

# Дедуктивная молекулярная механика аллотропов углерода (Обзор)

И.В. Попов<sup>1,2</sup>, А.Л. Чугреев<sup>1,2,3</sup>, Р. Дронсковски<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Независимый московский университет, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт неорганической химии, Рейнско-Вестфальский технический университет Ахена, Германия*

<sup>4</sup>*Шэньчжэньский институт передовых технологий Китайской академии наук, Шэньчжэнь, КНР*

E-mail: andrei.tchougreeff@ac.rwth-aachen.de

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2020 г., опубликована онлайн 26 мая 2020 г.

Относительная стабильность алмаза и графита пересмотрена с новой точки зрения дедуктивной молекулярной механики. В отличие от большинства теоретических исследований, проводимых численно, применена аналитическая модель для получения представлений о фундаментальных причинах квазивырожденности аллотропов с очень разными схемами связей. Выведены относительные энергии аллотропов и доказано несколько общих утверждений относительно структуры материалов. Анализ показывает квазивырожденное основное электронное состояние для графита и алмаза при 0 К. Численные оценки на основе анализа хорошо согласуются с экспериментальными данными и недавними результатами численного моделирования, несмотря на то что получены с существенно меньшими вычислительными затратами. Распространение предложенной трактовки на аллотропы кремния также оказалось весьма успешным. Подход расширен для четырехжды координированных аллотропов углерода и разработан пакет программ Adamas, с помощью которого можно рассчитывать энергии аллотропов и их упругие свойства (модули упругости). В случае алмаза и графена некоторые общие формулировки могут быть проверены на этапе загрузки параметров дедуктивной молекулярной механики. Показано, что среди четырехжды координированных аллотропов кубическая структура алмаза представляет истинный минимум. В случае аллотропов, в которых некоторые С–С связи оказываются более прочными, чем в алмазе, выигрыш в энергии компенсируется обязательным присутствием в том же аллотропном соединении более слабых связей, что приводит к общему увеличению энергии по отношению к алмазу.

Ключевые слова: алмаз, лонсдейлит, графит, графен, квантово-химический расчет, гибридные орбитали.

## Содержание

1. Введение	782
2. Основы теории	783
2.1. Одноэлектронные состояния: гибридные орбитали	783
2.2. Описание $\sigma$ -подсистемы: метод строго локализованных геминалей	784
2.3. Описание $\pi$ -подсистемы: расширенный гамильтониан Хаббарда	785
2.4. Энергия основного состояния аллотропов углерода в приближении групповых функций	786
2.5. Расчет механических свойств аллотропов углерода	787
2.6. Параметризация атомных интегралов и детали расчетов	787
3. Обсуждение результатов	787
3.1. Анализ относительной стабильности графита и алмаза	787
3.1.1. Экспериментальные данные по относительной стабильности графита, графена и алмаза	788
3.1.2. Результаты расчета алмаза и графена в программе Adamas	789
3.1.3. Теоретический анализ относительной стабильности графена и алмаза	789

3.2. Дедуктивная молекулярная механика аллотропов с четырехкоординированными атомами углерода	792
3.2.1. Численные результаты расчета аллотропов с четырехкоординированными атомами углерода в программе Adamas	792
3.2.2. Относительная стабильность аллотропов с четырехкоординированными атомами углерода с позиции дедуктивной молекулярной механики	792
3.2.3. Механические свойства аллотропов с четырехкоординированными атомами углерода	796
4. Выводы	797
Литература	797

## 1. Введение

Аллотропные модификации углерода и материалы на их основе являются перспективными объектами исследования как в фундаментальных, так и прикладных областях науки благодаря уникальным сочетаниям присутствующих им физико-химических свойств. Природные формы углерода: кристаллические (рис. 1) и аморфная сажа широко применяются в быту и промышленности благодаря своим механическим, термодинамическим и адсорбционным свойствам [1].

Открытие синтетических форм углерода [2–4] в конце XX, начале XXI веков вызвало рост интереса к углеродным материалам, что привело к существенному расширению спектра их возможных применений и увеличению их роли в науке, материаловедении и промышленном производстве. К настоящему времени получено большое число функциональных материалов на основе аллотропов углерода [5,6], обладающих уникальными свойствами, и продемонстрированы возможности их применения в гетерогенном катализе, электрохимии, медицине и других областях [7–9].

Наряду с экспериментальными исследованиями синтетических форм углерода большой популярностью пользуются теоретические работы, посвященные компьютерному поиску и моделированию новых кристаллических метастабильных углеродных фаз [10]. В настоящее время исследователями в этой области предложено свыше 500 (по данным базы SACADA [10])

гипотетических аллотропов разнообразного строения, некоторые из которых могут оказаться стабильными при высоких давлениях [11].

Увеличение числа и разнообразия аллотропов углерода как реальных, так и гипотетических требует разработки квантово-химических методов моделирования электронной структуры и расчета физико-химических свойств, сочетающих в себе точность и вычислительную эффективность. В подавляющем большинстве современных работ используются методы твердотельной теории функционала плотности (DFT) [12], которые, несмотря на относительно высокую надежность результатов и большое число доступных программных пакетов (VASP [13], ABINIT [14]), имеют ряд существенных недостатков и ограничений. Так, в литературе отмечается низкая вычислительная эффективность DFT расчетов, затрудняющая моделирование аллотропов углерода с элементарными ячейками, содержащими большое число атомов. Этот недостаток DFT становится критичным также при поиске новых структур, когда требуется перебирать большое число конфигураций. В связи с этим возникает проблема создания альтернативных квантово-химических методов моделирования аллотропов углерода, обладающих большей эффективностью. Особенно существенным дефектом DFT, требующим особого внимания, является его фундаментальная неспособность правильно описать гомолитическую диссоциацию симметричной двухцентровой двухэлектронной связи — существенный элемент структуры аллотропов углерода.

