

Полуметаллическая метастабильная твердая атомарная фаза азота

К. С. Гришаков^{+,*1)}, Н. Н. Дегтяренко⁺

⁺ Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

^{*} Научно-исследовательский институт проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, 119620 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 марта 2022 г.

После переработки 7 марта 2022 г.

Принята к публикации 8 марта 2022 г.

В рамках теории функционала плотности предсказана новая твердая атомарная фаза азота, динамически устойчивая при давлениях выше 20 ГПа. Данная фаза обладает низкой симметрией кристаллической решетки $P\bar{1}$, и демонстрирует уникальные для азотных кристаллических структур в области низких давлений электронные свойства, характерные для полуметаллов. Представлены расчеты структурных, энергетических, механических и электронных свойств для данной фазы, а также их сопоставление с аналогичными характеристиками Гош фазы азота.

DOI: 10.31857/S1234567822070102, EDN: ftiav

Введение. В природе азот существует в виде двухатомных молекул N_2 с прочной тройной ковалентной связью. Одной из важных особенностей азота является нетипичное для множества других элементов соотношение между энергиями тройной и одинарной связи: сумма трех энергий одинарной связи примерно в 1.5 раза меньше, чем энергия тройной связи [1]. Таким образом, создавая азотосодержащее вещество, в котором атомы азота связаны друг с другом одинарными связями, можно запастись энергией. В этой связи, чисто азотные кластеры и кристаллические структуры с одинарными связями между атомами представляют наибольший интерес, и по теоретическим оценкам, их эффективность по крайней мере в несколько раз выше других высокоэнергетических веществ [1, 2]. Молекулярная фаза азота при нормальных условиях более термодинамически стабильна по сравнению с азотными кластерами и кристаллическими структурами, поэтому немоллекулярные структуры имеют тенденцию к распаду на двухатомные молекулы с высвобождением большого количества энергии. Этот процесс происходит без образования загрязняющих соединений, поскольку молекулы N_2 являются основным компонентом атмосферного воздуха. Поэтому различные немоллекулярные азотные структуры рассматриваются в качестве экологически чистых материалов с высокой плотностью запасаемой энергии.

За последние десятилетия было проведено большое количество теоретических и экспериментальных

исследований, посвященных поиску и предсказанию немоллекулярных азотных структур, а также исследованию их свойств и устойчивости. К настоящему моменту теоретически предсказывается устойчивость для множества различных изолированных кластеров N_m , $m = 3 \div 78$ [3–13]. Однако экспериментальное получение подобных структур остается достаточно сложной задачей и к настоящему моменту были синтезированы лишь несколько азотных кластеров: N_8 [14], N_4 [3, 15], N_3^- [16], N_5^+ [5] и N_5^- [4].

Под высоким давлением молекулярная фаза азота должна переходить в твердое атомарное состояние, которое также активно исследуется наряду с кластерными формами азота. Впервые возможность существования кристаллического состояния азота с одинарными связями между атомами была теоретически предсказана в работе [17]. Предсказанная азотная структура обладает симметрией кристаллической решетки $I2_13$ [17] и называется кубической Гош фазой азота (*cg-N*). В ходе дальнейших теоретических расчетов было предложено множество различных твердых фаз азота [18–26]. Среди всех предсказанных теоретически азотных кристаллических структур при давлениях, меньших 150 ГПа, наиболее термодинамически выгодной является Гош фаза азота [25, 27, 28]. Моделирование декомпрессии при нулевой температуре показало, что в области низких давлений динамически устойчивыми оказываются только фазы *cg-N* [17], *Pccn* [35], $R\bar{3}$ [24] и $P\bar{6}2c$ [25]. Все рассмотренные теоретически твердые фазы азота, по крайней мере до давлений 400 ГПа, демонстрируют электронные свойства, характерные для

¹⁾e-mail: ksgrishakov@mephi.ru

полупроводников или изоляторов, поэтому должны быть прозрачными для оптического излучения соответствующей длины волны. Наименьшей шириной запрещенной зоны обладает фаза $R\bar{3}$ [24].

