

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 544.182+544.171

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ИОНИЗАЦИИ 6,6-ДИМЕТИЛ-ФУЛЬВЕНА  
МЕТОДАМИ АЛГЕБРАИЧЕСКОГО ДИАГРАММНОГО ПОСТРОЕНИЯ  
И СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ<sup>1</sup>

© 2024 г. А. Б. Трофимов<sup>а, б, \*</sup>, А. Д. Скитневская<sup>а</sup>, А. М. Белоголова<sup>а, б</sup>, Э. К. Якимова<sup>а</sup>,  
Е. В. Громов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, 664003 Иркутск, Россия

<sup>б</sup>ФГБУН Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, 664033 Иркутск, Россия

\*e-mail: abtrof@mail.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

Электронная структура и спектр ионизации 6,6-диметил-фульвена рассчитаны с использованием метода алгебраического диаграммного построения третьего порядка для одночастичной функции Грина (IP-ADC(3)) и метода уравнений движения для связанных кластеров в приближении модели однократных и двукратных возбуждений (IP-EOM-CCSD). Результаты использованы для интерпретации недавно полученного фотоэлектронного спектра 6,6-диметил-фульвена [M. H. Palmer et. al, Chem. Phys. Lett. 2022, 796, 139558]. Предложен ряд новых отнесений, среди которых наиболее значимым является отнесение ранее неотнесенного плеча третьей фотоэлектронной полосы в районе 10.5 эВ, которое согласно нашим IP-ADC(3)-расчетам, образовано сателлитными переходами, связанными с  $\pi$ -орбиталями фульвенового кольца  $2a_2$  и  $2b_1$ . Полученные в работе данные также позволяют полагать, что у метода IP-EOM-CCSD и эквивалентных ему подходов имеются трудности с корректным описанием сателлитных состояний.

*Ключевые слова:* 6,6-диметил-фульвен, электронная структура, фотоэлектронные спектры, ионизация, квантово-химические расчеты, IP-ADC(3), IP-EOM-CCSD, SAC-CI

DOI: 10.31857/S0044453724050094, EDN: PJWUNG

## ВВЕДЕНИЕ

6,6-диметил-фульвен (ДМФ, рис. 1) является одним из представителей класса фульвенов – фундаментальных органических молекул, играющих важную роль в органическом синтезе и металлоорганической химии. Молекула незамещенного фульвена имеет разветвленную систему сопряженных двойных связей, которая, однако, в отличие от изомерного бензола, не является ароматической. Кроме того, электронное строение фульвенов характеризуется наличием ненасыщенного пятичленного цикла, связанного с метилиденовым фрагментом посредством экзоциклической двойной связи, что обуславливает фотохимическую активность этих соединений и делает их интересными в теоретическом плане [1–8]. Для фульвенов, в частности, можно ожидать наличия достаточно сильных эффектов электронной корреляции [6], которые должны проявляться в первую очередь в спектрах ионизации [7, 8].

Ввиду недостаточной устойчивости незамещенного фульвена, его спектроскопическое исследование затруднено и в качестве альтернативы на практике для этих целей приходится использовать его более стабильные замещенные формы, такие как ДМФ. Недавно в синхротронном центре Elettra были получены фотоэлектронные спектры ДМФ высокого разрешения [8], которые демонстрируют ряд интересных особенностей, для объяснения которых в работе [8] были применены квантовохимические расчеты. Наиболее интригующим в спектре выглядит выраженное плечо третьей полосы ионизации в районе 10.5 эВ, происхождение которого, несмотря на предпринятые усилия, включавшие анализ колебательной структуры электронных линий, в работе [8] так и осталось невыясненным.

Поскольку в спектре ДМФ уже начиная с 10 эВ наблюдается заметное уширение полос, можно ожидать, что выше этой энергии спектр состоит из сложных комбинаций основных и сателлитных линий. Последние, как хорошо известно, являются

<sup>1</sup> Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

неотъемлемой частью любого спектра ионизации, а их появление обусловлено нарушением одноэлектронной картины ионизации [9]. Одноэлектронная картина хорошо работает для основных линий, представляющих собой процессы, состоящие в отрыве электрона от занятых орбиталей с образованием конфигурации типа «дырка» ( $h$ ). Сателлиты соответствуют более сложным процессам, при которых удаление одного электрона сопровождается возбуждением другого с образованием конфигураций типа «две дырки—одна частица» ( $2h-1p$ ). Сателлитные переходы заимствуют интенсивность у основных линий, что может быть описано как смешение конфигураций  $h$ - и  $2h-1p$ -типа. Обычно такое конфигурационное взаимодействие начинает проявляться в области 12–15 эВ, становясь все более значимым по мере увеличения энергии, но в отдельных случаях, при наличии сильных эффектов электронной корреляции, может наблюдаться и при более низких энергиях [9]. При интерпретации спектров это закономерно делает все необычные структуры, не укладывающиеся в рамки одноэлектронной модели, объектом пристального внимания в плане возможного проявления многоэлектронных эффектов.

