

Путешествие внутрь вещества: загадки, эйфории и прорывы в мире атомов и химических связей

Артем Оганов (ARO)



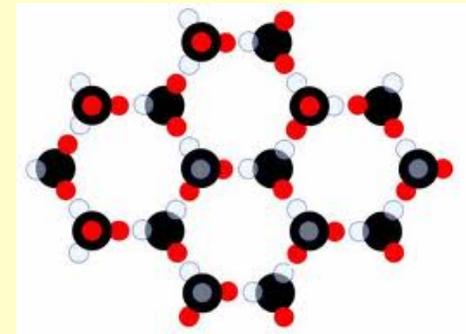
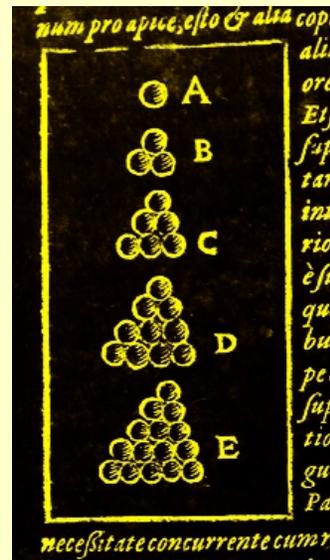
STATE UNIVERSITY OF NEW YORK

- (1) Department of Geosciences***
 - (2) Department of Physics and Astronomy***
 - (3) New York Center for Computational Sciences***
- State University of New York, Stony Brook, NY 11794-2100***

Строение материи: атомы, молекулы

Древние догадывались, что вещество состоит из частиц: «когда еще Он (Бог) не сотворил ни земли, ни полей, ни начальных пылинок вселенной» (Притчи, 8:26)

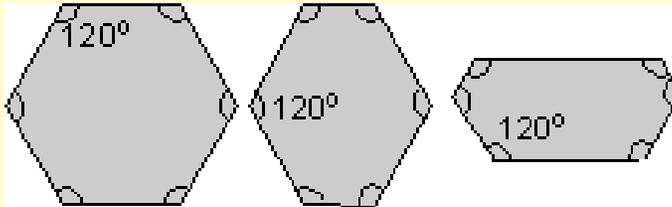
(также – Эпикур, Лукреций Кар, древние индусы,...)



структура льда

В 1611 г. И. Кеплер предположил, что форма снежинок определяется их атомным строением

Строение материи: атомы, молекулы, кристаллы



1669 г. – рождение кристаллографии: Николай Стенон формулирует первый количественный закон кристаллографии



*“Кристаллография.. непродуктивна, существует лишь для самой себя, не имеет следствий... не будучи нигде по-настоящему нужной, она развивалась внутри себя. Она дает разуму некое ограниченное удовлетворение, и ее детали столь многообразны, что ее можно назвать неисчерпаемой; именно поэтому она заарканивает даже лучших людей столь цепко и столь надолго»
(И.В. Гете, кристаллограф-любитель, 1749-1832)*



Людвиг Больцман (1844-1906) – великий австрийский физик, построивший все свои теории на представлениях об атомах. Критика атомизма привела его к самоубийству **в 1906 г.**
В 1912 г. гипотеза об атомном строении вещества была доказана экспериментами Макса фон Лауэ.

Структура – основа понимания свойств и поведения материалов



The Nobel Prize in Physics 1914

"for his discovery of the diffraction of X-rays by crystals"

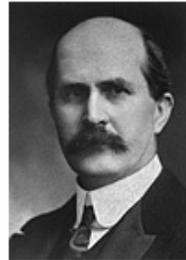


Max von Laue



The Nobel Prize in Physics 1915

"for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays"



Sir William Henry Bragg



William Lawrence Bragg



The Nobel Prize in Chemistry 1985

"for their outstanding achievements in the development of direct methods for the determination of crystal structures"



Herbert A. Hauptman



Jerome Karle

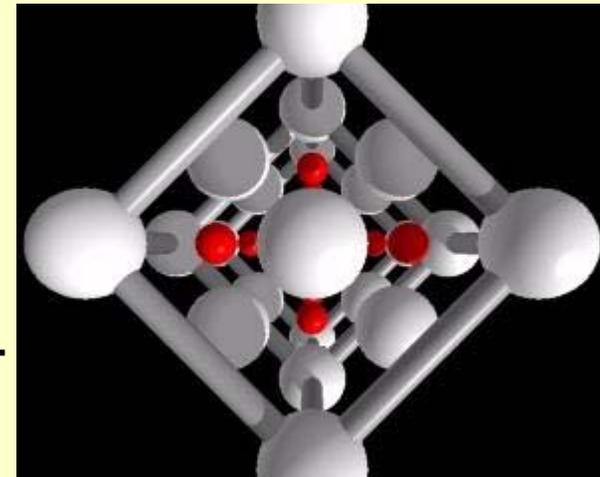
(from <http://nobelprize.org>)



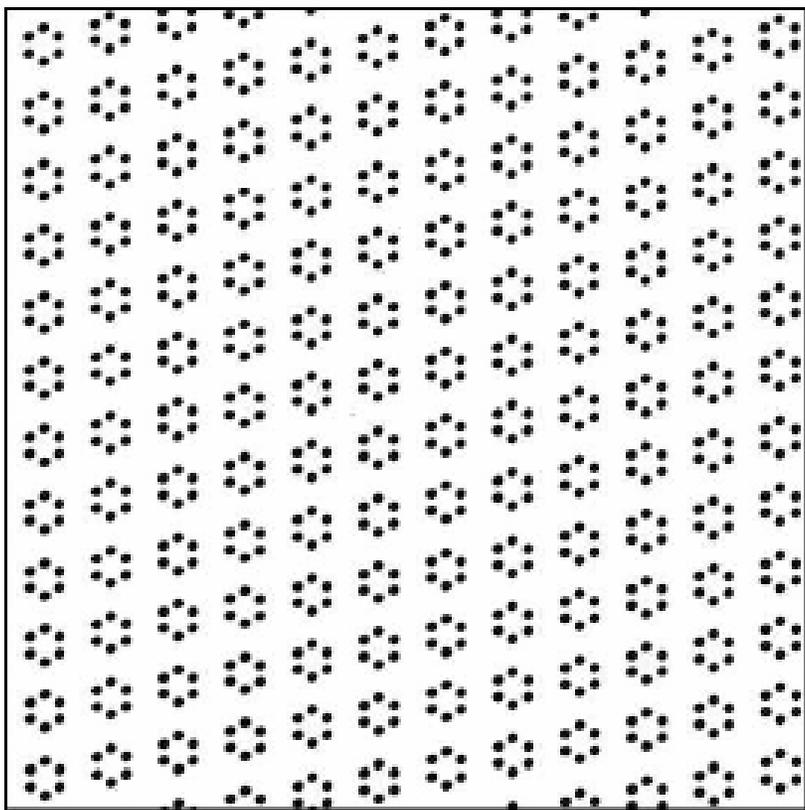
Цинковая обманка ZnS.

Одна из первых структур, решенных Брэггами
В 1913 г.

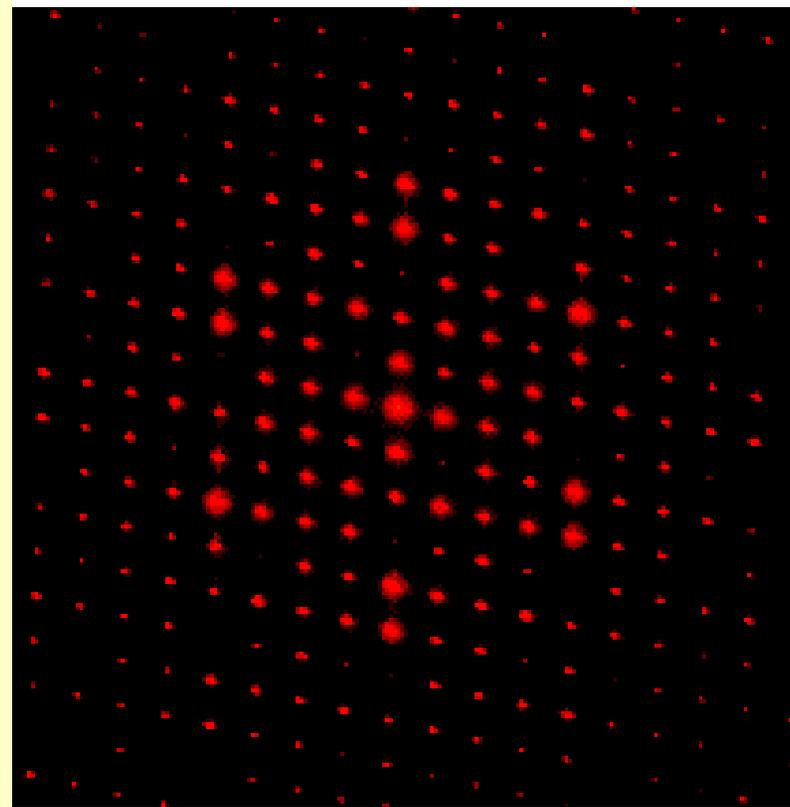
Сюрприз: в структуре НЕТ
молекул ZnS!



Дифракция рентгеновских лучей – основной метод экспериментального определения кристаллической структуры

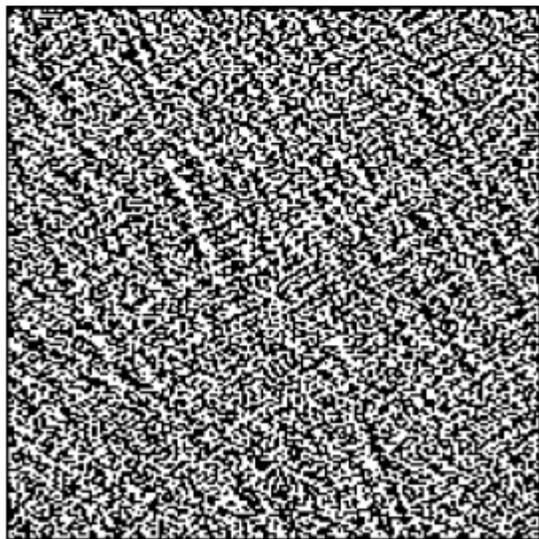
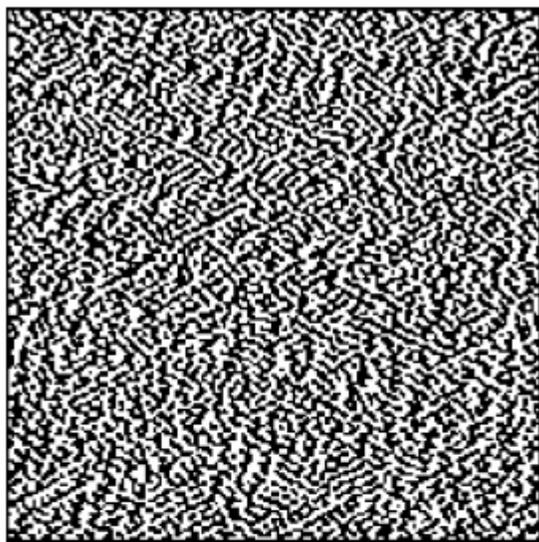


Структура



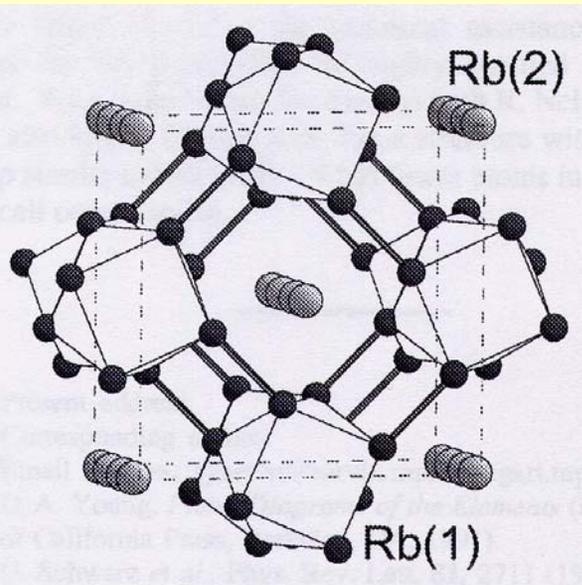
Дифракционная картина

Соотношение структуры и дифракционной картины

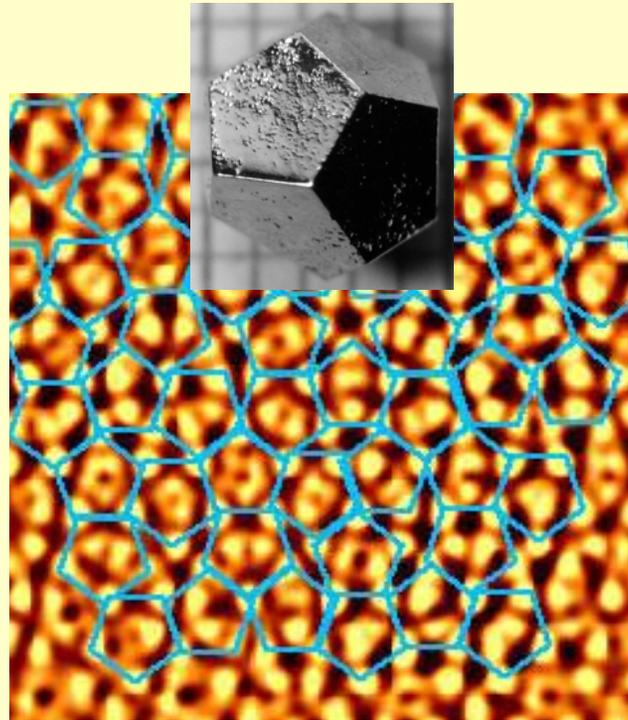


Какими
будут
дифракционные
картины
этих
«структур»?

Триумфы эксперимента – определение невероятно сложных кристаллических структур



Несоразмерные фазы элементов
(Rb-IV, U.Schwarz'99)



Квазикристаллы

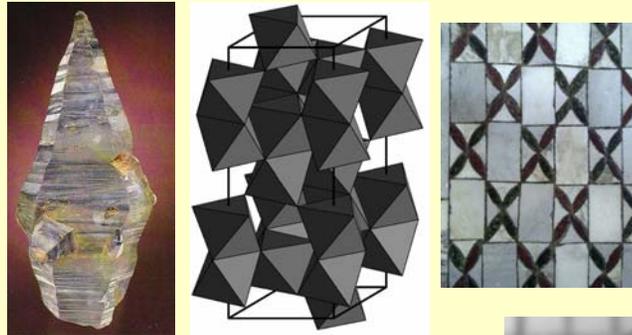
Новое состояние вещества, открытое в 1982 г. Найдены в природе лишь в 2009! Нобелевская премия 2011 г.!



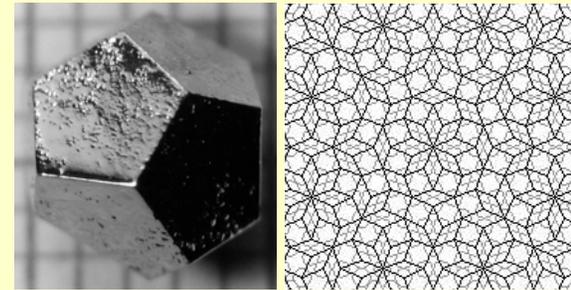
Белки

Состояния вещества

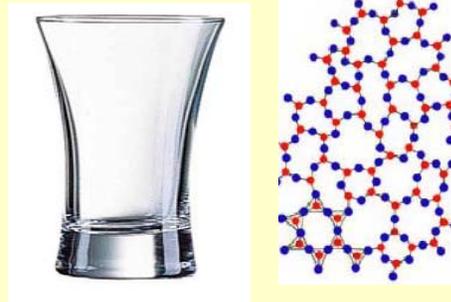
- Кристаллическое



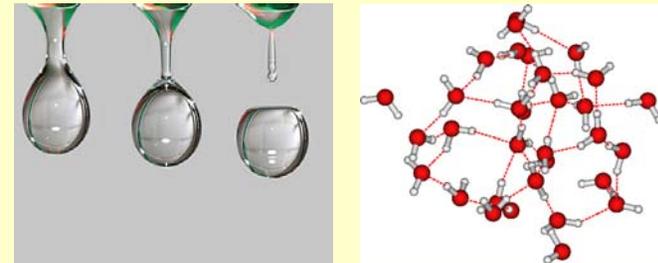
- Квазикристаллическое



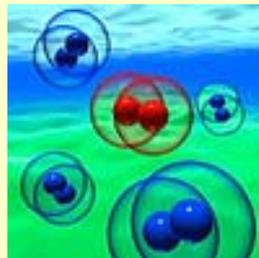
- Аморфное



- Жидкое

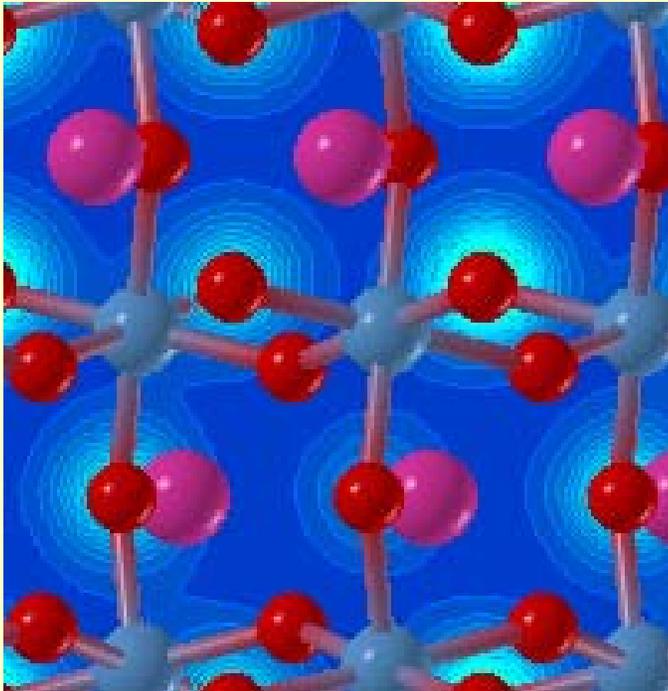


- Газообразное



- („Soft matter“ – полимеры, жидкие кристаллы)

Атомная структура – самая главная характеристика вещества. Зная ее, можно предсказать свойства материала и его электронную структуру

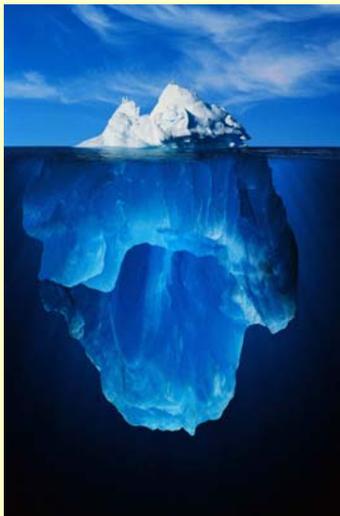


	Теория	Эксп.
C_{11}	493	482
C_{22}	546	537
C_{33}	470	485
C_{12}	142	144
C_{13}	146	147
C_{23}	160	146
C_{44}	212	204
C_{55}	186	186
C_{66}	149	147

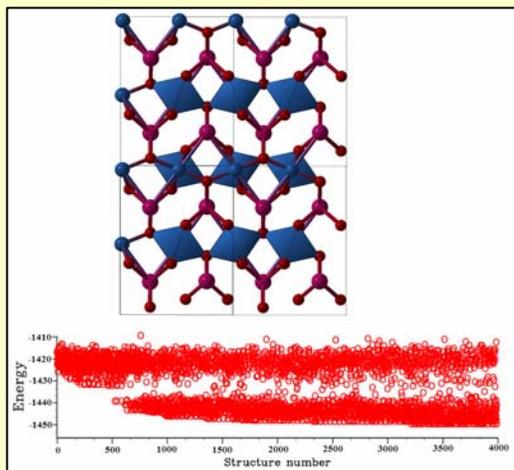
Упругие константы $MgSiO_3$ перовскита

[Oganov et al., Earth. Planet. Sci. Lett. (2001)]

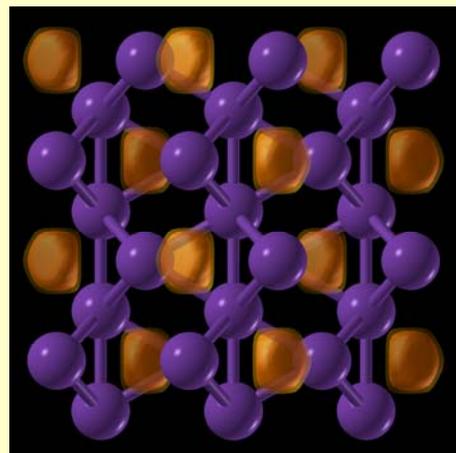
Несколько историй



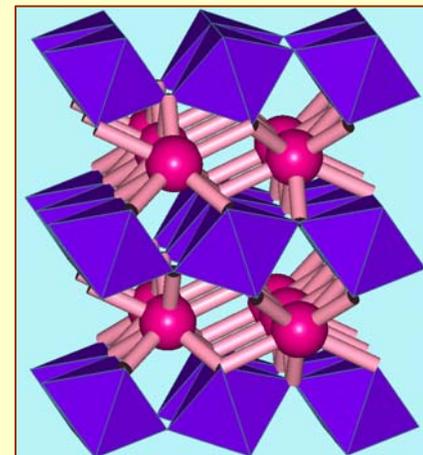
1. О связи
структуры
и свойств



2. Можно ли
предсказывать
кристаллические
структуры?

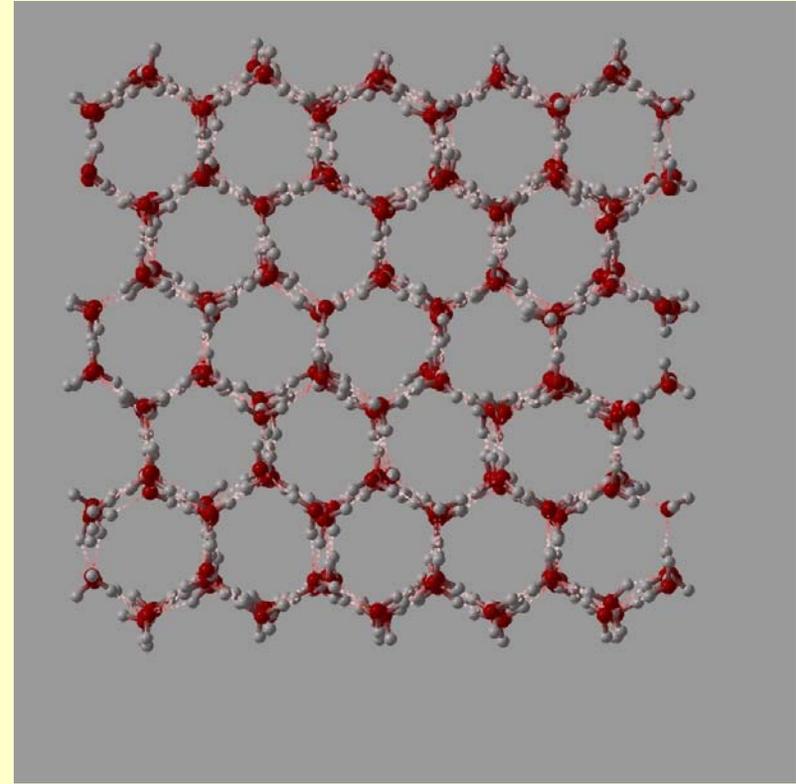
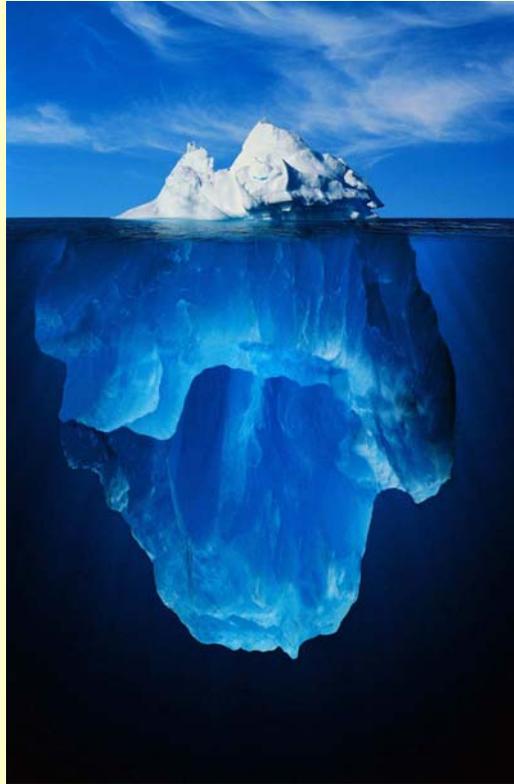


3. Материалы из
компьютера



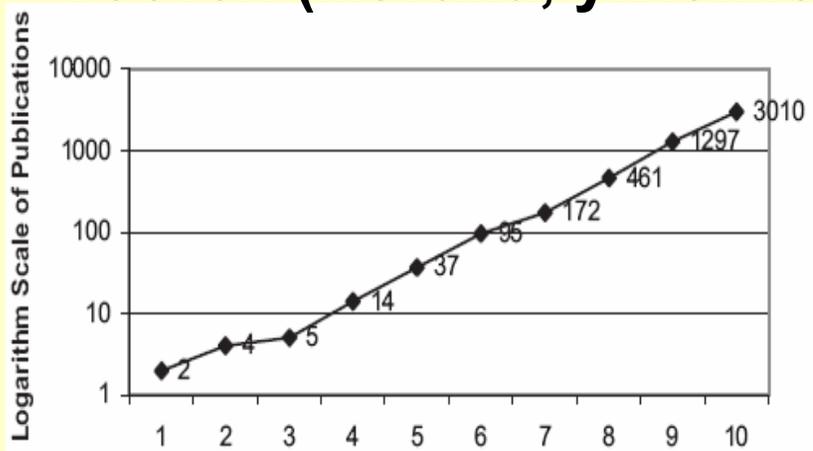
4. Материалы
земных недр

Почему лед легче воды?