Впервые твердая фаза азота в аморфном состоянии была синтезирована в 2001 г. путем сжатия молекулярного азота в алмазной наковальне [29]. Постепенно снижая давление и поддерживая температуру ниже 100 К, удалось сохранить на определенное время азот в данном аморфном состоянии вплоть до атмосферного давления. Это состояние проявляло полупроводниковые свойства и при давлениях ~ 240 ГПа демонстрировало ширину запрещенной зоны ~ 0.4 эВ. Впоследствии при давлении выше 110 ГПа и температуре выше 2000 К удалось экспериментально получить полимерную фазу азота со связями первого порядка, по структуре соответствующую предсказанной ранее теоретически Гош фазе азота [30, 31]. При высоких давлениях также были синтезированы и другие твердые атомарные фазы азота, такие как слоистая полимерная фаза LP-N [32], фаза со структурой черного фосфора [33], структура азота, аналогичная предсказанной ранее теоретически фазе $Pba2$ [28], гексагональная слоистая полимерная фаза HLP-N [34]. Во всех экспериментах попытки декомпрессии образцов до нормального давления приводили к разрушению немоллекулярной фазы.

Таким образом, несмотря на активные исследования, экспериментальный синтез твердых атомарных азотных структур, устойчивых при условиях, близких к нормальным, является нерешенной задачей. Поэтому одним из актуальных направлений исследований является поиск новых твердых азотных фаз с одинарными связями между атомами, устойчивых в области низких давлений (< 50 ГПа). Поскольку для предсказания азотных структур уже ранее активно применялись различные алгоритмы глобальной оптимизации (например, эволюционный алгоритм), позволившие открыть ряд кристаллических фаз азота (см., например, работы [21, 25, 28]), то дальнейший теоретический поиск новых структур, устойчивых в области низких давлений, с использованием таких алгоритмов оказывается существенно затруднен, и требуется разработка новых подходов.

В данной работе для поиска новых твердых фаз азота мы проводили моделирование процесса адиабатического сжатия при нулевой температуре различных кристаллов, образованных кластерами азота. Такой подход более “физичен”, чем использование алгоритмов глобальной оптимизации, и позволяет установить влияние прекурсора на возможность

формирования устойчивой твердой фазы под давлением. Применение такой методики позволило обнаружить новую кристаллическую фазу атомарного азота, устойчивую в области низких давлений (< 50 ГПа). Проведено детальное исследование ее структурных, электронных и механических свойств, а также их сопоставление с аналогичными характеристиками Гош фазы азота, которая является наиболее термодинамически выгодной среди других твердых атомарных структур азота в области низких давлений, а также является экспериментально синтезированной.

Методика расчета. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программы Quantum ESPRESSO (QE) 6.7 [35, 36]. Использовался обменно-корреляционный функционал PBEsol и сохраняющий норму псевдопотенциал, который был создан с использованием программы ONCVSP (Optimized Norm-Conserving Vanderbilt Pseudopotential) 3.3.1 [37]. Энергия обрезания составляла 90 Ry, а расстояние между точками в k -пространстве не превышало 0.025 \AA^{-1} . Проведенные тестовые расчеты с другими значениями энергии обрезания и сетки в k -пространстве показали, что использование выбранных нами значений этих параметров при расчетах является достаточным для получения результатов с относительной ошибкой менее 1%. Для расчета упругих постоянных использовалась программа thermo_pw [38]. Построение пути между точками высокой симметрии в зоне Бриллюэна для графиков электронной зонной структуры и фононного спектра проводилось с использованием программы SeeK-path [39]. Симметрия кристаллической решетки определялась с точностью 10^{-4} \AA .

Методика моделирования процесса адиабатического сжатия азотных структур при нулевой температуре заключалась в следующем: при данном значении давления проводилась геометрическая оптимизация кристаллической структуры, и затем полученная отрелаксированная конфигурация использовалась в качестве начальной конфигурации для запуска при более высоком значении давления. Шаг по давлению составлял 20 ГПа.

Расчет энергии Гиббса проводился по формуле $G = E_{\text{total}} + P \cdot V + F_{\text{ph}}(T)$, где $F_{\text{ph}}(T)$ – фононная свободная энергия, найденная в квазигармоническом приближении, P – давление, V – объем, E_{total} – полная энергия.

