

# 机械振动理论与直链烷烃性质研究\*

仇明华, 曹晨忠\*\*

(湘潭师范学院化学化工系, 湘潭 410201)

**摘要:** 将直链烷烃分子看成是一个多自由度振动系统, 用机械振动理论中的传递矩阵法计算了  $C_2 \sim C_{32}$  直链烷烃的固有频率, 分析了固有频率随化合物结构单元的变化规律. 发现各阶固有频率中的基频与直链烷烃的结构型性质呈现出优良的相关性, 用各阶固有频率之和表示的总频与直链烷烃的加和型性质也呈现出优良的相关性, 将两者组合后还能够反映直链烷烃的凝聚型性质的变化规律. 在此基础上建立了直链烷烃的物化性能与基频和总频之间的定量相关模型. 用该模型对直链烷烃的电离能、沸点、临界温度、临界压力、密度、粘度、标准生成焓、离子标准生成焓、常压热容、折光指数等 10 种不同类型性质的实验数据进行回归分析, 相关系数均大于 0.999.

**关键词:** 机械振动理论; 传递矩阵法; 固有频率; 直链烷烃性质

中图分类号: O621.12 文献标识码: A

## Method in Mechanical Vibration Theory and Studies of Properties of Straight-chain Alkanes\*

Qiu Minghua, Cao Chenzhong\*\*

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Xiangtan Normal College, Xiangtan 410201)

**Abstracts** A molecule of straight-chain alkanes was regarded as a multi-dimension system in mechanic vibration. A atom, or atomic group was regarded as the dispersion mass-point in it. The chemical bond in molecules was like the spring combining the dispersion mass-point. The intrinsic vibrational frequency was calculated by transmit matrix method. The change relation of the intrinsic vibration with the structure unit was discussed. It is found that there are good relationships between the fundamental frequencies and the structural properties of straight-chain alkanes, and between the sum-frequencies and the additivity properties of straight-chain alkanes as well. Combining the fundamental frequency and the sum-frequency, the relation model of the condensation properties with the fundamental frequency and sum-frequency can reflect the change law between the properties and intrinsic frequencies awfully nice. The quantitative relation model was established between the fundamental or sum frequency and properties of straight-chain alkanes. Some properties of straight-chain alkanes were predicted by the model. The results showed that there was very close relation between the frequency and the properties, and the coefficient  $r > 0.999$ .

**Key words** Mechanical vibrantion theory, Transmit matrix method, Fixed frequency, Straight-chain alkanes

### 1 引言

在定量结构性质(活性)相关研究领域里,寻找

科学的分子结构信息量化方法是多种学科相互交叉渗透的前沿性研究课题<sup>[1]</sup>. 人们最初获取化合物分子结构信息的方法是计算分子中的原子数, 后来发

\* 湖南省重点学科资助项目(湘教通[2001]179号). \*\* 通讯联系人, E-mail: czcao@xtu.edu.cn

收稿日期: 2002-04-02; 修回日期: 2002-07-12.

展出用量子力学方法来获取详细的化合物分子结构信息. 不过上述两种方法都存在一些局限性, 前者过于简单, 分子结构信息丢失太多. 后者比较复杂, 较难掌握, 也不适合大规模地应用于系列化合物的计算<sup>[2]</sup>. 目前应用较广的是分子拓扑法和同系因子法. 分子拓扑法是以图论为基础, 将化合物的分子结构看作原子间的连通图(分子拓扑图或隐氢图), 以拓扑不变量来表征分子结构信息, 如最早的 Winer 指数<sup>[3]</sup>和目前应用较广的 Kier 分子连接性指数<sup>[4,5]</sup>等. 同系因子法是利用有机同系物结构上的特征, 找出其同系线性规律来预测大量化合物的性质, 而且具有令人信服的普遍性、精确性和专一性<sup>[6]</sup>. 如果将两者进行比较的话, 就不难得出这样的结论, 分子拓扑法是利用数学原理将分子的静态结构信息进行定量的一种方法, 而同系因子法是用经验方法将同系物结构信息进行定量的一种方法. 前者在揭示化合物性质规律方面更具普遍性, 后者在预测结果上更具专一性. 有机同系物性质的递变规律与阻尼振动模型的振幅变化相类似<sup>[7]</sup>. 我们认为, 若能将拓扑分子图进行动态处理, 把分子结构体系看作一个振动系统, 从该系统的运动状态中获得动态结构信息的量化值, 将更有利于化合物性质(活性)的同系线性规律的揭示.

