

УДК 539.194 + 661.849

П.О. Кондратенко, Ю.М. Лопаткін<sup>1</sup>  
**Вплив d-орбіталей на енергетичну структуру і  
радіаційно-хімічні властивості молекули HgCl<sub>2</sub>**

*Вища атестаційна комісія України, Хрещатик, 34, Київ, 01001,*

*Тел. 8-044- 228-4773, 8-044-221-2626,*

*E-mail: [pkondrat@unicyb.kiev.ua](mailto:pkondrat@unicyb.kiev.ua)*

*<sup>1</sup>Сумський державний університет,*

*тел. 8-0542- 32-4016, E-mail: [ppyuriv@rs.net.ua](mailto:ppyuriv@rs.net.ua)*

Молекула сулеми (HgCl<sub>2</sub>) відіграє переважну роль у радіаційних процесах, що протікають у рентгеночутливих матеріалах. З метою розробки матеріалів для реєстрації високоенергетичного, у тому числі ядерного випромінювання, у даній роботі проведені експериментальні дослідження полімерних шарів, що містять солі важких металів, зокрема, сулеми, квантово-хімічні розрахунки енергетичної структури, потенціальної поверхні основного, збудженого та іонізованого стану сулеми.

**Ключові слова:** молекула, d-орбіталі, оптичний спектр, квантово-механічний розрахунок.

*Стаття поступила до редакції 21.12.2001; прийнята до друку 12.03.2002.*

## I. Вступ

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

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 (HgCl<sub>2</sub>), з використанням рентгенівського випромінювання.

Експериментальні дані, отримані раніше авторами [1,2], свідчать, що опромінювання тонкоплівкових водорозчинних по-

лімерних систем, що містять сулему (HgCl<sub>2</sub>), високоенергетичними квантами випромінювання (~ 3 кеВ) з наступною витримкою їх у парах аміаку (NH<sub>3</sub>) призводить до появи продукту чорного кольору, що є передумовою для реєстрації інформації за допомогою випромінювання. Однієї 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 зумовлено відсутністю на даний момент достовірної інформації про механізм і кінетику радіаційних процесів, а також кількісних моделей, що описували б харак-

тер змін тих чи інших властивостей сполук і матеріалів на їхній основі [4].

Авторами виявлений ефект [1,2], що дозволяє спростити технологію виготовлення рентгеночутливих шарів і підвищити їхні фотографічні характеристики. Мова йде про полімерні шари, що містять галогеніди важких металів. Був знайдений рентгеночутливий матеріал, що не містить срібла, зібраний великий матеріал про його фотографічні характеристики, висунуті припущення про процеси, що протікають у ньому під дією іонізуючого випромінювання і після збереження. При цьому довелося зіткнутися з деякими труднощами. Зображення виявилось недостатньо стабільним; сам матеріал має низьку чутливість; до кінця не відомі фізичні процеси, що протікають у шарах, які опромінюються рентгеновськими променями, що необхідно знати для того, щоб можна було поліпшити їхні фотографічні характеристики.

Оскільки характерними для сполук, які беруть участь у досліджуваних процесах, є електронні переходи в УФ області, необхідно провести дослідження в цій області з метою вивчення механізму перетворень енергії в молекулах, зокрема, у молекулі  $\text{HgCl}_2$ , яка відіграє основну роль у розглянутих процесах.

Молекула  $\text{HgCl}_2$  цікава і безвідносно до цих процесів.

Ртуть – елемент групи II,б (Zn, Cd, Hg, електронна конфігурація  $nd^{10}ms^2$ ) має найбільший у групі перший потенціал іонізації  $E_1 = 10,43$  eV [5]. Більш того, на кривій перших потенціалів іонізації серед максимумів, що відповідають інертним газам, розташовується і Hg. З іншого боку, галогени, а серед них Cl, мають найбільшу спорідненість до електрона  $E = 3,61$  eV [5,6].

Електронні конфігурації:  $\text{Hg}[\text{Xe}] 5d^{10}6s^2$ ,  $\text{Cl}[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ .

Сполуки Hg з галогенами переважно ковалентні. Для цих лінійних молекул постулюється, що ртуть з конфігурацією  $[\text{Xe}] 5d^{10}6s^2$  використовує  $6s6p$ -гібридні орбіталі [7]. Утворення зв'язків Hg-Cl здійснюється за рахунок зв'язування  $sp$ -гібридних атомних орбіталей (АО) ртуті з частково заповненої  $p$ -АО хлору. Мова повинна вес-

тися про  $sp$ -гібридні АО, щоб пояснити той факт, що при існуючій електронній конфігурації елементи другої групи не нульвалентні, а двохвалентні. Так, лінійні молекули  $\text{HgCl}_2$  можна знайти в кристалічних ґратках. Галогеніди Hg майже не дисоціюють у водяних розчинах. Ртуть утворює сполуки типу  $\text{R}_2\text{Hg}$  і  $\text{RHgX}$ , які характеризуються стійкістю до впливу вологи і повітря, яку можна пояснити за рахунок низької спорідненості ртуті до кисню [8].

