直链和单环共轭多烯本征行列式递推公式及本征能级的推导

张冬菊*, 蔡欣懿, 宋其圣*

山东大学化学与化工学院, 济南 250100

摘要: 休克尔(Hückel)分子轨道法是描述共轭体系 π 电子运动的近似模型,《结构化学》教科书中通常直接给出其本征行列式和其本征能级的递推公式,缺乏推导过程。本文用数学归纳法推导了直链和单环共轭多烯本征多项式的递推公式,给出了对应本征能级的通式、特点和规律,适于未掌握群论和图论等数学工具的学生学习使用。

关键词: 共轭多烯; 本征行列式; 递推公式; 本征能级

中图分类号: G64; O6

Derivations of the Recurrence Formula for Eigendeterminants and Eigenenergy Levels of Linear and Monocyclic Conjugated Polyenes

Dongju Zhang *, Xinyi Cai, Qisheng Song *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: The Hückel molecular orbital method is an approximate model to describe the interactions of π -electrons in a conjugate system. In structural chemistry textbooks, the recursive formulas for the eigendeterminants and eigenenergy levels of conjugated π -electrons systems have been directly provided, without derivation. Based on mathematical induction, this work shows how these recursive formulas are derived for linear and monocyclic conjugated polyenes, and clarifies the characteristics and regularity of the eigenenergy levels. This information is suitable for students who lack mathematical knowledge with regard to topics such as the group theory and graph theory.

Key Words: Conjugated polyenes; Eigendeterminants; Recurrence formula; Eigenenergy levels

共轭多烯是有机化学中一类重要的有机化合物,其结构特征是全部原子均在同一平面,每个碳原子提供一个垂直于分子平面的 p 轨道,形成离域共轭体系。本文所指共轭多烯仅指直链和单环共轭多烯。1931年休克尔(Hückel)提出了处理共轭体系 π 电子运动的近似分子轨道模型,简称HMO法。该方法用于理解共轭分子的结构和性质,图像直观、概念清晰,在有机化学中有广泛应用^[1]。

HMO方法求解直链和单环共轭多烯 π 电子薛定谔方程的核心是对Hückel行列式方程的求解,唐敖庆、江元生等^[2,3]前辈基于分子轨道图形理论推导出了直链共轭多烯和轮烯本征多项式的一般表达式,找到了分子整体与其片段之间的分子图形和本征多项式的对应关系,获得了求解高阶久期行列式方法。由于唐-江方法涉及较多的群论、图论等数学知识,在本科教学中通常仅给出本征行列式的递推公式^[4-7],但教学过程中发现学生对公式表示难于理解,期望明白公式的来源。本文在早期工作的基础上^[8-11],用数学归纳法系统地对直链和单环共轭多烯本征多项式的递推公式及其三角函数表达式进行了重新推导,校正了一些常见的表达错误,推导过程仅需要初等数学知识,方便学生理解,

收稿: 2021-10-22; 录用: 2021-12-07; 网络发表: 2022-02-22

*通讯作者, Emails: zhangdj@sdu.edu.cn (张冬菊); sqs@sdu.edu.cn (宋其圣)

基金资助: 国家自然科学基金(21773139)

适宜于本科化学类各专业的理论教学。

直链共轭烯烃和单环共轭烯烃的本征行列式分别用 $g_n(x)$ 和 $p_n(x)$ 表示(下标 n 表示共轭烯烃的C原子数目), 即:

$$g_n(x) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & & & & \vdots & & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \quad p_n(x) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & & & & \vdots & & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

$$\text{令 } g_0 = 1, g_1 = x, x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

下面给出这些本征行列式递推公式和对应本征值方程解的通式。

1 直链共轭烯烃本征行列式的递推公式

$$g_n = xg_{n-1} - g_{n-2} \quad (1)$$

用数学归纳法证明如下:

$$g_2 = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 = xg_1 - g_0$$

$$g_3 = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} = xg_2 - x = xg_2 - g_1$$

$$g_4 = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = xg_3 - g_2$$

$$g_5 = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = xg_4 - g_3$$

所以, 直链共轭烯烃本征行列式的递推公式可归纳为(1)式。

2 直链共轭烯烃本征行列式的三角函数通式

《结构化学》教科书中通常直接给出直链共轭烯烃本征行列式的三角函数通式, 即:

$$g_n = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta} \quad (2)$$

该通式可用下列两种方法予以导出。

方法一: 数学归纳法

令 $x = 2\cos\theta$, 则:

$$g_2 = x^2 - 1 = 4\cos^2 \theta - 1 = 2\cos^2 \theta + (2\cos^2 \theta - 1) = \frac{2\sin \theta \cos^2 \theta + (2\cos^2 \theta - 1)\sin \theta}{\sin \theta}$$

