ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

Аннотация

В работе методом DFT-расчетов проведена оценка термодинамической устойчивости бинарных соединений – халькогенидов переходных металлов, а именно селенидов титана и тантала. Расчеты проводились как для реально существующих соединений, так и для гипотетических – обладающих известной кристаллической структурой, но неизвестным на практике химическим составом, использованы также повышенные давления. На основании полученных данных построены выпуклые оболочки, с помощью которых оценивали термодинамическую устойчивость этих соединений и сопоставляли с экспериментальными данными. В случае системы «титан-селен» DFT-расчеты предваряли экспериментальный поиск селенидов титана.

Тема работы

Новые халькогениды металлов 4, 5 групп: теоретический и экспериментальный поиск, химический синтез и изучение структур.

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
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»
5. Гребенников Ростислав Александрович, студент 4 курса ФЕН НГУ

Финансовая поддержка – проект Российского научного фонда №25-23-00151 «Новые халькогениды металлов 4, 5 групп: теоретический и экспериментальный поиск, химический синтез и изучение структур». 2025-2026 гг. Руководитель – Артемкина С.Б.

Научное содержание работы

Постановка задачи. Бинарные халькогениды переходных металлов - класс соединений с общей формулой MQ_x - известен в химии и физике благодаря особенностям структур и интересным физическим свойствам. Так, квази-одномерные три- и тетрахалькогениды известны благодаря электрофизическим аномалиям при изменении температуры и другим электронным эффектам. С недавним появлением публикаций о синтезе и строении новых бинарных халькогенидов металлов 4-6 групп стоит признать неполноту фазовых диаграмм систем металл-халькоген. Например, существует и получен кристаллический VS_4, недавно получен нами NbS_4, но TaS_4 неизвестен. Металлы 4-5 групп образуют ряд трихалькогенидов

MQ_3, но к настоящему времени неизвестно, существуют ли трихалькогениды $TiSe_3$, $TiTe_3$, VS_3, VSe_3, VTe_3, $NbTe_3$, $TaTe_3$. Теоретические и экспериментальные работы в данном проекте призваны приблизиться к ответу на вопросы: 1) какие новые бинарные халькогениды с известными структурными типами достаточно устойчивы, чтобы их можно было синтезировать, 2) какая стехиометрия у наиболее вероятно существующих неизвестных полихалькогенидов MQ_x?

Научная проблема, на решение которой направлена данная работа, заключается в поиске новых полихалькогенидов металлов 4, 5 групп с одновременным использованием теоретического (DFT-расчеты) и экспериментального подхода (дифференциально-термический анализ, химический синтез); в разработке методик синтеза новых соединений и изучении их строения и физико-химических свойств; изучении зависимости свойств от строения новых полихалькогенидов металлов.

Задача состоит в последовательном поиске новых халькогенидов металлов 4, 5 групп, синтезе новых соединений, а также в изучении их кристаллических структур, и характеризации. Работа проводится экспериментальными и теоретическими методами. Теоретические методы включают расчет термодинамических характеристик соединений с известными структурами, но новыми химическими составами (полученные при замене атомов халькогена на другой халькоген или замене атома металла), в бинарных системах. В качестве источника координат атомов и параметров ячейки используются известные структуры, в которых будут проведены соответствующие замены атомов. Предлагается провести расчеты энтальпий образования бинарных халькогенидов и соответствующих им простых веществ методом DFT. Для наиболее стабильных гипотетических соединений проведен экспериментальный поиск (химический синтез).