我们将一个多原子分子看作是一个多自由度的自由扭转振动系统. 分子中的每个结构单元(原子或原子基团)可以看作是该系统的分散质点, 各单元之间的化学键被看作是连接各质点的弹簧. 结构单元和化学键就构成一个完整的自由振动系统, 用该振动系统的固有频率 $\omega_i (i=0, 1, 2, \dots, n)$ 作为结构信息的量化指标. 所谓固有频率就是描述自由振动系统运动状态方程的特征方程的根, 一般来说一个自由度就有一个特征根, 即一个固有频率值. 多自由度系统的振动固有频率可根据其值的大小分为一阶、二阶、三阶、...、高阶频率, 通常将其中不为零的最小频率称为基频. 我们对  $C_2 \sim C_{32}$  直链烷烃分子的振动固有频率进行了计算和分析. 结果发现, 在直链烷烃的各阶固有频率中基频 $\omega_1$ 、总频 $\sum \omega_i$  最具特点, 它们与化合物性质的定量相关性非常好, 而且这种相关性可用“性质——频率模型”来表达.

## 2 直链烷烃分子振动固有频率的计算

由机械振动理论可知, 多自由度振动系统的振

动方程<sup>[8]</sup>为一线性齐次代数方程组:

$$([K] - \omega^2 [M])\{A\} = 0 \quad (1)$$

其中  $[K]$  为刚度矩阵,  $[M]$  为质量矩阵;  $\omega$  为自由振动系统的固有频率;  $\{A\}$  为振幅矩阵或振幅矢量. 该方程组有非零解的条件是系数行列式为零, 即

$$|[K] - \omega^2 [M]| = 0 \quad (2)$$

式(2)称为式(1)的特征方程或频率方程, 其展开式是一个关于 $\omega^2$ 的高次代数方程. 现以正丁烷为例, 说明式(2)的建立与求解.

图 1 为正丁烷分子的 4 自由度分子的隐氢图(分子拓扑图).

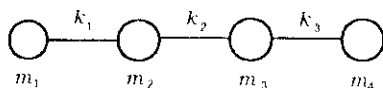


图 1 4 自由度分子隐氢图

○: 一个结构单元,  $m_i$ : 各不同结构单元的质量,  $k_i$ : 各不同结构单元之间的刚度系数.

Fig. 1 The hidden hydrogen figure for molecules with 4 freedom

○: An unit structure,  $m_i$ : Mass of different unit structures,  $k_i$ : Stiffness coefficient of different unit structures.

写出正丁烷的质量矩阵 $[M]$ 和刚度矩阵 $[K]$ 为:

$$\begin{bmatrix} m_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m_4 \end{bmatrix} = [M]$$

$$\begin{bmatrix} k_1 & -k_1 & 0 & 0 \\ -k_1 & k_1 + k_2 & -k_2 & 0 \\ 0 & -k_2 & k_2 + k_3 & -k_3 \\ 0 & 0 & -k_3 & k_4 \end{bmatrix} = [K] \quad (3)$$

将  $[M]$  和  $[K]$  分别代入频率方程(2), 得

$$\begin{bmatrix} k_1 - \omega^2 m_1 & -k_1 & 0 & 0 \\ -k_1 & k_1 + k_2 - \omega^2 m_2 & -k_2 & 0 \\ 0 & -k_2 & k_2 + k_3 - \omega^2 m_3 & -k_3 \\ 0 & 0 & -k_3 & k_3 - \omega^2 m_4 \end{bmatrix} = 0 \quad (4)$$

展开行列式(4)就得到一个关于 $\omega^2$ 的 8 次代数方程. 若给出  $k_i$  和  $m_i$  的具体数值, 就可以求得 4 自由度分子振动系统的 4 个固有频率值.

