

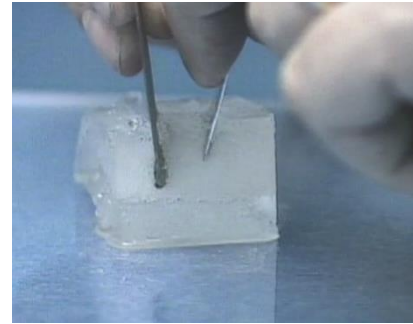
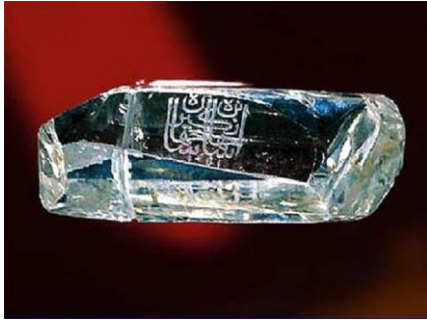
# Новые кристаллические материалы



**Артем Р. Оганов**

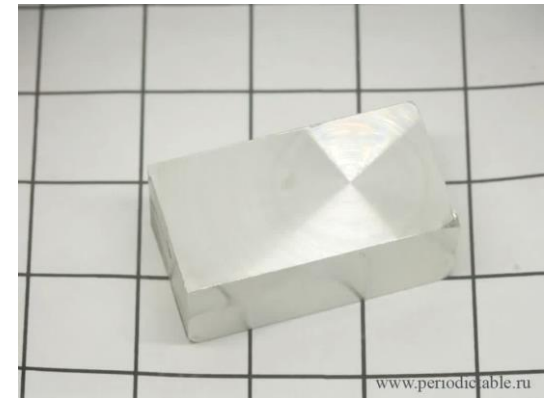
- (1) Сколтех*
- (2) МИСиС*
- (3) ГЕОХИ РАН*

# Новые технологии невозможны без суперматериалов

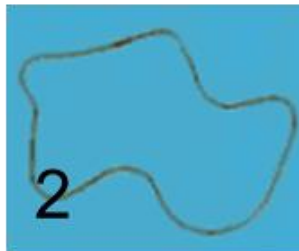


Алмаз: рекорд твердости и теплопроводности

Сверхпроводимость: возможна ли при комнатной температуре?



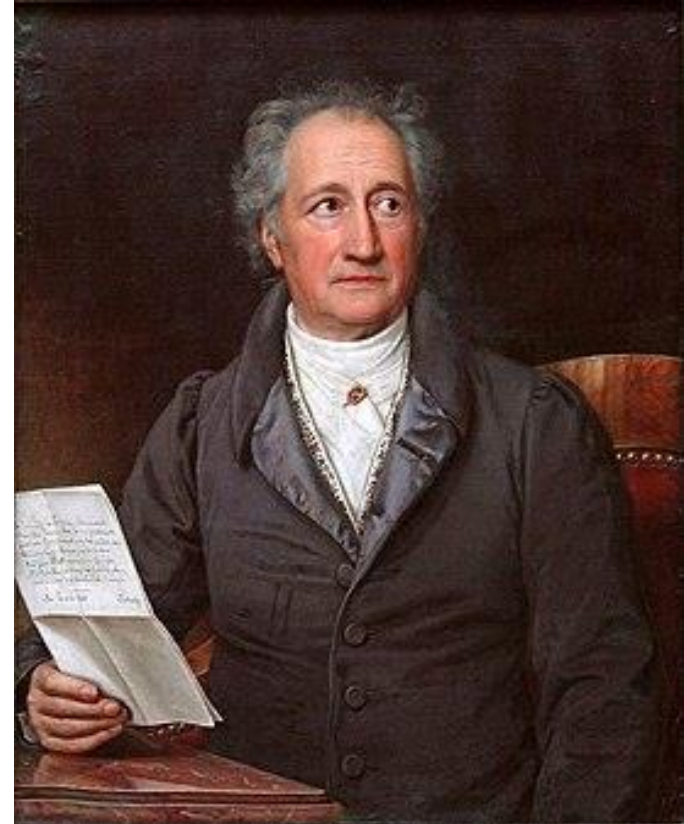
Фазовые превращения



Эффект памяти формы: обыкновенное чудо

## Иоганн Вольфганг Гёте (1749-1832):

**«Кристаллография... непродуктивна, существует только для себя самой и не имеет последствий... Не будучи где-либо полезной, она развивалась в основном внутри себя. Она дает разуму определенное ограниченное удовлетворение, и ее детали столь разнообразны, что ее можно описать как неисчерпаемую; по этой причине она завлекает даже первосортные умы столь крепко и столь надолго»**



# Кристаллы в природе и технике

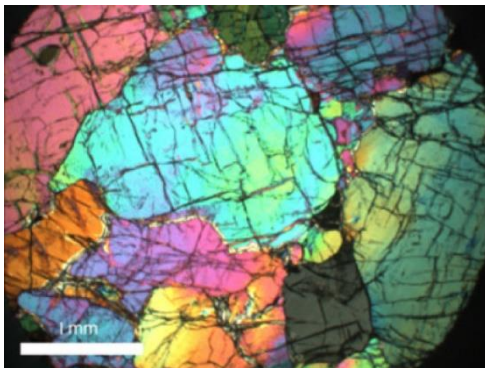
~89% вещества Земли – кристаллическое, 11% - в жидком состоянии.

100% вещества Луны – кристаллическое.

Камни в почках - кристаллические

Наиболее устойчивое состояние твердого тела – кристаллическое (аморфное, или стеклообразное, менее устойчиво).

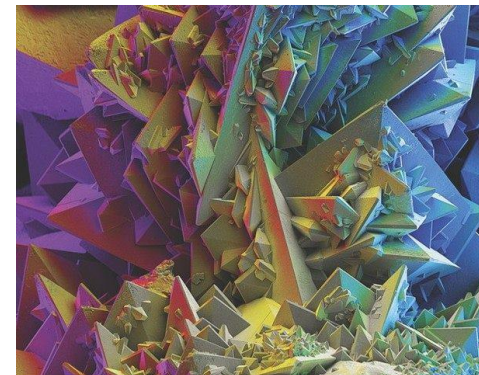
Практически все металлы и сплавы, большинство керамических материалов – кристаллические.



Шлиф горной породы в поляризационном микроскопе



Срез железного метеорита

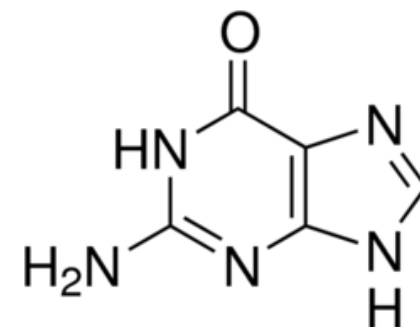


Кристаллы оксалата кальция – вещества почечных камней

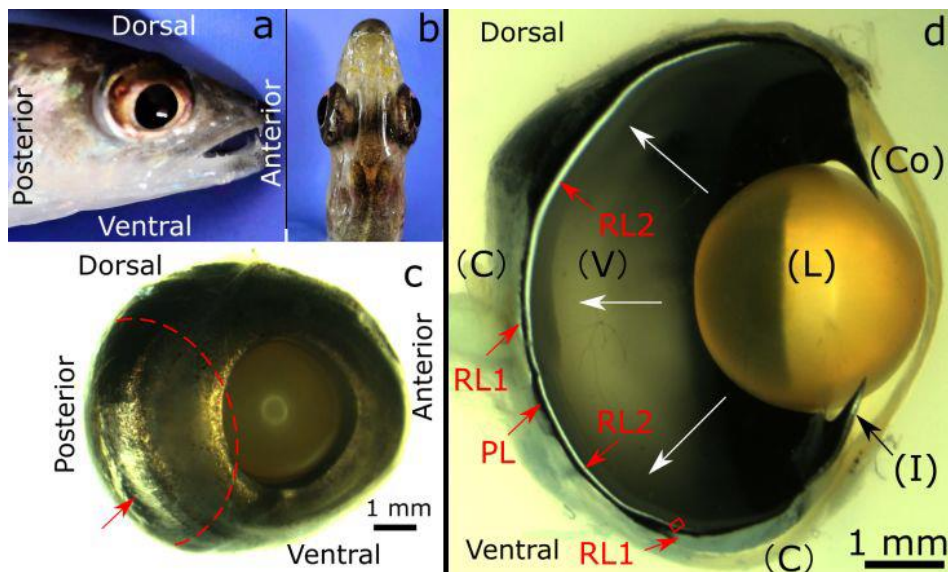


# Из недавнего емейла:

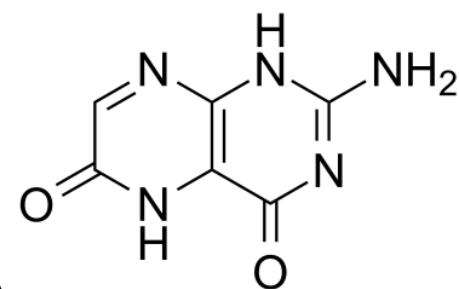
«I was going to share with you some results we recently submitted, where USPEX helped us decipher the composition and structure of a biogenic molecular crystal occurring in the eyes of zander fish».



Окраска хамелеонов, иридизация рыбьей чешуи, отражающий слой рыбьих глаз: фотонные кристаллы на основе кристалликов гуанина



Ксантоптерин: его кристаллы слагают второй отражающий слой в глазах судака (Zhang, *JACS* 2019).



Восточный шершень использует его для преобразования солнечного света в электричество (Plotkin, 2010)!



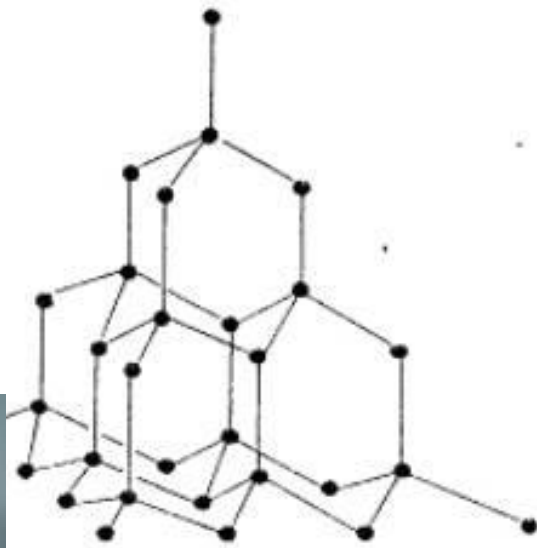
# Кристаллы белков в легких астматиков

[Persson et al., *Science* 2019]

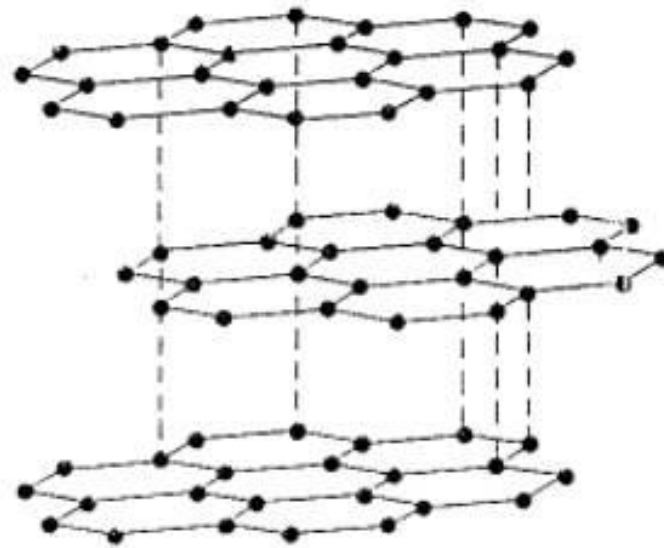




# Свойства вещества определяются его структурой



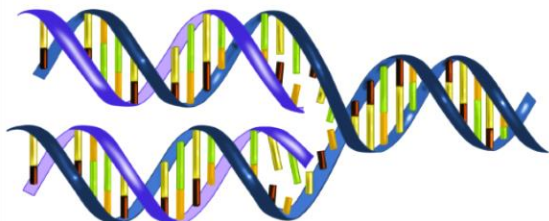
diamond



graphite

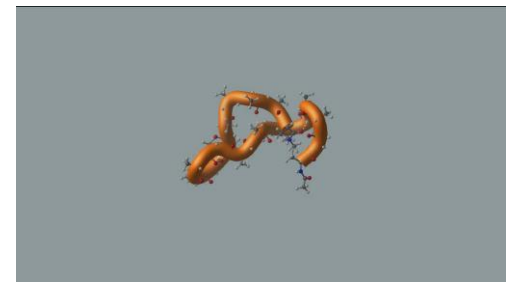


Пример: графит и алмаз имеют одинаковый химический состав (C), но противоположные свойства – сверхтвердый алмаз и сверхмягкий графит. Эти свойства объясняются различной структурой.



ДНК и ее репликация

Функции биомолекул определяются их структурой

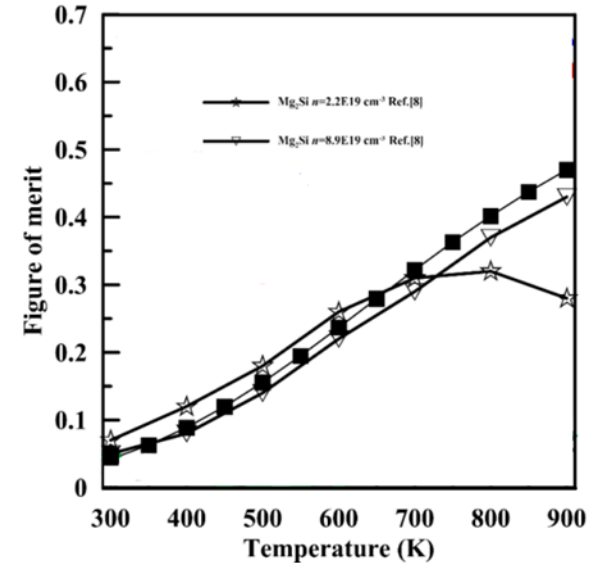
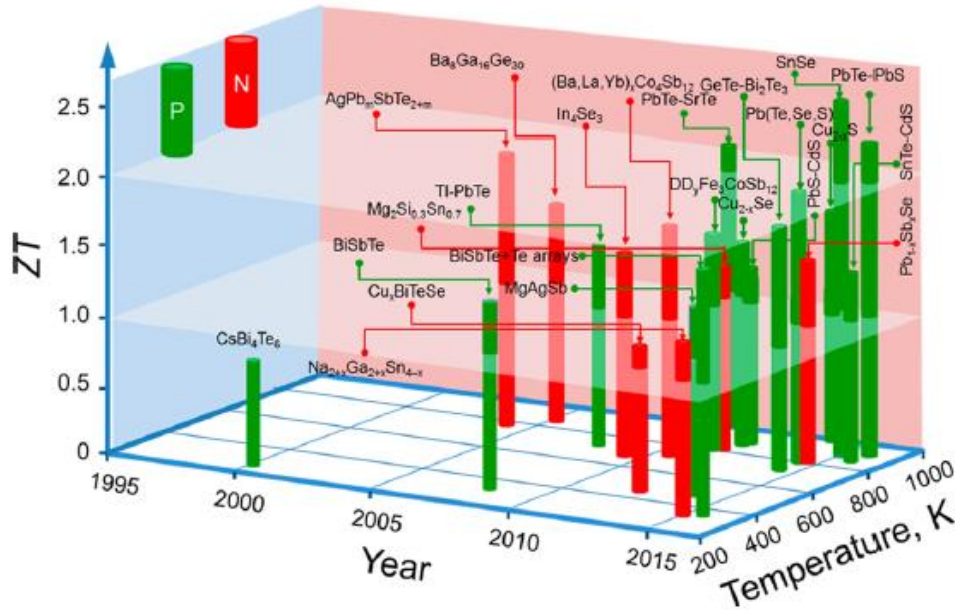


Структура белков

# Пример: поиск новых термоэлектрических материалов

“One shouldn't work on semiconductors, that is a filthy mess; who knows whether any semiconductors exist”

-W. Pauli, letter to R. Peierls (1931)



[Fan & Oganov (2018)]

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$$

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}$$

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_H} \frac{\sqrt{1+zT} - 1}{\sqrt{1+zT} + \frac{T_C}{T_H}} \quad \text{- макс. КПД прибора}$$



# Быстрые и точные расчеты термоэлектрических свойств – программа AICON (Fan & Oganov, 2020, 2021).



Computer Physics Communications  
Volume 251, June 2020, 107074

AICON: A program for calculating thermal conductivity quickly and accurately ☆, ☆☆

