

УДК 535.37

В. А. ПОВЕДАЙЛО, Д. Л. ЯКОВЛЕВ

**СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ  
СТРУЙНО ОХЛАЖДЕННЫХ ОКСАЛИЛГАЛИДОВ***(Представлено академиком Н. А. Борисевичем)**Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск**Поступило 18.08.2014*

**Введение.** Оксалилгалиды являются производными  $\alpha$ -дикарбониллов и содержат в своей структуре фрагмент  $O=C-C=O$ . Они служат важным промежуточным продуктом при синтезе органических гетероциклических соединений [1] и изучаются в газовой, жидкой и твердой фазах. Большинство исследований проведено с глиоксалем  $(COH)_2$  – простейшим представителем 1,2-дикарбониллов. В 1980-е годы глиоксаль обнаружен в атмосфере. Было установлено, что он образуется в процессе фотохимической реакции ряда органических соединений – загрязнителей атмосферы (бензола, ксилола, триметилбензола) с гидроксидом  $(OH)$  и окислами азота  $(NO_x)$  [2], поэтому изучение спектральных свойств глиоксала и его производных осуществляется с целью постоянного мониторинга соединений в приземной атмосфере, изучения процессов их фотохимического разложения и других параметров.

Исследования представляющих несомненный интерес спектральных свойств оксалилгалидов проводились преимущественно при комнатной температуре. В этих условиях близко расположенные колебательные полосы перекрываются благодаря переналожению вращательных ветвей. Затруднение в идентификацию колебательных полос вносят и «горячие» полосы. При струйном охлаждении молекул представляется возможность понизить вращательную температуру до единиц Кельвина, что позволяет уменьшить полуширину полосы до  $1-3\text{ см}^{-1}$  и исключить «горячие» полосы.

В данной работе изучены спектры возбуждения флуоресценции, возникающей в результате перехода  $\tilde{A}^1A_u \leftarrow \tilde{X}^1A_g$  струйно охлажденных оксалилгалидов  $(COF)_2$  и  $(COCl)_2$ . Проведено сравнение спектров возбуждения со спектрами поглощения в газовой фазе при комнатной температуре. Выполнен расчет потенциальной энергии конформационных структур оксалилгалидов при повороте симметричных фрагментов молекулы вокруг  $C-C$  связи.

**Методика эксперимента.** Измерения спектров возбуждения флуоресценции струйно охлажденных молекул выполнены с использованием автоматизированного спектрометрического комплекса [3]. Газ-носитель гелий или аргон смешивался с газообразным оксалилфторидом. В то же время при комнатной температуре оксалилхлорид находится в жидком состоянии, поэтому для исследования в сверхзвуковой струе его пары помещались в баллон с газом-носителем. Концентрация оксалилгалидов в смеси составляла от 0,8 до 6 %. Спектры возбуждения флуоресценции регистрировались при давлении смеси до 2 атм. Импульсная сверхзвуковая струя формировалась истечением смеси газов при комнатной температуре в вакуумную камеру через круглое сопло диаметром 0,7 мм. Охлажденные молекулы возбуждались излучением второй гармоники перестраиваемого по частоте лазера на красителе на расстоянии 19 мм от сопла. Накачка лазера на красителе производилась второй гармоникой лазера на алюмоиттриевом гранате с неодимом (LOTIS ТП, LS-2134). Длина волны излучения лазера на красителе калибровалась по регистрируемому одновременно спектру возбуждения флуоресценции паров йода. Интегральная флуоресценция регистрировалась с помощью фотоэлектронного усилителя Hamamatsu R928. Регистрация вращательных контуров полос чисто электронных и электронно-колебательных переходов

осуществлялась при спектральной ширине линии возбуждающего лазерного излучения около  $0,16 \text{ см}^{-1}$ .

Оксалилфторид и оксалилхлорид производства фирм Appollo Scientific Limited и Merck, соответственно, подвергались дополнительной очистке сублимацией.

**Расчет структуры конформационных форм.** По данным экспериментальных исследований, в газовой фазе в широком температурном интервале [4–9] некоторые оксалилгалиты находятся в транс- и цис-, а другие – транс- и гош-формах. С целью подтверждения данных экспериментов [4–9] проведены теоретические расчеты зависимости потенциальной энергии молекул оксалилгалитов ( $R=H, F, Cl, Br$ ) от угла поворота симметричных фрагментов COR вокруг C–C связи. Предварительно рассчитаны равновесные конфигурации молекул  $(COF)_2$  и  $(COCl)_2$ , которые изучались в условиях струйного охлаждения. Расчеты выполнялись DFT/B3LYP методом с базисным набором функций 6-31+G(d), 6-311+G(d), 6-311++G(2d). Дополнительно оптимизация равновесной конфигурации проводилась MP2 методом с базисным набором 6-311+G(d) и 6-311++G(2d) с целью установления надежности результатов, полученных различными методами. Все расчеты были выполнены с использованием пакета программ Gaussian 03W. Соответствие локальных минимумов стационарных состояний подтверждалось вычислением действительных значений колебательных частот. Оптимизированные параметры длин связей и углов между ними молекулы оксалилфторида сведены в табл. 1, здесь же приведены экспериментальные данные [6].