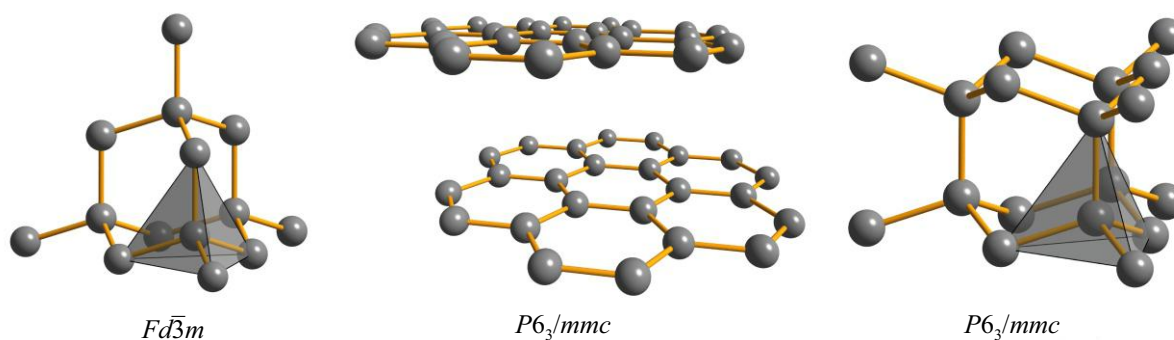


Рис. 1. Структуры природных кристаллических аллотропов углерода: алмаза, графита и лонсдейлита с указанием кристаллографических групп симметрии. (Воспроизведено из [15] с разрешения PCCP Owner Societies).

В настоящем обзоре представлен один из таких квантово-химических методов — дедуктивная молекулярная механика и ее реализация в программном пакете Adamas [15,16], обеспечивающем эффективное квантово-химическое моделирование электронной структуры и механических свойств аллотропов углерода. Метод использует представление групповых функций [17], позволяющее разделить  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронные подсистемы и описывать их волновыми функциями различных функциональных форм, отвечающими их химической природе: локальными валентными связями для  $\sigma$ -подсистемы [18] и делокализованными молекулярными орбиталями для  $\pi$ -подсистемы [19]. Дедуктивная молекулярная механика помимо достижения высокой вычислительной эффективности позволяет также получить ряд аналитических результатов, объясняющих наблюдаемые и рассчитанные тенденции в относительной стабильности аллотропов.

## 2. Основы теории

Полная электронная волновая функция аллотропа общего строения в рамках метода групповых функций имеет вид [20]

$$\Psi = \Psi_{\sigma} \wedge \Psi_{\pi}, \quad (1)$$

где  $\Psi_{\sigma}$  и  $\Psi_{\pi}$  — волновые функции  $\sigma$ - и  $\pi$ -подсистем, а знак  $\wedge$  отвечает антисимметризованному произведению. Такое разбиение электронной системы на группы подобно  $\pi$ -приближению Хюккеля, успешно применяемому для описания свойств сопряженных систем [21], с тем отличием, что в предлагаемом подходе  $\sigma$ -подсистема описывается не в рамках приближения «замороженного» остова, а деталям ее электронного строения уделено непосредственное внимание.

В настоящей работе применяется полуэмпирический гамильтониан в приближении NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), который может быть представлен как сумма одно- и двухцентровых вкладов:

$$H = \sum_A H_A + \frac{1}{2} \sum_{A,B} H_{AB}, \quad (2)$$

$$H_A = \sum_{i,j \in A} \left( U_{ij}^A + \sum_{B \neq A} V_{ij,B}^A \right) \sum_{\kappa} t_{ik}^+ t_{jk} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l \in A} (ij | kl)^A \sum_{\kappa\tau} t_{ik}^+ t_{k\tau}^+ t_{l\tau} t_{jk},$$

$$H_{AB} = - \sum_{\substack{i \in A \\ j \in B}} \beta_{ij}^{AB} \sum_{\kappa} (t_{ik}^+ t_{jk} + \text{h.c.}) +$$

$$+ \sum_{\substack{i,j \in A \\ k,l \in B}} (ij | kl)^{AB} \sum_{\kappa\tau} t_{ik}^+ t_{k\tau}^+ t_{l\tau} t_{jk},$$

где  $t_{ik}^+$  и  $t_{ik}^-$  — операторы рождения и уничтожения электрона в состоянии  $|t_i\rangle$  с проекцией спина  $\kappa$ , а  $i, j, k$  и  $l$  нумеруют атомные состояния. Вид энергии системы зависит от выбора атомных одноэлектронных состояний, а также от формы волновых функций  $\sigma$ - и  $\pi$ -подсистем.

### 2.1. Одноэлектронные состояния: гибридные орбитали

В качестве одноэлектронных состояний в настоящей работе используются гибридные орбитали, локализованные на атомах углерода. Базис гибридных орбиталей получается из базиса валентных атомных орбиталей  $|a_i\rangle$  с помощью ортогонального преобразования  $h$ , являющегося элементом группы  $SO(4)$  [22]:

$$|t_{mk}\rangle = \sum_i h_{mi}(A) |a_{ik}\rangle, \quad (3)$$

$h_{ij}(A)$  —  $4 \times 4$  матричное представление оператора  $h$  в линейном пространстве с базисом, образованным валентными орбиталями атома  $A$ . Каждой гибридной орбитали может быть сопоставлен нормированный кватернион  $(s_m, \mathbf{v}_m)$ , скалярная часть которого соответствует вкладу  $s$ -орбитали, а векторная часть — вкладом  $p$ -орбиталей. Векторная часть гибрида описывает его направление в лабораторной системе координат. Можно ввести понятие гибридизационного тетраэдра, построению которого формально отвечает действие проекционного оператора:

$$I - |s\rangle\langle s|.$$

Гибридизационный тетраэдр атома  $A$  представляет из себя четыре вектора, выходящие из общей точки. На рис. 2 изображены гибридизационные векторы для атомов в структурах алмаза и Т-углерода, отвечающие минимумам энергий аллотропов. Важной особенностью является то, что направления гибридов в общем случае не совпадают с направлениями связей.

