

# NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT PHẢN ỨNG CỦA GÓC METYLIĐIN VỚI BENZIN BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIÊM HÀM MẶT ĐỘ

Nguyễn Hữu Thọ<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thị Minh Huệ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Tự nhiên, Trường Cao đẳng Sư phạm Gia Lai

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

Đến Tòa soạn 18-10-2011

## Abstract

The mechanism for the reaction of the CH radical with benzyne (1,2-didehydrobenzene) has been investigated using Density Functional Theory (DFT). The potential energy surface (PES) was examined at the B3LYP/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory. The obtained results show that the CH + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> reaction has no entrance barrier and that the strongly exothermic channels lead to three [HC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] isomers. The products of this reaction are C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and four different C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> isomers. This study aims contribute to the understanding of the reaction mechanisms of the methylidyne radical with small radicals and molecules in combustion chemistry and extraterrestrial atmospheres.

**Keywords:** Density Functional Theory, benzyne.

## I. GIỚI THIỆU

Góc metylidin (CH) giữ vai trò quan trọng trong các quá trình đốt cháy hidrocacbon, hóa học pha khí, quá trình biến đổi hóa học khi quyển các hành tinh, môi trường các sao trong không gian, sao chổi. Phản ứng của góc metylidin với các phân tử hidrocacbon no [1, 2] và không no [3, 4] mạch hở hiện nay đang

được nghiên cứu nhiều cá về lý thuyết lẫn thực nghiệm. Tuy nhiên với hidrocacbon dạng vòng chưa được nghiên cứu nhiều. Gần đây đã có một số công trình nghiên cứu về phản ứng của góc metylidin với benzen [5, 6]. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu cơ chế phản ứng của góc metylidin với benzin bằng phương pháp hóa học lượng tử.

Bảng I: Hình học phân tử C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Hình học phân tử benzin (khoảng cách tính theo Å, nhóm diệm đối xứng C <sub>2v</sub> )			
Liên kết C2=C3	Liên kết σ	Liên kết π trong mặt phẳng vòng	Liên kết π trong mặt phẳng vuông góc với mặt phẳng vòng
Hình dạng xen phủ			
Năng lượng MO liên kết (hartree)	-0,807	-0,311	-0,279
% đóng góp AO-s C2	50,43	0,67	0
% đóng góp AO-s C3	50,43	0,67	0
% đóng góp AO-p C2	49,51	99,24	99,90
% đóng góp AO-p C3	49,51	99,24	99,90

Benzin (hay còn gọi là 1,2-didehidrobenzen) có thể được hình thành từ hợp chất thơm benzen bằng cách loại bỏ hai nhóm thê ở vị trí octo. Trong các hợp chất chứa liên kết ba bình thường như axtylen, các obitan p không lai hóa song song với nhau ở trên và dưới trục phân tử, điều này tạo điều kiện tối đa cho các obitan chồng lên nhau khi xen phu hình thành liên kết. Tuy nhiên, trong benzin, các obitan p đang bị bóp méo để phù hợp với liên kết ba trong hệ thống vòng, làm giảm hiệu quả việc chồng lên nhau, nên độ bền liên kết giảm (bảng 1). Kết quả tính NBO (natural bond orbital) về phần trăm đóng góp vào liên kết của các obitan nguyên tử (AO) cho thấy, trong liên kết ba C2-C3 thì liên kết σ được hình thành từ sự xen phu của các obitan lai hóa sp. Các liên kết π hầu như chỉ do các AO-p tạo ra. Liên kết π trong mặt phẳng vòng bền hơn liên kết π còn lại. Do có bản chất về liên kết ba như vậy cho nên benzin là một tác nhân có khả năng phản ứng rất cao. Các phản ứng điển hình của benzin như là phản ứng Diels-Alder, phản ứng cộng.