在写具体分子的质量矩阵和刚度矩阵时, 必须

作下列近似处理. 各分散质点的质量用各原子或基团的相对原子质量  $m_i$  表示, 对于直链烷烃来说, 由于其基本结构单元是  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  基团, 所以选用  $\text{CH}_2$  基团的相对原子质量 14.027 作为计算基准, 可求得  $\text{CH}_3$  的相对值为 1.0719,  $\text{CH}_2$  的相对值为 1. 刚度矩阵中的  $k_i$  用相对化学键能表示, 在直链烷烃分子中, 各基团之间的化学键能都是 C - C 键, 所以选用 C - C 键的键能 347.358 kJ/mol 作为计算基准, 即 C - C 键的刚度系数为 1. 这样就可以写出正丁烷的具体质量矩阵和刚度矩阵.

$$[M] = \begin{bmatrix} 1.0719 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.0719 \end{bmatrix}$$

$$[K] = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

将  $[M]$  和  $[K]$  分别代入频率方程 (2), 得

$$\begin{vmatrix} 1-1.0719\omega^2 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 2-\omega^2 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 2-\omega^2 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1-1.0719\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

展开行列式 (6) 得:

$$1.490\omega^8 - 6.7399\omega^6 + 10.8790\omega^4 - 4.1439\omega^2 = 0 \quad (7)$$

解方程 (7) 得:  $\omega_1 = 0$ ,  $\omega_2 = \pm 0.7428$ ,

$$\omega_3 = \pm 1.3904, \quad \omega_4 = \pm 1.8387.$$

显然, 负值与实际意义不符, 所以, 4 自由度分子振动系统的固有频率为:  $\omega_0 = 0$ ,  $\omega_1 = 0.7428$ ,  $\omega_2 = 1.3904$ ,  $\omega_3 = 1.8387$ ,  $\sum \omega_i = 3.9714$ . 其中,  $\omega_1 = 0.7428$  称为基频;  $\sum \omega_i = 3.9714$  为各阶固有频率之和称为总频. 当分子自由度不断增加时, 频率方程的直接求解将变得越来越困难, 必须借用计算机来求解. 我们采用传递矩阵法求解, 全部计算由计算机完成. 现将  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{32}$  饱和直链烷烃的基频  $\omega_1$ 、最大频率  $\omega_{\max}$  和总频  $\sum \omega_i$  的计算结果列于表 1.

表 1  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{32}$  饱和直链烷烃分子振动固有频率的计算结果

Table 1 The calculated results of the vibration frequency of strait-chain alkanes

$N$	$\omega_1$	$\omega_{\max}$	$\sum \omega_i$	$N$	$\omega_1$	$\omega_{\max}$	$\sum \omega_i$
1	—	—	—	17	0.1830	1.9913	20.5720
2	1.3659	1.3659	1.3659	18	0.1729	1.9923	21.8461
3	0.9658	1.7126	2.6784	19	0.1639	1.9931	23.1201
4	0.7428	1.8387	3.9714	20	0.1558	1.9938	24.3940
5	0.6025	1.8973	5.2575	21	0.1484	1.9943	25.6679
6	0.5064	1.9290	6.5390	22	0.1418	1.9948	26.9417
7	0.4366	1.9481	7.8182	23	0.1356	1.9953	28.2154
8	0.3836	1.9604	9.0960	24	0.1300	1.9957	29.4891
9	0.3420	1.9688	10.3728	25	0.1249	1.9960	30.7628
10	0.3085	1.9748	11.6088	26	0.1201	1.9963	32.0364
11	0.2810	1.9792	12.9244	27	0.1157	1.9966	33.3100
12	0.2580	1.9825	14.1995	28	0.1116	1.9968	34.5836
13	0.2385	1.9851	15.4744	29	0.1077	1.9970	35.8572
14	0.2217	1.9872	16.7491	30	0.1042	1.9972	37.1307
15	0.2071	1.9889	18.0235	31	0.1008	1.9974	38.4042
16	0.1943	1.9902	19.2978	32	0.0977	1.9975	39.3502

Note:  $N$ : Structure unit number;  $\omega_1$ : Fundamental frequency;  $\omega_{\max}$ : Maximum frequency;  $\sum \omega_i$ : Sum frequency.

