

NGHIÊN CỨU MÔ PHỎNG CẤU TRÚC NANO XÓP TỪ CỤM PHÂN TỬ $Zn_{12}O_{12}$

Nguyễn Thị Thảo¹

TÓM TẮT

Ở đây, chúng tôi sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ kết hợp gần đúng liên kết chặt (DFTB) để dự đoán một số pha cấu trúc nano xóp từ cụm phân tử $Zn_{12}O_{12}$ bằng phương pháp tiếp cận từ dưới lên. Chúng tôi cũng chỉ ra rằng tất cả các cấu trúc đó có thể được phân loại tương tự như các vật liệu vô cơ khung mở zeolit aluminosilicate. Nghiên cứu của chúng tôi cũng cho thấy chúng đều là bán dẫn có độ rộng vùng cấm lớn.

Từ khóa: Lý thuyết phiếm hàm mật độ, cấu trúc nano xóp, chất bán dẫn.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Kẽm oxit (ZnO) là vật liệu bán dẫn có nhiều đặc tính quan trọng và thú vị hơn so với các vật liệu khác, do đó đã thu hút được sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học. ZnO có tính chất phát quang tuyệt vời và khả năng thay đổi độ rộng vùng cấm năng lượng, tính tương thích sinh học của nó tìm thấy ứng dụng trong cảm biến hóa sinh, tính trong suốt cao và khả năng có tính sắt từ ở nhiệt độ phòng sẽ tìm thấy ứng dụng trong quang điện tử và điện tử học spin [1, 2].

Kể từ khi phát hiện ra những đặc tính tuyệt vời và các ứng dụng của zeolit aluminosilicate trong các lĩnh vực: trao đổi ion, sự phân tách và xúc tác thì lĩnh vực vật liệu vô cơ khung mở đã trở thành một trong những hướng nghiên cứu mạnh. Số liệu được đưa bởi Hiệp hội Zeolite quốc tế (IZA) cho thấy số lượng các cấu trúc khung nano xóp độc đáo đã tăng lên liên tục, từ 27 cấu trúc trong năm 1970, lên 38 cấu trúc vào năm 1978, lên 64 cấu trúc vào năm 1988 và đến 174 loại trong năm 2007 [3]. Một trong những mục tiêu chính của hướng nghiên cứu vật liệu khung mở là tìm các vật liệu sở hữu các kênh, các tính năng khác để làm cho chúng trở thành vi xóp hoặc nano xóp. Những vật liệu xóp này đóng một vai trò quan trọng trong nhiều ứng dụng liên quan đến năng lượng và phát triển bền vững, chẳng hạn: xúc tác, tách khí, lọc nước và pin nhiên liệu. Do đó tổng hợp được một cấu trúc cụ thể là rất quan trọng và trong hầu hết các trường hợp vẫn còn là thách thức. Cách tiếp cận được sử dụng nhiều nhất là phương pháp tiếp cận từ trên xuống liên quan đến việc tháo gỡ một cấu trúc zeolite nguồn để đạt đến cấu trúc mục tiêu [4, 5]. Gần đây, trên phương diện lý thuyết, Bromley et al [6] đã chỉ ra rằng: bằng cách dùng những lồng nano bé nhất như thành tố cơ bản có thể xây dựng lên cấu trúc khối của các pha mới, và đã chứng minh được rằng không có rào cản cho việc các lồng nano này hợp nhất để tạo thành các pha nano xóp mật độ thấp như là SOD, LTA, và FAU. Tiếp đó, một số pha mật độ thấp được lắp ghép từ cụm phân tử Zn_kO_k ($k = 12, 16$) được thông báo bởi Song et al và Z.Liu [7, 8].

¹ Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức

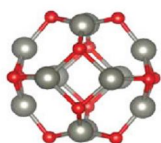
Trong bài báo này, chúng tôi tính toán mô phỏng dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ cho các cấu trúc nano xếp bắt đầu từ cụm phân tử $Zn_{12}O_{12}$. Ở đây, chúng tôi cũng thảo luận về độ bền vững và cấu trúc điện tử của các pha nano xếp đó.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Phương pháp thiết kế cấu trúc

