

## ЛЕКЦИЯ 7. ПРЕДСКАЗАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Кристаллическая структура – важнейшая характеристика любого материала. Зная кристаллическую структуру, мы можем понять и предсказать свойства любого вещества.

Ученые научились определять кристаллические структуры более 100 лет назад. Первые расшифровки были сделаны в 1912 г. английскими учеными Уильямом Генри Брэггом и его сыном Уильямом Лоренсом. В 1915 г. они получили Нобелевскую премию по физике. Возможность определения кристаллических структур и, на основе этого, понимания свойств материи были революцией, которая продолжалась весь XX век и продолжается до сих пор.

Кристаллические структуры определены для великого множества соединений. Первые расшифрованные структуры были простыми, например, структуры цинковой обманки, алмаза, каменной соли. Сейчас, благодаря прогрессу экспериментальных методов исследования, можно определять структуры очень сложных веществ.

Зная кристаллическую структуру можно рассчитать, используя теорию функционала плотности, многочисленные физические свойства. Например, можно рассчитать энергию данного расположения атомов в пространстве, а затем, основываясь на ней, многочисленные свойства, которые можно связать с производными энергии. Например, можно определить модуль сжатия, связанный со второй производной энергии по объему или рассчитывать колебательные частоты и их зависимость от волнового вектора. Зная колебательный спектр, можем рассчитать теплоемкость, энтропию, свободную энергию, построить фазовые диаграммы. Таким образом, зная структуру вещества, мы можем рассчитать множество его свойств (рис. 1).

## Crystal structure prediction: reflections on present status and challenges

Artem R. Oganov  abc

Received 30th August 2018, Accepted 30th August 2018

*Рисунок 1. О предсказании кристаллической структуры  
(Oganov, A.R.,(2018), Faraday discussions, 211, pp.643-660.*

Можно ли предсказать структуру? Например, мы хотим попробовать новое соединение, и в целях экономии ресурсов еще до синтеза предсказать его структуру и свойства, чтобы решить – стоит ли его синтезировать?

Разберемся с одной из главных задач материаловедения – предсказанием кристаллической структуры на основе заданного химического состава.

Стабильная структура – это такое расположение атомов, которое дает наименьшую энергию (наименьшая энергия → наибольшая стабильность). Сколько различных вариантов расположения в пространстве можно придумать? Бесконечно много.

Долгое время считалось, что это задача принципиально нерешаема (рис. 2). Тем не менее оказалось, что ответ можно получить с помощью идеи эволюции, путем последовательного усовершенствования уже найденного пробного решения. Эволюционный метод является выбранным самой природой методом оптимизации, методом решения сложных задач.

## Are Crystal Structures Predictable?

ANGELO GAVEZZOTTI\*



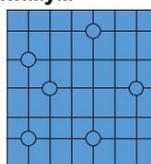
“No”: by just writing down this concise statement, in what would be the first one-word paper in the chemical literature, one could safely summarize the present state of affairs

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. Перебором задачу не решить

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



N <sub>atoms</sub>	Variants	CPU time
1	1	1 sec.
10	10 <sup>11</sup>	10 <sup>3</sup> yrs.
20	10 <sup>25</sup>	10 <sup>17</sup> yrs.
30	10 <sup>39</sup>	10 <sup>31</sup> 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

Публикация о нашем методе USPEX (Oganov & Glass, J.Chem.Phys. 2006)

## Рисунок 2. Возможно ли предсказать кристаллическую структуру?

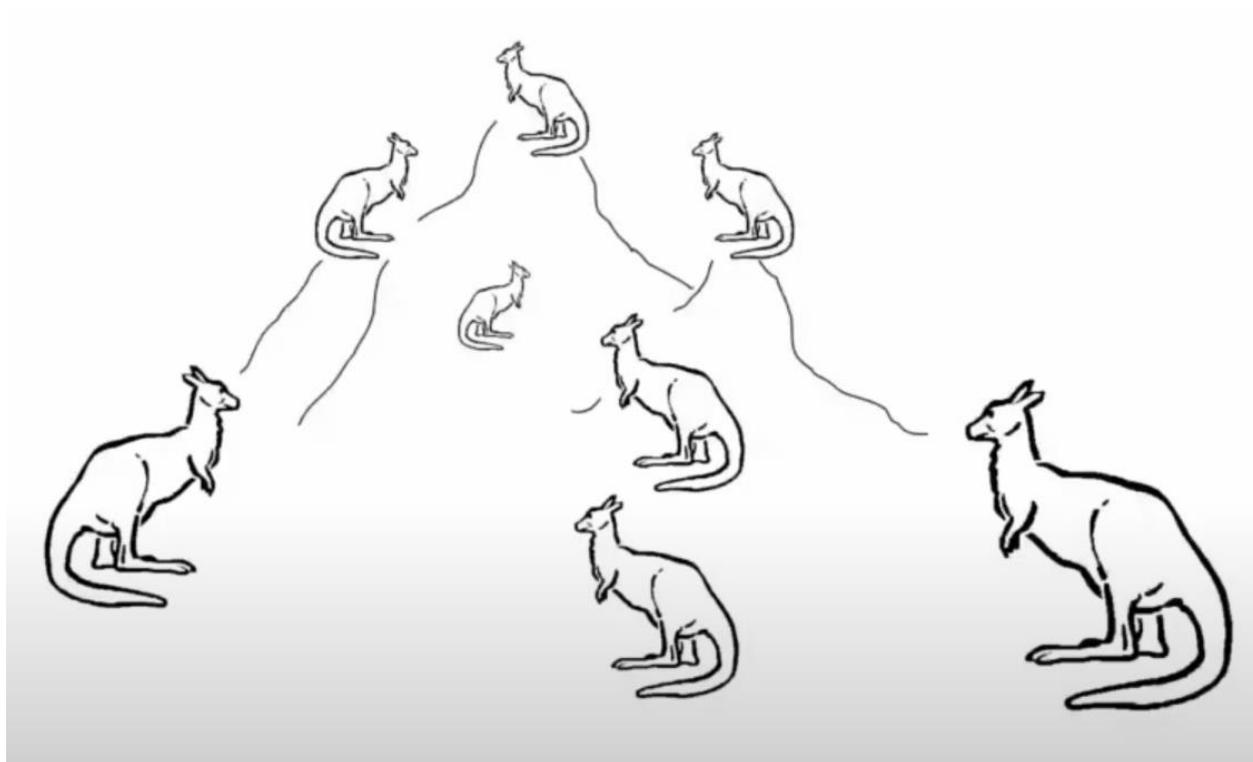
Живая клетка или человеческий организм представляют собой крайне сложные объекты, близкие к оптимуму. Их не создать простым перебором атомов, но последовательным усовершенствованием эту задачу решить можно, у природы получилось. Адаптация идеи эволюции стала необходима для решения задач материаловедения.