Результаты. Мы проводили моделирование процесса адиабатического сжатия при нулевой температуре для различных кристаллических структур,

Таблица 1. Структурные параметры элементарной ячейки фазы $P\bar{1}$, состоящей из 12 атомов азота, при давлении 20 ГПа

Параметры решетки (\AA , $^\circ$)	Атомные координаты (относительные единицы)
$a = b = 4.1527$, $c = 4.6485$, $\alpha = \beta = 89.0$, $\gamma = 89.9$	(0.1719, 0.8796, 0.7194); (0.1204, 0.8281, 0.2806); (0.1488, 0.1403, 0.1765); (0.8645, 0.2776, 0.1192); (0.7224, 0.1355, 0.8808); (0.8597, 0.8512, 0.8235); (0.3512, 0.3597, 0.3235); (0.6355, 0.2224, 0.3808); (0.7776, 0.3645, 0.6192); (0.6403, 0.6488, 0.6765); (0.3281, 0.6204, 0.7806); (0.3796, 0.6719, 0.2194)

элементарная ячейка которых содержала 2 кластера азота. Пример такой кристаллической структуры, состоящей из кластеров $N_6(C_{2v})$ -А, изображен на рис. 1а. В результате такого моделирования структу-

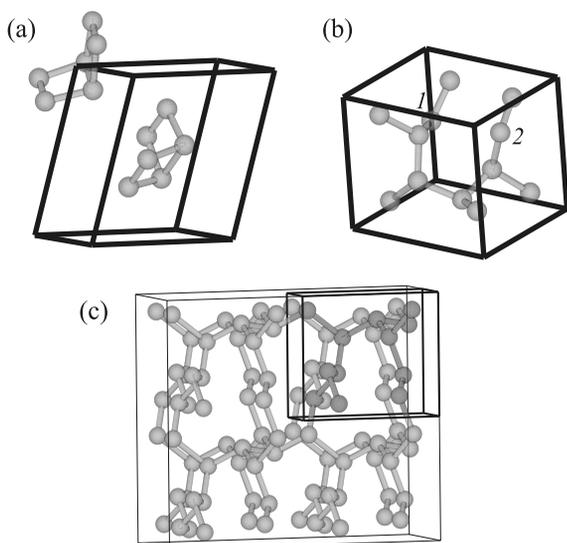


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Элементарная ячейка структуры, состоящей из двух кластеров азота $N_6(C_{2v})$ -А; (б) – элементарная ячейка твердой атомарной фазы азота с симметрией кристаллической решетки $P\bar{1}$; (с) – суперъячейка $2 \times 2 \times 2$ твердой фазы $P\bar{1}$ (атомы элементарной ячейки отмечены красным цветом)

ра, состоящая из кластеров $N_6(C_{2v})$ -А, при давлении 160 ГПа трансформировалась в трехмерную твердую атомарную фазу с симметрией кристаллической решетки $P\bar{1}$ (см. рис. 1б и с). Поскольку нас интересовала возможность сохранения твердого атомарного состояния при низких давлениях, мы провели моделирование декомпрессии фазы $P\bar{1}$ вплоть до нулевого давления. Другие кластерные структуры трансформировались под давлением в квазиодномерные структуры, состоящие из цепочек связанных кластеров, и оказались динамически неустойчивыми, поэтому не будут рассматриваться в работе.

Расчеты фононных спектров для твердой атомарной фазы азота с симметрией $P\bar{1}$ показали, что при давлениях ниже 20 ГПа данная структура является неустойчивой, о чем свидетельствует наличие мнимых частот на фононном спектре. При давлениях от 20 до 200 ГПа фаза $P\bar{1}$ является динамически устойчивой, что для давления 20 ГПа продемонстрировано на рис. 2, где изображены фононный спектр и плотность числа фононных состояний с $\omega^2(k) > 0$.

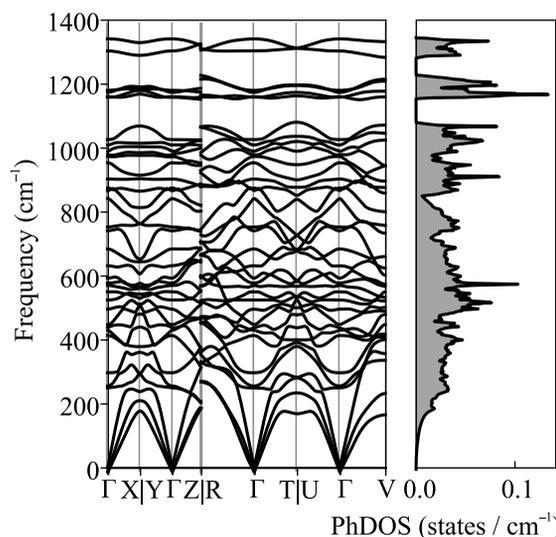


Рис. 2. Фононный спектр и плотность числа фононных состояний для твердой атомарной фазы азота $P\bar{1}$

