

ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ТА РАДІАЦІЙНА ЧУТЛИВІСТЬ ХЛОРИДІВ РТУТІ, КАДМІЮ ТА ЦИНКУ

П.О.Кондратенко¹, Ю.М.Лопаткін²

Анотація

З метою розробки матеріалів для реєстрації високоенергетичного, у тому числі ядерного, випромінювання проведені дослідження полімерних шарів, що містять солі важких металів, зокрема, сулеми (HgCl_2) та її аналогів – CdCl_2 та ZnCl_2 , квантово-хімічні розрахунки енергетичної структури, потенціальної поверхні основного, збудженого та іонізованого станів, а також комплексів продуктів розпаду вказаних галогенідів з аміаком.

Показано, що найбільш ймовірним механізмом радіаційно-хімічних процесів є збудження молекули вторинними електронами в дисоціативний стан з наступною дисоціацією (наприклад, $\text{HgCl}_2 \rightarrow \text{HgCl} + \text{Cl}$). Рекомбінація продуктів реакції і наступних реакцій з продуктами приводять до утворення молекули з лінійною структурою Cl-Hg-Hg-Hg-Hg-Cl , що повинна поглинати світло в області $\lambda < 430$ нм, а її комплекс із молекулою аміаку ($\text{Cl-(HgNH}_3)_4\text{-Cl}$) - у видимій області ($\lambda < 620$ нм). Видалення аміаку приводить до зникнення потемніння шарів у тому разі, коли радіаційне опромінювання шару було малим. Якщо ж опромінювання було тривалим, видалення аміаку не спричинювало зникнення потемніння шару.

I. Вступ

З огляду на необхідність розробки матеріалів для реєстрації високоенергетичного, у тому числі ядерного випромінювання, на даному етапі в лабораторних умовах були проведені дослідження полімерних шарів, що містять сполуки важких металів MeCl_2 ($\text{Me} = \text{Hg}, \text{Cd}$ та Zn), з використанням рентгенівського випромінювання (~ 3 кеВ).

Експериментальні дані, отримані раніше авторами [1,2], свідчать, що опромінення тонкоплівкових водорозчинних полімерних систем, що містять MeCl_2 , високоенергетичними квантами випромінювання з наступною витримкою їх у парах аміаку (NH_3) приводить до появи продукту чорного кольору, що є передумовою для реєстрації інформації за допомогою випромінювання.

Особливий інтерес представляють матеріали, сенсibilізовані до рентгенівського випромінювання і візуалізовані у видимій області спектра. Фотоматеріалів, що не містять срібла і мають здатність реєструвати рентгенівське випромінювання, небагато і тому удосконалення їх, а також пошук нових матеріалів, становить інтерес для науки.

Однією з важливих проблем радіаційної фізики і хімії є визначення закономірностей радіаційних процесів, що відбуваються в речовині під дією різних видів іонізуючих випромінювань [3]. Але результати, отримані при вивченні цих стадій радіолізу, не дають можливості виконати кількісний, а іноді і якісний прогноз радіаційних змін макроскопічних властивостей матеріалів. Це обумовлено відсутністю на даний момент достовірної інформації про механізм і кінетику радіаційних процесів, а також кількісних моделей, що описували б характер змін тих чи інших властивостей сполук і матеріалів на їхній основі [4].

Оскільки характерними для досліджуваних сполук є електронні переходи в УФ області, необхідні дослідження в цій області з метою вивчення механізму перетворень енергії в молекулах, зокрема, у молекулі MeCl_2 , яка відіграє основну роль у процесах утворення зображення.

Молекула MeCl_2 цікава і безвідносно до цих процесів. Атоми $\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ відносяться до групи II,б (електронна конфігурація $nd^{10}ms^2$) має найбільший серед ближніх атомів в таблиці хімічних елементів перший потенціал іонізації ($I_{\text{Zn}} = 9,394$ еВ, $I_{\text{Cd}} = 8,993$ еВ, $I_{\text{Hg}} =$

¹ Вища атестаційна комісія України . E-mail: pkondrat@ukr.net

² Сумський державний університет . E-mail: yuriy@vcity.sumy.ua

10,43 eV) [3]. З іншого боку, галогени (а серед них Cl) мають найвищу спорідненість до електрона ($E_{Cl} = 3,61$ eV) [5,6]. Електронні конфігурації: Zn – [Ar] $3d^{10}4s^2$, Cd – [Kr] $4d^{10}5s^2$, Hg – [Xe] $5d^{10}6s^2$, Cl – [Ne] $3s^23p^5$. Сполуки наведених елементів з галогенами переважно ковалентні. Для цих лінійних молекул постулюється, що для утворення хімічного зв'язку атом металу використовує sp-гібридні орбіталі [7], які вступають у взаємодію з частково заповненою p-АО хлору. Вказані галогеніди майже не дисоціюють у водних розчинах. Атом Me утворює сполуки типу R_2Me і RMe , що характеризуються стійкістю до впливу вологи і повітря, яку можна пояснити за рахунок низької спорідненості Me до кисню [8].