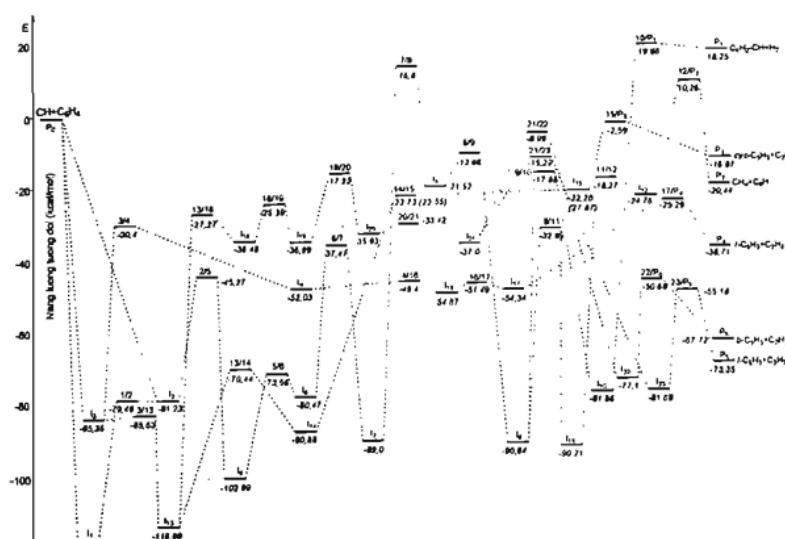
## 2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Tất cả các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 03 [7]. Cấu trúc hình học của các chất đều được tối ưu hóa bằng phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức B3LYP/6-311++G(d,p). Việc tính NBO cũng được thực hiện tại mức này. Sự xác định đúng một trạng thái chuyển tiếp tìm được ngoài việc phân tích tần số dao động thì còn được kiểm tra thêm bằng cách tính tọa độ nội phản ứng (IRC).

Năng lượng điểm đơn được tính theo phương pháp B3LYP/6-311++G(3df,2p) (bảng 2). Phương pháp B3LYP được lựa chọn để thực hiện tính toán tối ưu hình học bởi các kết quả của các nghiên cứu trước đây thu được theo phương pháp này trong việc tối ưu hóa hình học và xác định tần số dao động các đồng phân và các trạng thái chuyển tiếp là rất tốt [8-10]. Kết quả thu được sẽ cho phép thiết lập bề mặt thế năng đầy đủ và từ đó biết được thời tự ưu tiên của mỗi đường phản ứng. Ngoài ra biến thiên entanpi, thể dung nhiệt đẳng áp của mỗi hướng tạo sản phẩm ở điều kiện nhiệt độ 298 K, áp suất 1 atm cũng được tính toán [11] và thảo luận chi tiết.

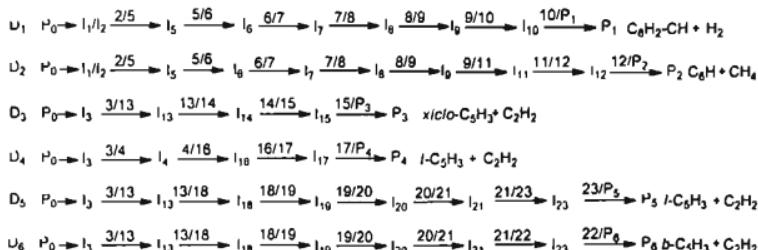
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trên bề mặt thế năng của hệ  $\text{CH}+\text{C}_6\text{H}_4$  (hình 1) có 6 sản phẩm được ký hiệu là  $P_x$  ( $x = 1-6$ ), 23 chất trung gian được ký hiệu là  $I_y$  ( $y = 1-23$ ) và 27 cấu trúc trạng thái chuyển tiếp (TS) được ký hiệu là  $x/y$  với  $x, y$  tương ứng là các cực tiêu P, hay I<sub>y</sub>. Từ kết quả tính năng lượng dao động tần số dao động không và năng lượng điểm đơn xác định được năng lượng tương đối với mứa năng lượng của chất tham gia phản ứng ban đầu  $\text{CH}+\text{C}_6\text{H}_4$  ( $P_0$ ) được qui ước bằng 0. Hình học của một số cấu trúc liên quan trong hệ được xây dựng ở hình 2. Giá trị tần số dao động của một số TS được thể hiện ở bảng 3 cho thấy các cấu trúc TS đều có 1 giá trị tần số dao động âm duy nhất. Điều này gõi phản chứng tỏ hình học của các TS mà chúng tôi đã xác định được là đúng.



