



# TÍNH TOÁN HỆ SỐ VIRIAL VÀ ÁP SUẤT HƠI CỦA HỆ CO-CO TỪ CÁC TÍNH TOÁN LƯỢNG TỬ *AB INITIO*

Nguyễn Thành Được<sup>1</sup>, Trần Dương<sup>2</sup>, Phạm Văn Tất<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Huế, Đại học Huế,  
77 Nguyễn Huệ, Thành phố Huế, Việt Nam

<sup>2</sup> Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Huế, Đại học Huế,  
34 Lê Lợi, Thành phố Huế, Việt Nam

<sup>3</sup> Bộ môn Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Hoa Sen,  
93 Cao Thắng, Phường 3, Quận 3, Thành phố Hồ Chí Minh

**Tóm tắt:** Bài báo này phát triển hàm thế tương tác phân tử *ab initio* 5 vị trí của hệ CO-CO từ các tính toán hóa học lượng tử ở mức lý thuyết CCSD(T) cùng các bộ hàm tương quan aug-cc-pVQZ. Hàm thế cặp *ab initio* 5 vị trí được phát triển ở đây dựa trên cơ sở hàm thế của hàm Morse. Các hệ số của hàm thế cặp *ab initio* của hệ CO-CO được xác định bằng cách kết hợp giải thuật tiến hóa vi phân và thuật toán Levenberg–Marquardt. Hàm thế cặp *ab initio* 5 vị trí phát triển ở đây được sử dụng để xác định hệ số virial bậc hai của hệ CO-CO được xác định bằng phương pháp tích phân 4 chiều. Các hệ số virial của hệ CO-CO được tính toán từ hàm thế *ab initio* 5 vị trí phù hợp tốt với thực nghiệm. Ngoài ra các tính toán *ab initio* CCSD(T)/aug-cc-pVQZ cũng được kết hợp với phương pháp tính toán COSMO để tính bề mặt điện tích bao quanh phân tử để từ đó xác định tính chất hóa lý như áp suất hơi và áp suất hơi tới hạn của hệ chất lỏng CO. Kết quả nhận được cho thấy sự khác biệt giữa các tính toán từ lý thuyết ở công trình này so với thực nghiệm là không có ý nghĩa

**Từ khóa:** Thế 5 vị trí *ab initio*; hệ số virial bậc hai; năng lượng tương tác *ab initio*; áp suất hơi

## 1 Giới thiệu

Hiện nay kỹ thuật mô phỏng máy tính đã trở thành công cụ quan trọng để nghiên cứu những chất lỏng và hỗn hợp chất lỏng [1,2]. Kỹ thuật mô phỏng có thể tính toán được các tính chất cấu trúc của chất lỏng, cũng như sự vận chuyển trong hệ mà không cần phải sử dụng các phương trình tích phân, lý thuyết nhiễu loạn nhiệt động thống kê. Thông thường sử dụng một hàm thế đơn giản, như hàm thế cặp Lennard-Jones được khớp các tham số cho dữ liệu thực nghiệm, và sau đó sử dụng hàm thế để thực hiện mô phỏng. Như vậy, mô phỏng cũng cần có thông tin đầu vào thực nghiệm, nhưng điều này đôi khi không dễ dàng, nếu dữ liệu thực nghiệm khan hiếm. Gần đây, một phương pháp thay thế đã trở thành khả thi là mô phỏng toàn cục đã được đưa ra [3]. Nó bao gồm việc tính toán hàm thế tương tác phân tử bằng phương pháp cơ học lượng tử *ab initio*, tiếp theo là mô phỏng máy tính và cuối cùng tính toán bằng

\* Liên hệ: vantat@gmail.com

phương trình trạng thái. Kết quả mô phỏng nhận được sẽ là các tính chất không thể nhận được bằng con đường thực nghiệm.

Một trong những cố gắng đầu tiên đạt được độ chính xác gần thực nghiệm là của Deiters, Hloucha và Leonhard [4,6] đối với khí neon. Sự tiến xa hơn trong nỗ lực mô phỏng toàn cục các chất khí cũng được công bố bởi nhóm Sandler [6,7], một dạng hàm thế khuếch tán của argon và krypton do Sandler [8] được đề xuất; Nasrabad và Deiters dự đoán pha cân bằng pha lỏng hơi ở áp suất cao của hỗn hợp khí hiếm [4]. Các hàm thế cặp của hỗn hợp khác đối với khí hiếm được đưa ra bởi López Cacheiro [5], nhưng chưa được sử dụng để dự đoán cân bằng pha.

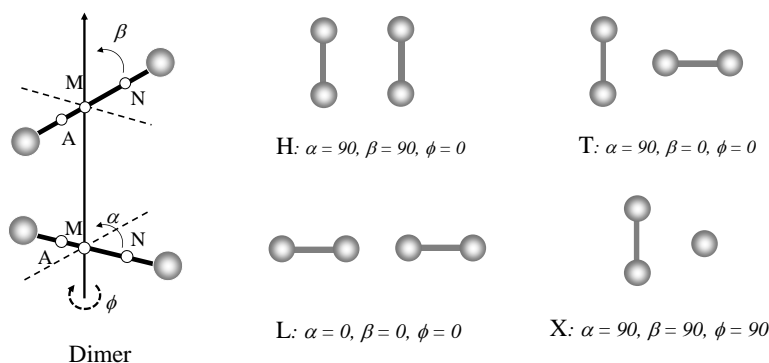
Sự phát triển các hàm thế cặp *ab initio* cho các phân tử sẽ là công việc khó khăn, do các góc tự do quay của phân tử luôn thay đổi. Nhưng đối với phân tử đơn giản cũng đã được xây dựng. Leonhard và Deiters đã xây dựng hàm thế Morse 5 vị trí *ab initio* đặc trưng cho thế cặp của  $N_2$  [13] có thể dự đoán áp suất hơi và tỷ trọng; Tat và Deiters cũng đã xây dựng các hàm thế *ab initio* 5 vị trí sử dụng tính toán hệ số virial cho  $H_2$  [14,]. Bock đã xây dựng được hàm thế cặp *ab initio* để tính hệ số virial cho khí  $CO_2$  [15]; Naicker đã sử dụng lý thuyết nhiễu loạn đối xứng (SAPT) để phát triển một thế cặp 3 vị trí cho hidro clorua [7], dựa trên hàm thế Korona và hàm thế Morse để dự đoán cân bằng pha lỏng hơi của hidro clorua bằng các mô phỏng Monte Carlo toàn cục (GEMC) [1,4,6,7]). Việc mô phỏng cũng sẽ khó khăn nếu lực đẩy ở các vùng hẹp không được xử lý đúng đắn trở thành chiếm ưu thế trong cấu trúc của chất lỏng [11,12,13].

