

УДК 539.194 + 661.849

## УТВОРЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ ЛАНЦЮГІВ ЗА УЧАСТЮ АТОМІВ ПІДГРУПИ ЦИНКУ ТА ЇХНІ СПЕКТРОСКОПІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

П.О.Кондратенко, Ю.М.Лопаткін

(Вища атестаційна комісія України, Сумський державний університет)

### *Анотація*

З метою розробки матеріалів для реєстрації високоенергетичного, у тому числі ядерного випромінювання, проведені дослідження полімерних шарів, що містять галогеніди Hg, Cd і Zn, а також комплексів продуктів розпаду цих солей з аміаком. Показано, що для галогенідів ртуті існує велика ймовірність утворення ланцюгів Cl-(Hg)<sub>n</sub>-Cl. Ймовірність ланцюгоутворення падає при переході до сполук кадмію і стає зовсім несуттєвою для сполук цинку. Одержані їхні спектроскопічні характеристики. Знайдено ряд інших структур, які найбільш ймовірно можуть утворюватись для кожного з досліджених галогенідів.

### *Вступ*

Експериментальні дані, отримані авторами [1,2], свідчать, що опромінення полімерних систем, що містять сулему (HgCl<sub>2</sub>), високоенергетичними квантами випромінювання з наступною витримкою них у парах аміаку (NH<sub>3</sub>) приводить до появи продукту чорного кольору, що є передумовою для реєстрації інформації за допомогою випромінювання. Основою для появи такого продукту є утворення молекулярних ланцюгів типу Cl-(Hg)<sub>n</sub>-Cl.

Становить інтерес вивчення подібних ефектів у шарах, що містять хлориди елементів тієї ж підгрупи періодичної системи.

З метою розробки матеріалів для реєстрації високоенергетичного, у тому числі ядерного випромінювання, проведені дослідження вказаних полімерних шарів.

### *Про можливість утворення молекулярних ланцюгів*

Для визначення механізмів радіаційно-хімічних процесів у продовження роботи [3] проведені квантово-хімічні дослідження з використанням сучасних методів MNDO/d [4] і PM3 [5-7] (методи самоузгодженого поля з конфігураційною взаємодією).

Для розрахунків органічних молекул, а також молекул з атомами Zn, Cd, Cl придатний метод PM3. Припускаємо, що його можна застосувати для всіх атомів підгрупи цинку, у тому числі і для атомів Hg.

Початковою сполукою, з якою ми працюємо, є Cl-Me-Cl, де Me – атом Hg, Cd або Zn. Для утворення молекулярних ланцюгів потрібно перш за все створити радикали Cl-Me, здатні рекомбінувати між собою з утворенням сполуки Cl-Me-Me-Cl. В природі дійсно існує сполука Cl-Hg-Hg-Cl (каломель), що є достатньою підставою для того, щоб вважати, що є можливість утворення вказаних радикалів і їх рекомбінації. Проте, природних сполук Cl-Cd-Cd-Cl та Cl-Zn-Zn-Cl не існує. Отже, необхідно в'яснити причину такого явища. Лише після цього можна конструювати молекулярні ланцюги.

Розрахунки показують, що у всіх зазначених випадках рекомбінація радикалів Cl-Me енергетично вигідна. Тому для створення сполуки Cl-Me-Me-Cl необхідно перш за все реалізувати можливість створення Cl-Me.