Угол между векторными частями двух гибридов  $m$  и  $k$  дается соотношением

$$\cos \theta_{mk} = \frac{(\mathbf{v}_m, \mathbf{v}_k)}{|\mathbf{v}_m| |\mathbf{v}_k|} = \frac{s_m s_k}{\sqrt{1-s_m^2} \sqrt{1-s_k^2}}, \quad (4)$$

где второе равенство получается с использованием условий ортонормированности гибридных орбиталей.

Каждая матрица  $h(A)$  может быть представлена как произведение шести якобиевых вращений  $J(\omega_{ij})$ , три из которых с углами  $\omega_b = (\omega_{sx}, \omega_{sy}, \omega_{sz})$  описывают форму гибридизационного тетраэдра, а оставшиеся три с углами  $\omega_l = (\omega_{xy}, \omega_{xz}, \omega_{yz})$  отвечают вращению гибридизационного тетраэдра в пространстве [22]

$$h(A) = R(\omega_l) \cdot H(\omega_b),$$

$$R(\omega_l) = J_{yz}(\omega_{yz}) J_{xz}(\omega_{xz}) J_{xy}(\omega_{xy}), \quad (5)$$

$$H(\omega_b) = J_{sz}(\omega_{sz}) J_{sy}(\omega_{sy}) J_{sx}(\omega_{sx}).$$

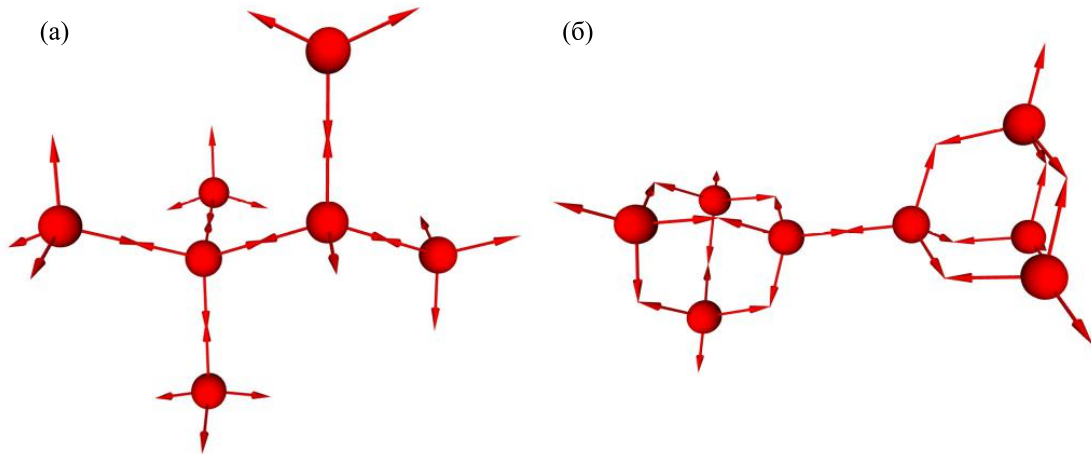


Рис. 2. Гибридизационные тетраэдры для атомов алмаза (а) и Т-углерода (б), визуализированные с помощью программы Adamas. Стрелки соответствуют векторным частям гибридных орбиталей. (Воспроизведено из [16] с разрешения RSCSP Owner Societies).

Таким образом, гибридизационное многообразие задается шестью углами Якоби для каждого атома ячейки. Эти углы являются параметрами электронной структуры и подлежат оптимизации в процессе расчета.

Теперь, когда определен вид одноэлектронных состояний (ОЭС), необходимо описать, как находятся подпространства ОЭС для построения функций  $\sigma$ - и  $\pi$ -подсистем. Ортогональность преобразования  $h$  гарантирует ортогональность гибридных орбиталей на одном атоме. В случае аллотропов углерода разбиение осуществляется довольно просто. Если координационные числа атомов равны четырем, то существует только  $\sigma$ -подсистема, и все гибридные орбитали используются для построения волновой функции  $\sigma$ -подсистемы. Если координационные числа атомов равны трем, то только две  $p$ -орбитали смешиваются с  $s$ -орбиталью, образуя гибриды для построения трех  $\sigma$ -связей, в то время как оставшаяся «чистая»  $p$ -орбиталь участвует в образовании  $\pi$ -подсистемы.

### 2.2. Описание $\sigma$ -подсистемы: метод строго локализованных геминалей

В настоящей работе для описания  $\sigma$ -подсистемы использован метод строго локальных геминалей, основанный на представлении волновой функции системы  $\Psi_\sigma$  в виде антисимметризованного произведения двухэлектронных функций (геминалей)  $g_m$ , каждая из которых описывает синглетное состояние пары электронов, образующих  $m$ -связь

$$\Psi_\sigma = \prod_m g_m^+ |0\rangle, \quad (6)$$

где  $g_m^+$  — оператор рождения двух электронов на геминали  $g_m$ . Каждая геминаль представляет волновую функцию метода конфигурационного взаимодействия, построенную на базисе ОЭС атомов:

$$g_m^+ = u_m r_{m\alpha}^+ r_{m\beta}^+ + v_m l_{m\alpha}^+ l_{m\beta}^+ + w_m (r_{m\alpha}^+ l_{m\beta}^+ + l_{m\alpha}^+ r_{m\beta}^+), \quad (7)$$

где  $u_m, v_m$  — амплитуды ионных конфигураций;  $w_m$  — амплитуда ковалентного вклада;  $r_{m\sigma}^+, l_{m\sigma}^+$  — операторы рождения электрона на ОЭС (гибридных орбиталей)  $|r_m\rangle$  и  $|l_m\rangle$  с проекцией спина  $\sigma$ . Последний член представляет собой классическую функцию метода валентных связей Гайтлера–Лондона [23].

