

УДК 539.194 + 661.849

П.О. Кондратенко, Ю.М. Лопаткін¹, О.А. Шовкопляс¹

Фізичні і радіаційно-хімічні ефекти в молекулярних системах на основі HgCl_2

Вища атестаційна комісія України, Хрещатик, 34, Київ, 01001,
Тел. 8-044- 228-4773, 8-044-221-2626, E-mail: pkondrat@unicyb.kiev.ua
¹Сумський державний університет,
тел. 8-0542- 32-4016, E-mail: ppyuriv@rs.net.ua

З метою розробки матеріалів для реєстрації високоенергетичного, у тому числі ядерного випромінювання, проведені експериментальні дослідження тонкоплівкових водорозчинних полімерних систем, що містять сулему (HgCl_2), квантово-хімічні розрахунки енергетичної структури, потенційної поверхні основного, збудженого й іонізованого станів сулеми, а також комплексів продуктів перетворення сулеми з аміаком.

Експериментальні дані свідчать, що тривале (в умовах експерименту понад 15 хвилин) опромінення шарів високоенергетичними квантами випромінювання (~ 3 кеВ) з наступним витриманням у парах аміаку приводить до появи зображення, що не зникає, а навіть підсилюється.

Моделювання процесів, що протікають у плівках, показало, що в опромінених плівках, у яких утворюються комплекси ($\text{Cl}-(\text{HgNH}_3)_4-\text{Cl}$), у присутності парів води відбувається перенос атома водню між двома аміногрупами. Енергетичний бар'єр для переносу атома водню зменшує молекула води, що виступає в ролі каталізатора.

Для утворення зображення необхідна конденсація атомів ртуті в краплю, для чого потрібно досягти критичної концентрації атомів Hg у плівці, що можливо тільки при достатній експозиції шару. Розсіювання світла на краплях ртуті викликає ефект зображення типу везикулярного.

Ключові слова: сулема, ядерне випромінювання, тонкоплівкові водорозчинні полімерні системи, пари аміаку, краплі ртуті.

Стаття постуила до редакції 13.03.2003; прийнята до друку 27.05.2003

Експериментальні дані, отримані раніше авторами [1,2], свідчать, що опромінення тонкоплівкових водорозчинних полімерних систем, що містять сулему (HgCl_2), високоенергетичними квантами випромінювання (~ 3 кеВ) з наступною витримкою їх у парі аміаку (NH_3) приводить до появи продукту чорного кольору, що є передумовою для реєстрації інформації за допомогою випромінювання.

З метою розробки матеріалів для реєстрації високоенергетичного, у тому числі ядерного випромінювання, проведені експериментальні дослідження зазначених полімерних шарів, квантово-хімічні розрахунки енергетичної структури, потенціальної поверхні основного, збудженого й іонізованого станів сулеми, а також комплексів продуктів перетворення сулеми з аміаком.

У попередній роботі [3] були представлені результати досліджень вищевказаних шарів, опромінених порівняно невеликими дозами рентгенівського випромінювання (до 15 хвилин). Як впливало з цих даних, візуалізація ефекту опромінення плівки здійснювалася шляхом вміщення опроміненого шару в пари аміаку. Отримане при цьому почорніння опро-

мінених ділянок плівки зникає після видалення аміаку із шару і знову відновлюється при повторному вміщенні шару в пару аміаку. Було показано, що такий ефект пояснюється реакцією зворотного утворення комплексу, що містить молекулу $\text{Cl}-(\text{Hg})_n-\text{Cl}$, яка утворилася в шарі при радіаційному опроміненні, і n молекул (рівне числу атомів ртуті) аміаку.

Подальші дослідження свідчать, що опромінення плівки понад 15 хвилин з наступним витриманням у парі аміаку призводить до появи зображення, що не зникає після видалення аміаку, а навіть підсилюється. Результати цих досліджень представлені в даній роботі.