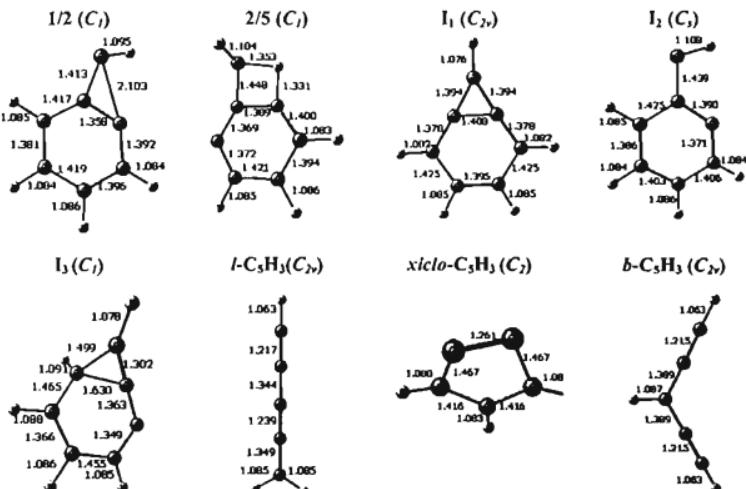
Hình 1. Bề mặt thế năng (PES) hệ phản ứng  $\text{CH}+\text{C}_6\text{H}_4$

Từ PES hình 1 ta nhận thấy có thể có 6 đường phản ứng  $D_1+D_6$  sau để tạo ra các sản phẩm tách từ  $P_1-P_6$ :



Bước đầu tiên trong phản ứng của gốc methylidin với các phân tử nhỏ hidrocacbon đều tạo hợp chất trung gian không thông qua hàng rào năng lượng [1, 4]. Để hình thành các sản phẩm  $P_1-P_6$ , giai đoạn đầu tiên theo cơ chế cộng có thể tạo ra ba hợp chất trung gian  $I_1$ ,  $I_2$  hoặc  $I_3$  mà không qua trạng thái chuyển tiếp. Điều này hoàn toàn tương đồng với các phản ứng của gốc methylidin với hidrocacbon có liên kết đôi  $\text{C}_3\text{H}_6$ , liên kết ba  $\text{C}_2\text{H}_2$  đã được nghiên cứu trước đây [4, 12].  $I_1$  (-125,29 kcal/mol) có năng lượng thấp hơn nhiều so với  $I_2$  (-81,23 kcal/mol) và  $I_3$  (-85,35 kcal/mol).  $I_1$  có cấu trúc phẳng và đối xứng, gốc methylidin gắn vào dòng thời 2 nguyên tử C mang liên kết ba của benzin.  $I_1$  cũng có cấu trúc

dạng phẳng được tạo ra từ quá trình gắn gốc methylidin vào 1 nguyên tử C mang liên kết ba của benzin. Còn  $I_3$  có cấu trúc không phẳng được hình thành do sự gắn kết gốc methylidin vào dòng thời 2 nguyên tử C bên cạnh liên kết ba của benzin. Mật độ electron trên nguyên tử C của gốc CH tính theo B3LYP/6-311++G(3df,2p) là 5,958; cũng trên nguyên tử C này nhưng ở trong  $I_1$ ,  $I_2$  và  $I_3$  lần lượt là 6,171; 6,090; 6,145. Mật độ electron tăng lên, chứng tỏ gốc methylidin là phân tử nhận electron khi hình thành liên kết trong quá trình gốc methylidin tấn công vào phân tử benzin. Giữa  $I_1$  và  $I_2$  tồn tại một trạng thái chuyển tiếp TS 1/2. Năng lượng tương đối của TS 1/2 cao hơn  $I_2$  khoảng rất nhô 1,75 kcal/mol.



Hình 2: Hình học và nhóm điểm đối xứng một số chất trung gian, TS và sản phẩm.  
Độ dài liên kết (Å), góc liên kết (°)

Đường phản ứng  $D_1$  tạo thành sản phẩm  $P_1$  phải qua TS  $10/P_1$  (19,86 kcal/mol), đường phản ứng  $D_2$  tạo thành  $P_2$  phải qua TS  $12/P_2$  (10,26 kcal/mol), các giá trị năng lượng tương đối này đều lớn hơn nhiều

so với hệ các chất tham gia phản ứng ban đầu  $P_0$  khó xảy ra.  $(CH + C_6H_4)$ , nên các đường phản ứng  $D_1$  và  $D_2$  rất

Bảng 2: Giá trị năng lượng dao động diêm không ZPE (hartree), năng lượng diêm đơn SP (hartree), năng lượng tương đối E (kcal/mol) của một số cấu trúc