Современное состояние проблемы. Бинарные полихалькогениды переходных металлов (ПХПМ) – неорганические соединения, в которых присутствуют анионы, образованные связанными между собой атомами халькогенов, типа $(Q–Q)^{2–}$, где Q = S, Se, Te. ПХПМ представлены в основном низкоразмерными полимерными структурами с ковалентно связанными цепочками или слоями, которые взаимодействуют друг с другом посредством сил ван-дер-Ваальса. Семейство низкоразмерных полихалькогенидов металлов 4–7 групп включает кристаллические трихалькогениды MQ_3 (M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta; Q = S, Se, Te), тетрахалькогениды MQ_4 (VS_4, NbS_4, $NbTe_4$, $TaTe_4$), нонаселениды металла M_2Se_9 (V_2Se_9 и Nb_2Se_9), и множество исключительно аморфных фаз. Кроме того, цепочки $(Q_x)^{2–}$ (x = 2–6) являются важной структурной единицей такого интересного класса объектов, как халькогенидные гели (получены для композиций MoS_x, WS_x), в которых полихалькогенидные цепочки соединены между собой металлическими линкерами. Наконец, известны тройные и четверные полихалькогениды, структура которых стабилизирована галогенид-ионами или катионами металлов, чаще всего, щелочных. В 2020-2021 годах появилось несколько публикаций о синтезе новых халькогенидов. Nb_4S_3 [1] получен при термолизе тиобромида ниобия Nb_3Br_7S. Трителлуриды MTe_3 (M = Ti, V, Nb), ранее неизвестные, получены в виде нанолент [2], содержащих несколько цепей, стабилизированных в углеродных нанотрубках, газотранспортным методом. Микрокристаллы CrS_3 получены в 2020 году [3] при 800°C и 13 ГПа из простых веществ и из смеси “Cr_3S_4+S”. Структура CrS_3 содержит только дисульфидную серу, т.е. группы $(S_2)^{2–}$.

[1] F. Grahlow, E. Dorsch, M. Stroebele, et al. // Inorg. Chem. - 2021. - 60, 23, p. 17669–17676.
[2] S. Stonemeyer, J. D. Cain, S. Oh, et al. // J. Am. Chem. Soc. - 2020. - 143. - p. 4563-4568.
[3] H. Fukuoka, N. Kawata, M. Furuta, et al. // Inorg. Chem. - 2020. - 59, 18, p. 13320–13325.

Особенно активно развиваются исследования ПХПМ, направленные на поиск их практически полезных свойств - применение в элементах для электроники и оптоэлектроники нового поколения на основе TiS_3 и родственных материалов; области, где важную роль играют химические процессы: электроды металл-ионных аккумуляторов повышенной ёмкости, катализ реакции разложения воды для получения водорода, фотокатализ реакций разложения органических молекул, сорбция токсичных паров. В значительной степени такие функциональные свойства связаны со структурой и химическими свойствами материалов, в частности, с превращениями в ди- или полихалькогенидных анионах. Так, доказано, что группы $(S–S)^{2–}$ и $(Se–Se)^{2–}$ участвуют в окислительно-восстановительных процессах, происходящих в электродах литий-ионных аккумуляторов или в электрокатализаторах.

Построение выпуклой оболочки (convex hull) для разных стехиометрий бинарных и тройных соединений - способ визуализировать стабильные и метастабильные стехиометрии фаз. Применение этого подхода упоминается, например, в обзоре А.Оганова (A.R. Oganov, C.J. Pickard, Q.Zhu, R.J. Needs // Nature Reviews 2019, V.4, P.331-348. Doi 10.1038/s41578-019-0101-8). В случае бинарных систем это - ломаная линия, которая представляет собой зависимость энтальпии образования наиболее стабильных фаз или их комбинаций от соотношения элементов (стехиометрии) в некоторой композиции (формуле). К настоящему времени имеется достаточно много информации о существовании и строении бинарных халькогенидов в разных системах “металл-халькоген”, что можно использовать для обобщения структурной информации с тем, чтобы прогнозировать “недостающие” фазы в определенных системах. Опираясь на существующий массив структурной и синтетической (условия образования и методики синтеза) информации, становится возможным с помощью теоретических расчетов искать “недостающие звенья” и приходить к пониманию условий их образования. Такой симбиоз подходов, теоретического и экспериментального, авторы применяют к поиску новых халькогенидов переходных металлов 4, 5 групп в данной работе.

Подробное описание работы и полученные результаты, включая используемые алгоритмы

Система Ta-Se.

Синтез Ta_4Se_{17} и Ta_4Se_{18}. В области стехиометрических составов, богатых селеном ($TaSe_x$, где $x > 2$), до настоящего времени был известен только $TaSe_3$. В качестве первого этапа нашего экспериментального поиска новых полиселенидов тантала мы провели дифференциальный термический анализ смеси Ta и Se (Рис. 1). Эксперимент выявил два экзотермических эффекта, наблюдаемых после плавления селена (220°C) — при температурах примерно 330°C и 380°C. Мы предположили, что второй эффект может быть связан с образованием $TaSe_3$, а в области первого экзотермического эффекта ожидали появления новых фаз. Мы исследовали температурный интервал 330–380 °C, проводя синтез из смесей «Ta + избыток Se». В результате при 380°C были получены кристаллы Ta_4Se_{17}, а после модификации методики — кристаллы Ta_4Se_{18} при 360°C.