Авторы курса переработали данную идею и создали работающий алгоритм предсказания кристаллических структур. Любой желающий может скачать бесплатно программу USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography – <http://uspeX-team.org>). Задача, которую она позволяет решать - нахождение глобального минимума на данной энергетической поверхности.

Проект USPEX сочетает в себе эволюционный алгоритм и квантовомеханические расчеты. Более 8500 человек проводят с помощью нее свои научные исследования.

Эволюционный алгоритм решает задачу глобальной минимизации, то есть задачу поиска самой низкой точки на энергетической поверхности. Математически эта задача равнозначна глобальной максимизации - поиска

самой высокой точки на ландшафте (если умножить на минус 1 целевую функцию, из минимизации получится максимизация и наоборот). Была предложена шуточная иллюстрация работы эволюционного алгоритма (рис. 3).

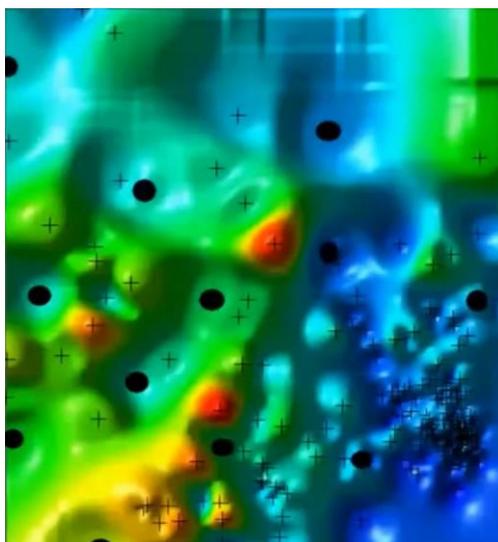


***Рисунок 3. Шуточная иллюстрация работы эволюционного алгоритма:  
кенгуру ищет Эверест***

Кенгуру понимает только очень простые инструкции, например, как допрыгнуть до вершины ближайшего холма. Сбрасываем на поверхность земли в разных точках десант из кенгуру, каждый из которых допрыгивает до ближайшей вершины. Затем приглашаются охотники, отстреливающие тех кенгуру, которые не забрались высоко. Те, которые поднялись на высоту вне досягаемости охотников, получают право размножаться и заселять области. Далее, когда кенгуру размножились и произведено второе поколение кенгурят, опять приглашаются охотники и они вновь отстреливают тех, кто не слишком высоко забрался. Шаг за шагом этот процесс повторяется. Как показывает опыт, при таком эволюционном давлении со стороны охотников, какой-то из

представителей популяции кенгуру обязательно заберется на гору Эверест. Сложная задача оказывается легко решаемой численно. В нашем случае вместо кенгурят будет популяция кристаллических структур, которые будут эволюционировать под давлением естественного отбора по принципу минимума энергии структуры.

На рис. 4 в качестве примера представлена двумерная проекция энергетического ландшафта золото-палладиевого сплава.



*Рисунок 4. Двумерная проекция энергетического ландшафта золото-палладиевого сплава*

Синим цветом обозначены области с низкой энергией, красным – с высокой. Отметим, что все более или менее хорошие структуры живут в одной области конфигурационного пространства.

В первом поколении еще не известно какие структуры хороши, какие плохи - это случайные структуры, на рисунке 4 они показаны жирными точками. Далее для каждой из структур рассчитывается энергия. На основе полученных данных программа USPEX определяет, где находятся низкоэнергетические структуры.

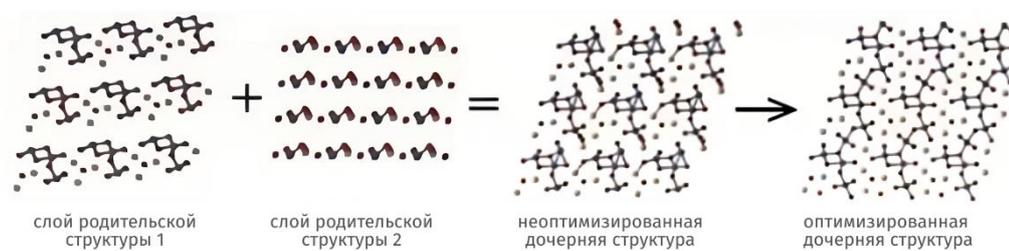
Для генерации следующего поколения плохие структуры с высокими энергиями удаляются, а низкоэнергетические структуры производят

потомство либо скрещиванием (обмен структурными фрагментами между двумя хорошими структурами), либо мутацией (в хорошую структуру вносятся случайные изменения). Затем все структуры оптимизируются, и вновь оцениваются их энергии. Так, поколение за поколением находится глобальный минимум энергии. На рис. 4 крестиками показаны все структуры, которые мы видели в течение расчета.

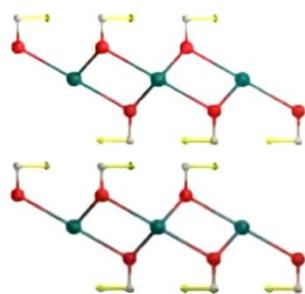
Мы не пытались опробовать все точки пространства, напротив, мы сфокусировались на более перспективной области, что оказалось достаточным для решения задачи.

