

PHƯƠNG PHÁP BIẾN ĐỔI LAPLACE TRONG CÁC TÍNH TOÁN ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG ĐỒNG PHÂN HÓA XICLOPROPAN

Đến Tòa soạn 30-6-2008

TRẦN VINH QUÝ¹, NGUYỄN ĐÌNH ĐỘ², NGUYỄN VĂN¹

¹Khoa Hoá học, Đại học Sư phạm Hà Nội

²Khoa Đại học Đại cương, Đại học Mở - Địa chất Hà Nội

ABSTRACT

In conventional procedures for calculating the rate of unimolecular reactions according to the RRKM theory, the computation of number of molecular quantum vibrational states and density of states by direct counting on computer, being the most important stage, becomes very complicated and cumbersome even for high power computer. The "double-faced" approach (using simultaneously direct counting and Whitten-Rabinovitch analytical equation) is not consistent and, naturally, leads to some errors. In this paper, unlike in the approaches mentioned above, we made use of the Laplace transform steepest descent method for computing the density of states and the number of vibrational states at different energies, then compute the rate constant (k_{uni}/k_{∞}) at finite pressure by the aid of the conventional procedure of the RRKM theory. The obtained results prove to be reliable.

I - MỞ ĐẦU

Trong thủ tục tính tốc độ phản ứng đơn phân tử việc quan trọng nhất đồng thời khó khăn nhất là việc tính số trạng thái và mật độ

trạng thái lượng tử của phức chất hoạt động và phân tử hoạt hóa. Những đại lượng nói trên thường có mặt trong biểu thức tính hằng số tốc độ ở các giá trị áp suất chuyển tiếp k_{uni} theo lý thuyết RRKM [2, 8].

$$k_{uni} = \frac{L^{\ddagger} Q_1^{\ddagger} \exp(-E_0/kT)}{h Q_1 Q_2} \int_{E^+=0}^{\infty} \frac{[\sum_{E_{vr}^+=0}^{E^+} P(E_{vr}^+)] \exp(-E^+/kT) dE^+}{1 + k_a(E_0 + E^+)/k_2[M]}, \quad (1)$$

trong đó, L^{\ddagger} là thừa số thống kê; Q_1^{\ddagger} và Q_1 là các tổng thống kê của các phép quay đoạn nhiệt lần lượt trong phức hoạt động và trong phân tử ban đầu; Q_2 là tổng thống kê của tất cả các bậc tự do hoạt hóa của phân tử ban đầu, bao gồm cả chuyển động dao động lẫn chuyển động quay nội của phân tử; E_0 là giá trị năng lượng tới hạn; E^+ là giá trị năng lượng tức thì của phức chất hoạt động; E_{vr}^+ là giá trị năng lượng ứng với các chuyển động dao động và chuyển động quay; $P(E_{vr}^+)$ là mật độ trạng thái của phân tử phức hoạt động, và

$$k_a(E_0 + E^+) = \frac{L^{\ddagger} Q_1^{\ddagger}}{h Q_1 N^*(E_0 + E^+)} \sum_{E_{vr}^+=0}^{E^+} P(E_{vr}^+), \quad (2)$$

Đây là hằng số tốc độ của quá trình chuyển phức hoạt động thành sản phẩm. Đặc biệt, số trạng thái lượng tử dao động thông thường phải được tính bằng máy tính và việc này càng trở nên phức tạp và công phu ở giá trị năng lượng cao. Để tránh những phiền toái về tính toán này, người ta thường vận dụng giải pháp có tính chất "lưỡng nguyên": sử dụng phép tính trực tiếp đối với phân tử phức hoạt động là phân tử có năng lượng tới hạn nhỏ và phương pháp kinh nghiệm của Whitten-Rabinovitch với phương trình dạng giải tích đối với phân tử hoạt hóa là phân tử có năng lượng tới hạn lớn [3, 13, 14]. Đương nhiên, do sự không nhất quán về phương pháp mà kết quả tính số trạng thái và mật độ trạng thái và, do đó, kết quả tính hằng số tốc độ phản ứng ở giá trị áp suất chuyển tiếp sẽ chứa những sai số. Người ta đã khắc phục những nhược điểm này bằng cách sử dụng duy nhất phương pháp tính trực tiếp cả đối với phức chất hoạt động và phân tử hoạt hóa kèm theo phép nhóm các tần số [14]. Giải pháp này đã có những kết quả tốt. Tuy vậy, nó vẫn hàm chứa thêm một phép gần đúng - phép nhóm tần số, là phép gần đúng không hoàn hảo trong mọi tình huống, nhất là đối với phân tử có số tần số dao động lớn và phân tán.

$$k_{uni} = \frac{L^\ddagger \cdot Q_1^+}{hQ_1Q_2} \exp(-E_o / RT) \Delta E^+ \sum_{i=1}^{i_{max}} \left[\frac{[\sum P(E_{vr}^+)] \exp(-E^+ / RT)}{1 + k_a(E^*) / \lambda Zp} \right]_i \quad (4)$$

Trong đó, λ là hiệu suất va chạm, Z là số va chạm, p là áp suất, ΔE^+ là bước lấy tích phân, $k_a(E^*)$ là hằng số tốc độ của quá trình hình thành sản phẩm, được xác định theo công thức:

$$k_a(E^*) = L^\ddagger \frac{Q_1^+}{Q_1} [\sum P(E_{vr}^+)] / hN^*(E^*), \quad (5)$$

$$E^* = E_o + E^+, \quad E^+ = \left(i + \frac{1}{2} \right) \Delta E^+ \quad (6)$$

Như vậy, để tính k_{uni} , ta chỉ cần tính biểu thức trước số hạng tổng, giá trị của mật độ trạng thái $N^*(E^*)$ và số trạng thái $W(E) = \sum_i P(E_{vr}^+)$.

