

Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

1. Тема работы

Исследование новой фазы оксалата аммония-ниобия методами ЯМР-кристаллографии и рентгеноструктурного анализа

2. Состав коллектива

Папуловский Евгений Сергеевич, ИК СО РАН, к.х.н.

Лапина Ольга Борисовна, ИК СО РАН, НГУ, д.х.н.

Шубин Александр Аркадьевич, ИК СО РАН, НГУ, к.ф.-м.н.

3. Информация о гранте

Грант РФФИ 17-03-00531 «Метод ЯМР кристаллографии в приложении к твердотельным ниобиевым катализаторам» (2017-2019), руководитель: Лапина Ольга Борисовна.

4. Научное содержание работы:

1. Постановка задачи

В проекте планировалось реализовать метод ЯМР кристаллографии на реальных ниобиевых катализаторах, используемых в кислотном катализе, в частности на оксалате ниобия и на двумерных ниобий-содержащих наночастицах, которые могут заменить кислотные катализаторы жидкофазной стадии этерификации процесса превращения биомассы. Детальная структурная информация о таких катализаторах может быть получена с помощью метода ЯМР кристаллографии на ядрах, входящих в состав катализаторов, в сочетании с квантовохимическими расчётами ЯМР параметров в твёрдом теле методом GIPAW.

2. Современное состояние проблемы (на момент начала работы)

На момент работы структуру Фазы III оксалата аммония-ниобия ещё никто не исследовал, и она оставалась неизвестной.

3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

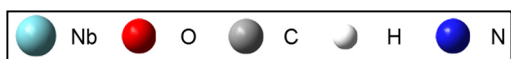
В работе использовались твердотельная ЯМР-спектроскопия ядер ^1H , ^2H , ^{13}C и ^{93}Nb (высокоскоростное вращение вплоть до 60 кГц, CPMAS, переменная температура для спектров ^1H и ^2H), рентгеноструктурный анализ и квантовохимические вычисления в виде использования программ Gaussian 16, CASTEP 18.11 (методы GIAO и GIPAW).

4. Полученные результаты

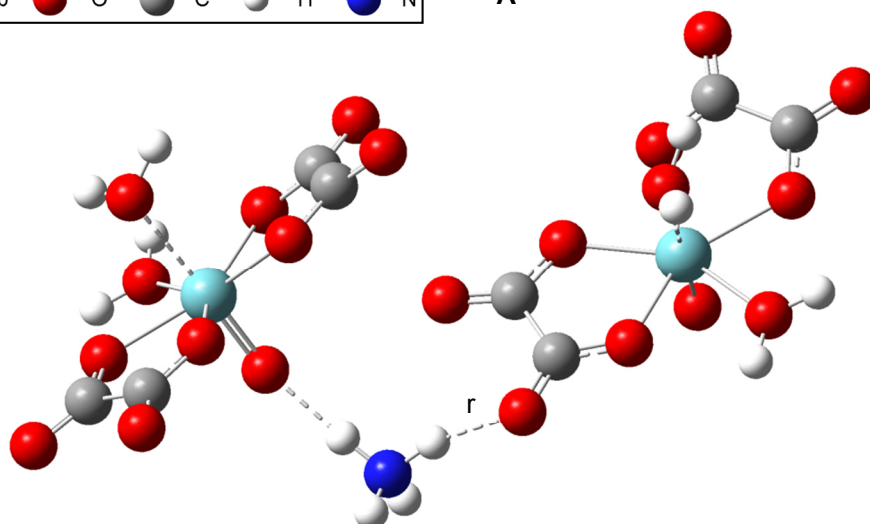
Полученные рентгеновские данные Фазы III не соотносились с экспериментальными результатами ЯМР. Используя теоретические вычисления была предложена структура, которая удовлетворяет как данным твердотельной ЯМР-спектроскопии, так и рентгеновским данным.

Было обнаружено, что исходная структура Фазы II имеет водородные связи, которые скрепляют каркас, делая его неподвижным, а структура Фазы III их не имеет, благодаря чему она более подвижна.