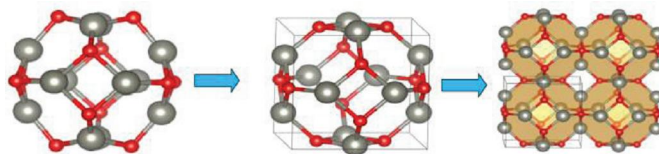
Phần này sẽ mô tả chi tiết cách thức chúng tôi sử dụng phương pháp tiếp cận từ dưới lên để dự đoán về mặt lý thuyết các cấu trúc tinh thể nano xếp rỗng. Đến nay khả năng hình thành các vật liệu khung mở nano xếp mật độ thấp khác nhau dựa trên tính bền vững cao của các cụm nguyên tử Zn_kO_k (với $k = 12, 16$) đã được nghiên cứu một cách hệ thống [4, 5, 7, 9, 15]. Nói chung, các cụm thành tố cơ bản ưu tiên để xây dựng thành khối thường được lựa chọn là các cấu trúc có tính đối xứng cao. Thông qua các cách kết dính hoặc liên kết khác nhau của các cụm thành tố cơ bản này, nhiều loại đa hình mật độ thấp của vật liệu ZnO xếp khác nhau đã được đề xuất.

Các cấu trúc nano xếp chúng tôi đề cập ở đây được khởi đầu từ cụm phân tử $Zn_{12}O_{12}$ ở hình 1 - là cụm phân tử của hợp chất liên kết cặp (Zn-O) dạng tứ diện của các cấu trúc WZ ZnO - là pha bền vững ở nhiệt độ phòng, bao gồm các nguyên tử có phối vị 3 (khác so với 4 cho trường hợp tinh thể). Cụ thể, cụm phân tử $Zn_{12}O_{12}$ này bao gồm 8 mạch vòng sáu nguyên tử (gọi tắt là 6-MR) và sáu mạch vòng bốn nguyên tử (gọi tắt là 4-MR).



Hình 1. Cấu trúc đã được hồi phục của cụm phân tử $Zn_{12}O_{12}$. Những quả tròn nhỏ (màu đỏ) là nguyên tử O, quả lớn (màu xám) là nguyên tử Zn

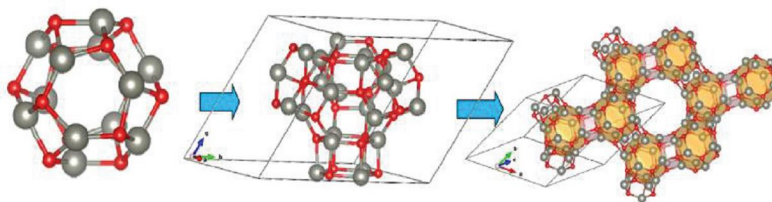
Pha đa hình SOD [1, 15], được bắt đầu từ cụm cơ bản $Zn_{12}O_{12}$ thông qua 14 liên kết chặt qua tất cả các mạch vòng (6-MR) và (4-MR) của nó. Ngoài cùng của hình 2 là cụm $Zn_{12}O_{12}$ đứng riêng đã hồi phục, phần giữa là cụm $Zn_{12}O_{12}$ khi được liên kết với nhau từ tất cả các hướng với các cụm $Zn_{12}O_{12}$ lân cận tạo thành một pha đa hình tinh thể $Zn_{12}O_{12}$ tuần hoàn vô hạn theo cả ba chiều với ô đơn vị được biểu thị bằng hình hộp vuông màu đen nét mảnh và hình tiếp theo ở ngoài cùng bên phải cho thấy cách kết dính của các cụm $Zn_{12}O_{12}$ này lại với nhau tạo thành pha đa hình SOD. Khi tạo thành pha tinh thể, khác biệt lớn nhất so với khi đứng độc lập là số phối vị của nó sẽ là 4 cho tất cả các nguyên tử.



Hình 2. Từ trái qua phải cấu trúc cụm $Zn_{12}O_{12}$ đã hồi phục, cấu trúc tinh thể $Zn_{12}O_{12}$ đã hồi phục, cấu trúc pha đa hình SOD