Trong bài báo này, chúng tôi thực hiện các tính toán lượng tử ở mức cao xấp xỉ gần đúng CCSD(T)/aug-cc-pVQZ để nhận được năng lượng tương tác cặp của hệ CO-CO. Hàm thế cặp *ab initio* được khớp cho dữ liệu năng lượng tương tác *ab initio*. Hàm thế *ab initio* với các tham số tối ưu được kiểm tra bằng cách tính toán các hệ số virial bậc hai của CO-CO. Do đặc tính khí CO không phải là phân tử lưỡng cực nên ảnh hưởng lưỡng cực không đáng kể, nên công trình này không thực hiện hiệu chỉnh lưỡng cực. Kỹ thuật mô phỏng cân bằng lỏng hơi của chất lỏng CO bằng hàm thế *ab initio* sẽ cho phép mô tả được cấu trúc của hệ chất lỏng CO, nhưng sẽ mất nhiều thời gian. Vì vậy chúng tôi chọn việc sử dụng kết quả tính toán lượng tử ở mức CCSD(T)/aug-cc-pVQZ để tính các tính chất áp suất hơi của hệ chất lỏng CO dựa vào tính chất điện tích bao quanh phân tử bằng phương pháp COSMO. Các kết quả tính toán của công trình này được so sánh với thực nghiệm và các công trình khác.

## 2 Quá trình tính toán

### 2.1 Xây dựng cấu hình CO-CO

Các phân tử CO tương tác với nhau có thể được biểu diễn bằng mô hình tương tác cặp 5 vị trí, với hai vị trí đặt trên các nguyên tử C và O, một vị trí ở trọng tâm (M) phân tử, và hai vị trí nằm giữa các nguyên tử và trung tâm (N, A).



**Hình 1.** Mô hình cấu hình 5 vị trí và các hướng tương tác đặc biệt trong không gian

Khoảng cách giữa các nguyên tử C và O được sử dụng là 1,1282Å [25]. Khi CO là phân tử thẳng thì hàm thế cặp tương tác phân tử là một hàm của khoảng cách  $r$  (khoảng cách giữa các tâm M) và ba tọa độ góc  $\alpha$ ,  $\beta$  và  $\phi$ , được mô tả trong Hình 1. Năng lượng các cấu hình được tính từ các khoảng cách của  $r$  từ 3,0 Å đến 15 Å với mức tăng là 0,2 Å; các góc  $\alpha$ ,  $\beta$  và  $\phi$  dao động từ 0 đến 180° với mức tăng 45°.

## 2.2 Tính toán hóa học lượng tử

Lực khuếch tán trong hệ được gây ra bởi các tương tác tương quan điện tử và các hiệu ứng này không bao gồm trong các tính toán của SCF. Phương pháp tính toán tương tác cấu hình của các tương quan điện tử đòi hỏi tài nguyên tính toán rất lớn và điều đó không thể thực hiện trên thực tế. Một số phương pháp post-SCF khác có thể nhận được một phần hiệu ứng tương quan điện tử, như phương pháp CC (coupled-cluster). Phương pháp CCSD(T) được đưa ra để giải thích hiệu ứng tương quan điện tử có ý nghĩa nhất [17,19]. Do tính chất khuếch tán, một vùng rộng của lực khuếch tán cần phải áp dụng các bộ hàm cơ sở thích hợp. Ở đây chúng tôi sử dụng bộ hàm cơ sở tương quan của Dunning [16] aug-cc-pVQZ cho hệ CO-CO với các orbital được sắp xếp tương ứng 13s,7p,4d,3f,2g/6s,5p,4d,3f,2g. Các năng lượng tương tác *ab initio* được hiệu chỉnh bằng phương pháp sai số siêu vị trí của bộ hàm cơ sở (BSSE) với phương pháp hiệu chỉnh đối xứng được đề xuất bởi Boys và Bernardi [14,17]:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{AB} - (E_{A_b} + E_{a_B}) \quad (1)$$

trong đó,  $E_{AB}$  biểu thị cho năng lượng electron tổng cộng của dime AB,  $E_{A_b}$  năng lượng của dime bao gồm 1 nguyên tử thực A và 1 nguyên tử ảo B (1 nguyên tử không có hạt nhân và các điện tử nhưng có các orbital), và  $E_{a_B}$  tương tự ngược lại.