Загальновідома роль квантової теорії в інтерпретації природи хімічного зв'язку в молекулах і твердих тілах. Однак, її значення суттєво зростає в тих випадках, коли експериментальне дослідження того чи іншого об'єкту (явища) утруднене чи взагалі неможливе на сучасному етапі розвитку науки. Саме до цього типу і відносяться процеси, що протікають, наприклад, при адсорбції на поверхні твердого тіла. Тому зрозуміла та увага, що приділяється квантово-хімічному поясненню адсорбційних явищ і передба-

ченню значень експериментально важко вимірюваних величин. [4]

У роботах [5,6] показано, що результати експериментальних і квантово-хімічних досліджень цілком збігаються лише у випадку врахування конфігураційної взаємодії основного і збудженого станів молекули HgCl_2 зі збудженими станами, що включають d-орбітали атомів хлору. Розрахунки показали, що найбільш ймовірним механізмом радіаційно-хімічних процесів є збудження молекули сулеми вторинними електронами в дисоціативний стан. Це в остаточному підсумку приводить до утворення молекули з лінійною структурою $\text{Cl}-(\text{Hg})_n-\text{Cl}$ і, зокрема, $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$. Остання повинна поглинати світло в області $\lambda < 430$ нм, а її комплекс із молекулою аміаку ($\text{Cl}-(\text{HgNH}_3)_4-\text{Cl}$) – у видимій області спектра ($\lambda < 620$ нм).

Відомо, що каломель – речовина безбарвна. Дослідження показують, що при вигині молекули каломелю з'являється смуга у видимій області спектра поглинання. Вигин молекули зворотно виникає і при взаємодії з молекулами аміаку, внаслідок чого зворотно з'являється і відповідна спектральна смуга. Поява ж комплексу-ланцюжка [3] саме по собі є причиною потемніння шару навіть без аміаку.

До речі, варто звернути увагу на те, що в процесі дисоціації сулеми молекула зберігає лінійну конфігурацію. Квантово-хімічні розрахунки показують, що для всіх відстаней $\text{Hg}-\text{Cl}$ мінімум енергії відповідає лінійній молекулі HgCl_2 , тобто при дисоціації молекули немає зламу, лінійність структури молекули не порушується. Мінімум енергії при 180° свідчить, що вона залишається лінійною.

Таким чином, при невеликих часах утвориться комплекс, потім комплекс-ланцюжок, що з аміаком дає почорніння, а після його випаровування основна причина почорніння зникає [3].

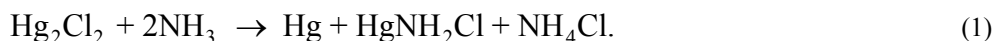
Теоретичні дослідження шарів, опромінених протягом тривалого часу і витриманих в парах аміаку і води, включало розрахунки геометричної конфігурації й енергетичної структури молекул $\text{Cl}(\text{Hg})_n\text{Cl}$, $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_n\text{Cl}$, $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_n\text{Cl}\cdot\text{NH}_3$ і $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_n\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Взаємодія між атомними орбіталями (АО) азоту в молекулі аміаку і ртуті в молекулі $\text{Cl}(\text{Hg})_n\text{Cl}$ приво-

дить до утворення донорно-акцепторного зв'язку. При цьому молекула аміаку виступає в ролі донора електронної пари, а атом ртуті надає порожню АО. Зв'язування атома ртуті з трьома атомами в комплексі $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_n\text{Cl}$ приводить до зламу лінійної молекули $\text{Cl}(\text{Hg})_n\text{Cl}$ з утворення транс-конфігурації, так що $\angle\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg} = 145^\circ$ для $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_2\text{Cl}$ і 125° для $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_4\text{Cl}$. В останньому випадку $\angle\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hg} = 97^\circ$, а відштовхування між аміногрупами приводить до закручування молекули ($\sim 28^\circ$ на два $\text{Hg}-\text{Hg}$ -зв'язки). Видовження комплексу-ланцюжка до $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_6\text{Cl}$ несуттєво змінило величини кутів між зв'язками, що вздовж ланцюжка $\text{Cl}(\text{Hg})_6\text{Cl}$ складають 130° , 95° і 108° . Кут закручування молекули при цьому склав 33° .