Розрив першого зв'язку Me-Cl викликає невеликі зміни в гібридизації атомних орбіталей Me, у той час як при розриві другого зв'язку Me-Cl електронна конфігурація атома Me переходить з sp-стану в основний s^2 -стан, звільняючи значну кількість енергії, що частково компенсує енергію, необхідну для розриву другого зв'язку. Звідси, для енергії (ентальпії) розриву зв'язків характерне співвідношення $H_2 \ll H_1$ [6].

Зі сказаного вище випливає, що молекулярна структура галогенідів металів групи ртуті відома, проведені попередні дослідження механізмів дисоціації збуджених молекул сулеми, однак відсутня повна інформація про механізми радіаційної чутливості цих сполук. У зв'язку з цим необхідно зробити розрахунок енергетичної структури молекули $MeCl_2$, а також з метою виявлення невідомих даних провести теоретичні й експериментальні дослідження спектра поглинання молекули $MeCl_2$ в УФ області і радіаційної чутливості шарів, що містять $MeCl_2$.

II. Методика досліджень

Дослідження радіаційних ефектів проведене на тонкоплівкових (товщина ~ 100 мкм) зразках, що містили близько 90 мас. % полівінілового спирту, інше – $MeCl_2$. Опромінення здійснювалося через товстостінну металеву маску з отворами на рентгенівському апараті (50 кВ). Для проявлення зображення в опромінених місцях плівку витримували кілька хвилин у парах аміаку.

Спектр поглинання зразків записували на спектрофотометрі Specord M-40. Експериментально були досліджені спектри поглинання водного розчину і полімерного шару, що містить $MeCl_2$, в області 185-300 нм.

У даній роботі для вивчення механізмів радіаційно-хімічних процесів, як продовження роботи [9], проведені квантово-хімічні дослідження з використанням сучасних методів розрахунку, зокрема MNDO, MNDO/d, PM3, AM1 (методи самоузгодженого поля з конфігураційною взаємодією) [10-14]. Результати, найбільш близькі до експериментальних, були отримані за допомогою MNDO/d. Виявилось, що характер кривих потенціальної енергії збудженого стану $MeCl_2$ не залежить від методу розрахунку.

III. Результати досліджень і їхнє обговорення

Прозорі і безбарвні полімерні зразки, що містять $MeCl_2$, товщиною 0,05 0,15 мм містили в спектрі поглинання смуги лише в ультрафіолетовій області спектра. Наприклад, для сулеми спостерігаються смуги з максимумами $\lambda = 232$ нм і $\lambda < 200$ нм. Опромінені і проявлені в парах аміаку зразки були чорного кольору (поглинання у вигляді суцільного фону без вираженої структури). Якщо зразок опромінювався менше 15 хвилин, то зображення, отримане в парах аміаку, згодом зникало. Повторне витримування рентгеночутливого шару в парах аміаку знову відновлювало зображення. Якщо ж опромінення тривало більш 15-20 хвилин, то після проявлення в парах аміаку воно згодом навіть підсилювалося.

Для пояснення експериментально отриманих результатів розглянемо насамперед енергетичну структуру досліджуваних молекул.

Енергетична структура молекул $\text{Cl-Me}_n\text{-Cl}$ і їхніх комплексів з аміаком.

Дані щодо структури молекулярних орбіталей (МО) досліджуваних сполук наведені в таблиці 1. МО з від'ємними номерами цілком зайняті електронами, а з додатними - порожні. З цієї таблиці випливає, що глибокий σ_{1u} -стан (МО з номером -8) не бере участі в утворенні хімічного зв'язку, оскільки він представлений суперпозицією тільки s-атомних орбіталей (s-AO) хлору. Отже, це незв'язуюча МО (n-МО). Аналогічно, незв'язуючий характер мають вищі зайняті π_{1g} -МО (-1 і -2). Зв'язування ж атомів у молекулу здійснюється, в основному, завдяки двом зв'язуючим МО (-5 і -6), з яких верхня МО є σ_{2u} -МО, що утвориться внаслідок взаємодії між p_z -АО, а нижня - σ_{2g} -М, утворена з s-AO. Слабкий вклад у зв'язування дають π_{1u} -МО (-3 і -4). В таблиці 1 МО представлені у вигляді лінійної комбінації АО в тому порядку, як атоми входять до складу молекули. Тут лінійні комбінації наведені без врахування вагових множників.