**2.3 Các hàm thế cặp**

Để tính toán các hệ số virial và thực hiện nhiệm vụ mô phỏng, thì đây là mục tiêu quan trọng mô tả hàm thế tương tác cặp *ab initio*. Các phân tử CO ở đây không phải dạng cầu. Việc xây dựng một hàm thế chính xác không quá tốn kém khi tính toán, vì việc tính toán không phải là một công việc đơn giản. Mô hình bất đẳng hướng phân tử mô tả bằng các hàm điều hòa có thể thực hiện được, như các thế bất đẳng hướng điều hòa đã đưa ra [9,10,11]. Ngoài ra, một hàm thế tương tác đa tâm đã được đề nghị trong công trình [13] cho N<sub>2</sub> và carbon monoxit [14,15]. Các hàm thế 5 vị trí cho thấy đã đại diện đủ các tương tác. Về nguyên tắc, một mô hình 5 vị trí tương tác cặp dẫn đến một hàm thế cặp bao gồm 25 tương tác giữa vị trí-vị trí, nhưng ở đây do tính đối xứng phân tử nên chỉ có 14 tương tác vị trí-vị trí khác nhau được sử dụng khớp cho hệ CO-CO [9,10].

Để xây dựng hàm thế cặp *ab initio* mới, chúng tôi phát triển các hàm thế *ab initio* tương tác 5 vị trí khác nhau cho CO-CO dựa trên hàm thế đã được thực hiện trong công trình của Leonhard cho khí N<sub>2</sub> [13] và Tat cho khí H<sub>2</sub> [14], cũng là lần đầu Bock [15] đưa ra cho CO<sub>2</sub> và Naicker [7] đưa ra cho HCl. Hàm thế thứ nhất được sử dụng cho hệ CO-CO:

$$u(r, \alpha, \beta, \phi) = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \left[ D_e^{ij} e^{-\alpha_{ij} r_{ij}} + f_1(r_{ij}) \sum_{n=6,8,10} \frac{C_n^{ij}}{r_{ij}^n} + f_2(r_{ij}) \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \quad (2)$$

với,  $f_1(r_{ij}) = (1 + e^{-2(\delta_{ij} r_{ij} - 2)})^{-15}$  và  $f_2(r_{ij}) = 1 - e^{-\beta_{ij} r_{ij}}$

trong đó,  $r_{ij}$  là khoảng cách tương tác vị trí-vị trí;  $a, b$  là các tham số mũ;  $q_i$  điện tích điểm, và  $C_{ij,n}$  là hệ số khuếch tán. Trong cả hai mô hình này các vị trí hỗ trợ  $N$  và  $A$  (ở Hình. 1), được đặt trên nửa phân tử giữa các điểm bên ngoài nguyên tử C, O và trung tâm (M), mang điện tích  $+q$ , và vị trí trung tâm M mang điện tích  $-2q$ . Những vị trí C và O bên ngoài không mang điện. Phương trình 2 sử dụng các hàm damping của Tang và Toennies [19].

**2.4 Phương trình trạng thái Peng–Robinson**

Peng–Robinson đã xây dựng một phương trình trạng thái [27,28] vào năm 1976 để giải quyết các mục tiêu như: các tham số cần thể hiện rõ ràng về các tính chất quan trọng và yếu tố acentric. Các mô hình cần cung cấp độ chính xác hợp lý gần điểm tới hạn, đặc biệt là để tính toán hệ số nén và mật độ chất lỏng. Các quy tắc trộn không nên sử dụng nhiều hơn một tham số tương tác nhị phân đơn, mà nên độc lập với nhiệt độ, áp suất và thành phần. Phương trình phải được áp dụng cho tất cả các tính toán của tất cả các tính chất của chất lỏng trong quá trình tự nhiên. Phương trình Peng–Robinson (PR-EOS) được đưa ra dưới dạng:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (3)$$

trong đó,

$$a \approx 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b \approx 0,07780 \frac{R T_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left(1 + \kappa \left(1 - T_r^{1/2}\right)\right)^2$$

$$\kappa \approx 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

Các tham số trong phương trình EOS đối với thành phần tinh khiết

### 3 Kết quả và thảo luận

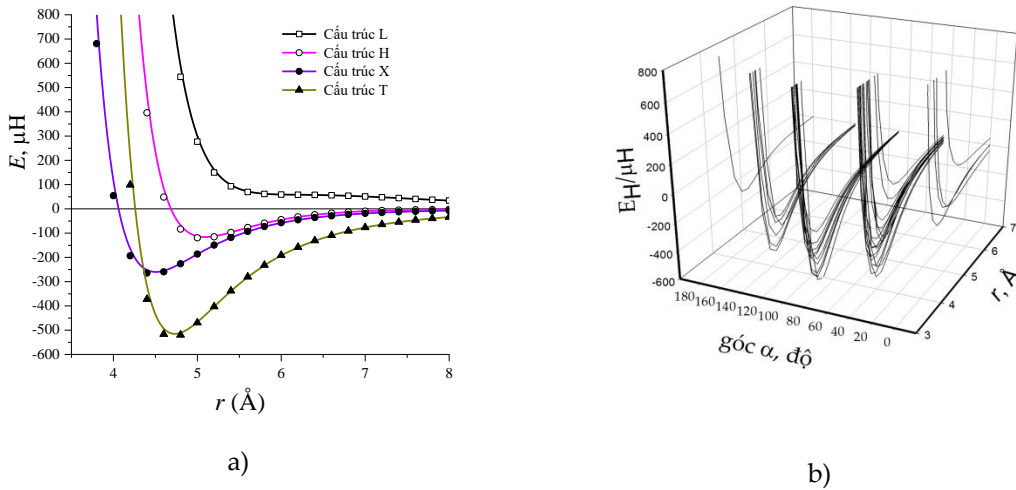
#### 3.1 Bề mặt thế năng

Trong công trình này bề mặt thế năng *ab initio* của hệ CO-CO được tính bằng phương pháp CCSD(T) với bộ hàm aug-cc-pVQZ. Kết quả này nhận được từ phương pháp này được sử dụng để xây dựng hàm thế từ các cấu hình khác nhau. Các vị trí và độ sâu của hàm thế cho bốn cấu hình đặc biệt khác nhau đưa ra trong Hình 2. Trong trường hợp sử dụng phương pháp tính CCSD(T) bằng bộ hàm cơ sở aug-cc-pVQZ mang lại mức độ chính xác đáng kể đến năng lượng tương tác *ab initio* được tính toán. Điều này cũng chứng minh rằng khi các phân tử không bị biến dạng đáng kể tiếp xúc với nhau, hoặc có thể tạo ra các dao động không mong muốn với các va chạm tốc độ thấp. Có thể thấy mức độ chính xác của các phương pháp CCSD(T)/aug-cc-pVQZ khi so sánh với phương pháp khác và dữ liệu thực nghiệm, như ở Bảng 1.