Cấu trúc	ZPE	SP B3LYP	E B3LYP
CH	0,006427	-38,495897	
$C_6H_4$	0,074829	-230,9893753	
$l_1$	0,090113	-269,6935585	-125,29
$l_2$	0,089045	-269,6222964	-81,23
$l_3$	0,088441	-269,6282735	-85,35
$l/2$	0,08772	-269,6182164	-79,48
$2/5$	0,084462	-269,5605335	-45,27
$15/P_3$	0,081993	-269,4901143	-2,59
$22/P_6$	0,079695	-269,5645423	-50,68
$23/P_5$	0,07923	-269,5712624	-55,18
$C_2H_2 + cyc-C_5H_3 (P_3)$	0,0793	-269,5102577	-16,87
$C_2H_2 + r-C_5H_3 (P_4)$	0,075826	-269,5417011	-38,71
$C_2H_2 + l-C_5H_3 (P_5)$	0,0769	-269,5979622	-73,35
$C_2H_2 + b-C_5H_3 (P_6)$	0,077216	-269,5892983	-67,72

Đường phản ứng  $D_4$  tạo ra  $P_4$  chỉ cần vượt qua các TS  $3/4$ ,  $4/16$ ,  $16/17$  và  $17/P_4$  đều có năng lượng tương đối thấp hơn đáng kể các chất phản ứng ban đầu  $P_0$  nên có thể dự đoán  $P_4$  là sản phẩm được tạo ra khá dễ dàng từ hệ phản ứng trên. Quá trình tạo thành  $P_3$  khi qua TS  $15/P_3$  (-2,59 kcal/mol) có năng lượng cao hơn so với các TS khi tạo  $P_4$ . Sản phẩm

$P_4$  lại có năng lượng thấp hơn  $P_3$ , nên có thể kết luận  $P_4$  được hình thành thuận lợi hơn  $P_3$ . Sự tạo thành các sản phẩm  $P_3$  và  $P_6$  đều cần phải đi qua các TS có năng lượng tương đối thấp hơn các chất phản ứng ban đầu khá nhiều, các sản phẩm  $P_4$  và  $P_6$  lại là những sản phẩm có năng lượng thấp nhất nên chúng cũng là những sản phẩm dễ được sinh ra.

Bảng 3: Tần số dao động của các một số TS ở mức B3LYP/6-311G(d,p)

Cấu trúc	Tần số dao động, cm <sup>-1</sup>
$1/2$	-540,6; 183,1; 372,6; 418,3; 468,4; 584,6; 629,0; 690,8; 757,9; 786,1; 841,5; 875,7; 939,9; 960,2; 996,9; 1011,2; 1116,1; 1172,0; 1207,2; 1293,3; 1338,7; 1436,5; 1455,2; 1561,7; 1630,7; 3090,5; 3152,0; 3170,6; 3176,3; 3187,5
$2/5$	-1465,7; 158,4; 291,2; 411,3; 452,9; 557,8; 594,1; 631,0; 764,5; 831,4; 881,6; 909,2; 955,5; 968,2; 1000,3; 1043,9; 1125,0; 1160,9; 1168,1; 1239,2; 1335,4; 1387,7; 1460,1; 1534,1; 1594,7; 2130,4; 2975,5; 3155,0; 3170,0; 3187,2
$15/P_3$	-610,8; 58,9; 113,8; 165,3; 255,8; 381,2; 516,0; 550,7; 566,7; 652,2; 711,1; 750,5; 767,3; 794,0; 873,3; 917,5; 949,6; 1017,4; 1050,3; 1109,3; 1222,6; 1312,0; 1461,7; 1571,5; 1837,4; 3177,7; 3194,3; 3234,4; 3338,4; 3439,8
$23/P_5$	-685,7; 40,9; 79,2; 151,6; 190,2; 240,6; 306,0; 354,2; 440,2; 510,4; 533,6; 536,6; 629,3; 664,7; 750,3; 765,3; 795,4; 799,3; 912,2; 1013,7; 1348,4; 1480,6; 1807,8; 1957,5; 2030,1; 3121,1; 3201,0; 3336,5; 3340,6; 3440,7
$22/P_6$	-650,0; 39,9; 70,0; 146,6; 154,3; 263,5; 362,7; 403,3; 449,9; 538,8; 591,1; 609,9; 647,9; 677,9; 685,5; 745,2; 767,0; 781,2; 889,8; 967,5; 1159,9; 1392,7; 1808,9; 1949,1; 2147,6; 3127,6; 3341,6; 3343,9; 3445,0; 3473,7