В связи с вышеизложенным, предложенное в работе [8] отнесение фотоэлектронного спектра ДМФ выглядит довольно необычно, т. к. совершенно не учитывает возможности появления сателлитов, интерпретируя спектр исключительно в терминах основных линий. Возможной причиной здесь являются результаты расчетов по методу конфигурационного взаимодействия приведенных по симметрии кластеров (SAC-CI) [10–12], на базе которых в работе [8] проводилось отнесение, предсказывающих во внешневалентной области спектра по непонятной причине наличие лишь переходов, соответствующих ионизации 13 высших занятых орбиталей ДМФ при полном отсутствии сателлитных линий. Первые сателлиты в расчетах появляются выше ~16 эВ и имеют очень низкую интенсивность.

В целях установления реальной физической картины, в данной работе нами было предпринято исследование внешневалентной ионизации ДМФ с использованием хорошо зарекомендовавшего себя метода алгебраического диаграммного построения третьего порядка для одночастичной функции Грина (IP-ADC(3)) [13–17]. Результаты сопоставлялись с экспериментальными данными из работы [8], а также с результатами дополнительно проведенных нами с использованием тех же геометрических параметров и базисных наборов расчетов по методу уравнений движения для связанных кластеров в приближении модели однократных и двукратных возбуждений (IP-EOM-CCSD) [18–20], полностью эквивалентных расчетам по методу SAC-CI.

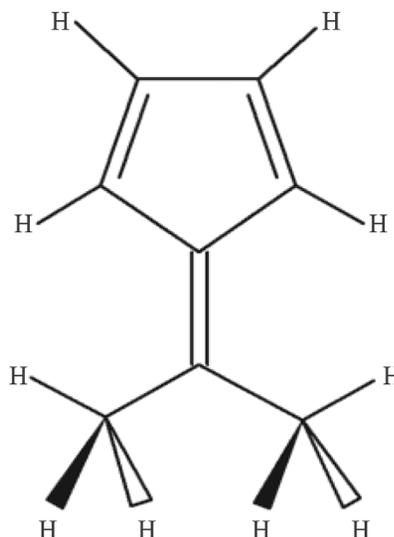


Рис. 1. Структура наиболее устойчивого конформера 6,6-диметил-фульвена.

#### РАСЧЕТЫ МЕТОДАМИ IP-ADC(3) И IP-EOM-CCSD

Энергии ( $E$ ) и относительные интенсивности ( $P$ ) вертикальных переходов в спектрах ионизации рассчитывались по методам IP-ADC(3) [13–15] и IP-EOM-CCSD [18–20] с использованием базисного набора *cc-pVTZ* [21, 22]. Расчеты проводились по программному комплексу Q-Chem [23]. Используемые в расчетах геометрические параметры ДМФ были получены путем их полной оптимизации в рамках метода теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) с базисным набором *cc-pVTZ* по программе GAUSSIAN [24]. Спектральные огибающие строились путем свертки рассчитанных энергий и интенсивностей вертикальных переходов с функциями Лоренцева типа с полушириной линии 0.3 эВ. Для визуализации молекулярных орбиталей (МО) использовалась программа MOLDEN [25].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Орбитальная конфигурация ДМФ согласно расчетам по методу Хартри–Фока (ХФ) может быть записана следующим образом:

$$[\text{основная часть}] 10a_1^2 11a_1^2 1b_1^2 7b_2^2 12a_1^2 8b_2^2 1a_2^2 13a_1^2 9b_2^2 14a_1^2 2b_1^2 10b_2^2 3b_1^2 2a_2^2,$$

где основная часть включает все основные и внутривалентные орбитали, а обозначения МО даны с учетом их симметрии в рамках точечной группы  $C_{2v}$ , к которой относится ДМФ. Вид МО приведен на рис. 2.