Từ Bảng 1, khi so sánh độ dài liên kết của CO trong hệ CO-CO cho thấy sai số tương đối ARE,% nhận được từ tính toán lý thuyết so với thực nghiệm, thì sử dụng bộ hàm aug-cc-pVQZ cho sai số nhỏ nhất. Việc chọn phương pháp này để xây dựng bề mặt thế năng là hợp lý. Ngoài ra đây cũng là lựa chọn theo kinh nghiệm của chúng tôi [16,17,19]. Tất cả các phép tính hóa học lượng tử được thực hiện với chương trình Gaussian09™ [18].

**Bảng 1.** Độ dài liên kết CO tính toán bằng phương pháp CCSD(T) với các bộ hàm khác nhau

STT	Phương pháp	Liên kết CO	ARE%	Tham khảo
1	aug-cc-pVDZ	1.1474 Å	1.7199	Công trình này
2	aug-cc-pVTZ	1.1360 Å	0.7092	Công trình này
3	aug-cc-pVQZ	1.1318 Å	0.3369	Công trình này
4	Thực nghiệm	1.1282 Å		[25,26]



**Hình 2.** Bề mặt thế năng: a) 4 cấu hình L, H, T, X của dime CO–CO trong Hình 1; b) 15 cấu hình khác nhau ở các khoảng cách tương tác từ 3,0 Å đến 8,0 Å trong không gian

Bề mặt thế của hệ CO–CO ở tất cả các khoảng cách tương tác và ở tất cả các hướng trong không gian được tính bằng phương pháp CCSD(T) với bộ hàm cơ sở aug-cc-pVQZ được biểu diễn ở Hình 2.

### 3.2 Phát triển hàm thế *ab initio*

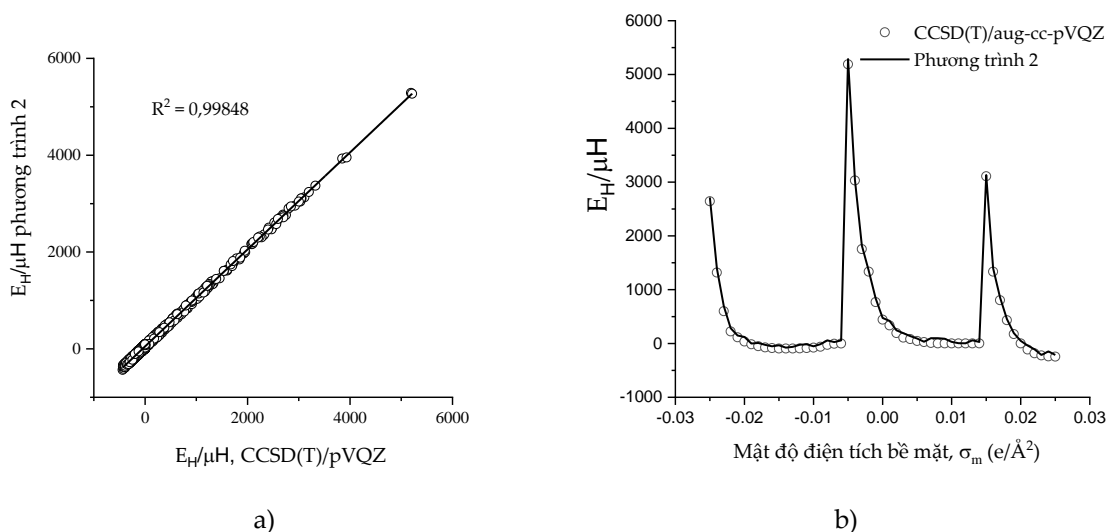
Các tham số tối ưu có thể hiệu chỉnh của 15 tương tác cặp khác nhau của phương trình thế 2 được đánh giá bằng kỹ thuật khớp bình phương cực tiểu phi tuyến các giá trị năng lượng tương tác phân tử *ab initio* tương ứng 780 điểm của 15 cấu hình. Khớp dữ liệu cho phương trình thế 2 này là công việc không đơn giản, vì dữ liệu có quá nhiều cực trị địa phương, vì vậy khi khớp cực trị toàn cục được định vị bằng một thuật toán tiến hóa vi phân dựa trên cơ sở giải thuật di truyền, và sau đó là các tham số được tối ưu hóa tiếp bằng thuật toán Levenberg- Marquardt [20]. Các tham số của phương trình 2 đã được xác định chính xác dẫn ra ở Bảng 2.

**Bảng 2.** Các tham số tối ưu của hàm thế 5 vị trí *ab initio* (phương trình 2) tương ứng cho các tương tác; chọn  $\delta_{ij} = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  được giả định;  $E_H$  năng lượng có đơn vị Hartree.