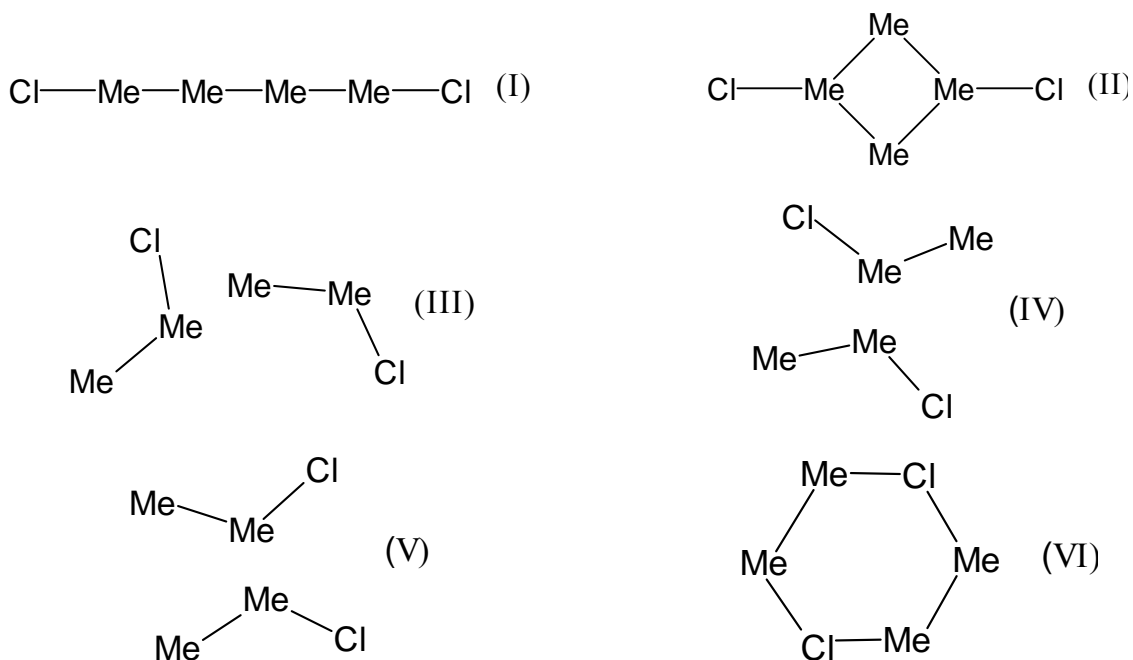
Зазначимо, що Cl-Me – це полярна сполука (дипольний момент ClZn – 4,1 D, ClCd – 8,8 D, ClHg – 3,6 D) з позитивним зарядом, локалізованим на атомі металу. Тому при рекомбінації цих радикалів на великих відстанях між ними повинна відбуватись взаємодія, яка зорієнтує дипольні моменти в просторі. І лише у випадку, коли  $\angle \text{ClMeMe} > 105^\circ$ , утворюється лінійна молекула Cl-Me-Me-Cl. Якщо ж величина вказаного кута менша, стабілізується пара диполів у формі прямокутної сполуки. У випадку утворення Cl-Me-Me-Cl на великих відстанях між радикалами повинно відчуватись диполь-дипольне відштовхування. Воно дійсно ви-

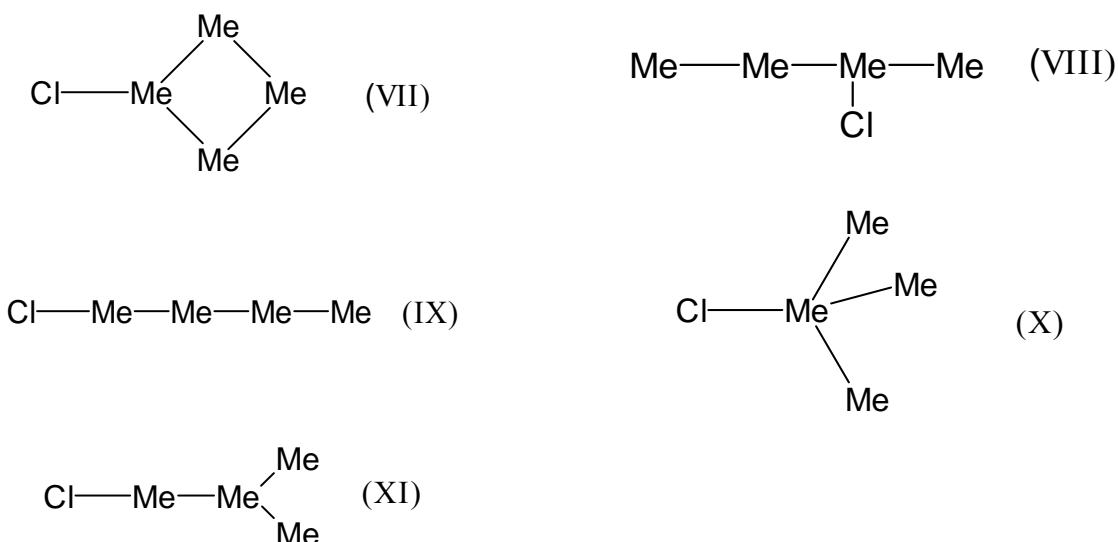
являється на відстанях понад 5 Å між атомами металу. Але при зменшенні відстані обмінна взаємодія переважає, що забезпечує утворення сполуки.