$$= \frac{(2\sin \theta \cos \theta)\cos \theta + (2\cos^2 \theta - 1)\sin \theta}{\sin \theta} = \frac{\sin 2\theta \cos \theta + \cos 2\theta \sin \theta}{\sin \theta} = \frac{\sin 3\theta}{\sin \theta}$$

$$\begin{aligned}
g_3 &= xg_2 - g_1 = xg_2 - x = x(g_2 - 1) = 2\cos\theta \left(\frac{\sin 3\theta}{\sin\theta} - 1 \right) = 2\cos\theta \frac{\sin 3\theta - \sin\theta}{\sin\theta} \\
&= \frac{2\sin 3\theta \cos\theta - 2\sin\theta \cos\theta}{\sin\theta} = \frac{2\sin 3\theta \cos\theta - \sin 2\theta}{\sin\theta} = \frac{\sin 3\theta \cos\theta + \sin 3\theta \cos\theta - \sin 2\theta}{\sin\theta} \\
&= \frac{(\sin 3\theta \cos\theta - \cos 3\theta \sin\theta) + (\sin 3\theta \cos\theta + \cos 3\theta \sin\theta) - \sin 2\theta}{\sin\theta} \\
&= \frac{\sin(3\theta + \theta) + \sin(3\theta - \theta) - \sin 2\theta}{\sin\theta} = \frac{\sin 4\theta}{\sin\theta} \\
g_4 &= xg_3 - g_2 = 2\cos\theta \frac{\sin 4\theta}{\sin\theta} - \frac{\sin 3\theta}{\sin\theta} = \frac{2\cos\theta \sin 4\theta - \sin 3\theta}{\sin\theta} \\
&= \frac{\cos\theta \sin 4\theta + \cos\theta \sin 4\theta - \sin 3\theta}{\sin\theta} = \frac{\sin(4\theta + \theta) + \sin(4\theta - \theta) - \sin 3\theta}{\sin\theta} = \frac{\sin 5\theta}{\sin\theta}
\end{aligned}$$

归纳以上结果，即可得到(2)式。

方法二：无穷级数法

将一变量为 y 的函数 $f(y)$ 展开为一无穷级数，使其展开系数为 g_n ，

$$f(y) = g_0 + g_1 y + g_2 y^2 + \cdots + g_n y^n + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} g_n y^n \quad (3)$$

上式分别乘以 $-xy$ 和 y^2 得：

$$-xyf(y) = -xg_0 y - xg_1 y^2 - xg_2 y^3 - \cdots - xg_n y^{n+1} - \cdots \quad (4)$$

$$y^2 f(y) = g_0 y^2 + g_1 y^3 + g_2 y^4 + \cdots + g_n y^{n+2} + \cdots \quad (5)$$

上述三式相加，(3)+(4)+(5)，得：

$$(1 - xy + y^2)f(y) = g_0 + (g_1 - g_0 x)y + (g_2 - xg_1 + g_0)y^2 + \cdots + (g_n - xg_{n-1} + g_{n-2})y^n + \cdots \quad (6)$$

由递推公式(1)式可知，(6)式右端从第二项开始，所有系数都等于零，从而得：

$$f(y) = \frac{1}{1 - xy + y^2}$$

将 $x = 2\cos\theta$ 代入上式，得：

$$f(y) = \frac{1}{1 - 2y\cos\theta + y^2} \quad (7)$$

将 $\cos\theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$ 代入(7)式，得：

$$\begin{aligned}
f(y) &= \frac{1}{1 - 2y \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2} + y^2} = \frac{1}{1 - (e^{i\theta} + e^{-i\theta})y + y^2} \\
&= \frac{1}{(1 - ye^{i\theta})(1 - ye^{-i\theta})} = \frac{ye^{i\theta} - ye^{-i\theta}}{(1 - ye^{i\theta})(1 - ye^{-i\theta})} \cdot \frac{1}{ye^{i\theta} - ye^{-i\theta}} \\
&= \left(\frac{1}{1 - ye^{i\theta}} - \frac{1}{1 - ye^{-i\theta}} \right) \cdot \frac{1}{y(e^{i\theta} - ye^{-i\theta})} \\
&= \left(\sum_{n=0}^{\infty} (ye^{i\theta})^n - \sum_{n=0}^{\infty} (ye^{-i\theta})^n \right) \cdot \frac{1}{y(e^{i\theta} - ye^{-i\theta})} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} y^n (e^{in\theta} - e^{-in\theta}) \cdot \frac{1}{y(e^{i\theta} - ye^{-i\theta})} = \sum_{n=0}^{\infty} y^n (e^{in\theta} - e^{-in\theta}) \cdot \frac{1}{y(e^{i\theta} - ye^{-i\theta})} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} y^{n-1} \frac{2i \sin n\theta}{2i \sin \theta} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin n\theta}{\sin \theta} y^{n-1} = \sum_{n=-1}^{\infty} \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta} y^n
\end{aligned}$$

