

В.О. ГУБАНОВ, А.П. НАУМЕНКО, Д.В. ГРИНЬ, Л.А. БУЛАВІН

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

**СИМЕТРІЯ КОЛИВАЛЬНИХ
СТАНІВ ТА ЕЛЕКТРОННИХ π -ОРБІТАЛЕЙ
МОЛЕКУЛИ БЕНЗЕНУ C_6H_6 . ТОНКА
СТРУКТУРА СПІНЗАЛЕЖНИХ РОЗЩЕПЛЕНЬ¹**

УДК 535.3; 530.1:512.54

Із застосуванням оператора проектування на елементи матриць незвідних представлень точкової групи симетрії $6/mmm$ (D_{6h}) молекули бензену C_6H_6 побудовано аналітичні вирази та векторні зображення форм всіх її нормальних коливань, у тому числі двократно вироджених. Знайдено характери представлень, що відповідають симетрії π -електронних орбіталей молекули бензену без урахування спіну електрона та проєктивних представлень її спірних π' -орбіталей. Представлення спірних π' -орбіталей молекули бензену C_6H_6 належать проєктивному класу K_1 та описують тонку структуру вперше встановлених спінзалежних при врахуванні спіну електрона розщеплень станів, вироджених без врахування спіну π -орбіталей.

Ключові слова: бензен, векторні та спірні представлення груп симетрії, форми нормальних коливань, класи проєктивних представлень груп симетрії, спінзалежне розщеплення електронних станів.

1. Вступ

Молекула бензену C_6H_6 є базовою молекулою ароматичних вуглеводнів, елементи симетрії якої утворюють точкову групу $6/mmm$ (D_{6h}) – групу максимальної симетрії для sp^2 -гібридизованих структур із ковалентними ненасиченими π -зв'язками. Дослідженню коливальних спектрів та форм нормальних коливань молекули бензену та її похідних присвячена велика кількість робіт, наприклад [1–5]. Однак, розрахунки форм двократно вироджених коливальних мод містять помилки та численні неузгодження.

Теоретико-груповий метод аналізу найбільш наочно виявляє симетрійні властивості просторової структури квантових станів молекул.

Техніка квантово-механічного оператора проектування дозволяє визначити представлення, за

якими класифікуються коливальні збудження молекул і, зокрема, для детально розглянутої в роботі молекули бензену. За допомогою даної техніки можна визначити форми нормальних коливань молекули, знайти проєктивні представлення, що відповідають її π -електронним станам без врахування спіну електрона та з його врахуванням. Разом це означає виконання для молекули симетрійної процедури методу лінійних комбінацій атомних орбіт (методу ЛКАО) і додаткового аналізу із симетрійних позицій впливу спіну електрона на енергетичний спектр її π -орбіталей.

Отримані в даній роботі результати симетрійного аналізу електронних станів молекули C_6H_6 порівнюються з квантово-хімічними розрахунками енергетичного спектра її π -орбіталей.

© В.О. ГУБАНОВ, А.П. НАУМЕНКО, Д.В. ГРИНЬ,
Л.А. БУЛАВІН, 2021

¹ Стаття присвячена 75-річному ювілею академіка Л.А. Булавина.

2. Структура молекули бензену. Симетрія коливальних мод

На рис. 1 зображено структуру молекули бензену C_6H_6 та вибрану орієнтацію елементів симетрії групи $6/mmm (D_{6h})$. Світлі кружечки з цифровими позначками відповідають положенням атомів вуглецю С, а сірі – положенням атомів гідрогену Н. Цифрами позначені положення атомів С і Н.

Табл. 1 представляє теоретико-груповий аналіз нормальних коливальних мод молекули C_6H_6 , де вказано характери представлення зміщень атомів із їх рівноважних положень, характери представлень трансляційних та ротаційних невласних коливань, характери представлення власних коливань, розподіли цих представлень за незвідними векторними представленнями та правила відбору, що вказують на активність коливань в спектрах комбінаційного розсіяння світла (КРС) та інфрачервоного (ІЧ) поглинання.

З табл. 1 видно, що розподіл усіх коливань молекули бензену C_6H_6 за незвідними представленнями групи $6/mmm (D_{6h})$ має вигляд:

$$\Gamma_{\text{dis}} = 2A_1^+ + 2A_2^- + 2A_3^+ + 2A_3^- + 2A_4^+ + 2A_4^- + 4E_1^+ + 2E_1^- + 2E_2^+ + 4E_2^-$$

або

$$\Gamma_{\text{dis}} = 2\Gamma_1^+ + 2\Gamma_2^- + 2\Gamma_3^+ + 2\Gamma_3^- + 2\Gamma_4^+ + 2\Gamma_4^- + 4\Gamma_5^+ + 2\Gamma_5^- + 2\Gamma_6^+ + 4\Gamma_6^-,$$

в тому числі власних коливань

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1^+ + 2A_2^- + A_3^+ + A_3^- + 2A_4^+ + 2A_4^- + 4E_1^+ + 2E_1^- + E_2^+ + 3E_2^-$$

або

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2\Gamma_1^+ + 2\Gamma_2^- + \Gamma_3^+ + \Gamma_3^- + 2\Gamma_4^+ + 2\Gamma_4^- + 4\Gamma_5^+ + 2\Gamma_5^- + \Gamma_6^+ + 3\Gamma_6^-,$$

невласних коливань: трансляційних

$$\Gamma_{\text{tr}} = A_3^- + E_2^-$$

або

$$\Gamma_{\text{tr}} = \Gamma_3^- + \Gamma_6^-$$

і ротаційних

$$\Gamma_{\text{rot}} = A_3^+ + E_2^+$$

або

$$\Gamma_{\text{rot}} = \Gamma_3^+ + \Gamma_6^+.$$

3. Форми нормальних коливань молекули бензену C_6H_6

Обчислимо тепер форми нормальних коливань молекули бензену C_6H_6 . Це неважко зробити, скориставшись стандартною методикою застосування оператора проектування на матриці незвідних представлень групи $6/mmm (D_{6h})$ [6], які для одновимірних представлень співпадають з їх характеристиками.

За допомогою оператора проектування на незвідні представлення групи D_{6h} визначимо симетризовані зміщення або, що те саме, координати симетрії – інваріантні векторні функції, що перетворюються за незвідними представленнями групи D_{6h} . Число лінійно незалежних симетризованих зміщень для кожного типу симетрії дорівнює числу коливальних мод даного типу симетрії, але симетризовані зміщення для кожного з типів симетрії не обов'язково повинні бути ортогональними. Далі для кожного типу симетрії будується ортогональна система лінійних комбінацій симетризованих зміщень і вже ця система являє собою форми нормальних коливань.

Оскільки до складу молекули бензену C_6H_6 входять атоми тільки двох хімічних елементів, вуглецю С і гідрогену Н, і, як це видно з рис. 1, симетрії їх розташування, як і вибрана нумерація атомів кожного з хімічних елементів, абсолютно тожді, то аналітичні вирази їхніх симетризованих зміщень якісно будуть однаковими за виключенням у загальному випадку амплітуд зміщень, для коливальних мод однакових типів симетрії.