Розрив першого зв'язку Hg-Cl викликає невеликі зміни в гібридизації атомних орбіталей ртуті, у той час як при розриві другого зв'язку Hg-Cl атом ртуті переходить з  $sp$ -стану в основний  $s^2$ -стан, звільняючи значну кількість енергії, що частково компенсує енергію, необхідну для розриву другого зв'язку. Звідси  $\Delta H_2 \ll \Delta H_1$  [6].

Останнім часом дуже зріс інтерес до квантово-механічних розрахунків, що дозволяють глибше зрозуміти природу міжмолекулярної взаємодії.

Методи квантової фізики і хімії дозволяють одержувати такі мікроскопічні властивості систем, як: розподіл електронної густини на атомах, ступінь гібридизації молекулярних орбіталей, величину різних внесків в енергію взаємодії і т.п., що ні за допомогою експериментальних методів, ні за допомогою методів статистичної фізики не можуть бути вивчені. Тому квантово-механічні розрахунки мають самостійне значення при дослідженні різних проблем. Обмеження пов'язані, в основному, з рівнем розвитку обчислювальної техніки, використання якої необхідно для вирішення задач подібного роду.

Для всіх молекул і молекулярних комплексів, за винятком іона  $\text{H}_2^+$ , неможливо знайти аналітичного розв'язку електронного рівняння Шредінгера. Різні наближені методи пов'язані з трудомісткими чисельними розрахунками. Такі розрахунки необхідно проводити крок за кроком по всій енергетичній поверхні  $E(R)$ , тому для одержання повної інформації потрібно величезна кількість машинного часу.

Однак, спостерігається сприятлива тенденція: квантово-хімічні розрахунки стають усе доступнішими і дешевшими, а їхні

можливості безупинно розширюються з розробкою нових обчислювальних програм і неперервним прогресом обчислювальної техніки [9].

Загальновідома роль квантової теорії в інтерпретації природи хімічного зв'язку в молекулах і у твердих тілах. Однак, її значення значно зростає в тих випадках, коли експериментальне дослідження того чи іншого явища утруднене чи взагалі неможливе на сучасному етапі розвитку науки.

Отже, з вищесказаного випливає, що молекулярна структура галогенідів 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  $\text{HgCl}_2$ , а також з метою виявлення невідомих даних провести теоретичні й експериментальні дослідження спектра поглинання молекули  $\text{HgCl}_2$  в УФ області і радіаційної чутливості шарів, що містять  $\text{HgCl}_2$ .

У роботі [10] авторами вже був зроблений розрахунок без врахування d-АО, який досить непогано описав експериментальні результати. Деяка розбіжність теоретичних результатів і результатів експерименту змушує припустити, що існують невраховані моменти, одними з яких є вплив d-АО атомів, які входять до складу молекули. Поява сучасних методів розрахунку моле-

кул дозволяє вирішити складнішу, ніж попередня [10], задачу, а саме, знаходження енергетичної структури молекули за умови врахування d-орбіталей.

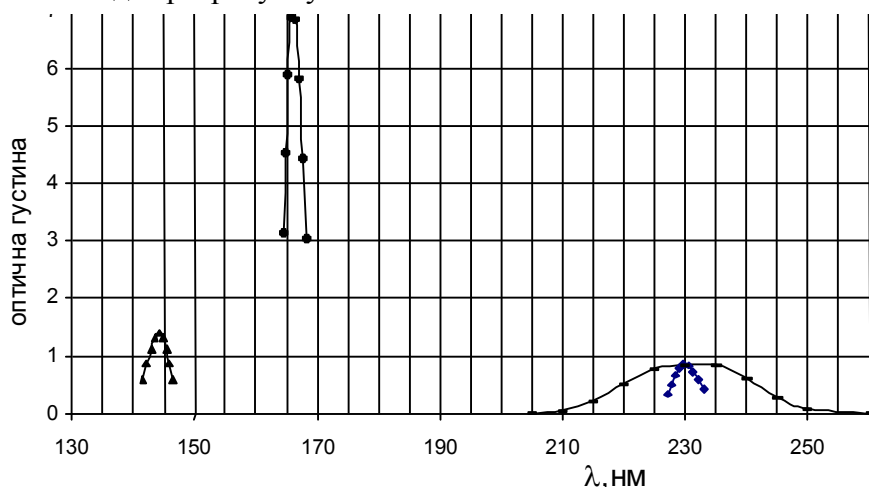
Включення d-функцій у базисний набір виявляється необхідним, якщо ми хочемо, щоб розрахунки за методом ССП МО ЛКАО забезпечували опис відповідних змін енергії.