Внутригеминальные элементы одно- и двухэлектронной матрицы плотности выражаются через амплитуды ионных и ковалентных конфигураций:

$$\begin{aligned} P_m^{rr} &= u_m^2 + w_m^2, P_m^{ll} = v_m^2 + w_m^2, \\ P_m^{rl} &= P_m^{lr} = (u_m + v_m)w_m, \\ \Gamma_m^{rr} &= u_m^2; \Gamma_m^{ll} = v_m^2; \Gamma_m^{rl} = \Gamma_m^{lr} = w_m^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Элементы одноэлектронной матрицы плотности между одноэлектронными состояниями, отнесенными к разным геминалям, равны нулю, а двухэлектронные матричные элементы ненулевые.

Амплитуды  $u_m, v_m$  и  $w_m$  для каждой геминали являются решением задачи на собственные векторы с эффективным  $3 \times 3$  гамильтонианом [24,25]. Для гомеопольярной связи эта задача может быть решена аналитически. Без учета электронной корреляции элементы матрицы плотности не зависят ни от длины связи, ни от формы гибридов [22]:

$$P_m^{rr} = P_m^{ll} = P_m^{rl} = \frac{1}{2}, \quad (9)$$

$$\Gamma_m^{rr} = \Gamma_m^{ll} = \Gamma_m^{rl} = \frac{1}{4}. \quad (10)$$

Учет электронных корреляций также позволяет получить точные решения для элементов матриц плотности. Однако недиагональные одноэлектронные и все

двухэлектронные элементы уже зависят от геометрии системы и формы гибридных орбиталей [26]:

$$P_m^{rl} = P_m^{lr} = \frac{2\beta_m}{\sqrt{16\beta_m^2 + (g_m - \gamma_m)^2}},$$

$$\Gamma_m^{\lambda\lambda'} = \frac{1}{4} \left[ 1 - \lambda\lambda' \frac{(g_m - \gamma_m)}{\sqrt{16\beta_m^2 + (g_m - \gamma_m)^2}} \right], \quad (11)$$

где  $\lambda, \lambda' = \pm 1$ ;  $\beta_m$  — резонансный интеграл между гибридными орбиталями  $m$ -связи;  $\gamma_m$  — двухэлектронный кулоновский интеграл между гибридными орбиталями  $m$ -связи:

$$g_m = \frac{1}{2} \left[ (t_m^A t_m^A | t_m^A t_m^A) + (t_m^B t_m^B | t_m^B t_m^B) \right],$$

(атомы  $A, B$  связаны  $m$ -связью). Для характерных длин связей имеет место соотношение  $(g_m - \gamma_m) \ll 4\beta_m$ , поэтому точные (коррелированные) значения матричных элементов плотности мало отличаются от средне-полевых значений (9) и (10).

### 2.3. Описание $\pi$ -подсистемы: расширенный гамильтониан Хаббарда

Для описания  $\pi$ -подсистемы в настоящей работе применяется метод, являющийся твердотельным аналогом метода Паризера–Парра–Поппла для молекулярных систем [27]. Волновая функция представляет функцию метода молекулярных орбиталей. После усреднения гамильтониана NDDO (2) по волновой функции (6)  $\sigma$ -подсистемы получаем следующий вид гамильтониана для  $\pi$ -подсистемы:

$$H_\pi = \sum_{i,j,k} V_{ij} t_{ik}^+ t_{ik} + g_{\pi\pi} \sum_i t_{i\alpha}^+ t_{i\alpha} t_{i\beta}^+ t_{i\beta} - \sum_{\{i,j\},k} \beta_{ij} t_{ik}^+ t_{jk} + \sum_{\{i,j\},k,\tau} \gamma_{ij} t_{ik}^+ t_{ik} t_{j\tau}^+ t_{j\tau}, \quad (12)$$

где  $t_{ik}^+$ ,  $t_{ik}$  — операторы рождения и уничтожения электрона с проекцией спина  $k$  на  $\pi$ -орбитали  $i$ -атома, а  $\{i, j\}$  обозначает, что суммирование ведется по парам связанных атомов. Первый вклад соответствует взаимодействию  $\pi$ -электрона  $i$ -атома с остовами и  $\sigma$ -электронами остальных атомов решетки. Матричные элементы  $V_{ij}$  имеют вид

$$V_{ii} = U_p + \sum_{m \in A} (t_m^A t_m^A | p_\pi^A p_\pi^A) P_m^{tt}, \quad (13)$$

$$V_{ij} = V_{AB} + \sum_{m \in B} (t_m^B t_m^B | p_\pi^A p_\pi^A) P_m^{tt}. \quad (14)$$

Второй вклад соответствует одноцентровому двухэлектронному кулоновскому отталкиванию с параметром  $g_{\pi\pi} = (p_\pi^A p_\pi^A | p_\pi^A p_\pi^A)$ . Третий вклад отвечает ре-

зонансному взаимодействию между парами соседних атомов. Четвертый вклад представляет собой кулоновское отталкивание  $\pi$ -электронов атомов  $i$  и  $j$  с параметром  $\gamma_{ij} = (p_\pi^A p_\pi^A | p_\pi^B p_\pi^B)$ .