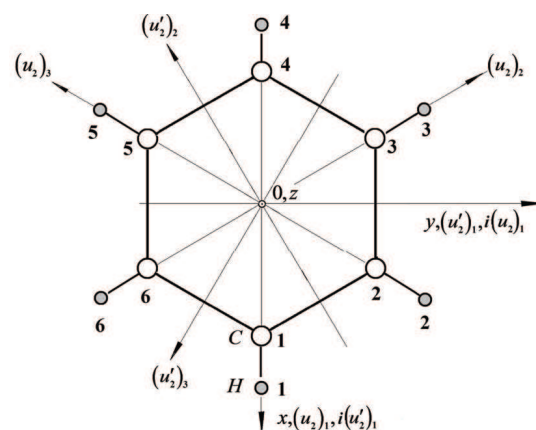


Рис. 1. Структура молекули бензену C_6H_6 та орієнтація елементів симетрії групи $6/mmm (D_{6h})$

Таблиця 1. Характери однозначних незвідних представлень групи $6/m\bar{3}m$ (D_{6h}), класифікація нормальних коливальних мод молекули бензену за типами симетрії та їх активність (правила відбору) в спектрах КРС та ІЧ поглинання

$6/m\bar{3}m$ (D_{6h})	e	$2c_3$	$3u_2$	c_2	$2c_6$	$3u'_2$	i	$2ic_3$	$3iu_2$	ic_2	$2ic_6$	$3iu'_2$	n_{dis}	n_{tr}	n_{rot}	n_{vib}	Відбір
Γ_1^+ A_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	0	0	2	$\alpha_{zz}, \alpha_{xx} + \alpha_{yy}; ia$
Γ_1^- A_1^-	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0	$v; ia$
Γ_2^+ A_2^+	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	0	0	0	0	$v; ia$
Γ_2^- A_2^-	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	2	0	0	2	$v; ia$
Γ_3^+ A_3^+	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	2	0	1	1	$v; ia$
Γ_3^- A_3^-	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	2	1	0	1	$\mu_z; ia$
Γ_4^+ A_4^+	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	2	0	0	2	$v; ia$
Γ_4^- A_4^-	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	2	0	0	2	$v; ia$
Γ_5^+ E_1^+	2	-1	0	2	-1	0	2	-1	0	2	-1	0	4	0	0	4	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}; ia$
Γ_5^- E_1^-	2	-1	0	2	-1	0	-2	1	0	-2	1	0	2	0	0	2	$v; ia$
Γ_6^+ E_2^+	2	-1	0	-2	1	0	2	-1	0	-2	1	0	2	0	1	1	$\alpha_{zx}, \alpha_{zy}; ia$
Γ_6^- E_2^-	2	-1	0	-2	1	0	-2	1	0	2	-1	0	4	1	0	3	$\mu_x, \mu_y; v$
$\chi_{\Gamma_{dis}}$	36	0	-4	0	0	0	0	0	0	12	0	4					
$\chi_{\Gamma_{tr}}$	3	0	-1	-1	2	-1	-3	0	1	1	-2	1					
$\chi_{\Gamma_{rot}}$	3	0	-1	-1	2	-1	3	0	-1	-1	2	-1					

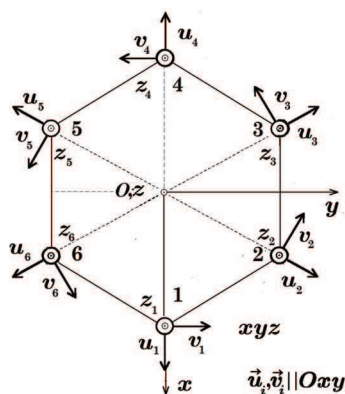


Рис. 2. Твірний базис у вигляді комбінованої системи координат для визначення форм невироджених нормальних коливань молекули бензену

Так, для невироджених типів симетрії коливань молекули бензену для кожного з типів коливань буде тільки по два симетризованих зміщення (по дві координати симетрії) $S_1(C)$ і $S_2(H)$ одного і того ж аналітичного виразу, які будуть відрізнятись тільки приналежністю атомів до того, чи іншого хімічного елемента. Нормальними коливальними модами в цьому випадку будуть їх симетричні і антисиметричні комбінації. Тобто для кожного з типів симетрії невироджених коливань будуть ре-

алізуватись по дві коливальні моди молекули бензену, що визначаються як

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_1(C) + S_2(H))$$

і

$$Q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_1(C) - S_2(H)).$$

3.1. Форми невироджених нормальних коливань молекули бензену

Для одержання аналітичних виразів для форм невироджених нормальних коливань молекули бензену зручно використати для опису зміщень атомів твірний базис у вигляді комбінованої системи координат, що формується зміщенням кожного з атомів С (або Н) в напрямках ортогональних ортів $\mathbf{z}_i, \mathbf{u}_i$ і \mathbf{v}_i ($\mathbf{u}_i, \mathbf{v}_i \parallel 0xy$), які утворюють для кожного i -го атома ортогональні праві підсистеми координат з однаковими напрямками ортів \mathbf{z}_i вздовж осі $0z$, а загальна ортогональність комбінованої системи атомних зміщень визначається додатковою ортогональністю за номерами атомів.

На рис. 2 зображено такий твірний базис у вигляді комбінованої системи координат для зміщень атомів, наприклад, вуглецю. Введемо аналогічну

комбіновану систему координат і для опису зміщень атомів гідрогену, де орти координатних зміщень атома гідрогену i -го номера співпадають за напрямками з ортами координатних зміщень атома вуглецю i -го номера.

Для молекули бензену C_6H_6 аналітичні вирази для форм невироджених нормальних коливань будуть такими:

для симетрії A_1^+ :

$$Q_1^{A_1^+} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\mathbf{u}_1^C + \mathbf{u}_2^C + \mathbf{u}_3^C + \mathbf{u}_4^C + \mathbf{u}_5^C + \mathbf{u}_6^C + \mathbf{u}_1^H + \mathbf{u}_2^H + \mathbf{u}_3^H + \mathbf{u}_4^H + \mathbf{u}_5^H + \mathbf{u}_6^H),$$

$$Q_2^{A_1^+} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\mathbf{u}_1^C + \mathbf{u}_2^C + \mathbf{u}_3^C + \mathbf{u}_4^C + \mathbf{u}_5^C + \mathbf{u}_6^C - \mathbf{u}_1^H - \mathbf{u}_2^H - \mathbf{u}_3^H - \mathbf{u}_4^H - \mathbf{u}_5^H - \mathbf{u}_6^H),$$

для симетрії A_2^- :

$$Q_1^{A_2^-} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\mathbf{u}_1^C - \mathbf{u}_2^C + \mathbf{u}_3^C - \mathbf{u}_4^C + \mathbf{u}_5^C - \mathbf{u}_6^C + \mathbf{u}_1^H - \mathbf{u}_2^H + \mathbf{u}_3^H - \mathbf{u}_4^H + \mathbf{u}_5^H - \mathbf{u}_6^H),$$

$$Q_2^{A_2^-} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\mathbf{u}_1^C - \mathbf{u}_2^C + \mathbf{u}_3^C - \mathbf{u}_4^C + \mathbf{u}_5^C - \mathbf{u}_6^C - \mathbf{u}_1^H + \mathbf{u}_2^H - \mathbf{u}_3^H + \mathbf{u}_4^H - \mathbf{u}_5^H + \mathbf{u}_6^H),$$

для симетрії A_3^+ :

$$Q_1^{A_3^+} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\mathbf{v}_1^C + \mathbf{v}_2^C + \mathbf{v}_3^C + \mathbf{v}_4^C + \mathbf{v}_5^C + \mathbf{v}_6^C + \mathbf{v}_1^H + \mathbf{v}_2^H + \mathbf{v}_3^H + \mathbf{v}_4^H + \mathbf{v}_5^H + \mathbf{v}_6^H),$$

$$Q_2^{A_3^+} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\mathbf{v}_1^C + \mathbf{v}_2^C + \mathbf{v}_3^C + \mathbf{v}_4^C + \mathbf{v}_5^C + \mathbf{v}_6^C - \mathbf{v}_1^H - \mathbf{v}_2^H - \mathbf{v}_3^H - \mathbf{v}_4^H - \mathbf{v}_5^H - \mathbf{v}_6^H),$$