У нашому випадку d-орбіталі атомів хлору утворюють σ -, π - і δ -орбіталі з 4-ої по 13-у (табл.1). Але всі вони є незв'язуючими (невелике перекривання між окремими АО хлору викликає несуттєве розщеплення рівнів).

Таблиця. 1. Структура молекулярних орбіталей MeCl_2 .

№ МО	Структура молекулярних орбіталей
Вільні МО	
13	$\sigma_8^* = n = ad_{z2} + 0 - ad_{z2}$
11, 12	$\delta_2^* = n = ad_{ik} + 0 - ad_{ik}, \quad i=x,y; k=y,x$
9, 10	$\pi_5^* = n = ad_{iz} + 0 + ad_{iz}, \quad i = x, y$
7, 8	$\delta_1^* = n = ad_{ik} + 0 + ad_{ik}, \quad i=x,y; k=y,x$
5, 6	$\pi_4^* = n = ad_{iz} + 0 - ad_{iz}, \quad i = x, y$
4	$\sigma_7^* = n = ad_{z2} + 0 + ad_{z2}$
3	$\sigma_6^* = \sigma_u^* = ap_z + bp_z + ap_z, \quad b>a$
1, 2	$\pi_3^* = \pi_u^* = ap_i - bp_i + ap_i, \quad b>a, i = x, y$
0	$\sigma_5^* = \sigma_g^* = ap_z - bs - ap_z, \quad b>a$
Зайняті МО	
-1, -2	$\pi_2 = n = ap_i + 0 - ap_i, \quad i = x, y$
-3, -4	$\pi_1 = \pi_u = ap_i + bp_i + ap_i, \quad b>a, i = x, y$
-5	$\sigma_4 = \sigma_u = ap_z - bp_z + ap_z, \quad b>a$
-6	$\sigma_3 = \sigma_g = ap_z + bs - ap_z, \quad b>a$
-7	$\sigma_2 = \sigma_g = as + bs + as, \quad b>a$
-8	$\sigma_1 = n = s + 0 - s$

Слід зазначити, що всі методи обчислення дають істотні відхилення знайдених величин від експериментально отриманих. Однак, обчислені різниці між енергіями менш чутливі до неточностей обчислення абсолютних величин. Тому метод MNDO дає можливість досить точно описати спектроскопічні характеристики молекули. Використання ж методу MNDO/d дає гарну узгодженість і абсолютних величин, що в підсумку приведе до повного збігання і різниць енергій, тобто спектроскопічних характеристик.

Смуга з максимумом поглинання $\lambda = 232$ нм, що спостерігається в експерименті, (розрахунок MNDO/d дає $\lambda = 229,7$ нм, $f=0,28$) відповідає квантовому переходу між $2\sigma_u$ і $3\sigma_g^*$ -МО, тобто відноситься до $S_0 \rightarrow S_3$ ($2\sigma_u \rightarrow 3\sigma_g^*$)- поглинання (таблиця 2). Такий квантовий перехід дозволений у дипольному наближенні. Теоретична величина довжини хвилі відповідного квантового переходу ($\lambda = 295$ нм, РМЗ) трохи завищена, що визначається специфікою напівемпіричного методу розрахунку РМЗ. Використання ж методу AM1 дає результат ($\lambda=212$ нм), близький до отриманого експериментально. Метод MNDO дає положення зазначеної смуги $\lambda = 186,3$ нм, а врахування d-орбіталей у методі MNDO/d дозволяє одержати результат, що практично збігається з експериментальним. В останньому випадку перші два квантових переходи відповідають смугам поглинання при 342 нм (перехід $\pi_2 \rightarrow \sigma_g^*$, сила осцилятора дорівнює $f=0$) і 298,8 нм (перехід $\pi_2 \rightarrow \sigma_g^*$, $f=0,005$).