Chúng tôi đã thực hiện việc tính toán này trên máy tính, trong đó số trạng thái và mật độ trạng thái ở từng giá trị năng lượng (ứng với từng giá trị của biến đếm i từ 0 đến 800; mỗi một bước tích phân $\Delta E = 0,05$ cal/mol) được tính bằng

Tình hình sẽ hoàn toàn thay đổi nếu để tính số trạng thái và mật độ trạng thái của các phân tử chúng ta sử dụng phép biến đổi Laplace của lý thuyết hàm biến phức mà nội dung của nó được trình bày trong các công trình [1, 2, 4 - 6, 10 - 12].

II - ÁP DỤNG VÀO VIỆC TÍNH HẰNG SỐ TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG ĐỒNG PHÂN HÓA XICLOPROPAN

Phân tử xiclopropan có 21 bậc tự do dao động được nhóm thành 7 nhóm "suy biến" như sau [8, 9]: $\nu_1 = 2821(6)$ cm⁻¹; $\nu_2 = 1441(4)$ cm⁻¹; $\nu_3 = 1289(2)$ cm⁻¹; $\nu_4 = 1080(3)$ cm⁻¹; $\nu_5 = 753(3)$ cm⁻¹; $\nu_6 = 270$ cm⁻¹; $\nu_7 = 224(2)$ cm⁻¹. Tổng thống kê dao động của phân tử này được tính bằng biểu thức

$$Q(\beta) = \prod_{i=1}^7 \left(\frac{\exp(-\frac{1}{2} h\nu_i \beta)}{(1 - \exp(-h\nu_i \beta))} \right) \quad (3)$$

Hằng số tốc độ của phản ứng đơn phân tử k_{uni} được xác định bằng phương trình (xem [8])

phương pháp biến đổi Laplace sử dụng thuật toán bước lặp giảm dần (xem [7]).

III - KẾT QUẢ VÀ BÌNH LUẬN

1. Kết quả tính số trạng thái và mật độ trạng thái

Để tiện cho việc khẳng định hiệu quả của phương pháp hàm biến phức chúng tôi sẽ liệt kê

những giá trị của số trạng thái được tính theo các phương pháp tính trực tiếp và phương pháp

biến đổi Laplace mà chúng tôi đã thực hiện ở phần trên đối với phân tử xiclopropan.

Bảng 1: Số trạng thái của phân tử C₃H₆ được tính theo các phương pháp khác nhau

E-Ez (kcal/mol)	W(E) ^a	W(E) ^b	W(E) ^c
10	7,3800.10 ²	7,2475.10 ²	802
20	7,6240.10 ⁴	7,5859.10 ⁴	77522
30	2,6647.10 ⁶	2,6467.10 ⁶	2680083
40	4,9466.10 ⁷	4,9586.10 ⁷	4,79.10 ⁷
50	6,0732.10 ⁸	6,1352.10 ⁸	6,12.10 ⁸
100	5,7732.10 ¹²	5,8239.10 ¹²	5,84.10 ¹²
150	2,9562.10 ¹⁵	2,9836.10 ¹⁵	3,00.10 ¹⁵
200	3,4849.10 ¹⁷	3,5177.10 ¹⁷	3,57.10 ¹⁷

(cột a là kết quả nhận được bằng phương pháp đếm trực tiếp; cột b là kết quả nhận được bằng phương pháp biến đổi Laplace; cột c là kết quả nhận được bằng phương pháp đếm trực tiếp bởi E. W. Schlag và R. A. Sandmark [9]).

Từ bảng 1 cho thấy các kết quả số trạng thái là khá phù hợp với kết quả của phương pháp tính trực tiếp đã được thực hiện bởi các tác giả E. W. Schlag và R. A. Sandmark [9].

Phương pháp tính số trạng thái và mật độ trạng thái của lý thuyết biến đổi Laplace tỏ ra rất hiệu quả, vì nó không phải đếm trực tiếp số cách chia năng lượng của phân tử thành các lượng tử dao động của các bậc tự do. Cách đếm này thường rất nặng nề bởi vì máy tính phải thực hiện số vòng lặp lồng nhau rất lớn (bằng số bậc tự do dao động khác tần số). Việc tính số trạng

thái và mật độ trạng thái lượng tử bằng phương pháp hàm biến phức chỉ quy về tìm nghiệm của phương trình đại số, mà việc này chúng ta đã xử lý rất hiệu quả khi sử dụng thuật toán bước lặp giảm dần.