Tao Fan , Artem R. Oganov

Computer Physics Communications 266 (2021) 108027



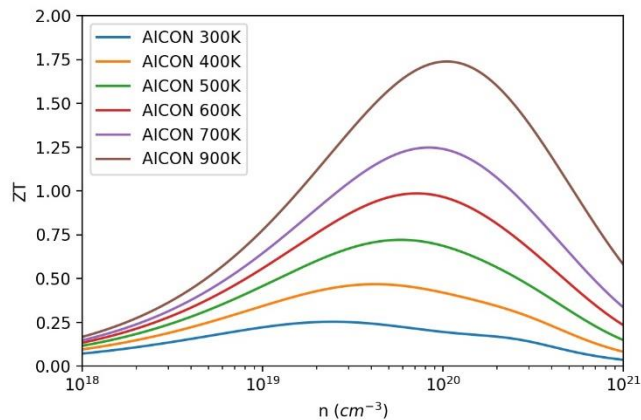
Contents lists available at ScienceDirect

Computer Physics Communications

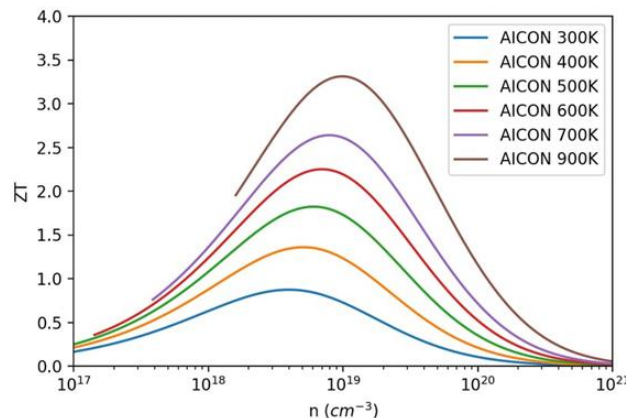
[www.elsevier.com/locate/cpc](http://www.elsevier.com/locate/cpc)

AICON2: A program for calculating transport properties quickly and accurately ☆, ☆☆

Tao Fan <sup>\*</sup>, Artem R. Oganov



AlTe, n-тип



**Предсказанные нами материалы имеют ZT до ~3.4. В случае подтверждения, будет рекордом.**

# Новые перспективные термоэлектрики (Fan & Oganov, *J. Mater. Chem C*, 2021).

**Table 1** Compounds with calculated maximum  $ZT$  values larger than 1 in temperature range 300–1000 K. The entry id corresponds to its Materials ID in the Materials Project

Formula	Entry id	Doping type	$PF_{\max}$ ( $\mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ )	$ZT_{\max}$
CoAsS	mp-16363	p-Type	90.58	1.14
CoAsSe	mp-1226036	p-Type	101.91	1.25
PtSnSe	mp-1218926	p-Type	63.22	1.51
RhAsSe	mp-1228724	p-Type	103.27	1.13
RhPSe	mp-1102531	p-Type	105.54	1.21
IrBiSe	mp-1103228	p-Type	73.27	1.18
IrSbTe	mp-1102430	p-Type	96.18	1.43
CdSe <sub>2</sub>	mp-1095493	n-Type	21.77	1.35
KAcTe <sub>2</sub>	mp-863710	n-, p-type	11.05(n), 12.61(p)	2.17(n), 2.24(p)
RbAcTe <sub>2</sub>	mp-862797	n-, p-type	13.51(n), 13.11(p)	2.93(n), 2.72(p)
CsAcTe <sub>2</sub>	mp-867341	n-, p-type	10.35(n), 12.22(p)	2.84(n), 3.07(p)
GaAcTe <sub>2</sub>	mp-861884	n-, p-type	29.58(n), 7.68(p)	6.99(n), 3.05(p)
InAcTe <sub>2</sub>	mp-867112	n-, p-type	29.83(n), 10.89(p)	2.99(n), 1.67(p)
TlAcTe <sub>2</sub>	mp-865028	n-, p-Type	36.01(n), 23.03(p)	4.27(n), 3.26(p)
Hg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	mp-1103510	p-Type	67.72	1.63
Cd <sub>2</sub> In <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	mp-1226914	p-Type	27.29	1.12
Hg <sub>2</sub> In <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	mp-22356	p-Type	41.04	1.30
Nb <sub>6</sub> Sb <sub>4</sub> Te <sub>10</sub>	mp-569571	p-Type	37.13	1.11
MgTe	mp-1008786	p-Type	52.55	1.32

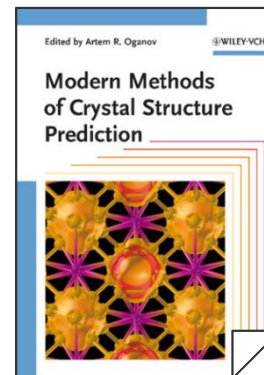
# Предсказание кристаллической структуры



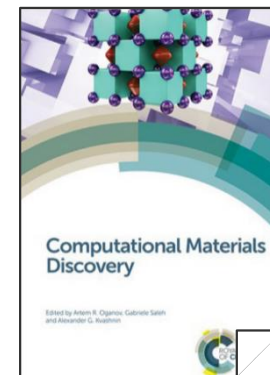
Faraday Discussions (2018)



Nature Reviews Materials (2019)



2011



2018



# Долгое время предсказание кристаллических структур считалось невозможным



## 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

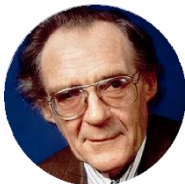


Jerome Karle

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



Angelo Gavezzotti



John Maddox

*Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 309–314

309

### 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:

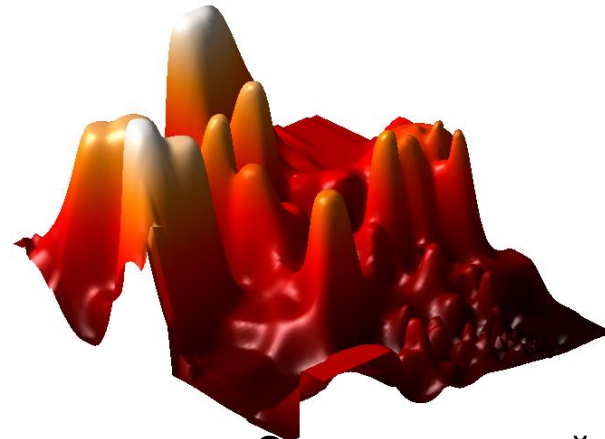
ONE of the continuing scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solids from a knowledge of their chemical composition. Who, for example, would guess that graphite, not diamond, is the thermodynamically stable allotrope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

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

- Колоссальное число возможных структур!

# USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography)

- Сочетание эволюционного алгоритма и квантово-механических расчетов.
- >8000 пользователей.
- Решает «нерешаемую» задачу предсказания кристаллических структур.



Энергетический ландшафт Au<sub>8</sub>Pd<sub>4</sub>



[uspex-team.org](http://uspex-team.org)



Samrath Lal Chaplot

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

- Первая статья про наш метод

Квантово-механические расчеты (теория функционала плотности):

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{e-n}[\rho(r)] + v_H[\rho(r)] + v_{xc}[\rho(r)]\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$



W. Kohn

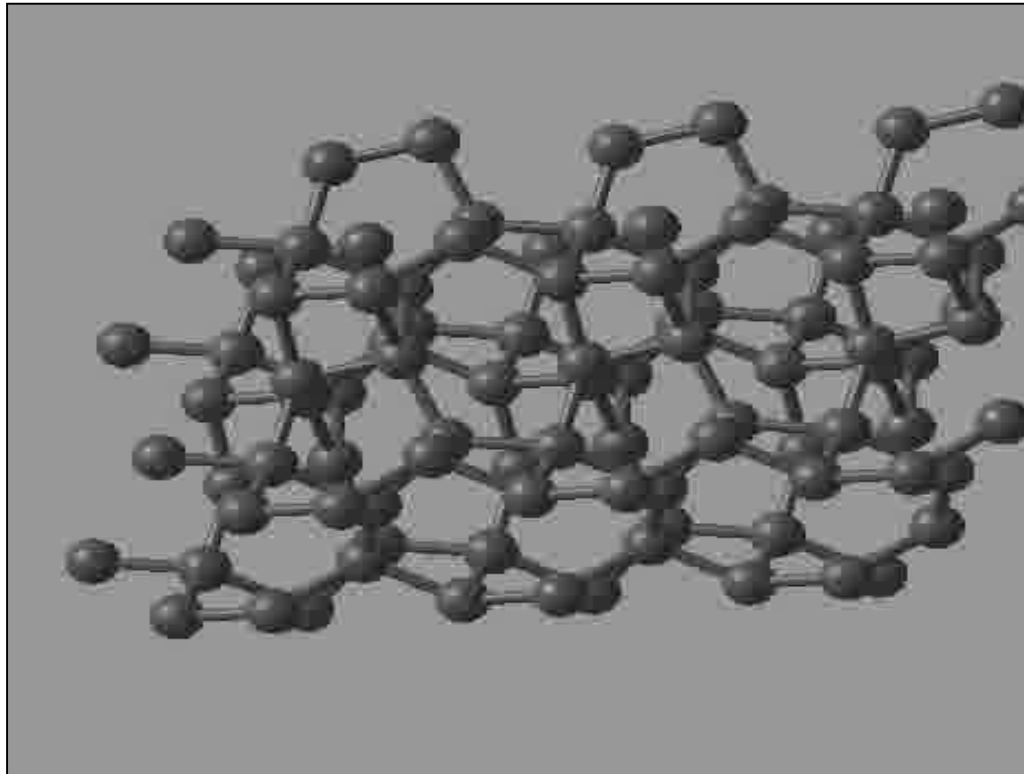
Nobel Prize in Chemistry 1998



E. Schroedinger

Nobel Prize in Physics 1933

# Предсказание кристаллических структур исходя лишь из законов физики - реальность



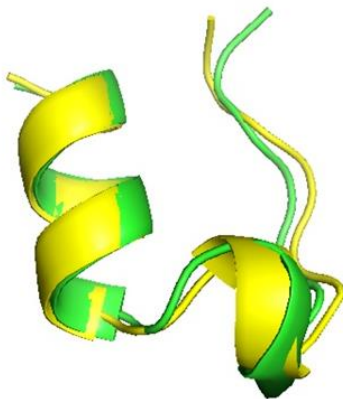
Углерод при 100 ГПа: стабильная модификация - алмаз



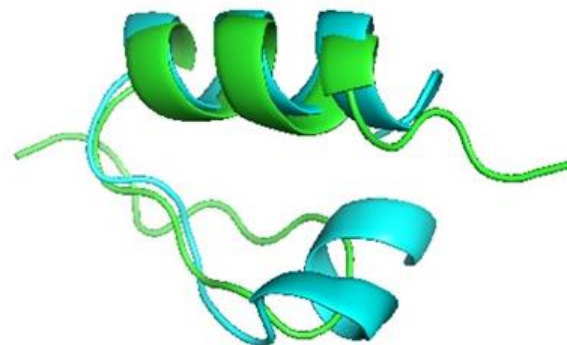
**USPEX может предсказывать очень сложные  
структуры – например, белков**  
[Rachitsky, Kruglov, Finkelstein, Oganov, submitted]



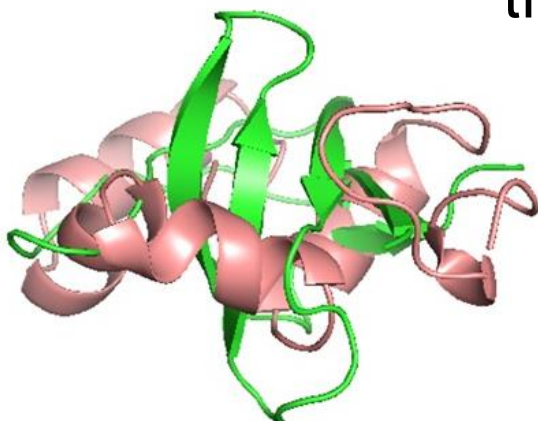
chignolin



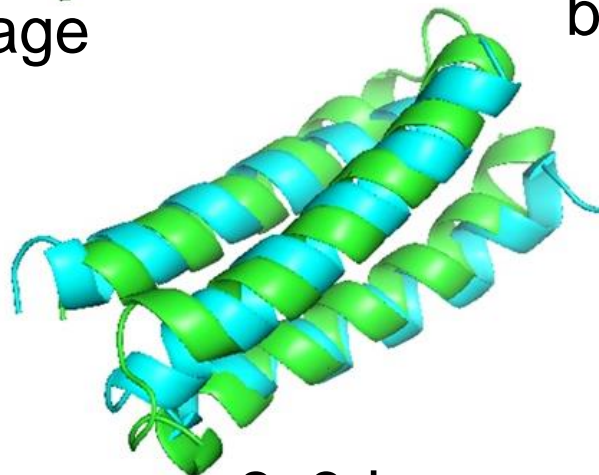
trp-cage



bba

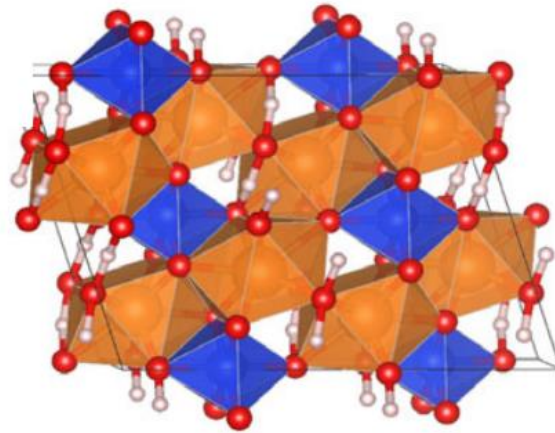


1shf

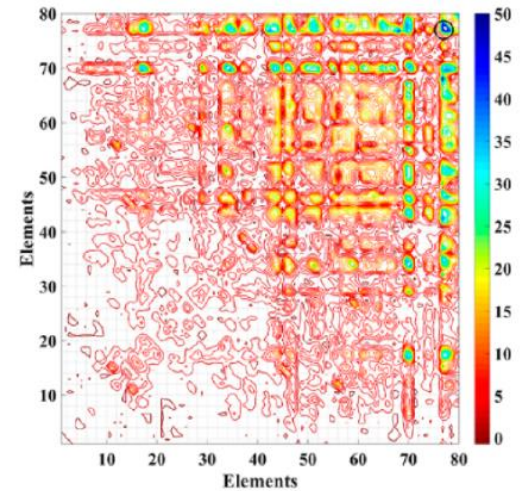


2a3d

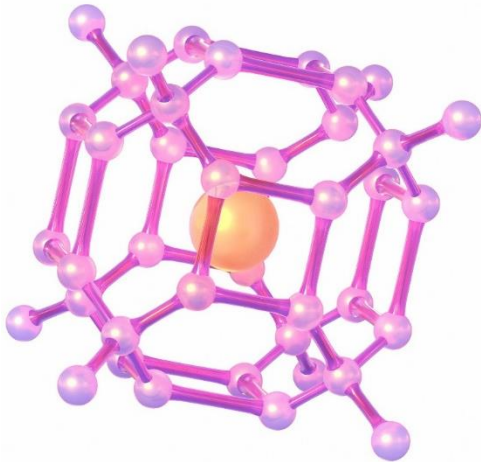
# Несколько недавних историй



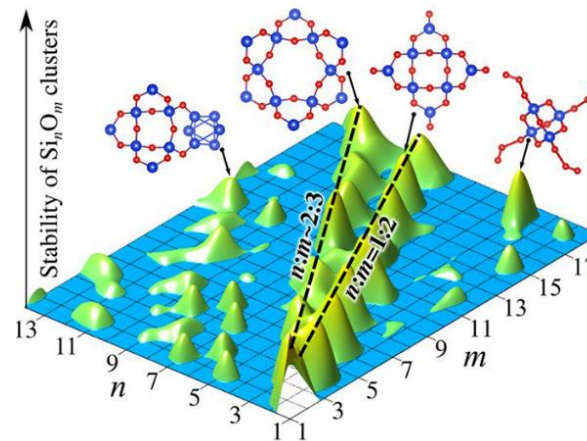
II. Откуда на Земле вода?