ВЗМО 2a <sub>2</sub> (π) 8.12 эВ		ВЗМО-7 1a <sub>2</sub> (π) 14.85 эВ	
ВЗМО-1 3b <sub>1</sub> (π) 8.73 эВ		ВЗМО-8 8b <sub>2</sub> (σ) 15.15 эВ	
ВЗМО-2 10b <sub>2</sub> (σ) 12.82 эВ		ВЗМО-9 12a <sub>1</sub> (σ) 15.93 эВ	
ВЗМО-3 2b <sub>1</sub> (π) 13.30 эВ		ВЗМО-10 7b <sub>2</sub> (σ) 15.97 эВ	
ВЗМО-4 14a <sub>1</sub> (σ) 13.65 эВ		ВЗМО-11 1b <sub>1</sub> (π) 16.47 эВ	
ВЗМО-5 9b <sub>2</sub> (σ) 14.24 эВ		ВЗМО-12 11a <sub>1</sub> (σ) 18.27 эВ	
ВЗМО-6 13a <sub>1</sub> (σ) 14.29 эВ		ВЗМО-13 10a <sub>1</sub> (σ) 19.28 эВ	

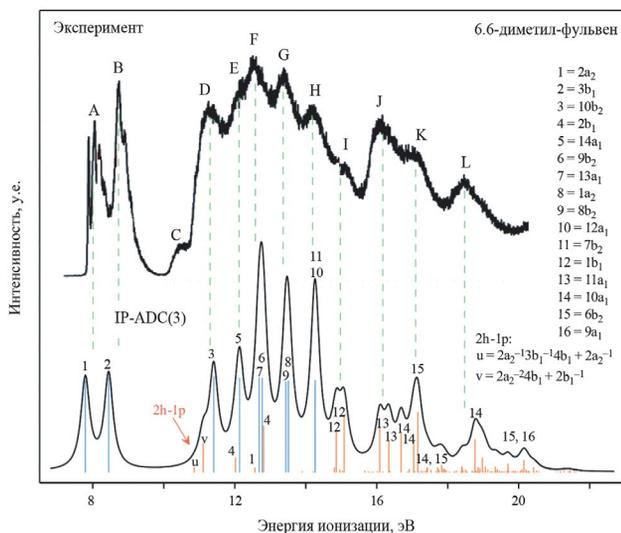
Рис. 2. Верхние занятые МО 6,6-диметил-фульвена (с ВЗМО по ВЗМО-13), их симметрии и энергии по данным расчета в приближении ХФ/сс-рVTZ, а также качественные отнесения к различным типам (σ и π).

Построенные по результатам расчетов спектральные огибающие в случае методов IP-ADC(3) и IP-EOM-CCSD показаны в сопоставлении с экспериментальными данными на рис. 3 и 4 соответственно. Более подробные результаты приведены в табл. 1.

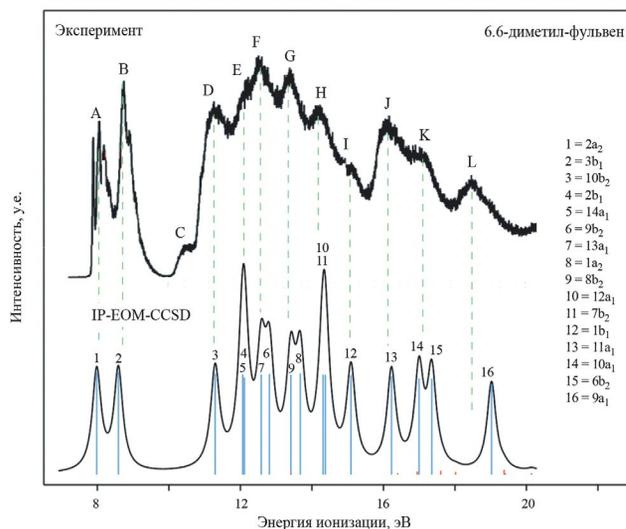
Спектральная огибающая на основе IP-ADC(3)-расчетов на хорошем качественном уровне воспроизводит экспериментальный спектр. Теоретическая огибающая при этом передает не только относительные положения спектральных максимумов, но и их характер. Хорошо видно (рис. 3), что, как и ожидалось, увеличение ширины максимумов в спектре обусловлено фотоэлектронными сателлитами, роль которых возрастает с увеличением энергии. Поскольку механизм появления сателлитов подразумевает заимствование интенсивностей у основных линий, то некоторые основные переходы в спектре заметно ослаблены. В целом, все это хорошо согласуется с известным для спектров ионизации нарушением орбитальной картины ионизации в средней части внешневалентной области спектра (начиная с ~ 15 эВ) [9]. Весьма необычным в рассматриваемом случае, однако, является факт появления низколежащих сателлитов, первый из которых согласно нашим расчетам имеет энергию всего лишь 11.15 эВ. Сателлит может быть охарактеризован как 2a<sub>2</sub><sup>-1</sup> 3b<sub>1</sub><sup>-1</sup> 4b<sub>1</sub> (2<sup>2</sup>A<sub>2</sub>)-переход, берущий интенсивность у орбитали 2a<sub>2</sub>, что на качественном уровне соответствует ионизации с одной из двух верхних занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) π-типа с одновременным π-π\*-возбуждением с участием другой π-орбитали. Следующий более интенсивный сателлит с предсказываемой энергией 11.41 эВ представляет собой 2a<sub>2</sub><sup>-2</sup> 4b<sub>1</sub> (2<sup>2</sup>B<sub>1</sub>)-переход, соответствующий ионизации π-ВЗМО с одновременным π-π\*-возбуждением с этой же орбитали.