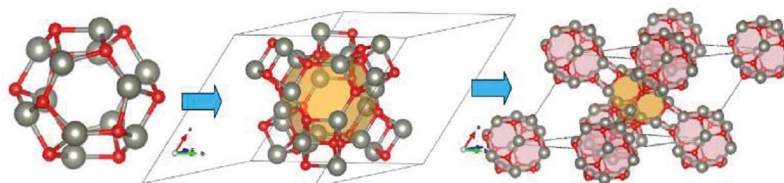
Đối với pha đa hình FAU [5, 15] (hình 3), cũng được tạo ra bởi liên kết các cụm $Zn_{12}O_{12}$ nhưng khác nhau ở cách thức liên kết, cụ thể gồm 4 liên kết kép của mạch (6-MR). Như vậy có thể thấy ngay được là so với pha đa hình SOD thì các liên kết giữa các cụm

$Zn_{12}O_{12}$ ở trong FAU là ít hơn, kém chặt chẽ hơn (vì thông qua các cầu liên kết chứ không phải là liên kết chặt) và điều này có thể thấy rõ hơn trong đồ thị năng lượng liên kết riêng ở phần tính toán chi tiết (hình 7).



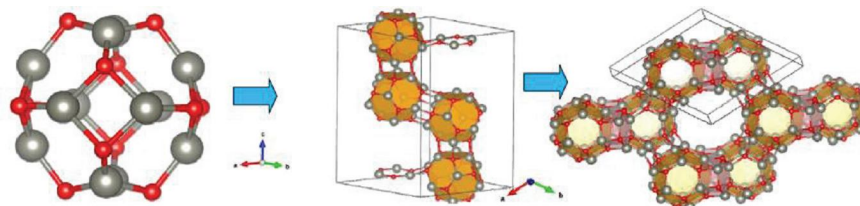
Hình 3. Từ trái qua phải cấu trúc cụm $Zn_{12}O_{12}$ đã hồi phục, cấu trúc tinh thể $Zn_{12}O_{12}$ đã hồi phục, cấu trúc pha đa hình FAU

Với pha đa hình tiếp theo là pha LTA [5, 9] (hình 4) vẫn được tạo ra bởi liên kết các cụm $Zn_{12}O_{12}$ nhưng gồm 6 liên kết kép của mạch (4-MR).



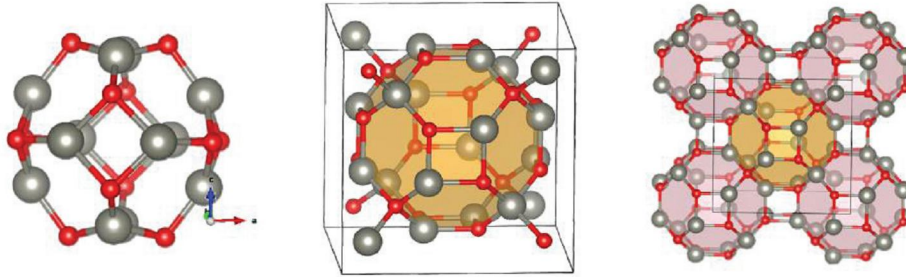
Hình 4. Từ trái qua phải cấu trúc cụm $Zn_{12}O_{12}$ đã hồi phục, cấu trúc tinh thể $Zn_{12}O_{12}$ đã hồi phục, cấu trúc pha đa hình LTA

Trong trường hợp pha đa hình tinh thể EMT [8] (hình 5) vẫn tiếp tục được tạo ra từ các cụm $Zn_{12}O_{12}$ nhưng với bốn liên kết kép của mạch (6-MR).



Hình 5. Từ trái qua phải cấu trúc cụm $Zn_{12}O_{12}$ đã hồi phục, cấu trúc tinh thể $Zn_{12}O_{12}$ đã hồi phục, cấu trúc pha đa hình EMT

Tiếp tục mở rộng tìm kiếm dựa trên phương pháp tạo pha đa hình từ dưới lên này, chúng tôi đã tìm thấy 1 pha đa hình mới và được phân loại dựa vào tính đối xứng của chúng theo phân loại của IZA - được gọi là AST (hình 6). Điều đặc biệt ở đây là pha đa hình AST được tạo ra từ cụm phân tử $Zn_{12}O_{12}$, đi kèm với 6 liên kết kép của mạch (4-MR) và 8 liên kết chặt của mạch (6-MR), tức là khác biệt so với pha đa hình SOD trước đó đã tìm ra bởi Carrasco và Yoang [1, 15] với tất cả 14 liên kết đều là liên kết chặt (6 của mạch (4-MR) và 8 của mạch (6-MR)) mặc dù cùng xuất phát từ cấu trúc $Zn_{12}O_{12}$. Do vậy mà số nguyên tử trong ô đơn vị lớn hơn (40 so với 12), nhóm đối xứng tinh thể cũng khác nhau (IT 223 cho cấu trúc SOD và IT216 cho cấu trúc AST), ngoài ra kích thước ô đơn vị (hằng số mạng), độ rộng vùng cấm, diện tích riêng của hốc, thể tích hốc xốp cũng khác nhau (xem bảng 1).



