Tạp chí Hóa học, T. 46 (1), Tr. 41 - 46, 2008

PHƯƠNG PHÁP BIẾN ĐỔI LAPLACE, PHÉP GẦN ĐÚNG ĐIỂM YÊN NGỰA ĐỘ CHÍNH XÁC CAO ỨNG DỤNG CHO VIỆC TÍNH MẬT ĐỘ TRẠNG THÁI DAO ĐỘNG CỦA CÁC PHÂN TỬ TRONG ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG ĐƠN PHÂN TỬ

I - PHƯƠNG PHÁP BIẾN ĐỔI LAPLACE, PHÉP GẦN ĐÚNG ĐIỂM YÊN NGỰA TÍNH SỐ TRẠNG THÁI VÀ MẬT ĐỘ TRẠNG THÁI DAO ĐỘNG

Đến Tòa soạn 5-6-2007

TRẦN VĨNH QUÝ[1], NGUYỄN ĐÌNH ĐỘ[2]

[1]*Khoa Hoá học, Đại học Sư phạm Hà Nội*

[2]*Khoa Đại học Đại cương, Trường Đại học Mỏ - Địa chất Hà Nội*

SUMMARY

In the paper the calculation of density of molecular vibrational states has been performed by Laplace transformation approach, i.e reduced to the evaluation of inverse Laplace transform of partition function by the aid of saddle point approximation method: The exponential of intergrand in inverse Laplace integral is presented in Taylor series, in which at the saddle point the first derivative vanishes, then, the density of vibrational states the inverse Laplace transform is integrated through the steepest descent which is in imaginary direction having the saddle point as abscissa on the real axis. Finally, this process of treament give the expression of density of vibrational states containing terms of from first up to fifth orders of accuracy, which have been easily calculated on computer.

I - MỞ ĐẦU

Trong việc nghiên cứu động học của phản ứng đơn phân tử khi tính các đại lượng động học của phản ứng việc tính số trạng thái và mật độ trạng thái lượng tử dao động của các phân tử đóng vai trò rất quan trọng. Từ trước tới nay đã có nhiều phương pháp ra đời nhằm giải quyết việc tính số trạng thái và mật độ trạng thái của các phân tử phản ứng và phức hoạt động: Phương pháp đếm trực tiếp; Phương pháp Whitten — Rabinovitch; Phương pháp biến đổi Laplace kèm theo phép gần đúng điểm yên ngựa. Tuy vậy, các công trình nghiên cứu sử dụng phương pháp biến đổi Laplace — phép gần đúng điểm yên ngựa [1 - 4] để tính mật độ trạng thái của các hệ phân tử, chỉ dừng lại ở độ chính xác bậc hai.

Trong bài báo này chúng tôi đã phát triển cách trình bày của Eyring H, Lin S. H., Lin S. M. [1] để nhận các kết quả chính xác cao tới phép gần đúng bậc 5, 6, của phép gần đúng điểm yên ngựa, và sau đó áp dụng vào việc tính số trạng thái và mật độ trạng thái của hệ phản ứng đồng phân hoá 1,1-dicloxiclopropan.

II - NỘI DUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP BIẾN ĐỔI LAPLACE VÀ PHÉP GẦN ĐÚNG ĐIỂM YÊN NGỰA

A. Mật độ trạng thái lượng tử dao động như ảnh Laplace ngược của tổng thống kê dao động

Tổng thống kê đối với dao động tử điều hòa của hệ có dạng:

$$Q(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} = \int_{E_0}^{\infty} e^{-\beta E} W(E) dE, \qquad (1)$$

trong đó, E_0 là mức năng lượng thấp nhất và W(E) là mật độ trạng thái của hệ. Về phương diện toán học, tích phân trong (1) có dạng của một tích phân Laplace và, như vậy, tổng thống kê Q(β) là ảnh Laplace của hàm số thực W(E). Mật độ trạng thái thoả mãn các điều kiện:

$$W \geq 0, \qquad \lim_{E \to \infty} W(E)\, e^{-\alpha E} = 0 \qquad (\alpha > 0) \qquad (2)$$

Từ (1) và (2) chúng ta đưa đến các tính chất:

(1) Nếu β là số thực thì tích phân (1) là hội tụ đối với β > 0 và Q(β) có giá trị hữu hạn. Nếu β là số phức, thì điều khẳng định trên là phù hợp đối với Reβ > 0 (Reβ là giá trị phần thực của β).