Т а б л и ц а 1. Значения длин связей ( $r$ , Å) и углов ( $L$ , °) между ними молекулы транс-оксалилфторида, полученные различными методами расчета

Параметр	B3LYP/6-31+G(d)	B3LYP/6-311+G(d)	B3LYP/6-311++G(2d)	MP2/6-311+G(d)	MP2/6-311++G(2d)	Эксперимент [6]
$r(C-C)$	1,536	1,538	1,535	1,533	1,549	1,533
$r(C-O)$	1,186	1,177	1,177	1,186	1,194	1,178
$r(C-F)$	1,341	1,336	1,334	1,334	1,925	1,323
$L_{CCO}$	126,5	126,5	126,4	126,5	123,4	126,4
$L_{CCF}$	109,8	109,7	109,8	109,5	112,0	109,8

Как следует из данных табл. 1, наблюдаются небольшие расхождения (до 5 %) величин длин связей и углов между ними в зависимости от метода расчета и набора базисных функций.

В табл. 2 приведены данные аналогичных расчетов для молекулы оксалилхлорида.

Т а б л и ц а 2. Рассчитанные различными методами значения длин связей ( $r$ , Å) и углов ( $L$ , °) между ними молекулы транс-оксалилхлорида

Параметр	B3LYP/6-31+G(d)	B3LYP/6-311+G(d)	B3LYP/6-311++G(2d)	MP2/6-311+G(d)	MP2/6-311++G(2d)	Эксперимент [7]
$r(C-C)$	1,560	1,562	1,557	1,547	1,550	1,548
$r(C-O)$	1,189	1,179	1,178	1,194	1,190	1,184
$r(C-Cl)$	1,766	1,771	1,770	1,746	1,759	1,749
$L_{CCO}$	124,2	124,6	124,5	123,8	124,4	123,8
$L_{CCCl}$	112,3	111,9	111,7	112,0	11,6	111,8

Из сравнения параметров изучаемых молекул следует, что с увеличением атомной массы галогена все длины связей увеличиваются. Рассчитанные величины, приведенные в таблицах, хорошо согласуются с данными эксперимента [7].

На рис. 1,  $a-z$  представлены рассчитанные зависимости потенциальной энергии ( $E$ ) от значения двугранного угла  $d$  вдоль C–C связи двух симметричных фрагментов (COR) молекул оксалилгалитов ( $R=H, F, Cl, Br$ ) при изменении  $d$  в пределах от 0 (транс) до 180° (цис). Использовался базисный набор функций 6-31+G(d). Как следует из рисунка, наиболее стабильна транс-форма ( $d = 0^\circ$ ) соединений. С увеличением угла поворота фрагментов цис-форма наблюдается лишь для глиоксаля и оксалилфторида. Экспериментальные данные [4–6], полученные из микроволновых спектров и дифракции электронов, дают значения высоты расположения цис-уровня  $1125 \text{ см}^{-1}$  для глиоксаля [4] и  $226 \text{ см}^{-1}$  для оксалилфторида [5; 6]. Рассчитанные величины электронного уровня цис-формы (MP2 метод) существенно отличаются от экспериментальных и соответству-