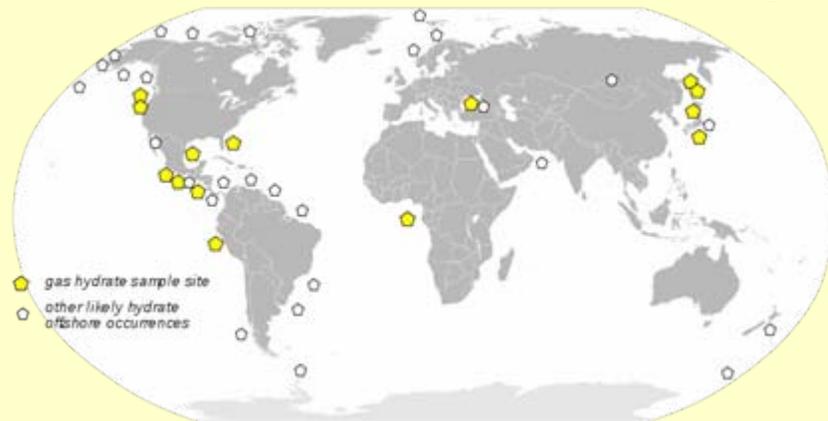


Структура льда содержит крупные пустые каналы, которых нет в жидкой воде. Благодаря наличию этих пустых каналов лед легче льда.

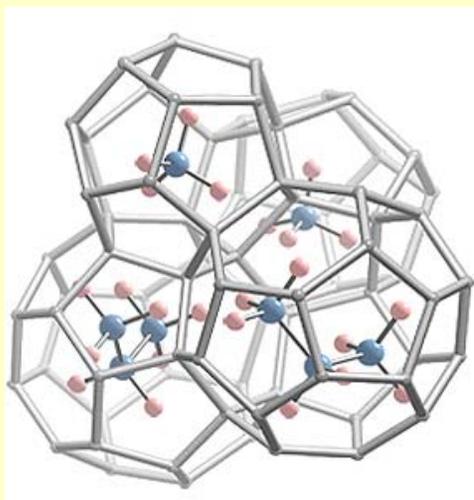
Газовые гидраты (клатраты) – лед с начинкой молекул-гостей (метана, углекислоты, хлора, ксенона, и т.д.)



Число публикация по клатратам



Огромные залежи гидрата метана – надежда и спасение энергетики?

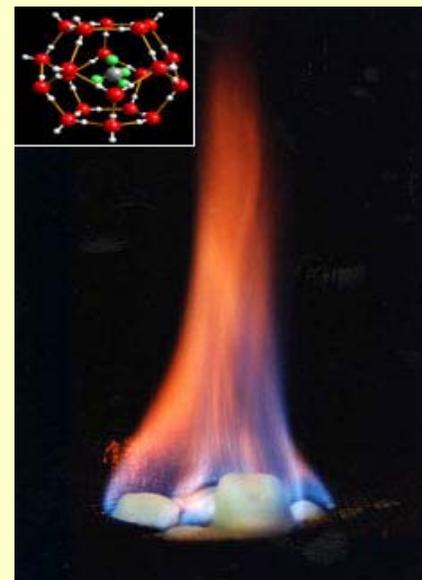


Под небольшим давлением метан и углекислый газ образуют клатраты – 1 литр клатрата содержит 168 литров газа!

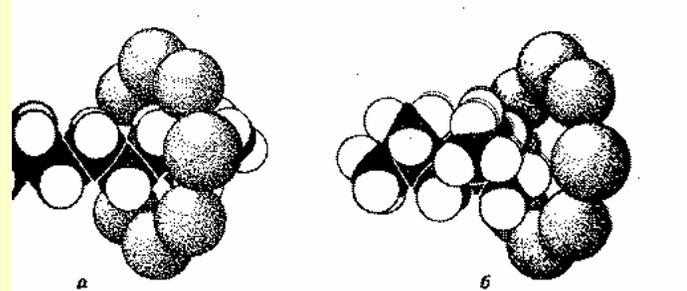
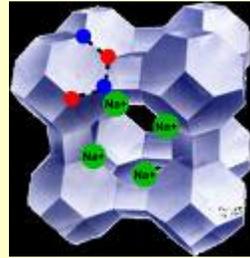
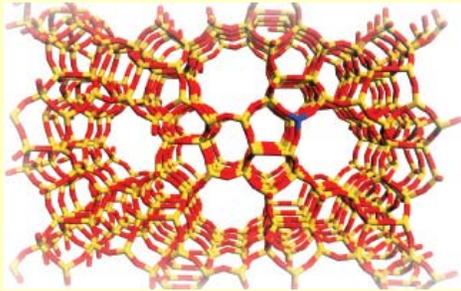
Гидрат метана выглядит как лед, но горит с выделением воды.

Гидрат CO_2 – форма захоронения углекислого газа?

Механизм ксеноновой анестезии – образование Хе-гидрата, блокирующего передачу нейронных сигналов в мозг (Pauling, 1951)



Микропористые материалы для химической промышленности и очистки окружающей среды



Цеолиты - микропористые алюмосиликаты, применяются в хим. промышленности

Исторические примеры отравления тяжелыми металлами:



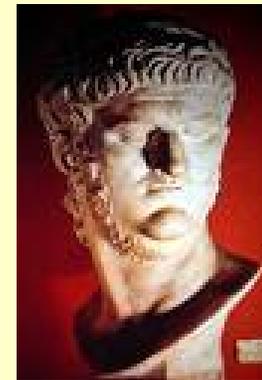
Цинь Ши Хуанди (259 – 210 до н.э.)



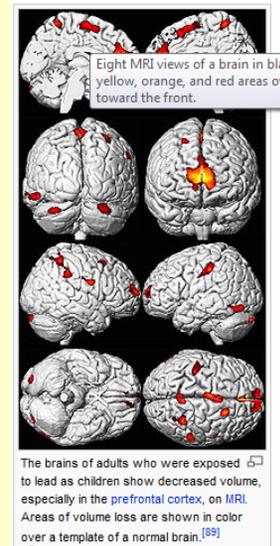
Иван IV Грозный (1530-1584)



«Болезнь безумного шляпника»



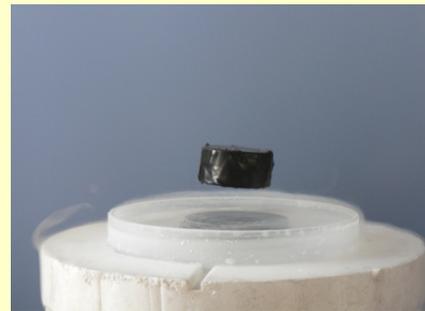
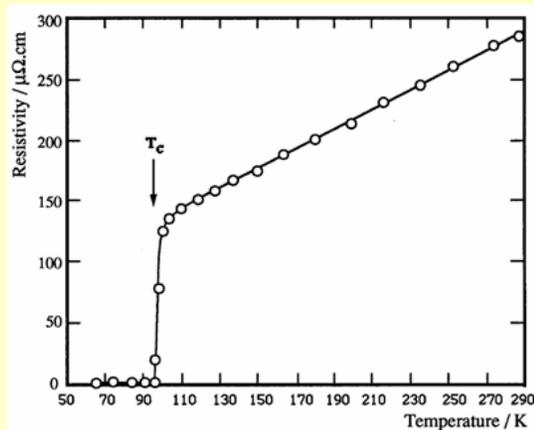
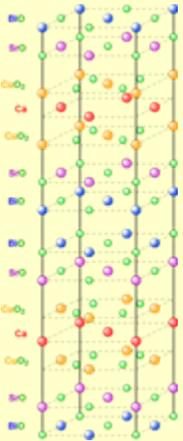
Нерон (37-68)



Свинцовое отравление: агрессия, слабоумие

Новые и старые сверхпроводники

- Явление открыто в 1911 г. Камерлинг-Оннесом
- Теория сверхпроводимости – 1957 (Bardeen, Cooper, Schrieffer), но теории самых высокотемпературных сверхпроводников (Bednorz, Muller, 1986) нет!
- Самые мощные магниты (МРТ, масс-спектрометры, ускорители частиц)
- Поезда с магнитной левитацией (430 км/час)

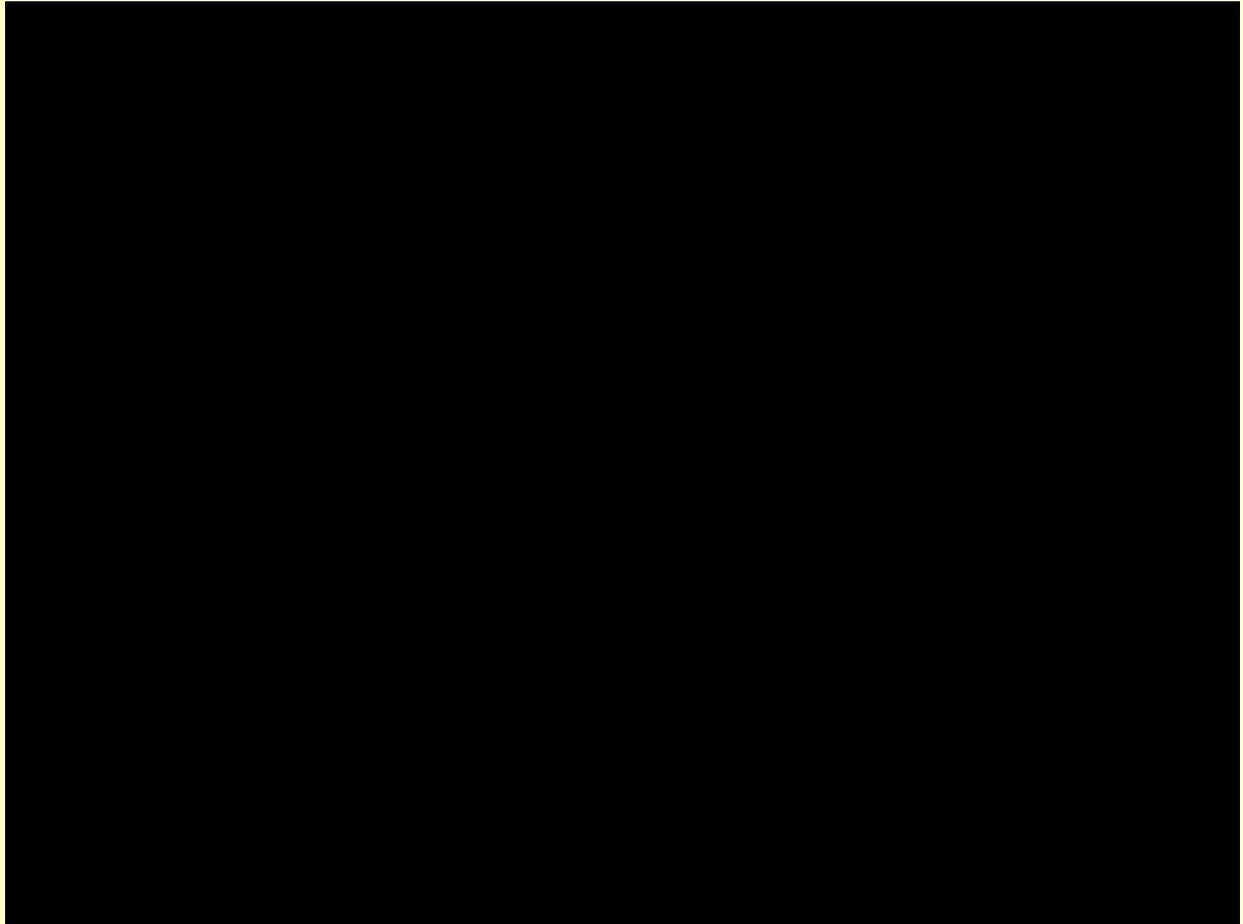
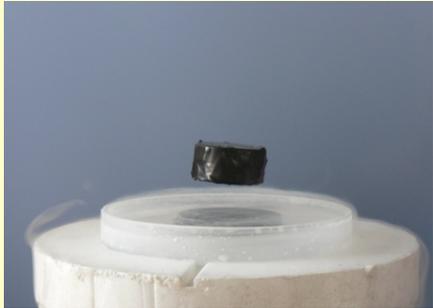


Transition temperatures of well-known superconductors (Boiling point of liquid nitrogen for comparison)

Transition temperature (in kelvins)	Material	Class
135	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	Copper-oxide superconductors
110	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ (BSCCO)	
92	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ (YBCO)	
77	Boiling point of liquid nitrogen	
55	SmFeAs(O,F)	Iron-based superconductors
41	CeFeAs(O,F)	
26	LaFeAs(O,F)	
20	Boiling point of liquid hydrogen	
18	Nb ₃ Sn	Metallic low-temperature superconductors
10	NbTi	
4.2	Hg (mercury)	



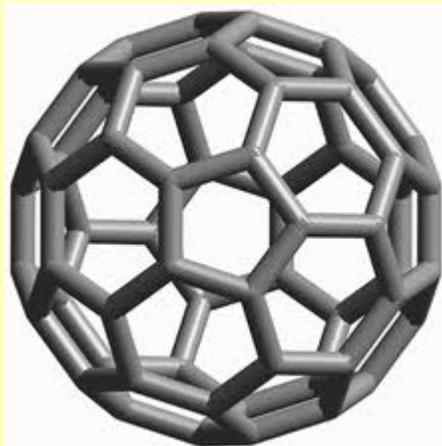
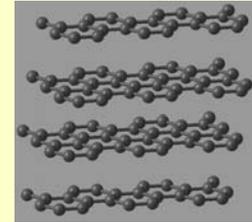
Эффект Мейснера: выталкивание магнитного поля сверхпроводником



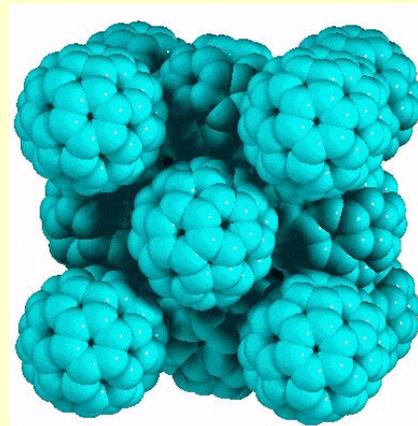
Неожиданность: сверхпроводящие примесные формы углерода

$$T_c = \frac{1.14\hbar\omega}{k_B} \exp\left[-\frac{1}{g(E_F)V}\right]$$

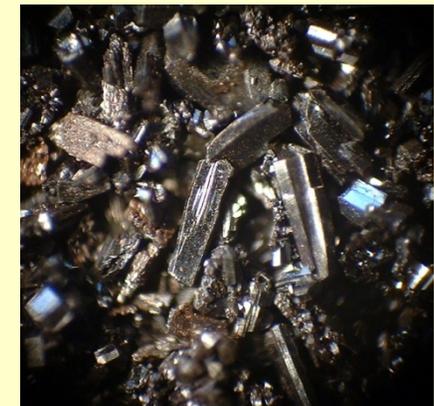
- Допированный графит: KC_8 ($T_c=0.125$ К), CaC_6 ($T_c=11$ К).
- В-допированный алмаз: $T_c=4$ К.
- Допированные фуллерены: $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ ($T_c=33$ К)



Молекула молекулы фуллерена C_{60}



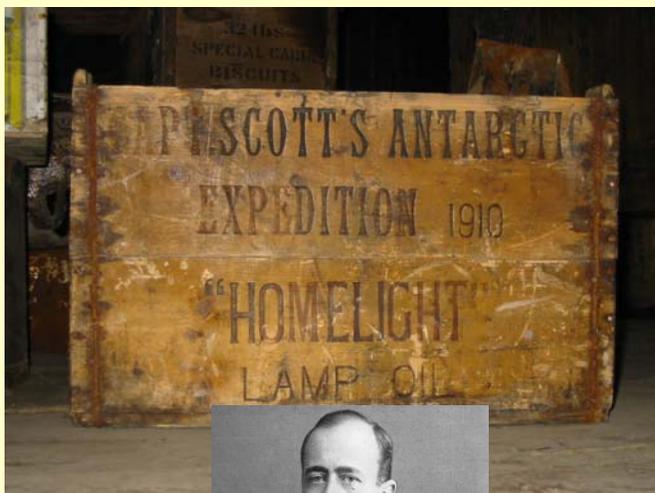
Структура и внешний вид кристаллов фуллерита



- Сверхпроводимость в органических кристаллах известна с 1979 г. (Bechgaard, 1979).

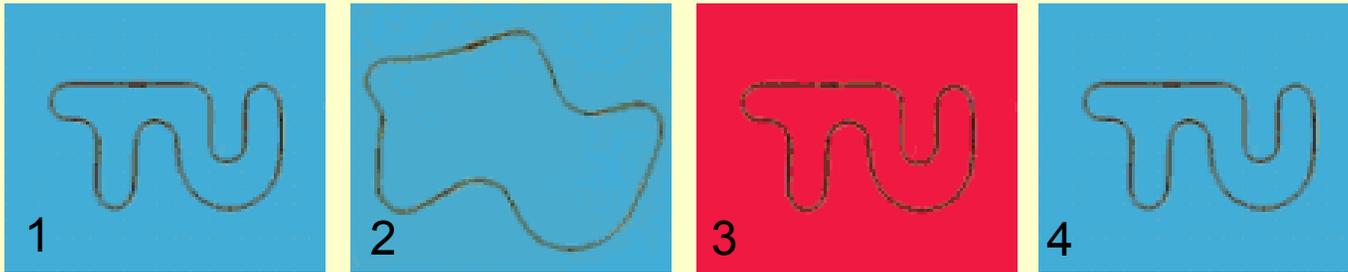
Как материалы могут спасти или погубить

- При низких температурах олово претерпевает фазовый переход – «оловянная чума».
- 1812 г. - по легенде, экспедиция Наполеона в Россию погибла из-за оловянных пуговиц на мундирах!
- 1912 г. – гибель экспедиции капитана Р.Ф. Скотта к Южному Полюсу, которую приписывали «оловянной чуме».



Переход первого рода при $13\text{ }^{\circ}\text{C}$
Белое олово: 7.37 г/см^3
Серое олово: 5.77 г/см^3

Сплавы с памятью формы

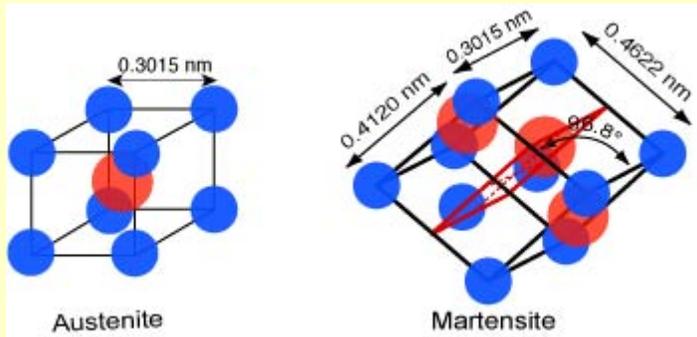


1- до деформации
(20°C)

2- после деформации
(20°C)

3- после нагревания
(50°C)

4- после охлаждения
(20°C)



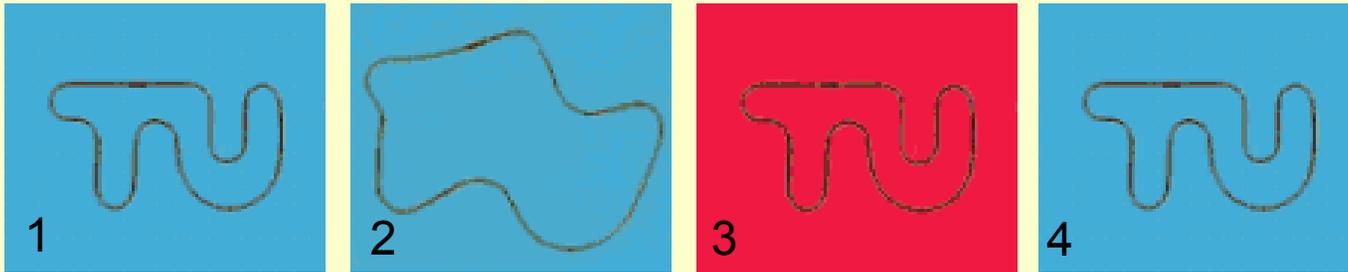
Пример: NiTi (нитинол)

Применения:

Шунты, зубные скобки,
элементы нефтепроводов и авиадвигателей



Сплавы с памятью формы

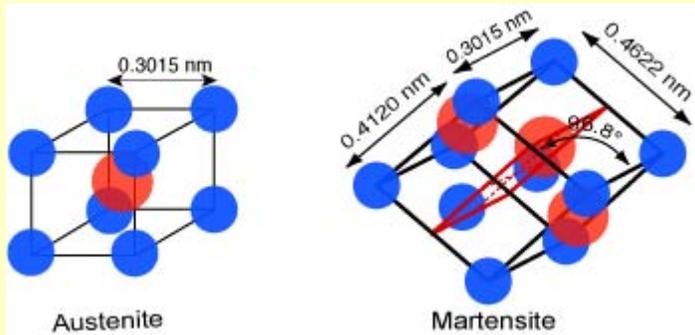


1- до деформации
(20°C)

2- после деформации
(20°C)

3- после нагревания
(50°C)

4- после охлаждения
(20°C)



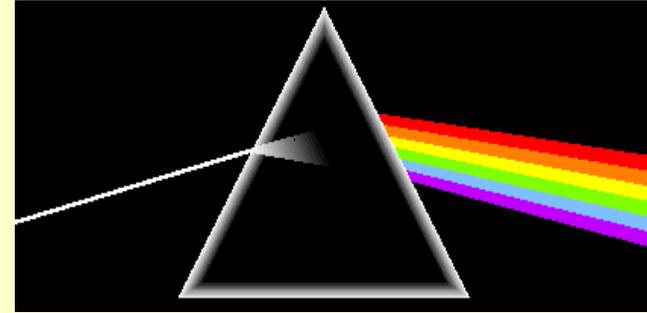
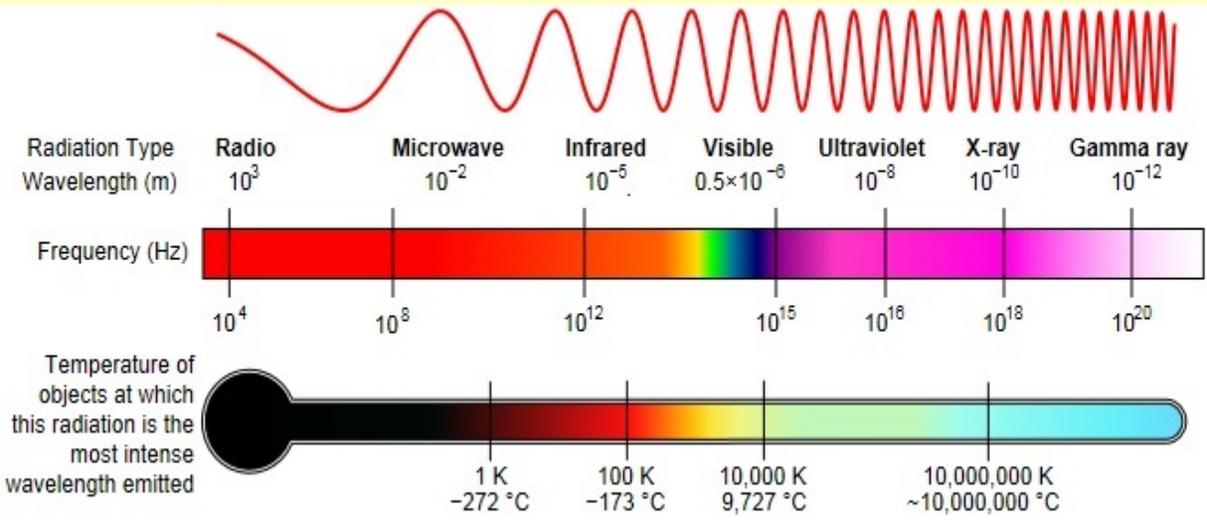
Пример: NiTi (нитинол)

Применения:

Шунты, зубные скобки,
элементы нефтепроводов и авиадвигателей



О природе цвета



Длина волны, \AA	Цвет	Дополнительный цвет
4100	Фиолетовый	Лимонно-желтый
4300	Индиго	Желтый
4800	Синий	Оранжевый
5000	Сине-зеленый	Красный
5300	Зеленый	Пурпурный
5600	Лимонно-желтый	Фиолетовый
5800	Желтый	Индиго
6100	Оранжевый	Синий
6800	Красный	Сине-зеленый



Цвет зависит от направления (плеохроизм). Пример: кордиерит $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$.