(2) Đối với β > 0 ta có:

$$\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} > 0. \qquad (3)$$

(3) Công thức đảo lại của (1) biểu thị mật độ trạng thái W(E) qua tổng thống kê Q(β) có dạng (xem [4] trang 119 hoặc [3] trang 122):

$$W(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_C Q(\beta)\, e^{\beta E} d\beta, \qquad (4)$$

Trong đó đường lấy tích phân C bao gồm đường thẳng hướng lên trên song song với trục ảo Reβ = β’ = const và nửa đường tròn bán kính R = ∞ bao quanh nửa mặt phẳng phía trái của đường thẳng nói trên (khi Q(β) có kỳ dị β với Reβ < β’) hoặc bao quanh nửa mặt phẳng phía phải của đường thẳng nói trên (khi Q(β) có kỳ dị β với Reβ > β’. Tích phân (4) được gọi là tích phân Laplace ngược và hàm W(E) bây giờ được coi là ảnh Laplace ngược của tổng thống kê Q(β).Q(β) (xem (23)) có kỳ dị tại β = 0 nên β’ > 0 và nửa đường tròn bán kính R = ∞ bao quanh nửa mặt phẳng phía trái đường thẳng Reβ = β’, mà do tính chất (2) phần tích phân theo nửa đường tròn này phải bằng không. Việc lấy tích phân Laplace ngược bây giờ có thể chỉ thực hiện theo một đường thẳng tuỳ ý song song với trục ảo:

$$W(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} Q(\beta) e^{\beta E} d\beta, \qquad (5)$$

hoặc có thể viết lại thành:

$$W(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} Q(\beta) e^{\beta E} d\beta = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} Q(\beta' + i\beta'')\, e^{(\beta' + i\beta'')E} d\beta'' \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[f(\beta)] d\beta''. \qquad (6)$$

Trong đó chúng ta đã sử dụng mối liên hệ β = β’ + iβ’’và hàm f(β) được định nghĩa bởi phương trình: $f(\beta) = \ln Q(\beta) + \beta E = \ln Q(\beta' + i\beta'') + (\beta' + i\beta'')E$.

Bây giờ ta thảo luận việc tính tích phân (6) cho hệ dao động tử điều hoà sử dụng phép gần đúng điểm yên ngựa hay phép gần đúng đường dốc nhất.

B. Phép gần đúng điểm yên ngựa

Nếu f(β) = u + iv thì ta có thể hy vọng rằng phần lớn những đóng góp vào tích phân (6) là do các đoạn của chu tuyến mà ở đó u có giá trị lớn mang lại. Nội dung của phương pháp điểm yên ngựa là làm biến dạng chu tuyến C sao cho miền giá trị lớn của u bị nén lại thành một miền hẹp hết mức có thể làm được. Cụ thể là ta làm biến dạng chu tuyến để trên mặt u(β’,β’’) tại điểm yên ngựa β_0 nó đi vào các thung lũng làm giá trị hàm u giảm rất nhanh thì đây là đường dốc nhất và miền lân cận gần của điểm yên ngựa β_0 sẽ là miền u lớn đã bị nén hẹp lại. Phần đóng góp chủ yếu vào tích phân (6) do miền này mang lại.