IV. От свойств атомов к дизайну материалов

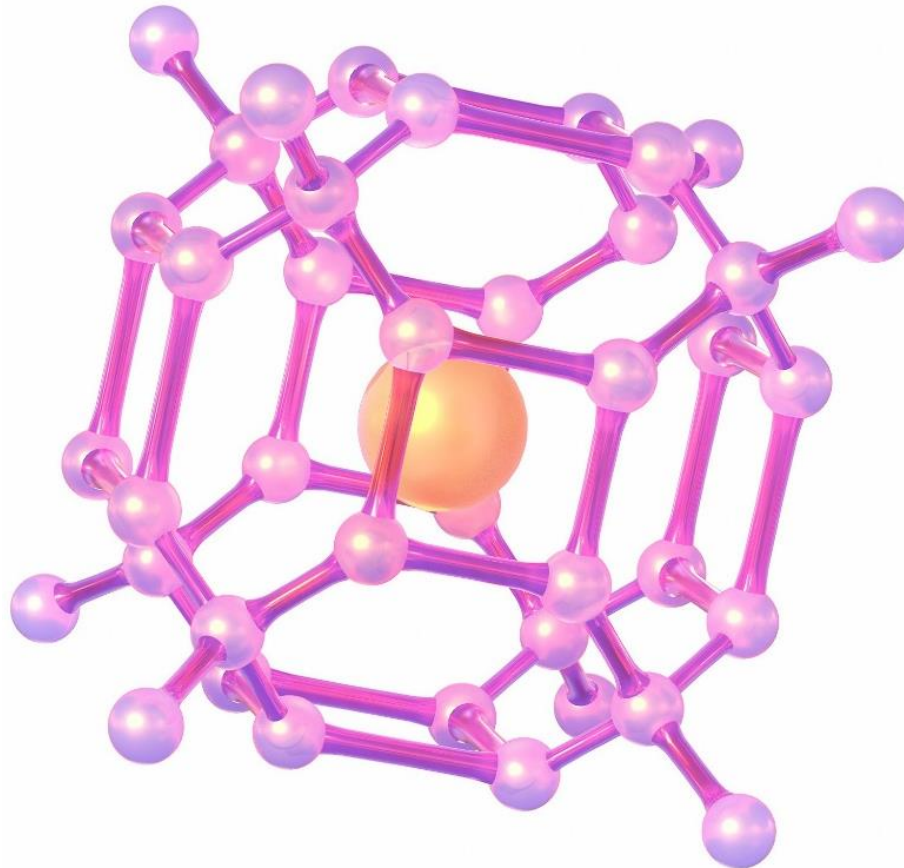


I. Рекорд высокотемпературной сверхпроводимости



III. Предсказание стабильных молекул

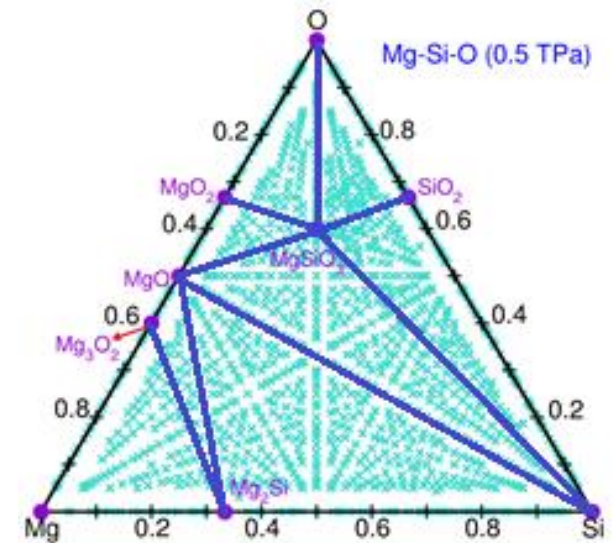
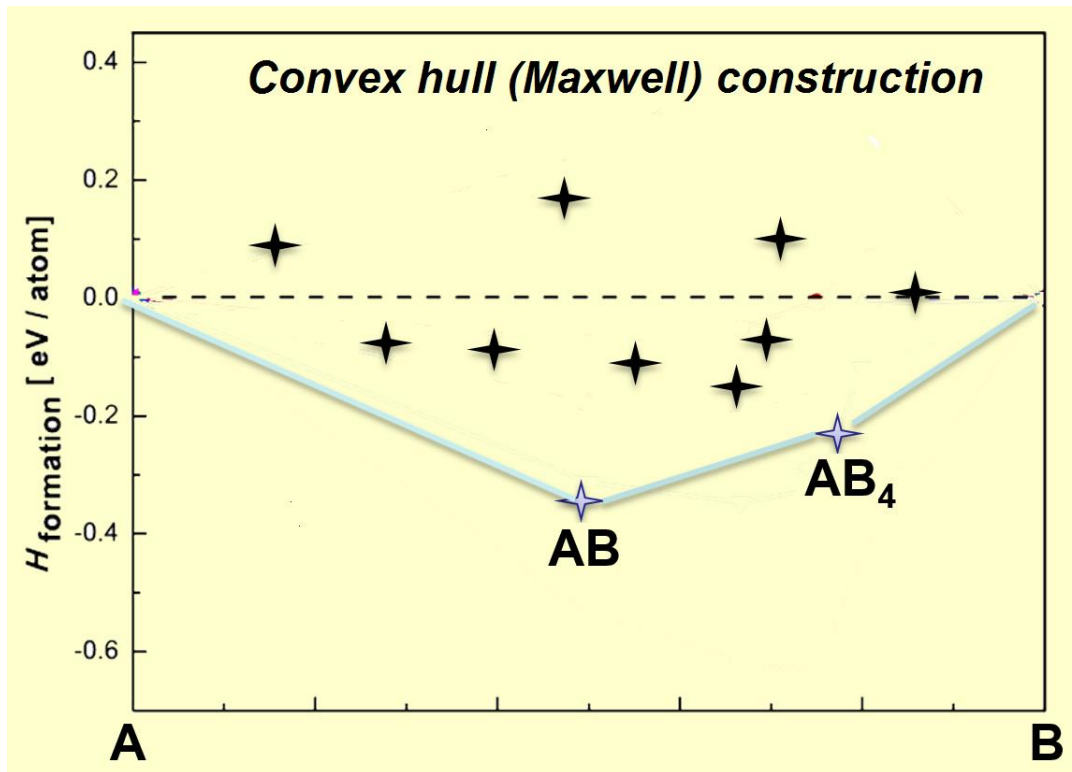
# I. Рекорды высокотемпературной сверхпроводимости





# Предсказание стабильных соединений – через конструкцию Максвелла («выпуклая оболочка», convex hull)

Термодинамическая стабильность в многокомпонентной системе



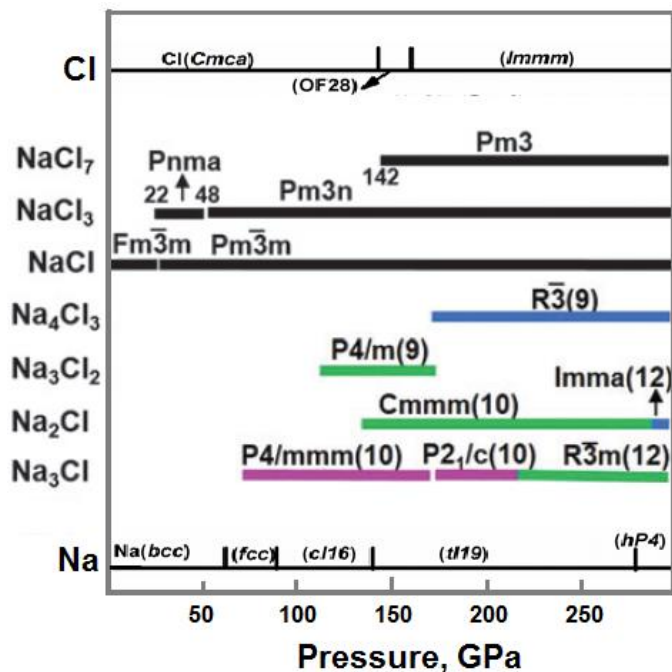
3-компонентная система  
Mg-Si-O при 500 ГПа  
(Niu & Oganov, *Sci. Rep.* 2015)

**Стабильное соединение – ниже любой линии распада!**

## Необычная химия самого обычного вещества

$\text{Na}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaCl}_3$ ,  $\text{NaCl}_7$  устойчивы под давлением

[Zhang W., Oganov A.R., et al. *Science* 342, 1502-1505]]

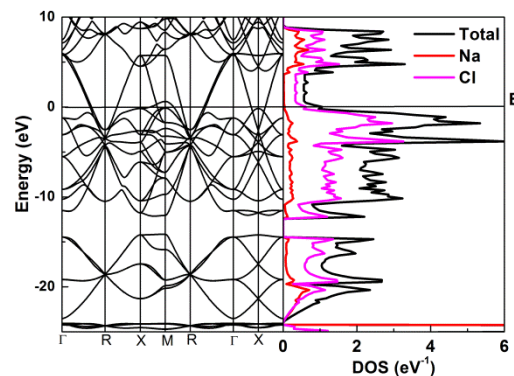
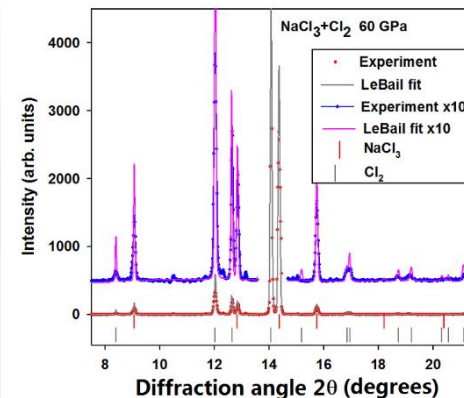
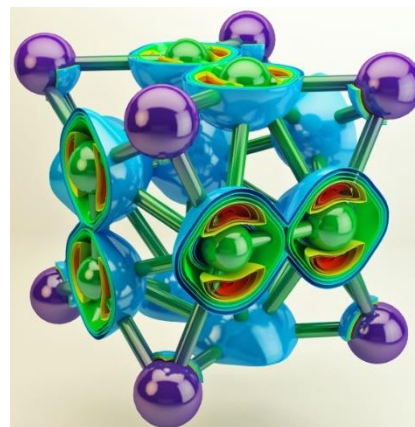


Области устойчивости хлоридов натрия

### Химические аномалии:

Двухвалентный хлор в  $\text{Na}_2\text{Cl}$ .

Сосуществование металлических и ионных блоков в  $\text{Na}_3\text{Cl}$ .

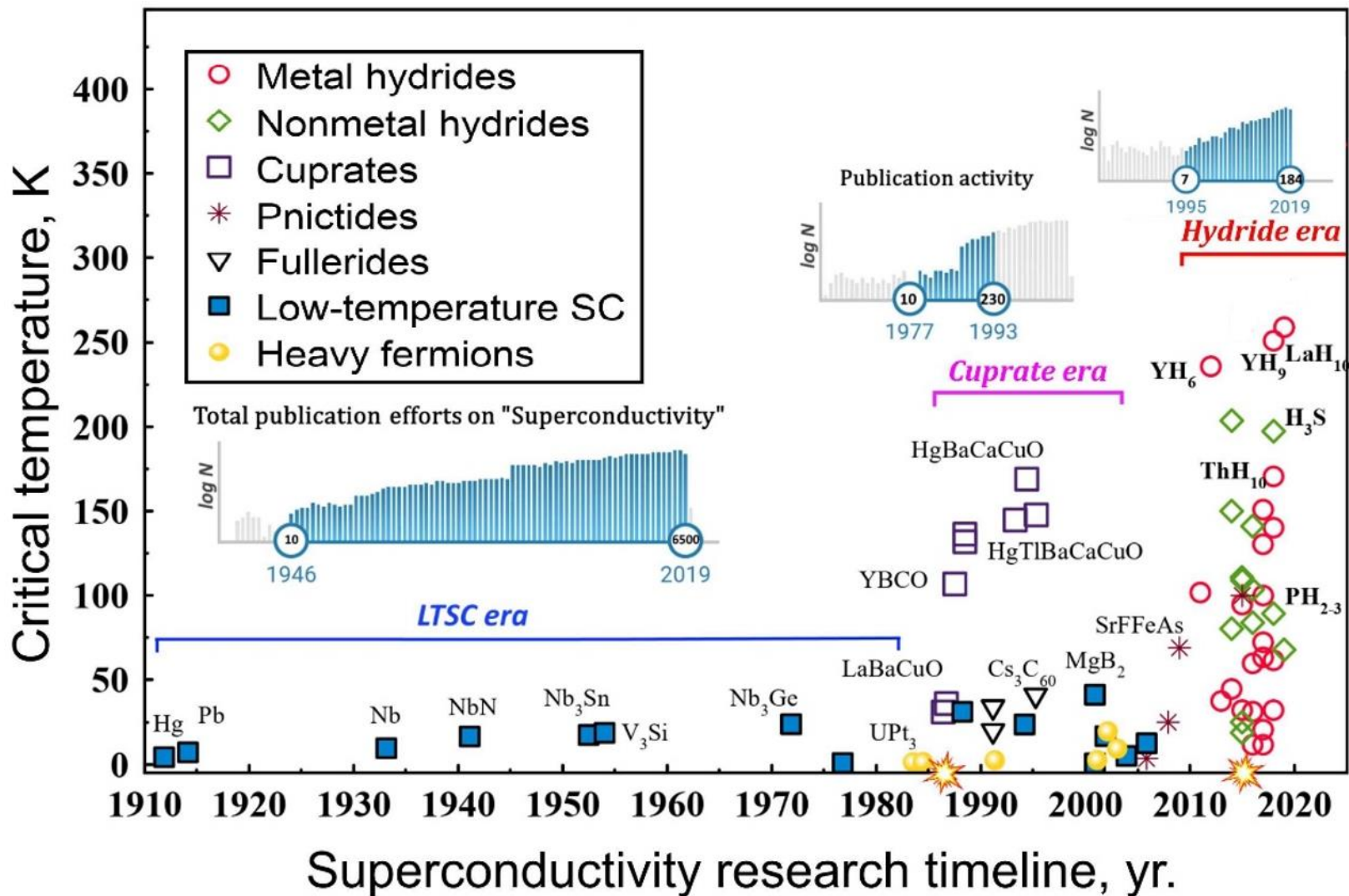


$\text{NaCl}_3$ : атомная и электронная структура, и дифракционный спектр

[Zhang, Oganov, et al., *Science* (2013)]

[Saleh & Oganov, *PCCP* (2015)]

# Рекорды высокотемпературной сверхпроводимости: гидридный прорыв.

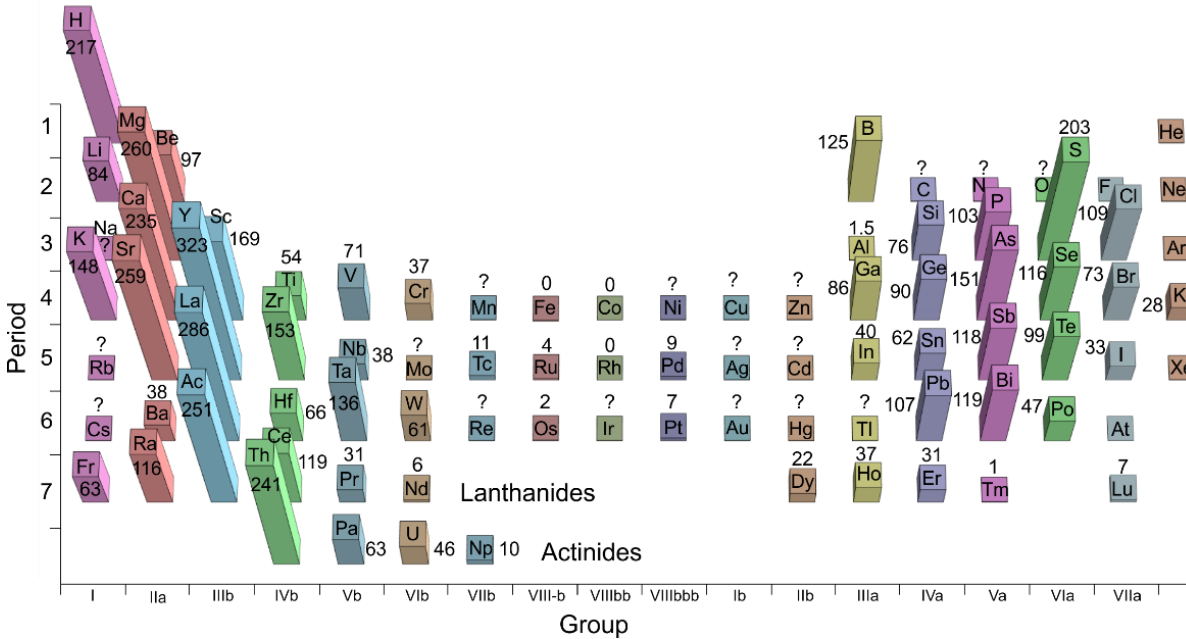




# Связь сверхпроводимости и химии: гипотеза и тест на

Ac-H и Th-H [Semenok & Oganov, *JPCL*, 2018]

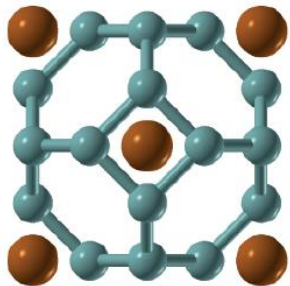
[Semenok & Oganov, *Curr. Opin. Solid State & Mater. Sci.*, 2020]



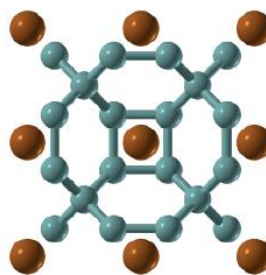
$\text{LaH}_{10}$ : рекорд (260 K @ 190 ГПа)  
(Somayazulu et al., 2019).