для симетрії A_3^- :

$$Q_1^{A_3^-} (z - \text{tr.}) = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\mathbf{z}_1^C + \mathbf{z}_2^C + \mathbf{z}_3^C + \mathbf{z}_4^C + \mathbf{z}_5^C + \mathbf{z}_6^C + \mathbf{z}_1^H + \mathbf{z}_2^H + \mathbf{z}_3^H + \mathbf{z}_4^H + \mathbf{z}_5^H + \mathbf{z}_6^H),$$

$$Q_2^{A_3^-} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\mathbf{z}_1^C + \mathbf{z}_2^C + \mathbf{z}_3^C + \mathbf{z}_4^C + \mathbf{z}_5^C + \mathbf{z}_6^C - \mathbf{z}_1^H - \mathbf{z}_2^H - \mathbf{z}_3^H - \mathbf{z}_4^H - \mathbf{z}_5^H - \mathbf{z}_6^H),$$

для симетрії A_4^+ :

$$Q_1^{A_4^+} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\mathbf{z}_1^C - \mathbf{z}_2^C + \mathbf{z}_3^C - \mathbf{z}_4^C + \mathbf{z}_5^C - \mathbf{z}_6^C + \mathbf{z}_1^H - \mathbf{z}_2^H + \mathbf{z}_3^H - \mathbf{z}_4^H + \mathbf{z}_5^H - \mathbf{z}_6^H),$$

$$Q_2^{A_4^+} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\mathbf{z}_1^C - \mathbf{z}_2^C + \mathbf{z}_3^C - \mathbf{z}_4^C + \mathbf{z}_5^C - \mathbf{z}_6^C - \mathbf{z}_1^H + \mathbf{z}_2^H - \mathbf{z}_3^H + \mathbf{z}_4^H - \mathbf{z}_5^H + \mathbf{z}_6^H),$$

для симетрії A_4^- :

$$Q_1^{A_4^-} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\mathbf{v}_1^C - \mathbf{v}_2^C + \mathbf{v}_3^C - \mathbf{v}_4^C + \mathbf{v}_5^C - \mathbf{v}_6^C + \mathbf{v}_1^H - \mathbf{v}_2^H + \mathbf{v}_3^H - \mathbf{v}_4^H + \mathbf{v}_5^H - \mathbf{v}_6^H),$$

$$Q_2^{A_4^-} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\mathbf{v}_1^C - \mathbf{v}_2^C + \mathbf{v}_3^C - \mathbf{v}_4^C + \mathbf{v}_5^C - \mathbf{v}_6^C - \mathbf{v}_1^H + \mathbf{v}_2^H - \mathbf{v}_3^H + \mathbf{v}_4^H - \mathbf{v}_5^H + \mathbf{v}_6^H).$$

Відповідно до аналітичних виразів форми невироджених нормальних коливань молекули бензену зображені на рис. 3.

3.2. Форми двократно вироджених нормальних коливань молекули бензену

Для знаходження форм двократно вироджених нормальних коливань молекули бензену нами були використані матриці двовимірних незвідних представлень, задані для всіх елементів симетрії групи $6/mmm (D_{6h})$ в єдиній для всіх матриць декартовій системі координат. Набори таких матриць для двовимірних незвідних представлень групи $6/mmm (D_{6h})$ для різних типів симетрії наведені в табл. 2.

Симетризовані зміщення (координати симетрії) для побудови форм двократно вироджених нормальних коливань молекули бензену достатньо визначити, як і форми двократно вироджених нормальних коливань, тільки для атомів вуглецю. Як було вказано вище, аналітичні вирази для симетризованих зміщень і форм нормальних коливань для атомів гідрогену будуть ідентичними симетризованим зміщенням і формам нормальних коливань атомів вуглецю. При формуванні симетризованих зміщень і форм нормальних коливань молекули бензену для кожного типу симетрії вони будуть додаватися до форм і зміщень нормальних

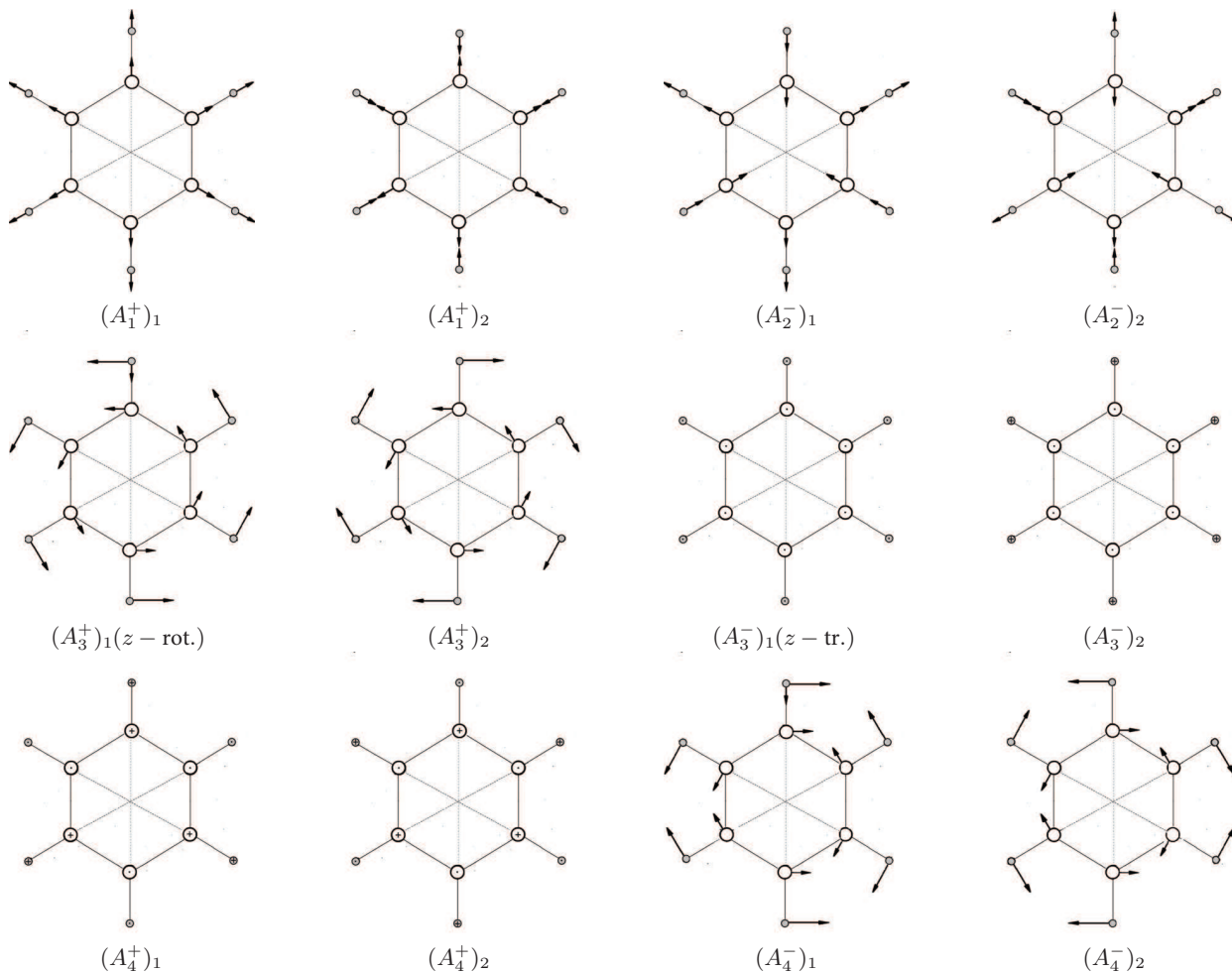


Рис. 3. Форми невідроджених коливань молекули бензену C_6H_6

коливань атомів вуглецю один раз в тотожній фазі, а другий раз – у протифазі.