Електронна конфігурація молекули в основному стані має вигляд:

$(1\sigma_u)^2(1\sigma_g)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^2(3\sigma_g)^0(2\pi_u)^0(3\sigma_u)^0(4\sigma_g)^0(3\pi_u)^0(\delta_g)^0(2\pi_g)^0(\delta_u)^0(4\sigma_u)^0$, який відповідає стан $^1\Sigma_g^-$. Такою ж симетрією характеризуються і збуджені стани $(1\sigma_u)^1(3\sigma_u)^1$, $(1\sigma_g)^1(3\sigma_g)^1$, $(2\sigma_g)^1(3\sigma_g)^1$, $(2\sigma_u)^1(3\sigma_u)^1$, $(1\pi_u)^1(2\pi_u)^1$ (всього 6 конфігурацій), конфігураційна взаємодія між якими враховується в методі MNDO для розрахунку енергії електронної системи в основному стані. При використанні ж методу MNDO/d крім зазначених конфігурацій враховуються конфігурації, породжені наявністю d-AO: $(1\sigma_u)^1(4\sigma_u)^1$, $(1\sigma_g)^1(4\sigma_g)^1$, $(2\sigma_g)^1(4\sigma_g)^1$, $(2\sigma_u)^1(4\sigma_u)^1$, $(1\pi_u)^1(3\pi_u)^1$, $(1\pi_g)^1(2\pi_g)^1$ (всього 12 конфігурацій). Таке врахування уточнює енергію зв'язку атомів у молекулі.

При $(2\sigma_u) \rightarrow (3\sigma_g^*)$ - збудженні молекули (232 нм) утвориться стан симетрії $^1\Sigma_u$. Такій симетрії в методі MNDO відповідає 5 конфігурацій, а в методі MNDO/d - 11 конфігурацій.

Таблиця 2. Квантові переходи в молекулі MeCl_2 за даними розрахунку з використанням методу MNDO/d (λ , нм – довжина хвилі в максимумі смуги поглинання, f – сила осцилятора).

Тип переходу	ZnCl_2		CdCl_2		HgCl_2	
	λ , нм	f	λ , нм	f	λ , нм	f
$T(\pi_2 \rightarrow \sigma_5^*)$	293,9	0	346,4	0	383,0	0
$S(\pi_2 \rightarrow \sigma_5^*)$	266,4	0,0000	314,6	0,0000	342,0	0,0000
$T(\pi_1 \rightarrow \sigma_5^*)$	275,3	0	313,9	0	335,6	0
$S(\pi_1 \rightarrow \sigma_5^*)$	248,0	0,0042	285,2	0,0084	298,8	0,0052
$T(\sigma_4 \rightarrow \sigma_5^*)$	198,0	0	238,9	0	267,2	0
$S(\sigma_4 \rightarrow \sigma_5^*)$	210,0	0,077	214,8	0,207	229,70	0,293
$S(\pi_2 \rightarrow \pi_3^*)$	164,5	2,198	167,9	1,770	166,07	2,394
$S(\sigma_3 \rightarrow \pi_3^*)$	154,1	0,370	146,5	0,535	144,16	0,462

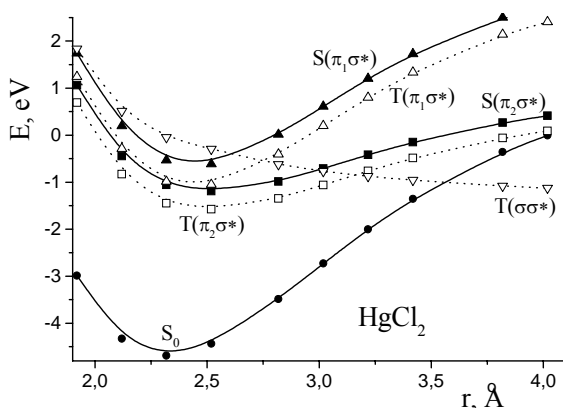
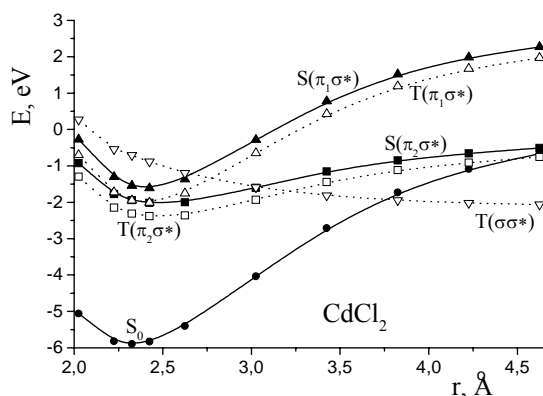
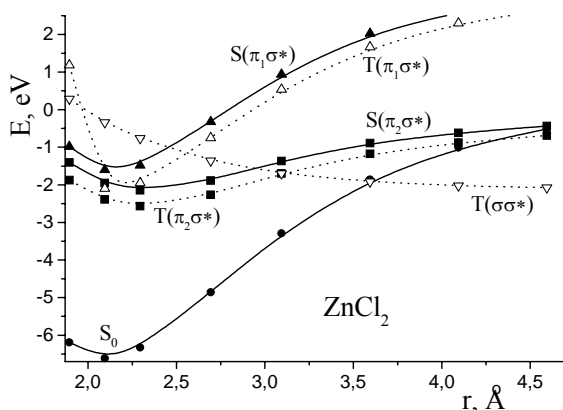