Một điều đáng chú ý là sản phẩm  $P_3 \div P_6$  chứa các đồng phân của  $C_5H_3$ . Hiện tại các đồng phân của  $C_5H_3$  nằm trong các hợp chất dạng  $C_5H_x$  đang được nghiên cứu nhiều, chúng được quan sát thấy nhiều

trong ngọn lửa của các hidrocacbon giàu nhiên liệu [13-15]. Các sản phẩm đồng phân  $C_5H_3$  được tìm thấy ngoài dạng mạch thẳng (Line)  $l-C_5H_3$ , dạng (Bent)  $b-C_5H_3$  và dạng vòng 3 cạnh (Trigonal)

*t*-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> đã được tìm thấy trong hệ nhiên liệu benzen/oxi [13] còn tìm thấy dạng xiclo 5 cạnh cyc-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> trong sản phẩm P<sub>3</sub>. Điều này góp phần làm phong phú thêm về các dạng tồn tại của C<sub>n</sub>H<sub>x</sub> trong hệ nhiên liệu.

Bảng 4: Giá trị ΔH<sub>298</sub>, ΔG<sub>298</sub> (kcal/mol) và ΔS<sub>298</sub> (cal/mol.K)

	Phản ứng		ΔH <sub>298</sub>	ΔG <sub>298</sub>	ΔS <sub>298</sub>
CH+C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> →	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -Cl + H <sub>2</sub>	(P <sub>1</sub> )	19,04	19,74	-2,35
→	C <sub>6</sub> H+CH <sub>4</sub>	(P <sub>2</sub> )	-20,17	-22,45	7,65
→	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +xiclo-C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	(P <sub>3</sub> )	-16,52	-14,88	-5,50
→	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + <i>t</i> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	(P <sub>4</sub> )	-37,43	-38,01	1,95
→	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + <i>b</i> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	(P <sub>5</sub> )	-72,16	-71,93	-0,77
→	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + <i>b</i> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	(P <sub>6</sub> )	-66,70	-66,59	-0,37

Kết quả tính biến thiên entanpi, thê đẳng nhiệt đẳng áp tại 298K và atm của mỗi hướng tạo sản phẩm ở bảng 4 cho thấy chỉ có đường phản ứng D<sub>1</sub> tạo ra P<sub>1</sub> có biến thiên entanpi (ΔH) và thê đẳng nhiệt đẳng áp (ΔG) dương, các đường phản ứng còn lại đều cho ΔH và ΔG âm. Kết quả này góp phần khẳng định lại kết luận ở trên là quá trình tạo ra sản phẩm P<sub>1</sub> là rắc rối. Đường D<sub>4</sub> tạo sản phẩm P<sub>4</sub> có ΔH và ΔG âm hơn so với khi tạo P<sub>3</sub> nên kết luận P<sub>4</sub> được hình thành thuận lợi hơn P<sub>3</sub> ở trên là hoàn toàn đúng. P<sub>5</sub> và P<sub>6</sub> là những sản phẩm được hình thành đều có ΔH và ΔG âm nhất nên chúng cũng là những sản phẩm ưu tiên hơn so với P<sub>1</sub> và P<sub>2</sub>, phù hợp với

việc phản ứng bề mặt thê năng ở trên.

Chúng tôi đã lựa chọn 2 phản ứng tạo ra P<sub>4</sub>, P<sub>6</sub> để khảo sát sự biến đổi các thông số nhiệt động trên trong khoảng nhiệt độ 50-1000 K vì P<sub>4</sub>, P<sub>6</sub> là những sản phẩm có năng lượng có năng lượng rất thấp. Sự tạo thành chúng đều đi qua các TS có năng lượng tương đối thấp hơn nhiều các chất phản ứng ban đầu. Kết quả trên bảng 5 cho thấy ở khoảng nhiệt độ này, các phản ứng tạo P<sub>4</sub> và P<sub>6</sub> có ΔH, ΔG đều âm, ΔS đều dương thuận lợi cho phản ứng xảy ra. Giá trị ΔG giảm dần, ΔS tăng dần khi nhiệt độ tăng chứng tỏ các phản ứng này thuận lợi hơn khi nhiệt độ tăng dần.