Передбачається, що утворення радикала Cl-Me відбувається при радіаційному збудженні молекули Cl-Me-Cl. Ми дослідили процес дисоціації Cl-Me-Cl і побачили, що Cl-Hg-Cl дійсно дисоціює з утворенням радикальних продуктів, що автоматично забезпечує в подальшому утворення молекули каломелі Cl-(Hg)<sub>2</sub>-Cl. Якщо ж збільшувати дисоціуючу відстань в Cl-Cd-Cl, то виявляється, що при цьому на атомі хлору збільшується величина негативного заряду до одиниці, тобто, відбувається гетеролітична дисоціація Cl-Cd-Cl. Отже, в цьому випадку утворюється ClCd<sup>+</sup>. Рекомбінація цих продуктів з утворенням Cl-Cd-Cd-Cl неможлива. Тому в такий спосіб не вдасться створити Cl-(Cd)<sub>n</sub>-Cl, що і пояснює відсутність таких сполук в природі. Звичайно, в лабораторних умовах можна забезпечити протікання реакції відновлення ClCd<sup>+</sup>, з утворенням радикалу ClCd. І лише після цього зможе відбуватись рекомбінація радикалів з утворенням Cl-(Cd)<sub>n</sub>-Cl.

Цікаві результати одержані при вивчення ZnCl<sub>2</sub>. Виявилось, що при збільшення довжини дисоціуючого зв'язку величина заряду на атомі хлору, який відривається від молекули, спершу (до видовження зв'язку на 0,8 Å) зростає від -0,125 до -0,3, а потім при подальшому віддалення зменшується до нуля. Отже, реакція починалась як гетеролітична дисоціація, а закінчилась як гомолітична. Більше того, потенціальна поверхня при збільшенні довжини зв'язку переходить через бар'єр. Звідси можна зробити і зворотний висновок: рекомбінація радикалів ClZn гальмується енергетичним бар'єром, тому в природі не зустрічається сполука Cl-(Zn)<sub>n</sub>-Cl. Звичайно, в лабораторних умовах можна забезпечити умови для створення такої молекули.

В своїй роботі [8] автори показали, що візуалізація радіаційно-хімічних процесів в полімерних плівках на основі сулеми відбувається завдяки утворенню довгих ланцюгів Cl-(Hg)<sub>n</sub>-Cl і зокрема Cl-(Hg)<sub>4</sub>-Cl. У зв'язку з цим в даній роботі ми дослідили можливість утворення таких ланцюгів при радіаційній дисоціації всіх названих вище сполук Cl-Me-Me-Cl. Характерні ознаки дисоціації Cl-Me-Me-Cl якісно відображають описані для випадку дисоціації Cl-Me-Cl, тобто, у випадку хлоридів ртуті реакція протікає гомолітично, у випадку кадмію, гетеролітична, а цинку – початок реакції гетеролітичний, а її завершення гомолітичне. Вважаючи, що ми зможемо реалізувати процес утворення радикалів Cl-Me-Me для всіх випадків, ми розглянули можливі варіанти взаємодії між цими радикалами. Для цього ми вивчали сполуки:





При цьому передбачалась можливість утворення продукту як з двома (сполуки I-VI), так і з одним атомом хлору (сполуки VII-XI). Енергії зв'язку в різних структурах наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Енергія зв'язку ( $E$ , eB) в молекулах  $Me_4Cl_2$  та  $Me_4Cl$ .