Появление столь необычно низкоэнергетических сателлитов в спектре ионизации ДМФ, скорее всего, может быть связано с наличием у него низколежащих возбуждений π-π\*-типа. Согласно экспериментальным данным, низшее триплетное состояние ДМФ 3B<sup>2</sup>(π-π\*) лежит вертикально всего лишь на 2.3 эВ выше основного [26, 27]. Кроме того, при описании электронного строения фульвенов заметную роль играют переносы электронной плотности по π-системе, выражающиеся в повышенной значимости различных π-π\*-конфигураций и эффектов электронной корреляции в расчетах основного и возбужденных состояний [6, 27]. Эти же механизмы внутримолекулярного перераспределения π-плотности за счет π-π\*-возбуждений очевидно задействованы в процессах ионизации, приводя к эффективному экранированию состояний с вакансиями внешних орбиталей ДМФ.

Наблюдаемое соответствие рассчитанного по методу IP-ADC(3) и экспериментального спектров



**Рис. 3.** Теоретический (IP-ADC(3)/сс-pVTZ), рассчитанный в данной работе, и экспериментальный, из работы [8], спектры ионизации 6,6-диметил-фульвена. Теоретический спектр сдвинут на  $-0.30$  эВ относительно экспериментального; синим обозначены вертикальные переходы, которые могут рассматриваться как основные линии (с интенсивностями  $P \geq 0.6$ ), красным – переходы, соответствующие спутным линиям ( $P < 0.6$ ).



**Рис. 4.** Теоретический (IP-EOM-CCSD/сс-pVTZ), рассчитанный в данной работе, и экспериментальный, из работы [8], спектры ионизации 6,6-диметил-фульвена. Теоретический спектр сдвинут на  $-0.2$  эВ относительно экспериментального; синим обозначены вертикальные переходы, которые могут рассматриваться как основные линии (с интенсивностями  $P \geq 0.6$ ), красным – переходы, соответствующие спутным линиям ( $P < 0.6$ ).

ДМФ является достаточным для интерпретации и отнесения экспериментальных данных на хорошем качественном уровне.

Низший максимум А с энергией  $\sim 8.1$  эВ в экспериментальном спектре обусловлен переходом  $2a_2^{-1}$  ( $12A^2$ ), соответствующим ионизации высшей  $\pi$ -орбитали, для которого наши IP-ADC(3)-расчеты предсказывают вертикальную энергию ионизации  $8.09$  эВ.

Второй хорошо обособленный фотоэлектронный максимум В с энергией  $\sim 8.8$  эВ в соответствии с нашими IP-ADC(3)-данными может быть однозначно отнесен к переходу  $3b_1^{-1}$  ( $12B^1$ ), соответствующему ионизации второй  $\pi$ -орбитали с рассчитанной энергией  $8.75$  эВ.

Как уже отмечалось во введении, интригующей структурой в спектре ДМФ является плечо С третьей полосы ионизации в районе  $\sim 10.5$  эВ, происхождение которого не удалось объяснить в работе [8], где отнесение спектра проводилось с использованием метода SAC-CI. Результаты наших IP-EOM-CCSD-расчетов, аналогичных расчетам SAC-CI [8], но с использованием того же базиса и геометрии, что и в IP-ADC(3)-расчетах, показаны на рис. 4, где, кроме того, не применялось, как в случае [8], масштабирование энергий для улучшения согласия с экспериментом. Как хорошо видно, IP-EOM-CCSD-расчеты действительно

не объясняют происхождение плеча С, что послужило основанием для авторов [8] заключить, что плечо обусловлено переходом, не принадлежащим к спектру ДМФ. Вопреки этому, как хорошо видно из рис. 3, расчеты по методу IP-ADC(3) позволяют однозначно отнести плечо С к спектру ДМФ и объясняют его происхождение обсуждавшимися выше спутными  $2a_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$  ( $2^2A_2$ ) и  $2a_2^{-2} 4b_1$  ( $2^2B_1$ ), получающими интенсивность от основных линий орбитальной ионизации  $2a_2^{-1}$  и  $2b_1^{-1}$  соответственно.

Основную интенсивность третьей полосы ионизации с максимумом D, наблюдаемым в районе  $\sim 11.3$  эВ, в соответствии с нашими данными дает переход  $10b_2^{-1}$  ( $1^2B_2$ ), для которого согласие абсолютной величины вертикальной энергии ионизации, рассчитанной на уровне IP-ADC(3) ( $11.71$  эВ), несколько хуже, чем в случае предыдущих двух переходов  $1h$ -типа.