Побудуємо форми двократно вироджених нормальних коливань молекули бензену C_6H_6 . Для цього, як зазначалось вище, достатньо побудувати форми двократно вироджених нормальних коливань тільки для атомів одного з хімічних елементів, що утворюють молекулу бензену, наприклад, для атомів вуглецю.

Почнемо з побудови форм двократно вироджених нормальних коливань атомів вуглецю, що мають симетрію E_1^+ .

Твірна координата – зміщення $(x_1^C)'$ при застосуванні оператора проектування на елементи наведених в табл. 2 матриць двовимірного незвідного представлення E_1^+ – елементи матриць $D_{11}^{E_1^+}$ поро-

джує симетризоване зміщення

$$(S_{1,1}^C)^{E_1^+} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(2x_1^C - \frac{1}{2}x_2^C - \frac{\sqrt{3}}{2}y_2^C + \frac{1}{2}x_3^C - \frac{\sqrt{3}}{2}y_3^C - 2x_4^C + \frac{1}{2}x_5^C + \frac{\sqrt{3}}{2}y_5^C - \frac{1}{2}x_6^C + \frac{\sqrt{3}}{2}y_6^C \right),$$

і при проектуванні на елементи матриць $D_{12}^{E_1^+}$ – симетризоване зміщення

$$(S_{2,1}^C)^{E_1^+} = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2}x_2^C - \frac{\sqrt{3}}{2}y_2^C - \frac{1}{2}x_3^C + \frac{\sqrt{3}}{2}y_3^C + \frac{1}{2}x_5^C + \frac{\sqrt{3}}{2}y_5^C + \frac{1}{2}x_6^C - \frac{\sqrt{3}}{2}y_6^C \right),$$

а твірна координата – зміщення $(y_1^C)'$ при проектуванні на елементи матриць $D_{21}^{E_1^+}$ – симетризо-

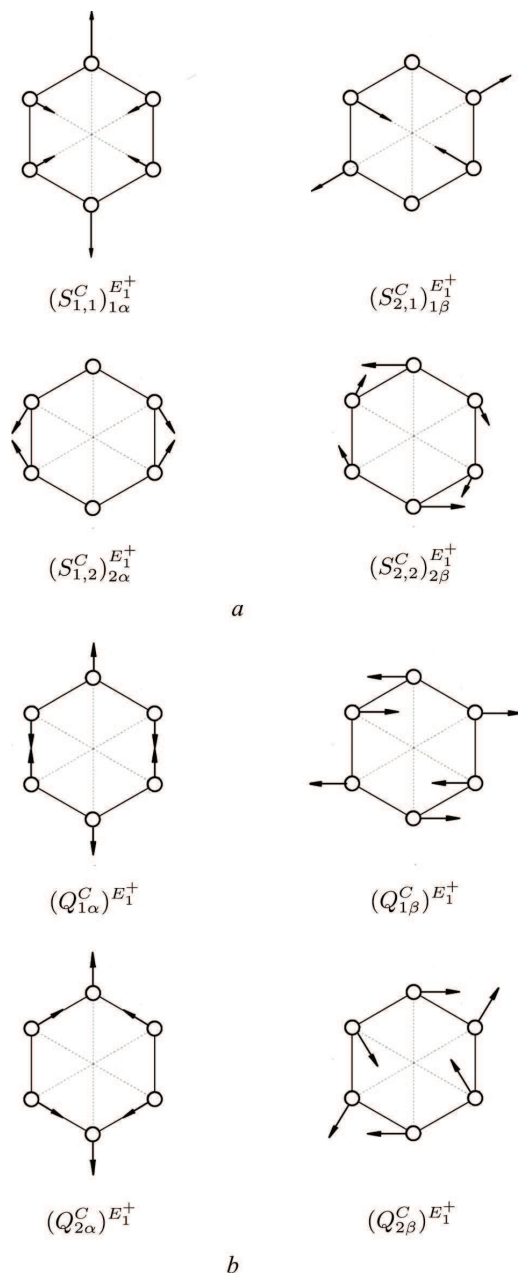


Рис. 4. Симетризовані зміщення (а) та форми двократно вироджених нормальних коливань (б) симетрії E_1^+ молекули бензену

ване зміщення

$$(S_{1,2}^C)_{2\alpha}^{E_1^+} = \frac{1}{2} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} x_2^C + \frac{1}{2} y_2^C + \frac{\sqrt{3}}{2} x_3^C + \frac{1}{2} y_3^C + \frac{\sqrt{3}}{2} x_5^C - \frac{1}{2} y_5^C - \frac{\sqrt{3}}{2} x_6^C - \frac{1}{2} y_6^C \right),$$

і при проектуванні на елементи матриць $D_{22}^{E_1^+}$ – симетризоване зміщення

$$(S_{2,2}^C)_{2\beta}^{E_1^+} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(2y_1^C + \frac{\sqrt{3}}{2} x_2^C - \frac{1}{2} y_2^C + \frac{\sqrt{3}}{2} x_3^C + \frac{1}{2} y_3^C - 2y_4^C - \frac{\sqrt{3}}{2} x_5^C + \frac{1}{2} y_5^C - \frac{\sqrt{3}}{2} x_6^C - \frac{1}{2} y_6^C \right).$$

Векторні зображення вищезазначених симетризованих зміщень симетрії E_1^+ наведені на рис. 4, а.

Легко бачити, що складові двократно вироджених нормальних коливальних мод молекули бензену симетрії E_1^+ , які формуються тільки атомами одного з хімічних елементів, наприклад, атомами вуглецю, будуть такими:

$$(Q_{1\alpha}^C)_{E_1^+} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(S_{1,1}^C)_{1\alpha}^{E_1^+} + (S_{1,2}^C)_{2\alpha}^{E_1^+}] = \frac{1}{\sqrt{6}} (x_1^C - x_2^C + x_3^C - x_4^C + x_5^C - x_6^C),$$

$$(Q_{1\beta}^C)_{E_1^+} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(S_{2,1}^C)_{1\beta}^{E_1^+} + (S_{2,2}^C)_{2\beta}^{E_1^+}] = \frac{1}{\sqrt{6}} (y_1^C - y_2^C + y_3^C - y_4^C + y_5^C - y_6^C),$$

$$(Q_{2\alpha}^C)_{E_1^+} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(S_{1,1}^C)_{1\alpha}^{E_1^+} - (S_{1,2}^C)_{2\alpha}^{E_1^+}] = \frac{1}{\sqrt{6}} (2x_1^C + x_2^C - \sqrt{3}y_2^C - x_3^C - \sqrt{3}y_3^C - 2x_4^C - x_5^C + \sqrt{3}y_5^C + x_6^C + \sqrt{3}y_6^C)$$

та

$$(Q_{2\beta}^C)_{E_1^+} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(S_{1,1}^C)_{1\beta}^{E_1^+} - (S_{1,2}^C)_{2\beta}^{E_1^+}] = \frac{1}{\sqrt{6}} (-2y_1^C - \sqrt{3}x_2^C - y_2^C - \sqrt{3}x_3^C + y_3^C + 2y_4^C + \sqrt{3}x_5^C + y_5^C + \sqrt{3}x_6^C - y_6^C).$$

Векторні зображення вуглецевих складових форм двократно вироджених нормальних коливань симетрії E_1^+ наведені на рис. 4, б.