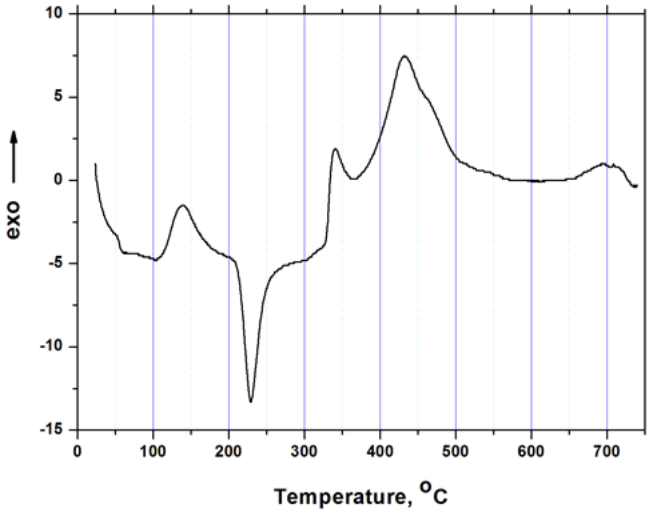

Рисунок 1. Дифференциально-термический эксперимент для смеси порошков тантала и селена (Ta 181 мг + Se 316 мг).

Кристаллический Ta_4Se_{17} был получен путем нагревания смеси «Ta+Se» (молярное соотношение 1:6) при температуре 360–380°C. Установлено, что оптимальной температурой для синтеза Ta_4Se_{17} является 360°C: согласно данным рентгеновской порошковой дифракции, продукт реакции, полученный при 360°C, содержит Ta_4Se_{17} и селен, тогда как в продукте, полученном при 380°C, дополнительно присутствует $TaSe_3$. Кристаллическая фаза Ta_4Se_{18} является более стабильной, чем Ta_4Se_{17}; ее можно получить с хорошим выходом в результате взаимодействия элементов при 360 °C в присутствии небольших количеств NH_4Cl или NH_4Br.

Кристаллические структуры соединений Ta_4Se_{17} и Ta_4Se_{18}. Кристаллическая структура Ta_4Se_{17} представляет собой упаковку слоев, состоящих из цепей с повторяющимся фрагментом {-Ta(Se_2)$_2$-Ta(Se_2)$_2$-Ta(Se_2)$_2$-Ta(Se_2)(Se_3)-} (Рис. 2).

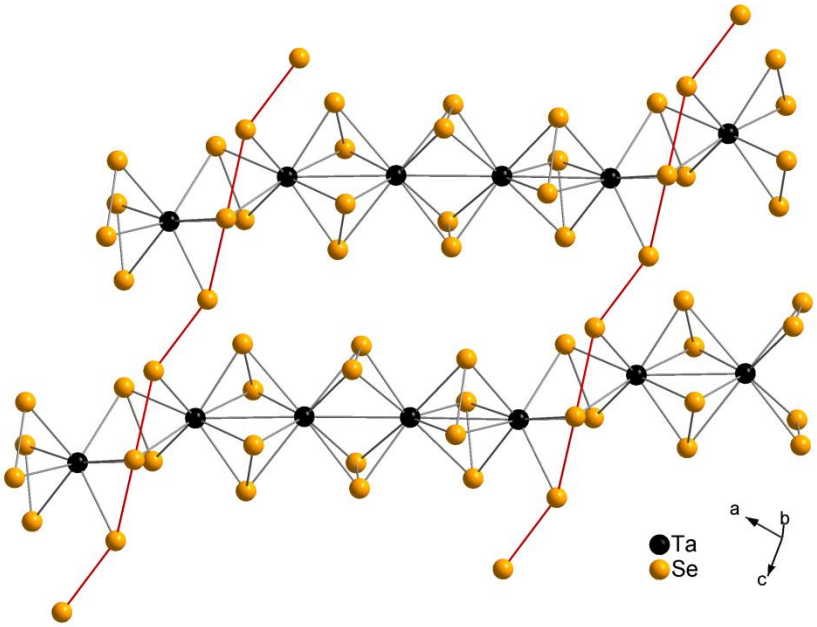

Рисунок 2. Структурный мотив бесконечного слоя, состоящего из бесконечных цепей, в кристаллической структуре Ta_4Se_{17}. Последовательности {-$Ta(Se_2)_2$-$Ta(Se_2)_2$-$Ta(Se_2)_2$-$Ta(Se_2)(Se_3)$-} внутри цепей показаны сплошными линиями Ta–Ta; красными сплошными линиями обозначены бесконечные цепи атомов Se.