Hg вважається неперехідним елементом, але не виключено, що глибоко розташовані d-електрони, хоча і не беруть участь в утворенні зв'язуючих орбіталей, можуть брати участь у конфігураційній взаємодії, поліпшуючи метод МО. Те ж відноситься і до d-АО хлору, вільних від електронів.

## II. Методика експерименту

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

Спектр поглинання зразків записували на спектрофотометрі Specord M-40. Експериментально були досліджені спектри по-



**Рис. 1.** Оптичний спектр  $\text{HgCl}_2$ , розрахований методом MNDO/d і експериментальна залежність оптичної густини водного розчину  $\text{HgCl}_2$  від довжини хвилі.

глинання водяного розчину і полімерного шару, що містить  $\text{HgCl}_2$ , в області 185-300 нм.

Прозорі і безбарвні полімерні зразки із сулемою товщиною 50-150 мкм містили в спектрі поглинання смуги в ультрафіолетовій області спектра з максимумами  $\lambda = 232$  нм і  $\lambda < 200$  нм (рис. 1).

З використанням сучасних методів розрахунку, зокрема MNDO, MNDO/d, PM3, AM1 (методи самоузгодженого поля з конфігураційною взаємодією) [9,12-15]. Результати, найбільш близькі до експериментальних, були отримані за допомогою MNDO/d.

### III. Результати і їхнє обговорення

Що, насамперед, звертає на себе увагу?

При врахуванні d-орбіталей істотно змінився розподіл заряду в молекулі (табл. 1).

Розрахунковий спектр молекули, що представляє собою розташування і форму смуг, зображений на рис. 1. Спостерігається добрий збіг експериментальних і теоретичних результатів, які стосуються положення смуг поглинання.

Досліджено енергетичну структуру сулеми (рис. 2), де молекулярні орбіталі (МО) з від'ємними номерами повністю зайняті електронами, а з позитивними – порожні. З цього рисунка випливає, що глибокий  $1\sigma_u$ -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). Анало-

