị biến thiên entanpi, biến thiên entropi và biến thiên năng lượng gibbs cho 16 đường phản ứng, từ PR1 đến PR16. Trong đó,  $\Delta H_{\text{pu}}$  được tính theo đồng thời B3LYP/6-311++G(3df,2p), CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) và CCSD(T)/CBS.  $\Delta S_{\text{pu}}$ ,  $\Delta G_{\text{pu}}$  được tính theo CCSD(T)/CBS. Các kết quả nhiệt phản ứng tính được theo CBS phù hợp tốt với các

thực nghiệm khác cũng như với thực nghiệm [13]. Đồng thời tính được hằng số tốc độ cho các đường phản ứng chính tạo thành  $\text{CO}$ ,  $\text{HCO}^\bullet$ ; đường phản ứng tạo thành  $\text{CH}_2\text{O}$  và hằng số tốc độ tổng cộng. Kết quả tính toán RRKM phù hợp ở mức độ chấp nhận được so với thực nghiệm khi giá trị tính toán và thực nghiệm ở 300K lần lượt là  $k_{\text{tot}} = 4,44 \times 10^{-11}$  và  $k_{\text{exp}} \sim 3,39 \times 10^{-11}$  ( $\text{cm}^3 \text{phân tử}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) [8].

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. A. Miller. *Concluding Remarks*, Faraday Discuss., **119**, 461 (2001).
2. F. P. Mills, R. P. Cageao, S. P. Sander, M. Allen, Y. L. Yung, E. E. Remsberg, J. M. Russell, and U. Richter. *OH column abundance over Table Mountain Facility, California: intraannual variations and comparisons to model predictions for 1997–2001*, J. Geophys. Res., **108**, 4785 (2003).
3. R. Cheung, K. F. Li, S. Wang, T. J. Pongetti, R. P. Cageao, S. P. Sander, and Y. L. Yung. *Atmospheric hydroxyl radical (OH) abundances from ground-based ultraviolet solar spectra: an improved retrieval method*, Applied Optics, **47**, 20 (2008).
4. R. Katja and L. Keith. *Atmospheric Chemistry "Detergent of the atmosphere"*, Water & Atmosphere, 16 (2008).
5. G. Eshchenko, T. K€ocher, C. Kerst, F. Temps. *Formation of HCNO and HCN in the 193 nm photolysis of H<sub>2</sub>CCO in the presence of NO*, Chemical Physics Letters, **356**, 181 (2002).
6. W. Feng and J. F. Hershberger. *Kinetics of NCO + HCNO reaction*, J. Phys. Chem. A, **111**, 3831 (2007).
7. N. Marcelino1, J. Cernicharo1, B. Tercero1, and E. Roueff. *Discovery of fulminic acid, HCNO, in dark clouds*, Astrophysical Journal, **690**, L27 (2009).
8. F. Wenhui, P. M. Justin, and F. H. John. *Kinetics of the OH+HCNO Reaction*, J. Phys. Chem. A, **110**, 4458 (2006).

9. Miller JA, Klippenstein SJ, Glarborg P. *A kinetic issue in reburning: The fate of HCNO*, Combustion and Flame, **135**, 357 (2003).
10. W. Song, J. K. Yu, D. J. Ding, C. C. Sun. *Theoretical study on the mechanism of OH+HCNO reaction*, Theor Chem Acc., **118**, 337-345 (2007).
11. Nguyễn Trọng Nghĩa, Nguyễn Thị Minh Huệ. *Nghiên cứu lý thuyết sự tạo sản phẩm Hydro, metan, etylen và axetilen ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ) từ phản ứng của axit fulminic với gốc metyl*, Tạp chí Hóa học, **51(2C)**, 858-863 (2013).
12. Trong Nghia Nguyen, Hue Minh Thi Nguyen. *Calculations on the complex mechanism of the HCNO + OH*, Chem. Phys. Letter (2013).
13. Putikam Raghunath, N. T. Nghia and M. C. Lin. *Ab Initio Chemical Kinetics of Key Processes in the Hypersonic Ignition of Hydrazine and Nitrogen Tetroxide*, Adv Quantum Chem., **68** (2013).
14. W. Malcolm, Jr. Chase. *Nist-Janaf thermochemical Tables*, Fourth Edition, American Institute of Physics, New York, USA (1998).
15. A. Burcat, B. Ruscic. *Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables*; Argonne National Laboratory, The University of Chicago (2005).
16. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, J. A. Pople. *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA (2003).
17. R. J. Kee, et al, *CHEMKIN Collection, Release 3.6*, Reaction Design, Inc., San Diego, CA (2000).
18. N. Marchand, J. C. Rayes, S. C. Smith. *Theoretical Study of the Reaction  $CH(X2II) + NO(X2II)$ . 3. Determination of the Branching Ratios*, J. Phys. Chem. A, **102**, 3358-3367 (1998).
19. J. G. Chang, H. T. Chen, S. Xu, and M. C. Lin. *A Computational Study on the Kinetics and Mechanisms for the Unimolecular Decomposition of Formic Acid and Oxalic Acid*, J. Phys. Chem. A., **111(29)**, 678 (2007).
20. L. Y. Carl, Handbook of thermodynamic Diagrams, **4**, 1<sup>st</sup> Ed. (1996).
21. R. S. Zhu, K. Y. Lai, and M. C. Lin. *Ab initio chemical kinetics for the hydrolysis of  $N_2O_4$  isomers in the gas phase*, J Phys Chem A., **10**, **116(18)**, 4466-72 (2012).
22. S. J. Klippenstein, A. F. Wagner, R. C. Dunbar, D. M. Wardlaw, S. H. Robertson. *Variflex, Version 1.00* (1999).
23. C. C. Hsu, A. M. Mebel, and M. C. Lin. *Ab initio molecular orbital study of the  $HCO+O_2$  reaction: Direct versus indirect abstraction channels*, J. Chem. Phys., **105**, 2346 (1996).

Liên hệ: **Nguyễn Thị Minh Huệ**

Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học,  
 Trường Đại học Sư phạm Hà Nội  
 Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội  
 E-mail: Hue.Nguyen@hnue.edu.vn.