Перейдемо до побудови форм двократно вироджених нормальних коливань атомів вуглецю в молекулі бензену, що мають симетрії E_1^- і E_2^+ .

Оскільки атоми вуглецю молекули бензену для двократно вироджених нормальних коливань симетрії E_1^- і E_2^+ формують лише по одному симетризованому зміщенню з компонентами α і β , то аналітичні вирази для симетризованих зміщень з

компонентами α і β для симетрій E_1^- і E_2^+ співпадають з аналітичними виразами для компонент α і β їх форм двократно вироджених нормальних коливань, які будуть такими: для симетрії E_1^-

$$(Q_\alpha^C)^{E_1^-} = (S_{1,2}^C)^{E_1^-} = \frac{1}{2}(\mathbf{z}_2^C - \mathbf{z}_3^C + \mathbf{z}_5^C - \mathbf{z}_6^C)$$

(одержано при проектуванні твірної координати – зміщення $(z_1^C)'$ на елементи матриці $D_{21}^{E_1^-}$) і

$$(Q_\beta^C)^{E_1^-} = (S_{2,2}^C)^{E_1^-} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\mathbf{z}_1^C - \mathbf{z}_2^C - \mathbf{z}_3^C + 2\mathbf{z}_4^C - \mathbf{z}_5^C - \mathbf{z}_6^C)$$

(одержано при проектуванні твірної координати – зміщення $(z_1^C)'$ на елементи матриці $D_{22}^{E_1^-}$), а для симетрії E_2^+

$$(Q_\alpha^C)^{E_2^+} (x\text{-rot.}) = \frac{1}{2}(-\mathbf{z}_2^C - \mathbf{z}_3^C + \mathbf{z}_5^C + \mathbf{z}_6^C)$$

(одержано при проектуванні твірної координати – зміщення $(z_1^C)'$ на елементи матриці $D_{21}^{E_2^+}$) і

$$(Q_\beta^C)^{E_2^+} (y\text{-rot.}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\mathbf{z}_1^C + \mathbf{z}_2^C - \mathbf{z}_3^C - 2\mathbf{z}_4^C - \mathbf{z}_5^C + \mathbf{z}_6^C)$$

(одержано при проектуванні твірної координати – зміщення $(z_1^C)'$ на елементи матриці $D_{22}^{E_2^+}$).

Векторні зображення вуглецевих складових форм двократно вироджених нормальних коливань молекули бензену симетрій E_1^- і E_2^+ наведені на рис. 5 (на рис. 5, *a* – для коливання симетрії E_1^- і на рис. 5, *б* – для коливання симетрії E_2^+).

Компоненти форм двократно вироджених нормальних коливань молекули бензену симетрій E_1^- і E_2^+ – це суми та різниці тотожних за аналітичними виразами форм двократно вироджених нормальних коливань атомів вуглецю та атомів гідрогену.

Визначимо тепер форми двократно вироджених нормальних коливань атомів вуглецю в молекулі бензену, що мають симетрію E_2^- .

Твірна координата – зміщення $(x_1^C)'$ при застосуванні оператора проектування на елементи наведених в табл. 2 матриць двовимірного незвідного представлення E_2^- – елементи матриць $D_{11}^{E_2^-}$ породжує симетризовані зміщення

$$(S_{1,1}^C)^{E_2^-} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(2x_1^C + \frac{1}{2}x_2^C + \frac{\sqrt{3}}{2}y_2^C + \frac{1}{2}x_3^C -$$

$$- \frac{\sqrt{3}}{2}y_3^C + 2x_4^C + \frac{1}{2}x_5^C + \frac{\sqrt{3}}{2}y_5^C + \frac{1}{2}x_6^C - \frac{\sqrt{3}}{2}y_6^C\right)$$

і при проектуванні на елементи матриць $D_{12}^{E_2^-}$ – симетризоване зміщення

$$(S_{2,1}^C)^{E_2^-} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}x_2^C + \frac{\sqrt{3}}{2}y_2^C - \frac{1}{2}x_3^C + \frac{\sqrt{3}}{2}y_3^C + \frac{1}{2}x_5^C + \frac{\sqrt{3}}{2}y_5^C - \frac{1}{2}x_6^C + \frac{\sqrt{3}}{2}y_6^C\right),$$

а твірна координата – зміщення $(y_1^C)'$ при проектуванні на елементи матриць $D_{21}^{E_2^-}$ породжує симетризоване зміщення

$$(S_{1,2}^C)^{E_2^-} = \frac{1}{2}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}x_2^C - \frac{1}{2}y_2^C + \frac{\sqrt{3}}{2}y_3^C + \frac{1}{2}y_3^C + \frac{\sqrt{3}}{2}x_5^C - \frac{1}{2}y_5^C + \frac{\sqrt{3}}{2}x_6^C + \frac{1}{2}y_6^C\right)$$

і при проектуванні на елементи матриць $D_{22}^{E_2^-}$ – симетризоване зміщення

$$(S_{2,2}^C)^{E_2^-} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(2y_1^C - \frac{\sqrt{3}}{2}x_2^C + \frac{1}{2}y_2^C + \frac{\sqrt{3}}{2}x_3^C + \frac{1}{2}y_3^C + 2y_4^C - \frac{\sqrt{3}}{2}x_5^C + \frac{1}{2}y_5^C + \frac{\sqrt{3}}{2}x_6^C + \frac{1}{2}y_6^C\right).$$

Векторні зображення цих симетризованих зміщень симетрії E_2^- наведені на рис. 6, *a*.

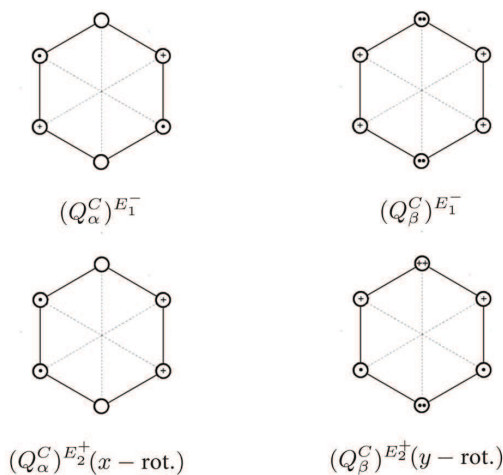


Рис. 5. Форми двократно вироджених нормальних коливань симетрії E_1^- (угорі) та E_2^+ (унизу) молекули бензену