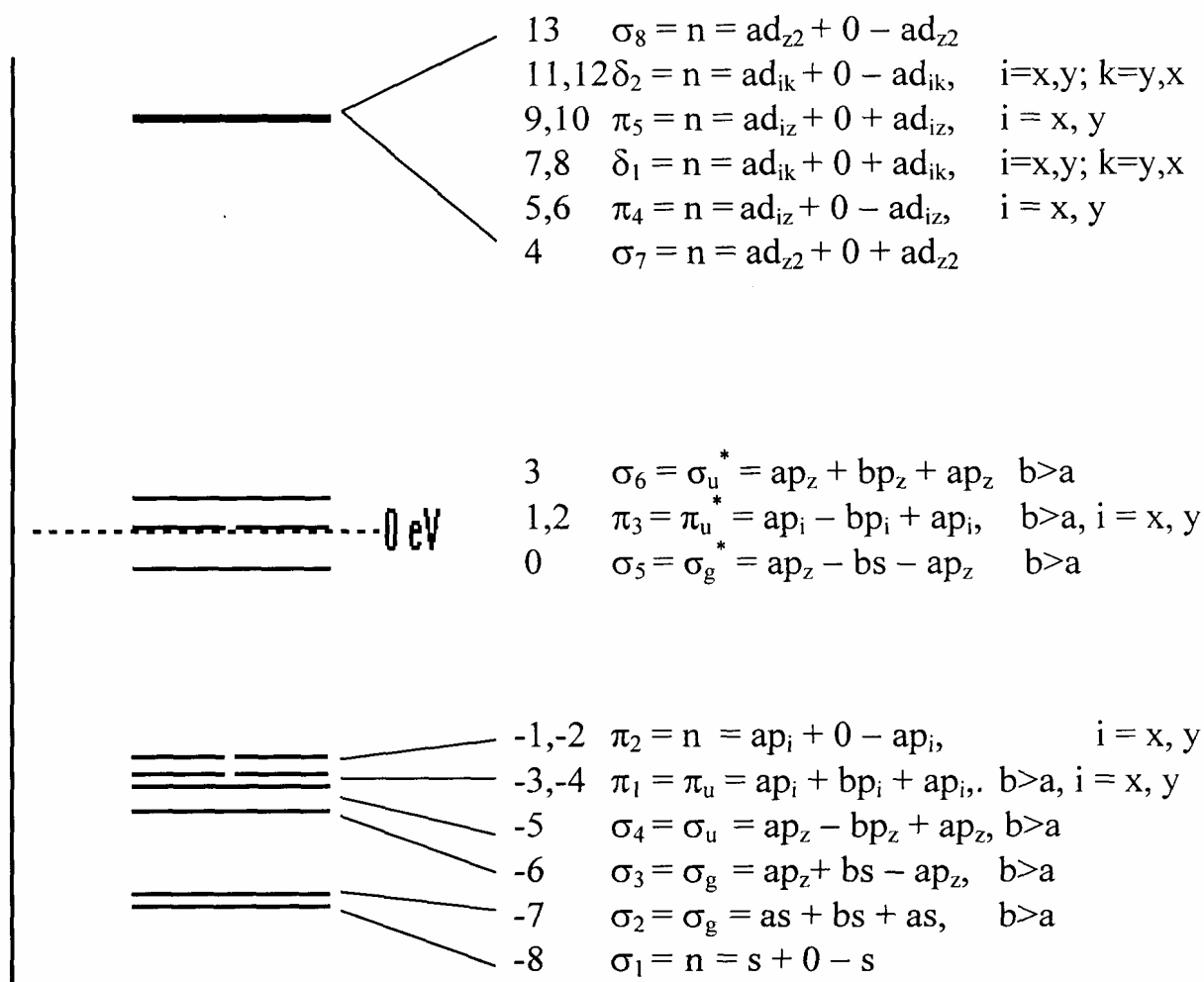


Рис. 2. Енергетична структура  $\text{HgCl}_2$  і структура молекулярних орбіталей.

гічно, незв'язуючий характер має вища зайнята  $1\pi_g$ -МО (-1 і -2). Зв'язування ж атомів у молекулу здійснюється завдяки чотирьом зв'язуючим МО (від -3 до -6), з яких

множників.

Зв'язуючий  $2\sigma_g$ -МО можна поставити у відповідність розпушуючу  $3\sigma_g$ -МО.

При взаємодії d- і f-орбіталей з'являється

Таблиця 1

Розподіл заряду в молекулі  $HgCl_2$ .

Метод	Cl	Hg	Cl
AM1	-0,323	0,645	-0,323
PM3	-0,344	0,688	-0,344
MNDO/d	-0,079	0,158	-0,079

Таблиця 2

Розрахунки молекулярних орбіталей  $HgCl_2$  з використанням методів MNDO і MNDO/d.

MNDO					MNDO/d						
	АО	Е, эВ	МО	Е, эВ	Сим		АО	Е, эВ	МО	Е, эВ	Сим
-8	$s_{Cl}$	-23,307	$s_{Cl} - s_{Cl}$	-24,952	$1\sigma_u$	-8	$s_{Cl}$	-17,026	$s_{Cl} - s_{Cl}$	-18,515	$1\sigma_u$
-7	$s_{Cl}$	-23,307	$s_{Cl} + s_{Hg} + s_{Cl}$	-24,376	$1\sigma_g$	-7	$s_{Cl}$	-17,026	$s_{Cl} + s_{Hg} + s_{Cl}$	-17,778	$1\sigma_g$
-6	$s_{Hg}$	-11,887	$p^y_{Cl} - p^y_{Cl}$	-12,599	$2\sigma_g$	-6	$p^y_{Cl}$	-11,300	$p^z_{Cl} + s_{Hg} + p^z_{Cl}$	-13,693	$2\sigma_g$
-5	$p^y_{Cl}$	-11,866	$p^z_{Cl} + s_{Hg} + p^z_{Cl}$	-15,194	$2\sigma_u$	-5	$p^z_{Cl}$	-11,300	$p^z_{Cl} + p^z_{Hg} + p^z_{Cl}$	-12,593	$2\sigma_u$
-4	$p^z_{Cl}$	-11,866	$p^z_{Cl} + p^z_{Hg} + p^z_{Cl}$	-14,807	$1\pi_u$	-4	$p^y_{Cl}$	-11,300	$p^x_{Cl} + p^x_{Hg} + p^x_{Cl}$	-11,904	$1\pi_u$
-3	$p^y_{Cl}$	-11,866	$p^x_{Cl} + p^x_{Hg} + p^x_{Cl}$	-13,121		-3	$p^z_{Cl}$	-11,300	$p^y_{Cl} + p^y_{Hg} + p^y_{Cl}$	-11,904	
-2	$p^z_{Cl}$	-11,866	$p^y_{Cl} + p^y_{Hg} + p^y_{Cl}$	-13,121	$1\pi_g$	-2	$s_{Hg}$	-10,438	$p^x_{Cl} - p^x_{Cl}$	-11,060	$1\pi_g$
-1	$p^x_{Cl}$	-10,422	$p^x_{Cl} - p^x_{Cl}$	-12,599		-1	$p^x_{Cl}$	-8,946	$p^y_{Cl} - p^y_{Cl}$	-11,060	
0	$p^x_{Cl}$	-6,785	$p^z_{Cl} + s - p^z_{Cl}$	-2,532	$3\sigma_g$	0	$p^x_{Cl}$	-7,296	$p^z_{Cl} + s - p^z_{Cl}$	-1,891	$3\sigma_g$
1	$p^y_{Hg}$	1,200	$p^x_{Cl} - p^x_{Hg} + p^x_{Cl}$	4,377	$2\pi_u$	1	$p^y_{Hg}$	2,23	$p^x_{Cl} - p^x_{Hg} + p^x_{Cl}$	-0,016	$2\pi_u$
2	$p^y_{Hg}$	1,200	$p^y_{Cl} - p^y_{Hg} + p^y_{Cl}$	4,377		2	$p^y_{Hg}$	2,23	$p^y_{Cl} - p^y_{Hg} + p^y_{Cl}$	-0,016	
3	$p^z_{Hg}$	1,200	$s_{Cl} + p^z_{Hg} - s_{Cl}$	5,239	$3\sigma_u$	3	$p^z_{Hg}$	2,23	$s_{Cl} + p^z_{Hg} - s_{Cl}$	1,481	$3\sigma_u$
						4	$d^2_{z^2}$	19,746	$d_{z^2} + d_{z^2}$	19,832	$4\sigma_g$
						5	$d^2_{z^2}$	19,746	$d_{xz} - d_{xz}$	19,969	$3\pi_u$
						6	$d_{xy}$	19,781	$d_{yz} - d_{yz}$	19,969	
						7	$d_{xy}$	19,781	$d_{x^2-y^2} + d_{x^2-y^2}$	20,001	$\delta_g$
						8	$d_{yz}$	19,781	$d_{xy} + d_{xy}$	20,001	
						9	$d_{yz}$	19,781	$d_{xz} + d_{xz}$	20,004	$2\pi_g$
						10	$d_{xz}$	19,890	$d_{yz} + d_{yz}$	20,004	
						11	$d_{xz}$	19,890	$d_{x^2-y^2} - d_{x^2-y^2}$	20,020	$\delta_u$
						12	$d_{x^2-y^2}$	19,890	$d_{xy} - d_{xy}$	20,020	
						13	$d_{x^2-y^2}$	19,890	$d_{z^2} - d_{z^2}$	20,046	$4\sigma_u$

