

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

Đến Tòa soạn 10-12-2008

TRẦN VĨNH QUÝ¹, LÊ ĐỨC LIÊM², NGUYỄN ĐÌNH ĐỘ², NGUYỄN THỊ NGÀ³

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

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

³Khoa Khoa học cơ bản, Học viện Phòng không Không quân

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, công việc quan trọng nhất đồng thời khó khăn nhất là tính số trạng thái và mật độ trạng thái lượng tử của phức 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 [1, 8] (xem công thức (2)). 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 có năng lượng tức thì nhỏ và phương pháp kinh nghiệm Whitten-Rabinovitch đối với phân tử hoạt hóa có năng

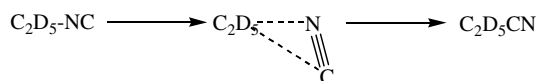
lượng tức thì lớn [3, 13, 14]. Đương nhiên, do sự không nhất quán về phương pháp mà kết quả tính số trạng thái và mật độ trạng thái và, do đó, kết quả tính hằng số tốc độ phản ứng ở giá trị áp suất chuyển tiếp sẽ chứa những sai số. Người ta đã khắc phục những nhược điểm này bằng cách sử dụng duy nhất phương pháp tính trực tiếp cả đối với phức chất hoạt động và phân tử hoạt hóa kèm theo phép nhóm các tần số [3, 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.

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,

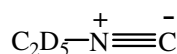
10 - 12, 15] với mục đích nâng cao độ chính xác của các kết quả tính toán.

II - CƠ SỞ LÝ THUYẾT

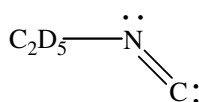
Cơ chế của phản ứng đồng phân hoá etyl isoxyanit thành etyl xyanua có dạng:



Phân tử phản ứng có thể tồn tại ở các dạng có cấu trúc như sau:



(a)



(b)

Bằng thực nghiệm người ta đã chứng minh

được rằng phân tử phản ứng tồn tại chủ yếu ở dạng (a), tức là có cấu trúc thẳng hàng do đó số đối xứng phân tử là $\sigma = 3$, còn phức hoạt động theo mô hình được đề xuất bởi K. M. Maloney, S. P. Pavlou, B. S. Rabinovitch [9] có số đối xứng là $\sigma^+ = 1$. Vì vậy, thừa số thống kê là $L^\square = \sigma/\sigma^+ = 3$. Trong trường hợp này, cấu trúc của phức hoạt động theo mô hình đã được đề xuất [9] và phân tử ban đầu là khác nhau nhiều, nên chúng ta phải tính đến phép quay đoạn nhiệt. Phép quay đoạn nhiệt được tính đến bằng cách đưa vào biểu thức xác định $k_a(E^*)$ và k_{uni} thừa số

$$\frac{Q_1^+}{Q_1} = \left(\frac{I_A^+ I_B^+ I_C^+}{I_A I_B I_C} \right)^{\frac{1}{2}}, \text{ trong đó } I_i^+ \text{ và } I_i \text{ lần lượt}$$

là mômen quán tính của phức hoạt động và của phân tử ban đầu. Các giá trị cụ thể của chúng được cho trong bảng 1.

Bảng 1: Mômen quán tính của phân tử $\text{C}_2\text{D}_5\text{NC}$ và của phức hoạt động

Phân tử $\text{C}_2\text{D}_5\text{NC}$			Phức hoạt động		
I_A	I_B	I_C	I_A^+	I_B^+	I_C^+
15,36	110,0	126,3	14,64	110,5	117,0

Tần số dao động của phân tử ban đầu và của phức hoạt động được cho trong bảng 2.

Bảng 2: Tần số dao động của phân tử phản ứng và của phức hoạt động

Phân tử	2146(6) ^(*)	1105(5)	928(4)	766	670	420	249	205	165
Phức	2143(5)	1990	1105(5)	945(3)	562	766	670	324	249
	205	165							

(*) Số trong dấu ngoặc đơn cho biết bậc suy biến của tần số tương ứng).