Рис.1. Енергетичні структура ZnCl_2 в залежності від довжини дисоціації цього зв'язку.

Рис.2. Енергетичні структура CdCl_2 в залежності від довжини дисоціації цього зв'язку.

Рис.3. Енергетичні структура HgCl_2 в залежності від довжини дисоціації цього зв'язку.

З таблиці 2 випливає, що спектри поглинання ZnCl_2 , CdCl_2 і HgCl_2 дуже нагадують один одного. Проте, є важлива відмінність в структурі енергетичних станів: у випадку CdCl_2 і HgCl_2 енергія дисоціативного $T(\sigma\sigma^*)$ -стану лежить нижче синглетного $S(\sigma_4 \rightarrow \sigma_5^*)$ -стану, збудження в який відповідає першій інтенсивній смузі поглинання, в той час як для ZnCl_2 відбулась інверсія цих станів. Така відмінність може спричинити відмінність в характері релаксації високоенергетичного збудження молекул CdCl_2 і HgCl_2 з одного боку і молекули ZnCl_2 , з іншого. А наслідком може бути суттєва відмінність в радіаційній чутли-

вості $ZnCl_2$ і інших молекул цього ряду. В той же час слід очікувати спостереження близьких радіаційно-хімічних властивостей $CdCl_2$ і $HgCl_2$.

Оскільки в процесі радіаційної дії на плівку відбуваються процеси дисоціації $MeCl_2$, ми розрахували потенціальні поверхні основного та збуджених станів в залежності від довжини зв'язку $MeCl$. Результати цих розрахунків наведені на рисунках 1-3 для $ZnCl_2$, $CdCl_2$ і $HgCl_2$, відповідно.

Як впливає з рис.1-3, потенціальна поверхня триплетного стану, утвореного в результаті квантового переходу $2\sigma_u \rightarrow 3\sigma_g^*$, з видовженням одного $Cl-Me$ - зв'язку суттєво знижується, перетинаючи потенціальні поверхні всіх інших збуджених станів. Отже, триплетний стан, що утворився внаслідок квантового $2\sigma_u \rightarrow 3\sigma_g^*$ - переходу, є диссоціативним. При безпосереднім таким збудженні молекули відбудеться її дисоціація з високим квантовим виходом.

Якщо ж збудження локалізується на S_1 чи T_1 -станах, в такому разі дисоціація молекули можлива при перенесенні збудження з цих квазістаціонарних станів на диссоціативний T_3 - стан. Такий процес називається предисоціацією. Логічно припустити, що збудження молекули в усі ці стани можливе лише завдяки народженню в об'ємі зразка електронів первинної чи вторинної іонізації з відповідною енергією. Безпосереднє поглинання високоенергетичного кванта не зможе привести до збудження молекули в диссоціативний стан.

Оскільки в об'ємі зразка народжуються електрони, то можливе їхнє захоплення молекулою $MeCl_2$ з утворенням аніона $MeCl_2^-$. Розрахунки показують, що в термалізованому стані дисоціації аніона перешкоджає потенціальний бар'єр висотою порядку 1 еВ. Цей бар'єр нижчий, ніж у молекулі $MeCl_2$, оскільки енергія спорідненості електрона до продукту дисоціації більша, ніж до молекули, але досить високий для заморожування чи суттєвого сповільнення процесу дисоціації. Внаслідок цього варто очікувати радіаційно-хімічних процесів лише з нетермалізованого стану. Проте, не слід цілком відкидати можливості дисоціації з рівноважного стану аніона. Дисоціація аніона $MeCl_2^-$ приведе до утворення аніона хлору і хімічно активної частинки $MeCl$. Ця частинка характеризується високою реакційною здатністю і рухливістю, що забезпечує протікання реакцій рекомбінації з утворенням молекули $Cl-Me-Me-Cl$ (наприклад, каломелю $Cl-Hg-Hg-Cl$).