дві верхні МО представляють  $1\pi_u$ -МО, а інші –  $2\sigma_g$ -МО, яка утворюється внаслідок взаємодії між  $p_z$ -АО хлору і s-АО ртуті, і  $2\sigma_u$ -МО, що утворюється внаслідок взаємодії між  $p_z$ -АО хлору і  $p_z$ -АО ртуті (див. табл. 2). При розробці програми MNDO/d її автори уточнили деякі емпіричні параметри теорії, що сприяло уточненню результатів розрахунку (краще узгоджуються експериментальні і теоретичні дані щодо потенціалу іонізації ртуті). У результаті цього знайдений інший порядок розташування верхніх зайнятих енергетичних рівнів атомів хлору і ртуті (тобто енергій іонізації відповідних атомів). На рис. 2 МО представлені у вигляді лінійної комбінації АО в тому порядку, як атоми входять до складу молекули. У табл. 2 відповідні лінійні комбінації приведені без врахування вагових

з'являється можливість утворення різних пар орбіталей. Через слабке перекривання f-орбіталей знайти такі зв'язки не вдається. У нашому випадку d-орбіталі атомів хлору проявляються досить добре, утворюючи  $\sigma$ -,  $\pi$ - і  $\delta$ -орбіталі з 4-й по 13-у (рис. 2). Але, як видно з рисунка, усі вони є незв'язуючими (невелике перекривання між віддаленими АО хлору викликає несуттєве розщеплення рівнів).

Слід зазначити, що всі методи обчислення дають істотні відхилення обчислених величин щодо експериментально отриманих. Однак, обчислені різниці між енергіями менш чуттєві до неточностей обчислення абсолютних величин. Тому метод MNDO дає можливість досить точно описати спектроскопічні характеристики молекули. Використання ж методу

Спектрально реалізовані квантові переходи в молекулі  $\text{HgCl}_2$  за даними розрахунку з використанням методу MNDO/d.

Збуджені молекули	Квантовий перехід	Тип переходу	$\lambda$ , нм	Сила осцилятора
$S_0 \rightarrow S_2$	$\sigma_4 \rightarrow \sigma_5$	$\sigma_u \rightarrow \sigma_g^*$	230,7	0,2825
$S_0 \rightarrow S_4$	$\pi_2 \rightarrow \pi_3$	$n \rightarrow \pi_u^*$	166,4	2,3955
$S_0 \rightarrow S_6$	$\sigma_3 \rightarrow \pi_3$	$\sigma_g \rightarrow \pi_u^*$	144,6	0,4614