2. Các kết quả tính hằng số tốc độ phản ứng đồng phân hóa xiclopropan

Các kết quả tính hằng số tốc độ phản ứng đồng phân hóa xiclopropan bằng phương pháp biến đổi Laplace đối chiếu với phương pháp tính trực tiếp được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2: Hằng số tốc độ của phản ứng đồng phân hóa xiclopropan ở một vài áp suất khác nhau

lnp	-1,660	-0,994	-0,446	0,000	1,000	4,086	5,037
ln(k _{uni} /k _∞) ^(a)	-1,017	-0,749	-0,569	-0,448	-0,246	-0,025	-0,012
ln(k _{uni} /k _∞) ^(b)	-1,051	-0,778	-0,595	-0,470	-0,257	-0,024	-0,010

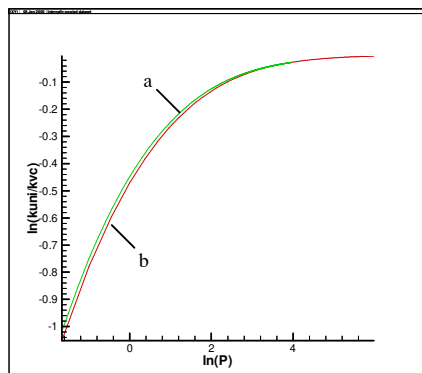
lnp	5,142	5,242	5,337	5,428	5,515	5,598
ln(k _{uni} /k _∞) ^(a)	-0,011	-0,0107	-0,010	-0,009	-0,009	-0,008
ln(k _{uni} /k _∞) ^(b)	-0,009	-0,008	-0,007	-0,007	-0,006	-0,006

Trong bảng 2 áp suất *p* được tính theo đơn vị torr; ln(k_{uni}/k_∞)^(a) là kết quả hằng số tốc độ tính theo phương pháp trực tiếp; ln(k_{uni}/k_∞)^(b) là kết

quả hằng số tốc độ tính theo phương pháp biến đổi Laplace.

Đồ thị tương ứng biểu diễn sự phụ thuộc của

hằng số tốc độ vào áp suất được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Sự phụ thuộc của $\ln(k_{uni}/k_{vc})$ vào $\ln(p)$ đối với phản ứng đồng phân hóa xiclopropan theo hai phương pháp tính số trạng thái khác nhau: đường (a) là kết quả của phương pháp tính số trạng thái trực tiếp; đường (b) là kết quả của phương pháp biến đổi Laplace

Những kết trên đồ thị chứng tỏ rằng hằng số tốc độ tính theo lý thuyết biến đổi Laplace cho ta đáng điều phù hợp với phương pháp tính trực tiếp, tuy giá trị thấp hơn đôi chút.

Trong việc tính toán này gốc quy chiếu năng lượng chúng tôi chọn là mức năng lượng dao động điểm không tức là $E = 0$ khi $n = 0$. Trong chương trình tính hằng số tốc độ chúng tôi không gặp khó khăn phải đếm trực tiếp trong khâu tính số trạng thái và mật độ trạng thái của các phân tử vì vậy máy tính chạy nhanh hơn và cho kết quả sớm hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Trần Vĩnh Quý, Nguyễn Đình Độ. Tạp chí Hoá học, Vol. 46 (1), 168 (2008).
- Trần Vĩnh Quý, Nguyễn Đình Độ. Tạp chí Hoá học, Vol. 46 (2), 145 (2008).
- Nguyễn Đình Độ. Các phương pháp tính số trạng thái lượng tử và ứng dụng vào nghiên cứu động học phản ứng đơn phân tử, Luận văn thạc sĩ khoa học hoá học, Khoa Hóa học, Trường ĐHSP Hà Nội, tháng 12 năm 2003.
- H. Eyring, S. H. Lin, S. M. Lin. Basic Chemical Kinetics, John Wiley & Sons, Inc (1980).
- R. Kubo. Statistical Mechanics, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1965).
- John Mathews and R. L. Walker. Toán dùng cho vật lý, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1971).
- Trần Vĩnh Quý. Giáo trình Hoá tin học, Nxb. Đại học Sư phạm Hà Nội (2006).
- P. J. Robinson, K. Hoolbruk. Phản ứng đơn phân tử, Nxb. Thế giới, Matxcova (1975).
- E. W. Schlag and R. A. Sandsmark. J. Chem. Phys., **37**, 168 (1962).
- D. Romanini, K. K. Lehmann. J. Chem. Phys., Vol. **98** (8), 6437 - 6444 (1993).
- W. Forst. Chem. Rev., Vol. **71**(4), 339 - 356 (1971).
- I. V. Gopich, A. Szabo. J. Chem. Phys., **124**, 154712 (2006).
- J. Troe. J. Phys. Chem., Vol. **83**(1), 114 (1979).
- D. C. Tardy, B. S. Rabinovitch. Chem. Rev, Vol. **77**(3), 369 (1977).

1. Trần Vĩnh Quý, Nguyễn Đình Độ. Tạp chí