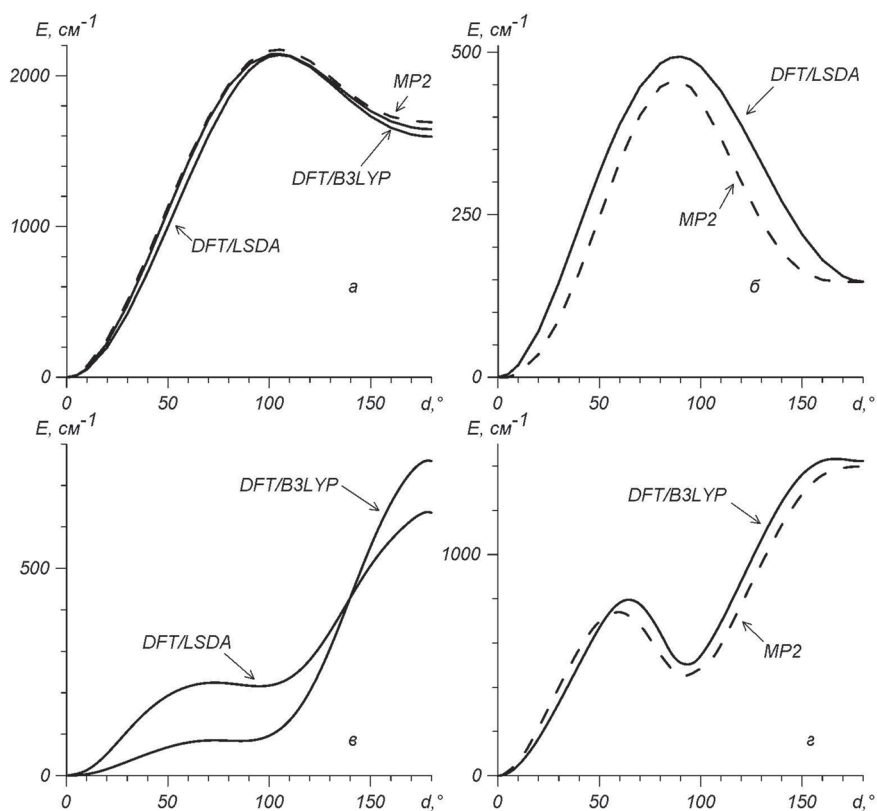


Рис. 1. Рассчитанная зависимость потенциальной энергии  $E$  оксалилгалидов относительно угла вращения  $d$  двух фрагментов молекулы вдоль С–С связи: *а* – глиоксаль, *б* – оксалилфторид, *в* – оксалилхлорид, *г* – оксалилбромид

ют значениям  $1691\text{ см}^{-1}$  у глиоксаля и  $147\text{ см}^{-1}$  у оксалилфторида. Для перехода из основного состояния в цис-форму требуется преодоление барьера высотой  $2173$  и  $454\text{ см}^{-1}$  соответственно.

Другая зависимость потенциальной энергии от угла поворота двух фрагментов COR наблюдается для молекул оксалилхлорида и оксалилбромид. Для обоих соединений цис-форма является неустойчивым, переходным состоянием. Стационарными состояниями молекул кроме транс-формы является и гош-форма с углом разворота фрагментов, близким к  $90^\circ$ . Измеренная высота электронного уровня гош-формы превышает энергию основного состояния у оксалилхлорида на  $289\text{ см}^{-1}$  [7] ( $350\text{ см}^{-1}$  [8]), а у оксалилбромид на  $272\text{ см}^{-1}$  [9]. Рассчитанные значения и в этом случае (рис. 1, *в*, *г*) сравнимы с данными эксперимента.

Причина наличия неплоскостной гош-формы оксалилхлорида и оксалилбромид объясняется наличием комбинации противодействующих сил. С одной стороны, сопряжение связей стабилизирует плоскую структуру молекулы, а с другой – стерические отталкивания между атомами дестабилизируют ее. Во всех структурах оксалилгалидов предполагается, что атомы углерода подвергаются  $sp^2$ -гибридизации. В цис- и транс-формах сопряжение играет наибольшую роль. Наличие цис-формы у глиоксаля и оксалилфторида отражает малый ван-дер-ваальсовый (вдв) радиус атомов водорода и фтора. В цис-оксалилфториде расстояние между атомами фтора (расчет MP2/6-311++G(2d)) равно  $2,536\text{ \AA}$ , тогда как двойной вдв радиус атома фтора составляет  $2,70\text{ \AA}$ . Это доказывает, что цис-форма у оксалилфторида более выгодна, чем гош. У глиоксаля ван-дер-ваальсовские радиусы атома водорода еще меньше по сравнению со фтором, и цис-конформер в большем выигрыше по сравнению с гош. У хлора и брома вдв радиусы по величине больше, чем у водорода и фтора, поэтому гош-форма является компромиссом сил отталкивания и притяжения.

**Результаты и их обсуждение.** *Оксалилфторид.* На рис. 2 представлен спектр возбуждения флуоресценции струйно охлажденных молекул оксалилфторида. Давление смеси газов составляло 2 атм при концентрации оксалилфторида 0,8 %. Наиболее интенсивная и самая длинноволновая полоса в спектре с частотой  $32455,0\text{ см}^{-1}$  отнесена к чисто электронному переходу ( $\nu_0^0$ )