Tương tác	$D_e/E_H$	$\alpha/\text{\AA}^{-1}$	$\beta/\text{\AA}^{-1}$	$(C_6/E_H)\text{\AA}^6$	$(C_8/E_H)\text{\AA}^8$	$(C_{10}/E_H)\text{\AA}^{10}$
O-O	$1,023 \times 10^1$	1,832	10,523	$4,785 \times 10^2$	$-2,591 \times 10^3$	$4,945 \times 10^3$
O-A	$2,680 \times 10^0$	1,473	-2,100	$6,559 \times 10^1$	$-2,799 \times 10^2$	$9,257 \times 10^2$
O-M	$-8,881 \times 10^{-1}$	1,497	5,168	$-1,609 \times 10^2$	$1,497 \times 10^3$	$-4,236 \times 10^3$

O-N	$-2,131 \times 10^1$	2,533	0,403	$8,781 \times 10^2$	$-2,752 \times 10^3$	$1,201 \times 10^3$
O-C	$1,251 \times 10^1$	1,670	1,675	$-3,830 \times 10^2$	$4,268 \times 10^3$	$-1,087 \times 10^4$
A-A	$-3,407 \times 10^0$	1,709	2,697	$6,326 \times 10^2$	$7,776 \times 10^3$	$-3,481 \times 10^4$
A-M	$-3,103 \times 10^{-1}$	1,381	0,953	$-2,332 \times 10^2$	$-2,804 \times 10^2$	$3,090 \times 10^3$
A-N	$2,458 \times 10^4$	5,415	0,210	$-1,227 \times 10^3$	$6,422 \times 10^3$	$-1,170 \times 10^4$
A-C	$3,503 \times 10^0$	2,591	0,485	$8,651 \times 10^2$	$-1,369 \times 10^4$	$4,118 \times 10^4$
M-M	$3,660 \times 10^1$	1,901	2,906	$-2,142 \times 10^3$	$6,111 \times 10^3$	$-1,087 \times 10^3$
M-N	$-1,214 \times 10^3$	3,850	1,335	$3,851 \times 10^2$	$2,335 \times 10^3$	$-1,118 \times 10^4$
M-C	$1,635 \times 10^3$	3,391	1,618	$4,852 \times 10^2$	$-4,577 \times 10^3$	$1,154 \times 10^4$
N-N	$-1,877 \times 10^1$	1,917	0,308	$3,153 \times 10^3$	$-1,606 \times 10^4$	$2,806 \times 10^4$
N-C	$-2,468 \times 10^1$	1,772	3,222	$-2,679 \times 10^1$	$-6,220 \times 10^2$	$1,312 \times 10^3$
C-C	$7,176 \times 10^0$	2,067	2,088	$-1,447 \times 10^3$	$1,564 \times 10^4$	$-4,352 \times 10^3$

Các hệ số tương quan ( $R^2$ ) được khớp với hàm thế trong phương trình 2 được minh họa trong Hình 3a và 3b. Sự khác biệt giữa các giá trị năng lượng khớp và giá trị năng lượng tương tác *ab initio* là không đáng kể đối với 780 điểm năng lượng.



**Hình 3.** Tương quan giữa năng lượng khớp và năng lượng tương tác *ab initio*: Phương trình 2;  
b) Tương quan trên bề mặt điện tích  $\sigma_m$ . Ký hiệu: o: năng lượng *ab initio*; —: năng lượng *ab initio* khớp theo phương trình thế 2

### 3.3 Hệ số virial bậc hai

Hệ số virial  $B_2(T)$  của hệ CO-CO biểu thị đặc trưng cho các hàm thế tương tác phân tử giữa các hạt hoặc phân tử và nói chung  $B_2(T)$  phụ thuộc vào nhiệt độ và sự tương tác cặp giữa các hạt. Chính vì lý do đó, các hệ số  $B_2(T)$  có ý nghĩa quan trọng trong việc xây dựng các hàm thế cặp tương tác phân tử. Các hệ số  $B_2(T)$  liên hệ chặt chẽ với các thế tương tác phân tử bằng lý thuyết nhiệt động thống kê [21]. Mặt khác, các hệ số virial bậc hai  $B_2(T)$  đã được xác định bằng thực nghiệm cho nhiều loại khí [21,25]. Do đó dự đoán các hệ số virial bậc hai  $B_2(T)$  từ hàm thế *ab initio* là cần thiết để khảo sát chặt chẽ về tính chính xác của các hàm thế. Có thể không đưa ra được kết quả khả quan vì hàm thế đa tâm không thể giải thích hết được. Hệ số virial được tính toán theo phương trình sau:

$$B_2(T) = -\frac{N_A}{4} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \beta d\beta \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha \int_0^\infty \left( \exp\left(-\frac{u}{k_B T}\right) - 1 \right) r^2 dr \quad (4)$$

Các hệ số virial cổ điển  $B_2(T)$  của hệ CO-CO nhận được từ phương trình 4, khi sử dụng các hàm thế cặp *ab initio* 5 vị trí là phương trình 2 được mô tả trong Bảng 3 và Hình 4 tương ứng.

Trong trường hợp của hệ CO-CO, đây là phân tử nặng và được tính ở mức lý thuyết CCSD(T)/aug-cc-pVQZ tương đối chính xác và phù hợp với thực nghiệm. Vì vậy không cần thiết thực hiện các tính toán hiệu chỉnh lượng tử. Vùng nhiệt độ được sử dụng để đánh giá các hệ số virial là vùng đo thực nghiệm [21,]; điều này đã chứng minh khả năng ứng dụng tốt của phương trình thế 2 tương tác *ab initio* 5 vị trí.