Tổng thống kê dao động của phân tử này được tính bằng biểu thức

$$Q(\beta) = \prod_{i=1}^9 \left(\frac{\exp(-\frac{1}{2} h \nu_i \beta)}{(1 - \exp(-h \nu_i \beta))} \right). \quad (1)$$

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

$$k_{\text{uni}} = \frac{L^\square \cdot Q_1^+}{h Q_1 Q_2} \exp(-E_o / RT) \Delta E^+ \sum_{i=1}^{i_{\text{max}}} \left[\frac{[\Sigma P(E_{vr}^+)] \exp(-E^+ / RT)}{1 + k_a(E^*) / \lambda Z_p} \right]_i \quad (2)$$

Trong đó, λ là hiệu suất va chạm, Z là số va chạm, p là áp suất, ΔE^+ là bước lấy tích phân, L^* là thừa số thống kê; Q_1^+ 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 $k_a(E^*)$ là hằng số tốc độ của quá trình hình thành sản phẩm, được xác định theo công thức

$$k_a(E^*) = L^* \frac{Q_1^+}{Q_1} \left[\sum P(E_{vr}^+) \right] / hN^*(E^*), \quad (3)$$

$$E^* = E_0 + E^+, \quad E^+ = \left(i + \frac{1}{2} \right) \Delta E^+ \quad (4)$$

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

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Số trạng thái

Để tiện cho việc khẳng định hiệu quả của phương pháp biến đổi Laplace chúng tôi sẽ liệt kê những giá trị của số trạng thái được tính theo các phương pháp Whitten-Rabinovitch và phương pháp biến đổi Laplace mà chúng tôi đã thực hiện đối với phân tử C_2D_5NC .

Từ bảng 3 cho thấy các kết quả số trạng thái là khá phù hợp với kết quả của các tác giả K. M. Maloney, S. P. Pavlou, B. S. Rabinovitch [9].

Bảng 3: Số trạng thái của phân tử C_2D_5NC được tính theo các phương pháp khác nhau

E-Ez, kcal/mol	W(E) ^a	W(E) ^b	W(E) ^c
10	2.222529E-0010	7.862258E+0005	1.133842E+0004
20	4.660982E-0004	2.623884E+0007	1.748668E+0006
30	2.324844E+0000	5.295762E+0008	7.777489E+0007
40	9.774787E+0002	7.334085E+0009	1.733610E+0009
50	1.059785E+0005	7.580021E+0010	3.041820E+0010
100	2.222529E+0011	5.444857E+0014	5.232013E+0014
150	1.108572E+0015	2.740816E+0017	2.735296E+0017
200	4.660982E+0017	3.308099E+0019	3.307738E+0019

(cột a là kết quả nhận được bằng phương pháp Whitten-Rabinovitch; cột b là kết quả nhận được bằng phương pháp biến đổi Laplace; cột c là kết quả thực nghiệm).

2. Hằng số tốc độ phản ứng đồng phân hóa C_2D_5NC

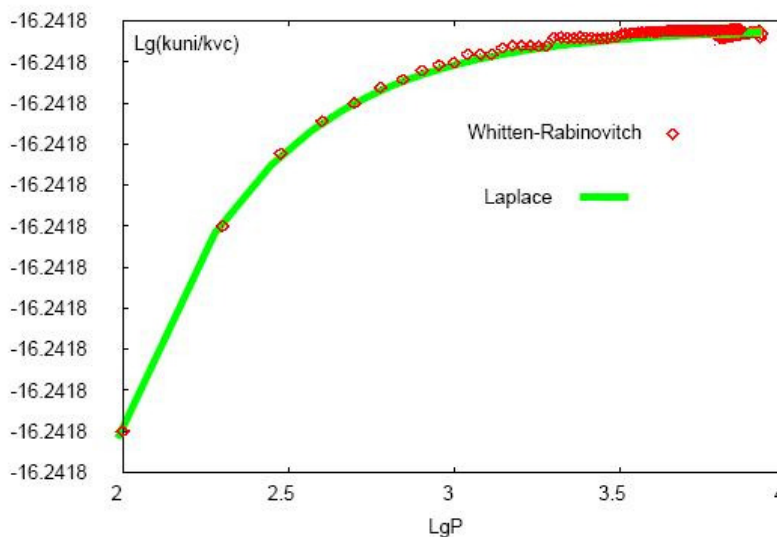
Các kết quả tính hằng số tốc độ phản ứng đồng phân hóa C_2D_5NC bằng phương pháp biến đổi Laplace đối chiếu với phương pháp Whitten-Rabinovitch được kê ra ở bảng 4.

