

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

С помощью проведенных DFT-расчетов с использованием программного пакета Quantum Espresso 7.2 и псевдопотенциалов SSSP1.3.0-PBESOL Precision были получены энтальпии реакций образования $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}(\text{TaCl}_6)_2$. Также обнаружена корреляция DFT-расчетов с экспериментом. В качестве источника тантала в синтезе $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}(\text{TaCl}_6)_2$ использовались TaSe_2 и TaSe_3 . Энтропийный вклад в данных реакциях оценивается как пренебрежимо малый, как следствие энергия Гиббса тесно коррелирует с оценкой энтальпии реакций. Для реакции образования $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}(\text{TaCl}_6)_2$ из TaSe_2 оцененная энтальпия соответствуют порядку 100 кДж/моль, при этом наблюдалось образование как целевой фазы как побочного продукта к её несоразмерно-модулированному аналогу $(\text{TaSe}_4)_{18}(\text{TaCl}_6)_{10}$. Старт из TaSe_3 как источника тантала приводил к образованию целевого продукта реакции, по расчетам в этом случае энтальпия составляет всего порядка -10 кДж/моль, что, по видимому, подавляет образование $(\text{TaSe}_4)_{18}(\text{TaCl}_6)_{10}$.

2. Тема работы: Халькогалогениды и оксохалькогалогениды металлов 4-5 групп. Синтез и свойства.

3. Коллектив:

1. Артемкина Софья Борисовна, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
2. Полтарак Павел Андреевич, педагог доп. образования ДДТ им. Ефремова. Младший Научный Сотрудник ИНХ СО РАН. Старший преподаватель кафедры общей химии НГУ.
3. Крупенко Никита Романович, аспирант ИНХ СО РАН

4. Описание работы:

4.1 Постановка задачи: Поиск новых соединений этой группы и их синтез представляется нетривиальной задачей. Практически единственным методом получения является синтез в герметичной ампуле, проходящий от нескольких дней до нескольких недель в муфельной печи при высокой температуре, что усложняет наблюдение за экспериментом. Слепой перебор условий синтеза является неэффективным. Одним из способов повышения эффективности работы является квантово-химическое моделирование известных и гипотетических соединений с целью оценки их термодинамических параметров. Это позволит среди гипотетических соединений выбрать те, которые удастся получить с наибольшей вероятностью. А так же это помогает лучше подобрать исходные соединения для проведения синтеза. На данном этапе работы были оценены возможности протекания реакции получения $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}(\text{TaCl}_6)_2$ из TaSe_2 и TaSe_3 как источников тантала.

4.2 Современное состояние проблемы: Работы в области получения и изучения халькогенидов и халькогалогенидов d-металлов начались и активно проводились во второй половине 20 века. Этому способствовало развитие дифракционных методов анализа, которые позволили расшифровать иногда нетривиальную структуру этих соединений (кластерные соединения, соединения с цепочечной или слоистой структурами). Однако и в наше время интерес к этой группе соединений не угасает, так как они зачастую являются либо источниками кластерных ядер для проведения реакций лигандного обмена в растворе, либо интересны как модельные соединения для наблюдения явлений Пайерлсовской неустойчивости, приводящей к образованию волн зарядовой плотности. Так же стоит отметить, что информация о соединениях этой группы представлена неравномерно. Например для соединений семейства $\text{Nb}_2\text{Q}_4\text{X}_4$ (Q=S, Se, Te; X=Cl, Br, I) известны пять из возможных 9 представителей: $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Cl}_4$, $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{Br}_4$, $\text{Nb}_2\text{S}_4\text{I}_4$, $\text{Nb}_2\text{Se}_4\text{Cl}_4$, $\text{Nb}_2\text{Se}_4\text{Br}_4$. Для соединений семейства $\text{Nb}_2\text{Q}_2\text{X}_6$ (Q=S, Se, Te; X=Cl, Br, I) известны пять из возможных 9 представителей: $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{Cl}_6$, $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{Br}_6$, $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{I}_6$, $\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{Br}_6$, $\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{I}_6$. Однако соединения $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$, $\text{Ti}_4\text{Se}_9\text{I}_6$, $\text{V}_4\text{S}_9\text{Br}_4$ представлены в единственном экземпляре и, возможно, остальные представители семейства, полученные путем изоморфного замещения в подрешетке