Таблиця 3. Теоретичні дані для спектроскопічних характеристик сполук $Cl-Hg_n-Cl$

Молекула	Тип квантового переходу	Довжина хвилі в смугі поглинання, λ , нм	Сила осцилятора, f
$Cl-Hg_2-Cl$	$S_0 \rightarrow T_1$	541,5	0,000
	$S_0 \rightarrow S_1$	337,5	0,805
	$S_0 \rightarrow S_2$	315,4	0,002
	$S_0 \rightarrow S_n$	235,2	0,246
$Cl-Hg_3-Cl$ (лінійна структура)	$S_0 \rightarrow T_1$	920,0	0,000
	$S_0 \rightarrow S_1$	469,4	1,124
	$S_0 \rightarrow S_2$	317,9	0,000
	$S_0 \rightarrow S_n$	216,6	0,715
$Cl-Hg_3-Cl$ (sp^2)	$S_0 \rightarrow S_1$	18960	0,003
	$S_0 \rightarrow S_2$	780	0,372
	$S_0 \rightarrow S_n$	367	0,184
$Cl-Hg_4-Cl$ (лінійна структура)	$S_0 \rightarrow T_1$	3307	0,000
	$S_0 \rightarrow S_1$	640,2	1,816
	$S_0 \rightarrow S_2$	349,4	0,001
	$S_0 \rightarrow S_n$	211,3	1,207
$Cl-Hg_4-Cl$ (sp^2)	$S_0 \rightarrow S_1$	1628	0,650
	$S_0 \rightarrow S_2$	505	0,019
	$S_0 \rightarrow S_n$	411	0,057

Для опису експериментальних даних по радіаційній чутливості шарів, що містять сполуки ртуті, проведені квантово-хімічні дослідження сулеми і каломелі. Протікання радіаційно-хімічних процесів за участю молекул цих сполук повинне привести до утворення активних частинок Cl-Hg і Cl-Hg-Hg і продуктів їхньої рекомбінації: Cl-Hg-Hg-Hg-Cl і Cl-Hg-Hg-Hg-Hg-Cl. Такі молекули мають лінійну структуру, що характерно для випадку sp -гібридизації атомних орбіталей ртуті і хлору, які утворюють σ - зв'язки. Розрахункові дані щодо спектроскопічних характеристик цих сполук наведені в таблиці 3.

Оскільки з експерименту випливає, що почорніння плівки стає істотним при витриманні опроміненого зразка в парах аміаку, ми провели розрахунки і комплексів, утворених молекул з аміаком ($Cl-(HgNH_3)_n-Cl$). Виявилось, що в цьому випадку здійснюється зв'язування молекули аміаку з атомом ртуті з утворенням донорно-акцепторного зв'язку Hg-N. Наявність такого зв'язку приводить до $sp \rightarrow sp^2$ -перегібридизації атомних орбіталей ртуті, в результаті чого комплекс набуває планарної структури з кутами між σ - зв'язками, близькими до 120° . Результати розрахунків енергетичної структури зазначених комплексів наведені в таблиці 4.

Таблиця 4. Теоретичні дані для спектроскопічних характеристик сполук $Cl-(Hg)_m(NH_3)_n-Cl$

Молекула	Тип квантового переходу	Довжина хвилі в смугі поглинання, λ , нм	Сила осцилятора
Cl-(HgNH ₃) ₂ -Cl	S ₀ →S ₁	355,5	0,552
	S ₀ →S ₂	283,0	0,144
Cl-Hg ₃ (NH ₃) ₂ -Cl	S ₀ →S ₁	463,7	0,968
	S ₀ →S _n	238,7	0,439
Cl-(HgNH ₃) ₃ -Cl	S ₀ →S ₁	653,6	0,269
	S ₀ →S ₂	428,1	0,003
	S ₀ →S _n	292,4	0,526
Cl-Hg ₄ (NH ₃) ₂ -Cl	S ₀ →S ₁	642,2	2,157
	S ₀ →S _n	242,7	0,374
Cl-(HgNH ₃) ₄ -Cl	S ₀ →S ₁	1684,4	0,352
	S ₀ →S ₂	618,7	0,003
	S ₀ →S _n	400,8	0,286

Оскільки у твердих розчинах молекулу Cl-Hg_n-Cl оточують фрагменти макромолекули, з якими може виявлятися взаємодія (за рахунок перекривання атомних орбіталей кисню, що міститься в макромолекулі, і ртуті), також можлива $sp \rightarrow sp^2$ -перегібридизація АО ртуті. Тому ми прорахували спектроскопічні характеристики відповідних структур, що відбито в табл. 4. Реальне ж оточення молекули Cl-Hg_n-Cl фрагментами макромолекули приведе до хаотичного розподілу напрямків і кутів між зв'язками, що скоріше буде нагадувати $sp \rightarrow sp^3$ -перегібридизацію з повною втратою спряження вздовж молекули. Тому слід чекати, що розчин Cl-Hg_n-Cl в полімерній матриці не буде мати смуг поглинання у видимій області спектра, а отже, і забарвлення.