Тест идеи: гидриды Th и Ac  
имеют высокую  $T_c$ .

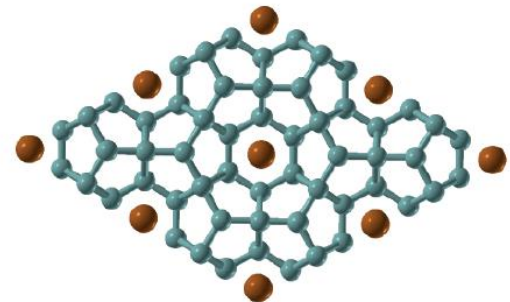
Атом металла **ОЧЕНЬ** важен!



$\text{CaH}_6$   
( $T_c = 220\text{--}235$  K)



$\text{LaH}_{10}$  ( $T_c = 274\text{--}286$  K)  $\text{AcH}_{10}$  ( $T_c = 226\text{--}251$  K)  
 $\text{YH}_{10}$  ( $T_c = 305\text{--}326$  K)  $\text{ThH}_{10}$  ( $T_c = 220\text{--}241$  K)

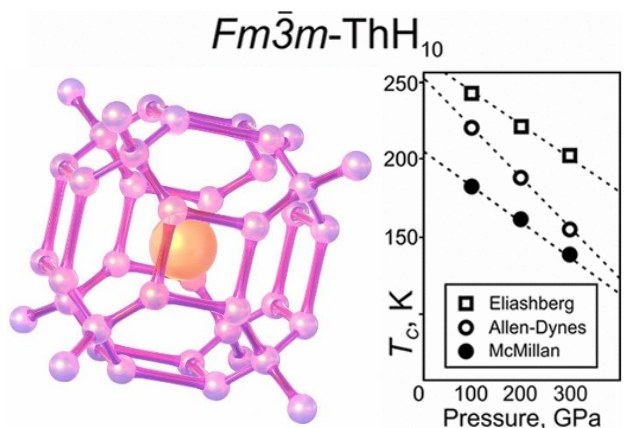


$\text{AcH}_{16}$   
( $T_c = 221\text{--}241$  K)

# Супергидрид тория $\text{ThH}_{10}$ ( $T_c = 159\text{-}161\text{ K}$ ) [Semenok, Troyan, Oganov, *Materials Today* 2020]

Соединение  $\text{ThH}_{10}$  было предсказано нами в 2018 году и уже через год синтезировано при 174 ГПа!

Теория при 174 ГПа дает  $T_c=167\text{-}183\text{ K}$ . Эксперимент:  $T_c = 161\text{ K}$ .



ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES

Research Article

### High-Temperature Superconductivity in a Th-H System under Pressure Conditions

Alexander G. Kvashnin<sup>†‡</sup>, Dmitrii V. Semenov<sup>†‡</sup>, Ivan A. Kruglov<sup>§</sup>, Izabela A. Wrona<sup>¶</sup>, and Artem R. Oganov<sup>†§</sup>

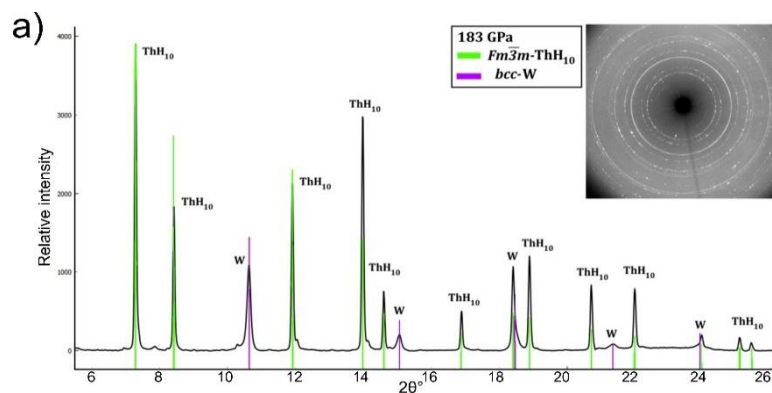
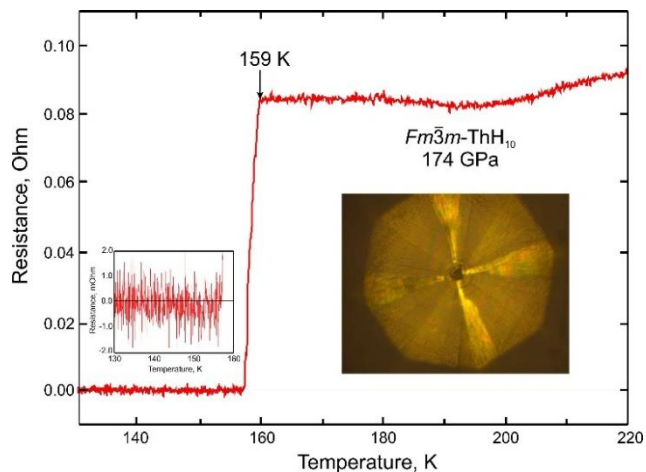
<sup>†</sup> Skolkovo Institute of Science and Technology, Skolkovo Innovation Center, 3 Nobel Street, Moscow 143026, Russia  
<sup>‡</sup> Moscow Institute of Physics and Technology, 9 Institutskiy Lane, Dolgoprudny 141700, Russia  
<sup>§</sup> Dukhov Research Institute of Automatics (VNIIA), Moscow 127055, Russia  
<sup>¶</sup> Institute of Physics, Jan Dlugosz University in Czestochowa, Armii Krajowej 13/15 Avenue, 42-200 Czestochowa, Poland  
<sup>||</sup> International Center for Materials Discovery, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10 (50), pp 43809–43816  
 DOI: 10.1021/acsami.8b17100  
 Publication Date (Web): December 4, 2018  
 Copyright © 2018 American Chemical Society

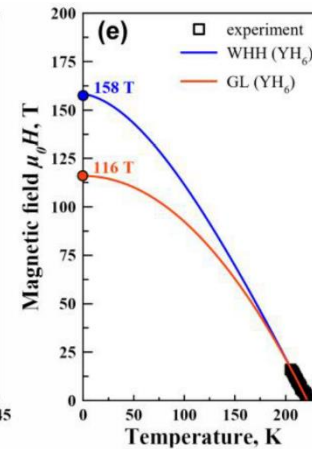
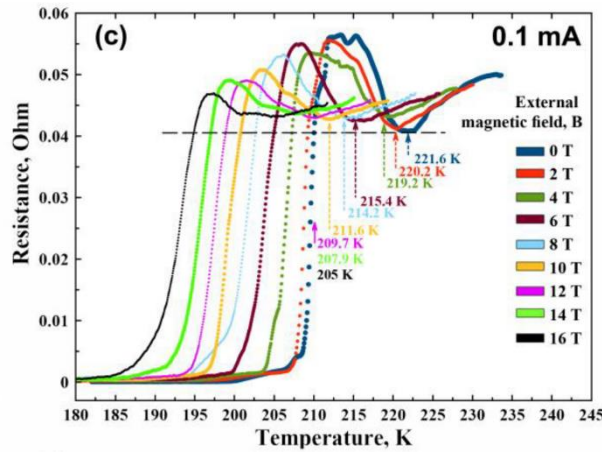
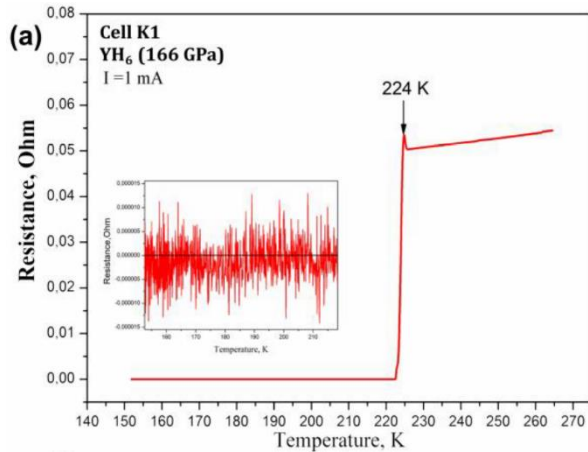
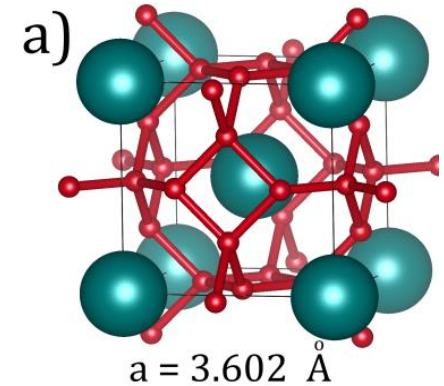
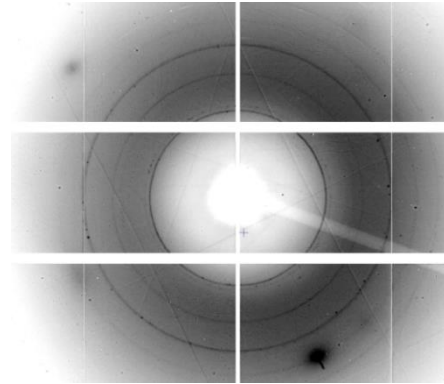
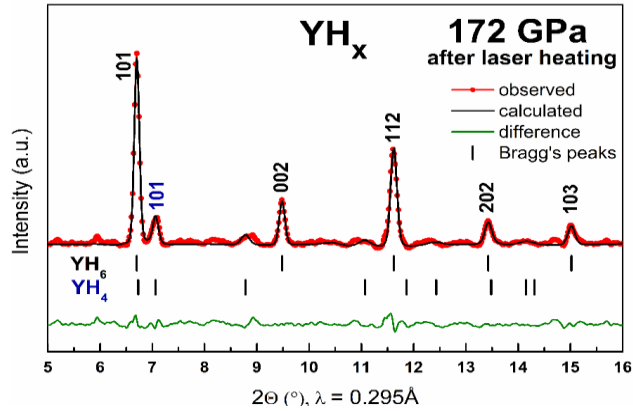
\*E-mail: A.Kvashnin@skoltech.ru (A.G.K.); \*E-mail: A.Oganov@skoltech.ru (A.R.O.)

Cite this: ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 50, 43809–43816

RIS Citation GO



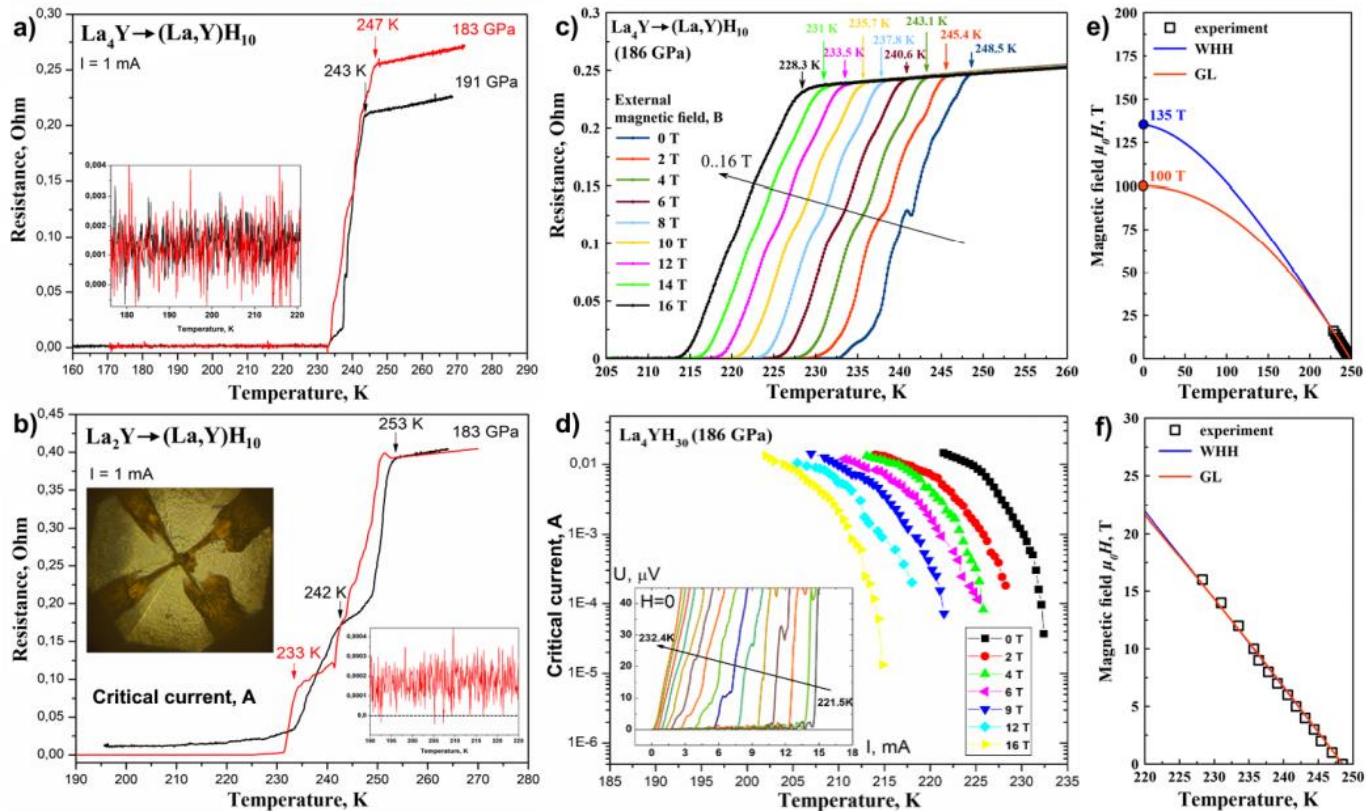
# Супергидрид иттрия $\text{YH}_6$ ( $T_C = 224$ К, $B_{C2} = 116$ -158 Тесла) [Semenok, Troyan, Oganov, *Advanced Materials*, 2021]



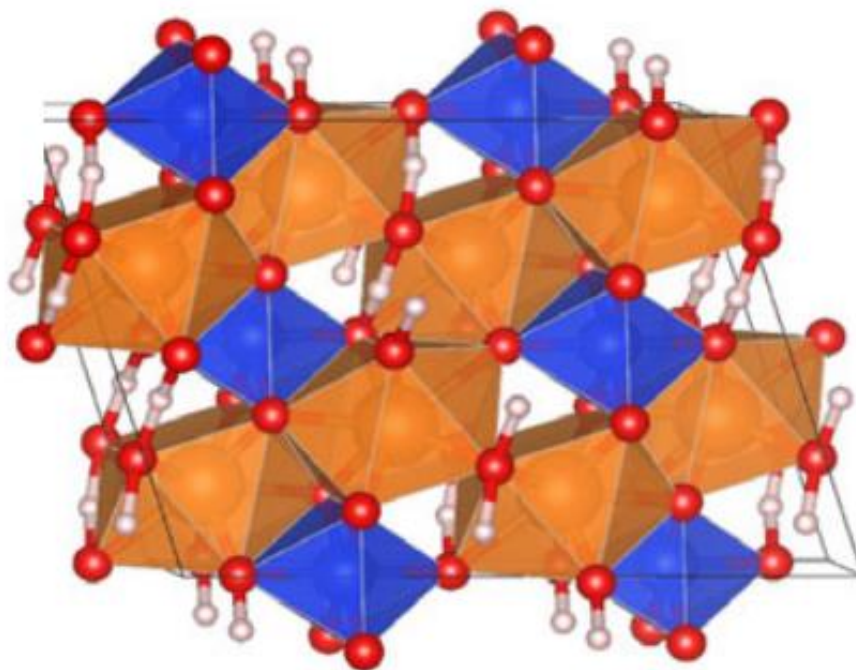


# (La,Y)H<sub>10</sub>: сверхпроводимость при 253 К [Semenok, Troyan, Oganov, *Materials Today*, 2021]

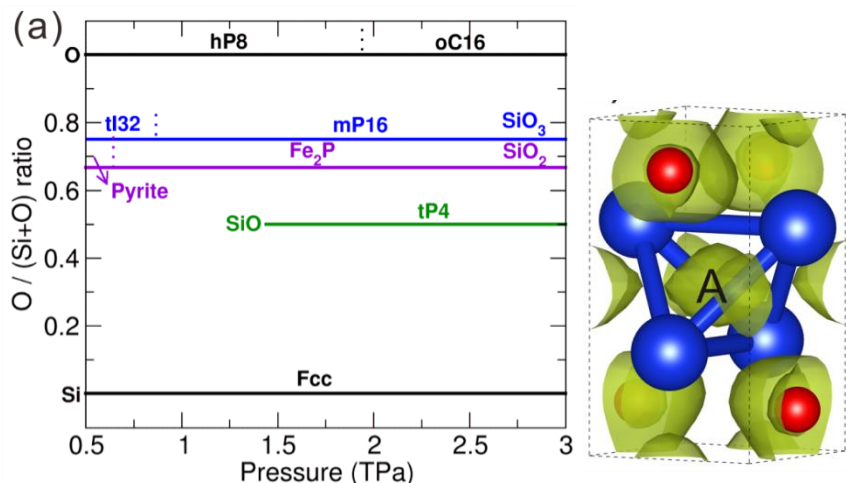
- (La,Y)H<sub>6</sub> :  $T_C = 237$  К.
- (La,Y)H<sub>10</sub> :  $T_C = 253$  К.  $B_{C2} = 135$  Тесла.  $J_C = 2500$  А/мм<sup>2</sup> at 4.2 К.