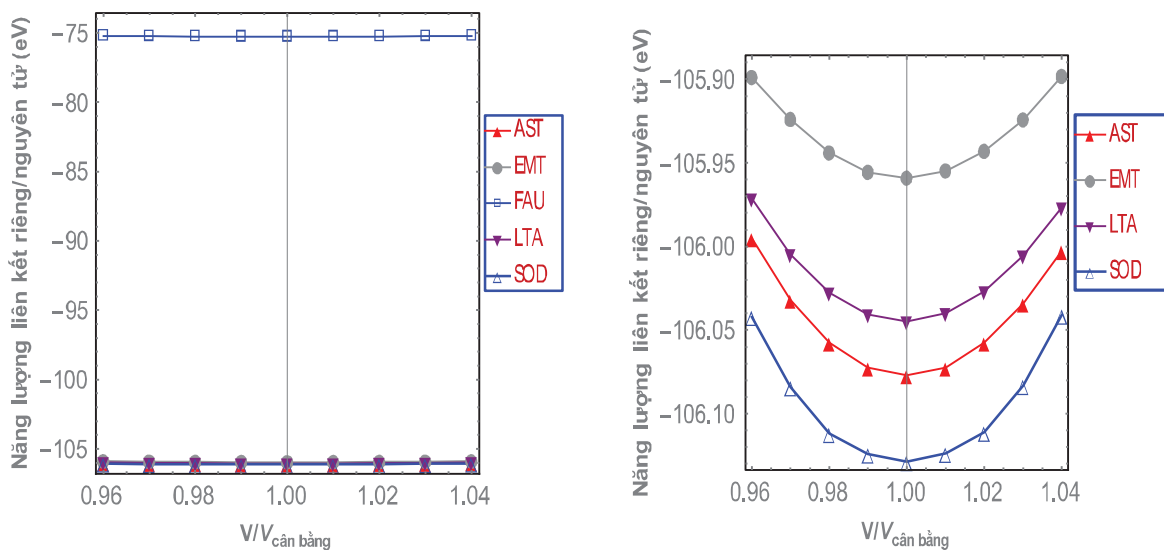
Hình 6. Từ trái qua phải cấu trúc cụm $Zn_{12}O_{12}$ đã hồi phục, cấu trúc tinh thể $Zn_{12}O_{12}$ đã hồi phục, cấu trúc pha đa hình AST

2.2. Kết quả và thảo luận

Kết quả tính toán của chúng tôi dựa trên phương pháp phiếm hàm mật độ kết hợp gần đúng liên kết chặt (DFTB+) [2, 11, 16] có phân cực spin và tự tương thích điện tích. Phương pháp này dựa trên việc khai triển đến gần đúng bậc hai phiếm hàm năng lượng tổng của hệ điện tử Kohn-Sham phụ thuộc vào spin của hệ điện tử tham chiếu cho trước nhất định và mật độ từ hóa.

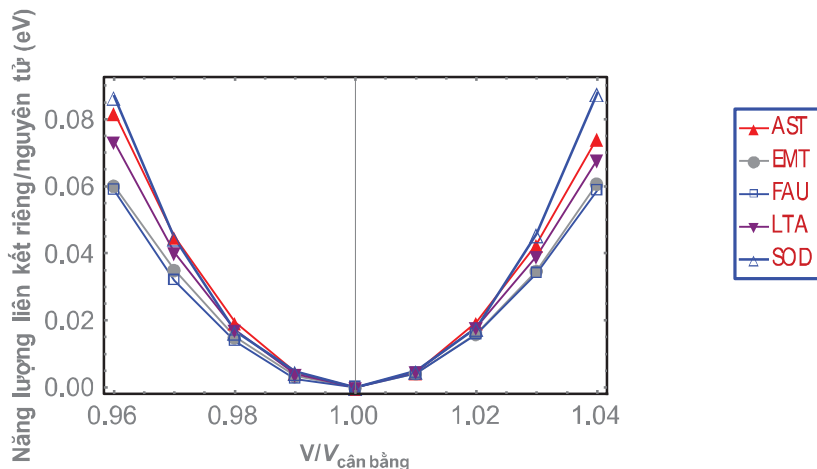
2.2.1. Năng lượng liên kết riêng và độ bền vững của cấu trúc