由于 $n = -1$ 时, $\sin(n+1)\theta = 0$

所以,

$$f(y) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta} y^n \quad (8)$$

将(8)式与(3)式比较, 即可得到直链共轭烯烃本征行列式的三角函数通式(2)式。

3 直链共轭烯烃整体与片段的递推关系

$$g_n = g_{l+m} = g_l g_m - g_{l-1} g_{m-1} \quad (9)$$

证明如下:

$$\begin{aligned} g_2 &= \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 = g_1 g_1 - g_0 g_0 \\ g_3 &= \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} = g_1 g_2 - g_0 g_1 \\ g_4 &= \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} \\ &= g_1 g_3 - g_0 g_2 \end{aligned}$$

还可进一步证明:

$$\begin{aligned} g_4 &= g_1 g_3 - g_0 g_2 = g_1 (xg_2 - g_1) - g_2 \\ &= xg_1 g_2 - g_1 g_1 - g_2 = (xg_1 - 1)g_2 - g_1 g_1 \\ &= (xg_1 - g_0)g_2 - g_1 g_1 = g_2 g_2 - g_1 g_1 \\ g_5 &= g_{1+4} = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \\ &= xg_4 - g_3 = g_1 g_4 - g_0 g_3 \end{aligned}$$

进一步可证明:

$$g_5 = g_1 g_4 - g_0 g_3 = x(xg_3 - g_2) - g_3 = x^2 g_3 - xg_2 - g_3 = (x^2 - 1)g_3 - xg_2 = g_2 g_3 - g_1 g_2$$

即: 一个共轭直链多烯可以拆分为(9)式所示的任意两个片段的组合。

4 单环共轭烯烃本征行列式的递推公式

$$p_n = g_n - g_{n-2} - 2 \times (-1)^n \quad (10)$$

证明如下:

$$\begin{aligned} p_3 &= \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & x \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = xg_2 - (x-1) + (1-x) \\ &= xg_2 - g_1 + 1 + 1 - g_1 = g_3 - g_1 + 2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 p_4 &= \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} \\
 &= xg_3 - \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} \\
 &= (xg_3 - g_2) - 1 - 1 - g_2 = g_4 - g_2 - 2
 \end{aligned}$$

类似地, 将 p_5 、 p_6 等更高阶本征行列式依次展开、降阶, 可得:

$$p_5 = g_5 - g_3 + 2$$

$$p_6 = g_6 - g_4 - 2$$

本征行列式的递推公式可归纳为(10)式。

5 单环共轭烯烃本征行列式的三角函数通式

将(2)式代入(10)式, 得:

$$\begin{aligned}
 p_n &= g_n - g_{n-2} - 2 \times (-1)^n \\
 &= \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta} - \frac{\sin(n-1)\theta}{\sin \theta} - 2 \times (-1)^n \\
 &= \frac{\sin(n\theta + \theta) - \sin(n\theta - \theta)}{\sin \theta} - 2 \times (-1)^n \\
 &= \frac{(\sin n\theta \cos \theta + \cos n\theta \sin \theta) - (\sin n\theta \cos \theta - \cos n\theta \sin \theta)}{\sin \theta} - 2 \times (-1)^n \\
 &= \frac{2 \cos n\theta \sin \theta}{\sin \theta} - 2 \times (-1)^n = 2 \cos n\theta - 2 \times (-1)^n
 \end{aligned}$$

即单环共轭烯烃本征行列式的三角函数通式为:

$$p_n = 2 \cos n\theta - 2 \times (-1)^n \quad (11)$$

6 本征值方程解的通式

(1) 直链共轭烯烃。

由(2)式, 得本征值方程:

$$\frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta} = 0 \quad (12)$$

解之得:

$$\theta = \frac{k\pi}{n+1} \quad k = 1, 2, \dots, n$$

即:

$$x = 2 \cos \frac{k\pi}{n+1} \quad (13)$$

所以

$$E_k = \alpha - 2\beta \cos \frac{k\pi}{n+1} \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (14)$$

考虑到直链共轭烯烃的HMO轨道关于 $x=0$ 的对称分布(图1), 与(14)式等价的表达式如下:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{k\pi}{n+1} \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (15)$$

本征行列式 g_n 具有下列性质(容易用数学归纳法予以证明):

$$g_n(-x) = (-1)^n g_n(x) \quad (16)$$

(15)式表明, 如果 x 是本征值方程的一个根, 则 $-x$ 也是其根, 即直链共轭烯烃的能级是成对出现的, 对称分布。若 n 为奇数, 则当 $k = \frac{n+1}{2}$ 时, $x = 0$, 该轨道为非键轨道; 若 n 为偶数, 没有非键轨道, 如图1所示。