Енергія донорно-акцепторного зв'язку виявилася невеликою: у випадку каломелю $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_2\text{Cl}$ вона складає $0,93$ еВ, що забезпечує тривале збереження комплексу при кімнатній температурі (при частотному факторі $\sim 10^{12}$ с^{-1} характеристичний час життя комплексу складе порядку 10^4 с, тобто близько 3 годин). У молекулі $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_4\text{Cl}$ енергія $\text{Hg}-\text{N}$ - зв'язку складає для першого і четвертого атомів ртуті $0,74$ еВ, а для другого і третього – $0,31$ еВ. Характеристичний час дисоціації першої $\text{Hg}-\text{N}$ -зв'язку складе порядку 10 с, а другий – порядку мікросекунди (для настільки слабого зв'язку частотний фактор може бути на порядок нижчим, що приведе до збільшення зазначеного характеристичного часу на порядок). Отже, такий комплекс із чотирма молекулами аміаку може з'явитися тільки в присутності великої концентрації аміаку в динамічній рівновазі. Аналогічні розрахунки для $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_6\text{Cl}$ дали енергію зв'язку для першого атома ртуті – $0,7$ еВ, для другого – $0,3$ еВ, а для третього – $0,11$ еВ. Зрозуміло, що перший атом ртуті в присутності великої концентрації пари аміаку буде постійно зв'язаний з NH_3 , другий може мати зв'язок тільки у динамічній рівновазі, у той час як одночасне зв'язування всіх шести атомів ртуті з молекулами аміаку неімовірно.

Відомо [7], що каломель у присутності води й аміаку може мати перетворення типу



Ця реакція протікає незворотно і приводить до утворення металевої ртуті. Наявність такої реакції дало нам привід припустити, що в опромінених протягом тривалого часу плівках, що містять сулему, у присутності парів води й аміаку можуть протікати реакції виділення металевої ртуті. У зв'язку з цим були проведені квантово-хімічні розрахунки поверхонь потенціальної енергії комплексів $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_n\text{Cl}$, з метою з'ясування можливості утворення металевої ртуті з їхньою участю. Результати розрахунку приведені в таблиці 1.

У таблиці 1 наведені дані розрахунку транс (t) і цис (c) комплексу-ланцюжка для $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_n\text{Cl}$ і продуктів реакції. Як видно з таблиці, енергії зв'язків у транс- і цис-комплексах каломелю відрізняються несуттєво ($\Delta E = 0,112$ еВ), що за відсутності полярного середовища приведе до співвідношення концентрацій цис- і транс- форм комплексів, рівному $0,01$ при кімнатній температурі. Отже, комплекс в основному представлений транс-формою в неполярному середовищі (наприклад, у полімерній матриці). Однак, дипольний момент транс-форми близький до нуля, у

Таблиця.

Повна енергія зв'язків у комплексах $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_n\text{Cl}$ і в продуктах реакції (розрахунок з використанням методу AM1 з врахуванням КВ).

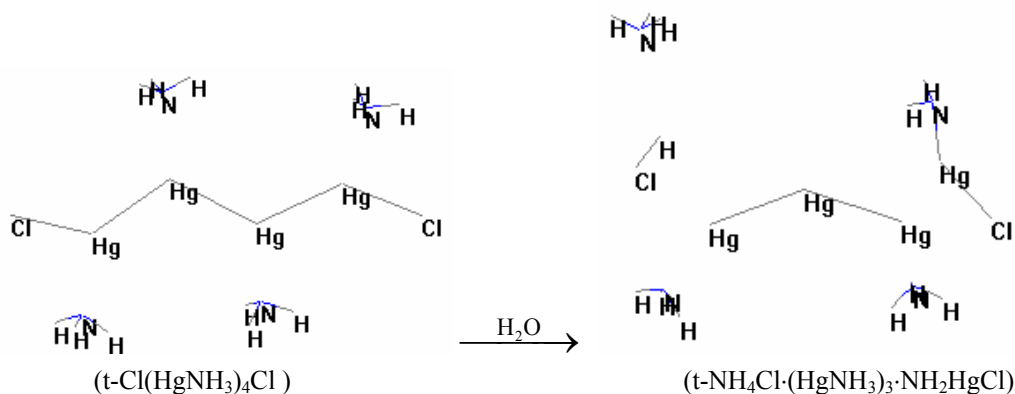
Комплекс	Енергія зв'язку (еВ)
t- $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_2\text{Cl}$	29,7201
t- $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{Hg}\cdot\text{NH}_2\text{HgCl}$	26,222
c- $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_2\text{Cl}$	29,8323
c- $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{Hg}\cdot\text{NH}_2\text{HgCl}$	26,147
t- $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_4\text{Cl}$	51,881
t- $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot(\text{HgNH}_3)_3\cdot\text{NH}_2\text{HgCl}$	52,589