Рассмотрим более подробно алгоритм работы программы USPEX. Начинаем с первой популяции, состоящей из случайных структур. Они могут быть сгенерированы случайным, симметричным или топологическим генератором случайных структур. Каждая из полученных структур релаксируется. Далее оцениваются их энергии, с помощью которых мы сравниваем наши структуры. Тем, которые имеют более низкие энергии (60-70% от общего числа структур), мы даем право стать родителями для структурного поколения с некой вероятностью. Остальные структуры (30-40% популяции) удаляются.

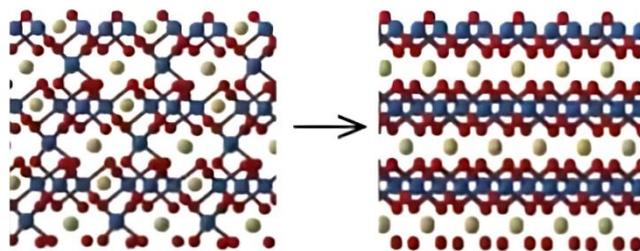
Стать родителями структуры могут несколькими способами (рис. 5).



### Наследственность



### Софтмутация



родительская структура

пермутированная структура

### Пермутация

**Рисунок 5. Способы генерации нового поколения**

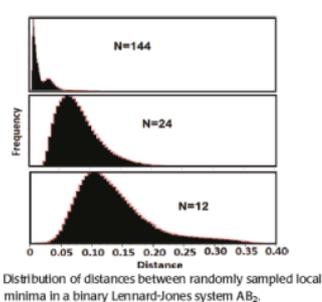
Например, с помощью наследственности. Берутся две структуры, случайно подобранные из популяции, ориентируются неким образом, например, по оси X вверх. По выбранной оси выбираем случайное расположение со случайной толщиной слоя в каждой из двух родительских структур. Затем выбранные фрагменты совмещаются, и получается дочерняя структура. Стоит отметить, что двухродительная наследственность дает наиболее убедительный результат в кристаллических структурах.

Другой способ произвести потомство – использовать операторы мутации, действующие на одного родителя. Например, можно сдвигать атомы в самом мягком направлении кристаллической структуры (по низкочастотной моде атомы можно сдвинуть очень далеко, на расстояния порядка 1,5-2 средних длин связи). Если в структуре несколько типов атомов, можно использовать пермутацию - поменять местами атомы разного сорта, или трансмутацию - изменить сорт конкретного атома.

Также существует ротационная мутация. Если у нас молекулярный кристалл, мы должны изменять взаимное положение молекул в пространстве, “крутить” их.

Мутации должны затрагивать небольшое число переменных - нельзя сразу все случайным образом изменять. Секрет эффективной мутации - случайные, но большие изменения небольшого числа переменных .

Чем больше степеней свободы у нашей системы, тем меньше разнообразие структур, которые мы сможем случайным образом сгенерировать (рис. 6).



formal dimensionality of full energy landscape:  $d = 3N + 3$

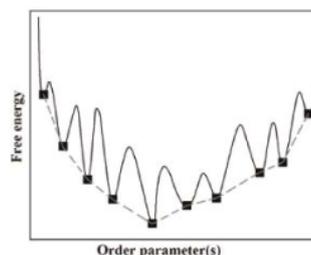
intrinsic dimensionality of reduced landscape:  $d^* = 3N + 3 - \kappa$

number of distinct structures:  $C^* \sim \exp(\beta d^*)$

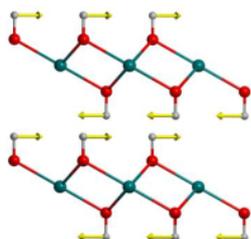
$d^* = 10.9$  ( $d = 39$ ) for  $Au_8Pd_4$

$d^* = 11.6$  ( $d = 99$ ) for  $Mg_{16}O_{16}$

$d^* = 32.5$  ( $d = 39$ ) for  $Mg_4N_4H_4$



**I. Сокращение размерности без введения произвола – симметричный и топологический генераторы случайных структур.**



**II. Сокращение эффективной размерности задачи благодаря релаксации структур (также убирает «шум» и преобразует ландшафт в более удобный).**

**III. Вариационные операторы работают в подпространствах пониженной размерности.**

**Рисунок 6. Секрет эффективности работы программы USPEX**

Эту проблему можно решить с помощью сокращения размерности без введения произвола (например, можно делить на подъячейки или вводить операторы симметрии – симметричный и топологический генераторы случайных структур) или путем сокращения эффективной размерности задачи благодаря релаксации структур (также убирает «шум» и преобразует ландшафт в более удобный).

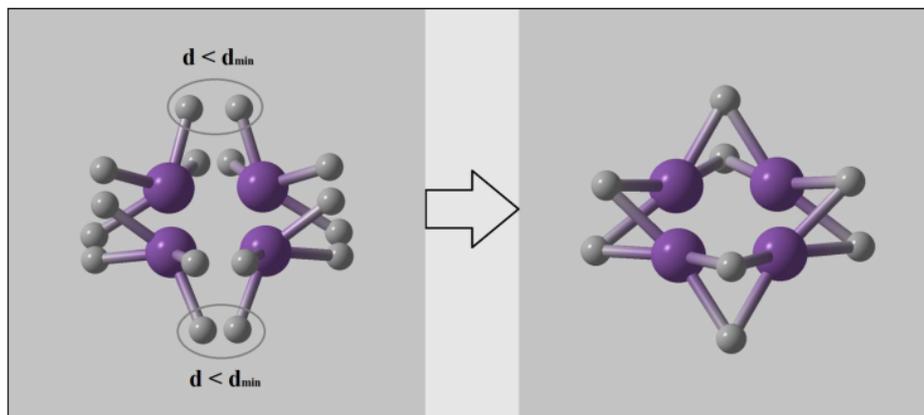
Рассмотрим работу релаксации более подробно. Сложность решаемой задачи зависит экспоненциально от числа степеней свободы (ЧСС), которое можно выразить для кристаллической системы как  $d=3N+3$ , где  $N$ -число атомов в ячейке. Релаксация структур помогает упростить решаемую задачу. Например, для оксида магния  $Mg_{16}O_{16}$  с 32 атомами в суперячейке формальная размерность задачи 99. После релаксации она сокращается до 11,6 (связано с зарядом атомов: положительно заряженные атомы будут избегать друг друга, также и отрицательно заряженные). Для имида магния  $Mg_4N_4H_4$  с 12 атомами в ячейке в результате релаксации наблюдается снижение размерности с 39 до 32,5 (обусловлено разнообразием химии данной системы).