Молекула	Me = Hg	Me = Cd	Me = Zn
I	-7,489	-8,5254	-8,05273
II	-7,31554	-9,31029	-11,2313
III	-7,47599	-10,1862	-8,5731
IV	-6,94261	-9,14117	-13,3171
V	-7,88795	-7,80989	-9,82199
VI	-7,69714	-9,10648	-2,94009
VII	-4,70502	-4,79174	-8,75089
VIII	-3,8941	-4,90883	-4,43616
IX	-4,85679	-4,45784	-4,4058
X	-4,45784	-4,94352	-4,86546
XI	-4,32341	-4,54023	-4,95653

З табл.1 випливає, що максимальна енергія зв'язку в  $Me_4Cl_2$  спостерігається у випадку сполук ртуті для сполуки V, сполук кадмію – для сполуки III, сполук цинку – для сполуки IV. Різниця енергій між сполукою з найбільшою енергією зв'язку і сполукою I досягає для сполук ртуті 0,4 eB, сполук кадмію – 1,66 eB, сполук цинку – 5,26 eB. Звідси випливає, що ймовірність утворення ланцюгової сполуки I найбільш ймовірна для  $Hg_4Cl_2$ . Цьому сприятиме й той факт, що кожна з наведених сполук I-VI буде створюватись при певній взаємній орієнтації  $ClMe_2$  при їх зближенні між собою. Ця ймовірність суттєво знизиться для сполук кадмію і буде майже неймовірною для сполук цинку.

Зважаючи на те, що можуть бути створені методи (наприклад, каталітичні) утворення ланцюгової сполуки I для хлоридів всіх названих металів, ми порахували спектроскопічні характеристики ланцюгів  $Cl-Me_n-Cl$  та їх комплексів з молекулами аміаку. Властивості інших сполук, зазначених в табл.1, будуть описані пізніше.

### *Спектроскопічні характеристики ланцюгів $Cl-Me_n-Cl$*

Розрахунки показали, що найбільш ймовірним механізмом радіаційно-хімічних процесів є збудження молекули сулеми вторинними електронами в дисоціативний стан, що в остаточному підсумку приводить до утворення молекули з лінійною структурою  $Cl-(Hg)_4-Cl$ , яка повинна поглинати світло в області  $\lambda < 430$  нм [8].

Дисоціація аніона  $\text{MeCl}_2^-$  приведе до утворення аніона хлору і хімічно активної частинки  $\text{MeCl}$ . Ця частинка характеризується високою реакційною здатністю і рухливістю, що забезпечує протікання реакцій рекомбінації з утворенням молекули  $\text{Cl-Me-Me-Cl}$  (наприклад, каломелю  $\text{Cl-Hg-Hg-Cl}$ ). Для опису експериментальних даних щодо радіаційної чутливості шарів, що містять сполуки ртуті, проведені квантово-хімічні дослідження сулеми і каломелі. Протікання радіаційно-хімічних процесів за участю молекул цих сполук повинно привести до утворення активних частинок  $\text{Cl-Hg}$  і  $\text{Cl-Hg-Hg}$  і продуктів їхньої рекомбінації:  $\text{Cl-(Hg)}_3\text{-Cl}$  і  $\text{Cl-(Hg)}_4\text{-Cl}$ . Такі молекули мають лінійну структуру, що характерно для випадку  $sp$ -гібридизації атомних орбіталей ртуті і хлору, які утворюють  $\sigma$ -зв'язки. [9]

Активні частинки, що утворюються в процесі радіаційно-хімічного процесу, маючи маленькі габарити, а отже і велику рухливість, швидко рекомбінують з утворенням спочатку молекули  $\text{Cl-Hg-Hg-Cl}$ , а при подальшому опромінюванні зразка – довгих молекул, що містять  $\geq 3$  атомів Hg.