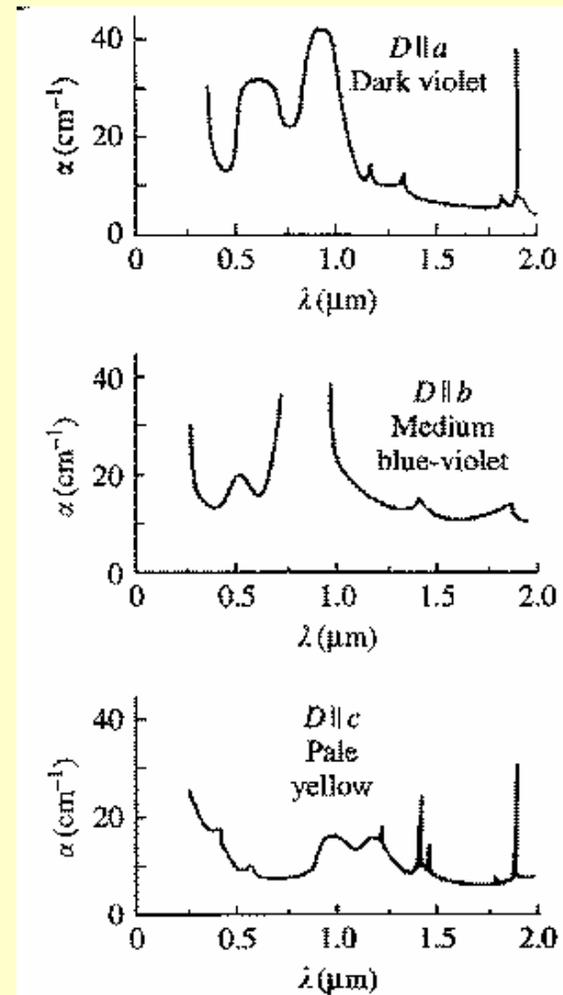
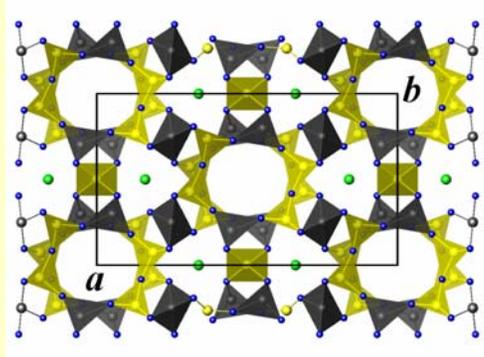
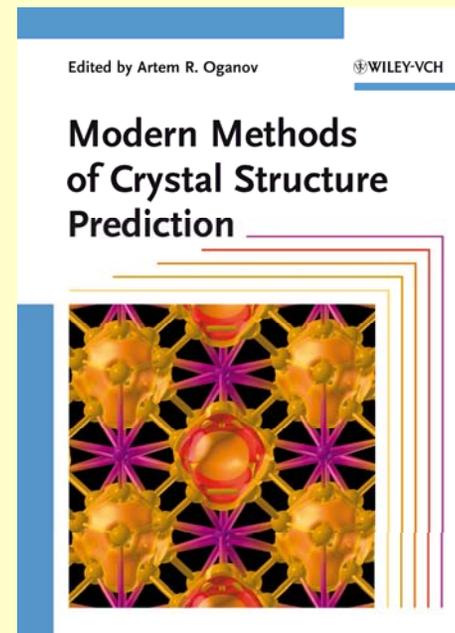
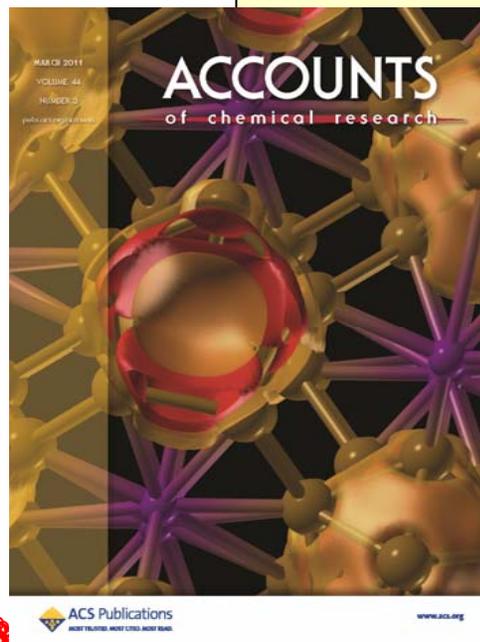
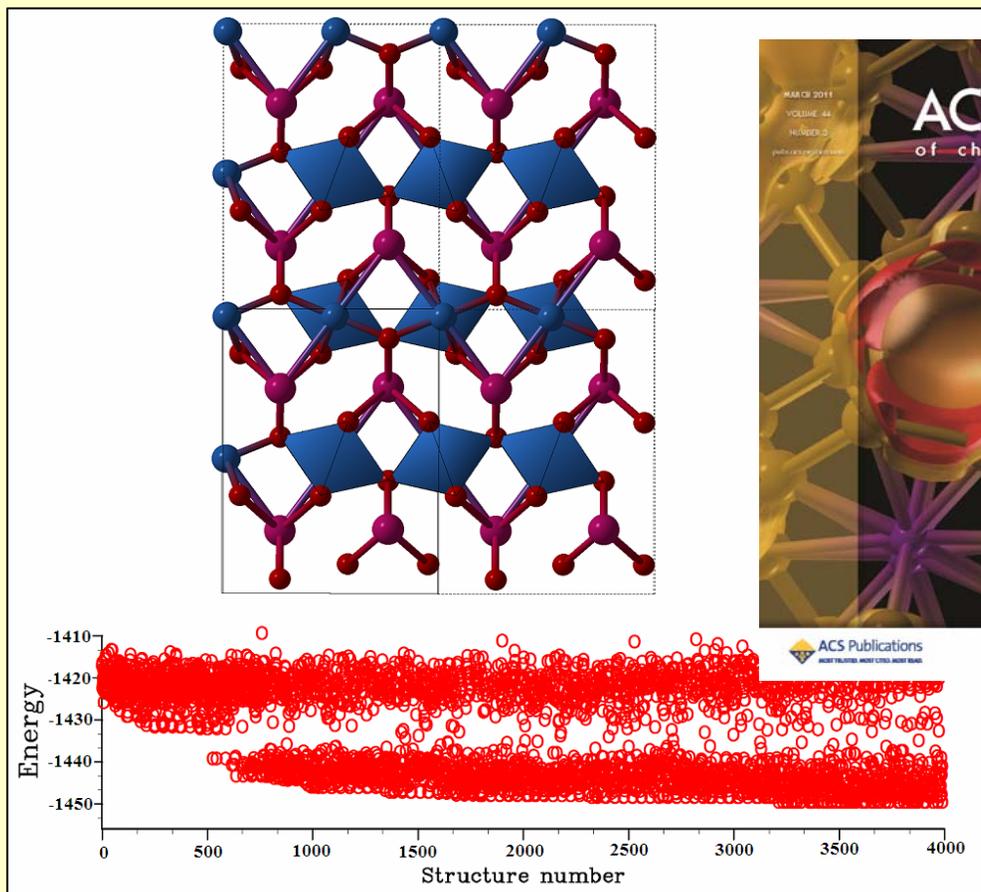


Fig. 26.5 Pleochroism in the mineral cordierite. Light polarized parallel to the orthorhombic [100] and [010] directions are more strongly absorbed than along [001].

2. Предсказание кристаллических структур



Oganov A.R., Lyakhov A.O., Valle M. (2011).
How evolutionary crystal structure prediction works - and why.
Acc. Chem. Res. 44, 227-237.

Are Crystal Structures Predictable?

ANGELO GAVEZZOTTI*



“No”: by just writing down this concise statement, in what would be the first one-word paper in the chemical literature, one could safely summarize the present state of affairs

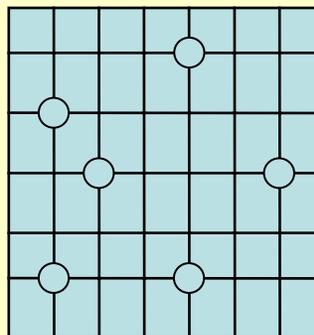
ONE of the continuing scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solids from a knowledge of their chemical composition. Who, for example, would guess that graphite, not diamond, is the thermodynamically stable allotrope of carbon at ordinary temperature and pressure? Solids such as crystalline water (ice) are still thought to lie beyond mortals' ken.

J. Maddox
(*Nature*, 1988)

Задача – найти ГЛОБАЛЬНЫЙ минимум энергии.

Перебор всех структур невозможен:

$$C = \frac{1}{(V/\delta^3) [(V/\delta^3) - N]! N!}$$



N _{АТОМОВ}	Вариантов	Время
1	1	1 sec.
10	10 ¹¹	10 ³ yrs.
20	10 ²⁵	10 ¹⁷ yrs.
30	10 ³⁹	10 ³¹ yrs.

RESEARCH NEWS

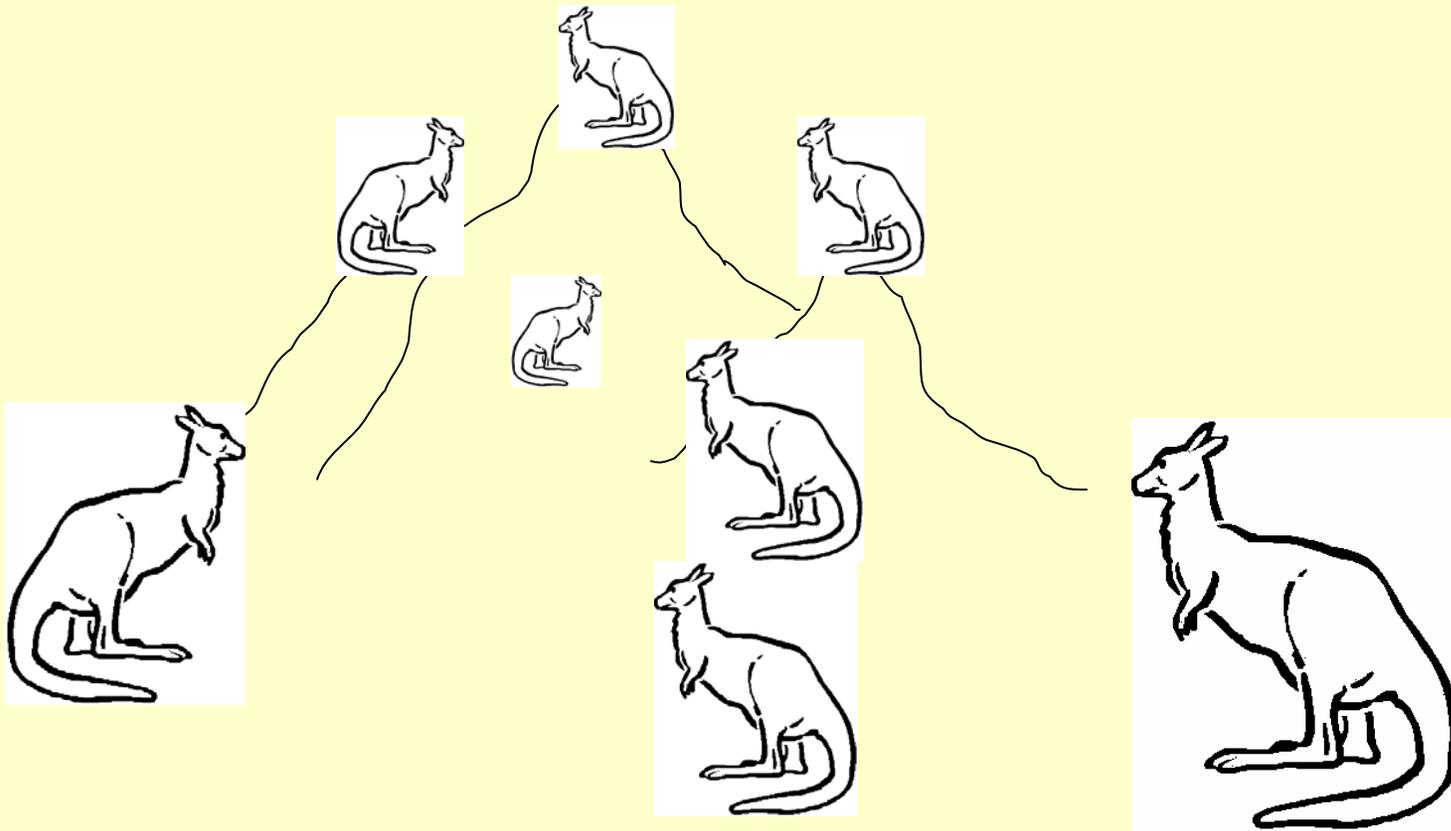
Crystal structure prediction – evolutionary or revolutionary crystallography?

S. L. Chaplot and K. R. Rao

CURRENT SCIENCE, VOL. 91, NO. 11, 10 DECEMBER 2006

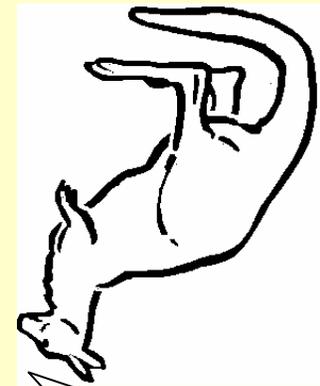
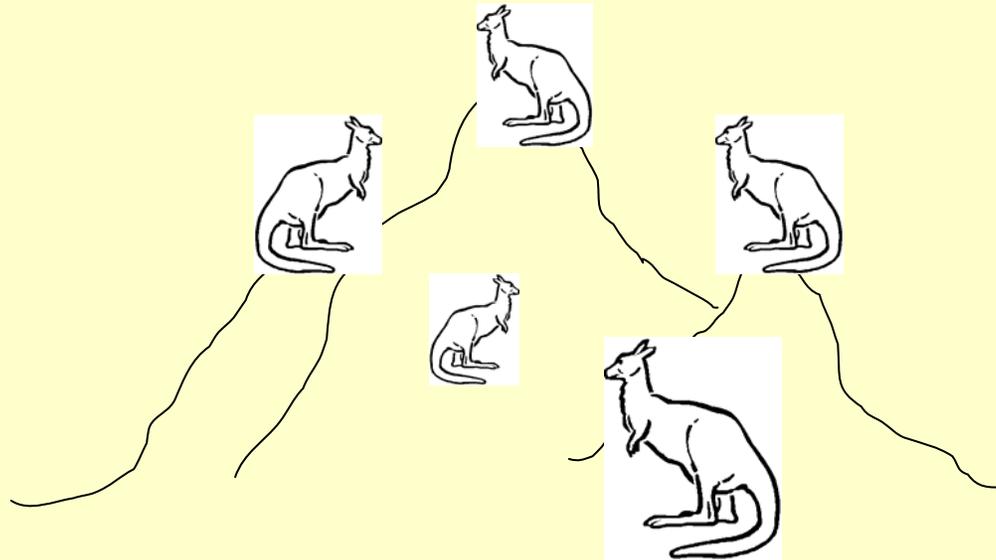
Обзор метода USPEX
(Oganov & Glass,
J.Chem.Phys. 2006)

Как с помощью эволюции кенгуру найти гору Эверест? (картинка от Р.Клегга)

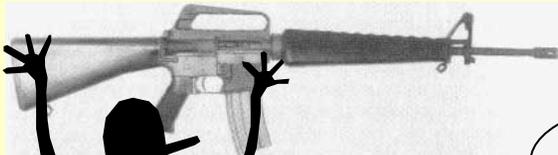


Мы высаживаем десант кенгуру и позволяем им размножаться (не показано по цензурным соображениям).....

Как с помощью эволюции кенгуру найти гору Эверест? (картинка от Р.Клегга)

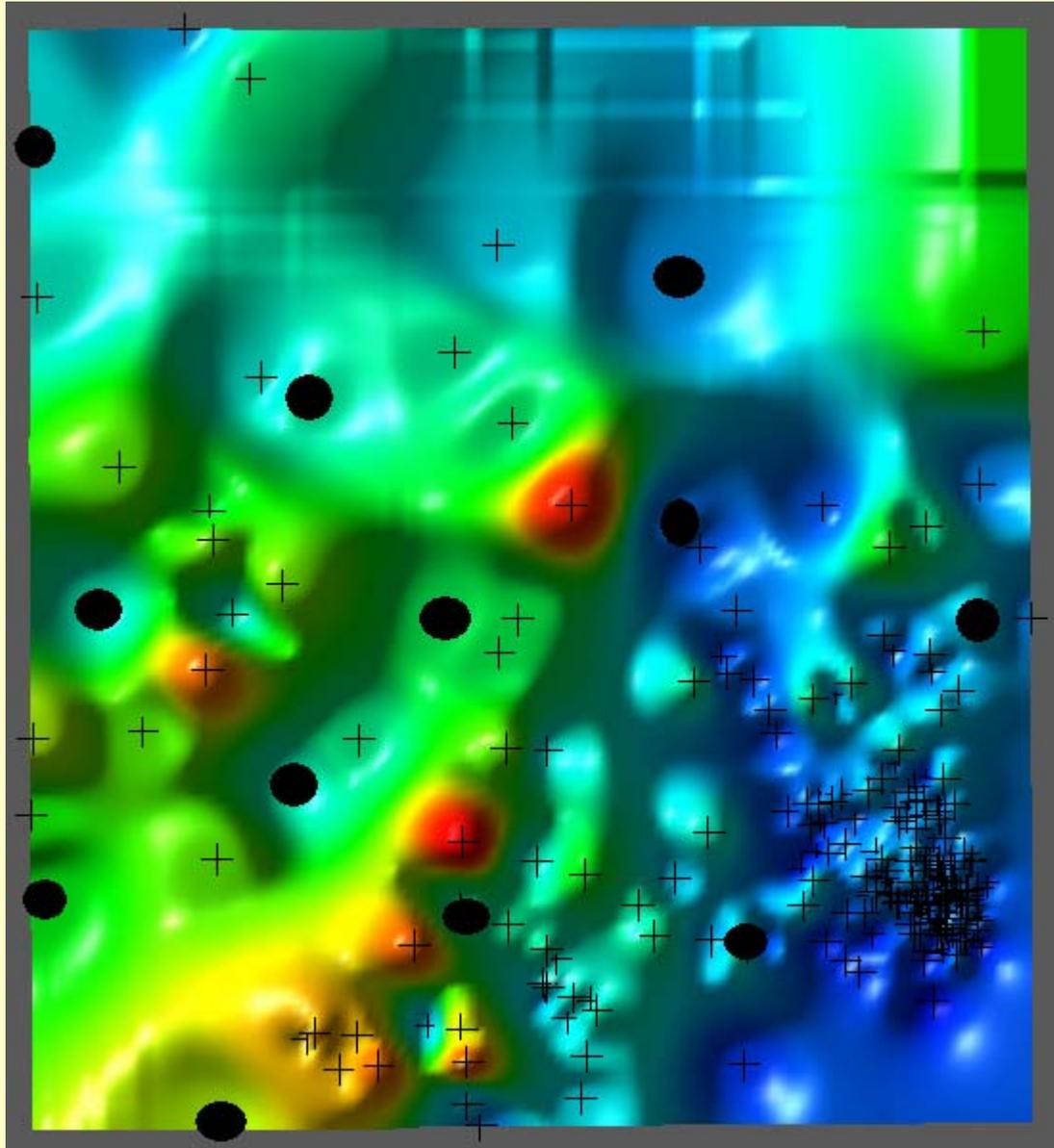


Aaaargh!