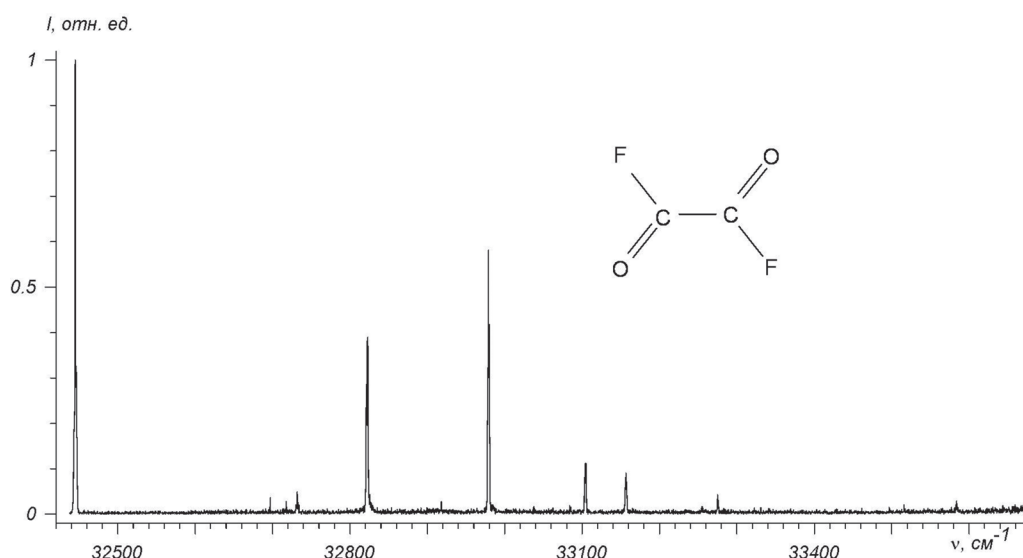


Рис. 2. Спектр возбуждения флуоресценции молекул транс-оксалилфторида, охлажденных в сверхзвуковой струе гелия. Давление смеси в предвыпускной камере  $P = 2$  атм,  $T = 295$  К, концентрация  $(\text{COF})_2$  равна 0,8 %

молекул из основного состояния ( $^1A_g$ ) в первое возбужденное синглетное состояние ( $^1A_u(n\pi^*)$ ). Последующие две интенсивные полосы в спектре возбуждения флуоресценции имеют частоты 32815,2 и 32976,2  $\text{см}^{-1}$ . Зарегистрированы полосы с более низкой интенсивностью при превышении энергии над частотой электронного перехода до 1200  $\text{см}^{-1}$ . Сравнение со спектром поглощения, полученным при комнатной температуре в многоходовой кювете [10], показывает, что в спектре поглощения проявляется большее количество полос, что обусловлено переходами из более высоко лежащих колебательных уровней основного  $S_0$  состояния в электронно-возбужденное  $S_1$  состояние. В табл. 3 приведены зарегистрированные частоты ( $\nu_i$ ) в спектре возбуждения флуоресценции, энергии колебаний ( $\Delta\nu_i$ ) в  $S_1$  состоянии, тип электронно-колебательного перехода и его отнесение согласно [10].

Т а б л и ц а 3. Частоты ( $\nu_i$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), энергии колебаний ( $\Delta\nu_i$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), тип электронно-колебательного перехода и его отнесение к типам полос спектра возбуждения флуоресценции струйно охлажденных молекул оксалилфторида

Возбуждение флуоресценции		Тип	Отнесение
$\nu_i$	$\Delta\nu_i$		
32445	0	C	0
32726	281	C	$7_0^2$
32815	370	A+B	$7_0^1 12_0^1$
32976	531	A+B	$8_0^1$
33105	660	A+B	$6_0^1 12_0^1$
33158	713	A+B	$7_0^1 11_0^1$

Транс-конформеры оксалилгалидов принадлежат точечной группе симметрии  $C_{2h}$ . 12 фундаментальных колебаний конформера образуют неприводимое представление  $5a_g + 2a_u + b_g + 4b_u$ . При электронном переходе  $\tilde{A}^1A_u \leftarrow \tilde{X}^1A_g$   $a_g$  колебания разрешены, тогда как  $b_g$  колебания проявляются в электронном переходе как колебательно индуцированные;  $a_u$  и  $b_u$  колебания строго запрещены и могут наблюдаться как обертона и составные частоты в комбинации с колебаниями  $a_g$  или  $b_g$  симметрии. Вращательные контуры полос в спектрах поглощения и возбуждения флуоресценции  $A_u \leftarrow A_g$  электронного перехода с участием колебаний  $a_g$  симметрии будут иметь полосу C-типа, как и полоса чисто электронного перехода. Активные колебания  $b_g$  симметрии будут иметь полосы смешанного (A+B)-типа.