той час як цис-форми досягає 12 D. Взаємодія дипольного моменту комплексу з полярним розчинником може істотно понизити енергетичний стан цис-форми і, як наслідок, до переваги цієї форми. У нашому випадку не використовувалися полярні розчинники, тому в досліджених шарах комплекс представлений транс-формою.

Протікання реакції (1) приведе до утворення продуктів реакції перегрупування: з t- $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_2\text{Cl}$ утвориться t- $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{Hg}\cdot\text{NH}_2\text{HgCl}$, а з c- $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_2\text{Cl}$ утвориться c- $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{Hg}\cdot\text{NH}_2\text{HgCl}$. При цьому потрібна додаткова витрата енергії, рівна 3,5 еВ у випадку t- $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_2\text{Cl}$, а для c- $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_2\text{Cl}$ – 3,69 еВ. Проте, така реакція може протікати в присутності води. Отже, компенсація втрат енергії відбувається внаслідок взаємодії результуючого дипольного моменту

продуктів реакції з молекулами води. Виявилось, що результуючий дипольний момент продуктів реакції складає 12 D для продуктів, отриманих із транс-форми, і 15 D – з цис-форми. Отже, очікувана взаємодія буде дійсно великою, що і пояснює можливість утворення продуктів реакції. При цьому виявилось, що виділяється нейтральний атом ртуті й утвориться дві молекули: NH_2HgCl і NH_4Cl . Остання в присутності води буде дисоціювати.

Розрахунок молекули t- $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_4\text{Cl}$ і продуктів реакції перегрупування t- $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot(\text{HgNH}_3)_3\cdot\text{NH}_2\text{HgCl}$ показав, що в цьому випадку енергетично вигідним каналом переносу атома водню є лише перенос від четвертої на другу (чи від першої на третю) молекулу аміаку:



При цьому виграш енергії зв'язку в продуктах реакції, що утворилися, складає 0,7 еВ.

Звертає на себе увага той факт, що дипольний момент вихідного комплексу близький до нуля, у той час як продуктів реакції – 8,4 D. У результаті протікання зазначеної реакції утворюються молекули NH_2HgCl і NH_4Cl , а також виділяється три атоми ртуті. У продуктах реакції молекули аміаку слабо зв'язані з атомами ртуті (найбільша енергія зв'язку не перевищує 0,34 еВ) і тому швидко ($\sim 10^{-5}$ с) віддаляються. Після цього група з трьох атомів ртуті може об'єднатися з іншими групами атомів ртуті, утворюючи досить велику краплю, на якій буде розсіюватися світло.

Ми розглянули тільки початкові і кінцеві стани

для реакції переносу водню в комплексі $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_n\text{Cl}$, не звертаючи уваги на координату (маршрут) реакції. Виявилось, однак, що перенос атома водню між зв'язаними в комплексі молекулами аміаку утруднений стерично, якщо ці молекули знаходяться в транс-положеннях одна до одної. У цьому випадку потрібно вибудовувати довгий ланцюжок з молекул води і/чи аміаку, щоб промоделювати перенос водню вздовж цього ланцюжка. Однак, чим довший ланцюжок, тим менш ймовірно протікання такої реакції. У той же час перенос атома водню між молекулами аміаку, розташованими в цис-положенні, легко здійснити за участю всього однієї молекули води (перенос протона від молекули аміаку на H_2O з наступним його переносом на другу молекулу аміаку).