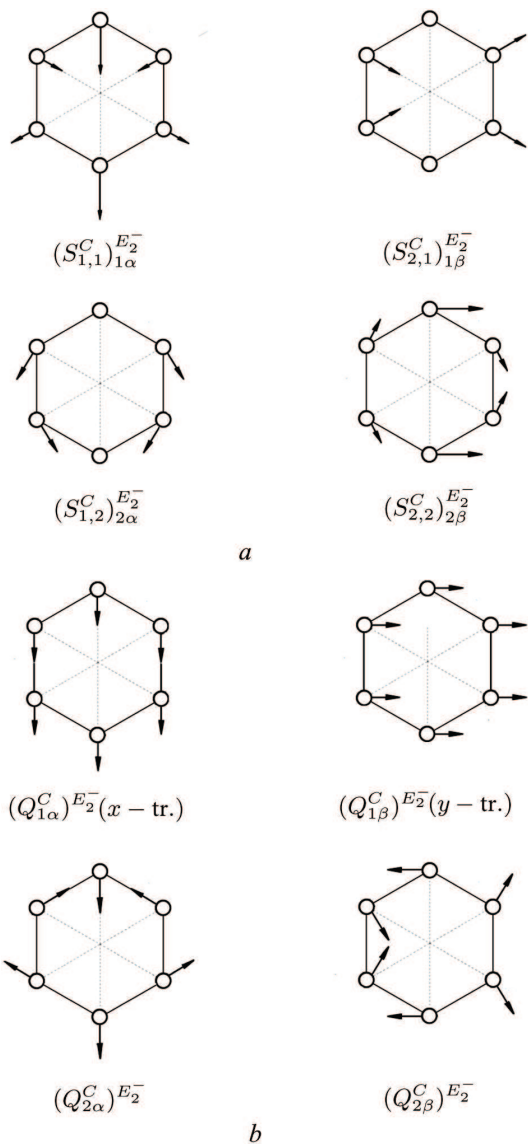


Рис. 6. Симетризовані зміщення (а) та форми двократно вироджених нормальних коливань (б) симетрії E_2^- молекули бензену

Неважко бачити, що складові вироджених нормальних коливань мод молекули бензену симетрії E_2^- , які формуються тільки атомами одного з хімічних елементів, наприклад, атомами вуглецю, будуть такими:

$$\begin{aligned} (Q_{1\alpha}^C)^{E_2^-}(x - \text{tr.}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[(S_{1,1}^C)^{E_2^-}_{1\alpha} + (S_{1,2}^C)^{E_2^-}_{2\alpha}] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}(x_1^C + x_2^C + x_3^C + x_4^C + x_5^C + x_6^C), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (Q_{1\beta}^C)^{E_2^-}(y - \text{tr.}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[(S_{2,1}^C)^{E_2^-}_{1\beta} + (S_{2,2}^C)^{E_2^-}_{2\beta}] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}(y_1^C + y_2^C + y_3^C + y_4^C + y_5^C + y_6^C), \\ (Q_{2\alpha}^C)^{E_2^-} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[(S_{1,1}^C)^{E_2^-}_{1\alpha} - (S_{1,2}^C)^{E_2^-}_{2\alpha}] = \frac{1}{\sqrt{6}}(2x_1^C - x_2^C + \\ &+ \sqrt{3}y_2^C - x_3^C - \sqrt{3}y_3^C + 2x_4^C - x_5^C + \sqrt{3}y_5^C - x_6^C - \sqrt{3}y_6^C) \end{aligned}$$

та

$$\begin{aligned} (Q_{2\beta}^C)^{E_2^-} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[(S_{2,1}^C)^{E_2^-}_{1\beta} - (S_{2,2}^C)^{E_2^-}_{2\beta}] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}(-2y_1^C + \sqrt{3}x_2^C + y_2^C - \sqrt{3}x_3^C + \\ &+ y_3^C - 2y_4^C + \sqrt{3}x_5^C + y_5^C - \sqrt{3}x_6^C + y_6^C). \end{aligned}$$

Векторні зображення вуглецевих складових форм двократно вироджених нормальних коливань симетрії E_2^- наведені на рис. 6, б.

Компоненти форм двократно вироджених нормальних коливань молекули бензену симетрії E_2^- , як вже зазначалось вище для інших типів симетрії, неважко отримати – вони являють собою суми та різниці тотожних за аналітичними виразами компонент форм двократно вироджених нормальних коливань атомів вуглецю та атомів гідрогену.

4. Симетрія та енергетична структура електронних станів π -орбіталей в молекулі бензену C_6H_6 . Тонка структура спінзалежних розщеплень

Симетрію електронних станів π -орбіталей без врахування спіну електрона та з його врахуванням можна визначити за методикою [7, 8], яка відповідає практичному застосуванню методу лінійних комбінацій атомних орбіт (методу ЛКАО). За цією методикою спочатку визначаються характери представлення еквівалентності π -орбіталей в молекулі бензену, тобто, представлення еквівалентності атомів, що мають електронні π -орбіталі – ненасичені ковалентні зв'язки атомів С, які виникають в результаті sp^2 -гібридизації їх електронних станів.

В табл. 3 наведені характери представлення еквівалентності всіх атомів молекули бензену D_{eq} , представлення полярного вектора Γ_r , характери представлення зміщень всіх атомів молекули бензену $\Gamma_{dis} = D_{eq} \otimes \Gamma_r$ і представлення еквівалентності π -орбіталей – представлення еквівалентності тільки атомів вуглецю С, що мають π -орбіталі

Таблиця 3. Характери представлення еквівалентності атомів молекули бензену, D_{eq} , представлення полярного вектора Γ_{Γ} , представлення всіх зміщень атомів молекули бензену, Γ_{dis} , представлення еквівалентності атомів вуглецю в молекулі бензену $(D_{\text{eq}})_{\text{C}}$, представлення симетрії π -орбіталі в групі $6/mmm$ – представлення полярного вектора Γ_z , направленою вздовж осі $0z$ та представлення π -орбіталей молекули бензену без врахування спіну електрона, Γ_{π}

$6/mmm (D_{6h})$	e	$2c_3$	$3u_2$	c_2	$2c_6$	$3u'_2$	i	$2ic_3$	$3iu_2$	ic_2	$2ic_6$	$3iu'_2$
D_{eq}	12	0	4	0	0	0	0	0	0	12	0	4
Γ_{Γ}	3	0	-1	-1	2	-1	-3	0	1	1	-2	1
$\Gamma_{\text{dis}} = D_{\text{eq}} \otimes \Gamma_{\Gamma}$	36	0	-4	0	0	0	0	0	0	12	0	4
$(D_{\text{eq}})_{\text{C}}$	6	0	2	0	0	0	0	0	0	6	0	2
Γ_z	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1
$\Gamma_{\pi} = (D_{\text{eq}})_{\text{C}} \otimes \Gamma_z$	6	0	-2	0	0	0	0	0	0	-6	0	2

Таблиця 4. Розклад представлення π -орбіталей молекули бензену без врахування спіну електрона – представлення Γ_{π} на незвідні векторні представлення групи $6/mmm (D_{6h})$

$6/mmm (D_{6h})$	e	$2c_3$	$3u_2$	c_2	$2c_6$	$3u'_2$	i	$2ic_3$	$3iu_2$	ic_2	$2ic_6$	$3iu'_2$	$n_{\Gamma_{\pi}}$
$\Gamma_1^+ A_1^+$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
$\Gamma_1^- A_1^-$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0
$\Gamma_2^+ A_2^+$	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	0
$\Gamma_2^- A_2^-$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	0
$\Gamma_3^+ A_3^+$	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	0
$\Gamma_3^- A_3^-$	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
$\Gamma_4^+ A_4^+$	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma_4^- A_4^-$	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	0
$\Gamma_5^+ E_1^+$	2	-1	0	2	-1	0	2	-1	0	2	-1	0	0
$\Gamma_5^- E_1^-$	2	-1	0	2	-1	0	-2	1	0	-2	1	0	1
$\Gamma_6^+ E_2^+$	2	-1	0	-2	1	0	2	-1	0	-2	1	0	1
$\Gamma_6^- E_2^-$	2	-1	0	-2	1	0	-2	1	0	2	-1	0	0
$\chi_{\Gamma_{\pi}}$	6	0	-2	0	0	0	0	0	0	-6	0	2	