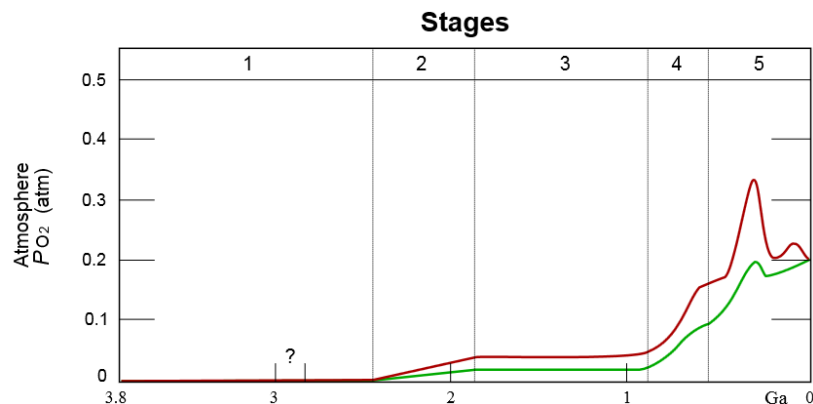
## II. Откуда на Земле вода?



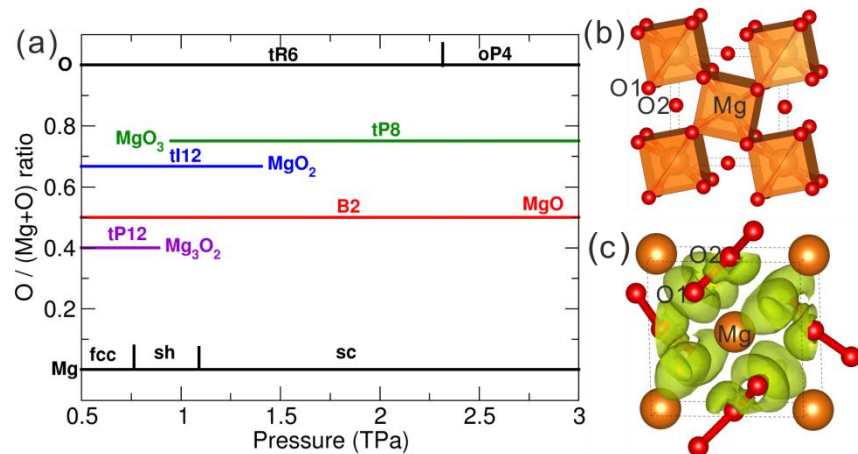
# Аномальные $\text{MgO}_3$ , $\text{Mg}_3\text{O}_2$ , $\text{SiO}$ , $\text{SiO}_3$ , $\text{FeO}_2$



Фазовая диаграмма системы Si-O и структура  $\text{SiO}$  (Niu & Oganov, 2015)



$\text{FeO}_2$ : возникает при давлениях мантии Земли (Hu et al., Nature 2016). Аккумулятор кислорода → Великая Кислородная Революция (2.3 млрд. лет назад)? Кислородный всплеск 250 млн. лет назад. Периодические глобальные вымирания.



Фазовая диаграмма системы Mg-O и структура  $\text{MgO}_3$  (Niu & Oganov, 2015; Zhu & Oganov, 2013)

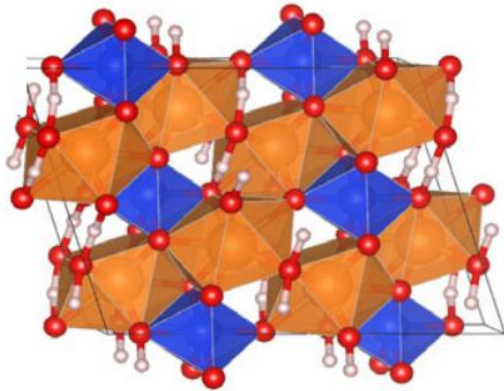
Эксперимент:

[Lobanov S. et al., *Sci. Rep.* 5, 13582 (2015)].

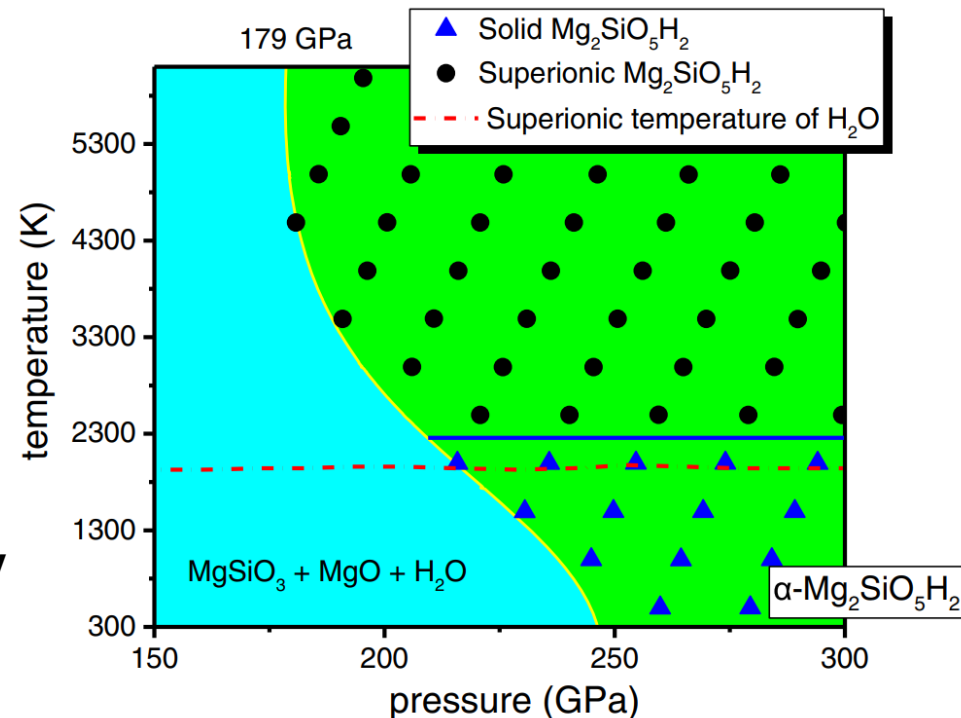
# Судьба воды на Земле: нерешенная задача

[Li, Oganov, Dong, *Phys. Rev. Lett.* 128, 035703 (2022)]

- Без воды невозможна жизнь.
- В первые ~50 млн. лет Землю постоянно бомбардировали астероиды, она даже столкнулась с планетой Тейя, это столкновение испарило часть вещества и расплавило верхние ~500 км Земли и удалило оттуда воду.
- Какие-то (какие?) вещества сохранили воду на БОльших глубинах и затем отдали ее (почему?).
- Через 150 млн. лет после образования Земли уже был океан.



- Мы предсказали новое вещество –  $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ . Его стабильность растет(!) с давлением и температурой.
- Область давлений соответствует ядру Земли – сейчас там железное ядро.
- Но ядро было у Земли не всегда.





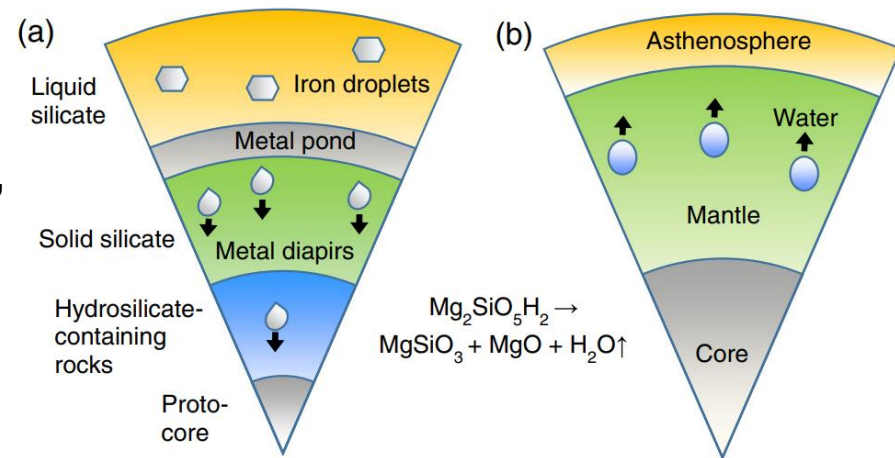
# Судьба воды на Земле: решение задачи.

[Li, Oganov, Dong, *Phys. Rev. Lett.* 128, 035703 (2022)]

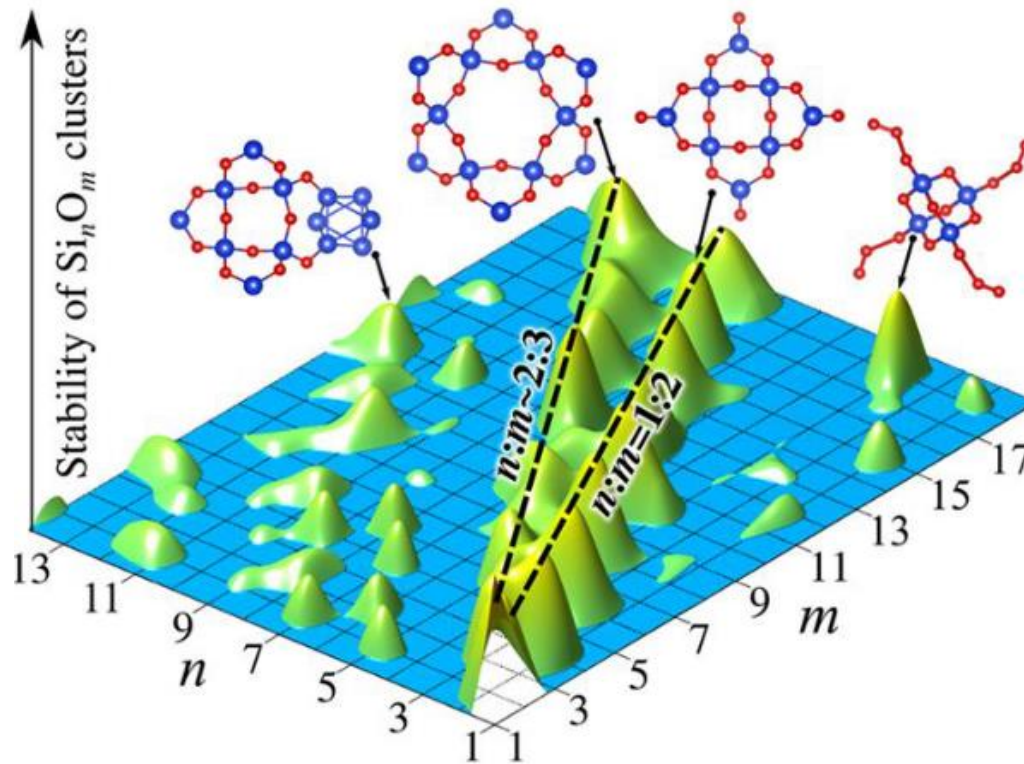
- Вначале Земля была химически однородна. Главные хим. элементы – O, Mg, Si, Fe.
- Ядро возникло ~30 млн. лет после возникновения Земли.

## Timeline:

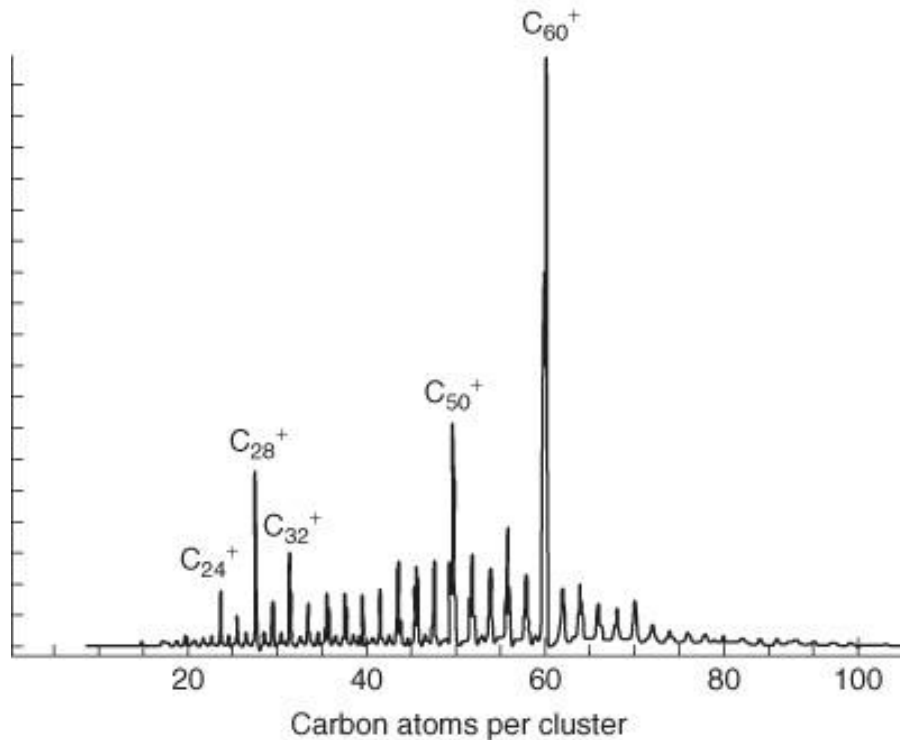
- 0 - ~50 млн. лет – поверхность Земли обезвожена и расплавлена. В центре Земли вода сохранена в  $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ .
- 30 млн. лет – сформировано ядро Земли, силикаты вытеснены в мантию,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$  распался с выделением воды.
- Путь воды к поверхности занял <120 млн. лет. Вода размягчала вещество мантии.
- <150 млн. лет – на Земле уже есть океан.
- ~500 млн. лет – на Земле уже есть жизнь.



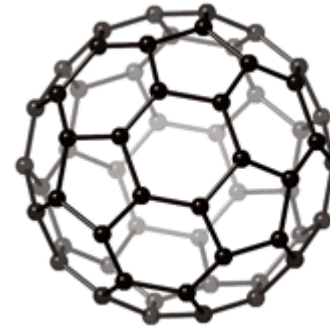
### III. Стабильные наночастицы и молекулы



# Самая известная наночастица – «футбольный мяч» $C_{60}$



Масс-спектр наночастиц углерода.  
 $C_{24}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{60}$  – «магические».