Структура, соответствующая слабовыраженному максимуму E в районе  $\sim 12.1$  эВ может быть отнесена к переходу  $14a_1^{-1}$  ( $1^2A_1$ ). В эту же структуру по всей видимости вносит вклад лежащий несколько ниже по энергии спутник  $2a_2^{-2} 4b_1$  ( $3^2B_1$ ), берущий интенсивность от орбитали  $2b_1$ .

Наиболее сильный в спектре максимум F в районе  $\sim 12.6$  эВ образован согласно нашим данным IP-ADC(3)-расчетов несколькими переходами,

**Таблица 1.** Энергии ( $E$ , эВ) и интенсивности ( $P$ ) тридцати низколежащих вертикальных ионизационных переходов 6,6-диметил-фульвена, рассчитанные в приближении IP-ADC(3)/сс-pVTZ в сравнении с результатами приближения IP-EOM-CCSD/сс-pVTZ и экспериментальными данными

Состояние	Конфигурация <sup>a</sup>		ADC(3)		CCSD		Эксперимент <sup>b</sup>
			$E$	$P$	$E$	$P$	
$1^2A_2$	$2a_2^{-1}$		8.09	0.85	8.18	0.93	8.1 (A)
$1^2B_1$	$3b_1^{-1}$		8.75	0.88	8.79	0.94	8.8 (B)
$2^2A_2$	$2a_2^{-1}$	$2a_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	11.15	0.01	—	—	10.5 (C)
$2^2B_1$	$2b_1^{-1}$	$2a_2^{-2} 4b_1$	11.41	0.26	—	—	
$1^2B_2$	$10b_2^{-1}$		11.71	0.88	11.49	0.92	11.3 (D)
$3^2B_1$	$2b_1^{-1}$	$2a_2^{-2} 4b_1$	12.32	0.13	12.31	0.89	12.1 (E)
$1^2A_1$	$14a_1^{-1}$		12.43	0.87	12.26	0.92	
$3^2A_2$	$2a_2^{-1}$	$2a_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	12.86	0.04	—	—	12.6 (F)
$2^2A_1$	$13a_1^{-1}$		12.99	0.88	12.78	0.92	
$2^2B_2$	$9b_2^{-1}$		13.07	0.87	13.01	0.92	
$4^2B_1$	$2b_1^{-1}$	$3b_1^{-2} 4b_1$	13.11	0.43	—	—	
$3^2B_2$	$8b_2^{-1}$		13.74	0.86	13.61	0.92	13.4 (G)
$4^2A_2$	$1a_2^{-1}$		13.81	0.88	13.87	0.93	
$3^2A_1$	$12a_1^{-1}$	$10b_2^{-1} 2a_2^{-1} 4b_1$	14.20	<0.01	—	—	14.2 (H)
$5^2A_2$	$2a_2^{-1}$	$2a_2^{-2} 3a_2$	14.50	<0.01	—	—	
$4^2B_2$	$7b_2^{-1}$		14.56	0.80	14.57	0.92	
$4^2A_1$	$12a_1^{-1}$		14.56	0.85	14.51	0.92	
$5^2B_2$	$7b_2^{-1}$	$10b_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	15.11	0.04	—	—	15.1 (I)
$5^2B_1$	$1b_1^{-1}$	$3b_1^{-1} 2a_2^{-1} 3a_2$	15.16	0.41	15.29	0.91	
$6^2B_2$	$7b_2^{-1}$	$10b_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	15.26	0.02	—	—	
$5^2A_1$	$12a_1^{-1}$	$10b_2^{-1} 2a_2^{-1} 4b_1$	15.33	0.01	—	—	
$6^2B_1$	$1b_1^{-1}$	$3b_1^{-1} 2a_2^{-1} 3a_2$	15.38	0.51	—	—	
$6^2A_1$	$11a_1^{-1}$	$14a_1^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	15.96	0.01	—	—	
$7^2A_1$	$10a_1^{-1}$	$9b_2^{-1} 2a_2^{-1} 4b_1$	16.06	<0.01	—	—	16.1 (J)
$6^2A_2$	$2a_2^{-1}$	$2a_2^{-1} 3b_1^{-1} 6b_1$	16.14	<0.01	—	—	
$7^2B_1$	$2b_1^{-1}$	$1a_2^{-1} 2a_2^{-1} 4b_1$	16.20	<0.01	—	—	
$7^2B_2$	$6b_2^{-1}$	$13a_1^{-1} 2a_2^{-1} 4b_1$	16.32	<0.01	—	—	
$8^2A_1$	$11a_1^{-1}$	$13a_1^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	16.38	0.43	16.42	0.90	
$8^2B_2$	$9b_2^{-1}$	$9b_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	16.47	<0.01	—	—	
$9^2A_1$	$11a_1^{-1}$	$13a_1^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	16.64	0.38	—	—	

<sup>a</sup>Для состояний с доминированием  $2h-1p$ -конфигураций наряду с формально наиболее значимой  $2h-1p$ -конфигурацией также указана наиболее важная  $h$ -конфигурация, ответственная за интенсивность соответствующего перехода.