Таблиця 5. Характери двозначних проективних представлень проективного класу K_1 групи $6/mmm (D_{6h})$

Проективний клас	Позначення незвідного проективного представлення	$6/mmm (D_{6h})$															
		e	c_3	c_3^2	$3u_2$	c_2	c_6^5	c_6	$3u'_2$	i	ic_3	ic_3^2	$3iu_2$	ic_2	ic_6^5	ic_6	$3iu'_2$
K_1	$(\Gamma'_1)^+ (\Gamma_7^+) (E'_1)^+$	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
	$(\Gamma'_1)^- (\Gamma_7^-) (E'_1)^-$	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	-2	-1	1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0
	$(\Gamma'_2)^+ (\Gamma_8^+) (E'_2)^+$	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0
	$(\Gamma'_2)^- (\Gamma_8^-) (E'_2)^-$	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	-2	-1	1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
	$(\Gamma'_3)^+ (\Gamma_9^+) (E'_3)^+$	2	-2	2	0	0	0	0	0	2	-2	2	0	0	0	0	0
	$(\Gamma'_3)^- (\Gamma_9^-) (E'_3)^-$	2	-2	2	0	0	0	0	0	-2	2	-2	0	0	0	0	0

Таблиця 6. Характери представлення еквівалентності атомів молекули бензену, D_{eq} , представлення полярного вектора Γ_r , представлення всіх зміщень атомів молекули бензену, Γ_{dis} , представлення еквівалентності атомів вуглецю в молекулі бензену $(D_{eq})_C$, представлення симетрії π -орбіталі в групі $6/mmm$ – представлення полярного вектора Γ_z , направлено вздовж осі $0z$ та представлення π -орбіталей молекули бензену без врахування спіну електрона, Γ_π .

$6/mmm (D_{6h})$	e	c_3	c_3^2	$3u_2$	c_2	c_6^5	c_6	$3u_2'$	i	ic_3	ic_3^2	$3iu_2$	ic_2	ic_6^5	ic_6	$3iu_2'$
Γ_z	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1
$(D_{eq})_C$	6	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	2
$\Gamma'_z = \Gamma_z \otimes D_{1/2}^+$	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	-2	-1	1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
$\Gamma'_\pi = (D_{eq})_C \otimes \Gamma'_z$	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_3^-(A_3^-) \otimes D_{1/2}^+$	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	-2	-1	1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
$\Gamma_4^+(A_4^+) \otimes D_{1/2}^+$	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
$\Gamma_5^-(E_1^-) \otimes D_{1/2}^+$	4	-1	1	0	0	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	-4	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0
$\Gamma_6^+(E_2^+) \otimes D_{1/2}^+$	4	-1	1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	4	-1	1	0	0	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0

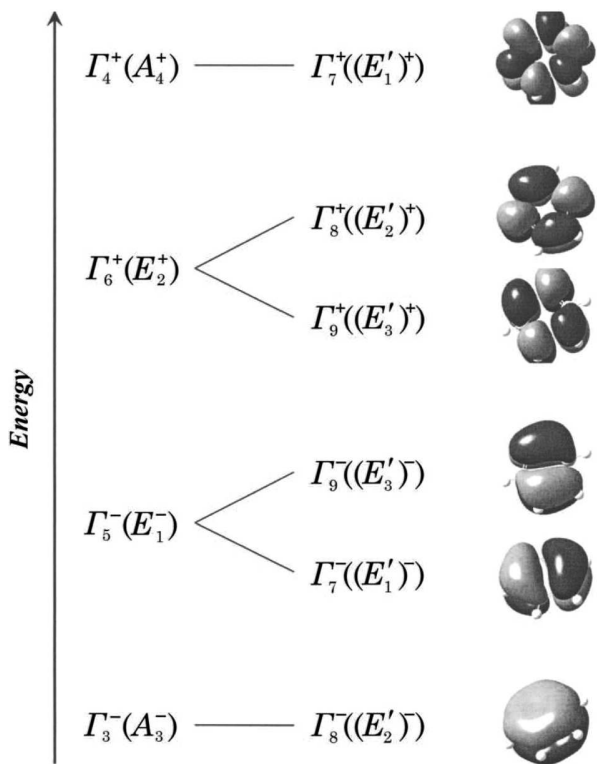


Рис. 7. Схема спінзалежних розщеплень електронних π' -орбіталей та карти відповідних їм хвильових функцій для молекули бензену

$(D_{eq})_C$. Далі в табл. 3 надані характеристики представлення, що характеризує симетрію π -орбіталі в групі $6/mmm$ – представлення полярного вектора Γ_z , направлено вздовж осі $0z$, і визначено, як і в ро-

боті [2], характеристики представлення всіх π -орбіталей молекули бензену без врахування спіну електрона – представлення $\Gamma_\pi = (D_{eq})_C \otimes \Gamma_z$.

В табл. 4 наведено розклад представлення Γ_π на незвідні векторні представлення групи $6/mmm (D_{6h})$, що є практичною процедурою реалізації методу ЛКАО без врахування спіну електрона.

Як видно з табл. 4,

$$\Gamma_\pi = A_3^- + A_4^+ + E_1^- + E_2^+$$

або

$$\Gamma_\pi = \Gamma_3^- + \Gamma_4^+ + \Gamma_5^- + \Gamma_6^+,$$

тобто, представлення всіх π -орбіталей розкладається на два одновимірних представлення $A_3^- (\Gamma_3^-)$ та $A_4^+ (\Gamma_4^+)$ і два двовимірні представлення $E_1^- (\Gamma_5^-)$ та $E_2^+ (\Gamma_6^+)$. Це означає, що без врахування спіну електрона π -орбіталі розділяються на дві невивроджені A_3^- і A_4^+ і дві двократно вивроджені E_1^- і E_2^+ .

Як показано в [7, 8] (табл. 4 [7] і табл. 1 [8]) при врахуванні спіну електрона, електронні стани будуть класифікуватись за незвідними проективними представленнями проективного класу K_1 групи $6/mmm (D_{6h})$. Ці представлення наведені в табл. 5. Штрих у позначеннях представлень означає врахування спіну електрона.

Для визначення представлення електронних π -орбіталей з урахуванням спіну електрона (представлення π' -орбіталей), Γ'_π , як і в роботі [7], будемо використовувати формулу $\Gamma'_\pi = (D_{eq})_C \otimes$

Γ'_z , де представлення, що описує симетрію π -орбіталі з урахуванням спіну електрона (спінорної π' -орбіталі) Γ'_z знаходиться за формулою $\Gamma'_z = \Gamma_z \otimes D_{1/2}^+$, в якій Γ_z – представлення, що є незвідним представленням в групі $6/mmm (D_{6h})$ для вектора, направлено вздовж осі $0z$ – цей вектор характеризує симетрію π -орбіталі без врахування спіну електрона, а $D_{1/2}^+$ – парне двовимірне (спінорне) представлення групи обертань для характеристики симетрії електрона з квантовим числом повного моменту $j = 1/2$.

В табл. 6 наведені характери проективного представлення $D_{1/2}^+$, представлень Γ_z і $(D_{\text{eq}})_C$, а також проективних представлень Γ'_z і Γ'_π . У нижній частині табл. 6 наведено характери прямих добутків представлень безспінових орбіталей молекули бензену і представлення $D_{1/2}^+$, що визначають спінові (спінорні) орбіталі молекули C_6H_6 , які відповідають їй зазначеним безспіновим орбіталям.