### 3 直链烷烃分子振动固有频率与性质的相关性分析

用表1中的基频  $\omega_1$  对结构单元数  $N$  作图,基频随结构单元数  $N$  的增加而明显下降,这与直链烷

烃的某些性质,如粘度性质的倒数( $1/\mu$ )随  $N$  的变化规律非常一致,见图2.用总频  $\sum \omega_i$  对结构单元数  $N$  作图,总频与  $N$  之间有着非常好的线性关系,这与直链烷烃的另一类性质,如常压热容  $C_p$  随结构单元数  $N$  的变化规律非常一致,见图3.

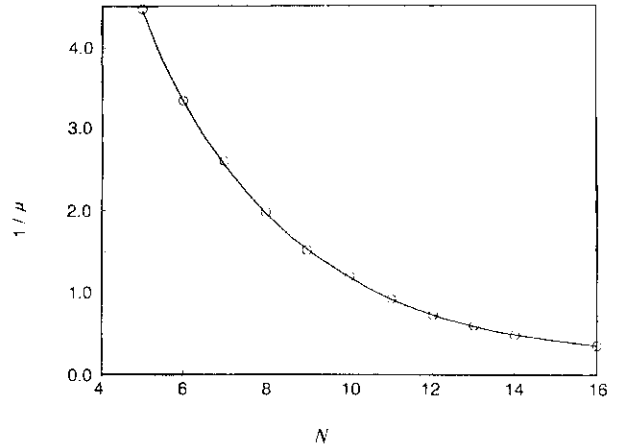
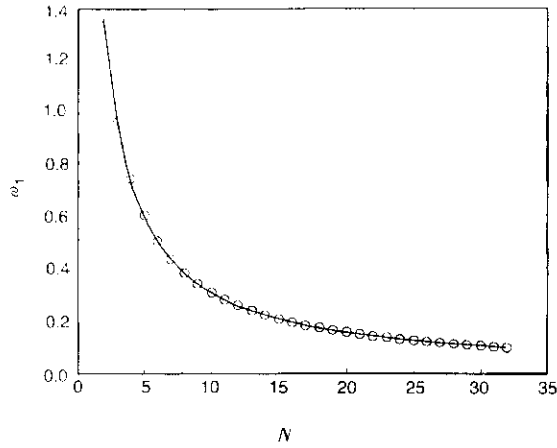


图2 直链烷烃振动基频  $\omega_1$  和粘度  $\mu$  随结构单元数  $N$  的变化关系

Fig. 2 Change relation about the fundamental frequency  $\omega_1$  and viscosity  $\mu$  with the number ( $N$ ) of structure unit for the straight-chain alkanes

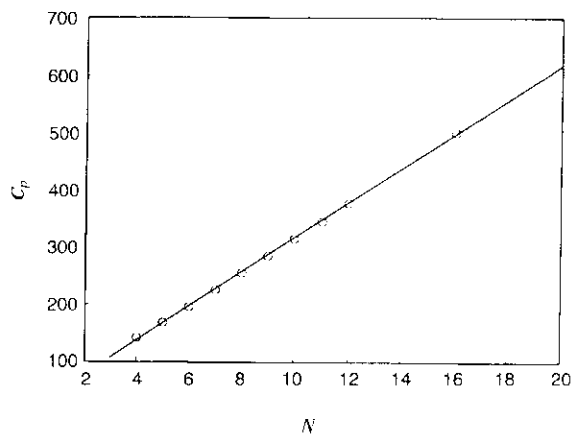
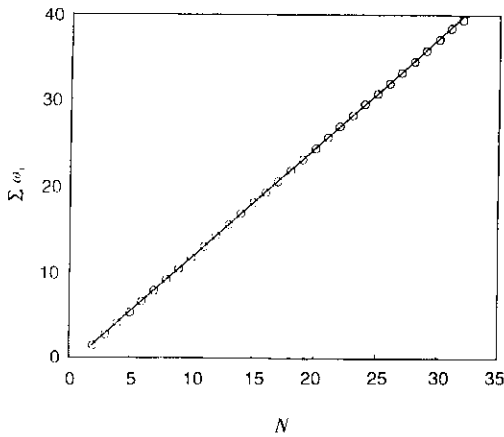