图1 直链共轭烯烃HMO能级图

(2) 单环共轭烯烃。

由(11)式, 得单环共轭烯烃的本征值方程为:

$$2\cos n\theta - 2 \times (-1)^n = 0$$

即:

$$\cos n\theta = (-1)^n$$

$$n = \text{偶数}: \cos n\theta = 1, \theta = \frac{2k\pi}{n}$$

$$x = 2\cos\frac{2k\pi}{n} \quad k = 0, 1, 2 \cdots n-1 \quad (17)$$

$$n = \text{奇数}: \cos n\theta = -1, \theta = \frac{(2k+1)\pi}{n}$$

$$x = 2\cos\frac{(2k+1)\pi}{n} \quad k = 0, 1, 2 \cdots n-1 \quad (18)$$

将(17)、(18)式合并表达为:

$$x = (-1)^n \times 2\cos\frac{2k\pi}{n} \quad k = 0, 1, 2 \cdots n-1 \quad (19)$$

所以, 单环共轭烯烃 π 电子能级的通式为:

$$E_{k+1} = \alpha - (-1)^n \times 2\beta \cos\frac{2k\pi}{n} \quad k = 0, 1, 2 \cdots n-1 \quad (20)$$

考虑到 n 为偶数的单环共轭烯烃HMO轨道关于 $x = 0$ 的对称分布(图2), (20)式也可简化为:

$$E_{k+1} = \alpha + 2\beta \cos\frac{2k\pi}{n}, \quad k = 0, 1, 2 \cdots n-1 \quad (21)$$

图2给出了根据该通式计算单环共轭分子的分子轨道能级图, 可以看出, 轨道能级有如下规律: 当 n 为奇数时, 没有非键轨道, $x = -2$ 的最低能级是非简并的, 其余都是二重简并的, 能级关于中心线 $x = 0$ 呈不对称分布。当 n 为偶数时, $x = \pm 2$ 的一对轨道是非简并的, 其余均是二重简并的, 全部轨道对称地分布在 $x = 0$ 的中心线两侧, 仅 $n = 4m$ (m 为自然数, 如图2中 $n = 8$)时有一对非键轨道。

图2 单环共轭分子的HMO能级图

由图2还可以看出,对于 n 为奇数的情况,当 $n = 4m + 1$ 时,成键轨道多于反键轨道,共轭分子对应的负离子更稳定,如 $C_5H_5^-$ 、 $C_9H_9^-$;当 $n = 4m + 3$ 时,反键轨道多于成键轨道,共轭分子对应的正离子更稳定,如 $C_3H_3^+$ 、 $C_7H_7^+$ 。对于 n 为偶数的情况,当 $n = 4m + 2$ 时, n 个 π 电子将填充 $n/2$ 个成键轨道填满,形成稳定的闭壳层结构,比相同数目的直链共轭烯烃更稳定,具有芳香性;当 $n = 4m$ 时,有两个电子占据两个非键轨道,且自旋平行,构成环辛四烯的三重态(D_{4d})。三重态的环辛四烯不是稳定结构,将通过形变消除简并,形成非平面的船式结构。通过对这些本征能级特征和规律的认识,有助于学生加深对“结构决定性能”的认识和理解。

作者注意到,在几本近年出版的结构化学教材中,对于单环共轭烯烃本征行列式递推公式(10)和(11)式,常有错误,多是忽略了式中的 $(-1)^n$,致使给出的公式仅适用于 n 为偶数的情况。本文对这些公式进行了统一校正,使其也适用于 n 为奇数的单环共轭烯烃。

7 结语

本文主要基于数学归纳法系统讨论了直链及单环共轭体系本征行列式的递推公式及本征能级的通式,校正了一些常见的公式表达错误,全部公式推导仅需初等数学知识,便于学生理解和应用,可作为结构化学课程教学的补充材料供学生学习使用。

参 考 文 献

- [1] 邢其毅,裴伟伟,徐瑞秋,裴坚. 基础有机化学. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016: 725–738.
- [2] 唐敖庆,江元生. 中国科学, 1976, No. 1, 49.
- [3] 吉林大学量子化学组. 化学通报, 1977, No. 1, 31.
- [4] 郭用猷,张冬菊,刘艳华. 物质结构基本原理. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2015: 103–109.
- [5] 孙宏伟. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 2016: 130–140.
- [6] 王荣顺. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 2003: 147–154.
- [7] 潘道凯,赵成大,郑载兴. 物质结构. 北京: 高等教育出版社, 1982: 221–233.
- [8] 夏少武,夏树伟. 结构化学. 北京: 科学出版社, 2012: 127–134.
- [9] 许锦全. 大学化学, 2001, 16 (5), 53.
- [10] 石守衡. 大连轻工业学院学报, 1991, 10 (1), 12.
- [11] 夏少武. 山东化工学院学报, 1981, No. 1, 96.