Структура Ta_4Se_{17} выявила новый мотив связывания атомов металла и халькогена, приводящий к образованию электронейтральных слоев, между которыми возникают довольно короткие (от 3,2 Å) ван-дер-ваальсовы контакты Se...Se.

Кристаллическая структура соединения Ta_4Se_{18} состоит из цепей $\{TaSe_4\}$ и групп (Se_2) (Рис. 3). Внутри этих цепей атомы Ta координированы 8 атомами Se, которые расположены по вершинам искаженной четырехгранной антипризмы.

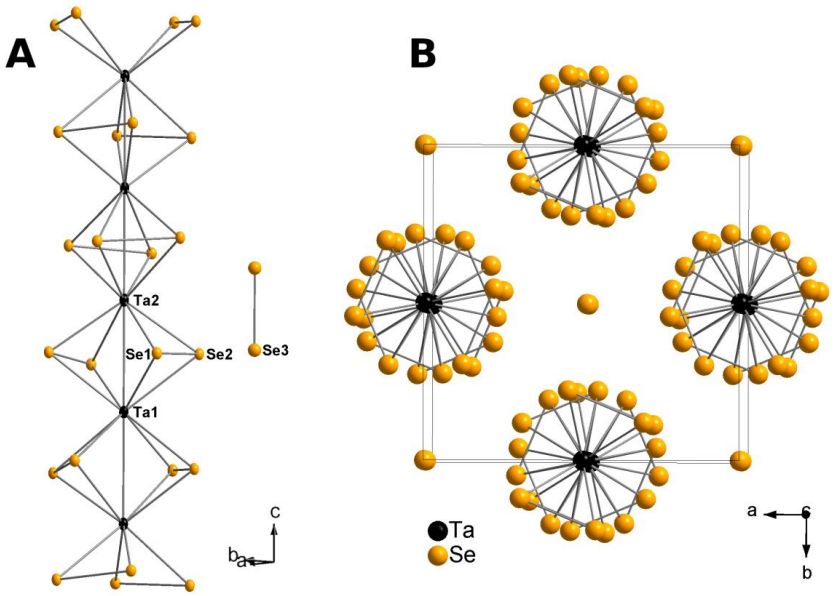

Рисунок 3. A) Бесконечная цепь $\{TaSe_4\}^{1/2+}$ (изображена тепловыми эллипсоидами 50%-ной вероятности) и B) мотив кристаллической упаковки цепей $\{TaSe_4\}^{1/2+}$ и анионов $(Se_2)^{2-}$ в кристаллической структуре Ta_4Se_{18}.

DFT-расчеты для построения выпуклой оболочки системы "Ta-Se". Энтальпии образования селенидов титана и тантала 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 $4s^24p^4$ селена, $5s^25p^66s^25d^3$ тантала 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 < $1{,}0\cdot10^{-4}$ Ry, все компоненты всех сил меньше, чем < $1{,}0\cdot10^{-3}$ Ry/Bohr, давление < 0.5 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: Ta (ICSD 54208), Se (164265), Ta_2Se (657372), Ta_2Se_3 (42982), $TaSe_2$ (651956), $TaSe_3$ (651965), $TaTe_4$ (74414, проведена замена Te→Se), Nb_2Se_9 (645386, проведена замена Nb→Ta), $ZrTe_5$ (653212, проведены замены

Zr→Ta, Te→Se), также использованы для расчетов новые кристаллические структурные данные для Ta_4Se_{17}, Ta_4Se_{18}, полученные в нашей работе. Значения ограничений энергии составили 50 Ry для волновых функций и 400 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.