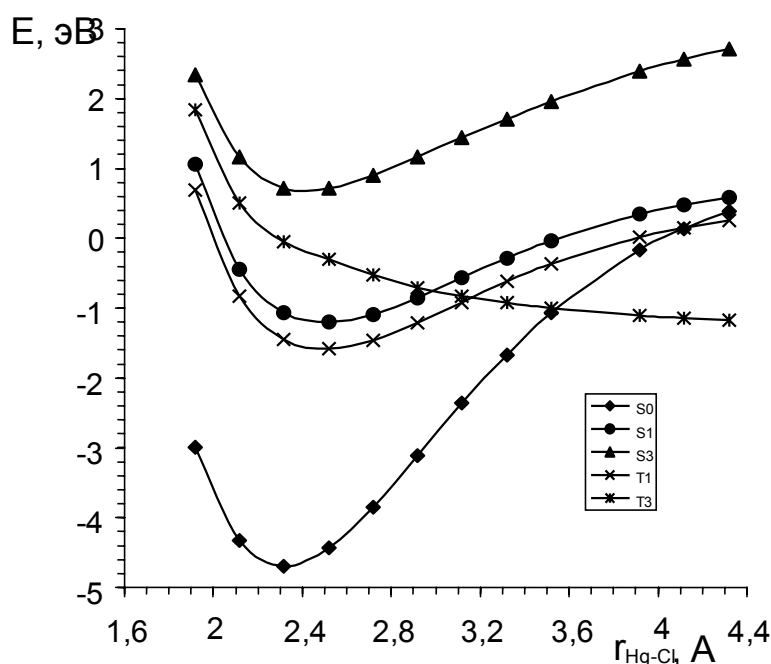


Рис. 3. Криві потенційної поверхні  $\text{HgCl}_2$  у залежності від довжини  $\text{Hg-Cl}$ -зв'язку.

MNDO/d дає добру узгодженість і абсолютних величин для атома ртуті, що в підсумку призводить до повного збігу і різниць енергій, тобто спектроскопічних характеристик.

Смуга поглинання, що спостерігається в експерименті, з максимумом  $\lambda = 232$  нм (розрахунок MNDO/d дає  $\lambda = 230,7$  нм,  $f = 0,27$ ) 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 молекули сулеми. Такий квантовий перехід дозволений у дипольному наближенні. Дипольний момент квантового переходу, отриманий з використанням методів PM3 і AM1, спрямований перпендикулярно осі молекули і має величину, відповідно, 5,9 Дебай (PM3) чи 6,5 Дебай (AM1); у випадку MNDO/d компоненти дипольного моменту кванто-

вого переходу рівні:  $x = 2,0459$ ,  $y = 1,3960$ ,  $z = -2,7683$  Дебай. Теоретична величина довжини хвилі відповідного квантового переходу ( $\lambda = 295$  нм, PM3) трохи завищена, що визначається специфікою напівемпіричного методу розрахунку PM3. Використання ж методу AM1 дає результат ( $\lambda = 212$  нм), близький до отриманого експериментально, але не достатньо. 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 квантові переходи відповідають смугам поглинання при 342,6 нм (перехід  $1\pi_g \rightarrow 3\sigma_g$ , сила осцилятора дорівнює  $f = 0$ ) і 299,4 нм (перехід  $1\pi_u \rightarrow 3\sigma_g$ ,  $f = 0,007$ ).

Електронна конфігурація молекули в основному стані має вигляд:

$(1\sigma_u)^2(1\sigma_g)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^2(3\sigma_g)^0(2\pi_u)^0(3\sigma_u)^0(4\sigma_g)^0(3\pi_u)^0(\delta_g)^0(2\pi_g)^0(\delta_u)^0(4\sigma_u)^0$ , якому відповідає стан  $^1\Sigma_g$ . Таку же симетрію мають 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 обчислення енергії електронної системи в основному стані. При використанні ж методу MNDO/d крім зазначених конфігурацій враховуються конфігурації, породжені врахуванням d-АО:  $(1\sigma_u)^1(4\sigma_u)^1$ ,  $(1\sigma_g)^1(4\sigma_g)^1$ ,  $(2\sigma_g)^1(4\sigma_g)^1$ ,  $(2\sigma_u)^1(4\sigma_u)^1$ ,  $(1\pi_u)^1(3\pi_u)^1$ ,  $(1\pi_g)^1(2\pi_g)^1$  (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 з симетрією  $^1\Sigma_u$ . Такий симетрії в методі MNDO відповідає 5 конфігурацій, а в методі MNDO/d – 11 конфігурацій.

Результати розрахунків приведені в табл. 3. У таблиці представлені тільки ті квантові переходи, що реалізуються спектроскопічно. Перші два квантових переходи дозволені за спіном, за симетрією і просторово.

Як впливає з рис. 3, потенційна по-

верхня триплетного стану, що утвориться в результаті квантового переходу  $2\sigma_u \rightarrow 3\sigma_g^*$ , з подовженням одного Cl-Hg-зв'язку істотно знижується, перетинаючи потенційні поверхні всіх інших збуджених станів. Отже, триплетний стан, що утворився внаслідок квантового  $(2\sigma_u \rightarrow 3\sigma_g^*)$ -переходу, є дисоціативним. При безпосереднім таким порушенні молекули відбудеться дисоціація з високим квантовим виходом.