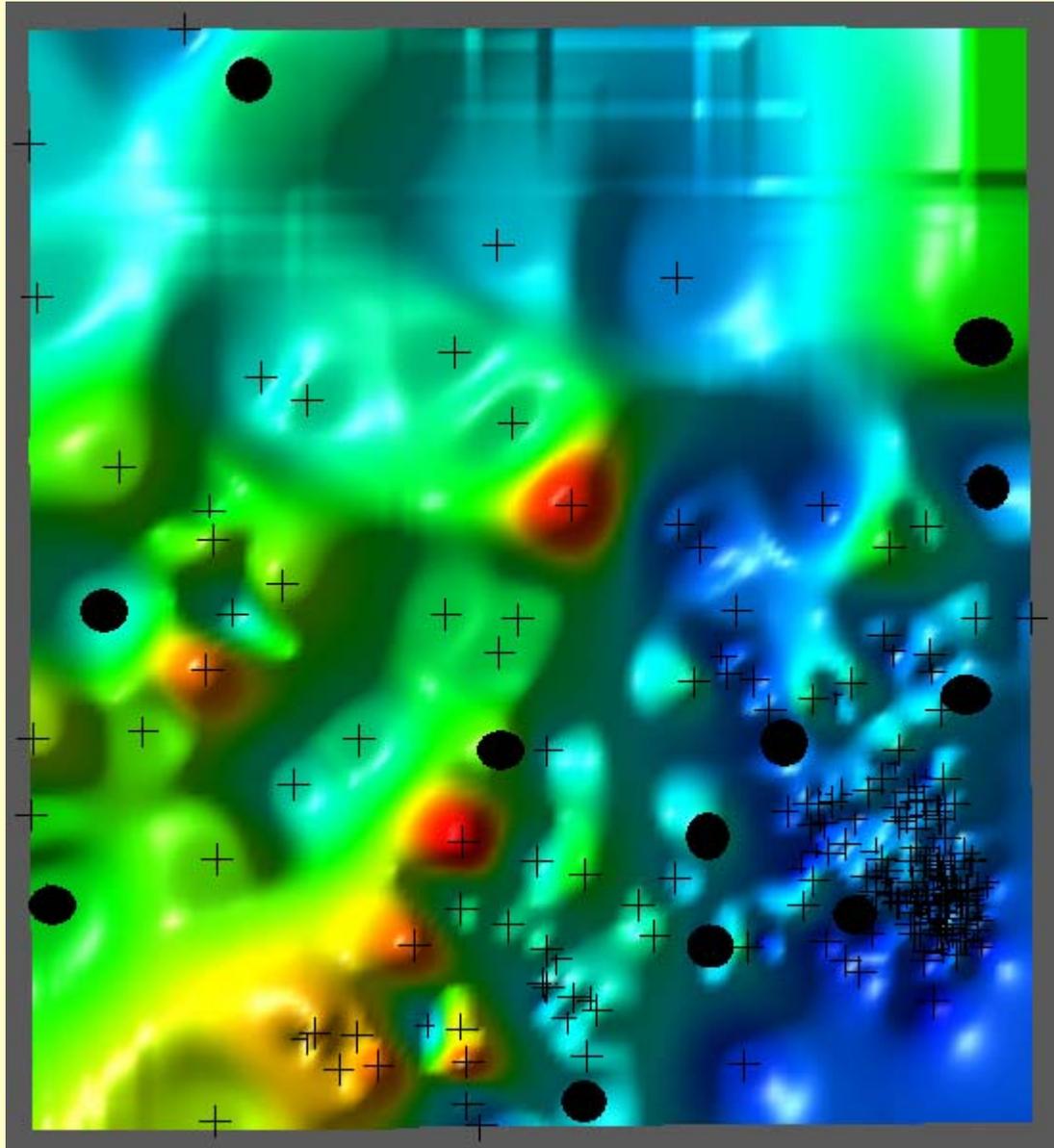


....а время от времени приходят охотники и удаляют кенгуру на меньших высотах

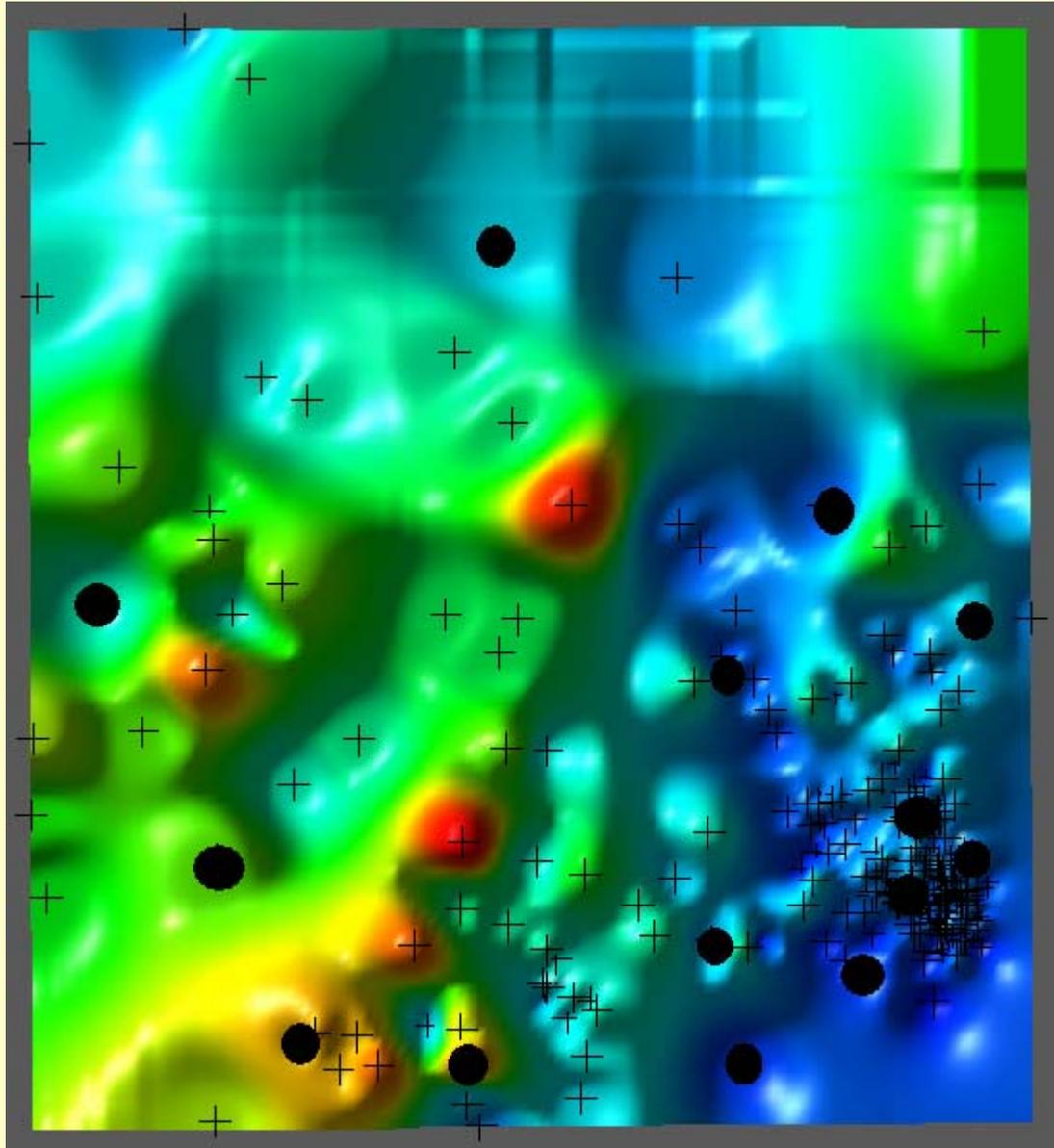
Эволюционные расчеты «самообучаются» и фокусируют поиск на наиболее интересных областях пространства



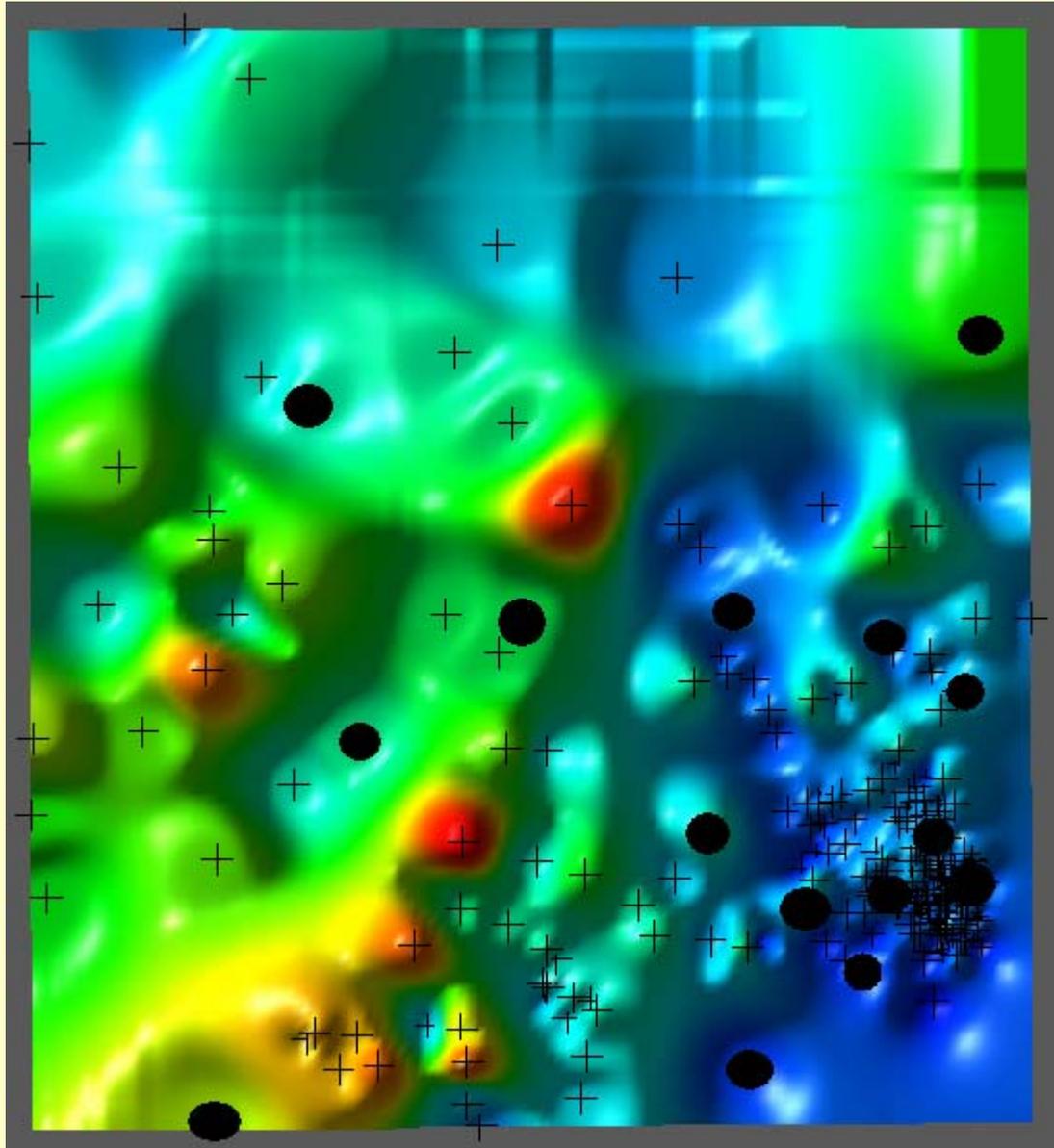
Эволюционные расчеты «самообучаются» и фокусируют поиск на наиболее интересных областях пространства



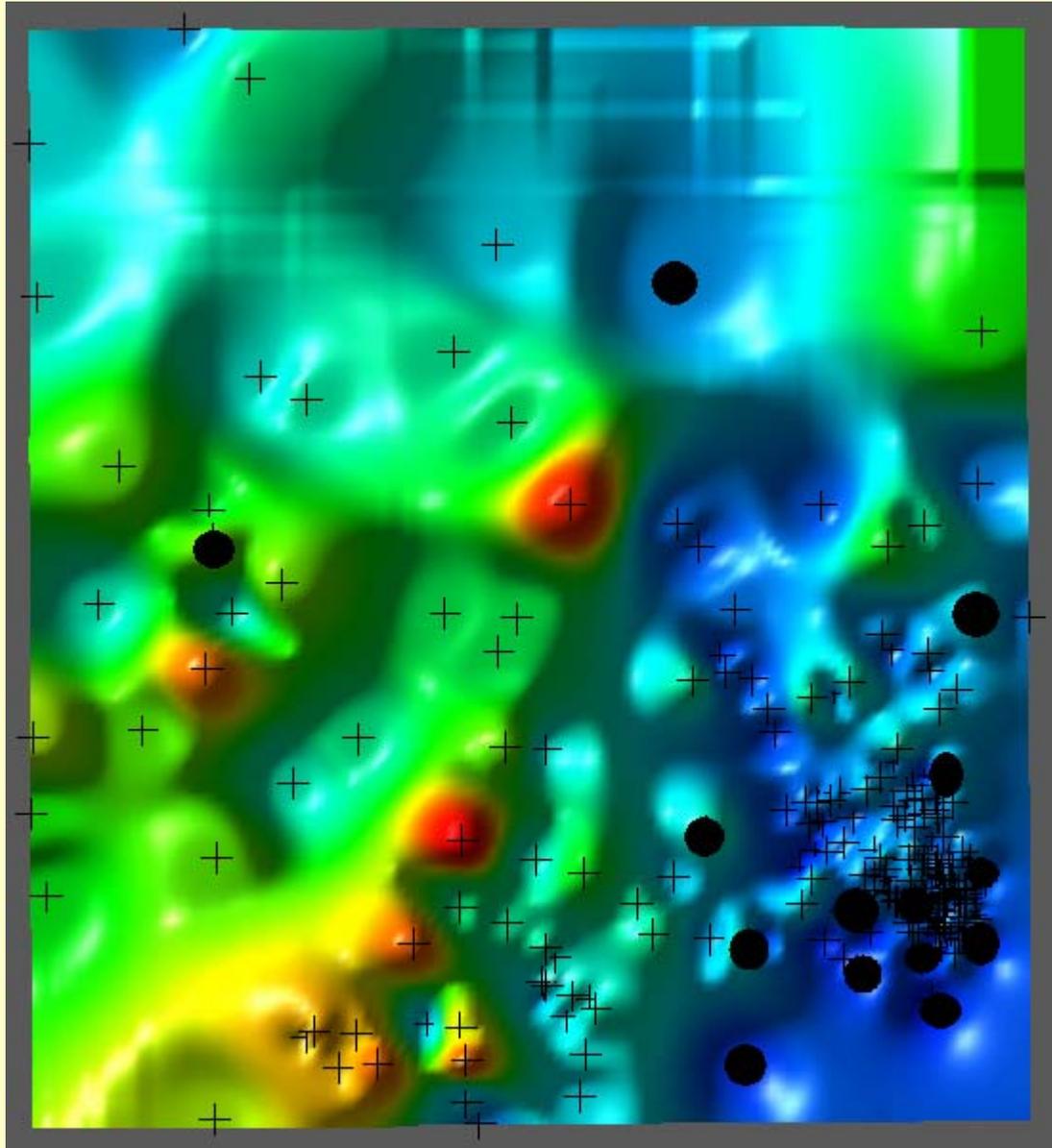
Эволюционные расчеты «самообучаются» и фокусируют поиск на наиболее интересных областях пространства



Эволюционные расчеты «самообучаются» и фокусируют поиск на наиболее интересных областях пространства



Эволюционные расчеты «самообучаются» и фокусируют поиск на наиболее интересных областях пространства



Альтернативные методы:

Случайный поиск

(Freeman & Catlow, 1992; van Eijck & Kroon, 2000; Pickard & Needs, 2006)

- Нет «обучения», работает только для простых систем (до 10-12 атомов).

Искусственный отжиг (Pannetier 1990; Schön & Jansen 1996)

- Нет «обучения»

Метадинамика (Martonak, Laio, Parrinello 2003)

- Табу-поиск в пространстве уменьшенной размерности

$$G^t(\mathbf{h}) = G(\mathbf{h}) + \sum_{t' < t} W e^{-\frac{|\mathbf{h} - \mathbf{h}^{t'}|^2}{2\delta h^2}}$$

$$\mathbf{h}^{t+1} = \mathbf{h}^t + \delta h \frac{\phi^t}{|\phi^t|}$$

Minima hopping (Gödecker 2004)

- Использует историю расчета и «самообучение».

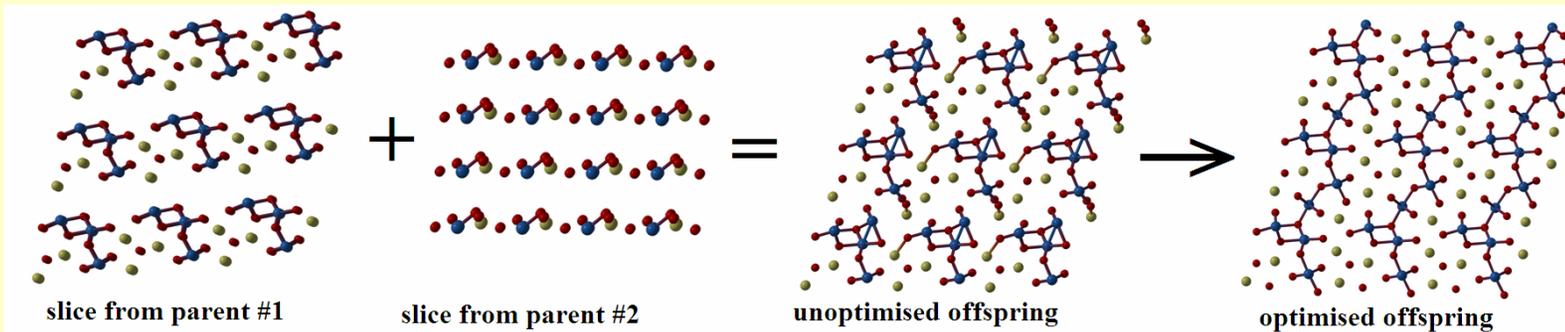
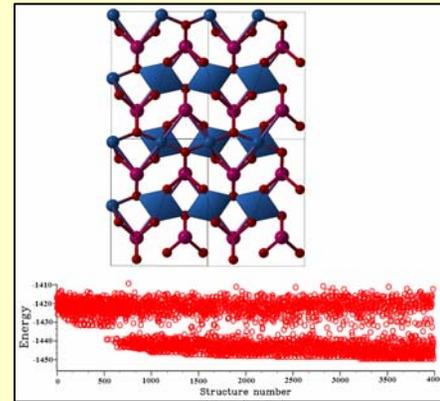
Генетические и эволюционные алгоритмы

- Bush (1995), Woodley (1999) – неэффективный метод для кристаллов.
- Deaven & Ho (1995) – эффективный метод для наночастиц.

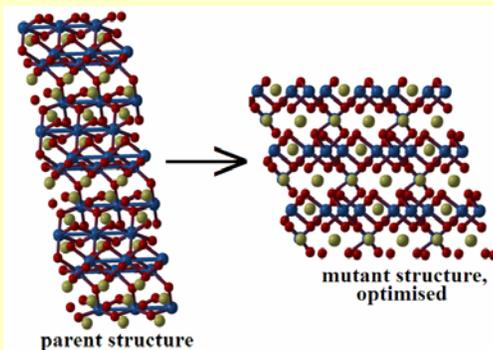
USPEX

(Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography)

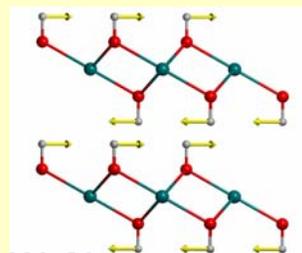
- (Случайная) начальная популяция
- Новое поколение структур производится только из лучших текущих структур



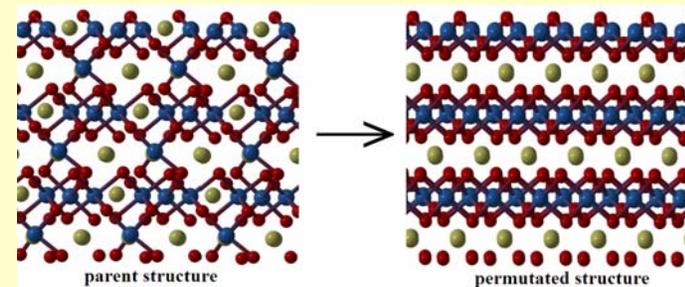
(1) Наследственность



(2) Мутация решетки

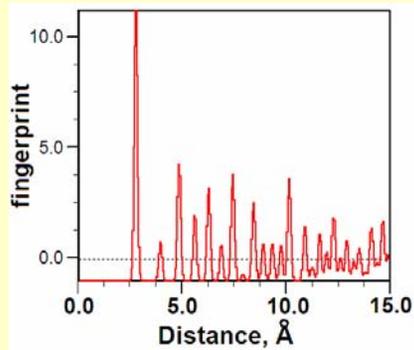


(3) Координатная мутация



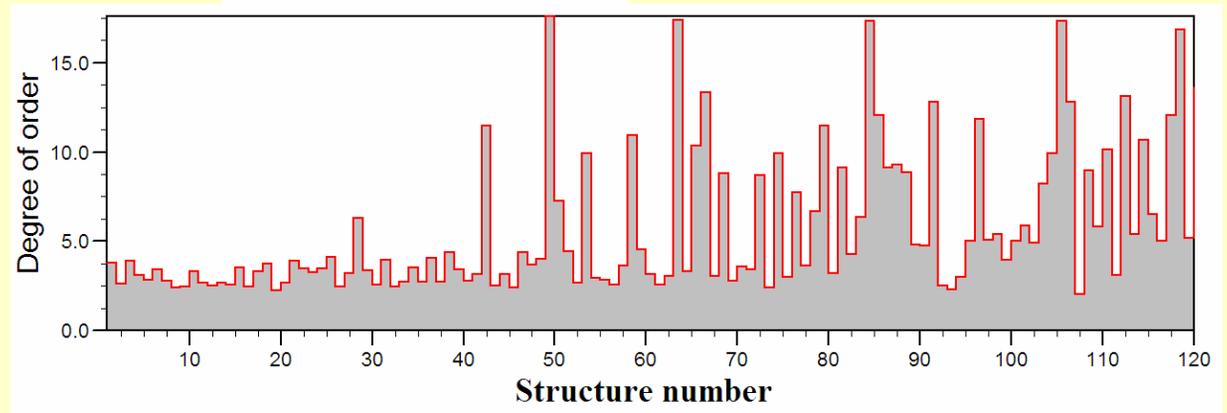
(4) Пермутация

Дополнительные приемы



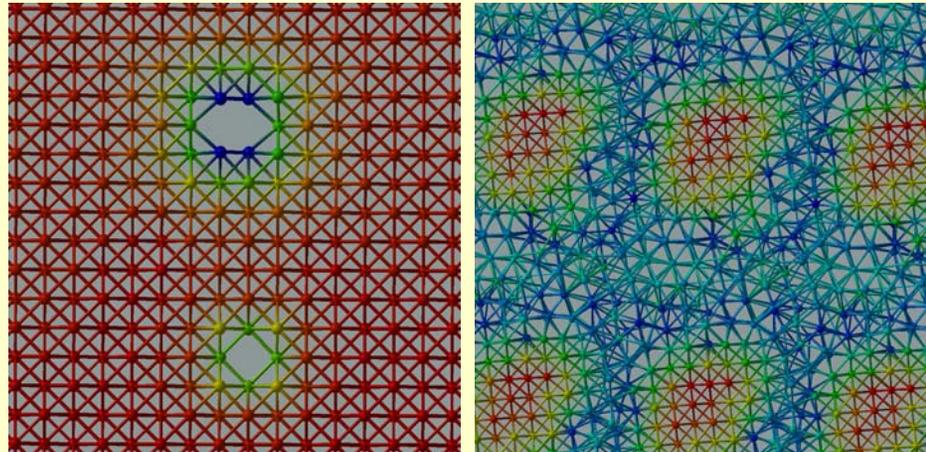
«Отпечаток пальцев»
структуры

$$\Pi = \frac{1}{V^{1/3}} \int_0^{\infty} f^2 dR \quad \text{- параметр порядка}$$



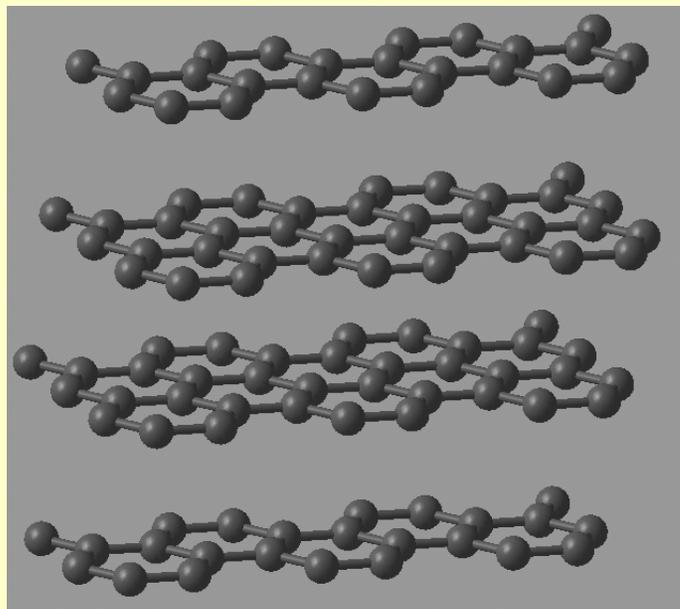
Рождение порядка из хаоса в эволюционном процессе
[«GOD = Generator Of Diversity» © С.Аветисян]

Локальный порядок –
указывает дефектные области

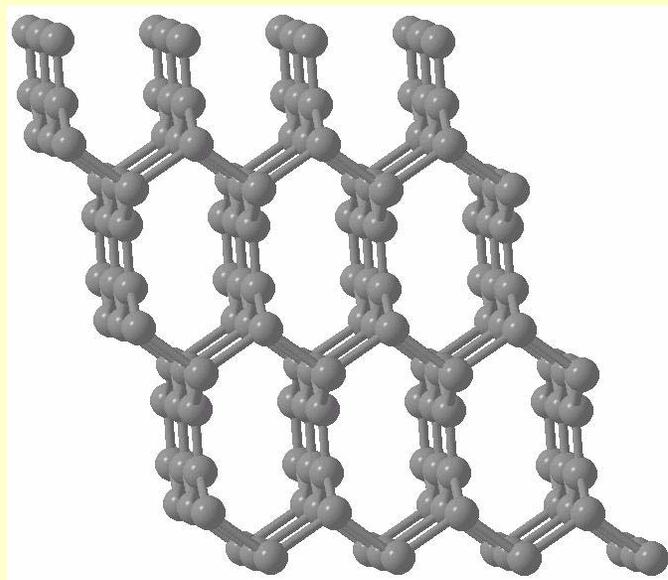


[Oganov & Valle (2009), Lyakhov et al. (2010)]

Тест: „Who would guess that graphite is the stable allotrope of carbon at ordinary pressure?“ (Maddox, 1988)

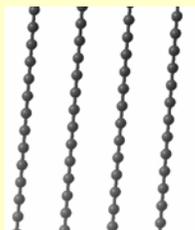


Графит корректно предсказан как устойчивая фаза при 1 атм

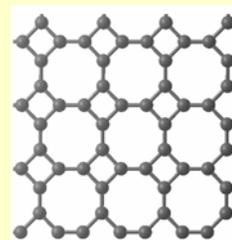


Трёхмерная sp^2 структура, предложенная Р. Хоффманном (1983)