图3 直链烷烃各阶固有频率之和  $\sum \omega_i$  与常压热容  $C_p$  随结构单元数  $N$  的变化关系

Fig. 3 Change relation about sum frequency  $\sum \omega_i$  of the intrinsic frequency and heat capacity  $C_p$  with the number ( $N$ ) of structure unit for the straight-chain alkanes

从上面的分析可知,在直链烷烃的各固有频率中,基频  $\omega_1$  可能反映烷烃结构型性质随结构单元数  $N$  的变化规律,而各阶固有频率之和  $\sum \omega_i$  可能反映烷烃加和型性质随结构单元数  $N$  的变化规律.我们将两者组合起来,建立直链烷烃性质  $P$  与振动频

率  $\omega_1$  和  $\sum \omega_i$  之间的相关模型如下:

$$P = A_0 + A_1 \omega_1 + A_2 \sum \omega_i \quad (8)$$

式中,  $P$  为同系物的某一性质;  $A_0$ 、 $A_1$ 、 $A_2$  均为回归系数.用该模型对直链烷烃的电离能  $I_p$ 、沸点  $T_b$ 、临界压力  $P_c$ 、临界温度  $T_c$ 、密度  $D$ 、粘度  $\mu$ 、折光指数

$n_D^{20}$ 、标准生成热  $\Delta_f H$ 、常压热容  $C_p$ 、离子生成焓  $\Delta_i H$  等 10 种性质进行了相关性研究,结果见表 2。

## 4 结果讨论

从表 2 中的相关性分析结果不难看出,直链烷烃的各类性质与分子振动固有频率之间存在着良好

的相关性,而且与性质的种类无关。这说明所建立的相关模型中的基频项  $A_1\omega_1$  反映了物质的结构型性质的变化规律,总频项  $A_2\sum\omega_i$  反映了物质的加和型性质的变化规律,两者组合后还可以反映物质凝聚型性质的变化规律。

表 2 直链烷烃部分性质  $P$  与振动频率  $\omega_1$  和  $\sum\omega_i$  的相关性分析

Table 2 Relation analysis between partial properties  $P$  of the straight-chain alkanes and the fundamental and sum frequency  $\omega_1$  and  $\sum\omega_i$  of the intrinsic frequency

$n$	$P = A_0 + A_1\omega_1 + A_2\sum\omega_i$	AAE	MAE	S	R
2~10	$I_p^{[9]} = 9.6702 + 1.4060\omega_1 - 0.0404\sum\omega_i$	0.024	0.05	0.033	0.9990
2~26	$1/Tb^{[9]} = 0.00144 + 0.00298\omega_1 - 0.00001051\sum\omega_i$	3.96	6.80	3.165	0.9995
2~20	$1/Pc^{[10]} = 0.06866 + 0.07517\omega_1 + 0.03308\sum\omega_i$	0.060	0.26	0.018	0.9991
2~20	$1/Tc^{[10]} = 0.001265 + 0.001494\omega_1 - 8.60 \times 10^{-6}\sum\omega_i$	2.80	9.41	1.06	0.9998
7~22	$D^{[9]} = 0.8336 - 0.3468\omega_1 + 0.00033\sum\omega_i$	0.0008	0.0012	0.0011	0.9999
2~10	$1/\mu^{[9]} = -3.5939 + 15.7532\omega_1 + 0.0729\sum\omega_i$	0.014	0.07	0.0206	0.9999
5~32	$\eta_D^{[9]} = 1.4675 - 0.1842\omega_1 + 0.00013\sum\omega_i$	0.0003	0.0006	0.0004	0.99995
2~18	$\Delta_f H^{[9]} = -61.243 - 16.1833\sum\omega_i$	0.42	1.34	0.669	0.99998
4~12	$C_p^{[9]} = 16.3017 + 35.6931\omega_1 + 24.6611\sum\omega_i$	0.14	0.29	0.205	0.99998
2~11	$\Delta_i H^{[9]} = 874.6305 + 132.8912\omega_1 - 20.2730\sum\omega_i$	2.127	4.151	3.051	0.99976

Note: AAE: the average absolute error; MAE: the max. absolute error; S: the standard error; R: the relative factor.