З роботи [9] випливає, що спектри поглинання  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  і  $\text{HgCl}_2$  дуже нагадують один одного. Причому порядок розміщення енергетичних станів  $\sigma_u$  і  $\sigma_g$  різний для різних молекул.

Таблиця 2. Теоретичні дані для спектроскопічних характеристик сполук  $\text{Cl-Me}_n\text{-Cl}$ : довжина хвилі в смузі поглинання ( $\lambda$ ) та сила осцилятора ( $f$ ) квантового переходу.

Молекула	Тип квантового переходу	Me = Hg $\lambda$ , нм (f)	Me = Cd $\lambda$ , нм (f)	Me = Zn $\lambda$ , нм (f)
Cl-Me-Cl	$S_0 \rightarrow T_1$	382,1(0,0000)	345,6(0,0000)	292,8(0,0000)
	$S_0 \rightarrow S_1$	341,6(0,0000)	313,6(0,0000)	266,1(0,0000)
	$S_0 \rightarrow S_2$	298,7(0,0047)	285,0(0,0074)	247,8(0,0034)
	$S_0 \rightarrow S_3$	224,8(0,2223)	211,2(0,1568)	208,6(0,3564)
	$(\sigma_u \rightarrow \sigma_g^*)$			
Cl-Me <sub>2</sub> -Cl	$S_0 \rightarrow T_1$	811,9(0,0000)	365,6(0,0000)	234,3(0,0000)
	$S_0 \rightarrow S_1$	296,7(0,6612)	285,7(0,5803)	220,8(0,1168)
	$(\sigma_g \rightarrow \sigma_u^*)$	288,0(0,0032)	256,0(0,0035)	216,8(0,0000)
	$S_0 \rightarrow S_2$	174,0(0,4323)	218,3(0,2646)	196,9(1,9735)
	$S_0 \rightarrow S_4$			
Cl-Me <sub>3</sub> -Cl (лінійна структура)	$S_0 \rightarrow T_1$	895,9(0,0000)	547,2(0,0000)	459,3(0,0000)
	$S_0 \rightarrow S_1$	372,6(1,1028)	390,4(0,7384)	313,2(1,2619)
	$S_0 \rightarrow S_2$	272,3(0,0000)	302,7(0,0000)	291,4(0,0000)
	$S_0 \rightarrow S_8$	142,4(1,5840)	214,9(0,5603)	254,2(0,1836)
Cl-Me <sub>3</sub> -Cl ( $sp^2$ )	$S_0 \rightarrow T_1$	1969,0(0,0000)	797,4(0,0000)	508,2(0,0000)
	$S_0 \rightarrow S_1$	483,9(0,7464)	493,0(0,3784)	392,7(0,2104)
	$S_0 \rightarrow S_2$	316,0(0,0395)	324,4(0,0000)	326,4(0,0001)
	$S_0 \rightarrow S_8$	177,0(0,2096)	285,0(0,3471)	275,0(0,2096)
Cl-Me <sub>4</sub> -Cl (лінійна структура)	$S_0 \rightarrow T_1$	2897,3(0,0000)	723,5(0,0000)	437,4(0,0000)
	$S_0 \rightarrow S_1$	486,6(1,8816)	484,7(0,9299)	399,2(0,0000)
	$S_0 \rightarrow S_2$	318,1(0,0000)	364,7(0,0104)	396,80,0025 ( )
	$S_0 \rightarrow S_{11}$	165,5(0,1166)	178,1(0,3995)	314,3(1,0357)
Cl-Me <sub>4</sub> -Cl ( $sp^2$ )	$S_0 \rightarrow S_1$	604,2(1,0936)	1268,0(0,0000)	721,7(0,0000)
	$S_0 \rightarrow S_2$	333,6(0,0002)	658,8(0,5002)	523,9(0,2786)
	$S_0 \rightarrow S_8$	198,6(0,1264)	389,8(0,0082)	413,6(0,0003)
	$S_0 \rightarrow S_4$		325,9(0,5294)	312,2(0,5933)

Результати розрахунків спектроскопічних характеристик досліджуваних молекул наведені в таблицях 2 і 3.