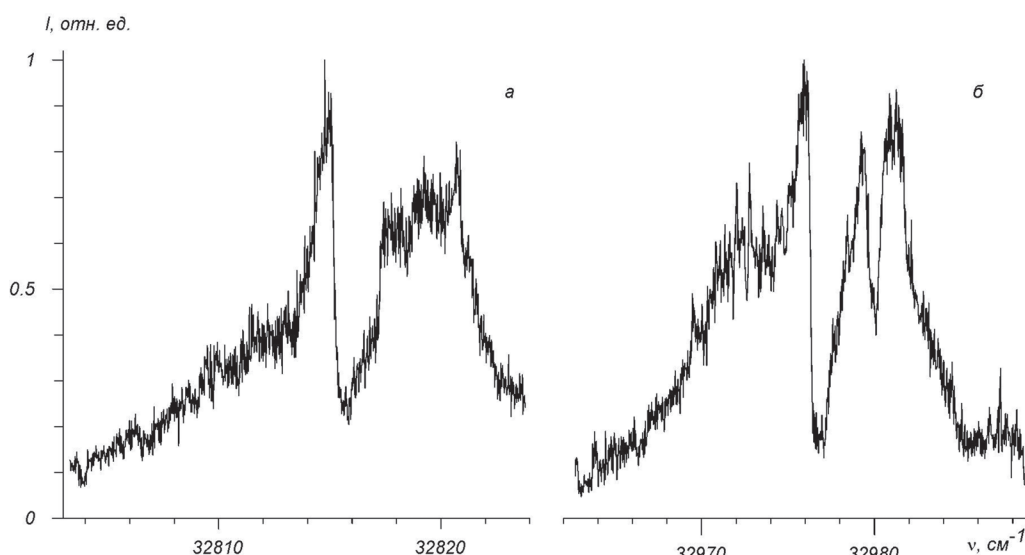


Рис. 3. Измеренные вращательные контуры полос в области частот  $32815 \text{ см}^{-1}$  (а) и  $32976 \text{ см}^{-1}$  (б). Собственное давление  $(\text{COF})_2$  равно 42 Торр. Газ-носитель отсутствует,  $T = 295 \text{ К}$

Согласно [10], спектр поглощения в области частот  $32815 \text{ см}^{-1}$  и  $32976 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре и собственном давлении газа 12 мТорр состоит из двух полос в каждой области с типами колебаний  $7_0^1 12_0^1$ ,  $5_0^1$  и  $8_0^1$ ,  $4_0^1$  соответственно. Авторы других работ [11; 12] придерживаются несколько иной трактовки.

Вращательные контуры анализируемых полос без газа-носителя при собственном давлении в предвыпускной камере 42 Торр представлены на рис. 3, а, б. В полученных вращательных контурах полос спектров возбуждения флуоресценции, зарегистрированных при исходной температуре газа в предвыпускной камере 295 К, проявляются по три полосы. Две низкочастотные полосы принадлежат одному переходу смешанного (А+В)-типа. Согласно данным [10; 13], высокочастотные полосы анализируемых областей принадлежат фундаментальным колебаниям и не должны «вымораживаться» при регистрации в сверхзвуковой струе с газом-носителем.

С целью уточнения симметрии переходов нами зарегистрированы вращательные контуры полос в анализируемой области при струйном охлаждении. На рис. 4, а–в (сплошные линии)

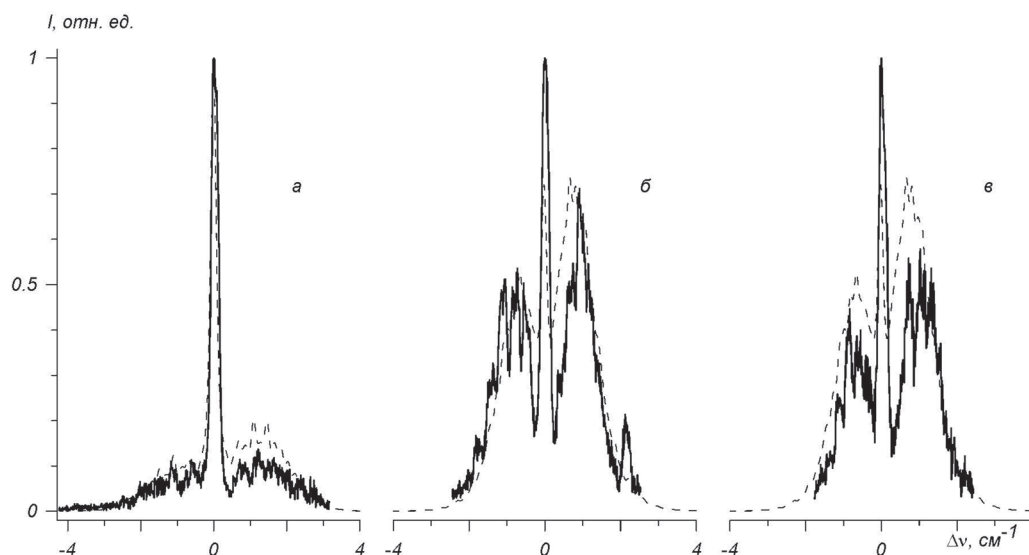


Рис. 4. Измеренные (сплошные линии) и рассчитанные (пунктирные линии) вращательные контуры полос струйно охлажденных молекул оксалилфторида: а – чисто электронный переход, б – электронно-колебательный переход в частоте  $32815,2 \text{ см}^{-1}$ , в – электронно-колебательный переход в частоте  $32976,2 \text{ см}^{-1}$ . Давление смеси в предвыпускной камере 2 атм,  $T = 295 \text{ К}$

представлены контуры полос спектра возбуждения флуоресценции в частоте  $\nu_0^0$  и в области частот 32815 и 32976  $\text{см}^{-1}$  со спектральным разрешением 0,16  $\text{см}^{-1}$ . Спектры получены с газом-носителем гелием при давлении в 2 атм и концентрации оксалилфторида 0,8 %.