Ta hãy khai triển hàm f(β) tại lân cận điểm β’ theo hướng trục ảo để có biểu thức:

$$f(\beta) = \ln Q(\beta^{'}) + \beta^{'}E + \left[E + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{\beta=\beta'}\right](i\beta^{"}) + \sum_{n=2}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{\partial^n \ln Q}{\partial \beta^n}\right)_{\beta=\beta'}(i\beta^{"})^n. \tag{7}$$

Nếu hàm f(β') có cực tiểu $\left[\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2}\right)_{\beta=\beta'} > 0\right]$ tại điểm $\beta^* = (\beta^*,0)$ được xác định bởi điều kiện:

$$f^{'}(\beta^*) = 0 \qquad \text{hay} \qquad \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{\beta=\beta^*} = -E \tag{8}$$

thì đây chính là điểm yên ngựa trên mặt phẳng phức. Bởi vì $f''(\beta^*)$ là đại lượng thực, nên số hạng thứ hai, số hạng lớn nhất trong khai triển (7) với $i\beta'' = se^{i\phi}$ có thể viết thành:

$$+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2}\right)_{\beta=\beta^*}(i\beta^{"}) = +\frac{1}{2}f^{"}(\beta^*)s^2e^{i2\phi} = +\frac{1}{2}f^{"}(\beta^*)s^2(\cos 2\phi + i\sin 2\phi). \tag{9}$$

Khi đó để cho hàm $f(\beta)$ từ điểm yên ngựa $\beta^* = (\beta^*,0)$ thụt giảm nhanh nhất, đi vào thung lũng, tức là trở thành đường dốc nhất thì phải có điều kiện cos2ϕ = -1 hay 2ϕ = ±π và $\phi = \pm\frac{\pi}{2}$. Từ các lý lẽ vừa nói ta rút ra kết luận là đường dốc nhất của hàm f(β) phải hướng theo trục ảo, theo hướng này phần ảo của hàm f(β) hầu như không đổi vì sin 2ϕ = sin π = 0, do đó thừa số e^{iV} trong hàm dưới dấu tích phân của (6) sẽ không sinh ra những dao động có hại.

Chọn β' để có giá trị là điểm yên ngựa β^* cho bởi phương trình (8) ta nhận được:

$$f(\beta) = \ln Q(\beta^*) + \beta^*E + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2}\right)_{\beta=\beta^*}\left(-\beta^{"2}\right) + \sum_{n=3}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{\partial^n \ln Q}{\partial \beta^n}\right)_{\beta=\beta^*}(i\beta^{"})^n. \tag{10}$$

Đặt phương trình (10) vào phương trình (6) chúng ta nhận được:

$$W(E) = \frac{Q(\beta^*)}{2\pi}e^{\beta^*E}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2}\right)_{\beta=\beta^*}\left(\beta^{"2}\right) + \sum_{n=3}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{\partial^n \ln Q}{\partial \beta^n}\right)_{\beta=\beta^*}(i\beta^{"})^n\right]d\beta^{"}. \tag{11}$$

Đưa vào ký hiệu

$$b_n = \frac{1}{n!}\left(\frac{\partial^n \ln Q}{\partial \beta^n}\right)_{\beta=\beta^*}, \tag{12}$$

ta có thể viết (11) thành:

$$W(E) = \frac{Q(\beta^*)}{2\pi}e^{\beta^*E}\int_{-\infty}^{+\infty}d\beta^{"}e^{-b_2\beta^{"2}}\sum_{n=0}^{\infty}B_n\beta^{"n}, \tag{13}$$

trong đó, B_n là hệ số đứng trước $\beta^{"n}$ trong biểu thức tích sau:

$$\prod_{k=3}^{\infty}\exp\left[b_k\left(i\beta^{"}\right)^k\right] = \sum_{n=0}^{\infty}B_n\beta^{"n} \tag{14}$$