Структурные параметры элементарной ячейки для фазы $P\bar{1}$ при давлении 20 ГПа представлены в табл. 1. На рисунке 3 демонстрируется зависимость длины связи в структуре $P\bar{1}$ от давления (при построении данных зависимостей учитываются только три ближайших соседа, что соответствует случаю одинарной связи между атомами). Низкая симметрия данной фазы приводит к большому разбросу значений длин связи и углов между связями. С ростом давления фаза $P\bar{1}$ становится существенно более однородной по величине длины связи между атомами. Из приведенных на рис. 3 зависимостей видно, что в структуре присутствуют атомы, у которых одна из

Таблица 2. Механические свойства твердых атомарных фаз азота $P\bar{I}$ и $cg-N$ для различных значений давления P . V – объемный модуль упругости, E – модуль Юнга, G – модуль сдвига, n – коэффициент Пуассона

Модули упругости	$P = 20$ ГПа	$P = 50$ ГПа	$P = 100$ ГПа	$P = 200$ ГПа
$B_{P\bar{I}}$, ГПа	231	372	558	896
$E_{P\bar{I}}$, ГПа	405	552	702	908
$G_{P\bar{I}}$, ГПа	167	220	272	342
$n_{P\bar{I}}$, ГПа	0.21	0.25	0.29	0.33
B_{cg-N} , ГПа	284	451	610	910
E_{cg-N} , ГПа	585	780	920	1086
G_{cg-N} , ГПа	253	322	368	418
n_{cg-N} , ГПа	0.16	0.21	0.25	0.30

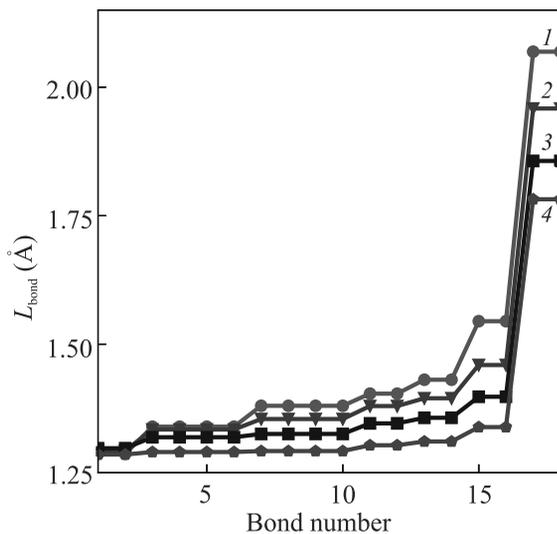


Рис. 3. (Цветной онлайн) Значения длин связи L_{bond} в твердой атомарной структуре $P\bar{I}$ для различных значений давлений: 1 – 20 ГПа; 2 – 50 ГПа; 3 – 100 ГПа; 4 – 200 ГПа

трех длин связи имеет значения от 1.75 Å при давлении 200 ГПа до 2.1 Å при давлении 20 ГПа (эти атомы обозначены 1 и 2 на рис. 1b), т.е. фактически можно говорить о том, что такая связь очень слабая или вообще отсутствует. Для сравнения Гош фаза азота $cg-N$ имеет одинаковое значение длины связи для всех атомов: $L_{\text{bond}} = 1.382$ Å, 1.362 Å, 1.338 Å, 1.306 Å для давлений 20, 50, 100 и 200 ГПа, соответственно.

Механические свойства фазы $P\bar{I}$, а также фазы $cg-N$, при различных значениях давления представлены в табл. 2. За исключением коэффициента Пуассона, модули упругости для фазы $P\bar{I}$ оказываются меньше, чем для Гош фазы азота $cg-N$. Таким образом, “жесткость” связей между атомами в фазе $P\bar{I}$ должна быть несколько меньше, чем для $cg-N$, а, следовательно, ее структура должна испытывать большую деформацию при приложении давле-

ния. Например, при изменении давления от 20 до 200 ГПа объем на атом для фазы $P\bar{I}$ уменьшается на величину $2.0 \text{ Å}^3/\text{атом}$, а аналогичное уменьшение объема для структуры $cg-N$ составляет $1.6 \text{ Å}^3/\text{атом}$.