Для подтверждения результатов эксперимента рассчитаны спектры поглощения вращательных контуров А, В и С полос. Расчет выполнен с использованием программы PGOPHER для температуры 5 К и спектральной полуширины линии 0,16  $\text{см}^{-1}$ . Квантовое число полного углового момента  $J$  изменялось от 0 до 120. Сравнение измеренных и рассчитанных вращательных контуров показывает, что наблюдается качественное сходство спектров лишь для частоты чисто электронного перехода, для которой зарегистрирована интенсивная и узкая Q ветвь, а также широкие и менее интенсивные P- и R-ветви. Полоса электронного перехода соответствует С-типу, и поэтому следует ожидать, что дипольный момент чисто электронного перехода  ${}^1A_u \leftarrow {}^1A_g$  перпендикулярен плоскости молекулы. В отличие от частоты электронного перехода, полосы в области 32815 и 32976  $\text{см}^{-1}$  являются полосами смешанного типа с 50 %-ным вкладом от А- и В-полос.

Отсутствие полос двух переходов в экспериментальных исследованиях при струйном охлаждении молекул с газом-носителем гелием или аргоном можно объяснить тем, что высокочастотные полосы двух спектральных областей обусловлены различными константами скорости безызлучательных переходов.

Из анализа данных табл. 3 следует, что флуоресценция наблюдается, когда молекулы оксалилфторида возбуждаются с участием нулевого и  $7^2$  колебательных уровней, имеющих симметрию  $a_g$ . В оставшихся четырех переходах излучение флуоресценции зарегистрировано при возбуждении колебаний в  $S_1$  состоянии  $b_g$  симметрии. Флуоресценция не обнаружена даже при электронном возбуждении колебаний типов  $4_0^1$  и  $5_0^1$ , хотя переходы с участием этих колебаний очень интенсивны в спектре поглощения в газовой фазе [10]. Ранее [14; 15] высокая интенсивность флуоресценции при возбуждении запрещенных переходов наблюдалась на примере транс-глиоксала. Этот эффект объяснялся проявлением механизма Герцберг–Теллера (первого и второго порядков). «Запрещенные» переходы глиоксала соответствуют (А+В)- и А-типам [14]. Эти переходы наблюдались с рядом расположенными полосами С-типа [15].

Для большей достоверности полученных результатов проведены эксперименты со струйно охлажденным оксалилфторидом при изменении давления смеси He-(COF)<sub>2</sub>, концентрации (COF)<sub>2</sub> в смеси, использовании в качестве газа-носителя Ar вместо He при варьировании концентрации (COF)<sub>2</sub> в смеси Ar-(COF)<sub>2</sub>, а также регистрации спектров (COF)<sub>2</sub> без газа-носителя (давление от 40 до 90 Торр). В ряде случаев в спектрах возбуждения флуоресценции с невысоким охлаждением оксалилфторида зарегистрированы полосы с участием колебаний с горячими переходами  $7_1^1$  и  $7_2^2$  и их комбинации с составными частотами  $7_0^1$ ,  $12_0^1$  и  $8_0^1$ .

Результатом исследований подтверждается, что в спектре возбуждения флуоресценции струйно охлажденного оксалилфторида флуоресценция преимущественно наблюдается при возбуж-