халькогена и/или галогена, могут быть синтезированы. Ручной перебор всех возможных комбинаций может занять много времени и ресурсов, поэтому целесообразно сначала провести оценку энтальпии образования этих соединений с помощью DFT-расчета. На данный момент синтез новых соединений рассматриваемой группы часто носит единичный характер и оценку энтальпий образования методом DFT не проводят. Наша группа пытается закрыть этот пробел. Ниже представлен список последних работ по рассматриваемой тематике, показывающий её актуальность:

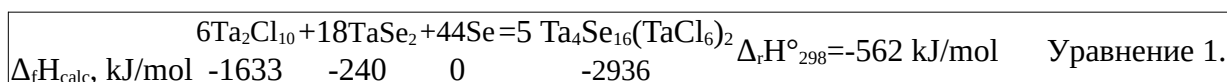
1. Poltarak, A., Poltarak, P., & Artemkina, S. (2025). Synthesis and Crystal Structure of Binary Tantalum Polyselenides Ta₄Se₁₇ and Ta₄Se₁₈. *Inorganic Chemistry*. doi: 10.1021/acs.inorgchem.5c03595
2. Ni, D., Lee, T., Zhang, S., Xu, X., & Cava, R. J. (2025). Synthesis, Crystal Structure, and Elementary Electrical Characterization of Quasi-One-Dimensional TiSe₃. *Inorganic chemistry*, 64(8), 4062-4066. doi: 10.1021/acs.inorgchem.4c05396
3. Artemkina, S., Galiev, R., Poltarak, P., Komarov, V., Gayfulin, Y., Lavrov, A., & Fedorov, V. (2021). Vanadium O-Centered Selenoiodide Complex: Synthesis and Structure of V₄O (Se₂)₄I₆·I₂. *Inorganic Chemistry*, 60(23), 17627-17634. doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c02213
4. Bera, A., Rom, S., Pradhan, S. K., Bera, S., Kalimuddin, S., Saha-Dasgupta, T., & Mondal, M. (2023). Centrosymmetric-noncentrosymmetric structural phase transition in the quasi-one-dimensional compound (TaSe₄)₃. *Physical Review B*, 108(3), 035112. doi: 10.1103/PhysRevB.108.035112
5. doi: Zhang, F., Kang, L., Liu, C., Wang, B., & Yin, H. (2023). The polarization-modulated electronic structure and giant tunneling-electroresistance effect of a one-dimensional ferroelectric Ta₄OTe₉I₄ nanowire. *Applied Physics Letters*, 123(20). 10.1063/5.0176290
6. Qu, K., Riedel, Z. W., Sánchez-Ramírez, I., Bettler, S., Oh, J., Waite, E. N., ... & Shoemaker, D. P. (2023). Quasi-One-Dimensional Transition-Metal Chalcogenide Semiconductor (Nb₄Se₁₅I₂)₁₂. *Inorganic Chemistry*, 62(7), 3067-3074. doi: 10.1021/acs.inorgchem.2c03796

4.3 Описание работы и полученные результаты: В отчетный период проводились работы по расчету термодинамической стабильности недавно полученного соединения Ta₄Se₁₆(TaCl₆)₂ в программном пакете Quantum ESPRESSO 7.2 с использованием ультрамягких псевдопотенциалов PBEsol, взятых из библиотеки SSPP PBEsol Precision v1.3.0. Электроны невалентного слоя вычисленных атомов были заменены ультрамягкими псевдопотенциалами. Электроны 3s² 3p⁵ хлора, электроны 4s² 4p⁴ селена, электроны 5s² 5p⁶ 6s² 5d³ атомов тантала были рассмотрены явно. Расчеты проводились с оптимизацией геометрии как атомных координат, так и параметров ячейки со следующими критериями сходимости: энергия между двумя последовательными шагами scf не более 1,0·10⁻⁴ Ry, каждая компонента всех сил меньше, чем 1,0·10⁻³ Ry/Bohr, давление ячейки не превышает 5,0·10⁻¹ кбар. Энтальпии, определенные в последней итерации scf, затем были преобразованы в кДж/моль и нормализованы с учетом числа атомов каждого типа в ячейке и энергий простых веществ, посчитанных аналогичным образом. Координаты атомов и параметры ячеек были извлечены из базы данных ICSD: Ta (ICSD 76152), Se (ICSD 164262), Ta₂Cl₁₀ (ICSD 409433), TaSe₂ (ICSD 24317) и TaSe₃ (ICSD 43243). Значения ограничений энергии составили 100 Ry для волновых функций и 800 Ry для плотности заряда. Выборка неприводимой зоны Бриллюэна была выполнена с автоматически сгенерированной регулярной сеткой Монкхорста-Пака плотностью 0,2 Å⁻¹. Размытие Гаусса 0,003 Ry использовалось для всех расчетов. Энергия хлора, рассчитывалась как энергия одной молекулы Cl₂ в ячейке 15×15×15 Å без оптимизации параметров ячейки. Значения k-точек в этом случае выбраны как 111 000. Для целевого соединения Ta₄Se₁₆(TaCl₆)₂ так же был проведен расчет с стартовым значением намагниченности на каждом атоме тантала в цепочке {TaSe₄}.