5. Иллюстрации, визуализация результатов

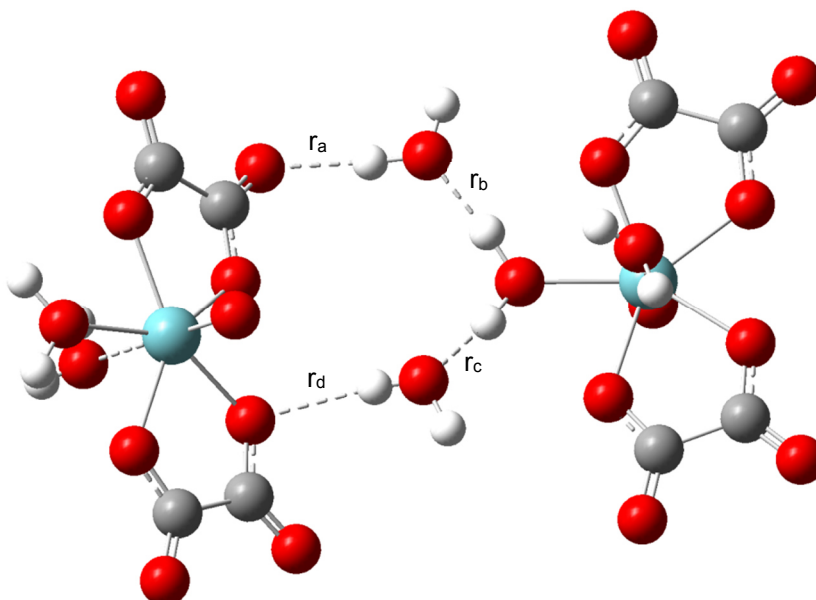


A



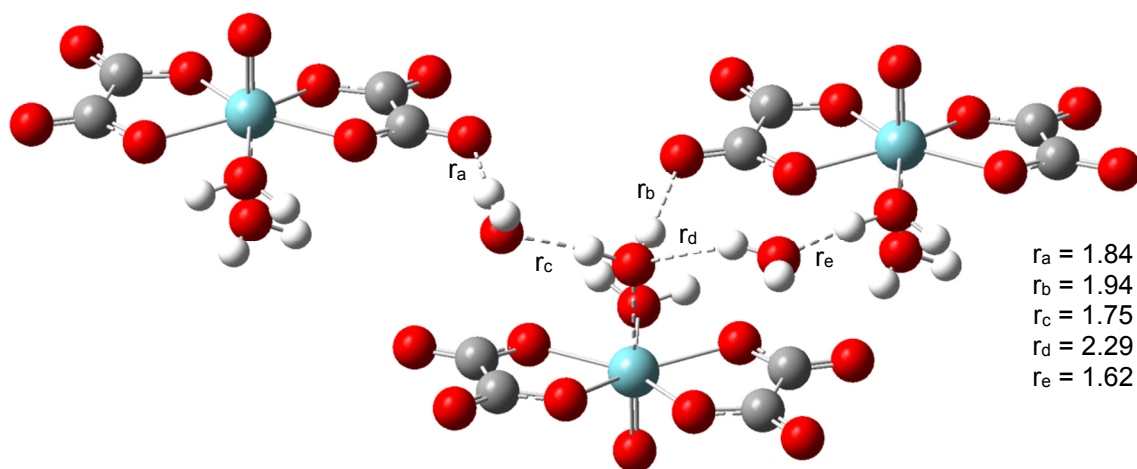
$r = 1.80 \text{ \AA}$

B



$r_a = 1.82 \text{ \AA}$
 $r_b = 1.62 \text{ \AA}$
 $r_c = 1.69 \text{ \AA}$
 $r_d = 2.12 \text{ \AA}$

C



$r_a = 1.84 \text{ \AA}$
 $r_b = 1.94 \text{ \AA}$
 $r_c = 1.75 \text{ \AA}$
 $r_d = 2.29 \text{ \AA}$
 $r_e = 1.62 \text{ \AA}$

Рисунок 1. Структура оксалата ниобия Фазы II. (А) с NH_4^+ , (В) с планальными молекулами воды, (С) с апикальными молекулами воды.

Было обнаружено, что в исходной структуре Фазы II (Рисунок 1) имеются водородные связи, которые скрепляют структуру. Однако, в структуре Фазы III (Рисунок 2) эти водородные связи отсутствуют.

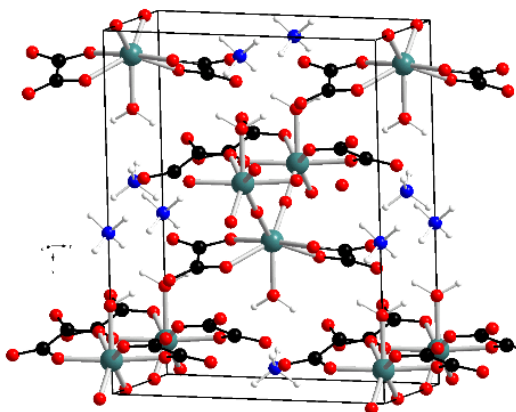


Рисунок 2. Иллюстрация структуры Фазы III.

Было найдено, что в полученной структуре Фазы III ниобий и кислород образуют бесконечную цепочку вдоль оси \vec{c} , к которой крепятся оксалатные группы, формируя нечто вроде лопастей пропеллера. Эти оксалатные группы в своём движении усредняют градиент электрического поля ядра ниобия, снижая квадрупольную константу.

5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Работы также велись на кластерах ИВЦ НГУ.

6. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Название: Condensation of Ammonium Niobium Oxalate Studied by NMR Crystallography and X-ray Powder Diffraction

Авторы: Papulovskiy E., Kirik S.D., Khabibulin D.F., Shubin A.A., Bondareva V.M., Samoilo A.S., Lapina O.B.

Журнал: Catalysis Today

ISSN: 0920-5861

E-ISSN: 1873-4308

Импакт JCR: 4.888 за 2018 г.

Поступила в редакцию: 8 авг. 2018 г.

Опубликована в печати: 1 янв. 2019 г.

Принята к публикации: 26 янв. 2019 г.

Опубликована online: 30 янв. 2019 г.

DOI: 10.1016/j.cattod.2019.01.072

7. Впечатления от работы вычислительной системы и деятельности ИВЦ НГУ, а также предложения по их совершенствованию.

Для получения доступа на кластер приходится писать большие заявки и отчёты об использовании кластера (как сейчас). Хотелось бы как-то упростить этот процесс. Для кластера с3 отчёты писать не надо, для nks-1p, gb — для отчёта надо лишь заполнить форму, что обычно занимает несколько минут.