Стоит отметить, что вариационные операторы работают в подпространствах пониженной размерности. Так, например, в софтмутации определяется наиболее мягкая мода, по которой сдвигаются атомы. У нее есть только одна степень свободы – атомы сдвигаются либо в положительном направлении, либо в отрицательном - это одномерный оператор. В ходе наследственности, мы переносим целые фрагменты структур. Наши степени свободы: опорная ось, толщина и положение слоя. Остальные переменные наследуются напрямую из родителей. Мы не вводим произвол, однако каждый раз используем разный поднабор степеней свободы.

Симметричный генератор случайных структур предполагает выбор случайным образом одной из 230 пространственных групп (в кристаллах мы говорим о 230 пространственных группах симметрии, в молекулах – о точечных группах симметрии). Далее генерируется ячейка, совместимая с ней. Затем помещаем в нее атом и размножаем его операторами симметрии. В итоге, получаем набор эквивалентных атомов.

Может получиться так, что произведенные атомы окажутся слишком близки друг другу (рис. 7).

## Кристаллы: 230 пространственных групп Молекулы: точечные группы



Zhu, Oganov, et al, Acta. Cryst. B, 68, 215-226 (2012)

### *Рисунок 7. Действие симметричного генератора случайных структур: возникновение частного положения*

Мы могли бы отбросить такую структуру, но вместо этого мы объединяем эквивалентные атомы, усредняя их позицию, и вместо общего мы получаем симметричное – частное положение. Затем добавляем в структуру еще один атом и т. д..

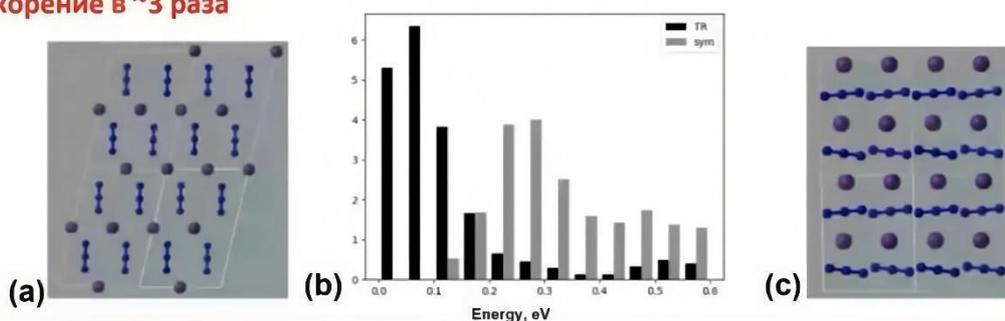
А.Р. Оганов совместно с В.А. Блатовым также разработали топологический генератор случайных структур. Ключевое понятие топологического генератора – это идеальная сетка. Берем кристаллическую структуру, определяем координационные числа атомов, исключаем 0- и 1-координационные, а 2-координационные атомы преобразуем в ребра и получаем графы. Все узлы окрашиваем в один цвет (как бы один сорт атомов) и затем повышаем симметрию до максимально возможной для данной топологии. Таким образом, различные топологии кристаллических структур являются производными от одной идеальной сетки. Можно представить и обратную операцию, когда из идеальной сетки генерируется множество дочерних структур. Выбираем случайным образом некую идеальную сетку,

“раскрашиваем” атомы в разные сорта, недостающие атомы ставим на ребра или в 1-координационное положение, и затем релаксируем структуру.

Топологический генератор случайных структур – очень мощный инструмент. Так, например, для  $\text{KN}_3$  было сгенерировано множество структур симметричным топологическим оператором, причем довольно много из них характеризуются низкими энергиями (рис. 8).

### Топологический генератор случайных структур (Bushlanov, Blatov, Oganov, 2019)

Ускорение в ~3 раза



Пример  $\text{KN}_3$ : (a) топологическая случайная структура, (c) симметрично-случайная структура, (b) распределение энергий топологических (TR) и симметрично-случайных («sym») структур.

Статистика 100 расчетов для  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (28 атомов/ячейку) при 100 ГПа

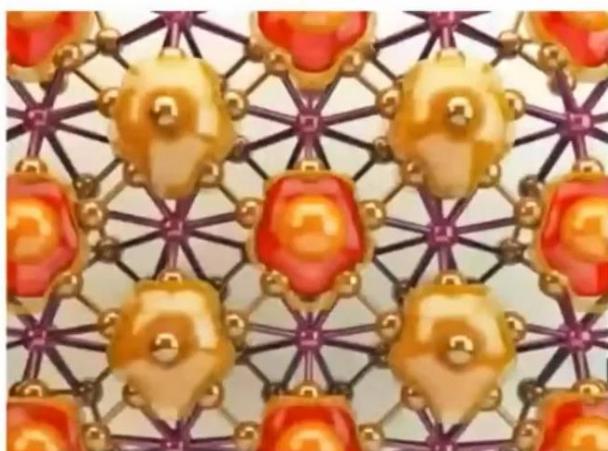
	Старые USPEX	Адаптация на лету	Адаптация на лету и топологии
<Время расчета>	1307	1069	368
Процент успеха	100%	100%	100%

**Рисунок 8. Топологический генератор случайных структур**

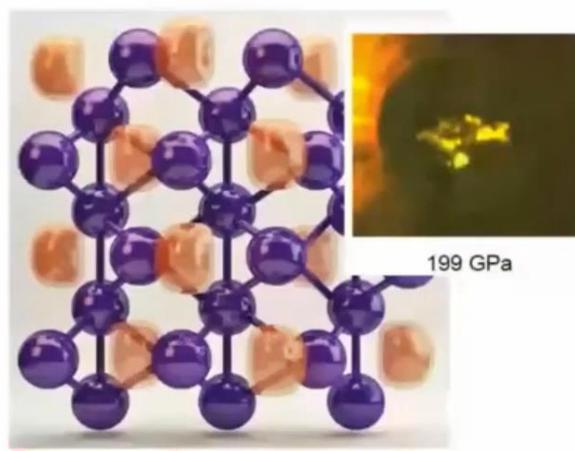
Введение топологического генератора случайных структур, согласно тестам, в 3 раза ускоряет расчет, причем для более сложных случаев ускорение более значимо.