В той же час, утворення комплексів Cl-Hg_n-Cl з молекулами аміаку приводить до чіткої орієнтації зв'язків (sp^2 -гібридизація) і, як наслідок, появи забарвлення зразків з комплексами (Cl-(HgNH₃)₃-Cl) і (Cl-(HgNH₃)₄-Cl). Більш того, оскільки зв'язок сполуки Cl-Hg_n-Cl з молекулами аміаку слабкий, то у твердому шарі структура комплексу не обов'язково має оптимальну геометрію (тобто кути між зв'язками можуть бути в межах від 120° до 180°). А це приведе до розширення смуги поглинання в короткохвильовий бік. У результаті спектр поглинання комплексу (Cl-(HgNH₃)₃-Cl) розтягнеться в короткохвильовий бік (ближній ультрафіолет), а комплексу (Cl-(HgNH₃)₄-Cl) - на всю видиму область спектра, даючи сіре (чорне) зображення. Тривале перебування проявленого зразка на повітрі приводить до випарування аміаку і зникненню поглинання у видимій області спектра.

Висновки.

Таким чином, на підставі проведених експериментальних і теоретичних досліджень радіаційно-хімічних процесів у полімерних шарах, що містять хлориди металів ІІб групи, можна зробити наступні висновки:

найбільш ймовірним радіаційно-хімічним процесом у молекулі MeCl_2 є її дисоціація з триплетного $T(\sigma\sigma^*)$ -стану, який можна отримати шляхом прямого електронного збудження чи предисоціації з нижнього триплетного $T(\pi\sigma^*)$ чи $T(n\sigma^*)$ -стану; захоплення електрона молекулою MeCl_2 приведе до утворення аніона, який у рівноважному стані характеризується потенціальною ямою з глибиною порядку 1 еВ, що буде гальмувати процесу дисоціації; процес дисоціації аніона можливий з нерівноважного стану;

активні частинки, що утворюються в процесі радіаційно-хімічного процесу, маючи маленькі габарити, а отже і велику рухливість, швидко рекомбінують з утворенням спочатку молекули Cl-Me-Me-Cl , а при подальшому опромінюванні зразка довгих молекул, що містять ≥ 3 атомів ртуті;

витримування опроміненого зразка в парах аміаку приводить до утворення слабких комплексів внаслідок донорно-акцепторної взаємодії атомів ртуті з молекулами аміаку; важливою властивістю утворених комплексів є їх поглинання у видимій області спектра, що приводить до проявлення зображення в парах аміаку;

отримані результати дозволяють проводити цілеспрямований пошук способів підвищення ефективності досліджуваних середовищ з метою їхнього подальшого використання як реєструючих середовищ поблизу джерел іонізуючого випромінювання, у тому числі ядерних реакторів/

Література

- [1]. Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М., Неселевская О.В. Радиационно-физические процессы в средах для регистрации информации и оценка уровня качества сред //Тез. докл. I Всесоюз. школа по термодинамике и технологии полупроводниковых кристаллов и пленок, Ивано-Франковск, 4-14 октября 1986 г., ч. II.- Ив-Франковск.- 1986.-С.160.
- [2]. Джос І.Ю., Лопаткін Ю.М. Пострадіаційні ефекти в полімерних шарах/ В кн.: Наукові праці, серія фізика твердого тіла. СДПІ. Суми, 1993. - С.70-75.
- [3]. Бриксман Б.А., Милинчук В.К. Влияние вида ионизирующего излучения на радиационные эффекты в органических веществах // ХВЭ. –1969. –Т. 23, № 3. –С. 195-205.
- [4]. Пикаев А.К. Современная радиационная химия./ В 3-х томах. –М.: Наука, 1985.
- [5]. Таблицы физических величин. Справочник. / Под ред. акад. И.К. Кикоина // М.: Атомиздат. –1976. –1008 с.
- [6]. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука.–1974. –351 с.
- [7]. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Общая теория. Ч. 1 / Под ред. К.В. Астахова. –М.: Мир, 1969. –224 с.
- [8]. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Химия непереходных элементов. Ч. 2 / Под ред. К.В. Астахова. –М.: Мир, 1969. –494 с.
- [9]. Лопаткин Ю.М., Кондратенко П.А., Шовкопляс О.А. Энергетическая структура молекулы HgCl_2 //Вісник Сумського державного університету.- 1997.-№2(8).-С.43-48.
- [10]. Пинчук В.М., Цыбулев П.Н., Пархоменко В.Д. Квантовая химия межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий при сольватации и адсорбции. – К.: Наукова думка, 1994.– 392 с.
- [11]. M.J.S.Dewar, E.G.Zoebisch, E.F.Healy, J.J.P.Stewart. AM1: a new general perpous quantum mechanical molecular model. // J.Amer.Chem.Soc. 1985, v.107, #13, p.3902-3909.
- [12]. W. Theil and A. Voityuk. Extension of the MNDO Formalism to d Orbitals: Integral Approximations and Preliminary Numerical Results. // Theo. Chim. Acta. 1992, V.81, pp. 391-404.