Так, з табл. 6 і табл. 5 видно, що при врахуванні спіну електрона безспінова невироджена орбіталь молекули бензену $\Gamma_3^-(A_3^-)$ переходить в спінорну двократно вироджену орбіталь $\Gamma_8^-((E_2')^-)$, безспінова невироджена орбіталь $\Gamma_4^+(A_4^+)$ – в спінову двократно вироджену орбіталь $\Gamma_7^+((E_1')^+)$, а кожна з двократно вироджених безспінових орбіталей $\Gamma_5^-(E_1^-)$ і $\Gamma_6^+(E_2^+)$ при врахуванні спінової взаємодії розщеплюється на дві компоненти – дві двократно вироджені спінорні орбіталі: двократно вироджена безспінова орбіталь $\Gamma_5^-(E_1^-)$ переходить у дві двократно вироджені спінорні орбіталі $\Gamma_7^-((E_1')^-)$ і $\Gamma_9^-((E_3')^-)$, а двократно вироджена безспінова орбіталь $\Gamma_6^+(E_2^+)$ – у дві двократно вироджені спінорні орбіталі $\Gamma_8^+((E_2')^+)$ і $\Gamma_9^+((E_3')^+)$. Цей результат є важливим для експериментальних досліджень як самої молекули бензену, так і комплексів з її участю [9].

Схема переходів безспінових орбіталей молекули C_6H_6 при врахуванні спіну електрона в її спінорні орбіталі і відповідний прояв тонкої спінової структури і симетрії розщеплення безспінових орбіталей при врахуванні спіну електрона в молекулі бензену зображені на рис. 7. В правій частині рис. 7 для кожної спінової π' -орбіталі молекули бензену зображені також відповідні карти розподілу електронної хвильової функції в околі атомного каркасу молекули, які було обчислено за програмою Gaussian-09 [10].

Важливо, що при врахуванні спіну електрона енергетичний спектр π' -орбіталей молекули бензену C_6H_6 формують всі шість без винятку можливих за симетрією проективного класу K_1 групи $6/mmm (D_{6h})$ спінорних орбіталей, причому кожний з типів симетрії проективного класу K_1 в енергетичному електронному спектрі π' -орбіталей молекули бензену зустрічається лише один раз.

Величина спінозалежних розщеплень за квантово-хімічними розрахунками в програмі Gaussian-09 [10] становить $\sim(1-2)$ меВ, що добре узгоджується з оцінками енергії спінової взаємодії $\sim(1-2)$ меВ в атомах вуглецю [11].

Цікаво також звернути увагу на те, що енергетична відстань між зв'язуючою спінорною орбітальною $\Gamma_8^-((E_2')^-)$ та антизв'язуючою спінорною орбітальною $\Gamma_7^+((E_1')^+)$ вуглецевого каркасу молекули бензену, яка за квантово-хімічними розрахунками становить ~ 24 еВ, близька до енергетичної відстані ~ 19 еВ між валентною зоною і зоною провідності в точці Γ зони Брілюена одношарового графену [12].

5. Висновки

1. Із залученням квантово-механічного оператора проектування вперше знайдено аналітичні вирази і векторні зображення для форм усіх нормальних коливань молекули бензену, включаючи двократно вироджені.

2. Знайдено характери представлення еквівалентності для атомів вуглецю в молекулі бензену, за допомогою якого обчислено характери представлень електронних π -орбіталей молекули бензену без врахування спіну електрона і характери проективних представлень проективного класу K_1 , що характеризують симетрію електронних π' -орбіталей з урахуванням спіну електрона.

3. Вперше показано, що врахування спіну електрона призводить до появи спінозалежних розщеплень електронних станів молекули бензену, величина яких через малу енергію спінової взаємодії для атомів вуглецю становить $\sim(1,0-2,0)$ меВ.

1. *Quantum Chemistry and Spectroscopy*. Edited by T. Engel, P. Reid (Prentice Hall, 2006).
2. E.B. Wilson, Jr. The normal modes and frequencies of vibration of the regular plane hexagon model of the benzene molecule. *Phys. Rev.* **45**, 706 (1934).

3. F. Hamdache, G. Vergoten, P. Lagant, A. Benosman. Normal modes calculation for benzene in a local symmetry force field. *J. Raman Spectrosc.* **20**, 297 (1989).
4. M. Preuss, F. Bechstedt. Vibrational spectra of ammonia, benzene, and benzene adsorbed on Si (001) by *first principles* calculations with periodic boundary conditions. *Phys. Rev. B* **73**, 155413 (2006).
5. A.M. Gardner, T.G. Wright. Consistent assignment of the vibrations of monosubstituted benzenes. *J. Chem. Phys.* **135**, 114305 (2011).
6. А. Пуле, Ж.-П. Матье. *Колебательные спектры и симметрия кристаллов* (Мир, 1973).
7. В.О. Губанов, А.П. Науменко, М.М. Білий, І.С. Доценко, М.М. Сабов, М.С. Яхненко, Л.А. Булавін. Енергетичні спектри електронних збуджень в графіті і графені: врахування електронного спіну та симетрії до інверсії часу. *УФЖ* **65** (4), 339 (2020).
8. В.О. Губанов, А.П. Науменко, М.М. Білий, І.С. Доценко, О.М. Навоженко, М.М. Сабов, Л.А. Булавін. Кореляція енергетичних спектрів коливальних і електронних збуджень та їхня дисперсія в графіті та графені. *УФЖ* **63** (5), 431 (2018).
9. B.R. Sohnlein, S. Li, D.-S. Yang. Electron-spin multiplicities and molecular structures of neutral and ionic scandiumbenzene complexes. *J. Chem. Phys.* **123**, 214306 (2005).
10. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov *et al.* *Gaussian 09, Revision D.01* (Gaussian, Inc., 2013).
11. M.I. Katsnelson. *Graphene: Carbon in Two Dimensions* (Cambridge Univ. Press, 2012).
12. V.V. Strelchuk, A.S. Nikolenko, V.O. Gubanov, M.M. Biliy, L.A. Bulavin. Dispersion of electron-phonon resonances in one-layer graphene and its demonstration in micro-Raman scattering. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 8671 (2012).

Одержано 13.07.20

V.O. Gubanov, A.P. Naumenko,
D.V. Gryn', L.A. Bulavin

SYMMETRY OF THE VIBRATIONAL STATES AND ELECTRONIC π -ORBITALS IN A BENZENE MOLECULE C_6H_6 . THE FINE STRUCTURE OF SPIN-DEPENDENT SPLITTING

Analytical expressions and vector images have been constructed for all patterns of the normal vibrations, including doubly degenerate ones, of a benzene molecule C_6H_6 using the projection operator on the matrix elements of irreducible representations of the point symmetry group $6/mmm$ (D_{6h}). The characters of representations corresponding to the symmetry of both the electronic π -orbitals in a benzene molecule (without taking the electron spin into account) and the projective representations of its spinor π' -orbitals are found. The representations of the spinor π' -orbitals of a benzene molecule C_6H_6 belong to the projective class K_1 and describe the fine structure of spin-dependent splitting of the degenerate spinless π -orbitals, which are revealed for the first time.

Keywords: benzene, vector and spinor representations of symmetry groups, normal-vibration patterns, classes of symmetry-group projective representations, electronic states, spin-dependent splitting.