Рассмотрим некоторые результаты. На рис. 9 представлены работы, которые дали новую структуру для элемента бора, возникающую при

небольшом давлении и являющуюся структурой одного из самых твердых материалов.



Новая сверхтвердая структура бора  
(Oganov et al., *Nature*, 2009)



Прозрачный аллотроп натрия  
(Ma, Eremets, Oganov, *Nature*, 2009)

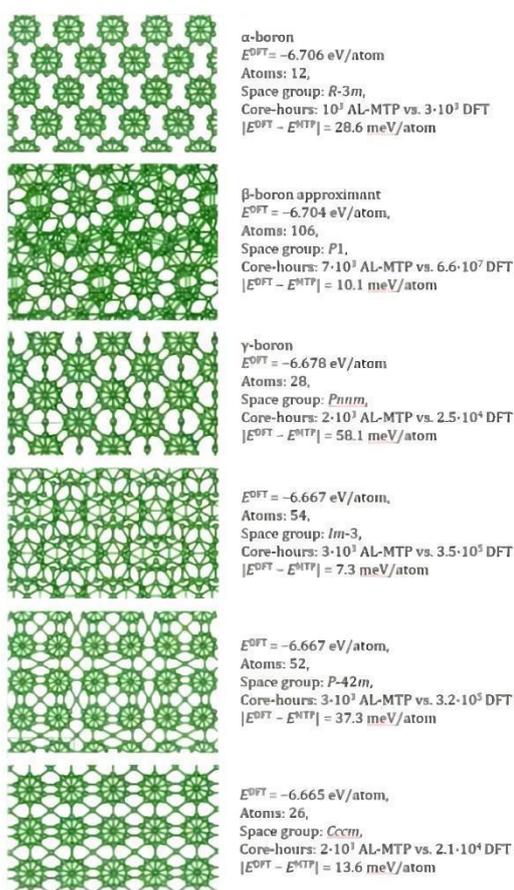
*Рисунок 9. Предсказание структур материалов*

В 2009 г. было установлено, что при давлении в 2 млн атмосфер, натрий, щелочной металл, становится прозрачным диэлектриком. Найденная структура натрия довольно необычна – в ней валентные электроны сконцентрированы не на атомах или связях, а в пустотах структур (такого рода вещества называют электридами, они характеризуются неядерным максимум электронной плотности).

Стоит отметить, что, несомненно, квантовомеханические расчеты являются сложными и дорогими, но есть выход, который состоит в использовании межатомных потенциалов, полученных на основе машинного обучения. Они имеют точность, близкую к точности квантовомеханических расчетов, однако скорость их получения гораздо выше.

Мы генерируем определенное число конфигураций, порядка тысячи. Создаем модель, интерполирующую результаты в многомерном пространстве и позволяющую найти энергии, силы, стрессы для любой конфигурации, находящейся в заданном диапазоне. Затем релаксируем структуры и рассчитываем их энергии с помощью машинного обучения.

Так, например, были предсказаны модификации бора (рис. 10). Мы видим структуры альфа-, бета-, гамма - бора, гипотетически новые низкоэнергетические модификация и многое другое. На рисунке представлена ошибка расчета, то есть разница энергий, полученных с помощью машинного обучения, и с помощью теории функционала плотности. Стоит обратить внимание и на ускорение расчета. Для самого сложного случая – бета-бора - оно составляет 10 000 раз, что говорит о возможности проведения расчетов даже на персональных компьютерах.



**Искусственный интеллект вместо квантовой химии: путь к быстрым расчетам с квантовой точностью**

[Е.Podryabinkin, E. Tikhonov, A. Shapeev, A.R. Oganov, Phys. Rev. B, 2019]

- **Moment tensor potential (Shapeev, 2016).**
- **Расчет находит  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, T52 аллотропы бора.**
- **Предсказана новая метастабильная фаза с кубической  $cI54$  структурой.**
- **Ускорение в 100-10000 раз.**

**Рисунок 10. Предсказание модификаций бора**

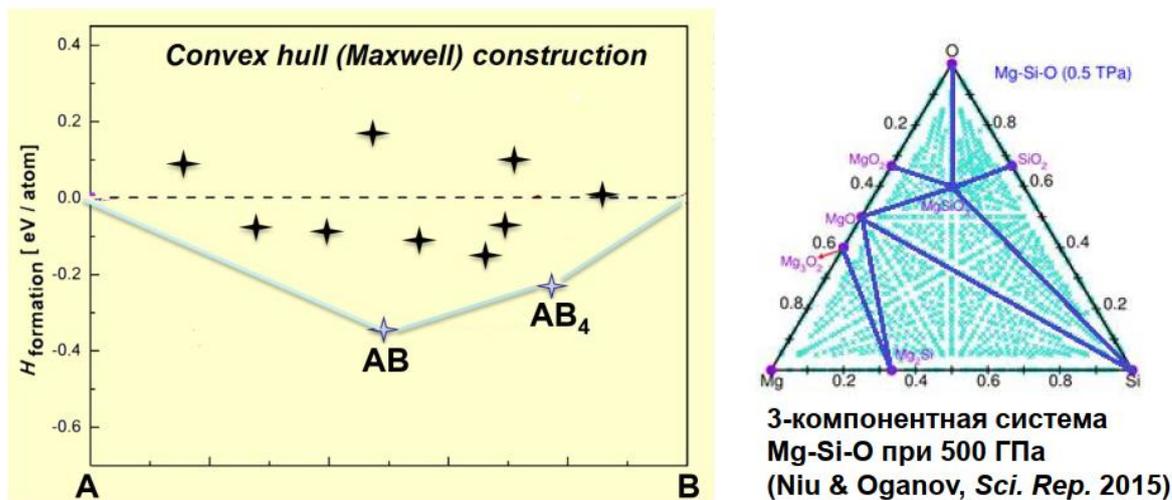
Поговорим о работе алгоритма. Ранние версии алгоритма могли предсказывать структуры с числом атомов в ячейке  $\leq 20$ . Сейчас, за разумное время, мы можем рассчитать структуры с числом атомов, доходящим до 150.

