

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСА ТЕТРАХЛОРИДА УРАНА С ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

Д. С. Умрейко¹, А. П. Зажогин², А. И. Комяк², М. Б. Шундалов²

¹ НИИ Прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, Минск, Беларусь

² Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, shundalov@bsu.by

В различных растворах органических и неорганических соединений ближайшее окружение, входящее в координационную сферу атома урана, формирует новые сложные системы (комплексы, кластеры), структура которых во многом определяется исходной валентностью атома урана. В качестве растворителей обычно используют соединения, обладающие значительными дипольными моментами и содержащие электронодонорные группы S=O, P=O, C=O и др.

В данной работе представлены результаты квантово-химического моделирования структуры и колебательных ИК и КР спектров комплекса UCl_4 с двумя нейтральными лигандами, в качестве которых выступали молекулы диметилформамида (ДМФА). При выполнении расчётов для атома урана использовалось приближение ECP LANL2DZ, для остальных атомов — полноэлектронный базис $srVDZ$. Во всех расчетах был также использован гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP. Первоначально были рассчитаны структура и колебательный ИК спектр изолированной молекулы UCl_4 , для которой получена близкая к тетраэдрической (D_{2d}) равновесная конфигурация, причём и длины связей UCl (2.543 Å) и частоты колебаний (332 и 50 cm^{-1}) находятся в согласии с экспериментальными данными. Для комплекса $UCl_4 \cdot 2DMFA$, формирующего в результате образования двух $U \dots O=C$ связей, найдена равновесная конфигурация, обладающая симметрией C_s . При этом локальная структура фрагмента $UCl_4 \dots O_2$ имеет симметрию C_{2v} и оказывается близкой к форме изолированной молекулы UCl_6 ; связи UCl и $C=O$ удлиняются на 0.050–0.088 и 0.025 Å соответственно, длины связей $U \dots O$ равны 2.414 Å. Изменения в структуре как фрагмента UCl_4 , так и лигандов находят отражения в колебательных ИК и КР спектрах комплекса: частоты валентных колебаний $C=O$ смещаются более чем на 40 cm^{-1} , UCl — расщепляются и смещаются на 30–40 cm^{-1} ; происходит изменение форм колебаний, в спектрах появляются новые полосы и линии.