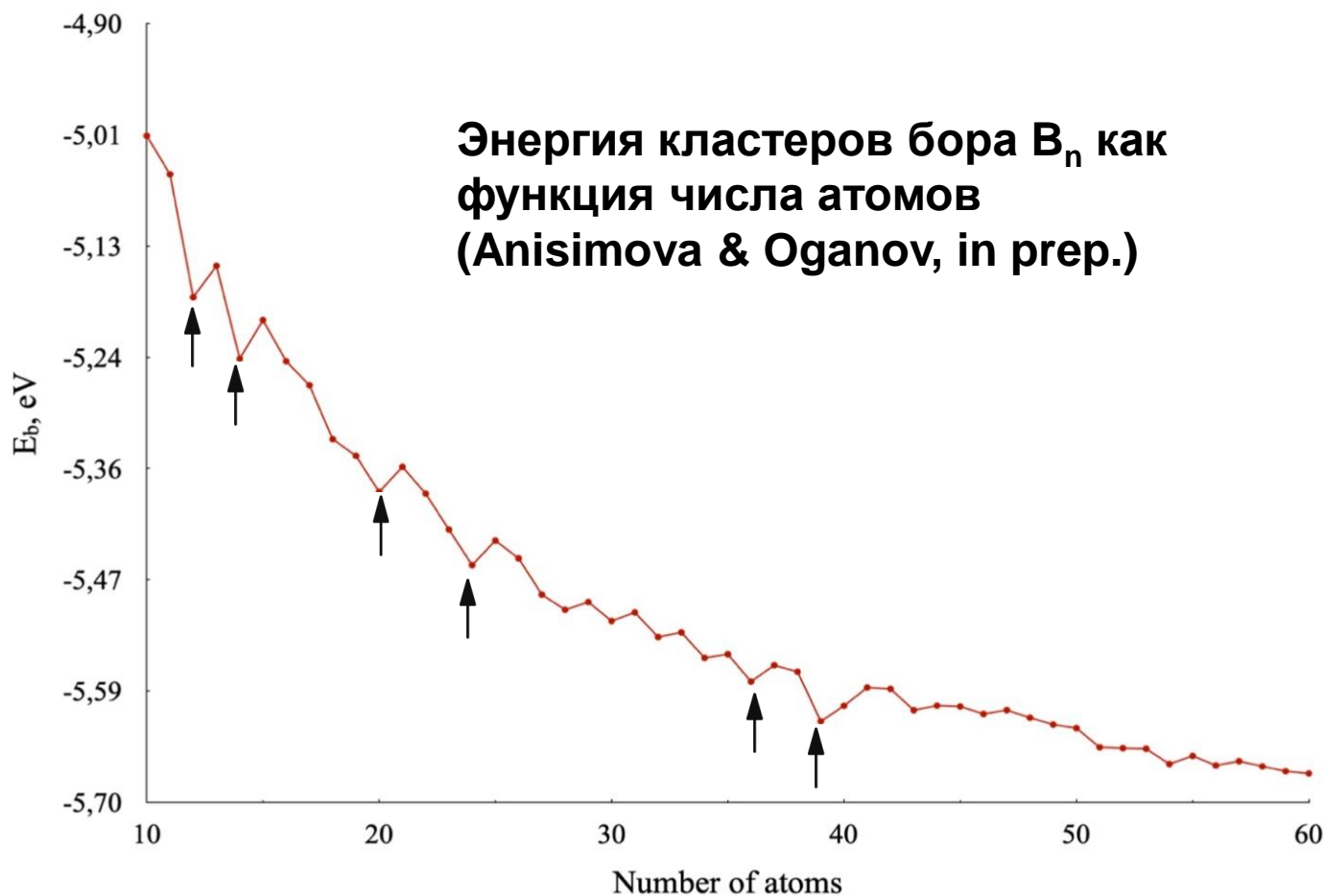


Структура наночастицы  $C_{60}$ : футбольный мяч,  
усеченный икосаэдр



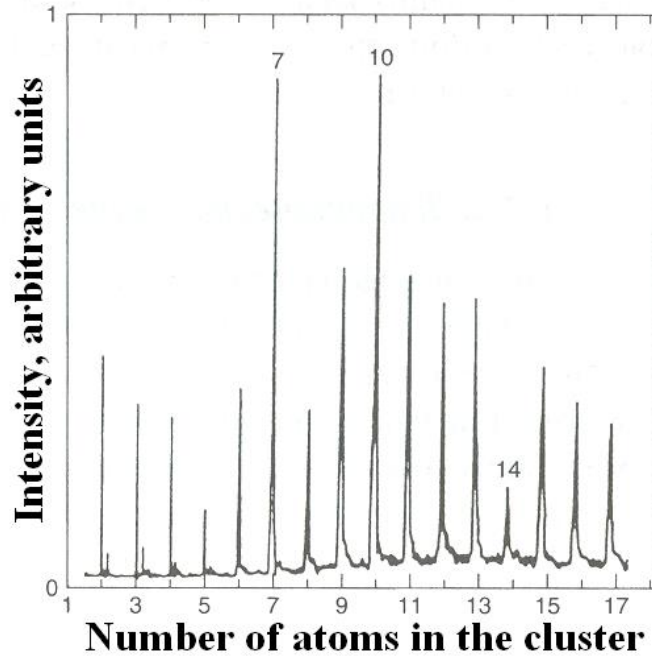
Х. Крото, Р. Керл, Р. Смолли – лауреаты  
нобелевской премии по химии 1986 г.

**Самая стабильная молекула – бесконечный кристалл.  
Стабильность молекулы – условная, локальная  
характеристика.**

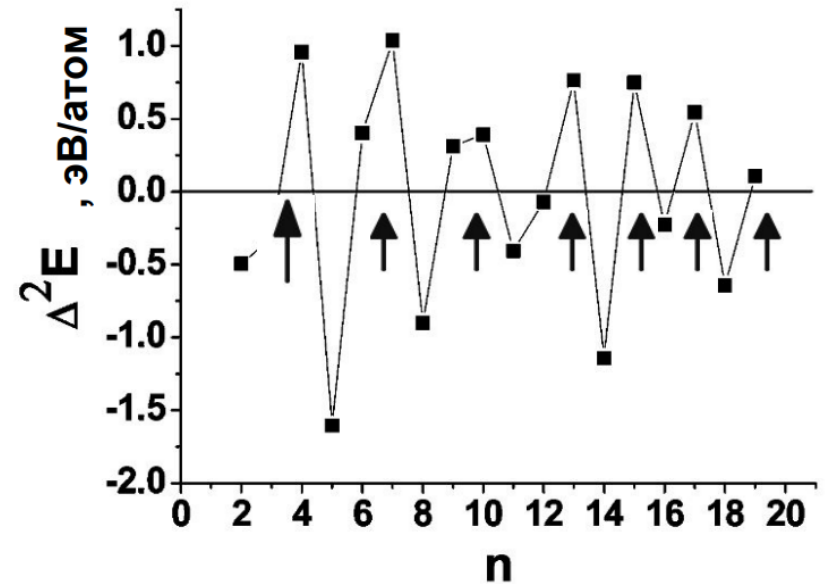




# Стабильность наночастиц: критерий



Масс-спектр кластеров of  $Pb_n$   
(из Poole & Owens, 2003)



↑ -магические кластеры

Вторые разности энергии для  $Pb_n$   
(Li et al., 2009)

Критерий локальной стабильности

**(магические кластеры):**

$$\Delta^2 E = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n) > 0$$

Для бинарных кластеров ( $A_m B_n$ ):

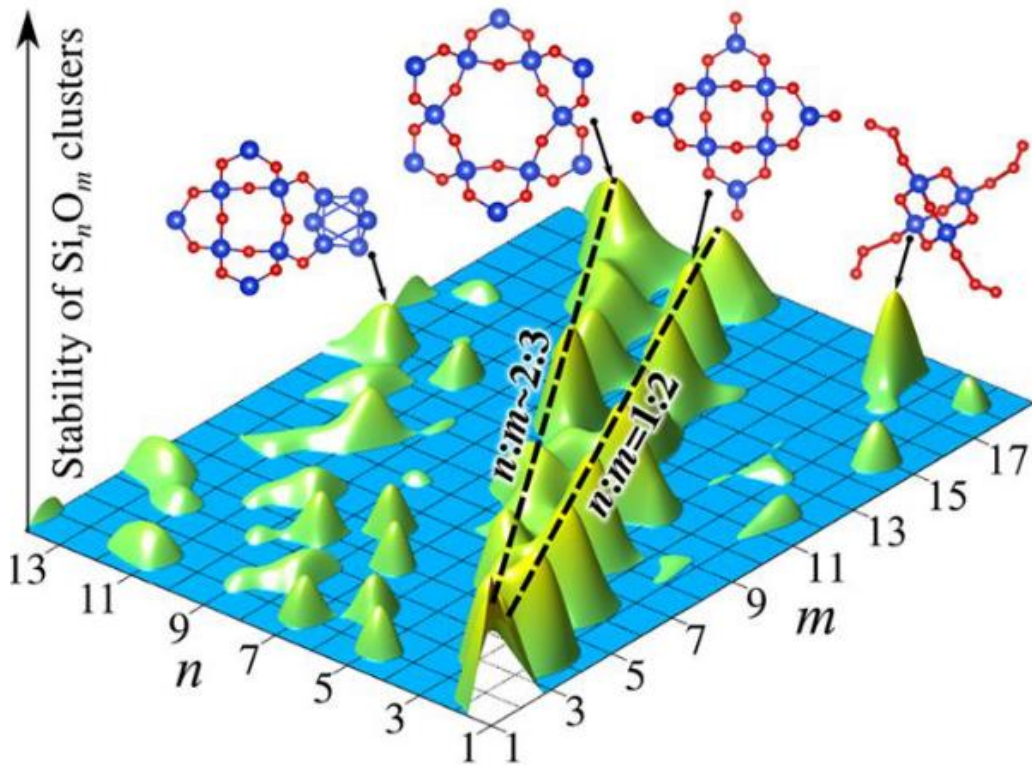
$$\Delta_x^2 E = E(m, n+1) + E(m, n-1) - 2E(m, n) > 0$$

$$\Delta_y^2 E = E(m+1, n) + E(m-1, n) - 2E(m, n) > 0$$

# Карта стабильности нанокластеров Si-O

[Lepeshkin & Oganov, *J. Phys. Chem. Lett.* 2019]

**Si-O**

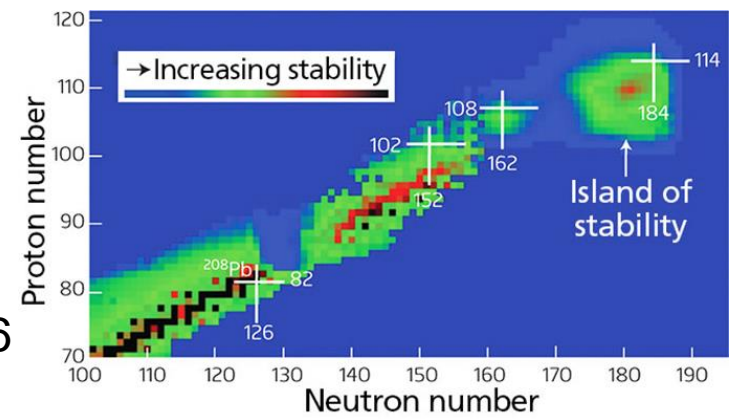


**Хребты стабильности:**  
 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_3$

**Острова стабильности:**  
 например,  $\text{Si}_4\text{O}_{18}$

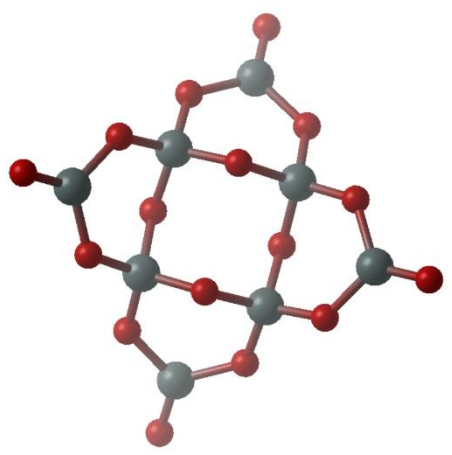
«Магические» изотопы: заполненные протонные или нейтронные оболочки (2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 p or n)  
 $(1s^2/2p^6/3d^{10}2s^2/4f^8/4f^63p^65g^{10}/5g^84d^{10}3s^26h^{12})$

Магические числа электронов = 2, 10, 18, 36, 54, 86, 118.

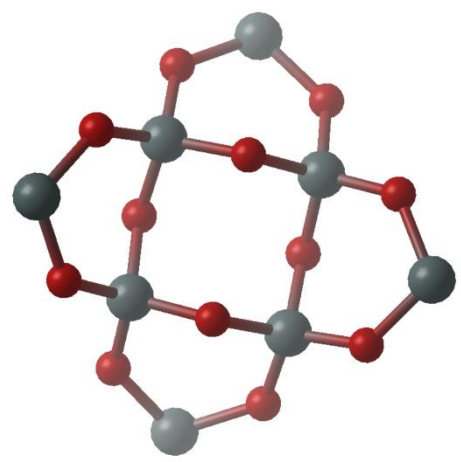


**Аналогия с магическими изотопами**

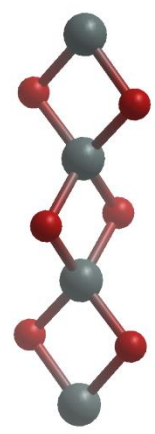
# Si-O



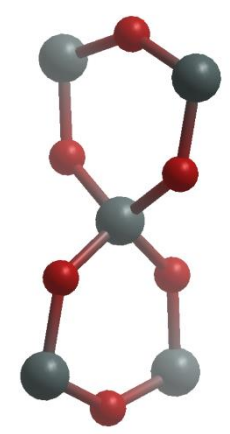
$\text{Si}_8\text{O}_{16}$



$\text{Si}_8\text{O}_{12}$

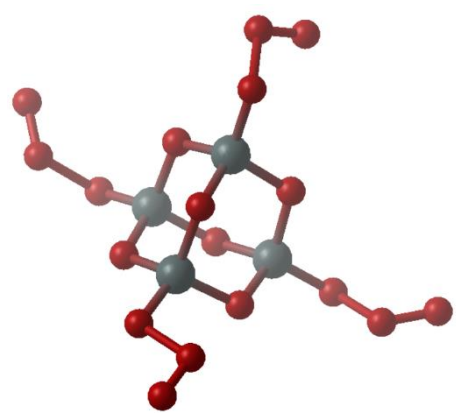


$\text{Si}_4\text{O}_6$

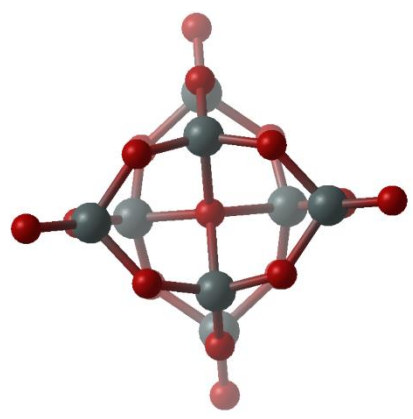


$\text{Si}_5\text{O}_6$

**Магические. Немагнитные.**

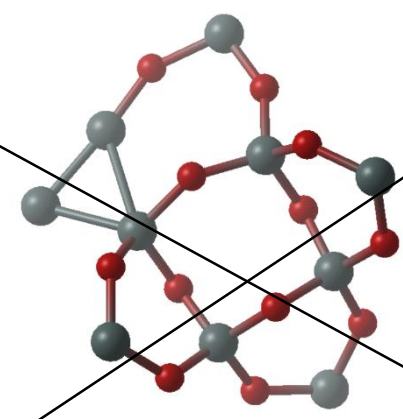


$\text{Si}_4\text{O}_{18}$



$\text{Si}_8\text{O}_{17}$

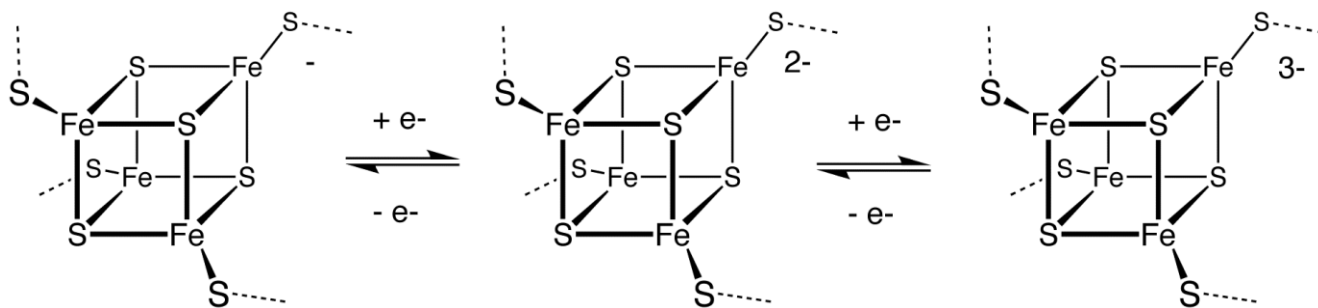
**Магические. Магнитные! Избыток кислорода**