Bảng 4: Hằng số tốc độ của phản ứng đồng phân hóa C_2D_5NC ở một vài áp suất khác nhau

$\lg P$	$\lg(k_{uni}/k_{\infty})^{(a)}$	$\lg(k_{uni}/k_{\infty})^{(b)}$
2.00000000	-1.6241802699250332E+1	-1.6241802699250332E+1
2.84509804	-1.6241802698825271E+1	-1.6241802698821271E+1
3.11394335	-1.6241802698792576E+1	-1.6241802698790576E+1
3.27875360	-1.6241802698780528E+1	-1.6241802698780528E+1
3.39794001	-1.6241802698774265E+1	-1.6241802698770265E+1
3.49136169	-1.6241802698770425E+1	-1.6241802698769425E+1
3.56820172	-1.6241802698767831E+1	-1.6241802698763831E+1
3.63346846	-1.6241802698765959E+1	-1.6241802698762759E+1
3.69897000	-1.6241802698764346E+1	-1.6241802698761848E+1
3.74818803	-1.6241802698763284E+1	-1.6241802698761543E+1
3.79239169	-1.6241802698762427E+1	-1.6241802698761255E+1
3.83250891	-1.6241802698761720E+1	-1.6241802698760831E+1
4.00000000	-1.6241802698759386E+1	-1.62418026987551386E+1

Trong bảng 4 áp suất p được tính theo đơn vị torr; $\lg(k_{uni}/k_{\infty})^{(a)}$ là kết quả hằng số tốc độ tính theo phương pháp biến đổi Laplace; $\lg(k_{uni}/k_{\infty})^{(b)}$ là kết quả hằng số tốc độ tính theo phương pháp Whitten-Rabinovitch.

Đồ thị tương ứng biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số tốc độ vào được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Sự phụ thuộc của $\lg(k_{uni}/k_{vc})$ vào $\lg(p)$ đối với phản ứng đồng phân hóa C_2D_5NC theo hai phương pháp tính số trạng thái khác nhau: đường liền nét là kết quả của phương pháp biến đổi Laplace; đường chấm là kết quả của phương pháp tính số trạng thái theo Whitten-Rabinovitch

IV - KẾT LUẬN

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 biến đổi Laplace 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.

Đối với lý thuyết RRKM thì việc nhất quán trong tính toán số và mật độ trạng thái dao động đã ảnh hưởng lớn đến kết quả thu được của hằng số tốc độ của phản ứng đơn phân tử, và ở đây từ những kết quả trên đồ thị chúng tôi chứng tỏ rằng hằng số tốc độ tính theo lý thuyết biến đổi Laplace cho ta đáng điều phù hợp với phương pháp Whitten-Rabinovitch, tuy giá trị thấp hơn đôi chút nhưng ta thấy đường cong là khá trơn và biến đổi đều.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Vĩnh Quý, Nguyễn Đình Độ. Tạp chí Hoá học, Vol. 46(1), 145 (2008).
2. Trần Vĩnh Quý, Nguyễn Đình Độ. Tạp chí Hoá học, Vol 46(2), 168 (2008).
3. 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.
4. H. Eyring, S. H. Lin, S. M. Lin. Basic Chemical Kinetics, John Wiley & Sons, Inc, 1980.
5. R. Kubo. Statistical Mechanics, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965.
6. John Mathews and R. L. Walker. Toán dùng cho vật lý, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1971).
7. Trần Vĩnh Quý, Giáo trình Hoá tin học, Nxb. Đại học Sư phạm Hà Nội (2006).
8. P. J. Robinson, K. Hoolbruk. Phản ứng đơn phân tử, Nxb. Thế giới, Matxcova (1975).
9. K. M. Maloney, S. P. Pavlou, B. S. Rabinovitch. J. Phys. Chem., **73**, 2756 (1969).
10. D. Romanini, K. K. Lehmann. J. Chem. Phys., Vol. **98**(8), 6437 - 6444 (1993).
11. L. B. Bhuiyan, W. L. Hase. J. Chem. Phys., **78**(8), 5052 (1983).
12. H. Hassanzadeh, M. Pooladi-Darvish. App. Math. & Comp., **189**, 1966 - 1981 (2007).
13. D. C. Tardy, B. S. Rabinovitch. Chem. Rev, Vol. **77**(3), 369 (1977).
14. Nguyễn Thị Nga. Nghiên cứu động học phản ứng đồng phân hoá etyl isoxianit, Luận văn thạc sĩ khoa học hoá học, khoa Hóa học, Trường ĐHSP Hà Nội, tháng 11 năm 2008.
15. Jeong Hee Moon, Meiling Sun, Myung Soo Kim. J. Am. Soc. Mas. Spec., **18**, 1063 (2007).