

Ионизация 6,6-диметилфульвена: исследование вибронной и сателлитной структуры спектра

Э. К. Якимова

Аннотация

6,6-диметилфульвен относится к классу фульвенов, обладающих уникальной электронной системой и не являющихся в классическом смысле ароматическими. Несмотря на аномально малый дипольный момент, фульвены обладают высокой поляризуемостью, приводящей при действии нуклеофильного реагента к накоплению отрицательного заряда на цикlopентадиенильном кольце, а положительного - на экзоциклическом углероде. Недостаточная стабильность незамещённого фульвена приводит к тому, что на практике затруднительно проведение синтеза и спектроскопических исследований в одной лаборатории, и наиболее близкой по строению стабильной молекулой является 6,6-диметилфульвен, становящийся предпочтительным для экспериментальных исследований.

Недавно на синхротронном центре Elettra был получен фотоэлектронный спектр 6,6-диметилфульвена высокого разрешения, имеющий ряд особенностей. Наиболее примечательной областью спектра является расположенное около 10.5 эВ плечо полосы ионизации, происхождение которого экспериментаторам выяснить не удалось. Более того, интерпретация всего спектра вызывает вопросы, поскольку проведённые экспериментаторами расчёты не предсказывают появление сателлитов.

С целью установления достоверной физической картины в рамках данного проекта проводится исследование внешневалентной ионизации 6,6-диметилфульвена, и здесь оказывается полезным основанный на методе IP-ADC(3) подход. Кроме того, детальный анализ вибронной структуры низколежащей области спектра исследуется на основе подхода MCTDH. Основное внимание здесь уделяется нескольким ключевым задачам: построение спектра ионизации, являющегося важным инструментом для понимания электронных свойств молекулы, решение задачи вибронного связывания низших катионных состояний, а также оценка влияния диметильного фрагмента молекулы 6,6-диметилфульвена на структуру спектра ионизации.