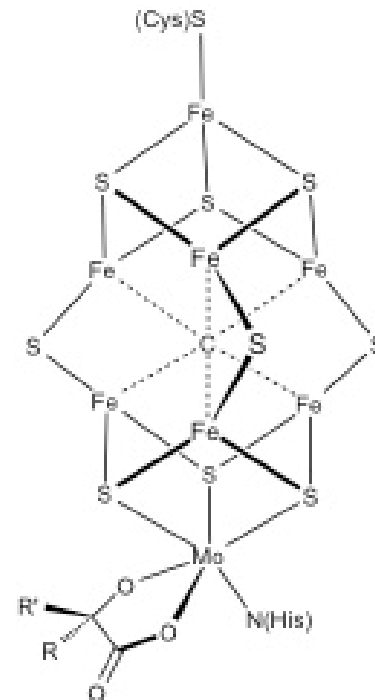
$\text{Si}_{10}\text{O}_{12}$

**Нестабильный**

# Стабильные нанокластеры могли быть использованы первыми формами жизни для создания ферментов



Кубановое  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -ядро ферментов



Фрагмент нитрогеназы

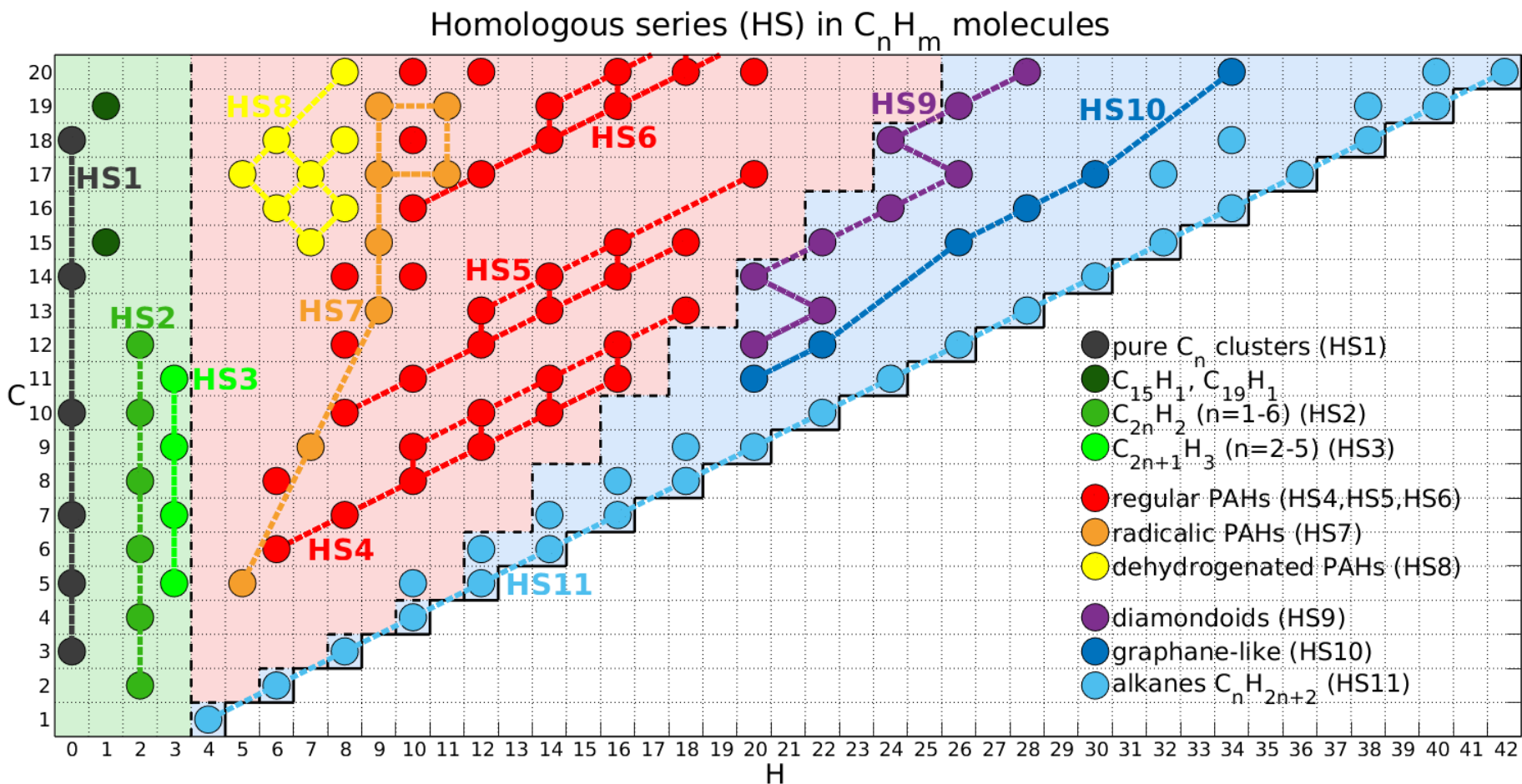


# Какие углеводороды возможны?

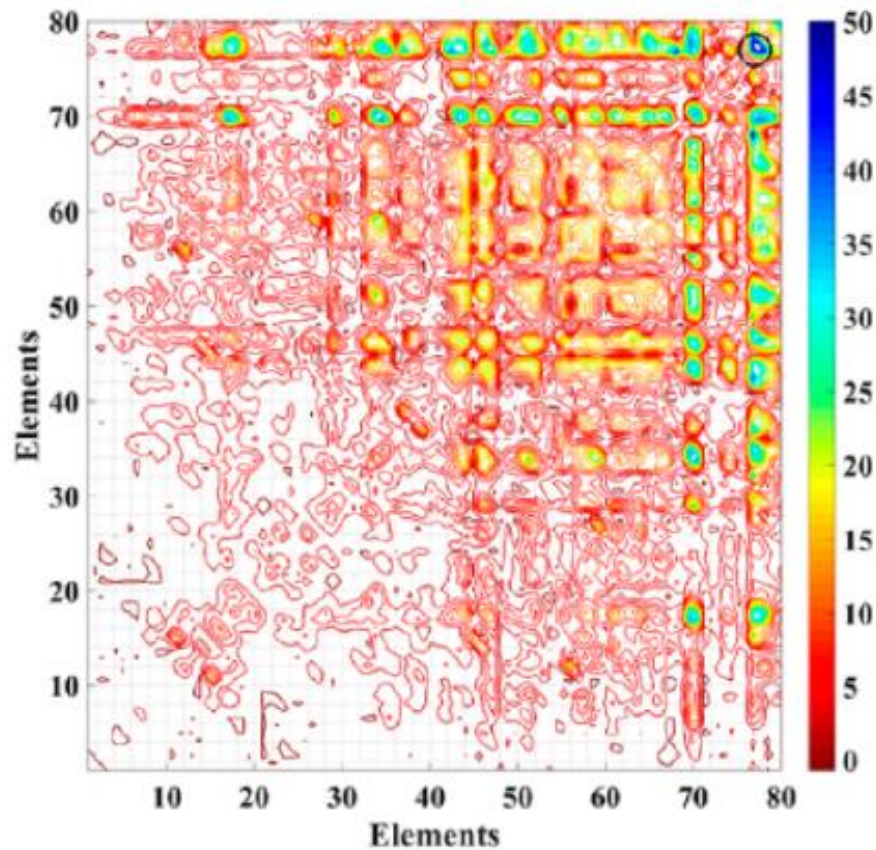
[Lepeshkin, Oganov, submitted]

-Гомологические ряды: алканы и т.д.

-Огромное разнообразие, объясняющее богатство органической химии.



## IV. От свойств атомов к дизайну материалов



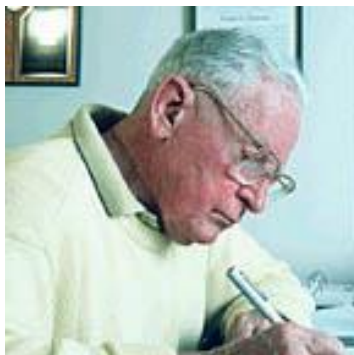
# Электроотрицательность – способность атома смещать на себя электронную плотность



1934:  $X = (I+A)/2$ ,  
где  $I$  - это энергия ионизации,  $A$  – сродство к электрону.

$X = -(dE/dN) =$  -хим.потенциал электрона в атоме!

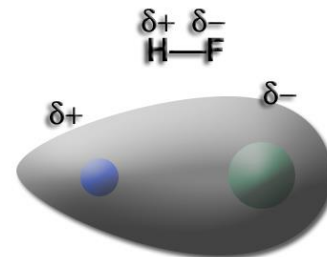
Роберт Малликен (1896-1986)



1983 (с Р. Парром): Химическая жесткость  $\eta = (I-A)/2$   
 $\eta = d^2E/dN^2$  – мера устойчивости электронной конфигурации.

Ральф Пирсон (1919-)

**Определение: Electronegativity is the power of a bonded atom to attract electrons (or charge density) to itself.**



# Электроотрицательности под давлением: ключ к пониманию химии высоких давлений [Dong & Oganov, PNAS 2022]

Маллиkenовская ЭО = -(хим. потенциал электрона) ~ положение энергии Ферми.  
 Наша ЭО = -(хим. потенциал электрона **относительно электронного газа**).  
 ЭО металлов при  $p=0$  близка к нулю!

**P = 0**

H																	He
4.3																	6.1
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
0.1	1.4											1.6	3.7	4.4	4.8	7.3	5.6
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
-0.0	0.8											0.3	2.0	2.7	3.3	5.4	4.6
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
-1.0	0.0	0.4	0.5	0.7	0.9	-0.2	1.3	1.5	1.7	1.3	1.0	0.2	1.7	2.5	3.1	4.7	3.4
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
-0.8	-0.2	0.3	0.6	0.8	0.9	0.6	0.9	0.7	1.7	1.3	0.8	-0.2	1.3	1.9	2.6	3.8	2.6
Cs	Ba	Hf		Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
-1.3	-0.4	0.4		1.1	1.6	1.1	2.0	2.4	2.8	3.0	1.9	0.1	0.9	1.2	2.0	3.0	1.9
Fr	Ra																
-0.9	-0.5																
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
0.1	0.0	0.1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.0	-0.2	-0.2			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm										
0.1	0.5	-0.1	0.1	-0.2	-0.5	-0.3	-0.2										

Электроотрицательность

**P = 0**

H																	He
6.2																	8.8
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
2.2	4.6											3.8	4.7	7.1	5.6	6.1	9.1
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
2.1	4.0											2.6	3.3	4.7	3.8	4.5	7.7
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
2.3	3.2	3.2	2.9	3.2	3.4	4.0	3.6	3.3	3.3	3.8	5.8	3.0	3.3	4.5	3.9	4.2	7.7
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
1.9	3.1	3.1	2.9	3.3	3.5	3.7	3.7	3.9	4.1	3.6	5.4	3.1	3.1	4.0	3.6	3.8	6.8
Cs	Ba	Hf		Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
1.8	2.7	3.8		3.1	3.6	3.7	3.7	3.8	3.5	3.6	5.8	3.1	3.4	3.3	3.6	3.6	6.1
Fr	Ra																
1.8	3.0																
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
2.4	2.3	2.5	2.7	2.5	3.0	3.0	3.2	3.2	3.3	3.3	3.3	3.1	3.5	3.2			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm										
2.8	2.8	3.1	3.0	3.1	3.5	3.3	3.3										

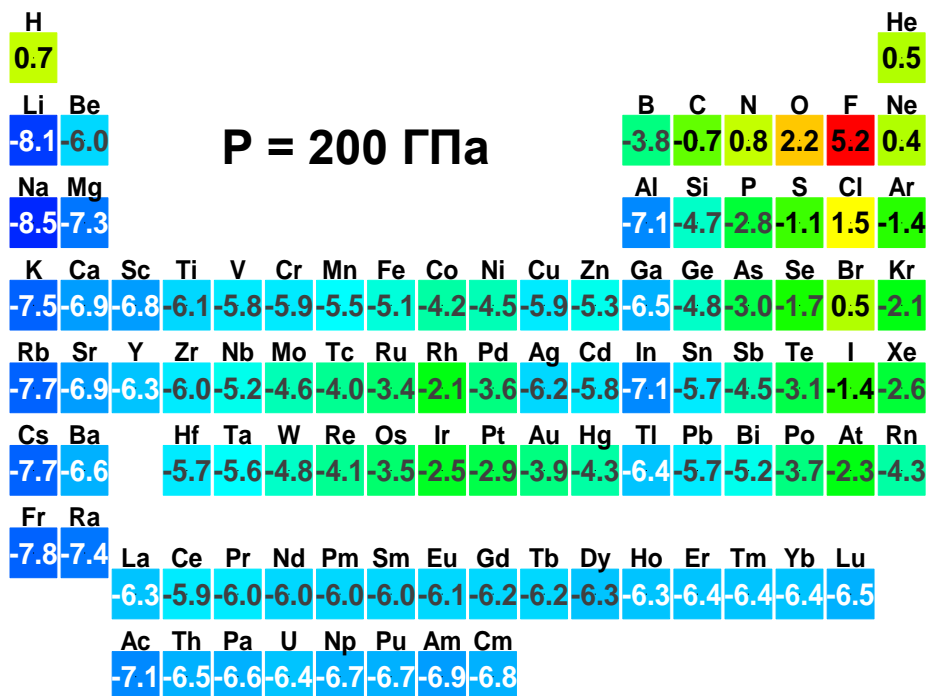
Химическая жесткость



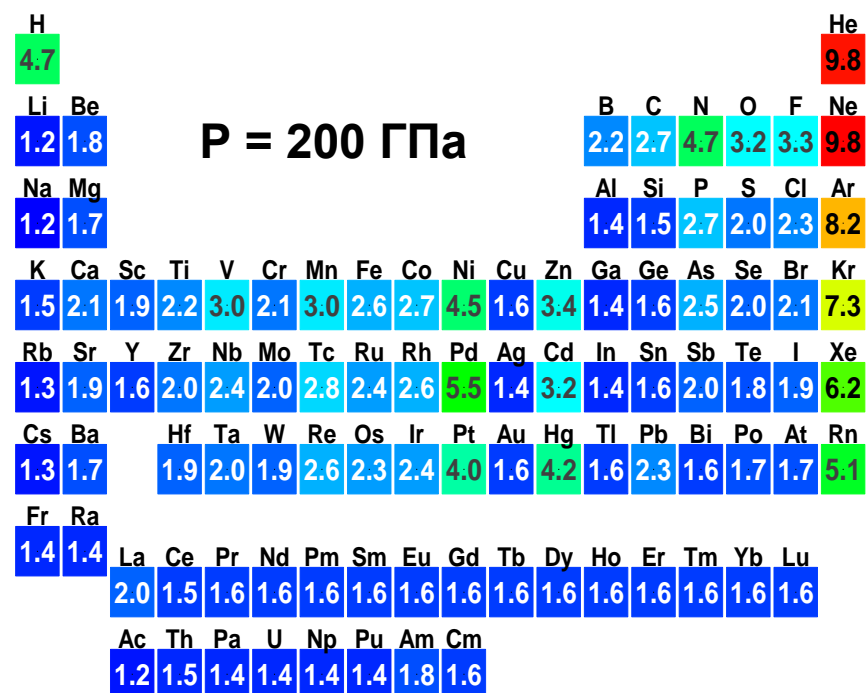
# Электроотрицательности под давлением: ключ к пониманию химии высоких давлений [Dong & Oganov, PNAS 2022]

Химическая жесткость =  $d^2E/dN^2$  = HOMO-LUMO gap.

Падает с давлением, но для всех элементов остается положительной.



Электроотрицательность



Химическая жесткость

# Электроотрицательности под давлением: ключ к пониманию химии высоких давлений [Dong & Oganov, PNAS 2022]

- Хим. жесткость падает с давлением → многоцентровые связи → металлизация. → "странные" соединения ( $\text{Na}_3\text{Cl}$ ,  $\text{ThH}_{10}$ , ...).
- host-guest structures (Na, K, Rb, Ca, Sr).
- Элементы под давлением ведут себя как их более тяжелые аналоги в группе.
- Стабильны высокие степени окисления ( $\text{CsF}_5$ ,  $\text{FeO}_2$ , ...).