В случае произвольной геометрии двухцентровые параметры для разных пар атомов конечно не равны между собой. Однако в настоящей работе рассмотрены только такие  $sp^2$ -аллотропы, в которых длины связей между атомами одинаковы, поэтому в дальнейшем изложении будем считать, что все двухцентровые параметры также равны между собой.

Если все двухцентровые интегралы одинаковы, гамильтониан (12) сводится к расширенному гамильтониану Хаббарда, имеющему вид

$$H_\pi = -\beta \sum_{\{i,j\},k} t_{ik}^+ t_{jk} + g_{\pi\pi} \sum_i t_{i\alpha}^+ t_{i\alpha} t_{i\beta}^+ t_{i\beta} + \gamma \sum_{\{i,j\},k,\tau} t_{ik}^+ t_{ik} t_{j\tau}^+ t_{j\tau} - V \sum_{i,k} t_{i\alpha}^+ t_{ik}, \quad (15)$$

где  $V = \sum J_{ij}$  и одинаков для всех  $i$ .

Подход к решению задачи с расширенным гамильтонианом Хаббарда описан, например, в [19]. Для частного случая  $\pi$ -подсистемы графена блоховские состояния имеют вид [15]

$$f_{k\tau} = x_{k\tau} a_{k\tau} + y_{k\tau} b_{k\tau}, \quad (16)$$

$$g_{k\tau} = x_{k\tau}^* b_{k\tau} - y_{k\tau}^* a_{k\tau} \quad (17)$$

и не зависят от энергетических параметров гамильтониана ( $\mathbf{k}$  — вектор обратной решетки). Коэффициенты  $x_{k\tau}$  и  $y_{k\tau}$  определены соотношениями

$$|x_{k\tau}|^2 = |y_{k\tau}|^2 = \frac{1}{2}, \quad (18)$$

$$x_{k\tau} y_{k\tau}^* = \frac{1 + \exp(-ik_x) + \exp(-ik_y)}{2\sqrt{f_0^2(\mathbf{k})}}, \quad (19)$$

$$f_0^2(\mathbf{k}) = 3 + 2 \cos k_x + 2 \cos k_y + 2 \cos(k_x - k_y). \quad (20)$$

Используя приведенное решение, можно доказать теорему, аналогичную теореме альтернантности Коулсона [28] для молекулярных систем, которая утверждает, что в альтернантной  $\pi$ -системе порядки связей между атомами одной подрешетки равны нулю.

Для ближайших атомов порядок связи равен

$$P_{\mu\nu} = \frac{1}{8\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1 + \exp(-ik_x) + \exp(-ik_y)}{\sqrt{f_0^2(\mathbf{k})}} dk_x dk_y. \quad (21)$$

Интеграл может быть выражен через эллиптические интегралы [29], вычисление которых дает  $P_\pi = 0,2627$ , а после суммирования по спиновым переменным  $P_\pi = 0,5254$ . Этот результат находится в полном согласии с численными расчетами графита [30]

в рамках приближения самосогласованного поля. Заметим, что общее выражение для порядков связей между ближайшими соседями и его численное значение остаются неизменными при изменениях параметров ячейки, сохраняющих ее форму, что позволяет проводить оптимизацию геометрии, не решая на каждом шаге координатной оптимизации электронную задачу.

#### 2.4. Энергия основного состояния аллотропов углерода в приближении групповых функций

Энергия основного состояния аллотропов углерода складывается из электронной энергии, полученной усреднением гамильтониана (2) по волновым функциям  $\sigma$ - и  $\pi$ -подсистем, и энергии отталкивания остовов:

$$E = E^{\text{el}} + E^{\text{core-core}}, \quad (22)$$

которая в приближении NDDO вычисляется как

$$E^{\text{core-core}} = \sum_{A < B} Z_A Z_B \left[ (s^A s^A | s^B s^B) + Y_{AB} \right], \quad (23)$$

где  $Z$  — заряд атомного остова, равный четырем для углерода, а  $Y_{AB}$  — модифицированный потенциал Юкавы, имеющий вид

$$Y_{AB} = \frac{\exp(-\alpha R)}{\sqrt{R^2 + g_{ss}^{-2}}}. \quad (24)$$

Детали параметризации этого потенциала описаны в работе [15].

Электронная энергия является суммой одно- и двух-электронных вкладов. Одноэлектронные вклады представляют собой энергию притяжения  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов к собственным остовам и имеют вид

$$E_A^{(1)} = 2 \sum_{m \in A} U_m P_m^{tt}, \quad (25)$$

где остовное притяжение электрона на  $m$ -гибридной орбитали  $U_m$  (в том числе и на чистой  $p$ -орбитали  $\pi$ -подсистемы) выражается через остовные притяжения  $s$ - и  $p$ -электронов как

$$U_m = s_m^2 U_s + (1 - s_m^2) U_p. \quad (26)$$

Поскольку в аллотропах углерода заселенности всех атомных ОЭС равны единице, получаем следующее соотношение:

$$E_A^{(1)} = \sum_{m \in A} U_m = 4U_p + (U_s - U_p) \sum_{m \in A} s_m^2 = U_s + 3U_p, \quad (27)$$

где при переходе к последнему равенству учтено условие нормировки гибридов  $\sum_m s_m^2 = 1$ . Таким образом, энергия остовного притяжения не зависит от гибридизации атома.