Để đánh giá sự bền vững giữa các cấu trúc trên, chúng tôi tính năng lượng liên kết riêng (năng lượng liên kết của toàn cấu trúc chia cho đầu mỗi nguyên tử) theo thể tích tỷ đối. Các kết quả được trình bày trong hình 7 và hình 8, trong đó các đường liền nét được nội suy ra từ phương trình trạng thái Birch - Murnaghan bậc ba [3, 6]. Như chúng tôi đã dự kiến, các cấu trúc xốp được đề xuất đều đứng vững trong hệ cấu trúc tuần hoàn mà không bị sụp đổ về mặt cấu trúc, điều này dẫn đến sự tồn tại của các pha nano xốp mật độ thấp của chúng.



Hình 7. Sự phụ thuộc của năng lượng liên kết riêng tuyệt đối với thể tích tỷ đối

Theo hình 7, có thể thấy cấu trúc bền vững nhất là cấu trúc SOD, tiếp sau đó là AST, LTA, EMT rồi cuối cùng là FAU. Điều này hoàn toàn có thể giải thích phù hợp vì trong tất cả các cấu trúc này, SOD là cấu trúc có các liên kết giữa các cụm $Zn_{12}O_{12}$ nhiều nhất và chặt nhất (thông qua 14 liên kết chặt ở tất cả các mạch vòng).



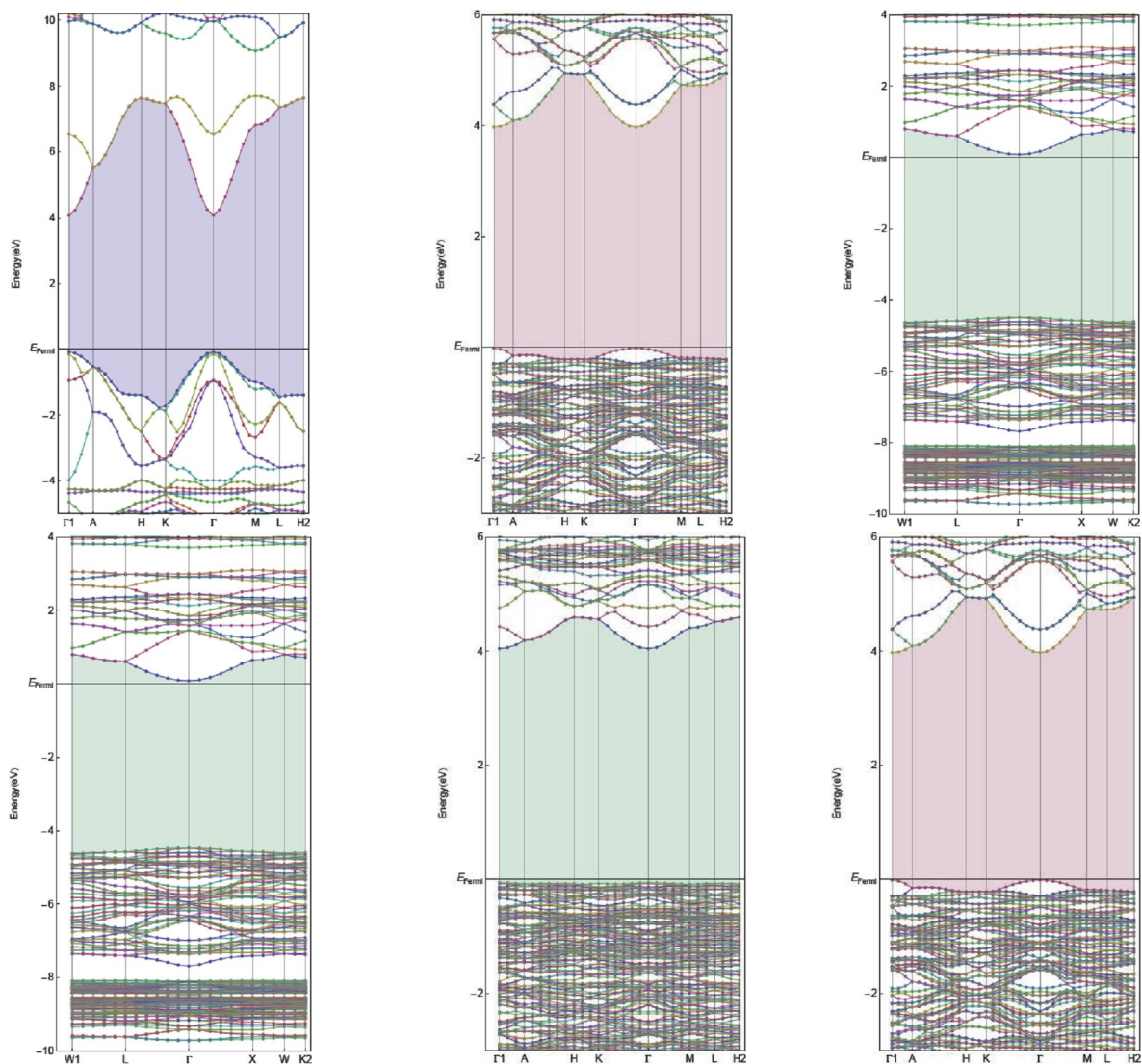
Hình 8. Sự phụ thuộc của năng lượng liên kết riêng tương đối với thể tích tỷ đối