В программе USPEX можно работать не только с неорганикой, но и с органикой, молекулярными кристаллами, полимерами, белками (надежность меньше, но это обусловлено тем, что в белках нельзя использовать квантовую механику, а эмпирические потенциалы межатомного взаимодействия не всегда точно определены).

Мы расширили наш метод, который также позволяет предсказывать стабильные химические составы. Представьте, что заданы два типа атомов, например, железо и кислород. Какой будет состав у стабильных соединений, состоящих из этих элементов? Существует точка зрения, что необходимо сравнить энергии разных оксидов. Однако разности энергий можно рассчитывать только тогда, когда существует процесс, переводящий одно соединение в другое. Процесс, меняющий химический состав сам по себе невозможен – это алхимия.

Мы можем составить уравнения химических реакций. Если энтальпия реакции отрицательна, то реакция разрешена; если она положительна, то запрещена. Если вещество образуется из всех возможных реакций с отрицательной, в общем случае, свободной энергией, то это вещество стабильно; если с положительной - вещество на что-то самопроизвольно распадается, оно нестабильно. Этот критерий стабильности графически выражается с помощью так называемой конструкции Максвелла или конструкцию выпуклой оболочки (рис. 11).

## Термодинамическая стабильность в многокомпонентной системе



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

*Рисунок 11. Предсказание стабильных соединений с помощью конструкции Максвелла («выпуклой оболочки», convex hull)*

По вертикальной оси – свободная энергия образования из элементов (энтальпия образования) при нулевой температуре. Для чистых элементов она равна нулю. Если ее значение положительно - соединение нестабильно, если отрицательно - возможно устойчиво, но это надо проверить.

На рисунке отрицательные энтальпии образования отмечены для целого ряда соединений, но стабильными являются только два из них - AB и AB<sub>4</sub>. Они лежат ниже по энергии, чем смесь любых двух других соединений, поэтому они образуют выпуклую оболочку и являются стабильными.

Конструкцию Максвелла можно легко обобщить и для трех-, и для четырех-компонентных систем, и т.д. – это конструкция позволяет не только определять стабильные состояния, но и сравнивать их устойчивость друг с другом. Мерой нестабильности является расстояние от заданной точки до выпуклой оболочки. Чем оно больше, тем более неустойчива структура.

Конструкция выпуклой оболочки также говорит про химический потенциал (производная энергии по составу) - эти линии являются линиями буферного химического потенциала.

Рассмотрим некоторые работы в качестве примера. В одной из работ по системе «золото-теллур» был обнаружен калаверит с несоизмерной кристаллической структурой. Расчет показал, что помимо известного  $\text{AuTe}_2$  и др. известных соединений, стабильным должен быть  $\text{AuTe}$  - вещество, которое никто и никогда до этого не видел. Установлено, что, если включить релятивистский эффект спин-орбитального взаимодействия (эффект, который особенно важно учитывать для тяжелых элементов), то область стабильности в пространстве химических потенциалов для  $\text{AuTe}$  сокращается, но все еще остается (рис. 12). Значит, это вещество должно наблюдаться в природе.

• Streltsov, Oganov, Khomskii (PNAS, 2018): предсказали стабильность  $\text{AuTe}$ .

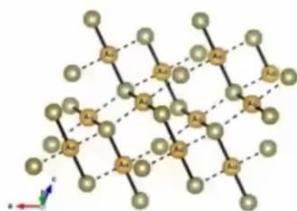
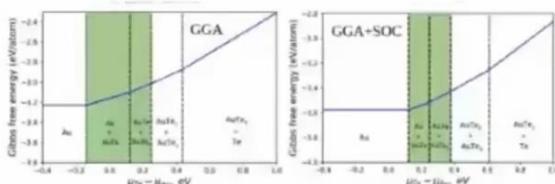


Fig. 4. The crystal structure of  $\text{AuTe}$ . Thick solid and dashed lines correspond to short and long Au-Te bonds, respectively.

**Предсказанная кристаллическая структура  $\text{AuTe}$ .**



**Область стабильности  $\text{AuTe}$  уже, чем у  $\text{AuTe}_2$  (калаверита), особенно после учета спин-орбитального взаимодействия.**

• Пальянова, Толстых, Бортников (ДАН, 2019), Tolstykh et al. (Min. Mag., 2018): обнаружили  $\text{AuTe}$  в проявлении Гачинг (Камчатка) и в экспериментах.

ЖУРНАЛ АКАДЕМИИ НАУК, 2019, том 471, № 4, с. 433–437

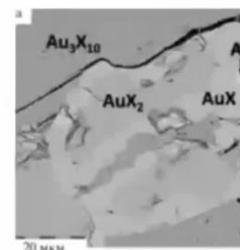
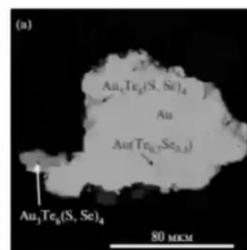
СТАТЬИ

000000

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ ХАЛКОГЕНИДЫ ЗОЛОТА В СИСТЕМЕ Au–Te–S И ИХ ПРИРОДНЫЕ АНАЛОГИ**  
Г. А. Пальянова<sup>1,2\*</sup>, Н. Д. Толстых<sup>1,2</sup>, В. Ю. Зинина<sup>1,2</sup>, К. А. Кош<sup>1,2</sup>, Ю. В. Сорочкин<sup>1,2</sup>, академик РАН Н. С. Бортников<sup>1</sup>

Получено 22.08.2019 г.