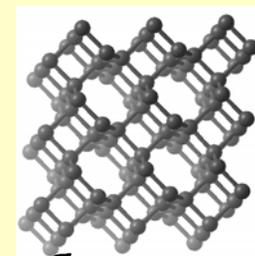
Структуры с низкой энергией иллюстрируют химию углерода



sp -гибридизация
(карбин)



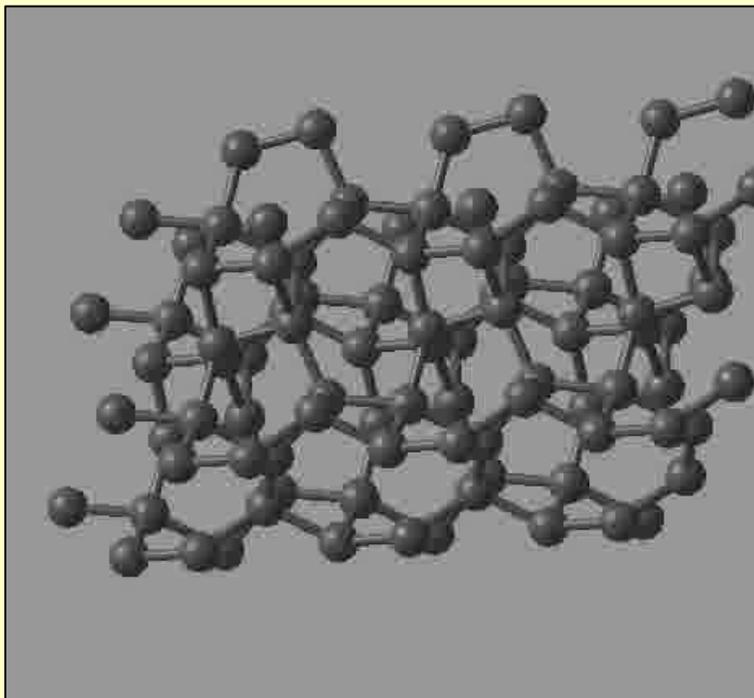
sp^2 -гибридизация



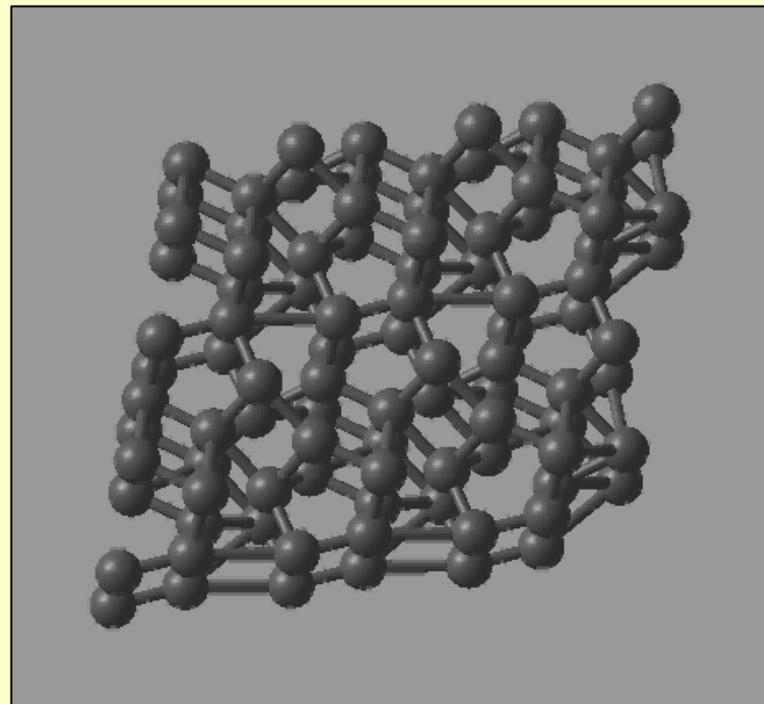
sp^3 -гибридизация

[Oganov & Glass, J.Chem.Phys. (2006)]

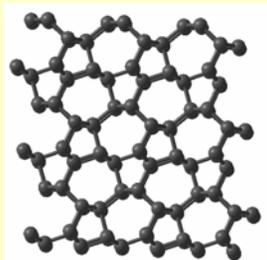
Тест: Фазы высокого давления также воспроизводятся правильно



100 ГПа: алмаз устойчив



2000 ГПа: bc8 фаза устойчива

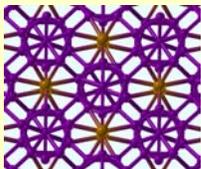


+найдена метастабильная фаза, объясняющая «сверхтвёрдый графит»
(Li, ARO, Ma, et al., PRL 2009)

Метастабильная bc8 фаза кремния известна (Kasper, 1964)

[Oganov & Glass, J.Chem.Phys. (2006)]

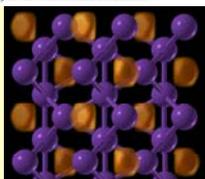
Открытия, сделанные с USPEXом:



Vol 457 | 12 February 2009 | doi:10.1038/nature07736

Ionic high-pressure form of elemental boron

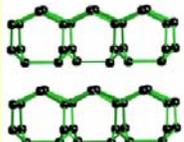
Artem R. Oganov^{1,2,†}, Jihua Chen^{3,4}, Carlo Gatti⁵, Yanzheng Ma⁶, Yanming Ma^{1,2,†}, Colin W. Glass⁷, Zhenxian Liu⁸, Tony Yu⁹, Oleksandr O. Karavaych⁹ & Vladimir L. Solozhenko⁹



nature Vol 458 | 12 March 2009 | doi:10.1038/nature07756

Transparent dense sodium

Yanming Ma^{1,2}, Mikhail Erements³, Artem R. Oganov^{2,†}, Yu Xie¹, Ivan Trojan⁴, Sergey Medvedev⁵, Andriy O. Lyakhov^{2,†}, Mario Vallet⁶ & Vitali Prakapenka⁶



PRL 102, 065501 (2009) PHYSICAL REVIEW LETTERS week ending 13 FEBRUARY 2009

Novel High Pressure Structures of Polymeric Nitrogen

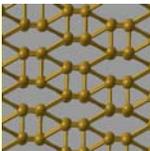
Yanming Ma,^{1,2,9} Artem R. Oganov,^{2,3} Zhenwei Li,¹ Yu Xie,¹ and Jani Kotakoski⁴



PRL 102, 175506 (2009) PHYSICAL REVIEW LETTERS week ending 1 MAY 2009

Superhard Monoclinic Polymorph of Carbon

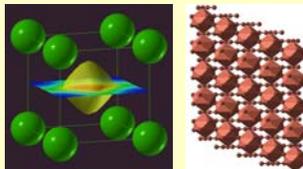
Quan Li,¹ Yanming Ma,^{1,8} Artem R. Oganov,^{2,3,4} Hongbo Wang,¹ Hui Wang,¹ Ying Xu,¹ Tian Cui,¹ Ho-Kwang Mao,^{4,4} and Guangtian Zou¹



PHYSICAL REVIEW B 76, 064101 (2007)

Structure of the metallic ζ -phase of oxygen and isosymmetric nature of the ε - ζ phase transition: *Ab initio* simulations

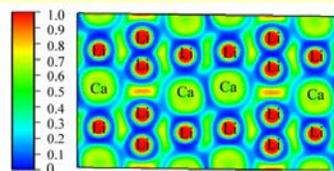
Yanming Ma,^{1,2} Artem R. Oganov,^{1,3,*} and Colin W. Glass¹



Exotic behavior and crystal structures of calcium under pressure

Artem R. Oganov^{1,†}, Yanming Ma¹, Ying Xu¹, Ion Errea^{4,†}, Aitor Bergara^{4,†}, and Andriy O. Lyakhov⁴

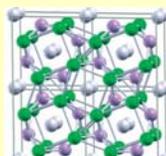
7648-7651 | PNAS | April 27, 2010 | vol. 107 | no. 17 www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0910351107



PRL 104, 177005 (2010) PHYSICAL REVIEW LETTERS week ending 30 APRIL 2010

Novel High Pressure Structures and Superconductivity of CaLi_2

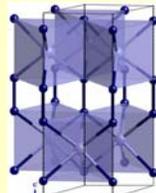
Yu Xie,^{1,2} Artem R. Oganov,^{2,3} and Yanming Ma^{1,*}



A little bit of lithium does a lot for hydrogen

Eva Zurek^{1,†}, Roald Hoffmann^{2,†}, N. W. Ashcroft^{3,†}, Artem R. Oganov^{4,†}, and Andriy O. Lyakhov⁴

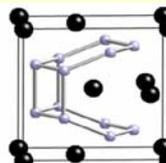
17440-17443 | PNAS | October 20, 2009 | vol. 106 | no. 42 www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0908241106



PHYSICAL REVIEW B 79, 132109 (2009)

Ultra-incompressible phases of tungsten dinitride predicted from first principles

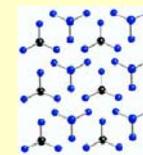
Hui Wang,¹ Quan Li,¹ Yinwei Li,¹ Ying Xu,¹ Tian Cui,¹ Artem R. Oganov,^{2,3} and Yanming Ma^{1,*}



PHYSICAL REVIEW B 79, 054101 (2009)

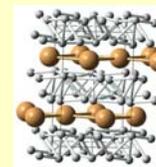
Absence of superconductivity in the high-pressure polymorph of MgB_2

Yanming Ma,^{1,2,*} Yanchao Wang,¹ and Artem R. Oganov^{2,3}



Dissociation of methane under high pressure

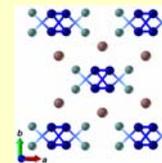
Guoying Gao,¹ Artem R. Oganov,^{2,3,*} Yanming Ma,^{1,*} Hui Wang,¹ Peifang Li,¹ Tian Cui,¹ Guangtian Zou¹



PRL 102, 087605 (2009) PHYSICAL REVIEW LETTERS week ending 27 FEBRUARY 2009

Novel Structures and Superconductivity of Silane under Pressure

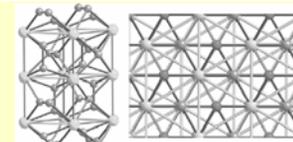
Miguel Martínez-Canales,^{1,2} Artem R. Oganov,^{3,4} Yanming Ma,⁵ Yan Yan,² Andriy O. Lyakhov,³ and Aitor Bergara^{1,2,6}



PRL 101, 107002 (2008) PHYSICAL REVIEW LETTERS week ending 5 SEPTEMBER 2008

Superconducting High Pressure Phase of Germane

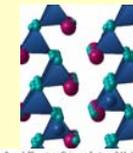
Guoying Gao,¹ Artem R. Oganov,^{2,3} Aitor Bergara,^{4,5} Miguel Martínez-Canales,^{4,5} Tian Cui,¹ Toshiaki Itaka,⁶ Yanming Ma,^{1,2,*} and Guangtian Zou¹



High-pressure crystal structures and superconductivity of Stannane (SnH_4)

Guoying Gao¹, Artem R. Oganov^{2,3}, Peifang Li¹, Zhenwei Li¹, Hui Wang¹, Tian Cui¹, Yanming Ma¹, Aitor Bergara^{4,5}, Andriy O. Lyakhov⁴, Toshiaki Itaka⁶, and Guangtian Zou¹

PNAS | January 26, 2010 | vol. 107 | no. 4 | 1510-1515

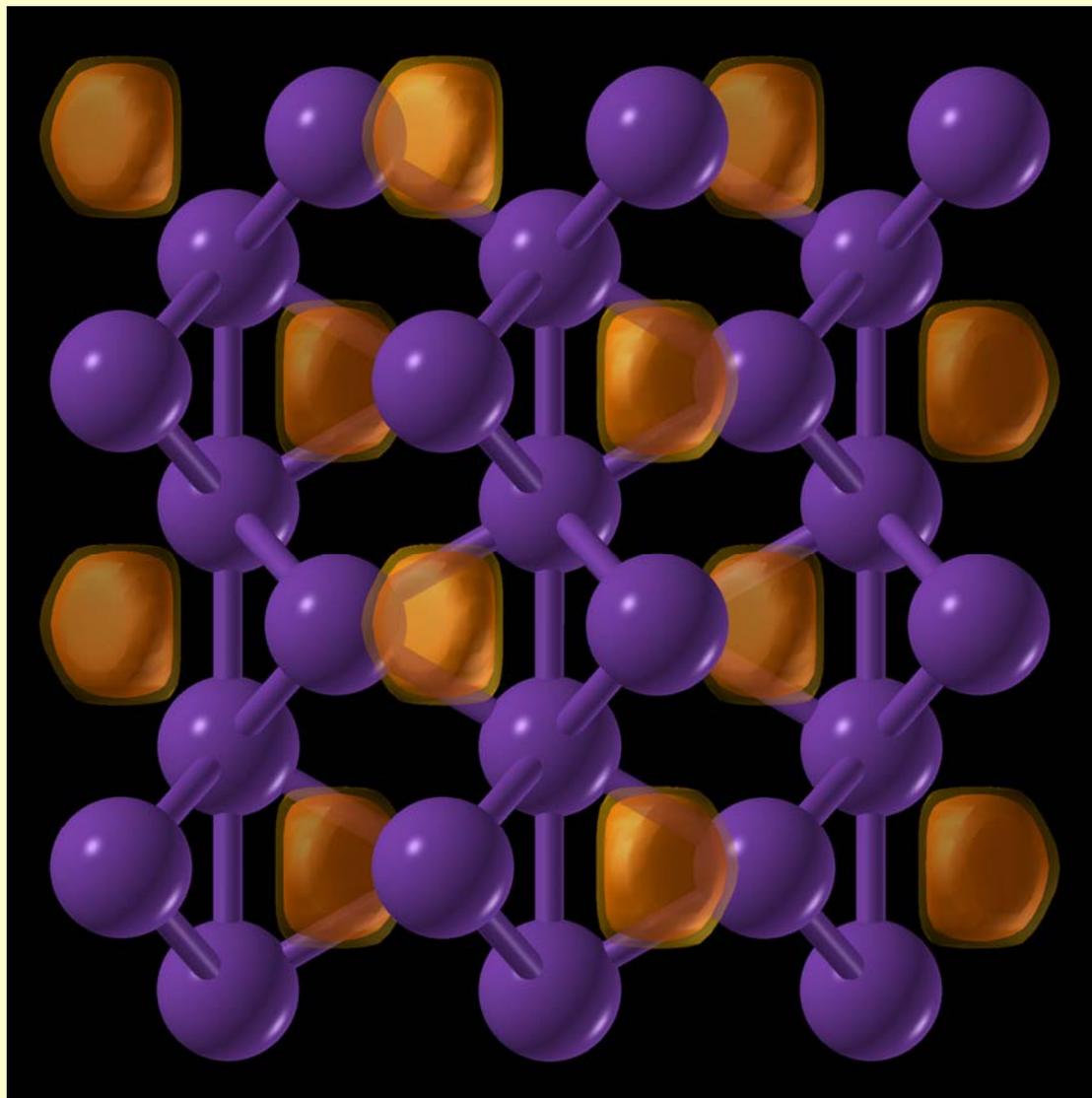


Earth and Planetary Science Letters 341 (2009) 99-103

High-pressure phases of CaCO_3 : Crystal structure prediction and experiment

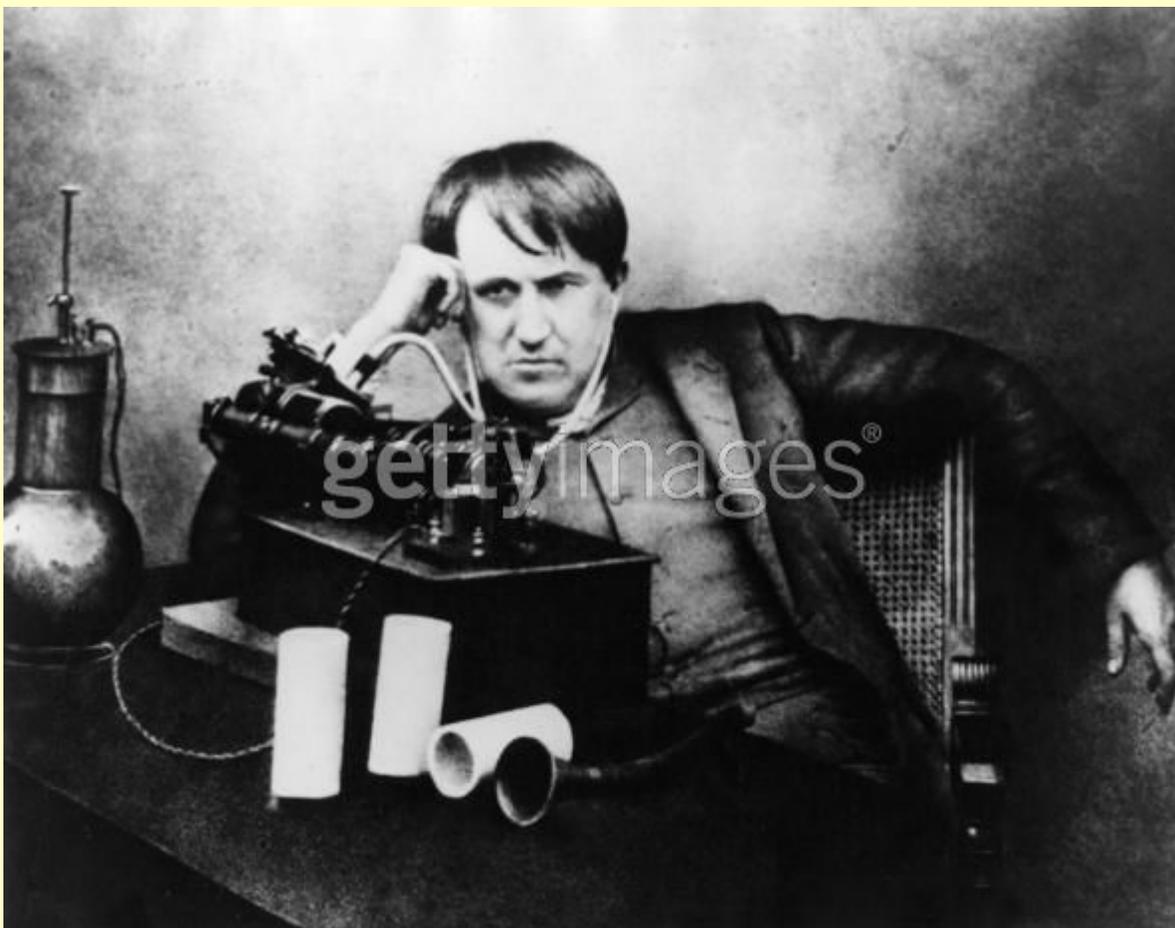
Artem R. Oganov^{1,*}, Colin W. Glass¹, Shigeaki Ono²

3. Материалы из компьютера

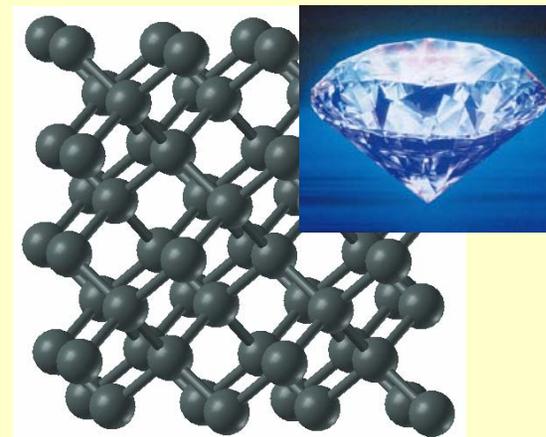
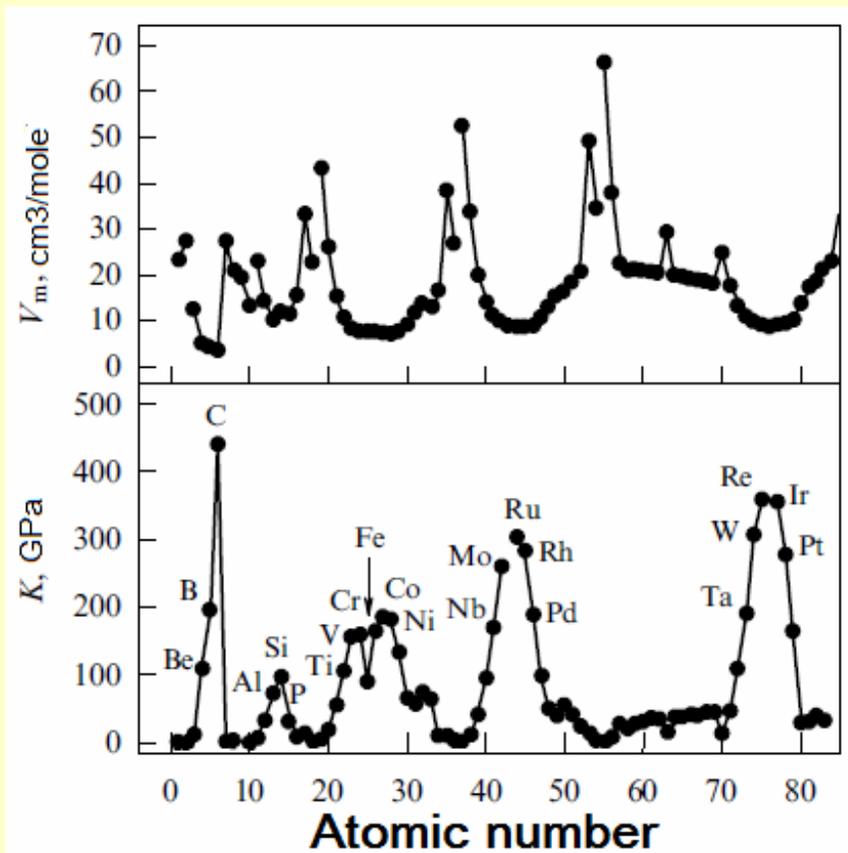


Открытие новых материалов: все еще экспериментальный метод проб и ошибок

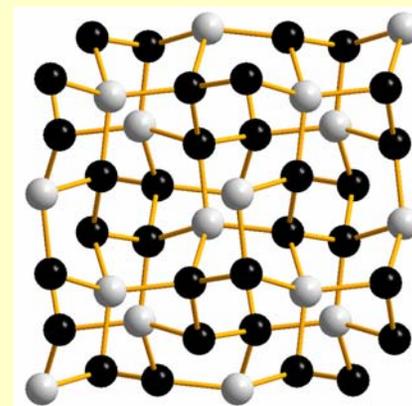
«Я не потерпел (десять тысяч) неудач, а лишь открыл 10000 неработающих способов»
(Т.А. Эдисон)



Поиск самого плотного вещества: возможны ли модификации углерода плотнее алмаза? Да



Структура алмаза



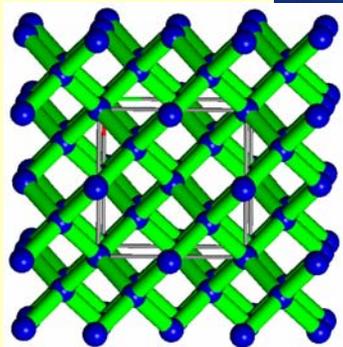
Новая структура,
плотнее алмаза!
(Zhu, ARO, et al., 2011)

Алмаз обладает наименьшим атомным объемом и наибольшей несжимаемостью среди всех элементов (и соединений). [Бражкин, 2009].