Bằng cách nhân trực tiếp các thừa số (trong chuỗi luỹ thừa Taylor) ở vế trái của phương trình (14) ta có thể dễ dàng xác định được giá trị của các hệ số B_n. Cụ thể là sau khi bỏ đi các hệ số ứng với các giá trị ảo, ta xác định được các hệ số đầu tiên trong tổng của phương trình (14) là:

$$B_0 = 1, \qquad B_2 = 0, \quad B_4 = b_4, \quad B_6 = -\left(b_6 + \frac{1}{2} b_3{}^2\right), \ldots, \; B_{2k} = \sum_{\{i_n, j_n\}} (-1)^k \left[\frac{b_{i_1}{}^{j_1}.b_{i_2}{}^{j_2}.b_{i_3}{}^{j_3}\ldots}{(j_1!).(j_2!).(j_3!)\ldots}\right] \tag{15}$$

với i, j thoả mãn điều kiện:

$$i_1.j_1 + i_2.j_2 + \ldots = 2k. \tag{16}$$

Số hạng thứ nhất của phương trình (13) tương ứng với bậc thấp nhất của phép gần đúng (với $B_0 = 1$, $B_o \beta''^{0} = 1$) sau khi thực hiện phép lấy tích phân thu được kết quả:

$$W_1(E) = \frac{Q(\beta^*)}{2\pi} e^{\beta^* E} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b_2 \beta''^2} d\beta'' = \frac{Q(\beta^*)}{2\pi} e^{\beta^* E} \sqrt{\frac{\pi}{b_2}} = \frac{Q(\beta^*)\, e^{\beta^* E}}{\left[2\pi \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2}\right)_{\beta=\beta^*}\right]^{\frac{1}{2}}}. \tag{17}$$

Tất cả các giá trị của tích phân (13) tương ứng với các giá trị lẻ của n (tất cả các hệ số ở giá trị ảo *(iβ□□)*^{n}) sẽ biến mất khỏi các tổ hợp lẻ của hàm dưới dấu tích phân (13) (vì hàm dưới dấu tích phân là hàm lẻ, nên khi tích phân từ -∞ đến +∞ thì hàm sẽ triệt tiêu). Thực hiện các phép lấy tích phân trong (13) và đặt lại ký hiệu cho phép tổng chúng ta đi đến:

$$W(E) = \frac{Q(\beta^*)}{2\pi} e^{\beta^* E} \left[\sum_{k=1}^{\infty} B_{2k} \frac{1.3.5\ldots(2k-1)}{2^k} \sqrt{\frac{\pi}{b_2^{2k+1}}} + \sqrt{\frac{\pi}{b_2}}\right] \tag{18}$$

trong đó, ta đã dùng hệ thức:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\beta''\, \beta''^{2k} e^{-b_2 \beta''^2} = \frac{1.3.5\ldots(2k-1)}{2^k} \sqrt{\frac{\pi}{b_2^{2k+1}}}. \tag{19}$$

Phương trình (18) có thể viết lại thành:

$$W(E) = W_1(E)\left[1 + \sum_{k=1}^{\infty} B_{2k}.\frac{1.3.5\ldots(2k-1)}{2^k.b_2^k}\right] = W_1(E)\left[1 + \sum_{k=1}^{\infty} B_{2k}.\frac{(2k)!}{2^k.k!}\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2}\right)_{\beta=\beta^*}^{-k}\right] \tag{20}$$

hoặc bằng:

$$W(E) = W_1(E)\left[1 + B_2 + B_4 \frac{4!}{2^2.2!}\frac{1}{2^2.b_2{}^2} + B_6 \frac{6!}{2^3.3!}\frac{1}{2^3.b_2{}^3} + B_8 \frac{8!}{2^4.4!}\frac{1}{2^4.b_2{}^4} + B_{10} \frac{10!}{2^5.5!}\frac{1}{2^5.b_2{}^5} + B_{12} \frac{12!}{2^6.6!}\frac{1}{2^6.b_2{}^6} + \ldots\right].$$