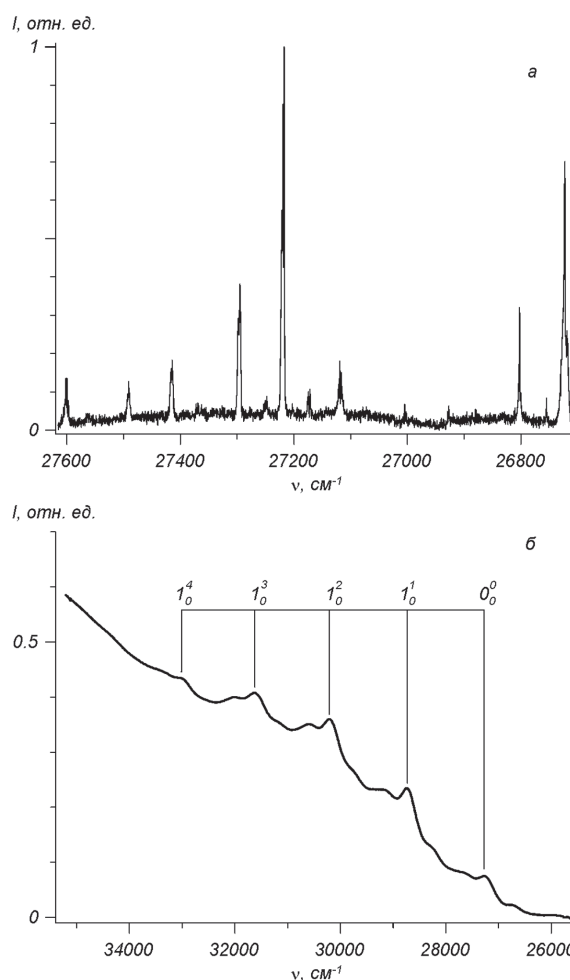


Рис. 5. Спектр возбуждения флуоресценции струйно охлажденного оксалилхлорида без газа-носителя, собственное давление (COCl)<sub>2</sub> равно 160 Торр,  $T = 295$  К (а) и спектр поглощения в газовой фазе (б)

дении в  $S_1$  состоянии колебательных уровней  $b_g$  симметрии, а не  $a_g$ , по причине высокой эффективности безызлучательных переходов в последнем случае.

*Оксалилхлорид.* Динамика возбужденных состояний струйно охлажденного оксалилхлорида исследовалась в работе [16]. В зарегистрированном спектре возбуждения флуоресценции за частоту электронного перехода принята интенсивная наиболее низкочастотная полоса. Такое отнесение не совпадает с результатами [17; 18], полученными в газовой фазе при комнатной температуре, почти на  $500 \text{ см}^{-1}$ . Для уточнения данных [16–18] нами зарегистрированы спектры возбуждения флуоресценции оксалилхлорида в условиях струйного охлаждения в смеси  $\text{Ar}-(\text{COCl})_2$ . Исследовались спектры при изменении давления смеси, варьировании концентрации  $(\text{COCl})_2$  и без газа-носителя. На рис. 5 представлены спектр возбуждения флуоресценции струйно охлажденного оксалилхлорида без газа носителя (а) и спектр поглощения в газовой фазе (б) [18]. Следует отметить, что переход  $S_0-S_1$  является переходом  $n-\pi^*$  типа. В этом случае, как правило, в возбужденном состоянии проявляются и колебания  $\text{C}=\text{O}$  группы в виде обертонов. И действительно, на рис. 5, б наблюдается прогрессия  $\text{C}=\text{O}$  колебаний ( $1_0^n$ ) вплоть до четвертого порядка  $n = 4$ . Из сравнения спектров поглощения и возбуждения флуоресценции следует, что частота чисто электронного перехода оксалилхлорида равна  $27194 \text{ см}^{-1}$ .

Энергии колебаний, типы вращательных контуров и симметрия колебательных полос спектра возбуждения флуоресценции оксалилхлорида приведены в табл. 4.

Отнесение колебаний по типам симметрии заимствовано из работы [18], в которой приведен полный перечень частот нормальных колебаний и их симметрия. В этой же работе горячие полосы  $X$ , лежащие в низкочастотной области относительно частоты  $\nu_0^0$ , отнесены к переходу  $7_0^2 8_1^0$ , у которого фундаментальные частоты  $\nu_7(a_u)$  и  $\nu_8(b_g)$  являются торсионным и деформационным ССЮ колебаниями соответственно. Кажется не убедительным, что такой горячий переход получен в условиях струйного охлаждения. Но и ранее, на примере струйно охлажденного транс-глиоксаля с колебательной температурой 10 К наблюдали аналогичный эффект. Зарегистрированы несколько горячих переходов, в том числе и переход  $8_1^1$ , колебательный уровень которого в основном состоянии имеет энергию  $1047 \text{ см}^{-1}$ . Как отмечалось в работе [14], охлаждение по колебательным степеням свободы в сверхзвуковой струе сильно зависит от типа нормального колебания. Это особенно существенно для деформационного СНО колебания 8 ( $b_g$  симметрии), для которого охлаждение менее эффективно по сравнению с другими типами колебаний ( $T \sim 150 \text{ К}$ ) [15].

Высокая интенсивность  $7_0^2 8_1^0$  полосы струйно охлажденного оксалилхлорида объясняется аналогичным эффектом.

Т а б л и ц а 4. Частоты ( $\nu_i$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), энергии колебаний ( $\Delta\nu_i$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), тип электронно-колебательного перехода и его отнесение к типам полос спектра возбуждения флуоресценции струйно охлажденных молекул оксалилхлорида

Возбуждение флуоресценции		Тип [18]	Отнесение [18]
$\nu_i$	$\Delta\nu_i$		
26695	-499	A+B	X
26727	-467	A+B	$X7_3^1$
26773	-421	A+B	$X7_1^1$
26902	-292	A+B	$X7_0^2$
26982	-212	A+B	$X5_0^1$
27094	-100	A+B	$X4_0^1$
27148	-46	C	$7_2^0$
27194	0	C	$0_0^0$
27225	31	C	$7_3^1$
27274	80	C	$7_1^1$
27398	204	C	$7_0^2$
27476	282	C	$5_0^1$
27593	399	C	$4_0^1$