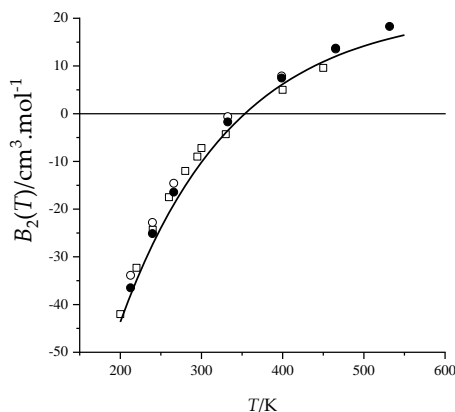
Hệ số virial bậc hai  $B_2(T)$  nhận được từ phương trình thế *ab initio* 2 phát triển cho hệ khí CO ở mức lý thuyết CCSD(T)/aug-cc-pVQZ phù hợp tốt với dữ liệu thực nghiệm và các công trình xuất bản [21]. Các giá trị virial cũng cho thấy rằng phương trình thế *ab initio* 2 đáp ứng tốt với phương trình trạng thái PR-EOS, mặc dù các hàm thế này chưa được hiệu chỉnh lượng tử bậc nhất. Tính toán  $B_2(T)$  theo phương trình 4, các tích phân này đều được giải bằng phương pháp tích phân cầu bốn chiều Gauss-Legendre [20]. Những sự khác biệt là không đáng kể. Quan trọng hơn là dự đoán chính xác về các hệ số virial bậc hai  $B_2(T)$  từ một phương trình thế tương tác cặp *ab initio* mà không cần đến dữ liệu thực nghiệm. Như vậy có thể tạo ra các hệ số virial  $B_2(T)$  rất gần trong các dữ liệu thực nghiệm.

**Bảng 3.** Hệ số virial cổ điển  $B_2(T)$  của hệ CO-CO thu được từ phương trình 2 được xây dựng từ tính toán ở mức lý thuyết CCSD(T)/aug-cc-pVQZ

T/K	PR-EOS [27,28]	CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	Exp. [21]
200	-37,803	-43.652	-42,0
220	-27,675	-34.912	-32,3
240	-19,560	-27.339	-24,3



T/K	PR-EOS [27,28]	CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	Exp. [21]
260	-12,915	-20.777	-17,5
280	-7,377	-15.092	-12,0
300	-2,691	-10.165	-7,2
400	12,907	6.191	9,6



**Hình 4.** Hệ số virial cổ điển  $B_2(T)$  của hệ CO-CO thu được từ phương trình thế cặp *ab initio* 5 vị trí tính toán ở mức lý thuyết CCSD(T)/aug-cc-pVQZ; Ký hiệu: □: dữ liệu thực nghiệm [21,22]; ●: phương trình trạng thái PR-EOS [27,28]; ○: Hartree-Fock [24];-: CCSD(T)/aug-cc-pVQZ tính toán từ công trình này.

### 3.4 Tính toán cân bằng lỏng hơi

Trước khi xác định cân bằng lỏng hơi của hệ CO, các tính toán lượng tử được thực hiện dựa trên hệ chất đã được tối ưu hóa bằng phương pháp cơ học lượng tử CCSD(T)/aug-cc-pVQZ

Các giá trị mật độ điện tích trung bình bao quanh phân tử được đặc trưng bởi giá trị  $\sigma_m$  nhận được từ kết quả tính toán COSMO [30,32] bằng Gaussian09[18].

$$\sigma_m = \frac{\sum_n \sigma_n^* \frac{r_n^2 r_{av}^2}{r_n^2 + r_{av}^2} \exp\left(-\frac{d_{mm}^2}{r_n^2 + r_{av}^2}\right)}{\sum_n \frac{r_n^2 r_{av}^2}{r_n^2 + r_{av}^2} \exp\left(-\frac{d_{mm}^2}{r_n^2 + r_{av}^2}\right)} \quad (5)$$

Ở đây  $r_n$  là bán kính thực của bề mặt điện tích trung bình. Với  $\sigma_n^*$  mật độ điện tích bề mặt phân đoạn trên  $n$  đoạn từ kết quả COSMO. Bề mặt điện tích bao quanh phân tử CO được mô tả trên Hình 5a. Các kết quả tính toán bề mặt điện tích  $\sigma_m$  cũng được sử dụng để so sánh đánh giá sự phù hợp giữa kết quả tính toán năng lượng tương tác *ab initio* bằng CCSD(T)/aug-cc-pVQZ với năng lượng *ab initio* được khớp bởi phương trình thế 2, như được dẫn ra ở Hình

3a. Các tính chất hóa lý phụ thuộc nhiều vào sự tương tác giữa các phân tử CO. Tính chất áp suất hơi quan trọng của hệ đã được xác định như đưa ra trong Bảng 4.

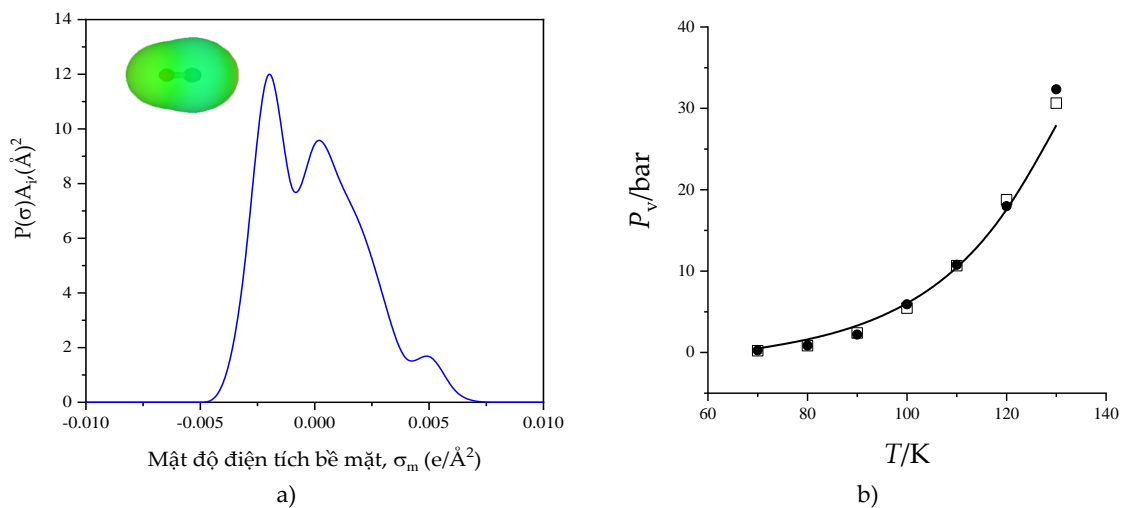
**Bảng 4.** Hệ số virial cổ điển  $B_2(T)$  của hệ CO-CO thu được từ phương trình 2 được xây dựng từ tính toán ở mức lý thuyết CCSD(T)/aug-cc-pVQZ.