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

Оскільки в об'ємі зразка народжуються електрони, то можливе їхнє захоплення молекулою сулеми з утворенням аніона  $HgCl_2^-$ . Розрахунки показують, що в термалізованому стані дисоціації аніона перешкоджає потенційний бар'єр висотою

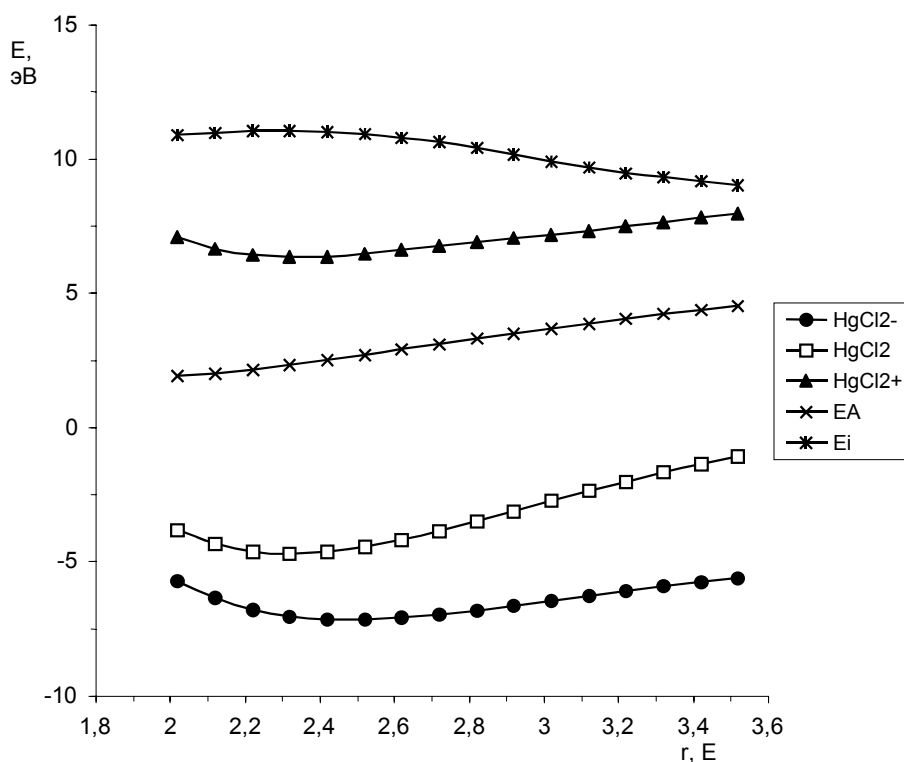


Рис. 4. Криві потенційної поверхні  $HgCl_2$ ,  $HgCl_2^-$  і  $HgCl_2^+$ , а також енергії іонізації ( $E_i$ ) і спорідненості електрона ( $E_A$ ) у залежності від довжини Hg-Cl-зв'язку.

порядку 1 еВ (рис. 4). Цей бар'єр нижчий, ніж у молекули сулеми, оскільки енергія спорідненості електрона до продуктів дисоціації більша, ніж до молекули (крива  $E_A$  на рис. 4), але досить високий для заморожування процесу дисоціації. Унаслідок цього варто очікувати радіаційно-хімічних процесів лише з нетермалізованого стану. Проте, не слід цілком відкидати можливість дисоціації з рівноважного стану аніона. Дисоціація аніона сулеми призведе до утворення аніона хлору і хімічно активної частки Cl-Hg.

Вважається, що атоми з двома зовнішніми s-електронами, як правило, не мають спорідненості до електрона [16]; галогени ж мають максимальні значення спорідненості [17]. Таким чином, можна припустити, що збільшення спорідненості до електрона в молекулі сулеми при збільшенні довжини зв'язку Hg-Cl пов'язано з перерозподілом електронної хмари у бік атома ртуті, ослабленням впливу Hg і пов'язаним з цим збільшенням можливості атомів Cl приєднувати електрон.

Енергія іонізації, навпроти, при збільшенні довжини зв'язку Hg-Cl має тенденцію до зниження.

В усіх випадках продуктом реакції є HgCl, спектр поглинання якого, як і комплексу з аміаком, простирається у видиму область спектра, але характеризується дуже низьким коефіцієнтом екстинкції. Частина, що утворилася (HgCl), характеризується високою реакційною здатністю і рухливістю, що забезпечить протікання реакцій рекомбінації з утворенням молекули кало-

мелю (Cl-Hg-Hg-Cl).