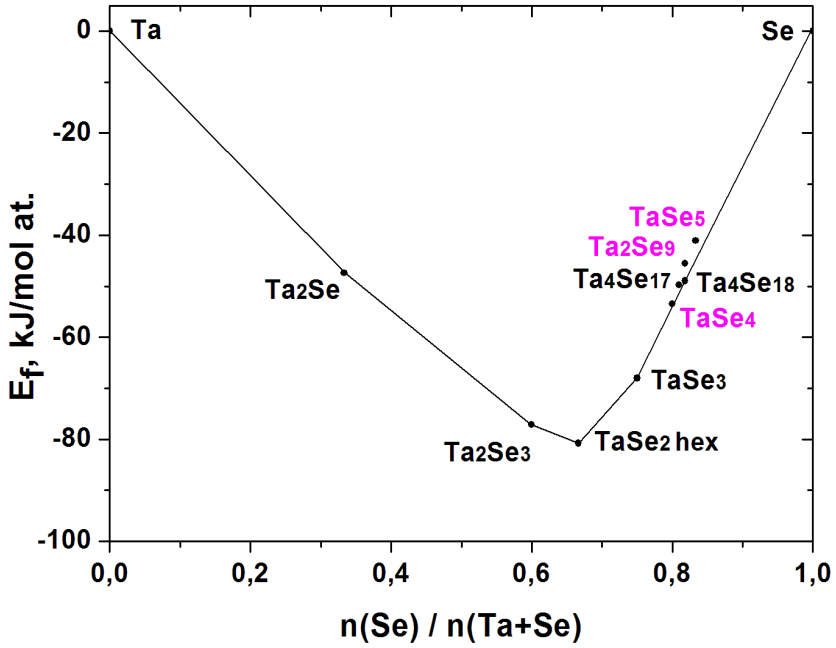

Рисунок 4. Выпуклая оболочка для системы Ta–Se. Энтальпии образования соединений Ta_2Se, Ta_2Se_3, $TaSe_2$, $TaSe_3$, Ta_4Se_{17} и Ta_4Se_{18} были рассчитаны на основе кристаллических структур соответствующих селенидов тантала (формулы выделены черным цветом). Энтальпии образования остальных (гипотетических) соединений были рассчитаны на основе кристаллических структур $TaTe_4$, Nb_2Se_9 и $ZrTe_5$ (формулы соответствующих селенидов тантала выделены пурпурным цветом).

На основании полученных данных построили выпуклую оболочку (Рис. 4). Рисунок позволяет оценить относительную стабильность соединений Ta_4Se_{17} и Ta_4Se_{18}, а также гипотетических фаз $TaSe_4$, Ta_2Se_9 и $TaSe_5$ (для последних были использованы оптимизированные структуры, соответствующие $TaTe_4$, Nb_2Se_9 и $ZrTe_5$). Из этого ряда только энтальпия образования Ta_4Se_{18} лежит на линии выпуклой оболочки. Соединение «$TaSe_4$» (с оптимизированной структурой типа $TaTe_4$) располагается вблизи этой линии (0,805 кДж/моль на атом). Энергии остальных соединений находятся выше данной линии: для Ta_4Se_{17} это значение составляет 1,61 кДж/моль на атом, для Ta_2Se_9 — 3,41 кДж/моль на атом, а для $TaSe_5$ — 3,60 кДж/моль на атом. Рассчитанные энтальпии образования соединений Ta_4Se_{17} и Ta_4Se_{18}, а также их положение на диаграмме, согласуются с результатами наших экспериментальных наблюдений: соединение Ta_4Se_{17} значительно менее стабильно, чем Ta_4Se_{18}; в процессе длительного синтеза Ta_4Se_{17} разлагается на $TaSe_3$ и селен.

Список ссылок к главе «Система «Ta-Se»

1. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Wentzcovitch R. M., J. Phys. Cond. 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. // J. Phys. Cond. 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. // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152, No. 15. https://doi.org/10.1063/5.0005082.
4. Prandini G., Marrazzo A., Castelli I. E., Mounet N., Marzari N. // npj Comp. Mater. 2018. Vol. 4, No. 1, P. 72. https://doi.org/10.1038/s41524-018-0127-2.
5. Dal Corso A. // Comp. Mater. Sci. 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. // Comp. Mater. Sci. 2014. Vol. 81, P. 446-452. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.053.