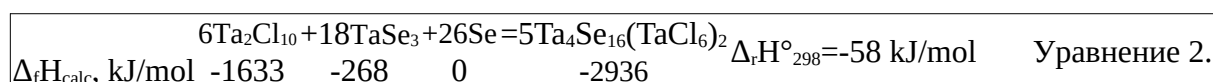
Для термодинамической оценки вероятности протекания химической реакции мы оценили энтальпии для ряда термохимических уравнений. В связи с отсутствием некоторых необходимых экспериментальных термохимических значений, мы рассчитали их для простых веществ, бинарных соединений в системе Ta-Se-Cl, а также для целевого соединения $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}(\text{TaCl}_6)_2$ с помощью DFT-расчетов. Расчетные данные хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными: TaCl_4 (расчетное значение: -671 кДж/моль экспериментальное: -708 кДж/моль) и $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ (расчетное значение: -1633 кДж/моль экспериментальное: -1718 кДж/моль). Для оценки энтальпий реакций мы использовали только расчетные значения, чтобы обеспечить самосогласованность между полученными данными.

Для проверки корректности расчетов мы сравнили объем элементарной ячейки соединений, рассчитанный методом DFT, с экспериментальным значением, полученным из данных рентгеновской дифракции с монокристалла. Наибольшие отклонения были получены для Se (далее $V(\text{DFT})/V(\text{SC-XRD})=88\%$), $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ (111%), TaCl_4 (109%). Для других соединений отклонения не превышали 3%. (См. Таблицу 1 в конце текста)

Несмотря на очень низкую энтальпию образования $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ (-1718 кДж/моль), энтальпия реакции образования $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}(\text{TaCl}_6)_2$ из TaSe_2 остается экзотермической согласно расчетам DFT (уравнение 1):



На основании этих данных энтальпия реакции составляет -112,4 кДж/моль $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}(\text{TaCl}_6)_2$. Синтез соединения по этой схеме сопряжен с образованием большого количества побочного продукта: $(\text{TaSe}_4)_{18}(\text{TaCl}_6)_{10}$. Мы также попытались провести синтез целевого соединения, начиная с TaSe_3 вместо TaSe_2 сохраняя все оставшиеся детали синтеза неизменными. Целевое соединение $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}(\text{TaCl}_6)_2$ было получено по такой реакции с большим выходом и чистотой, $(\text{TaSe}_4)_{18}(\text{TaCl}_6)_{10}$ наблюдается в продуктах реакции в меньших количествах по сравнению с предыдущим способом. Согласно расчетам, эта реакция все еще экзотермична, но энтальпия реакции составляет -11,6 кДж на моль $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}(\text{TaCl}_6)_2$, что очень близко к нулю. Видимо этого недостаточно для образования $(\text{TaSe}_4)_{18}(\text{TaCl}_6)_{10}$ как основного продукта и нам удастся выделить чистый $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}(\text{TaCl}_6)_2$. (Уравнение 2):



На основании полученных данных были составлены термохимические уравнения, которые позволили предложить в качестве источника тантала для получения $(\text{TaSe}_4)_2\text{TaCl}_6$ комбинацию $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ и TaSe_2 или $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ и TaSe_3 . В процессе проведения экспериментов был найден несоразмерно-модулированный аналог целевого соединения: $(\text{TaSe}_4)_{18}(\text{TaCl}_6)_{10}$. Расчет с изначальной намагниченностью для $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}(\text{TaCl}_6)_2$ показал, что после оптимизации координат атомов и параметров элементарной ячейки вещество становится диамагнитным, что говорит о вовлечении всех электронов в образование ковалентных связей. Таким образом выполнение DFT-расчетов для оценки термодинамических параметров реакций помогает оценить стабильность целевых соединений и подобрать оптимальные реагенты для проведения синтеза.