Використовувався метод MNDO/d, який дозволяє одержувати результати, які добре збігаються з експериментальними [10].

Для  $Hg_nCl_2$ ,  $Cd_nCl_2$ ,  $Zn_nCl_2$  ( $n = 3, 4$ ) ми розглядали не лише лінійну, а і зламану ( $sp^2$ ) конфігурацію, оскільки зламувати може взаємодія з фрагментами макромолекули, якщо вони містять атом азоту, кисню тощо.

Таблиця 3. Теоретичні дані для спектроскопічних характеристик сполук  $Cl-(Me)_m(NH_3)_n-Cl$

Молекула	Тип квантового переходу	Me = Hg $\lambda$ , нм (f)	Me = Cd $\lambda$ , нм (f)	Me = Zn $\lambda$ , нм (f)
Cl-(MeNH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Cl	S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub>	329,7(0,5213)	299,4(0.3685)	296,2(0.0847)
	S <sub>0</sub> →S <sub>2</sub>	280,4(0,1622)	261,8(0,2700)	269.7(0.0001)
	S <sub>0</sub> →S <sub>8</sub>		204,9(0.4569)	225.6(0.3776)
Cl- Me <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Cl	S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub>	441,6(1,0040)		
	S <sub>0</sub> →S <sub>8</sub>	237,7(0,3238)		
Cl-(MeNH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -Cl	S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub>	440,0(0,7114)	406,3(0.4661)	423.8(0.0003)
	S <sub>0</sub> →S <sub>2</sub>	361,2(0,0000)	364,1(0,0000)	353.8(0.1300)
	S <sub>0</sub> →S <sub>3</sub>	266,9(0,1256)	259,0(0,3097)	254,1(0,4990)
Cl- Me <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Cl	S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub>	402,2(0,5327)		
	S <sub>0</sub> →S <sub>3</sub>	353,8(0,4970)		
Cl-(MeNH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -Cl	S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub>	540,9(0,9436)	494,9(0.6091)	568.5(0.0006)
	S <sub>0</sub> →S <sub>2</sub>	426,6(0,0139)	439,6(0.0097)	458.0(0.0002)
	S <sub>0</sub> →S <sub>5</sub>	273,1(0,4215)	292,6(0,2443)	388.2(0.1464)

З таблиць 2 і 3 випливає, що оптичний спектр поглинання при збільшенні кількості атомів зсувається в довгохвильову область, причому злам молекул різко збільшує цей зсув. В той же час при утворенні комплексу з аміаком більше впливає кількість молекул аміаку ніж атомів металу.

Чіткої залежності вигляду та зміщення спектру поглинання від того, атоми якого металу містить молекула, не спостерігається.

Зсув спектрів в довгохвильову область при збільшенні числа атомів металу чи при утворенні комплексу з молекулами аміаку можна використати для сенсibiliзації до видимій області. Те ж стосується і зсуву в УФ область, що можна використати для візуалізації, наприклад, розглядаючи в монохроматичному світлі ртутної лампи і за допомогою люмінофорного екрану (наприклад, антрацену). Особливо це було б ефективно для ланцюга з Zn, котрий поглинає сильну лінію ртуті 313 нм. Але, на жаль, квантовий вихід утворення молекулярних ланцюгів з участю атомів Zn і Cd, як це показано вище, без додаткових зусиль буде дуже низьким.

### Висновки

Таким чином, серед елементів підгрупи цинку ланцюгоутворення характерно тільки для ртуті. Активні частинки Hg-Cl, що утворюються в процесі радіаційно-хімічного процесу, маючи маленькі габарити, а отже і велику рухливість, швидко рекомбінують з утворенням спочатку молекули Cl-Hg-Hg-Cl, а при подальшому опромінюванні зразка – довгих молекул, що містять  $\geq 3$  атомів Hg.