Двухэлектронные одноцентровые вклады имеют вид

$$E_A^{(2)} = \sum_{m, k \in A} g_{km} P_m^{tt} P_k^{tt} + \sum_{m \in A} g_m \Gamma_m^{tt}, \quad (28)$$

$$g_m = C_1 + C_2 s_m^2 + C_3 s_m^4,$$

$$g_{km} = C_4 + C_5 \left[ s_m^2 + s_k^2 \right] + C_3 s_m^2 s_k^2,$$

где  $C_{1-5}$  — линейные комбинации параметров Слэтера–Кондона, найденные в [18]. Используя для матричных элементов электронной плотности  $\sigma$ -подсистемы приближение среднего поля, получаем:

$$E_A^{(2)} =$$

$$= C_1 + \frac{C_2}{4} \sum_m s_m^2 + \frac{C_3}{4} \sum_m s_m^4 + 3C_4 + \frac{3}{2} C_5 \sum_m s_m^2 + C_3 - \frac{C_3}{4} \sum_m s_m^4 =$$

$$= C_1 + \frac{C_2}{4} + C_3 + 3C_4 + \frac{3}{2} C_5,$$

т.е. двухэлектронные одноцентровые вклады в энергию не зависят от гибридизации. Таким образом, для одноцентровой энергии доказана следующая теорема: одноцентровые вклады в энергию аллотропов элементов IV группы в отсутствие учета электронной корреляции не зависят от гибридизации атомов. Эта теорема позволяет исключить из анализа относительной стабильности аллотропов в приближении среднего поля одноцентровые вклады, что, в свою очередь, дает возможность построить аналитические модели относительной энергии. При учете корреляций эта теорема в строгом смысле не имеет места, поскольку матричный элемент  $\Gamma_m^{tt}$  зависит и от гибридизации, и от геометрии системы, но так как поправки, вносимые корреляциями, в общем случае малы, полученный результат может быть использован для оценок.

Двухэлектронные вклады в энергию являются суммой связывающих вкладов ( $E_b^{AB}$ ) и электростатических взаимодействий атомных зарядовых распределений ( $E_{\text{el}}^{AB}$ ). Связывающий вклад представляет сумму электронных энергий  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей (Bond Electronic Energy — BEE):

$$E_{\sigma} = \left( 2\Gamma_m^{tt} - 1 \right) \gamma_m - 4P_m^{tt} \beta_m, \quad (29)$$

$$E_{\pi} = -2P_{\pi}^2 \gamma_{\pi} - 4P_{\pi} \beta_{\pi}. \quad (30)$$

Электростатическое взаимодействие  $E_{\text{el}}^{AB}$  между зарядовыми распределениями атомов  $A$  и  $B$  в приближении NDDO имеют вид

$$E_{\text{el}}^{AB} = Z^A Z^B (ss | ss)^{AB} + \sum_{pp' \in A} \sum_{qq' \in B} P_{pp'}^A P_{qq'}^B (pp' | qq')^{AB} -$$

$$- Z^A \sum_{qq' \in B} P_{qq'}^B (ss | qq')^{AB} - Z^B \sum_{pp' \in A} P_{pp'}^A (pp' | ss)^{AB}. \quad (31)$$

Для матричных элементов кулоновского взаимодействия используется мультипольное приближение [31]. Взаимодействие зарядовых распределений вместе с отталкиванием остовов атомов образуют несвязывающий двухцентровый вклад в энергию  $E_{nb}$ . Этот вклад всегда положителен в противоположность отрицательной связывающей энергии  $E_b$ .

Таким образом, энергия аллотропов определяется геометрией, а также квази- и псевдповращениями гибридизационных тетраэдров  $R(\omega_l)$  и  $H(\omega_b)$ . Это позволяет реализовать *дедуктивную молекулярную механику* аллотропов углерода, где в качестве обобщенных механических переменных, помимо координат атомов, входят углы  $\omega_l$  и  $\omega_b$ . Для этих углов также можно определить квази- и псевдосилы, действующие на гибридизационные тетраэдры и определяющие их равновесные формы и ориентации.

### 2.5. Расчет механических свойств аллотропов углерода

Предложенная модель энергии позволяет реализовать аналитическое вычисление матриц Гессе для энергии:

$$\eta_{ik}^{ab}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 E^{ab}(\mathbf{r})}{\partial r_i^a \partial r_k^b},$$

где  $a$  и  $b$  нумеруют атомы примитивной ячейки аллотропа, вектор  $\mathbf{r} = \mathbf{r}^a - \mathbf{r}^b$  соединяет атомы  $a$  и  $b$ , а  $r_i^a$  соответствует  $i$ -декартовой компоненте вектора  $\mathbf{r}^a$ . Энергия  $E^{ab}$  для связанных атомов включает в себя связывающие вклады, в то время как для несвязанных атомов остаются только несвязывающие взаимодействия между электронными распределениями.

Матрицы  $\eta_{ik}^{ab}$  позволяют вычислить тензор упругости, согласно [32]:

$$c_{iklm} = \frac{1}{V_0} \left\{ \sum_{a,b} \sum_{\mathbf{r}} \eta_{ik}^{ab}(\mathbf{r}) r_l r_m + \frac{1}{2} \sum_{a,b,j,n} \left( \gamma_{ijl}^a \gamma_{knm}^b + \gamma_{ijm}^a \gamma_{knl}^b \right) B_{jn}^{ab} \right\}, \quad (32)$$

$$\gamma_{ikl}^a = \sum_b \sum_{\mathbf{r}} \eta_{ik}^{ab}(\mathbf{r}) r_l,$$

где  $V_0$  — объем элементарной ячейки, вектор  $\mathbf{r}$  пробегает по всем взаимодействующим атомам, а  $B_{jn}^{ab}$  являются элементами обратной матрицы

$$\left( -\sum_{\mathbf{r}} \eta(\mathbf{r}) \right)^{-1}.$$

Благодаря короткодействующей природе связывающих вкладов в энергию и экспоненциальному убыванию несвязывающих вкладов (в случае аллотропов с

нулевыми эффективными зарядами атомов, что и имеет место) сумма (32) сходится быстро. Первый член суммы (32) имеет стандартную форму теории упругости, а второй член представляет из себя поправку, возникающую из-за подстройки координат атомов внутри элементарной ячейки в ответ на деформацию ячейки. Эта поправка обращается в нуль для систем с центром инверсии.