$T/K$	PR-EOS [27,28]	CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	Exp. [23]
70	0,253	0,491	0,210
80	0,853	1,506	0,837
90	2,206	3,142	2,390
100	5,926	5,779	5,450
110	10,771	10,030	10,670
120	17,972	16,881	18,770
130	32,339	27,924	30,640

Tính chất này áp suất hơi có thể được sử dụng để xác định áp suất hơi tới hạn  $P_c$  của hệ tại nhiệt độ tới hạn  $T_c$  của hệ dựa vào phương trình Antoine (6). Để xác định áp suất hơi tới hạn theo phương trình Antoine, các tham số của phương trình Antoine [33] được xác định bằng cách khớp dữ liệu áp suất hơi nhận được từ tính toán COSMO trong Bảng 4. Các hệ số phương trình Antoine (6) dưới đây là  $A = 9,1597$ ;  $B = 882,2278$ ;  $C = 19,8016$ .

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \tag{6}$$

Ở đây  $A$ ,  $B$ , và  $C$  là các hệ số Antoine.  $P$  là áp suất hơi và  $T$  là nhiệt độ. Đường cong áp suất hơi của hệ CO-CO được đưa ra ở Hình 5b.



**Hình. 5.** a) Bề mặt điện tích và b) Áp suất hơi của hệ CO-CO xác định từ kết quả tính COSMO Ký hiệu: Ký hiệu:  $\bullet$ : dữ liệu thực nghiệm [23];  $\circ$ : phương trình trạng thái PR-EOS [27,28]; —: CCSD(T)/aug-cc-pVQZ tính toán từ công trình này.

Nhiệt độ tới hạn của hệ CO là  $T_c = 132,91$  K [23], áp suất hơi tới hạn  $P_c = 34,990$  bar [23], từ phương trình Antoine với các hệ số đã xác định ở trên thì áp suất hơi tới hạn của hệ được xác định  $P_c = 33,8262$ ; sai số tương đối ARE, % = 3,3261%. Như vậy kết quả tính toán áp suất hơi tới hạn của hệ CO cho kết quả nằm trong vùng sai số của thực nghiệm và có thể chấp nhận được các hệ số của phương trình Antoine cho việc xác định các áp suất hơi của hệ ở các nhiệt độ tương ứng. Đây cũng là thành công của công trình này.

## 4 Kết luận

Chúng tôi kết luận rằng phương trình thế tương tác cặp *ab initio* 5 vị trí đã được phát triển thành công từ các tính toán *ab initio* ở mức độ cao CCSD(T)/aug-cc-pVQZ cho hệ CO-CO là đáng tin cậy. Các hệ số virial bậc hai  $B_2(T)$  của hệ CO-CO được tính toán từ phương trình thế *ab initio* 5 vị trí này phù hợp tốt với thực nghiệm. Từ các tính toán lượng tử *ab initio* CCSD(T)/aug-cc-pVZ cũng được sử dụng để tính mật độ điện tích bao quanh phân tử CO để có thể xác định áp suất hơi của hệ cho kết quả khác biệt so với thực nghiệm là không đáng kể. Như vậy công trình này đã sử dụng thành công các tính toán hóa học lượng tử *ab initio* để xây dựng các phương trình thế *ab initio* mang lại hiệu quả và hữu ích cho việc tính toán các tính chất nhiệt động học.

## Tài liệu tham khảo

1. A. Z. Panagiotopoulos, Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble., *Mol. Phys.*, **61**, 813-826, (1987).
2. D. S. Wilson and L. L. Lee., Chemical potentials and phase equilibria of Lennard-Jones mixtures: A self-consistent integral equation approach., *J. Chem. Phys.* **123**, 044512 (2005)
3. A. E. Nasrabad and U. K. Deiters., Prediction of thermodynamic properties of krypton by Monte Carlo simulation using *ab initio* interaction potentials., *J. Chem. Phys.* **119**, 947 (2003).
4. A. E. Nasrabad, R. Laghaei, and U. K. Deiters, Prediction of the thermophysical properties of pure neon, pure argon, and the binary mixtures neon-argon and argon-krypton by Monte Carlo simulation using *ab initio* potentials., *J. Chem. Phys.*, **121**, 6423-6434, 2004.
5. J. López Cacheiro, B. Fernandez, D. Marchesan, S. Coriani, C. Hattig, and A. Rizzo, Coupled cluster calculations of the ground state potential and interaction induced electric properties of the mixed dimers of helium, neon and argon., *J. Mol. Phys.*, **102**, 101-110, 2004.
6. M. Hloucha, A. K. Sum, and S. I. Sandler., Computer simulation of acetonitrile and methanol with *ab initio*-based pair potentials., *J. Chem. Phys.* **113**, 5401 (2000).
7. P. K. Naicker, A. K. Sum, and S. I. Sandler, *Ab initio* pair potential and phase equilibria predictions for hydrogen chloride., *J. Chem. Phys.*, **118**, 4086-4093, 2003.
8. S. L. Garrison and S. I. Sandler., On the use of *ab initio* interaction energies for the accurate calculation of thermodynamic properties., *J. Chem. Phys.* **117**, 10571 (2002).
9. S. L. Price and A. J. Stone., The anisotropy of the Cl<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> pair potential as shown by the crystal structure Evidence for intermolecular bonding or lone pair effects., *Mol. Phys.*, **47**, 1457, (1982).