<sup>b</sup>Экспериментальные данные из работы [8], соответствующие положениям спектральных максимумов и плеч.

самыми интенсивными из которых являются основные переходы  $13a_1^{-1}$  ( $2^2A_1$ ) и  $9b_2^{-1}$  ( $2^2B_2$ ) и сателлиты  $3b_1^{-2} 4b_1$  ( $4^2B_1$ ) и  $2a_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$  ( $3^2A_2$ ), связанные с орбиталями  $2b_1$  и  $2a_2$  соответственно. При этом на уровне IP-ADC(3) наблюдается инверсия уровней  $13a_1^{-1}$  и  $9b_2^{-1}$  по сравнению с ХФ-описанием (рис. 2). Интересно, что сателлит  $3b_1^{-2} 4b_1$  здесь вновь берет свою интенсивность от орбитали  $2b_1$ . При этом основная линия, соответствующая ионизации самой орбитали  $2b_1$  в предсказываемом спектре отсутствует, что является результатом активной передачи ее интенсивности к различным сателлитам. Согласно ХФ-данным данная орбиталь является наиболее глубоко лежащей орбиталью  $\pi$ -типа и должна быть четвертой по счету внешней занятой орбиталью ДМФ (ВЗМО-3). Соответствующую линию можно было бы ожидать в окрестности максимума F (в районе 13 эВ), но она отсутствует. Такая ситуация является достаточно типичной для внутренних  $\pi$ -орбиталей циклических систем. В работе [28] она была охарактеризована как селективное нарушение орбитальной картины ионизации.

Полоса G с максимумом в районе  $\sim 13.4$  эВ согласно нашим IP-ADC(3)-результатам образована двумя близко лежащими переходами  $8b_2^{-1}$  ( $3^2B_2$ ) и  $1a_2^{-1}$  ( $4^2A_2$ ), порядок которых вновь инвертирован по сравнению с предсказаниями теоремы Купманса (метода ХФ).

Полоса H с максимумом в районе  $\sim 14.2$  эВ также образована преимущественно двумя переходами  $7b_2^{-1}$  ( $4^2B_2$ ) и  $12a_1^{-1}$  ( $4^2A_1$ ), которые согласно нашим данным (табл. 1), имеют вырожденные энергии ионизации. Кроме того сюда же вносят вклад низкоинтенсивные сателлиты, связанные с переходами  $12a_1^{-1}$  и  $2a_2^{-1}$ . Рассматриваемая полоса является также своего рода границей, выше которой в спектре, согласно предсказаниям метода IP-ADC(3), основные линии орбитальной ионизации уже не встречаются в чистом виде.

Так, полоса I с максимумом в районе  $\sim 15.1$  эВ образована исключительно различными сателлитными переходами, связанными с орбиталями  $7b_2$ ,  $1b_1$ ,  $12a_1$ . Следует заметить, что подобно  $\pi$ -орбитали  $2b_1$ , линия орбитали  $1b_1$  не встречается в спектре в чистом виде, т. к. ее интенсивность полностью перераспределена между связанными с ней сателлитами. Орбиталь  $1b_1$  также является орбиталью  $\pi$ -типа, локализованной на экзотрициклической двойной связи и метильных фрагментах (рис. 2).

Отнесение полос J и K с максимумами в области  $\sim 16.1$  и  $\sim 17.0$  эВ соответственно, становится более сложной задачей, т. к. точное описание переходов, вносящих в них вклад, уже не представляется возможным по причине их многочисленности. Кроме того, следует отдавать себе отчет,

что все встречающиеся здесь переходы являются сателлитами  $2h$ - $1p$ -типа, точность описания которых в методе IP-ADC(3) ниже точности описания переходов  $1h$ -типа: в то время как последние описываются на уровне третьего порядка многочастичной теории возмущений (ТВ), первые описываются лишь в первом порядке ТВ [13]. Таким образом, предсказания, касающиеся положения сателлитов в спектре имеют скорее качественный характер, в связи с чем обсуждение индивидуальных сателлитов в рассматриваемой области вряд ли является оправданным. Здесь можно лишь отметить, что наблюдаемые в эксперименте максимумы, как видно из рис. 3, образованы сложными комбинациями сателлитов, связанных с ионизацией орбиталей  $11a_1$ ,  $10a_1$ ,  $6b_2$ .

