ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

Аннотация

Проведен теоретический и экспериментальный поиск новых тройных соединений “$Nb_aN_bI_c$”. 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 Nb_4OI_{10} и Nb_4NI_{10} из Nb, I_2, Nb_2O_5 и NH_4I. Также на основании того, что расчёт показал повышенную стабильность соединения Nb_4NI_{10} с фрагментом [Nb_4N], была предпринята попытка получить соединения, содержащие Nb-N-I с этим фрагментом.

Состав коллектива

1. Артемкина Софья Борисовна, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. E-mail: artem@niic.nsc.ru. Совместительство в НГУ – старший преподаватель на Кафедре общей химии, Факультет естественных наук.
2. Полтарак Павел Андреевич, младший научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Совместительство в НГУ – старший преподаватель на Кафедре общей химии, Факультет естественных наук.
3. Полтарак Анастасия Андреевна, младший научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, аспирант 3-го года обучения ИНХ СО РАН по направлению «1.4.1 Неорганическая химия»
4. Крупенко Никита Романович, младший научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, аспирант 2-го года обучения ИНХ СО РАН по направлению «1.4.1 Неорганическая химия». Совместительство в НГУ – ассистент на Кафедре общей химии, Факультет естественных наук.
5. Гребенников Ростислав Александрович, студент 4 курса ФЕН НГУ.

Тема работы

Изучение устойчивости азотсодержащих галогенидов ниобия Nb_4NCl_{10}, Nb_4NBr_{10}, Nb_4NI_{10} со структурным фрагментом [Nb_4N].

Финансовая поддержка – Работа не выполняется ни по какому гранту

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

В ходе работы были поставлены и решены следующие задачи:

1) На основании существующих данных о кристаллических структурах оксогалогенидов ниобия изучить устойчивость этих соединений с заменой кислорода на азот; другими словами, поиск координационных соединений в системах N, Nb и галоген.

Современное состояние проблемы

В настоящее время список иодидов ниобия состоит из Nb_6I_{11}, Nb_3I_8. NbI_3, NbI_4. Расширить этот раздели химии можно с помощью внедрения другого аниона, чтобы создать гетероатомное металлическое соединение. Использование оксида как

гетероаниона в конечном итоге приводит к образованию уже известных оксогалогенидов $NbOI_2$, $NbOI_3$ и NbO_2I. Однако получить новые оксоиодиды возможно. Самым недавним примером является соединение Nb_4OI_{10} (Рис. 1), который является полупроводником с небольшой шириной запрещённой зоны [1]. При синтезе требуется особое внимание к условиям реакции, иначе реакция идёт в сторону образования более термодинамически устойчивых оксоиодидов. Однако, также изменяя условия реакции, были получены подобные соединения с ядром [Nb_4O]: цепочечный Nb_4OI_{11} и молекулярный Nb_4OI_{12} [2].

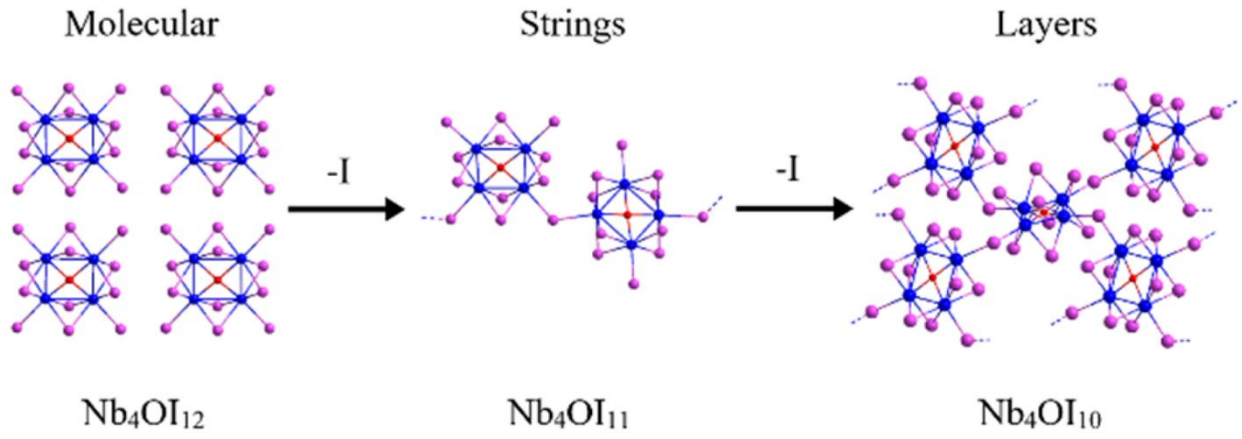


Рисунок 1. Представление кристаллических структур Nb_4OI_{12}, Nb_4OI_{11} и Nb_4OI_{10} [2].