Về dáng điệu đường cong ở hình 8 - Khác với hình 7 sử dụng năng lượng liên kết tuyệt đối riêng, ở đây chúng tôi quy về năng lượng liên kết tương đối riêng - là năng lượng liên kết của mỗi cấu trúc tính so với gốc là năng lượng ở trạng thái cân bằng - hay cực tiểu năng lượng - của mỗi cấu trúc. Bằng cách này chúng tôi có thể so sánh được phần năng lượng riêng cần cung cấp để làm biến dạng cấu trúc - qua đó đánh giá khả năng làm biến dạng cấu trúc - khó hay dễ. Hình 8 cho thấy sự khác biệt không đối xứng giữa hai nhánh parabol của đường cong. Đối với cấu trúc AST và LTA ta thấy nhánh bên trái (phần $V/V_{cân\ bằng} < 1$) cao hơn nhánh bên phải, một cách định tính điều này có nghĩa là việc kéo giãn sẽ dễ dàng (về mặt năng lượng) hơn so với việc tạo các ứng suất nén. Còn ở cấu trúc SOD, EMT, FAU việc nén giãn là gần như tương đương nhau.

2.2.2. Cấu trúc vùng năng lượng của điện tử

Liên quan đến hiệu ứng của tính đa hình lên cấu trúc vùng năng lượng điện tử, tức là cấu trúc vùng năng lượng và độ rộng vùng cấm. Các tính toán của chúng tôi cho thấy rằng độ rộng vùng cấm của các pha đa hình ở đây dao động từ 4,054eV với AST đến 4,572eV cho LTA.

Với cách tham số hóa của gần đúng liên kết chặt được sử dụng trong tính toán của chúng tôi, các tính toán DFTB+ thu được độ rộng vùng cấm của ZnO pha wurtzite là 4,16eV, của ZnO zinblende là 3,73eV. Như vậy các pha đa hình tinh thể này vẫn gần về đặc tính điện tử với pha wurtzite hơn là với pha zinblende. Từ kết quả này, chúng tôi cũng có thể kết luận một cách chính xác là tất cả các pha đa hình này vẫn là các bán dẫn có vùng cấm thẳng rộng.



Hình 9. Từ trái qua phải, từ trên xuống dưới là cấu trúc vùng của wurtzite ZnO, SOD, FAU, LTA, EMT, AST

2.2.3. Các thông số cấu trúc

Bảng 1. Bảng tổng hợp thông số đặc trưng của tất cả các pha nano xếp ZnO

Cấu trúc	WZ	ZB	SOD	FAU	LTA	EMT	AST
Mật độ khối lượng (gcm ⁻³)	5,68	5,4	4,306	3,081	3,563	3,078	4,089
Thể tích riêng V/at (Å ³ /at)	11,9	12,6	15,69	21,93	18,967	21,953	16,53
Mật độ hạt (10 ²³ cm ⁻³)	8,8	4,84	12,64	48,46	48,53	96,46	40,60
Số phối vị trung bình	4	4	4	4	4	4	4
Cấu trúc tinh thể	Hex	Cub	Cub	Cub	FCC	Trigonal	Cub