#### IV. Висновок

На підставі проведених експериментальних і теоретичних досліджень полімерних шарів, що містять молекули HgCl<sub>2</sub>, можна зробити наступні висновки:

- ✓ врахування  $\delta$ -МО призводить до різкої зміни розподілу заряду в молекулі сулеми;
- ✓  $\delta$ -МО утворюють у молекулі сулеми незв'язуючі МО;
- ✓ найбільш ймовірним радіаційно-хімічним процесом у молекулі сулеми є її дисоціація з триплетного T( $\sigma\sigma^*$ )-стану, який можна одержати шляхом прямого електронного збудження чи предисоціації з нижнього триплетного T( $\pi\sigma^*$ ) чи T( $n\sigma^*$ )-стану;
- ✓ захоплення електрона молекулою сулеми призведе до утворення аніона, що у рівноважному стані характеризується потенційною ямою з глибиною порядку 1 еВ, що буде перешкоджати процесу дисоціації; процес дисоціації аніона можливий з нерівноважного стану;
- ✓ врахування  $\delta$ -МО приводить до розрахункового результату, найбільш близького до експериментального.

**П.О. Кондратенко** – д.ф.-м.н., професор, завідувач відділом фізико-математичних наук ВАК України;  
**Ю.М. Лопаткін** – к.ф.-м.н., доцент кафедри загальної фізики.

- [1] П.А. Кондратенко, Ю.М. Лопаткін, О.В. Неселевская. 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.*, II. Ив-Франковск. 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] Б.А. Брикман, В.К. Милинчук. Влияние вида ионизирующего излучения на радиационные эффекты в органических веществах // *ХВЭ.*, 23(3), сс. 195-205 (1969).
- [4] А.К. Пикаев. *Современная радиационная химия*. В 3-х томах. Наука, Москва (1985).
- [5] *Таблицы физических величин. Справочник.* / Под ред. акад. И.К. Кикоина. Атомиздат, Москва. 1008 с. (1976).
- [6] *Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону* / Под ред. В.Н. Кондратьева. Мир. Москва. 351 с. (1974).
- [7] Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. *Современная неорганическая химия. Общая теория*. Ч. 1 / Под ред. К.В. Астахова. Мир, Москва. 224 с. (1969).



- [8] Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. *Современная неорганическая химия. Химия непереходных элементов*. Ч. 2 / Под ред. К.В. Астахова. Мир, Москва. 494 с. (1969).
- [9] В.М. Пинчук, П.Н. Цыбулев, В.Д. Пархоменко. *Квантовая химия межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий при сольватации и адсорбции*. Наукова думка, Київ. 392 с. (1994).
- [10] П.А. Кондратенко, Ю.М. Лопаткин, О.А. Шовкопляс. Радиационные эффекты в молекулярных системах // *Ядерная и радиационная безопасность*, **4**, сс. 82-86 (2000).
- [11] Ю.М. Лопаткин, П.А. Кондратенко, О.А. Шовкопляс. Энергетическая структура молекулы HgCl<sub>2</sub> // *Вісник Сумського державного університету*, **2**(8), сс. 43-48 (1997).
- [12] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model // *J.Amer.Chem.Soc.*, **107**(13), pp. 3902-3909 (1985).
- [13] W. Theil and A. Voityuk. Extension of the MNDO Formalism to d-Orbital: Integral Approximations and Preliminary Numerical Results // *Theo. Chim. Acta.*, **81**, pp. 391-404 (1992).
- [14] W. Thiel and A. Voityuk. Extension of MNDO to d-Orbital: Parameters and Results for the Halogens // *Int. J. Quant. Chem.*, **44**, pp. 807-829 (1992).
- [15] W. Theil and A. Voityuk. Extension of MNDO to d-Orbital: Parameters and Results for the Second-Row Elements and for the Zinc Group // *J.Phys.Chem.*, **100**, pp. 616-626 (1996).
- [16] *Физический энциклопедический словарь* / под ред. А.М. Прохорова. Сов. Энциклопедия, Москва. 928 с. (1983).
- [17] К.Б. Яцимирский, В.К. Яцимирский. *Химическая связь*. Вища школа, Київ. 304 с. (1975).

P.O. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin<sup>1</sup>

## **Influence of d-Orbital to Energy Structure and Radiation-Chemical Properties of HgCl<sub>2</sub> Molecule**

*High Attestation Committee of Ukraine, 34, Khreschatyk St., Kyiv, 01001,*

*Tel. 8-044- 228-4773, 8-044-221-2626,*

*E-mail: pkondrat@unicyb.kiev.ua*

*<sup>1</sup>Sumy State University,*

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

The molecule of mercury dichloride (HgCl<sub>2</sub>) plays a dominant role in irradiative processes, which are passed in X-ray-sensitive materials. In the present paper there are made the experimental researches of polymeric stratum containing salt of heavy metals, in personally, mercury dichloride, quantum-chemical calculations of energy structure, potential surface of the basic, excited and ionisation state of mercury dichloride with the purpose of development of materials for recording high-energy including nuclear radiation.