Для кристаллической фазы $P\bar{I}$ были найдены значения энергии Гиббса на атом (G) в диапазоне давлений 20–200 ГПа. На рисунке 4 приведены зави-

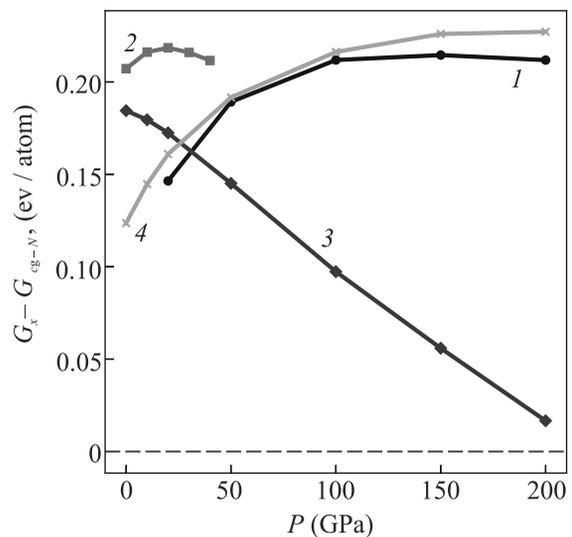


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость разности в энергии Гиббса $G_X - G_{cg-N}$ на атом при $T = 300$ К между твердыми атомарными фазами азота $X = P\bar{I}$ (1), $P62c$ (2), $Pccn$ (3), $R\bar{3}$ (4) и Гош фазой $cg-N$ от давления. Представленные кривые изображены для области динамической устойчивости соответствующих азотных структур

симости G от давления для различных твердых атомарных фаз азота, динамически устойчивых в области низких давлений. За начало отсчета при каждом значении давления на рис. 4 выбрана соответствующая величина энергии Гиббса Гош фазы азота $cg-N$. Среди твердых атомарных фаз азота наименьшим значением G во всем рассмотренном диапазоне дав-

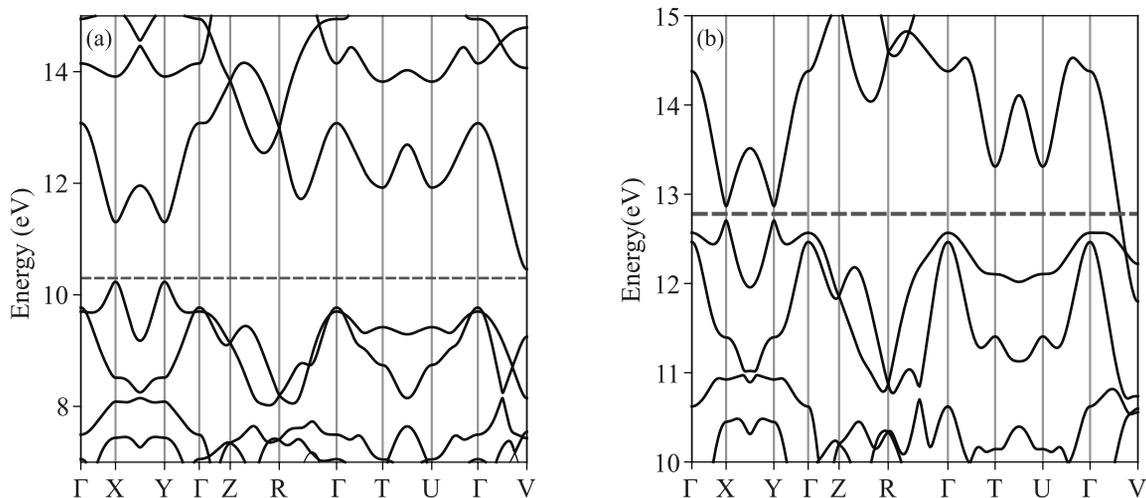


Рис. 5. (Цветной онлайн) Электронная зонная структура для твердой атомарной фазы азота с симметрией кристаллической решетки $P\bar{1}$: (a) – при давлении 20 ГПа; (b) – при давлении 50 ГПа. Положение уровня Ферми изображено красной штриховой линией

лений обладает структура $cg-N$. По величине энергии Гиббса фаза $P\bar{1}$ оказывается близкой к структуре $R\bar{3}$, но обладает меньшими значениями G . Поскольку значение энергии Гиббса для полуметаллической фазы с симметрией кристаллической решетки $P\bar{1}$ больше, чем для $Г$ фазы азота, то фаза $P\bar{1}$ потенциально способна запасать большее количество энергии.