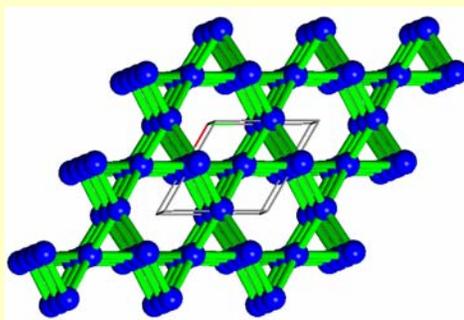
Аналогия форм углерода и кремнезема (SiO_2) позволяет понять плотность новых форм углерода



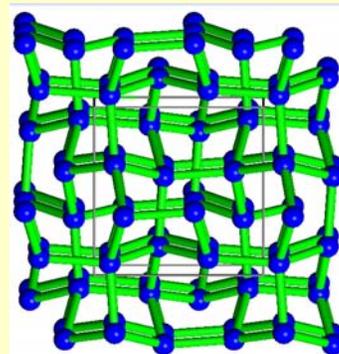
Новые структуры, 1.1-3.2% плотнее алмаза, очень высокие (до 2.8!) показатели преломления и дисперсия света



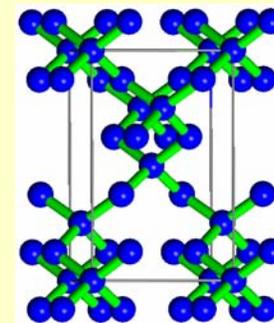
алмаз



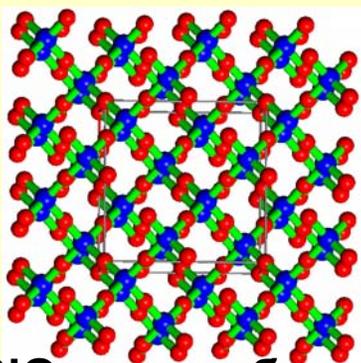
hP3 структура



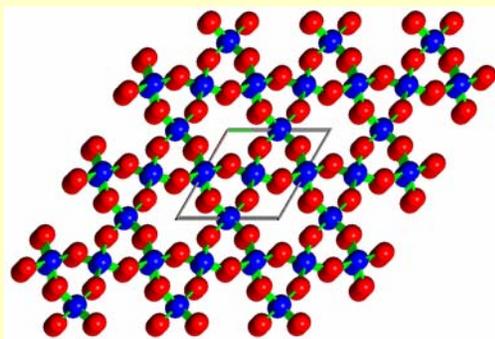
tP12 структура



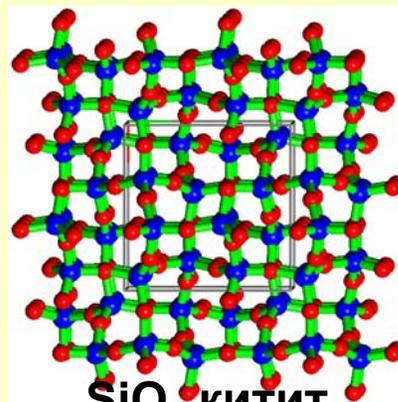
tI12 структура



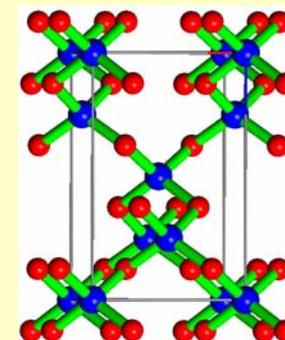
SiO_2 кристобалит



SiO_2 кварц



SiO_2 кИТИТ

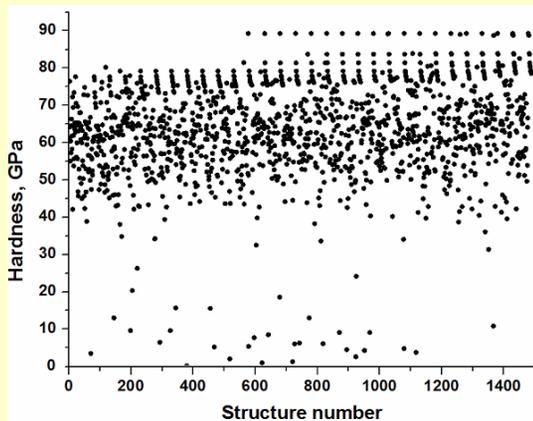


фаза SiS_2 высокого давления

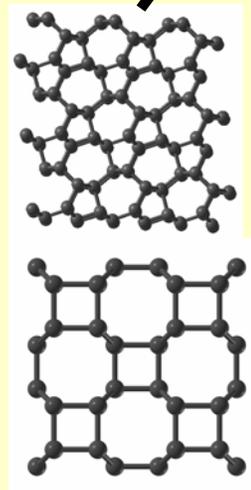
Возможны ли формы углерода тверже алмаза? Нет [Lyakhov & Oganov, 2011].

Материал	Модель Li et al. (2009)	Lyakhov & ARO (2011)	Эксп.
Алмаз	91.2	89.7	90
Графит	57.4	0.17	0.14
TiO ₂ рутил	12.4	12.3	8-10
β-Si ₃ N ₄	23.4	23.4	21
SiO ₂ СТИШОВИТ	31.8	30.8	33

Структура	Твердость, ГПа	Энтальпия, эВ/атом
Алмаз	89.7	0.000
Лонсдейлит	89.1	0.026
<i>C2/m</i>	84.3	0.163
<i>I4/mmm</i>	84.0	0.198
<i>Cmcm</i>	83.5	0.282
<i>P2/m</i>	83.4	0.166
<i>I2₁2₁2₁</i>	82.9	0.784
<i>Fmmm</i>	82.2	0.322
<i>Cmcm</i>	82.0	0.224
<i>P6₅22</i>	81.3	0.111



Эволюционный расчет



Все самые твердые структуры основаны на sp³-гибридизации

Самый твердый оксид - TiO_2 ?

(Dubrovinsky et al., *Nature* 410, 653-654 (2001))

Materials science

The hardest known oxide

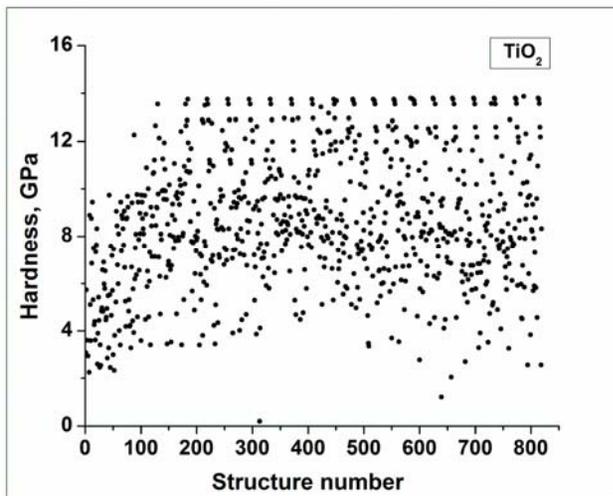
A material as hard as diamond or cubic boron nitride has yet to be identified¹⁻⁶, but here we report the discovery of a cotunnite-structured titanium oxide which represents the hardest oxide known. This is a new polymorph of titanium dioxide, where titanium is nine-coordinated to oxygen in the cotunnite

Table 1 Hardness of polycrystalline materials

Material	Bulk modulus (GPa)	Hardness* (GPa)	Ref.
B_4C	200	30 (30)	3
SiC	248	29 (29)	3
Al_2O_3	252	20 (19)	7
SiO_2 , stishovite	291	32 (33)	7
WC	421	30 (30)	8
Cubic BN	369	(32)	3
Cotunnite-type TiO_2 †	431	38	
Sintered diamond	444	(50)	3

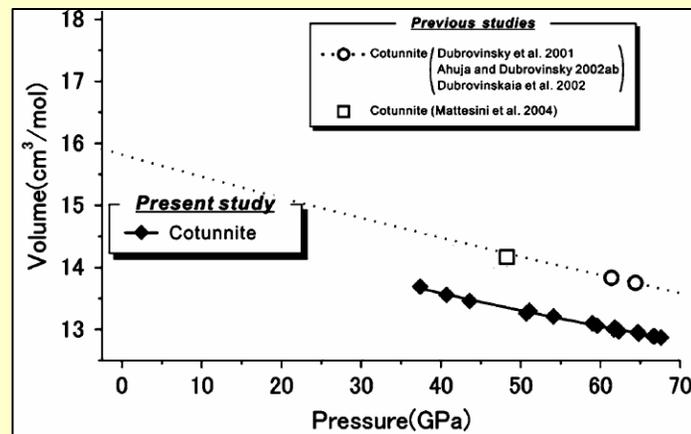
*Literature data are given in parentheses. The uncertainty in measured hardness is less than 3 GPa.

†Measurements were made at 157 ± 2 K.



Lyakhov & ARO (2011):

- Твердость не выше 16 ГПа!
- TiO_2 мягче SiO_2 стишовита (33 ГПа), B_6O (45 ГПа), Al_2O_3 корунда (21 ГПа).

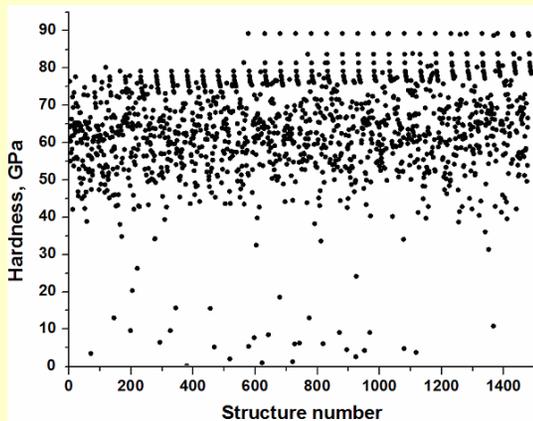


- Nishio-Hamane (2010) и Al-Khatatbeh (2009): модуль сжатия ~ 300 ГПа, а не 431 ГПа.
- Эксперименты под давлением очень сложны!

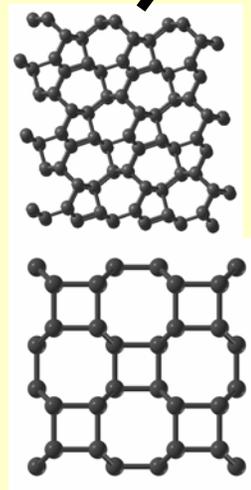
Возможны ли формы углерода тверже алмаза? Нет [Lyakhov & Oganov, 2011].

Материал	Модель Li et al. (2009)	Lyakhov & ARO (2011)	Эксп.
Алмаз	91.2	89.7	90
Графит	57.4	0.17	0.14
TiO ₂ рутил	12.4	12.3	8-10
β-Si ₃ N ₄	23.4	23.4	21
SiO ₂ СТИШОВИТ	31.8	30.8	33

Структура	Твердость, ГПа	Энтальпия, эВ/атом
Алмаз	89.7	0.000
Лонсдейлит	89.1	0.026
<i>C2/m</i>	84.3	0.163
<i>I4/mmm</i>	84.0	0.198
<i>Cmcm</i>	83.5	0.282
<i>P2/m</i>	83.4	0.166
<i>I2₁2₁2₁</i>	82.9	0.784
<i>Fmmm</i>	82.2	0.322
<i>Cmcm</i>	82.0	0.224
<i>P6₅22</i>	81.3	0.111



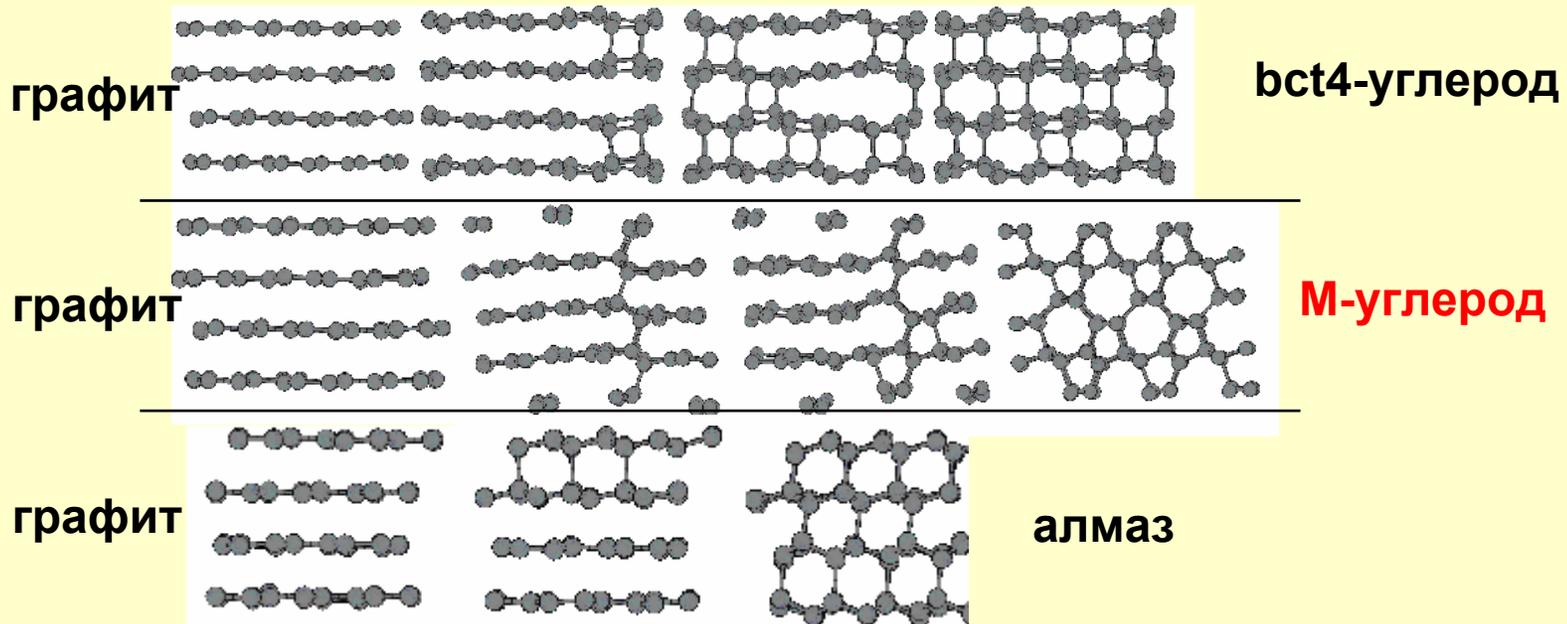
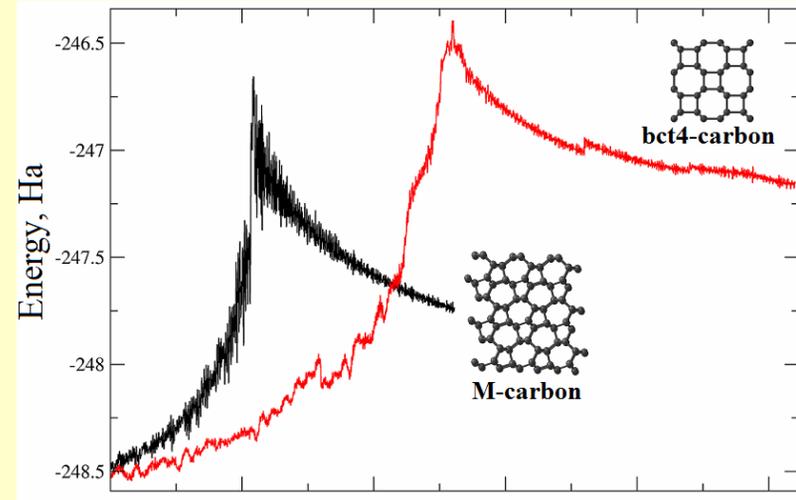
Эволюционный расчет



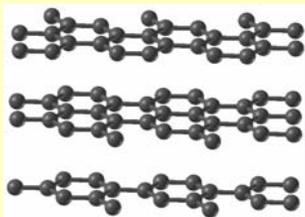
Все самые твердые структуры основаны на sp^3 -гибридизации

Холодное сжатие графита дает М-углерод, а не алмаз!

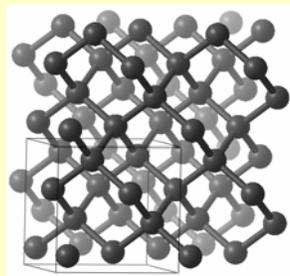
М-углерод подтвержден новейшими экспериментами [Wang et al., 2011]



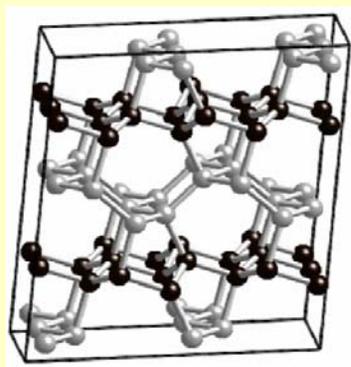
M-углерод - новая форма углерода



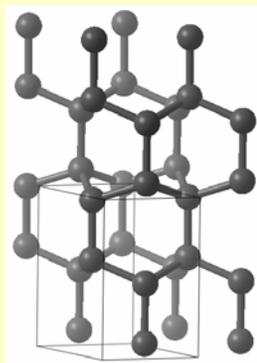
графит



алмаз

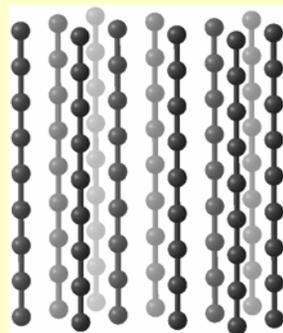


лонсдейлит

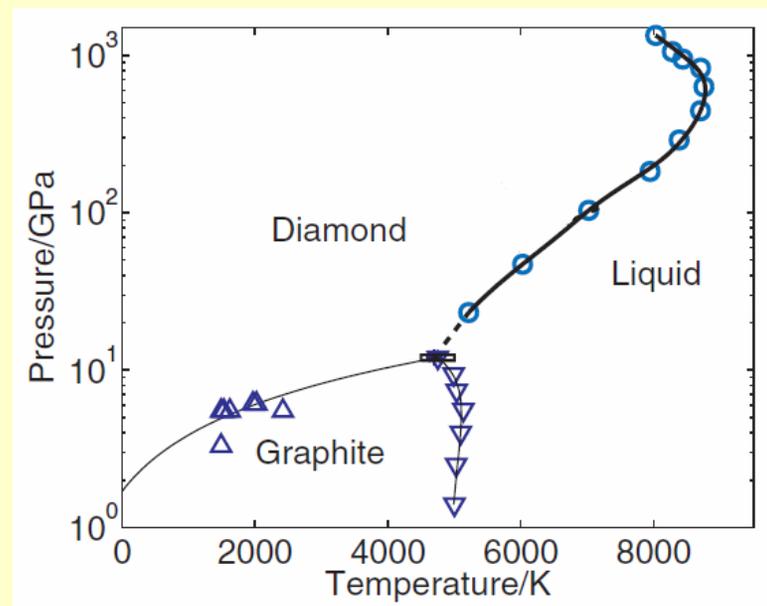


фуллерены

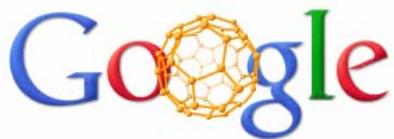
M-углерод



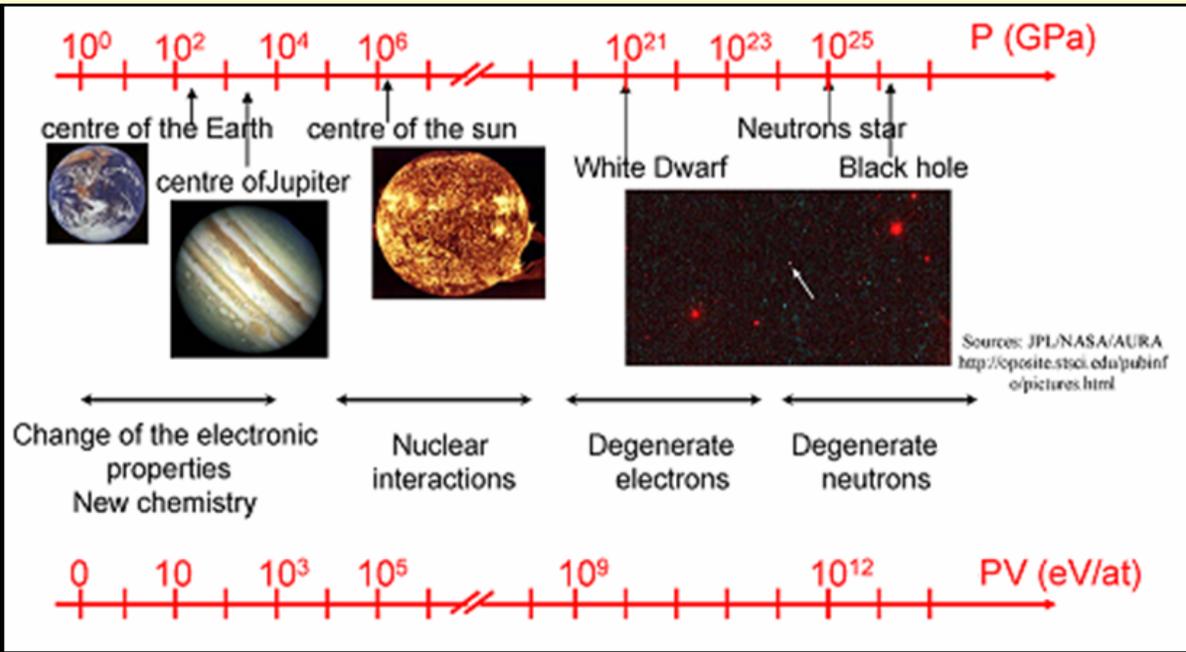
карбины



Теоретическая фазовая диаграмма углерода [Wang et al. (2005)]

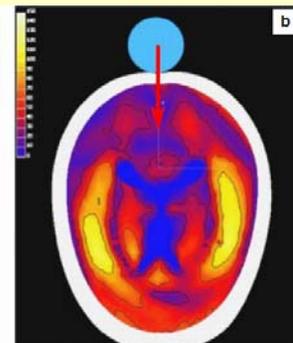
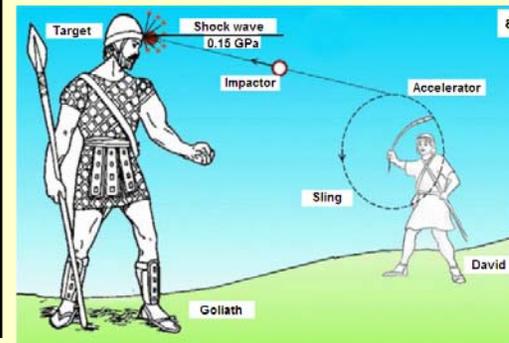


Вещество под давлением в природе



P.W. Bridgman
 1946 Нобелевский лауреат (Физика)

Масштаб: 100 ГПа = 1 Мбар = $\frac{200x}{\text{---}}$



Нептун имеет внутренний источник тепла – но откуда?

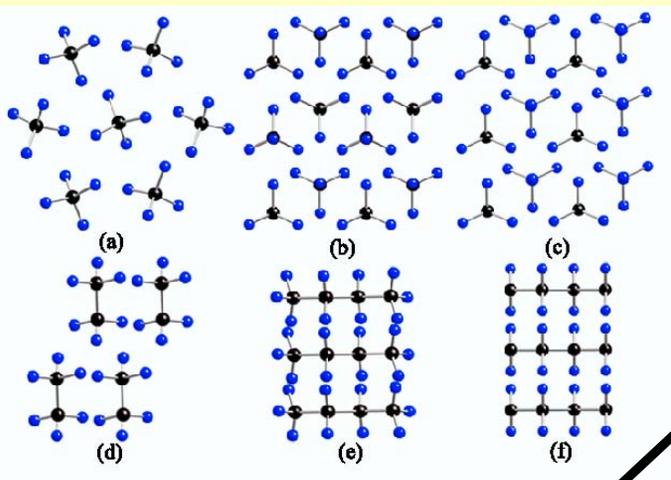
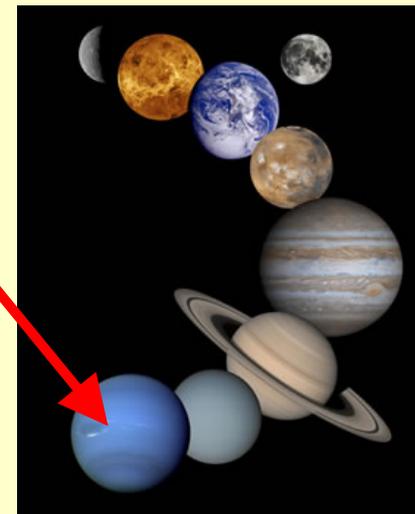


- Уран и Нептун: $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4:\text{NH}_3 = 59:33:8$.
- У Нептуна есть внутренний источник энергии (Hubbard'99).

- Ross'81 (и Benedetti'99):

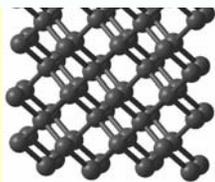
$\text{CH}_4 = \text{C}(\text{алмаз}) + 2\text{H}_2$. Падение алмаза – основной источник тепла на Нептуне?

- Теория (Ancilotto'97; Gao'2010) это подтверждает.