10. M. H. Karimi-Jafari, Mitra Ashouria and Azadeh Yeganeh-Jabri., Coping with the anisotropy in the analytical representation of an *ab initio* potential energy surface for the Cl<sub>2</sub> dimer, *Phys.Chem. Chem.Phys.*, **11**, 5561–556, (2009).
11. M. Berg, A. Accardi, B. Paulus and B. Schmidt., Rotationally adiabatic pair interactions of para- and ortho-hydrogen with the halogen molecules F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, and Br<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **141**, 074303 (2014).
12. V. Babin, C. Leforestier, and F. Paesani, Development of a “First Principles” Water Potential with Flexible Monomers: Dimer Potential Energy Surface, VRT Spectrum, and Second Virial Coefficient, *J. Chem. Theory Comput.*, **9** (12), 5395–5403, (2013).
13. K. Leonhard and U. K. Deiters, Monte Carlo simulations of nitrogen using an *ab initio* potential., *Mol. Phys.*, **100**, 2571-2585, (2002).
14. T.V. Pham., U. K. Deiters., *Ab initio* calculation of the intermolecular potential and prediction of second virial coefficients for dimer H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>., *Vietnamese J. Chemistry*, **5**, 656-660, (2007).
15. S. Bock, E. Bich, and E. Vogel., A new intermolecular potential energy surface for carbon dioxide from *ab initio* calculations., *J. Chem. Phys.*, **257**, 147-156, (2002).
16. R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., and R. J. Harrison, Electron Affinities of the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions., *J. Chem. Phys.*, **96**, 6796-6806, (1992).
17. S. F. Boys and F. Bernardi., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors., *J.Mol. Phys.*, **19**, 553-566, (1970).
18. Gaussian03, Revision B.02. Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA, (2003).
19. K. T. Tang., J. P. Toennies., An improved simple model for the Van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients., *J. Chem. Phys.*, **80**, 3726-3741, (1984).
20. W. Squire, *Integration for Engineers and Scientists*. Elsevier, New York, (1970).
21. Dymond J. H., Smith E. B., *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*. Clarendon Press, Oxford, 100-300, (1980).
22. Susana F. Barreiros, Jorge C. G. Calada, Manuel Nunes Da Ponte, and Graham Saville., Second Virial Coefficients of Carbon Monoxide., *J. Chem. Thermodynamics.*, Vol. 19, 941-947, (1987).
23. D. R. Lide, editor, *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 85th edition, 2000.
24. Hossein Eslami, Farkhondeh Mozaffari, Ali Boushehri., Calculation of the second virial coefficient of nonspherical molecules: Revisited., *Int. J. Therm. Sci.* **40**, 999–1010, (2001).
25. K. P. Huber, G. Herzberg., *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co., (1979).
26. H. Mäder, A. Guarnieri, J. Doose, N. Nissen, V.N. Markov, A.M. Shtanyuk, A.F. Andrianov, V.N. Shanin, And A.F. Krupnov., Comparative Studies of  $J' \leftarrow J = 1 \leftarrow 0$  CO Line Parameters in Frequency and Time Domains., *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 183-187 (1996).
27. Peng, D. Y.; Robinson, D. B., A New Two-Constant Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals.*, Vol. 15, 59–64, (1976).
28. Stryjek, R.; Vera, J. H., PRSV: An improved Peng–Robinson equation of state for pure compounds and mixtures". *The Canadian Journal of Chemical Engineering.* **64** (2): 323–333, (1986).
29. B. Smit, S. Karaborni, and J. I. Siepmann. Computer simulations of vapor-liquid equilibria of n-alkanes. *Chem. Phys.*, **102**:2126, 1995.
30. Klamt, A. Conductor-Like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculations of Solvation Phenomena. *J. Phys. Chem.*, **99**, 2224, (1995).

31. Eckert, F.; Klamt, A. Fast Solvent Screening via Quantum Chemistry: COSMO-RS Approach. *AIChE J.*, 48, 369, (2002).
32. Liu, S. T. Quantum Mechanical Approaches to the Prediction of Phase Equilibria: Solvation Thermodynamics and Group Contribution Methods. Ph.D. Dissertation, University of Delaware, Newark, DE, (2000).
33. C. R. Robert, J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York, 1977.
34. Liu, S. T.; Sandler, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 899, (2002).
35. R. Xiong, S. I. Sandler, and R. I. Burnett, *An Improvement to COSMO-SAC for Predicting Thermodynamic Properties*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 8265–8278 (2014).
36. Mullins, E.; Oldland, R.; Liu, Y. A.; Wang, S.; Sandler, S. I.; Chen, C. C.; Zwolak, M.; Seavey, K. C. Sigma-Profile Database for Using COSMO-Based Thermodynamic Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, (2006).

## CALCULATION OF VIRIAL COEFFICIENTS AND VAPOR PRESSURE OF SYSTEM CO-CO USING *AB INITIO* QUANTUM CALCULATION

**Abstract.** The 5-site *ab initio* intermolecular potential of the CO-CO system was developed from quantum chemical calculations at the theoretical CCSD (T) level with the correlation basis set aug-cc-pVQZ. The 5-site *ab initio* pair potential developed here is based on the Morse potential. The optimum coefficients of the *ab initio* pair potential of the CO-CO system are determined by combining the differential evolution algorithm and the Levenberg-Marquardt algorithm. The 5-site intermolecular potential *ab initio* is used to determine the second virial coefficients of the CO-CO system by the four-dimensional integration method. The calculated second virial coefficients of the CO-CO system fit well with the experimental data. In addition, *ab initio* calculation CCSD(T) / aug-cc-pVQZ is also combined with the COSMO method to calculate the screening charge density of the molecule CO to determine the physicochemical properties such as vapor pressure and the critical pressure of the liquid CO. The results obtained show that the difference between the theoretical calculations in this work versus the experiment is insignificant.

**Keywords:** *ab initio* 5-site potentials; virial coefficients  $B_2(T)$ ; *ab initio* energy; vapor pressure