В нашей лаборатории мы ставили эксперименты по нахождению более простых методов синтеза Nb_4OI_{10}, где атом O был бы заменен на N, чтобы потом искать его производные химическим путём. При исследовании структуры в программе Olex2 было замечено, что есть слегка заметное улучшение в сходимости результатов уточнения структуры, если заменить кислород в центре кластера на азот (Рис. 2). Это дало идею исследовать системы Nb-N-I на стабильность с помощью квантовых расчетов на Quantum Expresso.



Рисунок 2. Результаты уточнения кристаллической структуры Nb_4OI_{10} по данным cif из работы [1]. Слева – используя исходную композицию “Nb-O-I”, справа – после замены кислорода на азот.

1. Beitlberger J., Ströbele M., Strauß F. et al. The Rectangular Niobium Oxyiodide Cluster Nb_4OI_{10} – A Narrow Band-Gap Semiconductor // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – Т. 27. – № 28

2. Beitlberger J., Martin M., Scheele M. et al. The family of tetranuclear Nb_4OI_{12-x} clusters (x = 0, 1, 2): from the molecular Nb_4OI_{10} cluster to extended chains and layers // Dalton Transactions. – 2025. – Vol. 54. – No. 13. – P. 5486–5493.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Энтальпия образования Nb_4OI_{10}, а также энтальпии реагентов и продуктов реакций (Табл. 1) были рассчитаны методом DFT в Quantum ESPRESSO 7.2 [1-3] с использованием ультрамягких псевдопотенциалов PBEsol, взятых из библиотеки SSSP PBEsol Precision v1.3.0 [4]. Основные электроны вычисленных атомов были заменены ультрамягкими псевдопотенциалами. Электроны $4s^24p^65s^24d^3$ атомов ниобия, электроны $5s^25p^5$ атомов йода, электроны $2s^22p^4$ атомов кислорода были рассмотрены явно [5, 6]. Расчеты проводились с оптимизацией геометрии как атомных координат, так и параметров ячейки с критериями сходимости: энергия между двумя последовательными шагами scf < 1,0E-04 Ry, все компоненты всех сил меньше, чем < 1,0E-03 Ry/Bohr, давление < 5,0E-01 кбар. Энтальпии, заданные в последней итерации, затем были преобразованы в кДж/моль и нормализованы с учетом числа атомов каждого типа в ячейке и энергий простых веществ, полученных аналогичным образом. Координаты атомов и параметры ячеек были извлечены из базы данных ICSD: I_2 (ICSD 67704), Nb (ICSD 67704), Li (ICSD 642106), NH_4I (ICSD 24919), NH_4Cl (ICSD 43441), NH_4Br (ICSD 67298), $NbCl_5$ (ICSD 300102), $NbBr_5$ (ICSD 67298), NbI_4 (ICSD 23916), Nb_3I_8 (ICSD 25767), $NbOI_2$ (ICSD 36255), $NbOCl_3$ (ICSD 412071), Nb_2O_5 (ICSD 25765), Nb_4OI_{10} (ICSD 2225618), $(NH_4)_3Nb_2NI_{10}$ (ICSD 59122), Li_2O (ICSD 57411), Li_2CN_2 (ICSD 200369), LiCN (ICSD 77321) и LiI (ICSD 27983). Значения ограничений энергии составили 90 Ry для волновых функций и 1080 Ry для плотности заряда. Выборка неприводимой зоны Бриллюэна была выполнена с автоматически сгенерированной регулярной сеткой Монкхорста-Пака плотностью 0,15 $Å^{-1}$. Размытие Гаусса 0,003 Ry использовалось для всех расчетов. Энергия водорода, кислорода, хлора, брома, хлороводорода, бромоводорода, иодоводорода рассчитывалась как энергия двух атомов в ящике 15×15×15 Å с 111 000 k-точками.

1. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Wentzcovitch R. M., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of physics: Condensed matter 2009. Vol. 21, No. 39, P. 395502. https://10.1088/0953-8984/21/39/395502.

2. Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., Baroni, S., Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO// Journal of physics: Condensed matter 2017. Vol. 29, No. 46. https://465901.10.1088/1361-648X/aa8f79.

3. Giannozzi P., Baseggio O., Bonfa P., Brunato D., Car R., Carnimeo I., Baroni S., Quantum ESPRESSO toward the exascale// The Journal of chemical physics 2020. Vol. 152, No. 15. https://doi.org/10.1063/5.0005082.

4. Prandini G., Marrazzo A., Castelli I. E., Mounet N., Marzari N., Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations// npj Computational Materials 2018. Vol. 4, No. 1, P. 72. https://doi.org/10.1038/s41524-018-0127-2.

5. Dal Corso A., Pseudopotentials periodic table: From H to Pu// Computational Materials Science 2014. Vol. 95, P. 337-350. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.043.

6. Garrity K. F., Bennett J. W., Rabe K. M., Vanderbilt D., Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations// Computational Materials Science 2014. Vol. 81, P. 446-452. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.053.

Полученные результаты.

Для оценки энтальпий изучаемых реакций использовали программный пакет Quantum Espresso, учитывающий периодичность кристаллических структур, с применением псевдопотенциалов SSSP Precision (версии 1.3.0). В ходе работы были рассчитаны энтальпии образования соединений в системах “Nb-O-Hal” и “Nb-N-Hal” (Таблица 1).

Таблица 1. Рассчитанные энтальпии реакций для систем Nb-N-Hal, Nb-O-Hal

Уравнения реакций	Энтальпия, кДж/моль
1. $2Nb + 5I_2 + 4NH_4I \rightarrow (NH_4)_3Nb_2NI_{10} + 4HI$	-72,96
2. $8NbI_4 + 2Li_2O + 2Li_2(CN_2) \rightarrow 6LiI + 2LiCN + 2Nb_4OI_{10} + N_2 + 3I_2$	-1770,43
3. $8Nb + 13I_2 + 2NH_4I \rightarrow 2Nb_4NI_{10} + 8HI$	-448,69
4. $Nb_4NI_{10} \rightarrow Nb_3I_8 + NbNI_2$	143,67
5. $Nb_4OI_{10} \rightarrow NbOI_2 + Nb_3I_8$	-103,01
6. $Nb_2O_5 + 10NbBr_5 + 8Nb \rightarrow 5Nb_4OBr_{10}$	-726,90
7. $Nb_2O_5 + 10NbCl_5 + 8Nb \rightarrow 5Nb_4OCl_{10}$	-600,62
8. $Nb_2O_5 + 10NbI_5 + 8Nb \rightarrow 5Nb_4OI_{10}$	-773,04
9. $Nb_4OBr_{10} \rightarrow NbOBr_3 + NbBr_5$	-229,74
10. $Nb_4OCl_{10} \rightarrow NbOBr_3 + NbCl_5$	-310,07
11. $5NH_4Cl + 14\ NbCl_5 + 6Nb \rightarrow Nb_4NCl_{10} + 4HCl$	322,73
12. $5NH_4Br + 14\ NbBr_5 + 6Nb \rightarrow Nb_4NBr_{10} + 4HBr$	350,24

Реакции 1-2 отображают схемы получения $(NH_4)_3Nb_2NI_{10}$, единственного известного иодида для системы Nb-N-I [1], и Nb_4OI_{10} . Реакция 3 – гипотетическое образование кластерного соединения с ядром $[Nb_4O]$, но с азотом вместо кислорода. Реакции 4-5, 9-10 – это реакция самодиспропорционирования, которые покажут насколько вещества стабильны сами по себе. Реакции 6-8 – это исследование о возможности образования кластера $[Nb_4O]$, используя лишь пентаоксид и пентагалогенид металла. Реакции 11-12 – это предложенные варианты синтеза кластеров $[Nb_4N]$.