Впервые в системе Au–Te–S синтезированы соединения AuTe, Au<sub>2</sub>Te, Au<sub>3</sub>Te<sub>2</sub> и Au<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>. Они являются новыми членами семейства — ряда соединений AuTe<sub>n</sub> (n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100). Синтез соединений осуществлялся в вакуумной печи при 400 °С. Структуры соединений были определены методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Впервые в природе обнаружены соединения AuTe, Au<sub>2</sub>Te, Au<sub>3</sub>Te<sub>2</sub> и Au<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>. Присутствие AuTe в проявлении Гачинг (Камчатка) подтверждено методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.



**Природный (слева) и синтетический (справа) образцы, содержащие фазу  $\text{AuTe}$ .**

**Рисунок 12. Предсказание и открытие нового вещества  $\text{AuTe}$**

В скором времени российские ученые проверили полученные данные и доказали, что  $\text{AuTe}$  действительно существует как в природных, так и в лабораторных образцах.

Известны также экспериментальные результаты, полученные группой выдающегося советского ученого Л.В. Альтшулера. Было показано, что при высоких давлениях периодический закон нарушается. Например, кислород

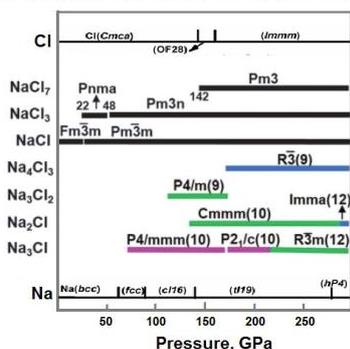
под давлением в 1 млн атмосфер становится сверхпроводником, а при давлении 2 млн атмосфер натрий перестает быть металлом.

Учитывая изменение химии с ростом давления, мы можем предсказывать новые явления. Например, нами было предсказано, что при нормальном давлении в системе Na - Cl будет только одно устойчивое соединение NaCl, но с ростом давления стабильными также станут NaCl<sub>3</sub>, NaCl<sub>7</sub> и др., причем большая часть из них будет металлами с электронной проводимостью. Затем, предсказанные нами вещества были получены экспериментально (рис. 13).

### Необычная химия самого обычного вещества

Na-Cl

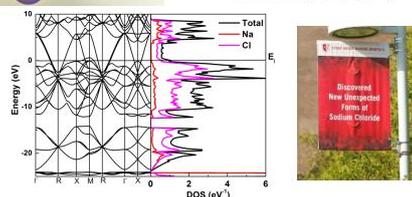
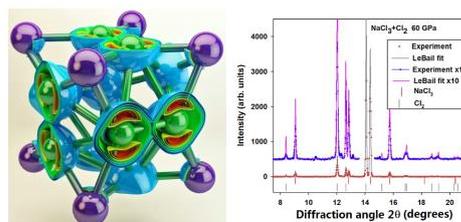
Na<sub>3</sub>Cl, Na<sub>2</sub>Cl, Na<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, NaCl, NaCl<sub>3</sub>, NaCl<sub>7</sub> устойчивы под давлением  
 [Zhang W., Oganov A.R., et al. *Science* 342, 1502-1505]



Области устойчивости хлоридов натрия

#### Химические аномалии:

Двухвалентный хлор в Na<sub>2</sub>Cl.  
 Сосуществование металлических и ионных блоков в Na<sub>3</sub>Cl.



NaCl<sub>3</sub>: атомная и электронная структура, и дифракционный спектр

[Zhang, Oganov, et al., *Science* (2013)]  
 [Saleh & Oganov, PCCP (2015)]

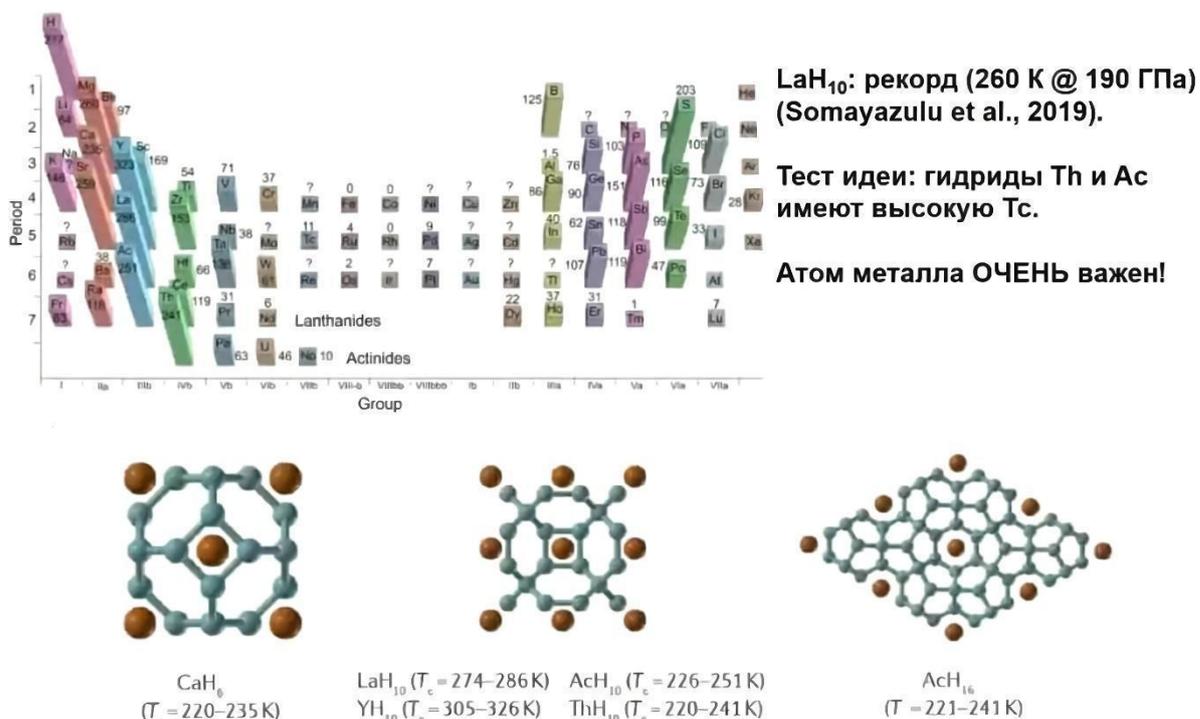
### Рисунок 13. Необычная химия самого обычного вещества. Система Na-Cl