Sau khi đặt các giá trị của B_n đã cho bởi (15) vào biểu thức của W(E) chúng ta nhận được:

$$\begin{aligned} W(E) = {} & W_1(E)\left[1 + B_2 + B_4 \frac{4!}{2^2.2!}\frac{1}{2^2.b_2{}^2} + B_6 \frac{6!}{2^3.3!}\frac{1}{2^3.b_2{}^3} + B_8 \frac{8!}{2^4.4!}\frac{1}{2^4.b_2{}^4} + B_{10} \frac{10!}{2^5.5!}\frac{1}{2^5.b_2{}^5} + B_{12} \frac{12!}{2^6.6!}\frac{1}{2^6.b_2{}^6} + \ldots\right] \\ = {} & W_1(E)\Bigg[1 + \left(\frac{3}{4}\frac{b_4}{b_2{}^2} - \frac{15}{16}\frac{b_3{}^2}{b_2{}^3} + \frac{10395}{1536}\frac{b_3{}^4}{b_2{}^6} + \frac{10395}{384}\frac{b_4{}^3}{b_2{}^6} - \frac{945}{64}\frac{b_3{}^2.b_4}{b_2{}^5}\right) + \frac{105}{32}\left(\frac{b_4{}^2}{b_2{}^4} + 2\frac{b_3.b_5}{b_2{}^4} + \frac{99}{2}\frac{b_3.b_4.b_5}{b_2{}^6} - \frac{9}{2}\frac{b_5{}^2}{b_2{}^5}\right) \\ & + \frac{945}{32}\left(\frac{11}{4}\frac{b_6{}^2}{b_2{}^6} - \frac{4}{63}\frac{b_6}{b_2{}^3} - \frac{b_4.b_6}{b_2{}^5} + \frac{11}{2}\frac{b_5.b_7}{b_2{}^6} + \frac{11}{4}\frac{b_3{}^2.b_6}{b_2{}^6} - \frac{b_3.b_7}{b_2{}^5}\right) + \frac{945}{64}\left(11\frac{b_3.b_9}{b_2{}^6} + 11\frac{b_4.b_8}{b_2{}^6} + \frac{4}{9}\frac{b_8}{b_2{}^4} - 2\frac{b_{10}}{b_2{}^5}\right) + \ldots\Bigg] = \end{aligned} \tag{21}$$

sử dụng ký hiệu $\partial_\beta{}^n \ln Q = \partial^n \ln Q / \partial\beta^n$ cho biểu thức (12) của b_n chúng ta nhận được:

$$W(E) = W_1(E)\Bigg[1+\left(\frac{1}{8}\frac{\partial_\beta{}^4 \ln Q}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^2}-\frac{5}{24}\frac{\left(\partial_\beta{}^3 \ln Q\right)^2}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^3}+\frac{385}{1152}\frac{\left(\partial_\beta{}^3 \ln Q\right)^4}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^6}+\frac{385}{3072}\frac{\left(\partial_\beta{}^4 \ln Q\right)^3}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^6}-\frac{35}{32}\frac{\left(\partial_\beta{}^3 \ln Q\right)^2\left(\partial_\beta{}^4 \ln Q\right)}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^6}\right)$$

$$+\frac{105}{32}\left(\frac{1}{36}\frac{\left(\partial_\beta{}^4 \ln Q\right)^2}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^4}+\frac{2}{45}\frac{\left(\partial_\beta{}^3 \ln Q\right)\left(\partial_\beta{}^5 \ln Q\right)}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^4}+\frac{11}{60}\frac{\left(\partial_\beta{}^3 \ln Q\right)\left(\partial_\beta{}^4 \ln Q\right)\left(\partial_\beta{}^5 \ln Q\right)}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^6}-\frac{1}{100}\frac{\left(\partial_\beta{}^5 \ln Q\right)^2}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^5}\right)+\frac{945}{32}\left(\frac{11}{32400}\frac{\left(\partial_\beta{}^6 \ln Q\right)^2}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^6}\right.$$