Nhóm đối xứng tinh thể	P63M186	F43216	PM3N223	FD-3203	FM3C226	P31C163	F43M216
Số nguyên tử trong ô đơn vị	4	8	12	48	48	96	40
Hằng số mạng ($a-c$) (Å)	3,25-5,205	4,63	5,732	16,15	10,89	11,43-18,64	8,711
Độ dài liên kết trung bình (Å)	1,977	2,015	2,027	2,043	2,032	2,043	2,031
Góc liên kết trung bình							
Zn-O-Zn	109,5	109,5	110	109,2	107,3	108,7	108,0
O-Zn-O	109,5	109,5	110	108,7	107,6	109,1	107,9
Độ rộng vùng cấm (eV)	4.16	3.73	4.218	4.108	4.572	4,109	4,054
Diện tích bề mặt tiếp cận (Å ²)	0	0	80,63	1464	377,6	3159	273
Thể tích rỗng (Å ³)	0	0	248,3	2096	1201	736,7	188

Kết quả tính toán ở bảng 1, chúng tôi tiến hành các đánh giá chi tiết về đặc tính của các vách xấp thông qua các đại lượng như thể tích lỗ rỗng cũng như diện tích bề mặt riêng. Đánh giá về mức độ xấp của các pha đa hình này, cho phép đưa ra các đặc trưng cho từng cấu trúc rỗng xấp đó. Cụ thể, thể tích riêng của mỗi nguyên tử trong các pha nano xấp cao hơn các pha WZ và ZB, tương ứng hơn từ 31,8% đến 84,5% so với WZ. Nghĩa là, các pha nano xấp này sẽ có khả năng nén cao hơn đi kèm với nó là module khối của các pha nano xấp mới này cũng giảm đi. Do đó, các pha nano xấp mới này nếu được tổng hợp, sẽ là một trong những ứng cử viên hứa hẹn nhất để thay thế các vật liệu đất liền, dễ bị giòn hay gãy vỡ cơ học hoặc các vật liệu dùng cho việc lọc các phân tử. Các thông số cấu trúc thiết yếu khác, chẳng hạn như các hằng số mạng tinh thể, mật độ hạt, mật độ khối lượng, cấu trúc mạng tinh thể đi kèm với nhóm đối xứng không gian, cho thấy rằng tất cả các pha này đều là các pha tinh thể có tính đối xứng cao, nghĩa là đi kèm với sự ổn định rất cao của các pha cấu trúc tinh thể này.

Trong các pha đa hình, sau khi đã được lắp ghép từ cụm phân tử $Zn_{12}O_{12}$ đứng độc lập để phát triển thành các cấu trúc tinh thể tuần hoàn 3 chiều vô hạn, số phối vị cho tất cả các pha đều là 4, tức là mỗi nguyên tử Zn(O) có 4 nguyên tử O(Zn) gần nhất để hình thành một liên kết dạng lai hóa sp^3 bị biến đổi trong hầu hết tất cả pha. Tức là, các pha đa hình này vẫn giữ lại được tính chất quan trọng của vật liệu ZnO như: bán dẫn vùng cấm rộng, áp điện và trong suốt quang học với ánh sáng nhìn thấy.

3. KẾT LUẬN

Sự bền vững của các cấu trúc được chúng tôi nghiên cứu ở trên đây là bằng chứng rõ ràng cho thấy một cách hợp lý có thể tin rằng các pha đa hình tinh thể nano xấp được tạo ra bằng cách lắp ghép các cụm nguyên tử sẽ trở thành mục tiêu hấp dẫn cho việc tổng hợp

các pha đa hình nano xốp. Cùng xuất phát từ cụm phân tử $Zn_{12}O_{12}$, nhưng theo các cách liên kết khác nhau sẽ cho các pha đa hình nano xốp với độ rộng vùng cấm, diện tích bề mặt, thể tích hốc rỗng... khác nhau - đây là yếu tố quan trọng trong việc định hướng thực nghiệm cũng như ứng dụng thực tế của các cấu trúc nano xốp.