**Заклучение.** Получен спектр возбуждения флуоресценции молекул оксалилфторида при температурах в единицы Кельвина. Сравнением вращательных контуров полос при комнатной температуре и струйном охлаждении показана динамика изменения формы полос с давлением оксалилфторида. Обнаружена высокая активность «запрещенных» переходов в спектре возбуждения флуоресценции струйно охлажденных молекул оксалилфторида. За исключением разрешенных переходов  $0_0^0$  и  $7_0^2$ , в спектре преимущественно наблюдаются «запрещенные» полосы  $b_g$  симметрии. Дипольный момент электронного  $S_0-S_1$  перехода ориентирован перпендикулярно плоскости молекулы, что следует из сравнения измеренного и рассчитанного вращательных контуров при низких температурах.

В высокочастотной области от  $\nu_0^0$  перехода спектра возбуждения флуоресценции струйно охлажденных молекул оксалилхлорида наблюдаются только разрешенные переходы. В низкочастотной области активны переходы  $7_0^2 8_1^0$  и комбинации с участием  $7_0^2 8_1^0$ . Интенсивность переходов  $\nu_0^0$  и  $7_0^2 8_1^0$  сравнима, хотя энергия уровня  $8_1$  равна  $700 \text{ см}^{-1}$ .

Из квантовомеханических расчетов равновесных конфигураций молекул оксалилгаллидов следует, что длины связей и углы между ними хорошо совпадают с экспериментальными данными. Расчет конформационных структур различными методами правильно отражает ожидаемую форму, но имеют место расхождения в расчете величины энергии структур.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф13А3-023).

## Литература

1. Eicher T., Hauptmann S. // The Chemistry of Heterocycles. Wiley-VCH, 2003. – 572 p.
2. Koch D. M., Chieu N. H., Peslherbe G. H. // J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 105, N 14. P. 3598–3604.
3. Борисевич Н. А., Блохин А. П., Поводайло В. А. и др. // Опт. и спектр. 2012. Т. 112, № 1. С. 10–16.
4. Durig J. R., Tong C. C., Li Y. S. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57, N 10. P. 4425–4431.
5. Marstokk K. M., Mollendal H. // Acta Chem. Scand. 1995. Vol. 49. P. 172–181.
6. Freisen D. T., Borgers T. R., Hedberg L. et al. // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110, N 48. P. 12986–12991.
7. Durig J. R., Davis J. F., Wang A. // J. Mol. Struct. 1996. Vol. 375, N 1. P. 67–81.
8. Danielson D. D., Hedberg L., Hedberg K. et al. // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99, N 23. P. 9374–9379.
9. Hagen K., Hedberg K. // J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95, N 15. P. 4796–4800.
10. Godunov I. A., Yakovlev N. N., Maslov D. V. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2010. Vol. 260, N 2. P. 124–129.
11. Baronavski A. P., McDonald J. R. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 67, N 9. P. 4286–4290.
12. Makarov V. I., Abe H., Hayashi H. // Mol. Phys. 1995. Vol. 84, N 5. P. 911–941.
13. Bokarev S. I., Godunov I. A. // J. Mol. Spectrosc. 2010. Vol. 260, N 1. P. 50–56.
14. Peyroula E. P., Jost R. // J. Mol. Spectrosc. 1987. Vol. 121, N 1. P. 167–176.
15. Peyroula E. P., Jost R. // J. Mol. Spectrosc. 1987. Vol. 121, N 1. P. 177–188.
16. Yoshii T., Kiritani M., Hirota N. et al. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, N 9. P. 3354–3358.
17. Balfour W. J., King G. W. // J. Mol. Spectrosc. 1968. Vol. 26, N 3. P. 384–397.
18. Godunov I. A., Yakovlev N. N., Bokarev S. I. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2009. Vol. 255, N 1. P. 39–44.

V. A. POVEDAILO, D. L. YAKOVLEV

poved@imaph.bas-net.by

## FLUORESCENCE EXCITATION SPECTRA OF JET-COOLED OXALYL HALIDES

### Summary

The fluorescence excitation spectra of jet-cooled oxalyl halides  $(\text{COF})_2$  and  $(\text{COCl})_2$  are measured and compared with their absorption spectra in the gas phase. High efficiency fluorescence of oxalyl fluoride molecules excited to the single vibronic levels of  $b_g$  symmetry and high efficiency of nonradiative transitions for molecules excited to the single vibronic levels of  $a_g$  symmetry are observed. High intensity hot band  $7_0^2 8_0^1$  is detected in the spectrum of oxalyl chloride. These results are compared with data for glyoxal  $(\text{COH})_2$ , obtained earlier.