Эти же орбитали вместе с орбиталями  $6b_2$  и  $9a_1$  участвуют в формировании переходов, дающих вклад в фотоэлектронный максимум L в районе  $\sim 18.5$  эВ. Хорошо видно (рис. 3), что область спектра выше 17 эВ уже практически не содержит отдельных интенсивных линий и сформирована плотным континуумом низкоинтенсивных сателлитных переходов. Данная область в литературе характеризуется как «корреляционный хвост» и соответствует переходу в режим ионизации, где доминируют многоэлектронные эффекты, а орбитальная картина ионизации полностью утрачивает свой смысл [9].

Как уже упоминалось выше, в рамках проверки результатов SAC-CI [8] нами были проведены расчеты по эквивалентному SAC-CI методу IP-EOM-CCSD. Рассчитанный по методу IP-EOM-CCSD спектр, воспроизводит данные SAC-CI [8], а также связанные с ними проблемы (рис. 4, табл. 1). Суть последних заключается в том, что ниже  $\sim 16$  эВ рассчитанный по методу IP-EOM-CCSD спектр состоит исключительно из основных линий. Сателлитные переходы отсутствуют, так же как и какая-либо вариация интенсивностей основных линий. Данная особенность методов IP-EOM-CCSD и SAC-CI, насколько нам известно, ранее не обсуждалась в литературе и требует более тщательного теоретического анализа. Кроме того, очевидно, что результаты расчета спектров ионизации этими методами должны использоваться с большой осторожностью, т. к. могут не передавать реальную физическую картину.

## ВЫВОДЫ

Проведенные с использованием неэмпирических квантовохимических методов IP-ADC(3) и IP-EOM-CCSD расчеты свидетельствуют, что природа электронной структуры 6,6-диметил-фульвена является весьма сложной из-за эффектов электронной корреляции, что, согласно данным метода IP-ADC(3), приводит, в частности, к значительному

возрастанию роли сателлитов в спектре ионизации. Перераспределение интенсивности от основных линий к сателлитам наблюдается уже начиная с  $\sim 10.5$  эВ.

Наиболее ярким проявлением данного эффекта, согласно нашим результатам, является появление в спектре низколежащих сателлитов  $2a_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$  ( $2^2A_2$ ) и  $2a_2^{-2} 4b_1$  ( $2^2B_1$ ), получающих интенсивность от линий орбитальной ионизации  $2a_2^{-1}$  и  $2b_1^{-1}$  соответственно и обуславливающих плечо С экспериментального спектра в районе  $\sim 10.5$  эВ, которое ранее [8] не могло быть отнесено к каким либо из ионизационных переходов 6,6-диметил-фульвена.

Примером интенсивного сателлиитообразования в спектре 6,6-диметил-фульвена также является нарушение орбитальной картины ионизации для глубоко лежащих  $\pi$ -орбиталей  $2b_1$  и  $1b_1$ , в результате которого соответствующие им основные линии отсутствуют, а их интенсивность распределена между сателлитами в широкой области энергий.