Система «Ti-Se»

В этой части работы мы изучили возможность синтеза кристаллов $TiSe_3$, используя распространенный синтетический подход, который заключается в нагревании реактивов в эвакуированной запаянной ампуле. Предварительно была изучены выпуклая оболочка для системы «Ti-Se», которую построили аналогично работе с «Ta-Se». Дискуссия о существовании триселенида титана $TiSe_3$ начата S. Furuseth с соавт. в 1975 году [1] сообщением о синтезе $TiSe_3$ из простых веществ; тогда были получены кристаллы $TiSe_3$, но не удалось расшифровать его кристаллическую структуру. Сообщение о синтезе и строении $Na_2Ti_2Se_8$ [2] показало, что титан может образовывать полиселенидные соединения. Наконец, используя идею о стабилизации полихалькогенидов повышенным давлением, в работе [3] получен поликристаллический образец $TiSe_3$ при температуре 800-900°C и давлении 6 ГПа. В русле этого подхода впервые получены кристаллические полисульфиды VS_3 [4] и CrS_3 [5].

DFT-расчеты энтальпий образования селенидов титана проводили при трёх давлениях – 0, 6, 12 ГПа, чтобы выявить соединения, которые могут понижать энергию при повышении давления (Рис. 5). Для проверки корректности расчетов сравнивали рассчитанную плотность соединений при 0 ГПа с литературными рентгеноструктурными данными. Для расчета гипотетической фазы $TiSe_5$ оптимизировали структуру $ZrTe_5$, проведя замену сортов атомов (Zr на Ti, Te на Se). Для оптимизации и расчета энтальпии Ti_2Se использованы кристаллографические данные α- [6] и β-фаз [7]: наименьшая по энергии была использована для построения выпуклой оболочки. Структура соединения TiSe не определена однозначно, поэтому её оптимизировали в 4 доступных структурных моделях (на основании структур изотипных соединений NiAs [8], MnP [9], тетрагонального PbO [10] и $CeAuAl_4Ge_2$ [11]), и выбирали наиболее выгодную структуру. Для проверки сходимости расчетов, мы сравнивали плотности оптимизированных структур с экспериментальными (РСА). Максимальное расхождение получили для селена (здесь и далее V(DFT)/V(PCA)=113%). Для остальных случаев расхождение не превышало 5 %.

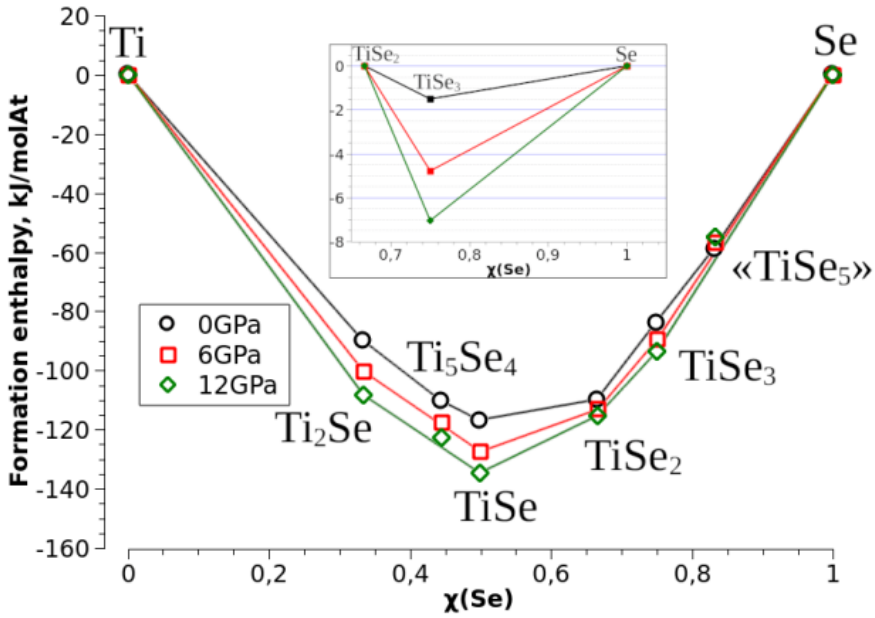

Рисунок 5. Выпуклые оболочки для соединений в системе Ti-Se, по результатам вычисленных энтальпий образования при T=0, P=0, 6, 12 ГПа. Прямые отрезки проведены между точками “$TiSe_2$”, “$TiSe_3$” и “Se”. На вставке представлен фрагмент выпуклой оболочки, в которой энтальпия образования $TiSe_2$ взята за точку отсчета, видно, что $TiSe_3$ является компонентом выпуклой оболочки в диапазоне давлений 0-12 ГПа. Гипотетическая фаза “$TiSe_5$” оптимизирована в структуре $ZrTe_5$ (ICSD 805506).