$$\left.-\frac{2}{2835}\frac{\left(\partial_\beta{}^6 \ln Q\right)}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^3}-\frac{1}{540}\frac{\left(\partial_\beta{}^4 \ln Q\right)\left(\partial_\beta{}^6 \ln Q\right)}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^5}+\frac{11}{18900}\frac{\left(\partial_\beta{}^5 \ln Q\right)\left(\partial_\beta{}^7 \ln Q\right)}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^6}+\frac{11}{270}\frac{\left(\partial_\beta{}^3 \ln Q\right)^2\left(\partial_\beta{}^6 \ln Q\right)}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^6}-\frac{1}{945}\frac{\left(\partial_\beta{}^3 \ln Q\right)\left(\partial_\beta{}^7 \ln Q\right)}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^5}\right)$$

$$+\frac{945}{64}\left(\frac{1}{5670}\frac{\left(\partial_\beta{}^8 \ln Q\right)}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^4}+\frac{11}{34020}\frac{\left(\partial_\beta{}^3 \ln Q\right)\left(\partial_\beta{}^9 \ln Q\right)}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^6}+\frac{11}{15120}\frac{\left(\partial_\beta{}^4 \ln Q\right)\left(\partial_\beta{}^8 \ln Q\right)}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^6}-\frac{1}{56700}\frac{\left(\partial_\beta{}^{10} \ln Q\right)}{\left(\partial_\beta{}^2 \ln Q\right)^5}\right)+\ldots\Bigg]=$$

(22)

Đây là chuỗi hội tụ và là phương trình dùng để tính mật độ trạng thái W(E) với độ chính xác tới bậc 5 của phép gần đúng, ta sẽ thu được độ chính xác bậc hai của phép gần đúng, nếu giảm đi các số hạng bậc 3, bậc 4 và bậc 5.

III - ÁP DỤNG

Bây giờ ta hãy sử dụng phương trình (22) để tính mật độ trạng thái W(E) của hệ 1,1 — đicloxiclopropan có $3*N-6=3*9-6=21$ bậc tự do dao động. Tổng thống kê dao động của hệ này được tính theo công thức tương tự (5)

$$Q(\beta)=\prod_{i=1}^{s}\left(\frac{\exp(-\frac{1}{2}h\nu_i\beta)}{\left(1-\exp(-h\nu_i\beta)\right)}\right), \tag{23}$$

trong đó ν_i là tần số dao động của dao động tử thứ i.

Lấy đạo hàm các cấp của lnQ(β) theo β chúng ta nhận được:

$$\frac{\partial \ln Q(\beta)}{\partial\beta}=\sum_{i=1}^{s}\left[-\frac{1}{2}h\nu_i-\frac{h\nu_i}{(e^{h\nu_i\beta}-1)}\right];\quad \frac{\partial^2 \ln Q(\beta)}{\partial\beta^2}=\sum_{i=1}^{s}\left[\left(h\nu_i\right)^2\frac{e^{h\nu_i\beta}}{(e^{h\nu_i\beta}-1)^2}\right]; \tag{24}$$

□

$$\frac{\partial^{10} \ln Q(\beta)}{\partial\beta^{10}}=\sum_{i=1}^{s}\Bigg[(h\nu_i)^{10}\frac{e^{h\nu_i\beta}}{(e^{h\nu_i\beta}-1)^2}-510.(h\nu_i)^{10}\frac{e^{2h\nu_i\beta}}{(e^{h\nu_i\beta}-1)^3}+18150(h\nu_i)^{10}\frac{e^{3h\nu_i\beta}}{(e^{h\nu_i\beta}-1)^4}-186480(h\nu_i)^{10}\frac{e^{4h\nu_i\beta}}{(e^{h\nu_i\beta}-1)^5}$$

$$+834120(h\nu_i)^{10}\frac{e^{5h\nu_i\beta}}{(e^{h\nu_i\beta}-1)^6}-1905120(h\nu_i)^{10}\frac{e^{6h\nu_i\beta}}{(e^{h\nu_i\beta}-1)^7}+2081520(h\nu_i)^{10}\frac{e^{7h\nu_i\beta}}{(e^{h\nu_i\beta}-1)^8}$$

$$-1814400(h\nu_i)^{10}\frac{e^{8h\nu_i\beta}}{(e^{h\nu_i\beta}-1)^9}+1088640(h\nu_i)^{10}\frac{e^{9h\nu_i\beta}}{(e^{h\nu_i\beta}-1)^{10}}\Bigg].$$