Энтальпии этих реакций говорят нам о том, что Nb_4NI_{10} теоретически должен получаться и быть стабильнее Nb_4OI_{10}. В то же время Nb_4NCl_{10} и Nb_4NBr_{10} по

предложенному методу синтеза, образовываться не способны. Nb_4OCl_{10}, Nb_4OBr_{10} должны образовываться из пентаоксида, однако экспериментально этого доказано не было.

Экспериментально частично доказана реакция 3. Для этого в стеклянную ампулу добавили 487 мг I_2, 119 мг Nb и 53 мг NH_4I. Ампулу затем вакуумировали и запаяли. Синтез оставили в печи при 450° на 96 часов. В результате после вскрытия ампулу получилось тёмно-оранжевое вещество, для которого записали порошковую дифрактограмму.

Вещество Nb_4NI_{10} не было выделено в форме, в которой его можно было бы детально охарактеризовать. Цельному образованию вещества мешает более термодинамически выгодное вещество Nb_3I_8 и даже небольшая примесь $NbOI_2$. Хоть источника кислорода в реагентах нету, даже небольшая примесь его в запаянной вакууированной ампуле приводит к образованию этого вещества. Однако XRD-анализ этого синтеза показал, что фаза, очень схожая на Nb_4OI_{10} образовалась (Рисунок 3).

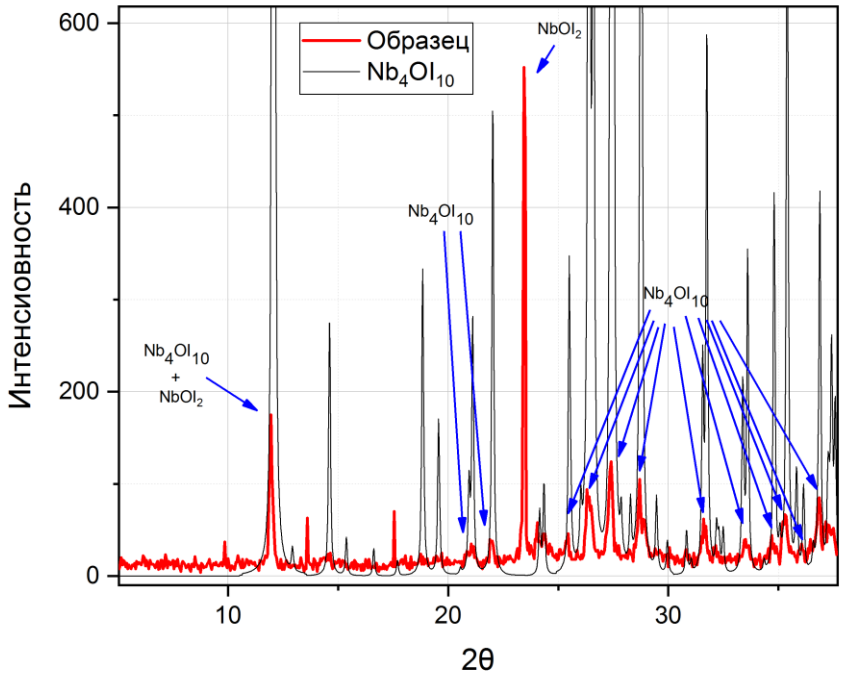


Рисунок 3. Сравнение рассчитанной порошковой дифрактограммы для Nb_4OI_{10} и дифрактограммы, полученной для нашего образца.

1. Hörner M., Frank K.-P., Strähle J. Bildung von Nitridokomplexen durch Ammonolyse von Metallhalogeniden mit NH_4^+ . Synthese und Struktur von $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$, $(NH_4)_3Ta_2NI_{10}$ und $(NH_4)_3W_2NBr_{10}$ // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1986. – Vol. 41. – № 4. – P. 423–428.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование вычислительного кластера ИВЦ НГУ вносит существенный вклад в решение задач и развитие тематики проводимых работ. Во-первых, моделирование структур новых комплексов $[Nb_4O]/[Nb_4N]$ является важным этапом их получения, поскольку позволяет прогнозировать устойчивость или неустойчивость образующейся фазы. Во-вторых, расчёт энтальпий образования реагентов и продуктов даёт возможность составить термохимические уравнения и определить энтальпии изучаемых реакций. Полученные результаты будут использованы в работе с другими халькогалогенидными комплексами металлов 5 группы и войдут в дипломную работу.