Известно, что функционал PBE может занижать значение ширины запрещенной зоны, поэтому мы использовали гибридный функционал HSE06 при расчетах электронных спектров для структуры $P\bar{1}$. При давлении 20 ГПа азотная фаза $P\bar{1}$ проявляет полупроводниковые свойства, и ширина запрещенной зоны составляет 0.22 эВ (см. рис. 5a). Однако уже при повышении давления до 50 ГПа фаза $P\bar{1}$ переходит в полуметаллическое состояние, за счет пересечения одной из энергетических зон уровня Ферми на пути в k -пространстве между точками с высокой симметрией Γ и V , что видно из изображенной на рис. 5b электронной зонной структуры.

С ростом давления полуметаллическое состояние структуры $P\bar{1}$ сохраняется, и при увеличении давления до 100 ГПа характеризуется также наличием особенностей на зонной структуре, подобных конусам Дирака. Эти особенности наблюдаются в точках высокой симметрии X и Y в k -пространстве (см. рис. 6). Для сравнения, в диапазоне давлений 0–200 ГПа фаза $cg-N$ является изолятором с шириной запрещенной зоны ≥ 4 эВ, причем для азотных фаз $cg-N$, $Pscn$, $R\bar{3}$ характерно увеличение ширины запрещенной зоны с ростом давления до 100 ГПа, а

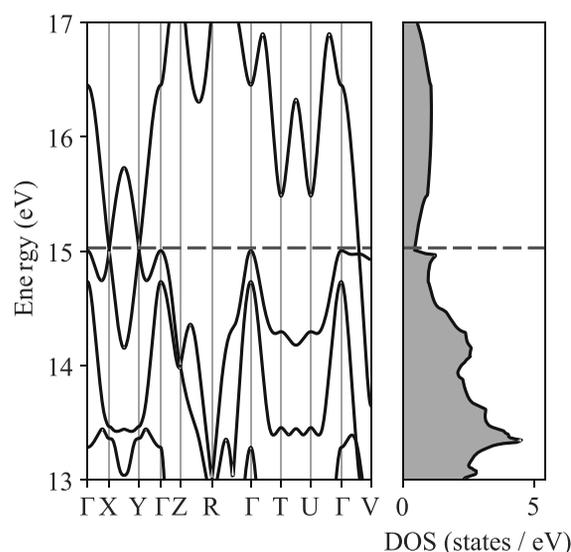


Рис. 6. (Цветной онлайн) Электронная зонная структура и плотность числа электронных состояний для фазы $P\bar{1}$ при давлении 100 ГПа. Положение уровня Ферми изображено красной штриховой линией

при больших давлениях ширина запрещенной зоны начинает постепенно уменьшаться. Однако из-за высокой степени “жесткости” связей азотных структур (данные структуры обладают большими значениями модуля объемного сжатия ~ 200 –280 ГПа) их структурные и электронные свойства медленно меняются с ростом давления. Это позволяет, например, в случае фазы $R\bar{3}$ достигнуть металлического состояния лишь при сверхвысоких давлениях, превышающих 400 ГПа.

Заклучение. При моделировании процесса адиабатического сжатия при нулевой температуре для кристаллической структуры, образованной двумя кластерами $N_6(C_{2v})$ -А, удалось обнаружить новую твердую фазу азота, которая оказывается динамически устойчивой при давлениях выше 20 ГПа. Данная структура имеет симметрию кристаллической решетки $P\bar{1}$ и проявляет уникальные для подобных систем электронные свойства, характеризующие ее как полуметалл при достаточно низких давлениях: начиная с 50 ГПа и выше. При давлениях ~ 100 ГПа реализуется полуметаллическое состояние, образованное двумя особенностями на электронной зонной структуре, характерными для конусов Дирака. Исследования этих особенностей нуждаются в отдельном рассмотрении. За счет “жесткости” ковалентных связей это полуметаллическое состояние сохраняется и при повышении давления до 200 ГПа. При экспериментальном наблюдении данная фаза должна быть непрозрачна для оптического излучения соответствующей длины волны, в отличие от Гош фазы азота. Результаты работы также показывают, что азотные кластеры представляют интерес не только как самостоятельные объекты исследований, но и как прекурсоры для получения твердых атомарных фаз азота.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда # 21-72-00017.