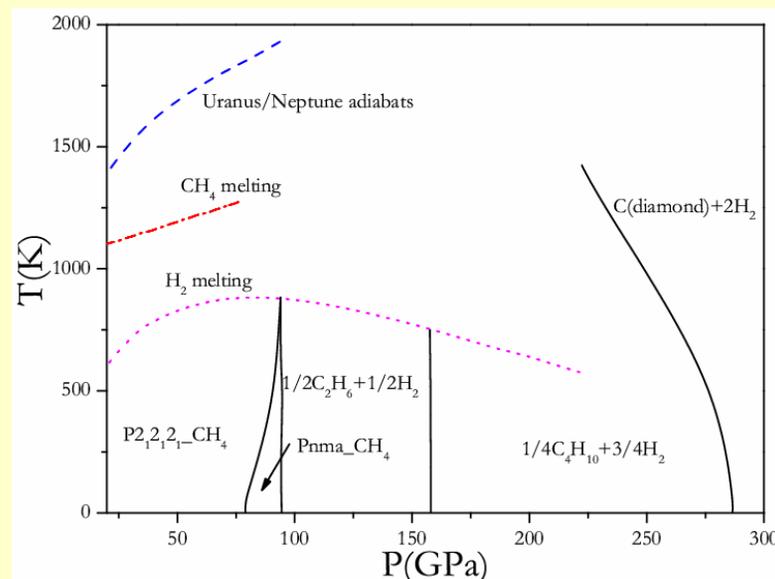


метан

углеводороды

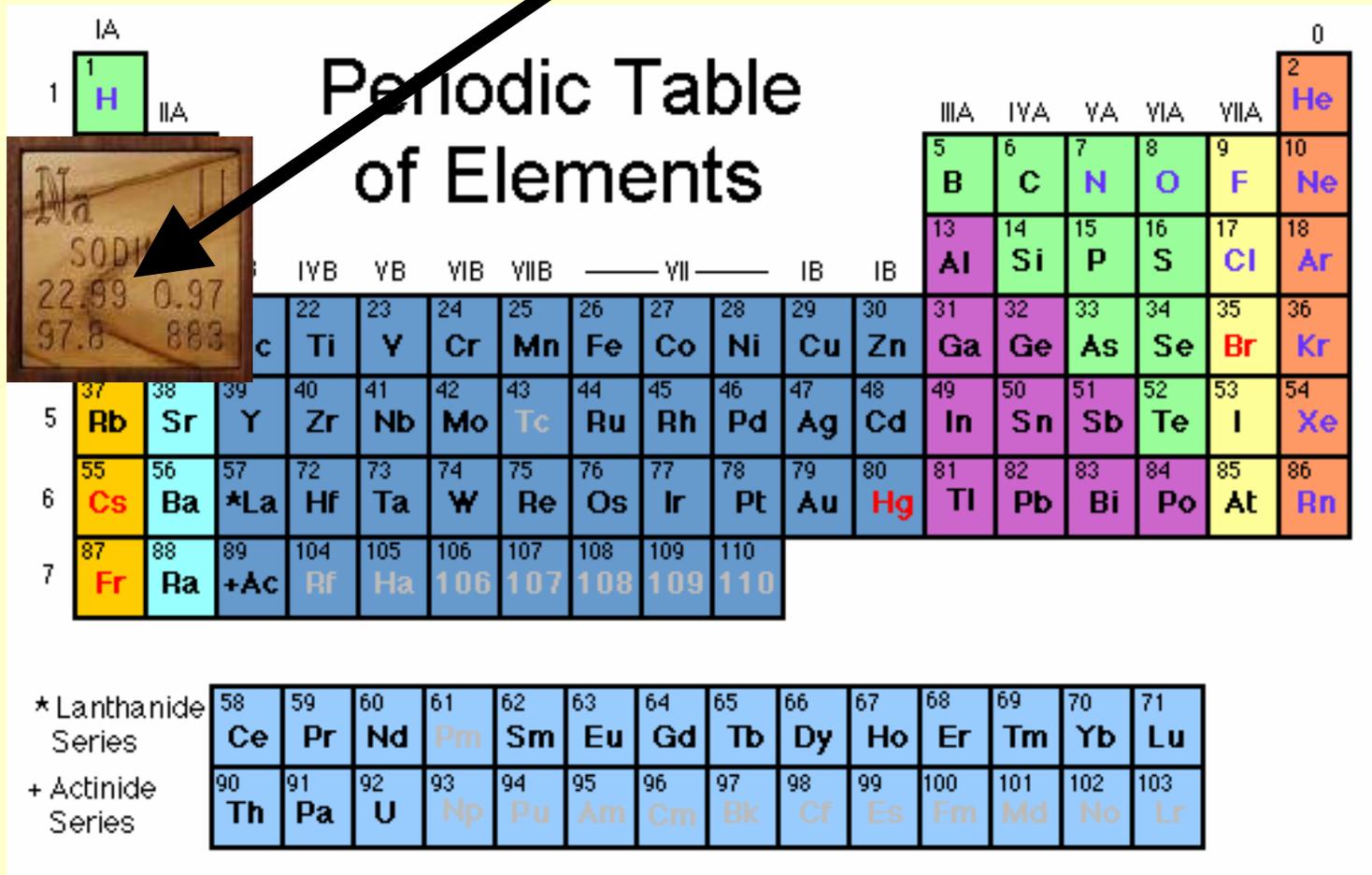


алмаз



[Gao, ARO et al., *J. Chem. Phys.* 133, 144508 (2010)]

Натрий – металл, прекрасно описывающийся моделью свободных электронов



Под давлением натрий меняет свою сущность – «алхимическое превращение»

Na

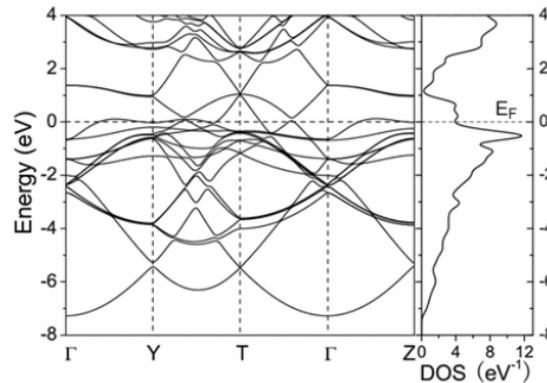
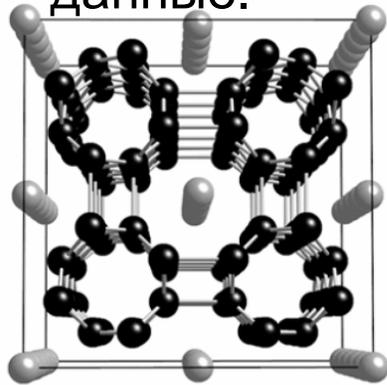


H. Davy

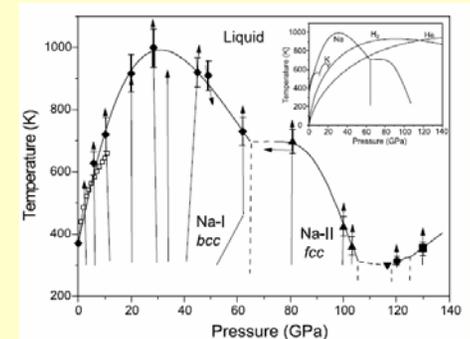
1807: Натрий открыт Гэмфри Дэви.

2002: Hanfland, Syassen, et al. – первое указание на крайне сложную химию натрия под давлением свыше 1 Мбар.

Грегорьянц (2008) – более детальные данные.

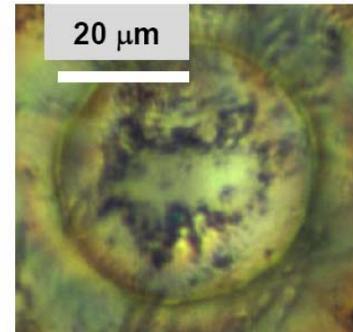
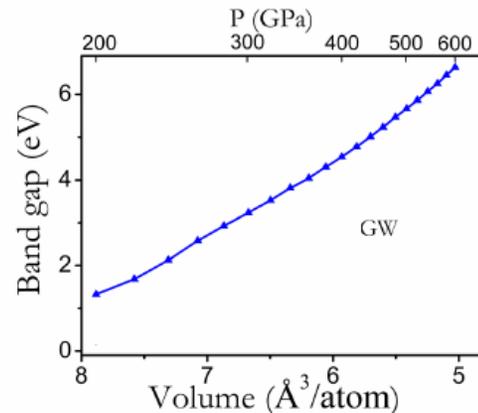
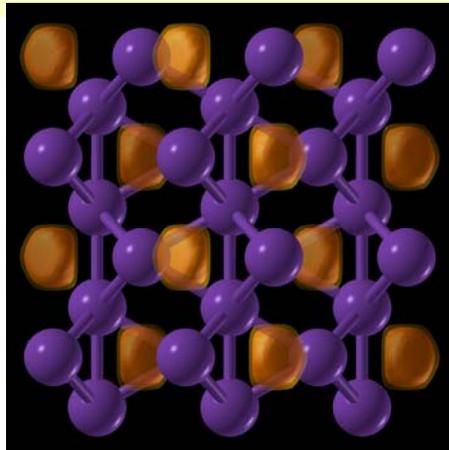
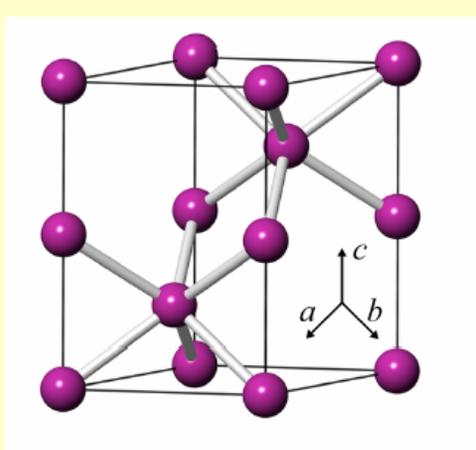


Под давлением натрий становится частично d-металлом!



Мы предсказали новую структуру, которая является прозрачным неметаллом!

Натрий становится прозрачным при давлении ~2 Мбар (Ma, Eremets, ARO et al., *Nature* 2009)

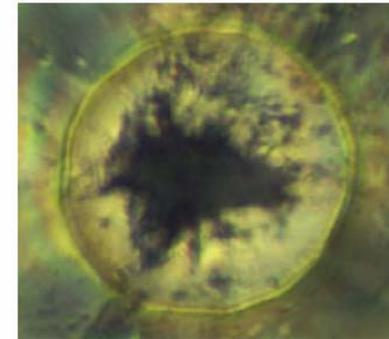
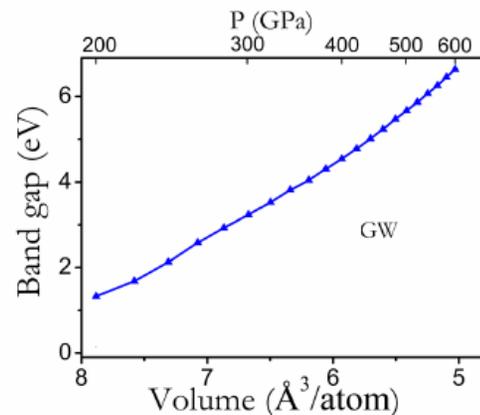
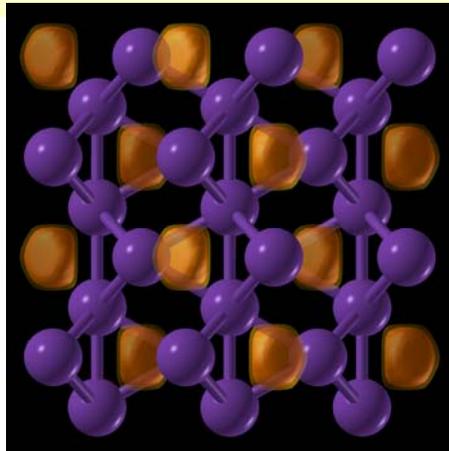
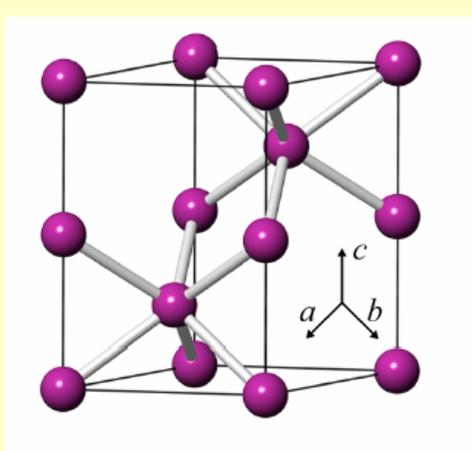


110 GPa

Электроны локализованы в «пустом месте» структуры, это и делает сжатый натрий неметаллом

Мы предсказали новую структуру, которая является прозрачным неметаллом!

Натрий становится прозрачным при давлении ~2 Мбар (Ma, Eremets, ARO et al., *Nature* 2009)

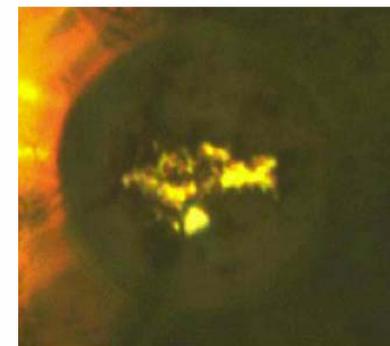
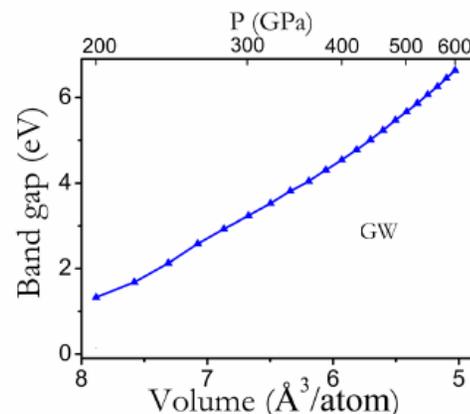
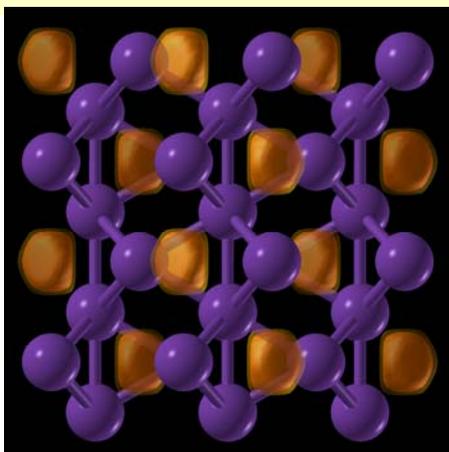
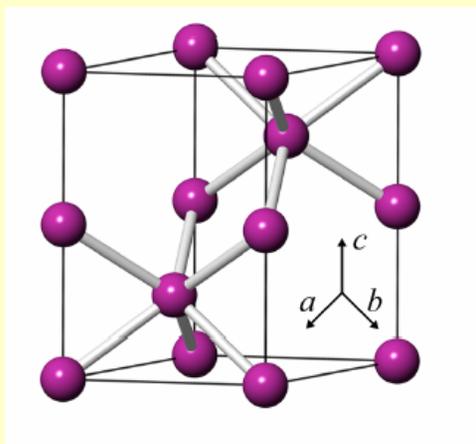


156 GPa

Электроны локализованы в «пустом месте» структуры, это и делает сжатый натрий неметаллом

Мы предсказали новую структуру, которая является прозрачным неметаллом!

Натрий становится прозрачным при давлении ~2 Мбар (Ma, Erements, ARO et al., *Nature* 2009)

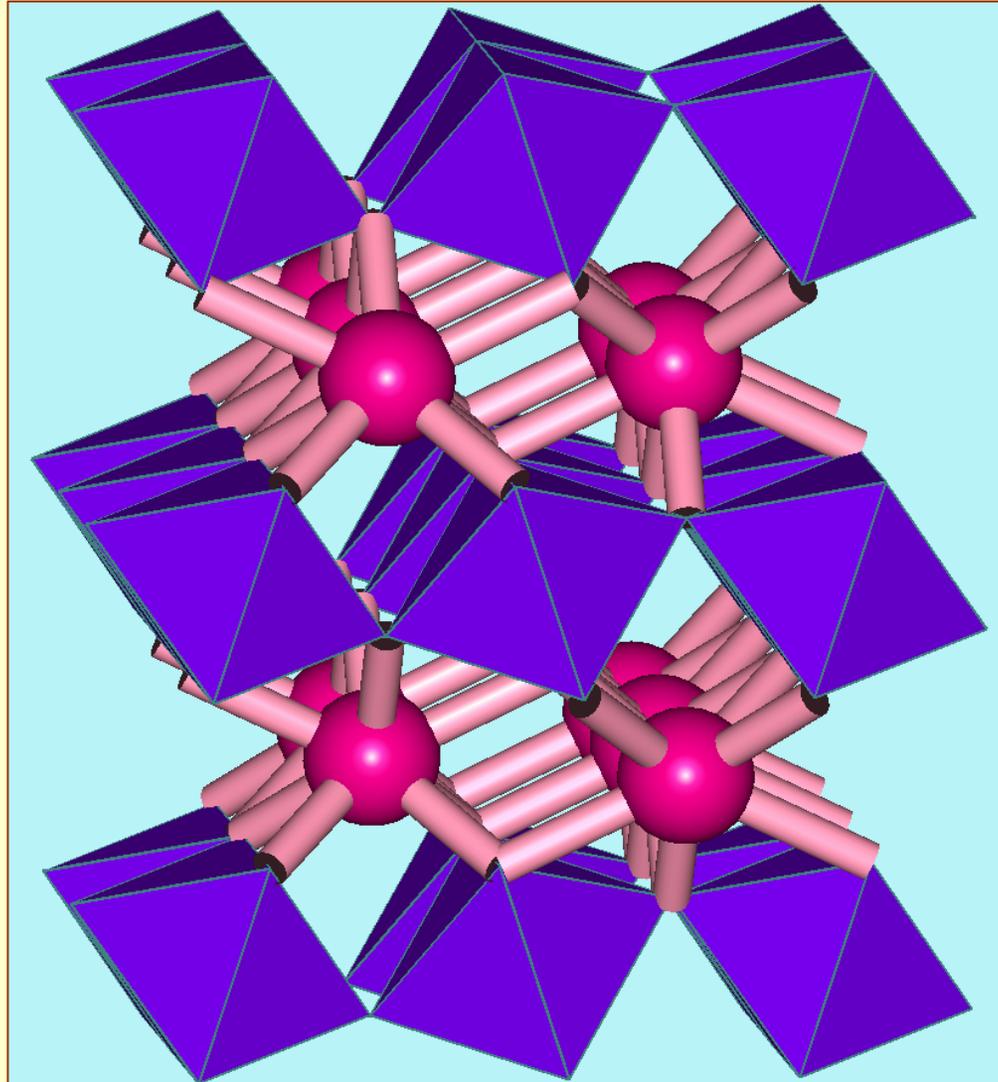


199 GPa

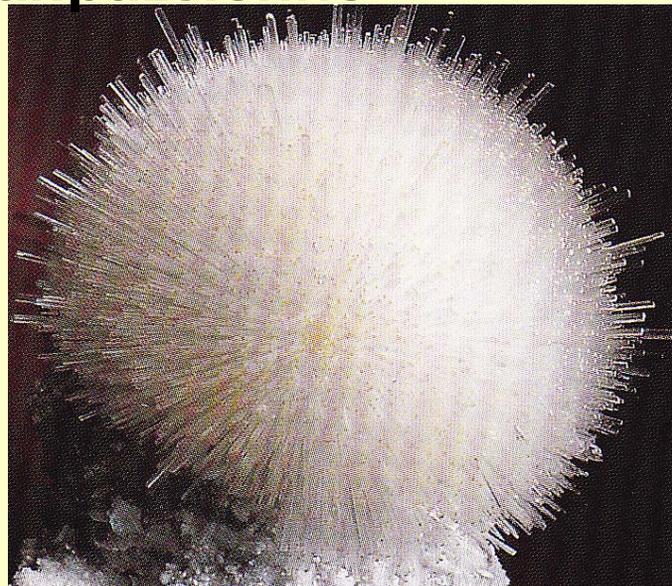
Электроны локализованы в «пустом месте» структуры, это и делает сжатый натрий неметаллом.

Такие вещества называют «электридами» (по аналогии с хлоридами, фторидами, и т.д.)

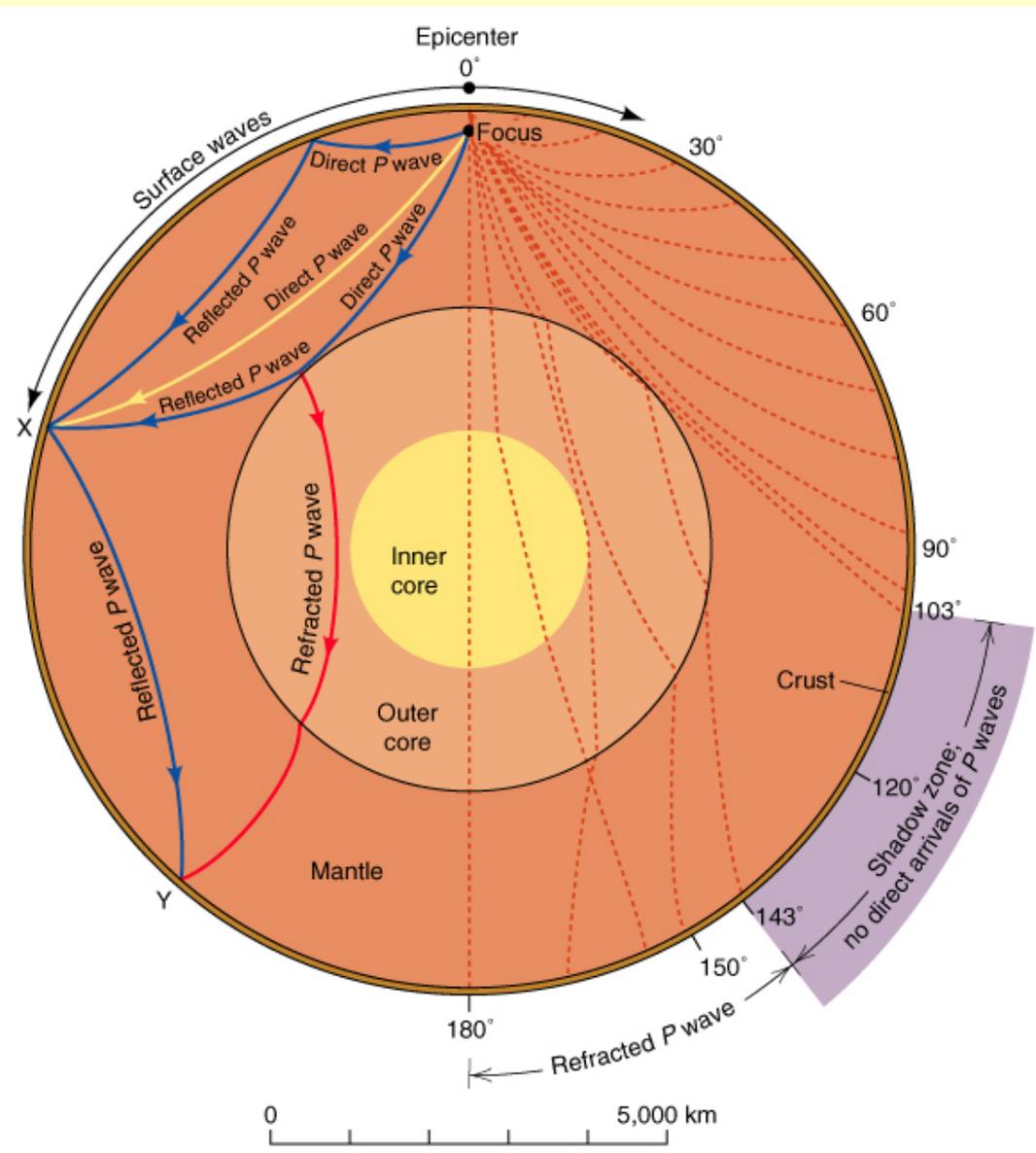
4. Материалы земных недр



Изучение минералов – не только эстетическое удовольствие, но и практически и фундаментально важное научное направление



Структура Земли известна по геофизическим данным



1906: Олдэм открыл жидкое ядро.

1914: Гутенберг вычислил глубину границы ядро-мантия.