Характеристики упругости системы выражаются в терминах тензора податливости  $s = c^{-1}$ , обратного тензору упругости. Так, модуль Юнга  $E(\mathbf{n})$  вдоль направления, определяемого единичным вектором  $\mathbf{n}$ , имеет вид

$$E(\mathbf{n}) = n_i n_j s_{ijkl} n_k n_l,$$

а объемный модуль упругости  $K$  может быть определен как скалярный инвариант тензора податливости [33]:

$$K^{-1} = s_{iikk}.$$

В обеих формулах подразумевается суммирование по повторяющимся индексам.

### 2.6. Параметризация атомных интегралов и детали расчетов

Детали параметризации найдены в работе [15]. Программа Adamas написана на языке FORTRAN 2010, поддерживающем объектно-ориентированное программирование. Она основана на библиотеке cartesius fort [34]. Отметим, что расчеты аллотропов программой Adamas требуют намного меньше компьютерных ресурсов, чем расчеты в рамках PAW-DFT. Так, например, полная оптимизация геометрии ячейки Т-углерода (32 атома), а также расчет энергии и механических свойств занимает в Adamas десять минут счета на одном ядре процессора Intel i5-6200U 2,30 GHz, в то время как для аналогичного расчета в VASP необходимо потратить несколько дней компьютерного времени (при расчете на восьми ядрах одного узла). Программа доступна для использования через портал NetLaboratory <https://netlab.cartesius.info> для зарегистрированных пользователей.

## 3. Обсуждение результатов

### 3.1. Анализ относительной стабильности графита и алмаза

Для проверки надежности результатов, получаемых с помощью программы Adamas, необходимо выбрать системы с экспериментально изученными свойствами. Наиболее подходящими тестовыми объектами являются графит, графен и алмаз, для которых с высокой точностью известны геометрические параметры элементарных ячеек, а также термодинамические данные по свободным энергиям Гиббса, энтальпиям и теплоемкостям для широкого диапазона температур. Вместе с тем проблема относительной стабильности графита

и алмаза является интересной с теоретической точки зрения. Как показывает анализ экспериментальных данных, проведенный ниже, алмаз и графит являются квазивыврожденными состояниями углерода при температуре 0 К, имея при этом существенно разные геометрические и электронные структуры. Метод дедуктивной молекулярной механики позволяет не только получить численные данные, но и провести анализ влияния различных энергетических вкладов на относительную стабильность алмаза и графита.

### 3.1.1. Экспериментальные данные по относительной стабильности графита, графена и алмаза

Экспериментальные значения термодинамических параметров для графита и алмаза при 298 К и 1 атм представлены в табл. 1. Отметим, что в случае графита величины абсолютной энтропии и теплоемкости известны менее точно, так как немного отличаются для разных образцов графита [35].

Таблица 1. Экспериментальные термодинамические данные для алмаза и графита при 298 К и 1 атм [35–38]

	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/моль/К	$C_V$ , Дж/моль/К
Алмаз	–	–	2,377	6,116
Графит	–	–	5,740	8,517
$\Delta(D-G)$	2,87–2,90	1,87–1,90	–3,363	–2,401

Получаемые в результате квантово-химического расчета величины формально относятся к 0 К, и для сравнения этих результатов с экспериментальными данными требуется приведение всех величин к одинаковым условиям. Можно теоретически решить колебательную задачу и определить температурную зависимость изобарной теплоемкости аллотропов, после этого по закону Кирхгофа определить теоретическое значение энтальпии при 298 К:

$$H_{298}^0 = H_0^0 + \int_0^{298} C_p dT. \quad (33)$$

Однако такой подход наталкивается на проблему теоретического воспроизведения колебательных мод, связанных с движением атомов разных слоев графита. Даже очень точные DFT расчеты воспроизводят экспериментальную теплоемкость графита с заметной ошибкой [39]. В этой ситуации экстраполяция экспериментальных данных по известным температурным зависимостям теплоемкостей в области низких температур более надежна.

Теплоемкость алмаза [40] с высокой точностью подчиняется закону Дебая–Хюккеля:

$$C_p = \alpha T^3. \quad (34)$$

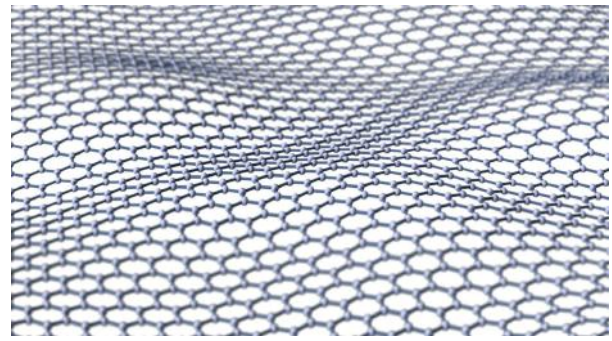


Рис. 3. Иллюстрация изгибных мод в графите [42].

В случае же графита наличие изгибных колебательных мод (рис. 3) приводит к возникновению квадратичного вклада в теплоемкость [41]:

$$C_p = \alpha T^3 + \beta T^2, \quad (35)$$

теоретически предсказанного в [43–45] (см. также [32,46]). Более того, как показал анализ [47], стандартно применяемые методы расчета фононных спектров кристаллов и отвечающих им вкладов в теплоемкость вообще не учитывают возможность существования изгибных мод. Выражения (34) и (35) использованы в работе [15] для экстраполяции экспериментальных данных по теплоемкостям, представленных в базе NIST. Поскольку для графита существует несколько наборов отличающихся данных по теплоемкости, зависящих от образца, использованного в эксперименте, экстраполяция проведена для каждого набора. В результате получен интервал значений для относительной энтальпии (при 0 К совпадающих с разницей свободных энергий) алмаза и графита при 0 К:

$$\Delta G_0^0(D-G) = 1,39 - 1,55 \text{ [кДж/моль]}.$$

Как видно, разброс значений сравнительно небольшой, и разные данные по теплоемкостям приводят к выводу, что при абсолютном нуле графит остается основным состоянием углерода. Разница энергий, однако, настолько мала, что графит и алмаз при абсолютном нуле можно считать квазивыврожденными.