1. V. E. Zarko, *Combust. Explos. Shock Waves* **46**, 121 (2010).
2. Н. Н. Krause, *New Energetic Materials in Energetic Materials: Particle Processing and Characterization*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2005), ch. 1, p. 1.
3. F. Cacace, G. de Petris, and A. Troiani, *Science* **295**, 480 (2002).
4. A. Vij, J. G. Pavlovich, W. W. Wilson, V. Vij, and K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 3051 (2002).
5. K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, and J. A. Boatz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 2004 (1999).
6. S. Fau, K. J. Wilson, and R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A* **106**, 4639 (2002).
7. L. J. Wang, P. G. Mezey, and M. Z. Zgierski, *Chem. Phys. Lett.* **391**, 338 (2004).
8. D. L. Strout, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2555 (2004).
9. H. Zhou, N.-B. Wong, G. Zhou, and A. Tian, *J. Phys. Chem. A* **110**, 3845 (2006).
10. M. R. Manaa, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 262 (2000).
11. H. Zhou, N.-B. Wong, G. Zhou, and A. Tian, *J. Phys. Chem. A* **110**, 7441 (2006).
12. H. Zhou, N.-B. Wong, and A. Tian, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **25**, 578 (2006).
13. A. C. R. Gomes, M. X. Silva, and B. R. L. Galvão, *RSC Adv.* **11**, 21567 (2021).
14. S. Duwal, Y.-J. Ryu, M. Kim, C.-S. Yoo, S. Bang, K. Kim, and N. H. Hur, *J. Chem. Phys.* **148**, 134310 (2018).
15. E. E. Rennie and P. M. Mayer, *J. Chem. Phys.* **120**, 10561 (2004).
16. T. M. Klapötke, *New Nitrogen-Rich High Explosives, in High Energy Density Materials*, Springer, Berlin (2007), p. 85.
17. C. Mailhot, L. H. Yang, and A. K. McMahan, *Phys. Rev. B* **46**, 14419 (1992).
18. M. M. G. Alemany and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **68**, 024110 (2003).
19. W. D. Mattson, D. Sanchez-Portal, S. Chiesa, and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 125501 (2004).
20. F. Zahariev, A. Hu, J. Hooper, F. Zhang, and T. Woo, *Phys. Rev. B* **72**, 214108 (2005).
21. A. R. Oganov and C. W. Glass, *J. Chem. Phys.* **124**, 244704 (2006).
22. J. Sun, M. Martinez-Canales, D. D. Klug, C. J. Pickard, and R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 175502 (2013).
23. A. A. Adeleke, M. J. Greschner, A. Majumdar, B. Wan, H. Liu, Z. Li, H. Gou, and Y. Yao, *Phys. Rev. B* **96**, 224104 (2017).
24. S. V. Bondarchuk and B. F. Minaev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 6698 (2017).
25. K. S. Grishakov and N. N. Degtyarenko, *JETP Lett.* **112**, 630 (2020).
26. K. Grishakov, K. Katin, M. Gimaldinova, and M. Maslov, *Lett. Mater.* **9**, 366 (2019).
27. F. Zahariev, J. Hooper, S. Alavi, F. Zhang, and T. K. Woo, *Phys. Rev. B* **75**, 140101(R) (2007).
28. Y. Ma, A. R. Oganov, Z. Li, Y. Xie, and J. Kotakoski, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 065501 (2009).
29. M. I. Eremets, R. J. Hemley, H. Mao, and E. Gregoryanz, *Nature* **411**, 170 (2001).
30. M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, N. R. Serebryanaya, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, H. K. Mao, and R. J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **121**, 11296 (2004).
31. M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, and R. Boehler, *Nature Mater.* **3**, 558 (2004).
32. D. Tomasino, M. Kim, J. Smith, and C.-S. Yoo, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 205502 (2014).
33. D. Laniel, B. Winkler, T. Fedotenko, A. Pakhomova, S. Chariton, V. Milman, V. Prakapenka, L. Dubrovinsky, and N. Dubrovinskaia, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 216001 (2020).

34. D. Laniel, G. Geneste, G. Weck, M. Mezouar, and P. Loubeyre, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 066001 (2019).
35. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. (Collaboration), *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
36. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. (Collaboration), *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
37. D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **88**, 085117 (2013).
38. https://dalcorso.github.io/thermo_pw for information about the thermo_pw software.
39. Y. Hinuma, G. Pizzi, Y. Kumagai, F. Oba, and I. Tanaka, *Computational Materials Science* **128**, 140 (2017).