(25)

Tần số dao động của hệ 1,1 — đicloxiclopropan được xác định từ thực nghiệm quang phổ là:

$\overline{\nu_i}$ (cm^{-1}) = 3106, 3096, 3048, 3022, 1454, 1409, 1292, 1238, 1164, 1130, 1037, 952, 874, 852, 772, 717, 500, 443, 404, 300, 272.

Để tính mật độ trạng thái lượng tử và số trạng thái lượng tử ở các giá trị năng lượng tức thì E_v khác nhau chúng tôi đã sử dụng ngôn ngữ lập trình Pascal, trong đó để xác định được giá trị của β^* thì chúng tôi đã sử dụng thuật toán *Bước lặp giảm dần* (xem [6]). Kết quả thu được có giá trị được kê trong bảng:

Ev, kcal/mol	N(E)	W(E)	W1(E)
55.52	5.517449E+0007	2.895339E+0007	4.793231E+0005
57.52	1.008756E+0008	4.959775E+0007	1.223184E+0006
59.52	1.801491E+0008	8.344391E+0007	2.957312E+0006
61.52	3.156224E+0008	1.383536E+0008	6.820849E+0006
63.52	5.444046E+0008	2.267116E+0008	1.509128E+0007
65.52	9.271128E+0008	3.679977E+0008	3.217627E+0007
67.52	1.562418E+0009	5.928063E+0008	6.636054E+0007
69.52	2.610382E+0009	9.491004E+0008	1.328105E+0008
71.52	4.329701E+0009	1.511896E+0009	2.586321E+0008
73.52	7.136741E+0009	2.398166E+0009	4.912172E+0008
75.52	1.169847E+0010	3.789608E+0009	9.117704E+0008
77.52	1.907754E+0010	5.967191E+0009	1.656867E+0009
79.52	3.095704E+0010	9.363134E+0009	2.952277E+0009
81.52	4.998543E+0010	1.463849E+0010	5.165282E+0009
83.52	8.030162E+0010	2.279802E+0010	8.884498E+0009
85.52	1.283270E+0011	3.535877E+0010	1.504016E+0010
87.52	2.039501E+0011	5.459570E+0010	2.508324E+0010
89.52	3.222819E+0011	8.389627E+0010	4.124918E+0010
91.52	5.062382E+0011	1.282688E+0011	6.694232E+0010
93.52	7.903012E+0011	1.950648E+0011	1.072905E+0011
95.52	1.225962E+0012	2.949994E+0011	1.699382E+0011

Những kết quả thu được này sẽ được áp dụng vào việc tính hằng số tốc độ của phản ứng đơn phân tử, mà chúng tôi sẽ trình bày trong bài báo sau, khi đó sẽ thu được dáng điệu đồ thị (đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của ln (k_{uni}/k_∞) vào lnP) phù hợp với thực nghiệm và sẽ được so sánh với giá trị của thực nghiệm tương ứng trên đồ thị.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Eyring, S. H. Lin, S. M. Lin. Basic Chemical Kinetics, John Whiley & Sons, Inc (1980).
2. P. J. Robinson, K. A. Hoolbruk. Phản ứng đơn phân tử, Nxb. Thế giới Matxcơva (1975).
3. R. Kubo. Cơ học thống kê, Nxb. Thế giới Matxcơva (1967).
4. Jon Mathews, R. L. Walker. Toán dùng cho vật lý, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (1971).
5. Tran Vinh Quy, Nguyen Dinh Do, Ngo Van Binh. Proceedings of the national conferrence of fundamental research projects on physical and theoretical chemistry, Hanoi (2005).
6. Trần Vĩnh Quý. Giáo trình Hoá tin học, Nxb. Đại học Sư phạm Hà Nội (2006).