Xa hơn nữa nhờ tính tương đồng về mặt cấu trúc, từ những pha đa hình ZnO này, chúng ta có thể liên tưởng đến những vật liệu bán dẫn khác cùng trong nhóm bán dẫn hợp chất nhị phân II-VI khác, chẳng hạn như ZnS, CdSe, CdTe là những chất mà các đa hình tinh thể khác nhau cũng có thể được tìm thấy và cũng có giá trị ứng dụng cao.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo này là kết quả nghiên cứu từ đề tài cấp cơ sở mã số ĐT-2018-04 của Trường Đại học Hồng Đức.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Carrasco, F. Illas, S. T. Bromley (2007), *Ultralow-Density Nanocage-Based Metal-Oxide Polymorphs*. Phys. Rev. Lett. 99, 235502.
- [2] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suha, G. Seifert (1998), *Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties*. Phys. Rev. B 58(11), 7260.
- [3] Albert Francis Birch (1947), *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*. Physical Review. 71(11), 809-824.
- [4] Ilker Demiroglu, Sergio Tosoni, Francesc Illasa and T.Stefan Bromley (2014) *Bandgap engineering through nanoporosity*. Nanoscale 6(2), 1181-1187.
- [5] Z. Liu, X. Wang, J. Cai, G. Liu, P. Zhou, K. Wang, and H. Zhu (2013), *From the ZnO Hollow Cage Clusters to ZnO Nanoporous Phases: A First-Principles Bottom-Up Prediction*, J. Phys. Chem. C 117(34), 17633-17643.
- [6] F.D. Murnaghan (1944) *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 30(9), 244-247.
- [7] Peng Guo, Jiho Shin, A. G. Greenaway, J. G. Min, J. Su, H. J. Choi, L. Liu, P. A. Cox, S. B. Hong, P. A. Wright, X. Zou (2015), *A Zeolite Family with Expanding Structural Complexity and Embedded Isoreticular Structures*, Nature 524 (7563), 74-78.
- [8] W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, P. S. Wheatley, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. Chlubná, L. Grajciar, M. Polozij, A. Zokal, O. Shvets & J. Cejka (2013) *A family of zeolites with controlled pore size prepared using a top-down method*. Nature Chemistry 5(7), 628-633.
- [9] A. A. Sokol, M. R. Farrow, J. Buckeridge, A. J. Logsdail, C. R. A. Catlow, D. O. Scanlon and S. M. Woodley (2014), *Double bubbles: a new structural motif for enhanced electron-hole separation in solids*, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 210-218.

- [10] L. Sponza, J. Goniakowski, and C. Noguera (2015), *Structural, electronic, and spectral properties of six ZnO bulk polymorphs*, Phys. Rev. B 91(7), 075126.
- [11] Nguyen Thi Thao (2018), *Molecular dynamics simulation study on ZnO nanoporous structure with hexagonal hollow*, Hong Duc University Journal of Science 39, 139-147.
- [12] Vu Ngoc Tuoc, Tran Doan Huan, Nguyen Thi Thao (2017), *Computational prediction of zinc oxide hollow structure*. Physic B: Physics of Condensed Matter 532, 15-19.
- [13] M. Willander (2014), *Zinc Oxide Nanostructures Advance and Applications*, Pan Stanford Publisher.
- [14] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Cheng (2007), *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. John Wiley & Sons (Asia), Singapore.
- [15] Y. Yong, B. Song and P. He(2011), *Growth Pattern and Electronic Properties of Cluster-Assembled Material Based on Zn₁₂O₁₂: A Density-Functional Study*, J. Phys. Chem. C 115(14), 6455–6461.
- [16] Simulation code dftb+ at <http://www.dftb-plus.info/>

SIMULATION STUDY OF NANOPOROUS STRUCTURE FROM THE CLUSTER OF Zn₁₂O₁₂

Nguyen Thi Thao

ABSTRACT

In this study, we used a density functional theory based on tight binding (DFTB) to predict several new phases of nanoporous structures from the cluster of Zn₁₂O₁₂ by a bottom-up approach. We also showed that all structures can be classified similarly to the aluminosilicate zeolite open-frame inorganic materials. Moreover, our research also revealed that they are all semiconductors with a large band gap.

Keywords: *Density Functional Theory (DFT), nanoporous structure, semiconductor.*

Ngày nộp bài: 23/10/2018; Ngày gửi phản biện: 19/11/2018; Ngày duyệt đăng: 6/8/2019.