Расчеты показывают, что структуры известных селенидов титана Ti_2Se, Ti_5Se_4, TiSe, $TiSe_2$ и $TiSe_3$ при нулевом давлении образуют выпуклую оболочку, и энергия образования $TiSe_3$ формирует очень малый изгиб на участке $TiSe_2$ – Se, что согласуется с нашими экспериментальными наблюдениями – кристаллический $TiSe_3$ образуется в эвакуированной ампуле при небольшом давлении.

При увеличении давления Ti_5Se_4 теряет стабильность относительно фаз Ti_2Se и TiSe. При 0 ГПа эта фаза лежит на 2,44 кДж/моль ат. ниже линии, соединяющей Ti_2Se и TiSe. При 6 ГПа Ti_5Se_4 оказывается выше обсуждаемой линии на 1.14 кДж/моль ат. и уже не является компонентом выпуклой оболочки; при 12 ГПа Ti_5Se_4 поднимается уже на 4.34 кДж/моль ат. выше линии Ti_2Se – TiSe. $TiSe_3$ стабилен при 0, 6 и 12 ГПа, его энергия понижается при увеличении давления. При 0 ГПа положение $TiSe_3$ ниже линии, соединяющей $TiSe_2$ и селен, на 1,51 кДж/моль ат.; при 6 ГПа ниже на 4,78 кДж/моль ат., а при 12 ГПа ниже на 7,05 кДж/моль ат. Видна яркая тенденция увеличения стабильности $TiSe_3$ относительно разложения на $TiSe_2$ и Se при увеличении давления, что, по видимому, было причиной успешного синтеза при высоком давлении в работах [12] и [3]. Гипотетический «$TiSe_5$» оказывается стабильным при 0 ГПа и теряет стабильность к разложению на $TiSe_3$ и Se при увеличении давления. При 0 ГПа положение «$TiSe_5$» лежит на 2,96 кДж/моль ат. ниже линии, соединяющей $TiSe_3$ и Se. При 6 ГПа положение соответствующей точки становится выше линии $TiSe_3$ – Se на 3,10 кДж/моль ат., и теоретический «$TiSe_5$» перестает быть компонентом выпуклой оболочки. При 12 ГПа это значение становится еще выше, на 7,38 кДж/моль ат. Поэтому получение «$TiSe_5$» стоит ожидать при низком давлении. Так же стоит отметить, что условия синтеза, используемые в этой работе, потенциально могли подойти для синтеза «$TiSe_5$», однако он получен не был. Возможной причиной этому является энтропийный фактор: при распаде $TiSe_5$ на $TiSe_3$ и селен увеличивается количество частиц, что ведет к

росту энтропии. С этой точки зрения образование $TiSe_5$ стоит ожидать при еще более низких температурах, чем использованы в данной работе.

Синтез кристаллов $TiSe_3$. Два года назад Danrui Ni с коллегами опубликовали методику синтеза и определили строение $TiSe_3$ [3], используя систему синтеза типа «многопуансонный аппарат», при 800-900°C и давлении 6 ГПа. В этой работе мы показали, что получить $TiSe_3$ можно и при более низком давлении, и, как следствие, при более низкой температуре. Так, в одном из первых упоминаний о синтезе $TiSe_3$ [1] авторы проводили синтез триселенида титана в градиенте температур: 350°C в холодном конце и 450-500°C в горячем конце ампулы, при этом кристаллы были непригодны для РСА. В нашей работе синтез проводился в похожих условиях: в стеклянной вакуумированной ампуле при 350°C. В приводимой нами методике ключевую роль играет пространственное разделение титана и расплавленного селена с использованием стеклянной трубочки.

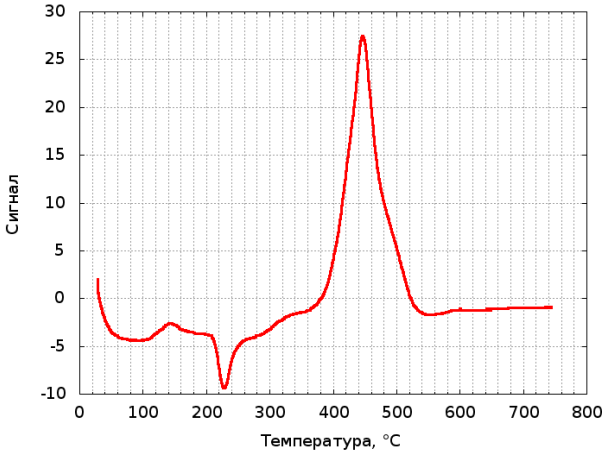

Рисунок 6. Эксперимент ДТА смеси 48 мг Ti и 158 мг Se.