在电离能回归方程

$$I_p = 9.6702 + 1.4060\omega_1 - 0.0404\sum\omega_i$$

中,基频  $\omega_1$  对电离能的贡献是正向的,而总频是反向的,在标准生成焓回归方程

$$\Delta_f H = -61.243 - 16.1833\sum\omega_i$$

中,单独用总频  $\sum\omega_i$  就可以得到很理想的结果,其相关系数约为 1.0000。这说明在分子的固有频率中,基频和总频是影响物质性质的两个基本的独立因素,是从不同的角度反映了物质性质的结构特征。与文献 [11] 用同系对数递变规律对直链烷烃各种性能的预测结果进行比较,本方法关联结果的误差要小一些。

从表 2 中 10 种性质与  $\omega_1$  和  $\sum\omega_i$  的相关模型还可以看出,其中沸点、临界温度、临界压力、粘度等 4 种性质与  $\omega_1$  和  $\sum\omega_i$  呈非线性关系,其余 6 种呈线性关系,这更进一步表明,有机同系物的凝聚型性能不能简单地用一个同系线性规律来描述。在上述

4 种凝聚型性质相关模型中,由  $\omega_1$  和  $\sum\omega_i$  随重复结构单元数  $n$  变化的单调性可知, $\omega_1$  和  $\sum\omega_i$  组合后的函数依然是递减函数,说明同系物凝聚型性质的极限值依然存在。

将机械振动理论用于直链烷烃分子固有频率的近似计算,可获得动态分子结构的定量信息,其计算结果用于直链烷烃 QSPR 研究可取得令人满意的结果。这表明,本方法可发展成为一种定量结构/性能(活性)相关(QSPR)研究的新方法。

应该指出的是,多原子分子的振动是一个非常复杂的问题,不同的要求,有不同的处理方法,为了建立分子的微观结构与相应的红外光谱和拉曼光谱的关系,现有著名的经典力学处理方法和量子力学处理方法。我们采用的机械振动理论方法仅仅是为了探索分子结构与其宏观性质的关系,用该方法求得各阶频率是否与分子特定的振动相联系还有待更进一步的研究。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Wang Fuan ( 王福安 ), Jiang Yuanli ( 蒋元力 ). Molecular Thermodynamics and Chromatographic Retention ( 分子热力学与色谱保留 ), Qixiang Press ( 气象出版社 ), 2000. 138
- [ 2 ] Wang Liansheng ( 王连生 ), Han Shuokui ( 韩朔睽 ). Molecular Structure and Property or Activity ( 分子结构、性质与活性 ), Beijing ( 北京 ): Chemical Industry Press ( 化学工业出版社 ), 1997. 7
- [ 3 ] Winer H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69** : 17
- [ 4 ] Kier L B, Hall L H. Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research, Academic Press, England, 1976.
- [ 5 ] Kier L B, Hall L H. Molecular Connectivity in Structure-activity Analysis, Research Studies Press, England, 1986.
- [ 6 ] Jiang Mingqian ( 蒋明谦 ). Homologous Linear Regularities for Homologous Organic Compounds ( 有机化合物的同系线性规律 ), Beijing ( 北京 ): Scientific Press ( 科学出版社 ), 1980.
- [ 7 ] Cao Chenzhong ( 曹晨忠 ), Yuan Xiaoyan ( 袁小燕 ), Kang Jijun ( 康继军 ). *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ), 1998, **11** : 379
- [ 8 ] Huang Yongqiang ( 黄永强 ), Chen Shuxun ( 陈树勋 ). Mechanical Vibration Theory ( 机械振动理论 ), Beijing ( 北京 ): Mechanical Industry Press ( 机械工业出版社 ), 1996. 70
- [ 9 ] West R C. Handbook of Chemistry and Physics, 81ed., CRC Press, Inc., 2000 ~ 2001.
- [ 10 ] The Committee of Handbook of Chem. Eng. ( 化学工程手册编辑委员会 ), Handbook of Chem. Eng. ( 化学工程手册 ), Beijing ( 北京 ): Chemical Industry Press ( 化学工业出版社 ), 1980.
- [ 11 ] Nie Changming ( 聂长明 ), Fan Mingfang ( 范明舫 ). *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ), 2000, **13** : 71