Таблица 1. Начальные и оптимизированные параметры элементарной ячейки и энтальпии образования для соединений в системе Ta-Se-Cl. Литературные данные $\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль взяты из [«Thermochemical data of elements and compounds» Binnewies, M. Milke, E. 2002]

Формула ICSD, No	Параметры ячейки из данных PCA	Оптимизированные DFT параметры ячейки	$\Delta_f H^\circ_{298}$, kJ/mol	$\Delta_f H_{calc}$, kJ/mol
Ta, 76014	Im-3m $a=3.306\text{\AA}$ $V=36.13\text{\AA}^3$	Im-3m $a=3.282\text{\AA}$ $V=35.36\text{\AA}^3$	0	0
Se, 651852	P3 ₁ 21 $a=4.366\text{\AA}$ $c=4.955\text{\AA}$ $V=81.8\text{\AA}^3$	$a=4.032\text{\AA}$ $c=5.121\text{\AA}$ $V=72.11\text{\AA}^3$	0	0
TaSe ₂ , 24317	P6 ₃ /mmc $a=3.4575(4)\text{\AA}$ $b=3.4575(4)\text{\AA}$ $c=25.143(5)\text{\AA}$ $V=260.3\text{\AA}^3$	$a=3.422\text{\AA}$ $b=3.422\text{\AA}$ $c=25.004\text{\AA}$ $V=253.5\text{\AA}^3$	--	-240
TaSe ₃ , 43243	P2 ₁ $a=10.411\text{\AA}$ $b=3.494\text{\AA}$ $c=9.836\text{\AA}$ $\beta=106.36^\circ$ $V=343.31\text{\AA}^3$	$a=10.471\text{\AA}$ $b=3.458\text{\AA}$ $c=9.940\text{\AA}$ $\beta=107.30^\circ$ $V=343.6\text{\AA}^3$	--	-268
TaCl ₄ , 402406	C2/m $a=11.898(2)\text{\AA}$ $b=6.775(5)\text{\AA}$ $c=8.1446(14)\text{\AA}$ $\beta=131.53(2)^\circ$ $V=491.48\text{\AA}^3$	$a=12.412\text{\AA}$ $b=6.722\text{\AA}$ $c=8.502\text{\AA}$ $\beta=131.1^\circ$ $V=534.6\text{\AA}^3$	-707.5	-671
Ta ₂ Cl ₁₀ , 409433	C2/m $a=18.278(3)\text{\AA}$ $b=17.7660(50)\text{\AA}$ $c=5.850(1)\text{\AA}$ $\beta=90.62(2)^\circ$ $V=1899.54\text{\AA}^3$	$a=19.217\text{\AA}$ $b=18.128\text{\AA}$ $c=6.089\text{\AA}$ $\beta=90.7(2)^\circ$ $V=2121\text{\AA}^3$	-1718	-1633
Ta ₄ Se ₁₆ (TaCl ₆) ₂	P-1 $a=12.2375(3)\text{\AA}$ $b=12.7820(4)\text{\AA}$ $c=13.6349(4)\text{\AA}$ $\alpha=66.6330(10)^\circ$ $\beta=66.3100(10)^\circ$ $\gamma=78.7250(10)^\circ$ $V=1791.20(9)\text{\AA}^3$	$a=12.289\text{\AA}$ $b=12.784\text{\AA}$ $c=13.602\text{\AA}$ $\alpha=68.1^\circ$ $\beta=66.5^\circ$ $\gamma=79.4^\circ$ $V=1816\text{\AA}^3$	--	-2936

Эффект от использования кластера в достижении целей работы: Использование расчетного кластера НГУ позволило провести DFT-расчеты намного быстрее, чем они были бы произведены на персональном компьютере. Расчеты помогли усилить работу, сделать её более комплексной.

Перечень публикаций:

Poltarak, P., Bolotina, N., Rashchenko, S., Fedorov, A., Ermakov, V., Kuznetsov, V., ... & Fedorov, V. (2026). Regular and Modulated Tantalum Seleno-Chlorides: Synthesis and Structure of Chain Compounds Ta₄Se₁₆(TaCl₆)₂ and (TaSe₄)₁₈(TaCl₆)₁₀. Inorganic Chemistry. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6c02088>