**Р = 500 ГПа**

H																	He	
0.4																	0.2	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
-7.9	-6.7											-4.6	-1.6	0.2	2.0	5.1	0.1	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
-8.3	-8.3											-7.7	-6.0	-4.3	-2.5	0.4	-2.1	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
-7.4	-6.9	-6.5	-6.4	-5.6	-5.6	-5.2	-4.8	-3.8	-4.4	-7.7	-6.3	-7.2	-6.1	-4.3	-2.9	-0.7	-2.7	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
-7.7	-7.0	-6.5	-6.3	-5.7	-4.5	-4.0	-3.5	-2.0	-3.7	-8.1	-6.9	-7.8	-7.1	-6.0	-4.7	-3.0	-3.1	
Cs	Ba	Hf		Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
-7.7	-6.9	-6.2		-6.0	-5.2	-4.4	-3.7	-2.6	-3.9	-5.9	-5.4	-7.5	-6.8	-6.8	-5.5	-4.0	-5.1	
Fr	Ra																	
-7.3	-7.4																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		-7.5	-6.2	-6.2	-6.2	-6.2	-6.2	-6.2	-6.4	-6.4	-6.4	-6.5	-6.5	-6.5	-6.4	-6.4		
		Ac		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm								
		-7.9		-7.3	-7.2	-7.2	-7.0	-6.9	-7.2	-7.1								

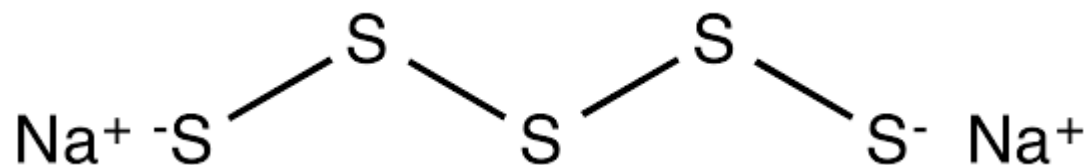
Электроотрицательность

**Р = 500 ГПа**

H																	He	
4.2																	9.1	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
1.2	1.4											1.8	2.3	4.0	2.7	2.7	9.3	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
1.2	1.2											1.2	1.3	2.2	1.7	1.9	7.4	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
1.4	1.8	1.7	1.8	2.5	1.9	2.9	2.3	2.5	4.6	1.1	2.2	1.3	1.3	1.9	1.6	1.8	6.4	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
1.2	1.4	1.5	2.1	1.7	2.2	2.7	2.1	2.2	5.4	1.1	1.9	1.2	1.3	1.4	1.5	1.5	5.2	
Cs	Ba	Hf		Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
1.2	1.3	2.0		1.7	3.2	2.2	2.0	2.1	4.7	1.2	3.1	1.3	1.7	1.3	1.4	1.4	4.0	
Fr	Ra																	
1.4	1.8																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		1.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3		
		Ac		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm								
		1.1		1.3	1.6	1.4	1.6	2.0	1.7	2.1								

Химическая жесткость

# Некоторые «странные» соединения существуют и без давления: полисульфиды

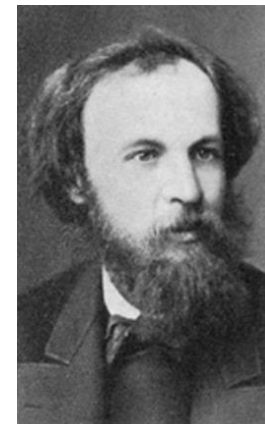
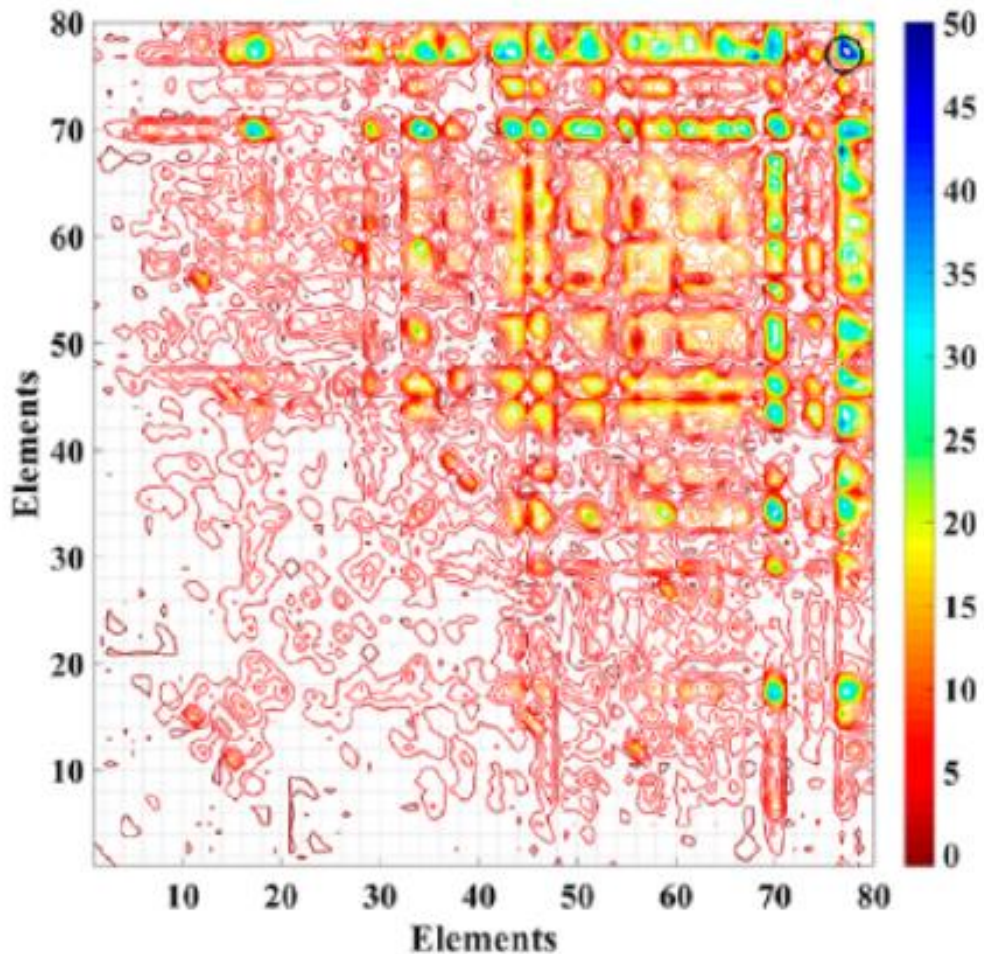


Сосуществование  $\text{S}^0$  и  $\text{S}^-$  возможно благодаря низкой химической жесткости атома S.

$\text{Na}_2\text{S}_5$  из наших опытов

# Менделеевский поиск – метод предсказания оптимальных материалов среди всех возможных соединений

[Allahyari & Oganov, *NPJ Computational Materials*, 2020]



- 118 элементов
- 7021 бинарных систем
- 273937 тройных систем
- В каждой системе -  $\infty$  структур



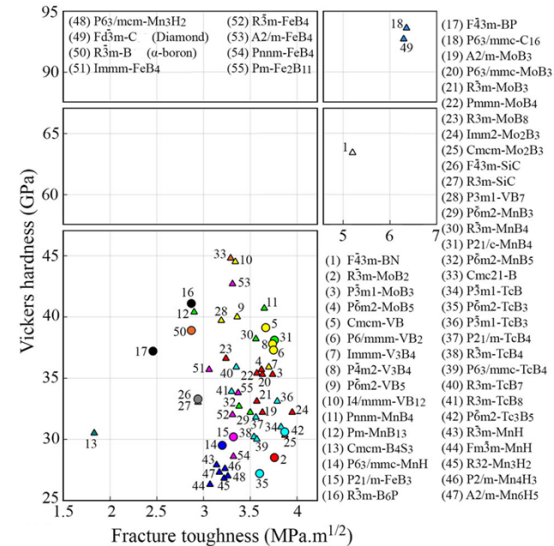
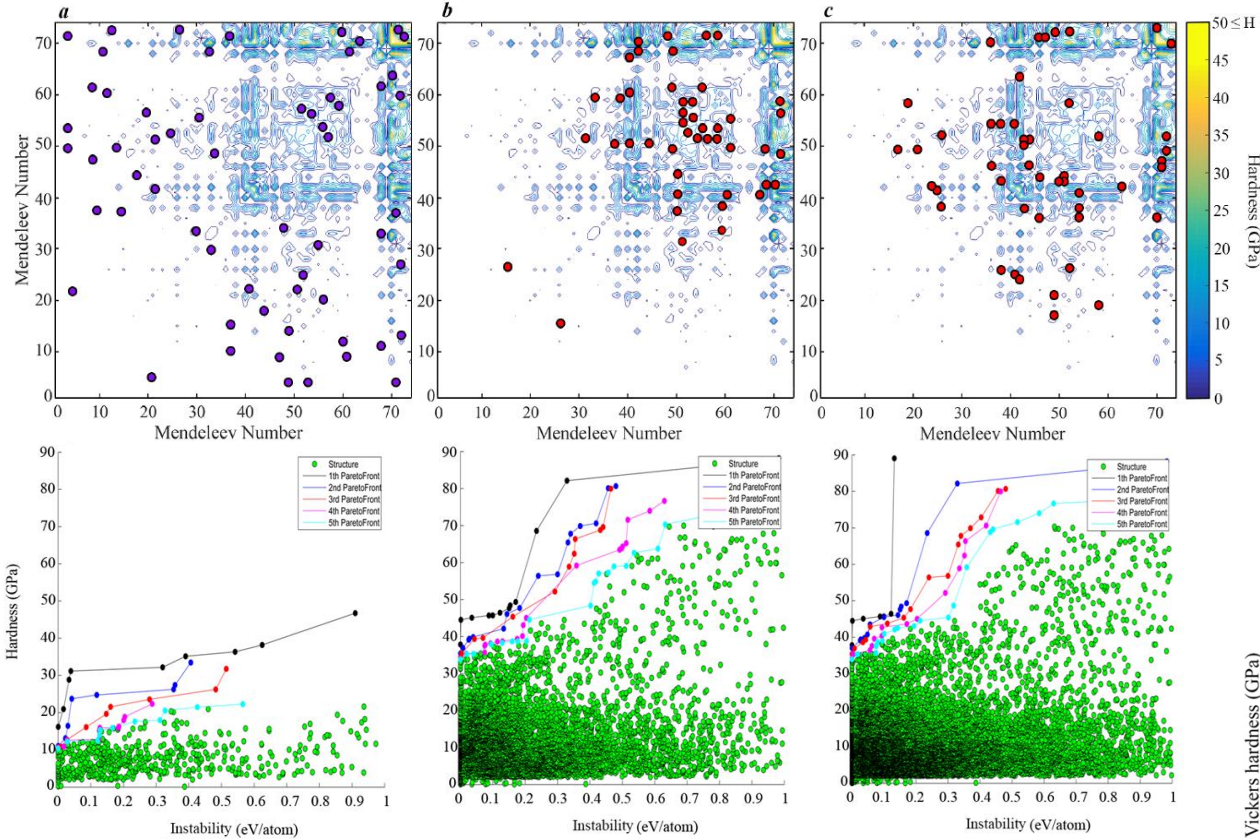
# Менделеевский поиск самого твердого материала: находит алмаз и лонсдейлит!

[Allahyari & Oganov, *NPJ Computational Materials*, 2020]

1<sup>е</sup> поколение

5<sup>е</sup> поколение

10<sup>е</sup> поколение



# А как же материалы тверже алмаза?

## Пример «пентаалмаза».

- Fujii (PRL, 2020): по упругим модулям «пентаалмаз» в разы превосходит алмаз.
- Машинное обучение и квантовые расчеты опровергли эти результаты (Brazhkin & Oganov, arxiv.org). [https://uspex-team.org/online\\_utilities/elasticml/](https://uspex-team.org/online_utilities/elasticml/)

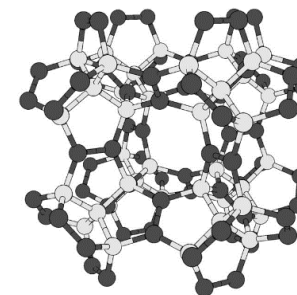
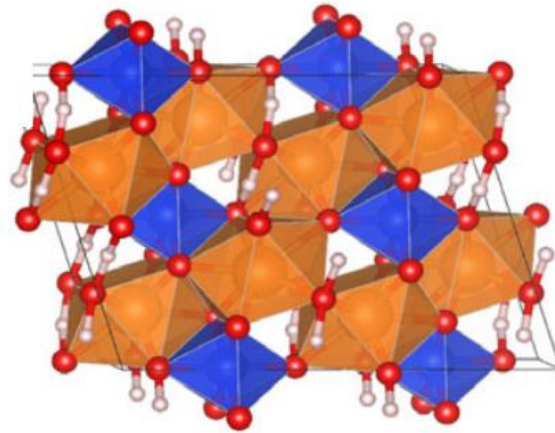


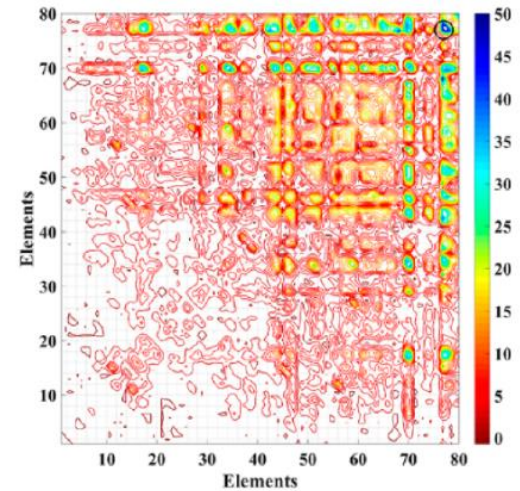
Table 1. Calculated elastic properties of pentadiamond in comparison with Y. Fujii et al. [1].

Property	Y. <u>Fujii et al. [1]</u>	This work (Quantum ESPRESSO)	This work (VASP)	This work (machine learning)
a, Å	9.195	9.184	9.191	9.195
E-E(diam), <u>meV/atom</u>	275	263	267	-
C <sub>11</sub> , <u>GPa</u>	1715.3	539	537	409
C <sub>12</sub> , <u>GPa</u>	-283.5	105	106	118
C <sub>44</sub> , <u>GPa</u>	1187.5	141	143	200
B, <u>GPa</u>	381	250	249	215
G, <u>GPa</u>	1113	172	169	176
Y, <u>GPa</u>	1691	420	413	415
σ	-0.241	0.22	0.22	0.18
H <sub>v</sub> , <u>GPa</u>	210	20	20	26

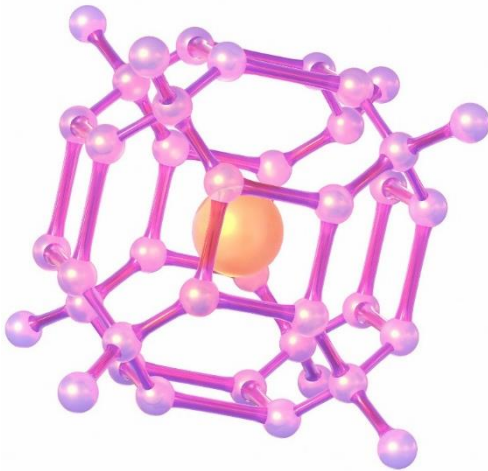
# Что мы обсудили?



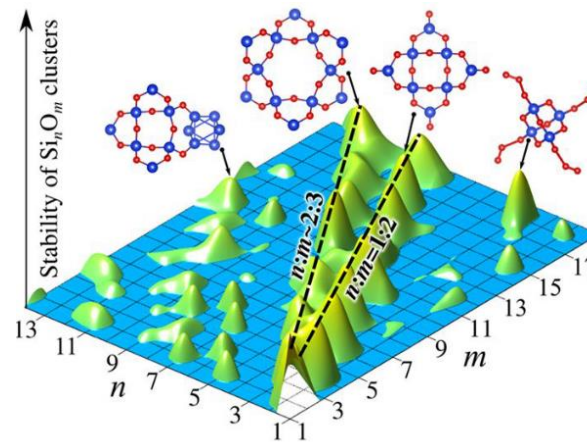
II. Откуда на Земле вода?



IV. От свойств атомов к дизайну материалов



I. Рекорд высокотемпературной сверхпроводимости



III. Предсказание стабильных молекул



# Наша команда. Where great minds do NOT think alike.



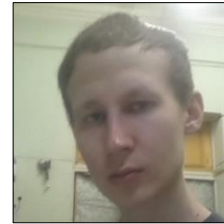
**Artem R. Oganov**  
Professor, head  
of laboratory



**Zahed Allahyari**  
Postdoc



**Pavel Bushlanov**  
Postdoc



**Sergey Lepeshkin**  
Postdoc



**Vladimir Baturin**  
Postdoc



**A. Goncharov**  
Experimental confirmation



**Dmitrii Semenov**  
PhD student



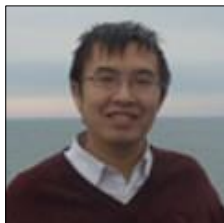
**Efim Mazhnik**  
PhD student



**Tao Fan**  
PhD student



**I. Troyan**  
Experimental confirmation



**X. Dong**



**Q. Zhu**



**X. F. Zhou**



**H. Niu**



**A. Kvashnin**