Ймовірність утворення молекулярних ланцюгів за участю атомів цинку і кадмію дуже незначна.

Крім ланцюгів для галогенідів всіх елементів підгрупи цинку передбачується утворення молекул з різноманітними структурами. Знайдені найбільш ймовірні структури, які можуть утворюватись при протіканні радіаційних процесів в досліджуваних шарах.

Зсув спектрів в довгохвильову область при збільшенні числа атомів металу чи при утворенні комплексу з молекулами аміаку можна використовувати для сенсibilізації до видимій області.

### 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.- Ивано-Франковск.- 1986.-С.160.
2. Джос І.Ю., Лопаткін Ю.М. Пострадіаційні ефекти в полімерних шарах/ В кн.: Наукові праці, серія фізика твердого тіла. СДП. Суми, 1993. - С.70-75.
3. Лопаткин Ю.М., Кондратенко П.А., Шовкопляс О.А. Энергетическая структура молекулы  $HgCl_2$  //Вісник Сумського державного університету.- 1997.-№2(8).-С.43-48.
4. W. Theil, A. Voityuk. Extension of the MNDO Formalism to d orbitals: Integral Approximations and Preliminary Numerical Results //TheoChem, 1994, V.313, pp 141-154.
5. J.J.P. Stewart, "Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. I. Methods." //J. Comp. Chem. 1989, V.10, p.207 - 220.
6. J.J.P. Stewart, "Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. II. Applications." //J. Comp. Chem. 1989, V.10, p.221 - 264.
7. J.J.P. Stewart, "Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. III. Extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, and Bi." //J. Comp. Chem. 1991, V.12, p.320 - 341.
8. Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М., Шовкопляс О.А. Радиационные эффекты в молекулярных системах / Ядерная и радиационная безопасность. – 2000. – №4. – С.82-86
9. П.О.Кондратенко, Ю.М.Лопаткін. Енергетична структура та радіаційна чутливість хлоридів ртуті кадмію та цинку// Наукові записки НПУ імені М.П.Драгоманова, 2002, №3, с.24-35.
10. П.О.Кондратенко Ю.М.Лопаткін Вплив d-орбіталей на енергетичну структуру і радіаційно-хімічні властивості молекули  $HgCl_2$ . Фізика і хімія твердого тіла. 2002, т.3, №1. С.40-48.

# **ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ С УЧАСТИЕМ АТОМОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА И ИХ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

П.А.Кондратенко, Ю.М.Лопаткин

(Высшая аттестационная комиссия Украины, Сумский государственный университет)

## **Аннотация**

С целью разработки материалов для регистрации высокоэнергетического, в том числе ядерного излучения, проведены исследования полимерных слоев, содержащих галогениды Hg, Cd и Zn, а также комплексов продуктов распада этих солей с аммиаком. Показано, что для галогенидов ртути существует большая вероятность образования цепей Cl-(Hg)<sub>n</sub>-Cl. Вероятность цепеобразования падает при переходе к соединениям кадмия и становится совсем несущественной для соединений цинка. Получены их спектроскопические характеристики. Найден ряд других структур, которые наиболее вероятно могут получаться для любого из исследованных галогенидов.

## **FORMATION of MOLECULAR CHAINS Including of ATOMS of a SUBGROUP of ZINCUM And THEIR SPECTROSCOPICAL PERFORMANCES**

P.O. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin

(Supreme Certifying Commission of Ukraine, Sumy State University)

## **The summary**

With the purpose of development of materials for registration of high-energy radiation, including nuclear one, the researches of polymeric layers containing halogenides of Hg, Cd and Zn, and also complexes of products of decomposition of these salts with ammonia are carried out. It is shown that for halogenides of mercury there is the high probability of formation of chains Cl-(Hg)<sub>n</sub>-Cl. The probability of the chain formation is decreased at transition to the cadmium compounds and becomes absolutely inessential for the zinc compounds. Their spectroscopic characteristics are received. A row of other structures is found, which can formed for any of investigated halogenides most probably.