Такого рода странные соединения возникают не только в системе Na-Cl, но и в любой другой химической системе при достаточном сжатии. Наиболее любопытные результаты были получены китайскими пользователями программу USPEX для системы H-S. Китайские ученые предсказали, что H<sub>2</sub>S, являющийся самым устойчивым соединением при нормальных условиях, при повышенном давлении становится нестабильным, и при высоком давлении первое место по устойчивости занимает фаза H<sub>3</sub>S (формула была записана как

(H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). В этой же работе было предсказано, что H<sub>3</sub>S будет удивительным сверхпроводником с критической температурой в диапазоне от 191 до 204 К, что намного больше прежнего рекорда купратов. В 2015 г. экспериментально был получен H<sub>3</sub>S, и была доказана его сверхпроводимость с критической температурой 203 К.

После этого открытия начался бум поиска высокотемпературной сверхпроводимости в гидридах под давлением. Д. Семенов систематизировал полученную информацию в виде таблицы Менделеева (рис. 14).

**Связь сверхпроводимости и химии: гипотеза и тест на Ас-Н и Тh-Н [Semenok & Oganov, *JPCL*, 2018] [Semenok & Oganov, *Curr. Opin. Solid State & Mater. Sci.*, 2020]**



**Рисунок 14. Систематизированные данные по высокотемпературной сверхпроводимости в гидридах под давлением в виде таблицы Д. И. Менделеева**

Каждому элементу соответствует столбик, высота которого равна максимальной температуре сверхпроводимости гидрида этого элемента. Мы предсказали новый сверхпроводник – ThH<sub>10</sub> с температурой

сверхпроводимости 241 К, который позже был получен экспериментально. У  $\text{YH}_6$  температура сверхпроводимости составляет 224 К, то есть -49 С, что вполне нормально для Сибири. На сегодняшний день рекордным высокотемпературным сверхпроводником является гидрид лантана  $\text{LaH}_{10}$  – 250 К. Вначале это вещество было предсказано, затем получено экспериментально - была доказана его сверхпроводимость.

Мы провели множество работ по данному веществу и «похоронили надежды» многих людей о повышении сверхпроводимости с помощью допирования. Например, казалось бы, можно вводить примесь иттрия, ведь для  $\text{YH}_{10}$  была предсказана температура сверхпроводимости +50°С, но нет - даже при концентрации атомов иттрия 33%, температуру сверхпроводимости увеличивает лишь на 3 К, то есть изменяется в пределах погрешности эксперимента.

Было показано, что немагнитные примеси никак не влияют на температуру сверхпроводимости, а магнитные - подавляют сверхпроводимость, то есть допированием повысить температуру сверхпроводимости нельзя. Это согласуется с теоремой Андерсона.

Таким образом, первые сверхпроводники (рис. 15) характеризовались низкими температурами сверхпроводимости (например, температура сверхпроводимости ртути - 4.15 К).

## Бинарные гидриды подошли близко к комнатной сверхпроводимости. Надежда на тройные гидриды!

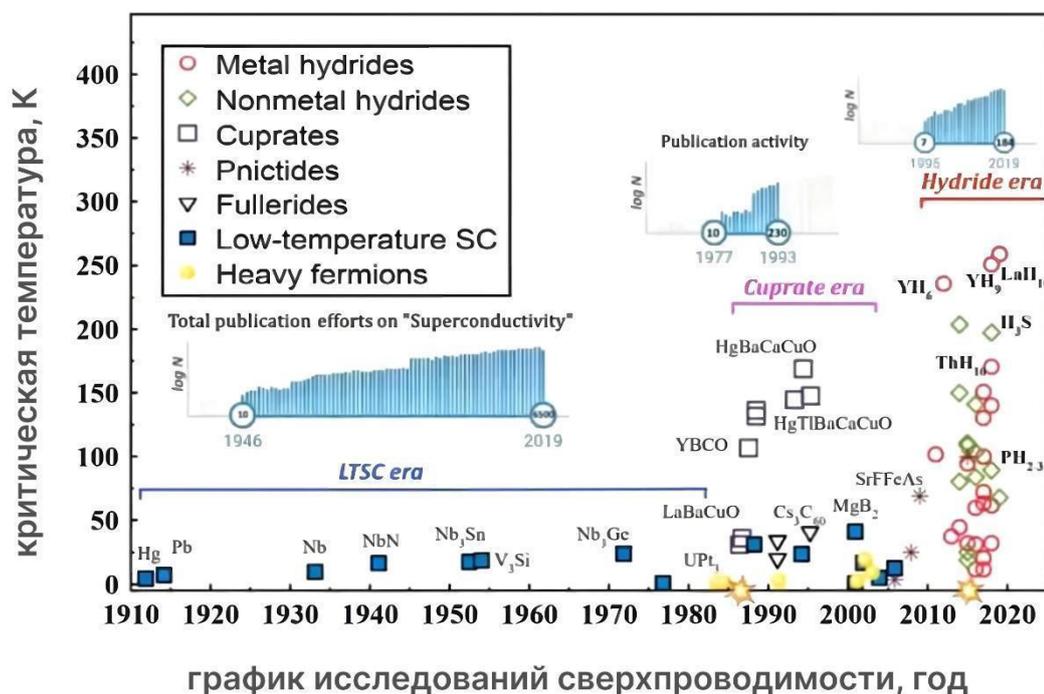


Рисунок 15. Эволюция исследования сверхпроводников

Затем прогремела революция, связанная со сверхпроводимостью купратов, а сейчас - связанная с гидридами при высоких давлениях. Мы уже приблизились к комнатной сверхпроводимости – рекорд 250 К или -23°C! В скором времени при высоком давлении комнатная температура проводимости будет достигнута и, вероятно, превзойдена. Возможный путь эволюции – поиск и создание стехиометрически упорядоченных тройных гидридов.