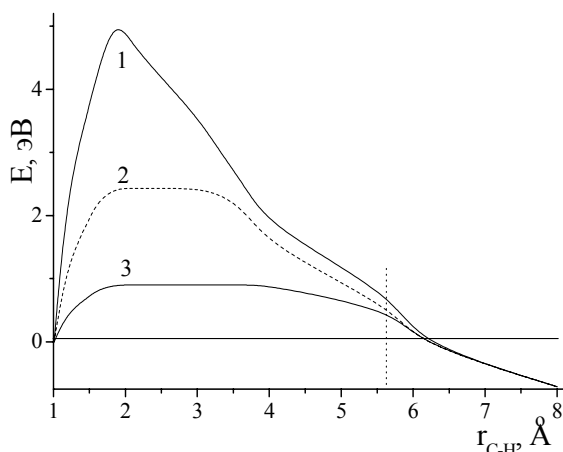


Рис. 1. Залежність енергії електронної системи $t\text{-Cl}(\text{HgNH}_3)_4\text{Cl}$ від координати реакції при переносі протона (ділянка $r < 5,7 \text{ \AA}$) та катіона NH_4^+ (ділянка $r > 5,7 \text{ \AA}$) з утворенням кінцевих продуктів реакції.

Отже, найбільш ймовірним механізмом протікання реакції (1) є каталізований молекулою води перенос протона в цис-комплексі каломелю з аміаком. У свою чергу, цис-комплекс утвориться тільки в присутності полярного розчинника (в умовах експерименту це був порошок каломелю в аміачній воді [7]).

Значно краща ситуація з комплексом $t\text{-Cl}(\text{HgNH}_3)_4\text{Cl}$, у якому є дві поруч розташовані молекули аміаку. Перенос протона саме між ними і виявився енергетично вигідним у неполярному твердому розчиннику (полімерній матриці). Виявилось, однак, що для переносу протона в такому комплексі існує великий потенційний бар'єр (зближення молекул аміаку в коливальному процесі в розрахунках не враховувалися). Зниження цього бар'єра можливо в присутності молекули каталізатора. Для перевірки моделі ми провели розрахунок тільки з однією моле-

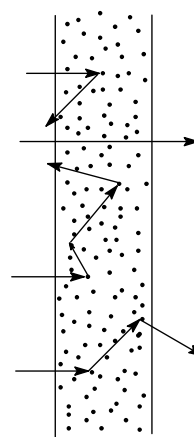


Рис. 2. Везикулярне зображення, що з'являється внаслідок коагуляції атомів ртуті в полімерному шарі.

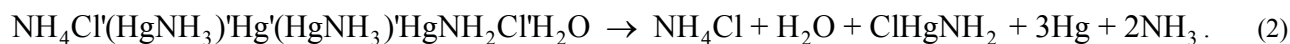
кулою аміаку або з однією молекулою води. Результати розрахунку представлені на рис.1. Як впливає з цього рисунка, під час відсутності каталізатора величина бар'єра перевищує 5 eV, у присутності молекули аміаку бар'єр знижується до 2,4 eV, а молекула води опускає бар'єр до рівня 0,9 eV. Природно, врахування коливань складових комплексу може привести до деякого зменшення знайдених величин. Отже, реакція можлива тільки в присутності молекули води. Очевидно, одночасна участь декількох молекул води й аміаку буде сприяти подальшому зниженню енергетичного бар'єра.

Таким чином, моделювання процесів, що протікають у плівках, які містять сулему й опромінених протягом тривалого часу (більше 15 хвилин), показало, що основним процесом, який приводить до появи стабільного зображення в опромінених плівках, є реакція переносу протона в комплексі $t\text{-Cl}(\text{HgNH}_3)_4\text{Cl}$. Ця реакція протікає в присутності парів води (чи води й аміаку):



причому ця реакція переносу атома водню дає енергетичний вигравш, що складає 0,7 eV.