Bảng 5: Giá trị ΔH, ΔG (kcal/mol), ΔS (cal/mol.K) ở các nhiệt độ của 2 phản ứng

CH + C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> → <i>t</i> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (P <sub>4</sub> )				CH + C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> → <i>b</i> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (P <sub>6</sub> )			
T(K)	ΔH	ΔG	ΔS	T(K)	ΔH	ΔG	ΔS
50	-37,86	-38,24	7,66	50	-66,87	-67,25	7,54
100	-37,72	-38,67	9,47	100	-66,81	-67,65	8,34
300	-36,69	-41,16	14,87	300	-65,97	-69,73	12,56
400	-36,14	-42,73	16,46	400	-65,43	-71,07	14,12
500	-35,69	-44,43	17,48	500	-64,98	-72,54	15,11
600	-35,35	-46,21	18,11	600	-64,65	-74,08	15,72
700	-35,09	-48,04	18,50	700	-64,42	-75,67	16,08
1000	-34,70	-53,68	18,99	1000	-64,09	-80,57	16,48

#### 4. KẾT LUẬN

Benzin là một chất có khả năng phản ứng cao do sự tồn tại của các liên kết π trong liên kết ba kép bền hơn so với các liên kết π trong liên kết ba của các chất mạch hở thông thường. Phản ứng của gốc metyleiden với benzin ở giai đoạn đầu xảy ra theo cơ chế cộng không thông qua trạng thái chuyển tiếp. Các sản phẩm C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> là sản phẩm tách hợp lý

nhất của hệ phản ứng này. C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> tồn tại 4 dạng đồng phân khác nhau. *t*-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> và *b*-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> có năng lượng chênh lệch không đáng kể và thấp hơn nhiều so với *t*-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> và cyc-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>. Các phản ứng tạo sản phẩm tách của hệ CH+C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> có xu hướng thuận lợi hơn khi nhiệt độ tăng.

Lời cảm ơn: Trần trọng cảm ơn Nafosted Việt Nam tài trợ cho công trình này thông qua đề tài, mã số

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Paul Fleurat-Lessard, Jean-Claude Rayez, Astrid Bergeat, Jean-Christophe Loison. Chemical Physics, **279**, 87 (2002).
2. Jean-Christophe Loison, Astrid Bergeat, Francoise Caralp, and Yacine Hannachi. J. Phys. Chem. A, **110**, p. 13500 (2006).
3. Fabien Goulay, Adam J. Trevitt, Giovanni Meloni, Talitha M. Selby, David L. Osborn, Craig A. Taatjes, Luc Vereecken, Stephen R. Leone. J. Am. Chem. Soc., **131**(3), 993 (2009).
4. Yan Li, Hui-ling Liu, Zhong-Jun Zhou, Xu-ri Huang and Chia-chung Sun. J. Phys. Chem. A, **114**(35), 9496 (2010).
5. Stephanie Hamon, Sébastien D. Le Picard, André Canosa, and Bertrand R. Rowe, Ian W. M. Smith. J. Chem. Phys., **112**(10), 4506 (2000).
6. Michael R. Berman, J. W. Fleming, A. B. Harvey, M. C. Lin. Chemical Physics, **73**, 27 (1982).
7. M. J. Frisch, G. W. Trucks, ... and J. A. Pople. Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
8. L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, J. A. Pople. J. Chem. Phys. **114**, 108 (2001).
9. I. V. Tokmakov, M. C. Lin. J. Phys. Chem. A, **106**, 11309-11326 (2002).
10. H. B. Xie, Y. H. Ding, C. C. Sun. J. Theor. Comput. Chem., **4**, 1029 (2005).
11. Joseph W. Ocherski. PhD. Thermochemistry in Gaussian. <http://www.gaussian.com>.
12. T. L. Nguyen, A. M. Mebel, S. H. Lin, R. I. Kaiser. J. Phys. Chem. A, **105**, 11549 (2001).
13. Bin Yang, Chaoqun Huang, Lixia Wei, Jing Wang, Liusi Sheng, Yunwu Zhang, Fei Qi, Wenxu Zheng, Wai-Kee Li. Chemical Physics Letters, **423**, 321 (2006).
14. B. Atakan, A. Lamprecht, K. Kohse-Höinghaus. Combust. Flame, **133**, 431 (2003).
15. N. Hansen, S. J. Klippenstein, J. A. Miller, J. Wang, T. A. Cool, M. E. Law, P. R. Westmorland, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus. J. Phys. Chem. A, **110**, 4376 (2006)

*Liên hệ: Nguyễn Hữu Thọ*

Trường Cao đẳng Sư phạm Gia Lai  
126 Lê Thánh Tôn, Pleiku Gia Lai.

Email: [nguyễnhuutho03@yahoo.com](mailto:nguyễnhuutho03@yahoo.com)/[nguyễnhuutho04@gmail.com](mailto:nguyễnhuutho04@gmail.com).

*Nguyễn Hữu Thọ và cộng sự*