Результаты электрофизических измерений кристаллов $TiSe_3$ показали квазиметаллическое состояние при низких температурах, а при температурах выше 35 К – полупроводниковое с энергией активации ~15 мэВ, что характерно для систем с наличием коллективных электронных состояний. Таким образом, была выявлена корреляция между проведёнными квантово-химическими расчётами и экспериментом, что позволяет использовать метод оценки энтальпий реакций DFT-расчётами для прогнозирования дальнейших экспериментов по получению аналогичных комплексных соединений.

Список ссылок к главе «Система «Ti-Se».

1. Furuseth, S.; Brattas, L.; Kjekshus, A. *Acta Chem. Scand. A* **1975**, *29*, 623–631. https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.29a-0623
2. Kang, D.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (3), 549–551. https://doi.org/10.1021/ic00276a022
3. Ni, D.; Lee, T.; Zhang, S.; Xu, X.; Cava, R. J. *Inorg. Chem.* **2025**, *64* (8), 4062–4066. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c05396
4. Ni, D.; Cheng, G.; Zhang, S.; Ke, R.; Yao, N.; Cava, R. J. *Inorg. Chem.* **2025**, *64* (44), 22174–22181. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c04356
5. Fukuoka, H.; Kawata, N.; Furuta, M.; Katakami, Y.; Kimura, S.; Inumaru, K. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (18), 13320–13325. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01690

6. Crystal Structure of Dititanium Monoselenide, Ti_2 Se. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1996**, *211* (12), 928–928. https://doi.org/10.1524/zkri.1996.211.12.928
7. Weirich, T. E.; Zou, X.; Ramlau, R.; Simon, A.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Hovmöller, S. *Acta Crystallogr. A* **2000**, *56* (1), 29–35. https://doi.org/10.1107/S0108767399009605
8. Ehrlich, P. *Z. Für Anorg. Chem.* **1949**, *260* (1–3), 1–18. https://doi.org/10.1002/zaac.19492600102
9. Grønvold, F.; Langmyhr, F. J.; Stjernström, N. E. *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1949–1962. https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.15-1949
10. Ding, Y.; Wang, Y.; Ni, J. *Solid State Commun.* **2009**, *149* (13–14), 505–509. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.01.015
11. Hahn, H.; Ness, P. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *302* (1–2), 17–36. https://doi.org/10.1002/zaac.19593020104
12. Yu, Z.; Ye, Y.; Yang, P.; et.al. *Chin. Phys. B* **2025**, *34* (8), 088102. https://doi.org/10.1088/1674-1056/adce9d.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы. Использование вычислительных мощностей ИВЦ НГУ играет большую роль в развитии темы проводимых работ. Во-первых, моделирование структур халькогенидов и полихалькогенидов металлов в пределах известных кристаллических структур является важным этапом получения соединений: можно предположить устойчивость или неустойчивость получаемой фазы. Во-вторых, оценка энтальпий образования реагентов и продуктов позволяет составить термохимические уравнения и определить энтальпии исследуемых реакций. Как следствие, можно расставить реакции в приоритетном порядке: от меньших значений энтальпий к большим. Таким образом, DFT-расчеты могут быть рассмотрены как инструмент для химика-синтетика, позволяющий экономить время и начинать синтезы с более перспективных систем.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Anastasiia Poltarak, Pavel Poltarak, Sofya Artemkina. Synthesis and Crystal Structure of Binary Tantalum Polyselenides Ta_4Se_{17} and Ta_4Se_{18} // Inorganic Chemistry (2025) 64 (49): 23939–23946 doi: 10.1021/acs.inorgchem.5c03595.

2. А. А. Полтарак, П. А. Полтарак, В.А. Кузнецов, А.А. Федоров, С.Б. Артемкина. Синтез и изучение физических свойств кристаллов $TiSe_3$, теоретическая оценка устойчивости селенидов титана при повышенных давлениях // Журн. Структур. Химии (в печати).