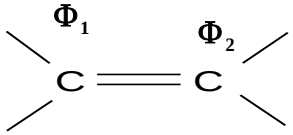
دترمینان سکولار

دترمینان سکولار را می‌توان با یک روش ساده‌تری برای مولکول‌ها بدست آورد:

بدلیل اینکه ستون و ردیف اول نشان دهنده اتم شماره یک Φ_1، ستون و ردیف دوم نشانگر اتم شمارهٔ دو Φ_2 و غیره می‌باشد لذا می‌توان آنها را به همدیگر ضرب نمود. در صورتیکه عواملی که بـه هـم ضـرب مـی‌شـوند یکسان باشند حاصل را X در نظر گرفته ولی اگر یکسان نبود ولی همسایه باشند نتیجه را یک در نظر گرفتـه و در غیر این صورت حاصل برابر صفر می‌باشد. حال با این روش دترمینان سکولار را بـرای چنـدین سیسـتم در نظر می‌گیریم.

1) سیستم اتیلن:



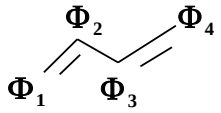
$$\begin{array}{c} \\ \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{cc} \Phi_1 & \Phi_2 \end{array} \\ \begin{vmatrix} \Phi_1\Phi_1 & \Phi_1\Phi_2 \\ \Phi_2\Phi_1 & \Phi_2\Phi_2 \end{vmatrix} \end{array} = 0 \quad \rightarrow \begin{vmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad X^2 = 1 \Rightarrow X = \pm 1$$

2- سیستم آلیل:

$$\begin{array}{c} \\ \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \Phi_3 \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} \Phi_1 & \Phi_2 & \Phi_3 \end{array} \\ \begin{vmatrix} \Phi_1\Phi_1 & \Phi_1\Phi_2 & \Phi_1\Phi_3 \\ \Phi_2\Phi_1 & \Phi_2\Phi_2 & \Phi_2\Phi_3 \\ \Phi_3\Phi_1 & \Phi_3\Phi_2 & \Phi_3\Phi_3 \end{vmatrix} \end{array} = 0 \rightarrow \begin{vmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \quad X^3 - 2X = 0 \Rightarrow$$

$$X = 0 \ , X = \pm\sqrt{2}$$

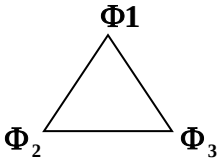
3- سیستم 1 و 3- بوتادین



$$\begin{array}{c} \\ \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \Phi_3 \\ \Phi_4 \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{cccc} \Phi_1 & \Phi_2 & \Phi_3 & \Phi_4 \end{array} \\ \begin{vmatrix} \Phi_1\Phi_1 & \Phi_1\Phi_2 & \Phi_1\Phi_3 & \Phi_1\Phi_4 \\ \Phi_2\Phi_1 & \Phi_2\Phi_2 & \Phi_2\Phi_3 & \Phi_2\Phi_4 \\ \Phi_3\Phi_1 & \Phi_3\Phi_2 & \Phi_3\Phi_3 & \Phi_3\Phi_4 \\ \Phi_4\Phi_1 & \Phi_4\Phi_2 & \Phi_4\Phi_3 & \Phi_4\Phi_4 \end{vmatrix} \end{array} = 0 \rightarrow \begin{vmatrix} X & 1 & 0 & 0 \\ 1 & X & 1 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 \\ 0 & 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \quad X^4 - 3X^2 + 1 = 0 \Rightarrow$$

$$X = \pm 1.62 \ , X = \pm 0.62$$

4- سیستم سیکلو پروپنیل



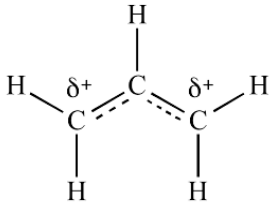
$$\begin{array}{c} \\ \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \Phi_3 \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} \Phi_1 & \Phi_2 & \Phi_3 \end{array} \\ \begin{vmatrix} \Phi_1\Phi_1 & \Phi_1\Phi_2 & \Phi_1\Phi_3 \\ \Phi_2\Phi_1 & \Phi_2\Phi_2 & \Phi_2\Phi_3 \\ \Phi_3\Phi_1 & \Phi_3\Phi_2 & \Phi_3\Phi_3 \end{vmatrix} \end{array} = 0 \rightarrow \begin{vmatrix} X & 1 & 1 \\ 1 & X & 1 \\ 1 & 1 & X \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \quad x=1 \ , \ x=1 \ , \ x=-2$$

چنانچه مشاهده می‌گردد سیکلو پروپنیل دارای دو تراز هم انرژی است. بطور کلی با افزایش تقارن در مولکولها، تعداد اوربیتاهای هم انرژی افزایش می یابد.

محاسبه انرژی رزونانس

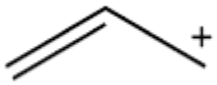
با استفاده از دترمینال سکولار می‌توان انرژی رزونانس سیستم‌ها را محاسبه نمود. تا به حال در دترمینان‌هایی که برای سیستم‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است، فرض بر این بود که سیستم‌ها از لحاظ الکترونی کـاملاً غیرمستقر می‌باشند به عنوان مثال در سیستم آلیل ما H_{23} را که نشانگر برهم کنش اتم‌های شماره دو و سه بـود را برابر $\boldsymbol{\beta}$ در نظر گرفتیم و انرژی سیستم آلیل در فرم غیرمستقر را بدست آوردیم حال اگر $\boldsymbol{H_{23}=H_{32}=0}$ در نظر گیریم می‌توان انرژی سیستم مستقر[1] را نیز محاسبه نمود.

انرژی سیستم آلیل در فرم غیر مستقر:



$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{vmatrix}=0 \qquad \rightarrow X=0,\pm\sqrt{2} \qquad \begin{matrix} E=\alpha-\sqrt{2}\beta \\ E=\alpha \\ E=\alpha+\sqrt{2}\beta \end{matrix}$$

انرژی سیستم آلیل در فرم مستقر:



$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 0 \\ 0 & 0 & X \end{vmatrix}=0 \qquad \rightarrow X=0,\pm 1 \qquad \begin{matrix} E=\alpha-\beta \\ E=\alpha \\ E=\alpha+\beta \end{matrix}$$

1 - Localized

(انرژی سیستم مستقر)- (انرژی سیستم غیر مستقر)= (انرژی رزونانسی)

$$\Delta E = \left(2\alpha + 2\sqrt{2}\beta\right) - \left(2\alpha + 2\beta\right) = 0.8\beta$$

سیستم آلیل بواسطهٔ غیر مستقر شدن به میزان $\mathbf{0.8}\boldsymbol{\beta}$ پایدارتر می‌گردد.