Рассчитанная на уровне приближения IP-ADC(3)/cc-pVTZ спектральная огибающая на хорошем качественном уровне согласуется с недавно полученным фотоэлектронным спектром 6,6-диметил-фульвена [8], что позволило провести отнесение наблюдаемых полос. Полученные результаты существенно меняют имеющуюся в литературе интерпретацию спектра на основе расчетов по методу SAC-CI [8], предсказывающих отсутствие сателлитов во всей внешневалентной области ионизации 6,6-диметил-фульвена. Кроме того, это дает основания полагать, что у метода SAC-CI и эквивалентного ему приближения IP-EOM-CCSD имеются определенные проблемы с описанием  $2h$ - $1p$ -состояний, которые заслуживают специального теоретического анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № FZZE-2020-0025.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Preethalayam P., Krishnan K.S., Thulasi S. u др. // Chem. Rev. 2017. Т. 117. № 5. С. 3930. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00210>*
2. *Swan E., Platts K., Blencowe A. // Beilstein J. Org. Chem. 2019. Т. 15. С. 2113. <https://doi.org/10.3762/bjoc.15.209>*
3. *Martin-Somer A., Xue X.-S., Jamieson C.S. u др. // J. Am. Chem. Soc. 2023. Т. 145. № 7. С. 4221. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c12871>*
4. *Lindner M.M., Alachraf M.W., Mitschke B. u др. // Angew. Chemie Int. Ed. 2023. Т. 62. № 35. С. e202303119. <https://doi.org/10.1002/anie.202303119>*
5. *Scott A.P., Agranat I., Biedermann P.U. u др. // J. Org. Chem. 1997. Т. 62. № 7. С. 2026. <https://doi.org/10.1021/jo9624071>*
6. *Replogle E.S., Trucks G.W., Staley S.W. // J. Phys. Chem. 1991. Т. 95. № 18. С. 6908. <https://doi.org/10.1021/j100171a031>*
7. *Gleiter R., Heilbronner E., Meijere A. de. // Helv. Chim. Acta. 1971. Т. 54. № 4. С. 1029. <https://doi.org/10.1002/hlca.19710540409>*
8. *Palmer M.H., Coreno M., De Simone M. u др. // Chem. Phys. Lett. 2022. Т. 796. С. 139558. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139558>*
9. *Cederbaum L.S., Domcke W., Schirmer J., Von Niessen W. Adv. Chem. Phys. / Eds. I. Prigogine, S.A. Rice., Wiley Online Library. 1986. Т. LXV. С. 115. <https://doi.org/10.1002/9780470142899.ch3>*
10. *Nakatsuji H., Hirao K. // J. Chem. Phys. 1978. Т. 68. № 5. С. 2053. <https://doi.org/10.1063/1.436028>*
11. *Nakatsuji H. // Chem. Phys. Lett. 1979. Т. 67. № 2–3. С. 334. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(79\)85173-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(79)85173-8)*
12. *Ehara M., Hasegawa J., Nakatsuji H. // Theory and Applications of Computational Chemistry.: Elsevier, 2005. С. 1099. <https://doi.org/10.1016/B978-044451719-7/50082-2>*
13. *Schirmer J., Cederbaum L.S., Walter O. // Phys. Rev. A. 1983. Т. 28. № 3. С. 1237. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.28.1237>*
14. *Schirmer J., Trofimov A.B., Stelter G. // J. Chem. Phys. 1998. Т. 109. № 12. С. 4734. <https://doi.org/10.1063/1.477085>*
15. *Dempwolff A.L., Paul A.C., Belogolova A.M. u др. // Ibid. 2020. Т. 152. № 2. С. 024113. <https://doi.org/10.1063/1.5137792>*
16. *Patanen M., Abid A.R., Pratt S.T. u др. // Ibid. 2021. Т. 155. № 5. С. 054304. <https://doi.org/10.1063/5.0058983>*
17. *Trofimov A.B., Holland D.M.P., Powis I. u др. // Ibid. 2017. Т. 146. № 24. С. 244307. <https://doi.org/10.1063/1.4986405>*
18. *Nooijen M., Bartlett R.J. // Ibid. 1995. Т. 102. № 9. С. 3629. <https://doi.org/10.1063/1.468592>*
19. *Sinha D., Mukhopadhyaya D., Chaudhuri R. u др. // Chem. Phys. Lett. 1989. Т. 154. № 6. С. 544. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87149-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87149-0)*
20. *Stanton J.F., Gauss J. // J. Chem. Phys. 1994. Т. 101. № 10. С. 8938. <https://doi.org/10.1063/1.468022>*
21. *Dunning T.H. // Ibid. 1989. Т. 90. № 2. С. 1007. <https://doi.org/10.1063/1.456153>*
22. *Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. // Ibid. 1992. Т. 96. № 9. С. 6796. <https://doi.org/10.1063/1.462569>*

23. Shao Y., Gan Z., Epifanovsky E. et al. // *Mol. Phys.* 2015. T. 113. № 2. C. 184.  
<https://doi.org/10.1080/00268976.2014.952696>
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuse-  
ria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G.,  
Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., X. Li, Car-  
icato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G.,  
Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V.,  
Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D.,  
Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B.,  
Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrze-  
wski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W.,  
Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Haseg-  
awa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O.,  
Nakai H., Vreven T., Throssell K., J. Montgomery J.A.,  
Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J.,  
Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A.,  
Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Ren-  
dell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M.,  
Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Och-  
terski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O.,  
Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16 Revision A.03,  
Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2016
25. Schaftenaar G., Vlieg E., Vriend G. // *J. Comput. Aid-  
ed. Mol. Des.* 2017. T. 31. № 9. C. 789.  
<https://doi.org/10.1007/s10822-017-0042-5>
26. Swiderek P., Michaud M., Sanche L. // *J. Chem.  
Phys.* 1995. T. 103. № 19. C. 8424.  
<https://doi.org/10.1063/1.470153>
27. Asmis K.R., Allan M., Schafer O. et al. // *J. Phys.  
Chem. A.* 1997. T. 101. № 11. C. 2089.  
<https://doi.org/10.1021/jp963129x>
28. Trofimov A., Schirmer J., Holland D.M. P. et al. // *J.  
Chem. Phys.* 2001. T. 263. № 1. C. 167.  
[https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00334-7](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00334-7)