[13]. W. Thiel and A. Voityuk. Extension of MNDO to d Orbitals: Parameters and Results for the Halogens. // Int. J. Quant. Chem. 1992, V.44, pp. 807-829.

[14]. W. Theil and A. Voityuk. Extension of MNDO to d Orbitals: Parameters and Results for the Second-Row Elements and for the Zinc Group. // J.Phys.Chem. V. 100, pp. 616-626 (1996).

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И РАДИАЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ХЛОРИДОВ РТУТИ, КАДМИЯ И ЦИНКА

П.А.Кондратенко, Ю.М.Лопаткин

Аннотация

С целью разработки материалов для регистрации высокоэнергетического, в том числе ядерного, излучения проведены исследования спектроскопических и радиационно-химических свойств полимерных слоев, содержащих соли тяжелых металлов, в частности, сулемы (HgCl_2) и ее аналогов - CdCl_2 и ZnCl_2 , квантово-химические расчеты энергетической структуры, потенциальной поверхности основного, возбужденного и ионизированного состояний, а также комплексов продуктов распада указанных галогенидов с аммиаком.

Показано, что наиболее вероятным механизмом радиационно-химических процессов является возбуждение молекулы вторичными электронами в диссоциативное состояние с последующей диссоциацией (например, $\text{HgCl}_2 \rightarrow \text{HgCl} + \text{Cl}$). Рекомбинация продуктов реакции и последующие реакции с продуктами приводят к образованию молекулы с линейной структурой Cl-Hg-Hg-Hg-Hg-Cl , которая должна поглощать свет в области $\lambda < 430$ нм, а ее комплекс из молекулой аммиака ($\text{Cl-(HgNH}_3)_4\text{-Cl}$) - в видимой области ($\lambda < 620$ нм). Удаление аммиака приводит к исчезновению потемнения слоев в том случае, если радиационное облучение слоя было малым. Если же облучение было продолжительным, удаление аммиака не обуславливало исчезновения потемнения слоя.

ENERGY STRUCTURE AND RADIATION SENSITIVITY OF CHLORIDES OF MERCUROUS, CADMIUM AND ZINCUM

P.A. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin

The summary

With the purpose of development of materials for recording high-energy, including nuclear, the radiations are carried out examinations of spectroscopic and radiochemical properties of polymeric layers containing salt of heavy metals, in personally, mercury dichloride (HgCl_2) and its analogs - CdCl_2 and ZnCl_2 , quantum chemical calculations of energy structure, potential surface of the ground, excited and ionization states, and also complexes decomposition product of the indicated halogenides with ammonia.

It is shown, that the most probable mechanism of radiochemical processes is the excitation of a molecule by secondary electrons in a dissociative state with the subsequent dissociation (for example, $\text{HgCl}_2 \rightarrow \text{HgCl} + \text{Cl}$). A recombination of reaction product and the subsequent responses with yields give in formation of a molecule with linear structure Cl-Hg-Hg-Hg-Hg-Cl , which should immerse light in area $\lambda < 430$ nm, and its complex from a molecule of ammonia ($\text{Cl-(HgNH}_3)_4\text{-Cl}$) - in visible range ($\lambda < 620$ nm). The removal of ammonia gives in disappearance of a darkening of stratums in the event that the radiative irradiation of a layer was small. If the irradiation was continuous, the removal of ammonia did not cause disappearance of a darkening of a layer.