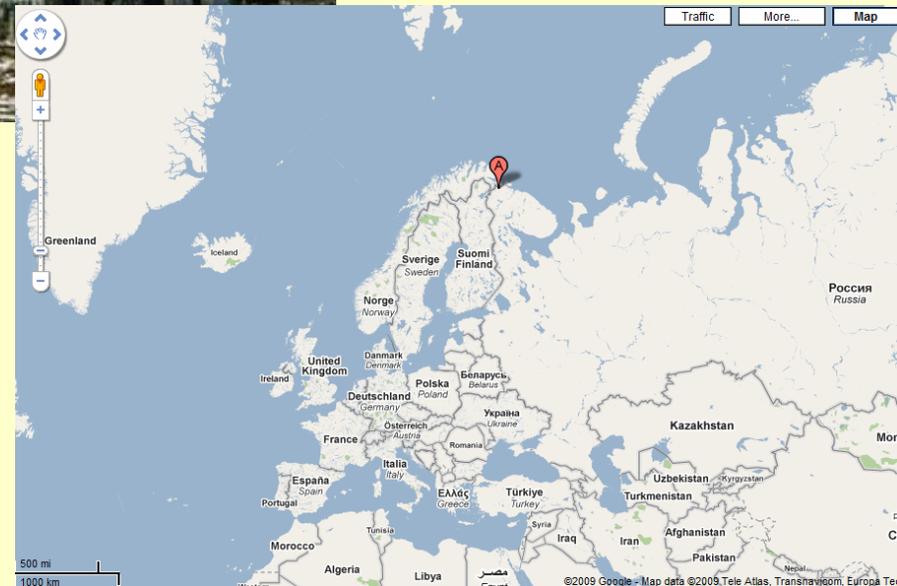
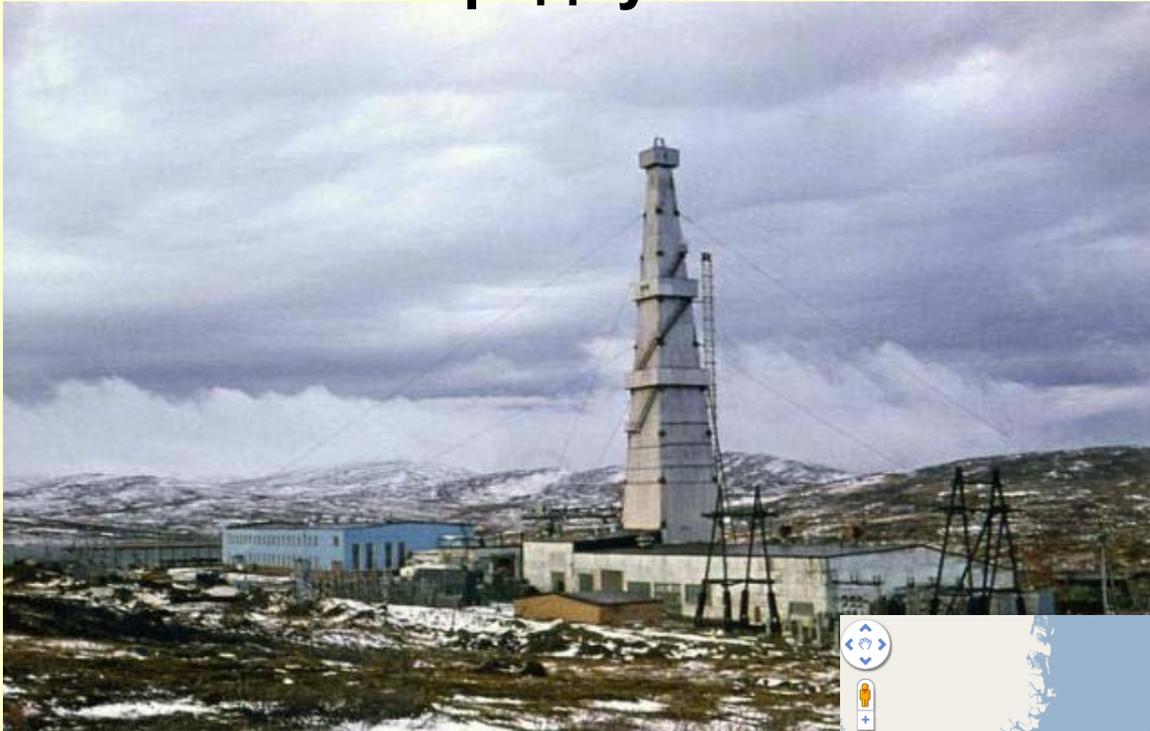
1936: Леманн открыла кристаллическое внутреннее ядро.

1981: Дзевонски создал глобальную сейсмологическую модель

1983: Лэй открыл разрыв на границе слоя D''

Давление в центре = **3.65 миллионов атмосфер,**
температура **~6000 К.**

**Радиус Земли 6371 км. Самая глубокая скважина
(Кольская сверхглубокая) - 12.3 км, менее 1/500
радиуса планеты...**



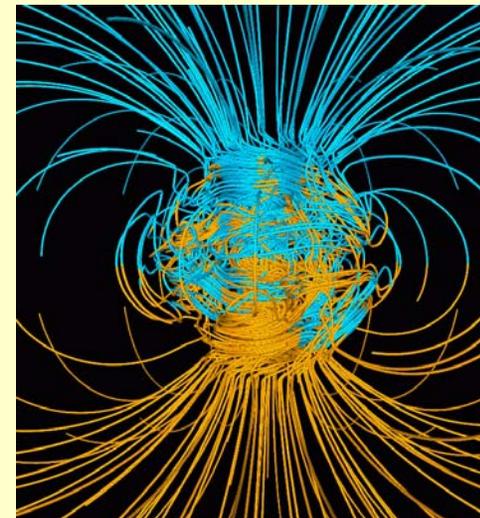
Недра Земли формируют ее облик – и обеспечивают жизнь на ней



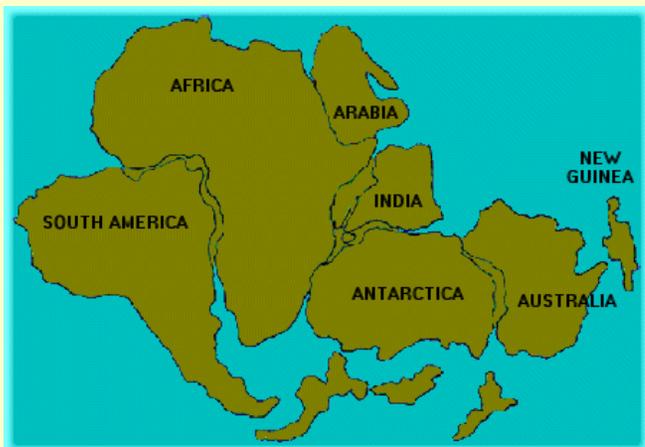
Землетрясения



Вулканизм



Магнитное поле защищает все живое от солнечного ветра



Дрейф континентов

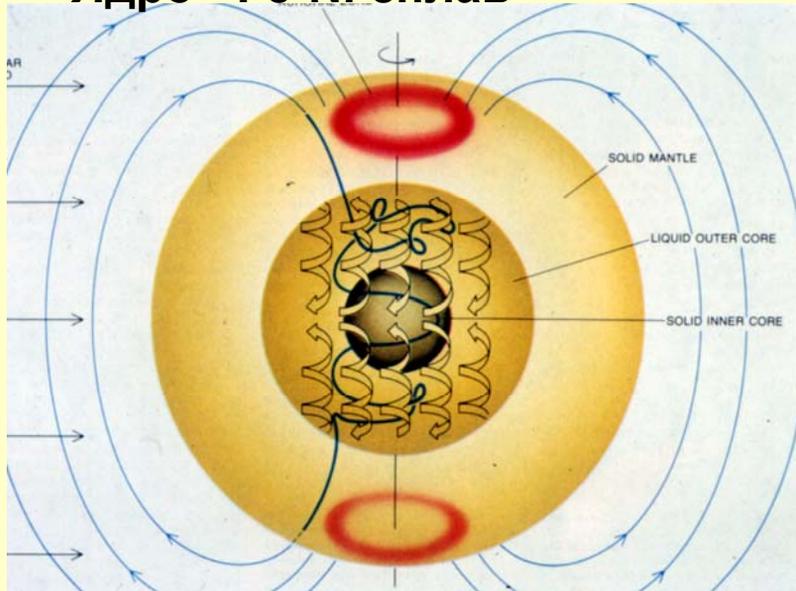
Конвекция в ядре создает магнитное поле, конвекция в мантии отвечает за тектонику плит – землетрясения, вулканизм, и т.д.



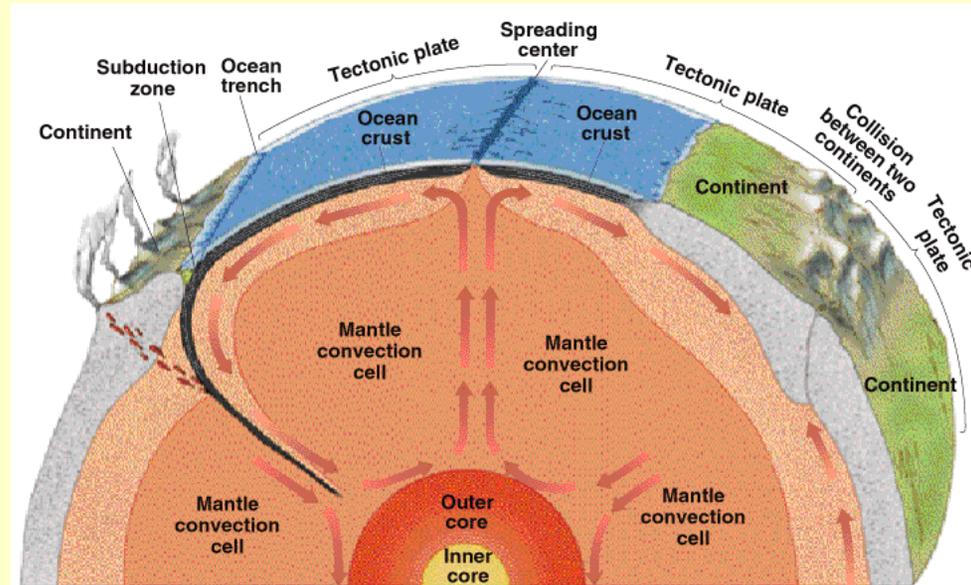
Ядро - Fe-Ni сплав



Мантия состоит из силикатов магния



Конвекция ядра



Конвекция мантии

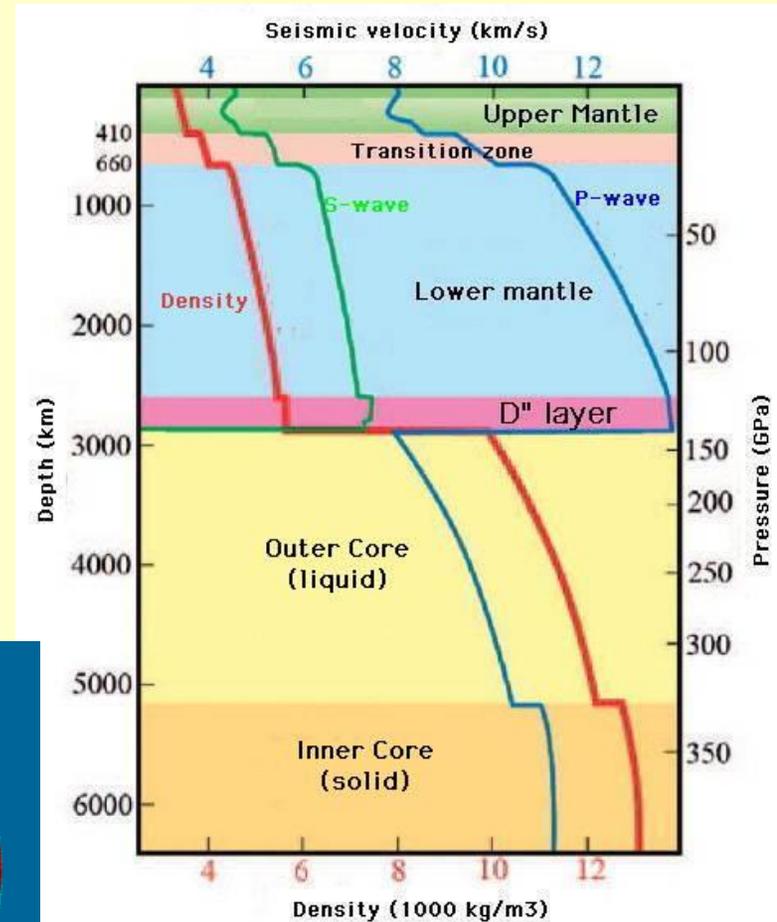
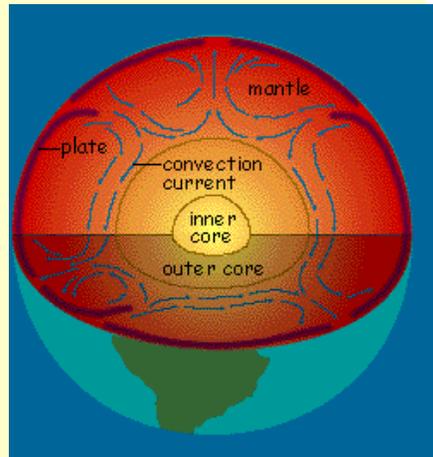
Температура в центре Земли ~5600 К

Внутреннее ядро твердое, внешнее – жидкое.

Определить температуру ядра можно, зная температуру плавления материала ядра

Работы D. Alfe (1999-2009): чистое железо плавится при давлении границы внутреннего и внешнего ядра при 6400 К.

Необходимо учесть эффект примесей (O, Si, S) – оценка снижается до 5600 К.



Эффект понижения температуры плавления примесями

Alloy	Melting point	Eutectic?	Bismuth	Lead	Tin	Indium	Cadmium	Thallium
Rose's metal	98 °C (208 °F)	no	50%	25 %	–	–	25%	–
Cerrosafe	74 °C (165 °F)	no	49%	37.7%	11.3%	–	8.5%	–
Wood's metal	70 °C (158 °F)	yes	50%	26.7%	13.3%	–	10%	–
Field's metal	62 °C (144 °F)	yes	32.5%	–	16.5%	51%	–	–
Cerrolow 136	58 °C (136 °F)	yes	49%	18%	12%	21%	–	–
Cerrolow 117	47.2 °C (117 °F)	yes	44.7%	22.6%	8.3%	19.1%	5.3%	–
Bi-Pb-Sn-Cd-In-Tl	41.5 °C (107 °F)	yes	40.3 %	22.2%	10.7%	17.7 %	8.1%	1.1 %

Сплав Вуда – плавится при 70 С. Сплав Bi-Pb-Sn-Cd-In-Tl – при 41.5 С!

Природа слоя D'' (2700-2890 км) долго оставалась загадкой



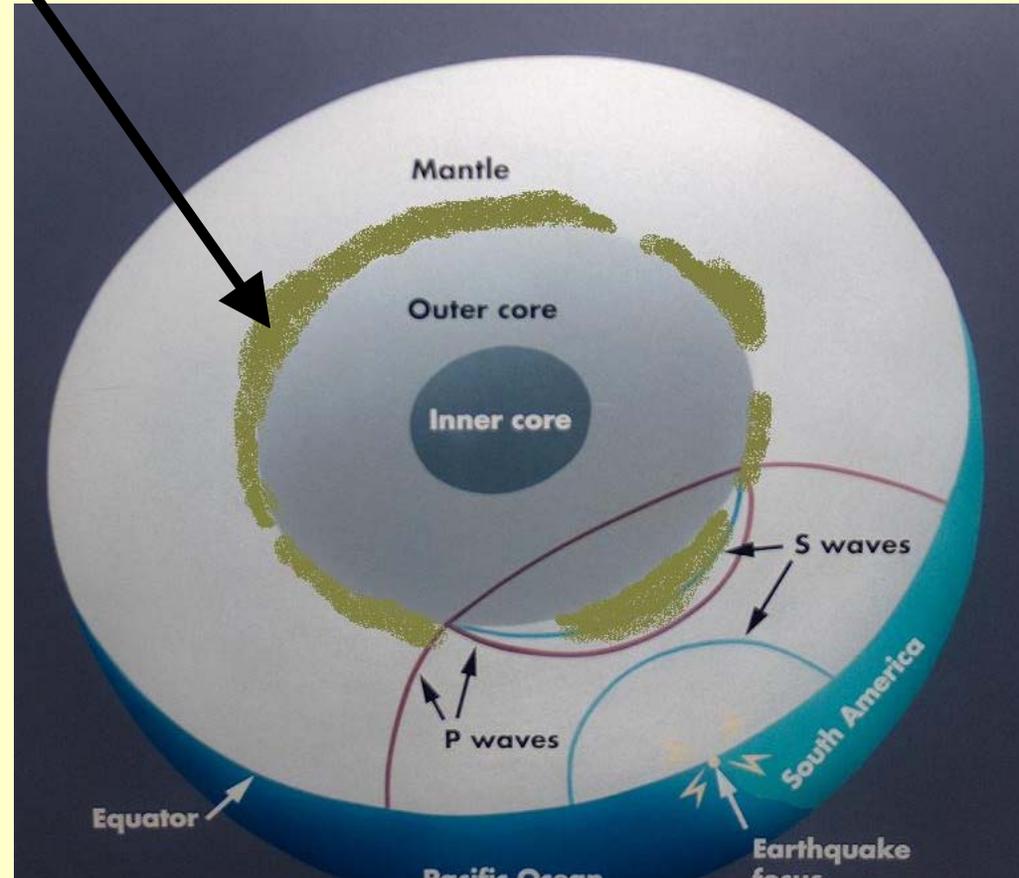
D'' – корень горячий мантийных потоков

Ожидается, что MgSiO_3 составляет ~75 vol.%

Странности слоя D'':
сейсмический разрыв,
анизотропия



Вспомним анизотропию цвета кордиерита!



Разгадка – в существовании нового минерала, $MgSiO_3$ пост-перовскитав слое D'' (2700-2890 км)

Post-Perovskite Phase Transition in $MgSiO_3$

Motohiko Murakami,^{1*} Kei Hirose,^{1*} Katsuyuki Kawamura,¹ Nagayoshi Sata,² Yasuo Ohishi²

22 January 2004; accepted 29 March 2004

www.sciencemag.org SCIENCE VOL 304 7 MAY 2004

855

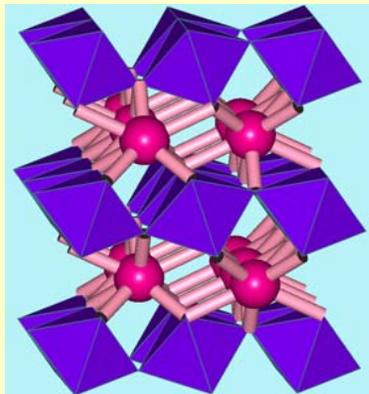
Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of $MgSiO_3$ in Earth's D'' layer

Artem R. Oganov¹ & Shigeaki Ono²

NATURE | VOL 430 | 22 JULY 2004 | www.nature.com/nature

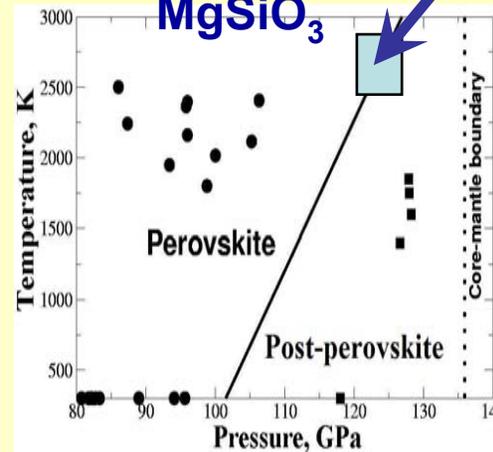
Received 24 March; accepted 27 May 2004; doi:10.1038/nature02701

445



$MgSiO_3$
пост-перовскит

Фазовая диаграмма $MgSiO_3$ D'' разрыв



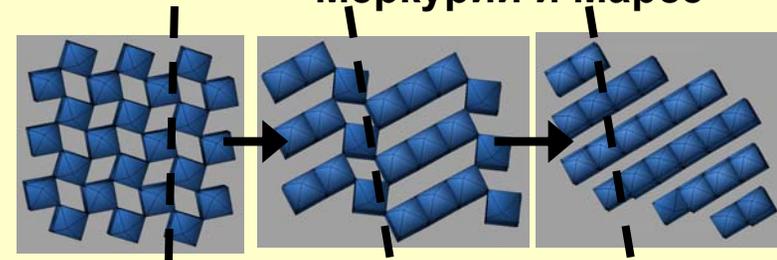
- Объясняет существование слоя D'', позволяет рассчитать его температуру
- Объясняет вариации длины дня
- Слой D'' растет по мере охлаждения Земли
- D'' отсутствует на Меркурии и Марсе

nature

Vol 438|22/29 December 2005|doi:10.1038/nature04439

Anisotropy of Earth's D'' layer and stacking faults in the $MgSiO_3$ post-perovskite phase

Artem R. Oganov¹, Roman Martoňák², Alessandro Laio², Paolo Raiteri² & Michele Parrinello²



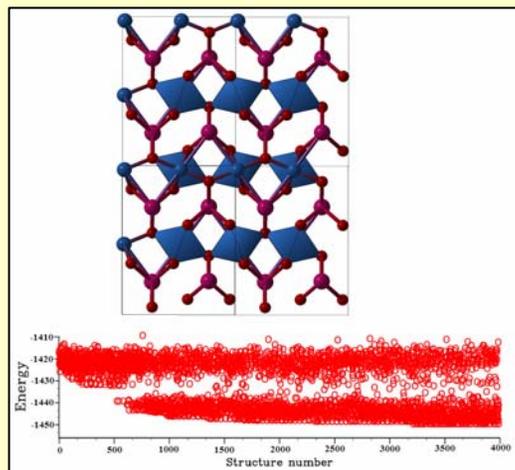
Предсказано новое семейство минералов

Пожтверждение – Tschauner (2008)

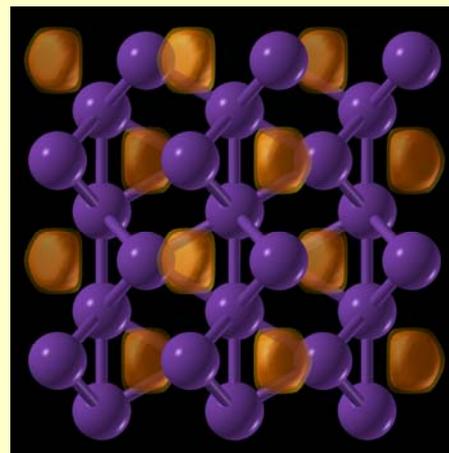
Структура вещества – ключ к познанию мира



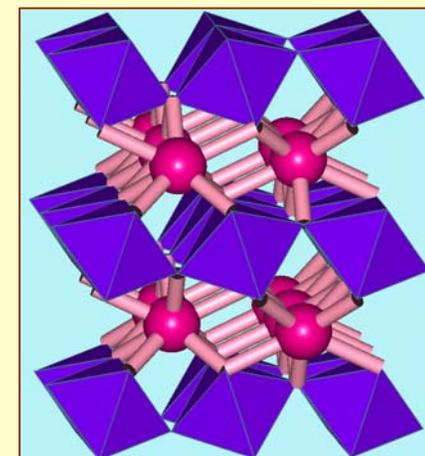
1. Структура определяет свойства



2. Предсказывать кристаллические структуры уже возможно



3. Компьютер учится предсказывать новые материалы



4. Углубляется понимание планетных недр

Благодарности:

Посвящается памяти Бориса Сергеевича Глыбина, моего учителя

Мои студенты, аспиранты и постдоки:



A. Lyakhov



Y. Ma



S.E. Boulfefel



C.W. Glass



Q. Zhu



Y. Xie

Коллеги из других лабораторий:

- F. Zhang (Perth, Australia)
- C. Gatti (U. Milano, Italy)
- G. Gao (Jilin University, China)
- A. Bergara (U. Basque Country, Spain)
- I. Errea (U. Basque Country, Spain)
- M. Martinez-Canales (UCL, U.K.)
- C. Hu (Guilin, China)
- M. Salvado & P. Pertierra (Oviedo, Spain)
- В.Л. Соложенко (Париж)
- Д.Ю. Пуцаровский, В.В. Бражкин (Москва)
- Пользователи программы USPEX (~700 человек) - <http://han.ess.sunysb.edu/~USPEX>