Надалі утворений складний комплекс унаслідок



На створення комплексу $\text{Hg}_4(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ у достатній концентрації й утворення зображення потрібно затратити більш 15 хвилин опромінення в умовах експерименту для того, щоб досягти критичної концентрації атомів Hg у плівці, що визначається необхідністю утворення мікрокраплин ртуті. На цих мікрокраплинах відбувається розсіювання світла, що і викликає ефект зображення типу везикулярного (рис. 2).

його нестабільності при досить високій (наприклад, кімнатній) температурі розпадається на окремі молекули:

Таким чином, проведені дослідження пояснюють фізико-хімічні процеси, що протікають у полімерних шарах, які містять сулему, в результаті тривалого впливу іонізуючого випромінювання. Ці дослідження дозволили пояснити одержання стабільного чорного зображення на описаних шарах.

Кондратенко П.О. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділом фізико-математичних наук ВАК України;

Лопаткін Ю.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики.

Шовкопляс О.А. – кафедра загальної фізики.

- [1] П.А. Кондратенко, Ю.М. Лопатки, О.В. Неселевская. Радиационно-физические процессы в средах для регистрации информации и оценка уровня качества сред // *I Всесоюз. школа по термодинамике и технологии полупроводниковых кристаллов и пленок*, Ивано-Франковск. Тез. докл. ч. II, с.160 (1986).
- [2] І.Ю. Джос, Ю.М. Лопаткін. *Пострадіаційні ефекти в полімерних шарах* / В кн.: Наукові праці, серія фізика твердого тіла. СДПІ. Суми, сс.70-75 (1993).
- [3] П.А. Кондратенко, Ю.М. Лопаткин, О.А. Шовкопляс. Радиационные эффекты в молекулярных системах / *Ядерная и радиационная безопасность*, **4**, сс.82-86 (2000).
- [4] *Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твёрдых оксидов* / В.В.Лобанов, Ю.И.Горлов, А.А.Чуйко и др., К.:ВЕК+, с. 240 (1999).
- [5] P.O. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin., O.A. Shovkopliyas. Physical and radiochemical properties of a molecule HgCl₂ // *4-th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials"* (ICEPOM-4), June 3-8, , Lviv, Ukraine (2002).
- [6] П.О.Кондратенко, Ю.М.Лопаткін. Вплив d-орбіталей на енергетичну структуру і радіаційно-хімічні властивості молекули HgCl₂.// *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**.(1), сс.40-48 (2002).
- [7] Ф. Коттон, Дж.Уилкинсон *Современная неорганическая химия*. В 3-х Т., Т. 2, М.: Мир.

P.O. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin, O.A. Shovkoplyas

Physical and Irradiation-Chemical Effects on Molecular Systems Bases on HgCl₂

High Attestation Committee of Ukraine, 34, Khreschatyk Str., Kyiv, Ukraine, 01001,
tel.: 8-044- 228-4773, 8-044-221-2626, E-mail: pkondrat@unicyb.kiev.ua

¹Sumy State University, Sumy, Ukraine

tel.: 8-0542- 32-4016, E-mail: ppyuriy@rs.net.ua

With the purpose of development of materials for registration high-energy, including nuclear radiation, experimental researches of thin-film water-soluble polymeric systems which contain corrosive sublimate (HgCl₂), quantum-chemical calculations of power structure, a potential surface of the basic, excited and ionized conditions of corrosive sublimate, and also complexes of products transformation of corrosive sublimate with ammonia are carried out.

Experimental data testify, that long (in conditions of experiment with 15 minutes) the irradiation of spheres in high-energy quanta of radiation (~3 keV) with the following keeping in pairs ammonia results in occurrence of the image which does not disappear, and even amplifies.

Modelling of processes which proceed in пленках, in which complexes (Cl-turn out (HgNH₃)₄-Cl), in presence of water there is a carry of atom of hydrogen between two amino groups. The power barrier to carry of atom of hydrogen is reduced with a molecule of water which acts in a role of the catalyst.

For formation(education) of the image necessary condensation of atoms of mercury in a drop for what it is necessary to reach critical concentration of atoms Hg in a film which is possible only at a sufficient exposition of a layer. Dispersion of light on drops of mercury will cause effect of the image of type везикулярного.