Другой проблемой всех квантово-химических расчетов является некорректное воспроизведение слабых дисперсионных взаимодействий между слоями графита. Это представляет существенную трудность как в методах DFT, так и в методе дедуктивной молекулярной механики. Однако экспериментальные данные позволяют исключить влияние дисперсионных вкладов. В работе [48] измерена энергия эксфолиации графита — энергия необходимая для отщепления одного монослоя, которая составляет 3,0 кДж/моль. Соответственно, разность свободных энергий монослоя графита (графена)



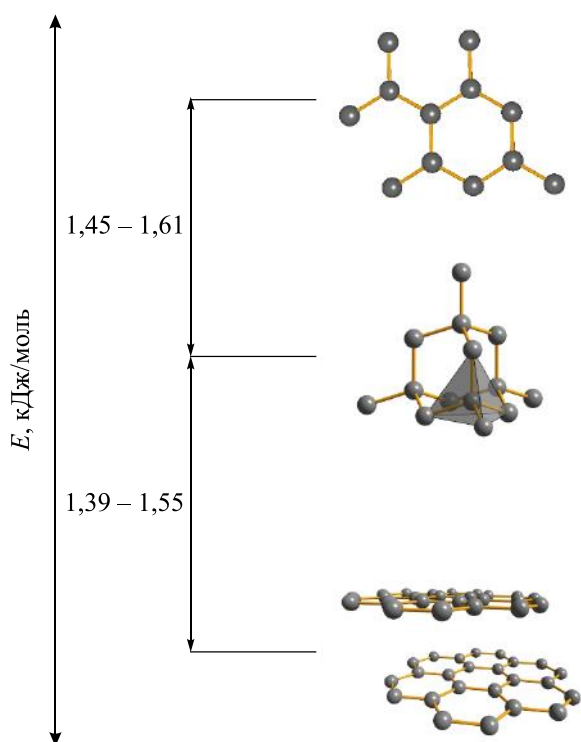


Рис. 4. Относительное расположение алмаза, графита и графена на энергетической шкале при 0 К, полученное из анализа экспериментальных данных.

и алмаза составляет 1,45–1,61 кДж/моль в пользу алмаза. Таким образом, алмаз оказывается стабильнее графена при 0 К. Относительное расположение аллотропов на энергетической шкале при 0 К, следующее из экспериментальных данных, показано на рис. 4.

### 3.1.2. Результаты расчета алмаза и графена в программе Adamas

При описании  $\pi$ -подсистемы графена в рамках расширенного гамильтониана Хаббарда не учитываются электронные корреляции, поэтому для матричных элементов плотности  $\sigma$ -подсистемы в этом разделе используется приближение среднего поля. Оптимизированные длины связей и относительные энергии алмаза (кубического и гексагонального – лонсдейлита) и гра-

Таблица 2. Результаты расчета углерода и кремния в структурах кубического алмаза (D), гексагонального алмаза (L) и графена (G) в программном пакете Adamas в сравнении с экспериментальными данными и результатами DFT расчетов (обозначены звездочкой)

		C		Si	
		Adamas	Эксперимент	Adamas	Эксперимент
Длины связей, Å	D	1,551	1,544	2,226	2,352
	G	1,426	1,419	2,080	2,226*
	L	1,552	1,545	2,226	2,375
$\Delta E$ , кДж/моль	D vs. G	-3,61	от -1,45 до -1,61	-102,47	-57,9*
	D vs. L	-2,76	-2,02*	-0,60	-0,96*

фена приведены в табл. 2. Для сравнения представлены результаты для кремния в структурах алмаза и графена (силицен). Для кремния все теоретические основы модели остаются аналогичными, меняются только квантовые числа валентных орбиталей и набор параметров, значения которых взяты из стандартной параметризации MNDO [49].

Как видно из приведенных данных, в случае углерода пакет Adamas с хорошей точностью воссоздает параметры ячейки как графена, так и алмаза (относительная погрешность не превышает 0,5%). Точность получаемых данных сопоставима с функционалами HSE06 и LDA и немного хуже, чем у GGA и GGA-vdW расчетов [39]. Относительная энергия также отображается с хорошей точностью, сопоставимой с DFT, что удивительно для такой относительно простой модели.

В случае кремния воспроизводится качественно правильный результат: сильная неустойчивость силицена по отношению к кремнию со структурой алмаза [15,50]. Численная точность получаемых длин связи и относительных энергий, однако, существенно ниже, чем в случае углерода. Это является известной проблемой стандартной MNDO параметризации для 3-го периода [51]. Проблема может быть решена репараметризацией нашей модели, однако это выходит за рамки настоящей работы, в которой кремний рассмотрен для иллюстрации отличий от углерода, обуславливающих неустойчивость силицена (см. ниже).

### 3.1.3. Теоретический анализ относительной стабильности графена и алмаза

Как показано в разд. 2, в рамках приближения среднего поля одноцентровая энергия не зависит от гибридизации, а поэтому ее величина одинаковая для алмаза и графена не дает вклада в относительную стабильность аллотропов, и относительная энергия определяется только двухцентровыми вкладами. Поскольку в структурах алмаза и графена все атомы имеют идентичное окружение, двухцентровая энергия, приходящаяся на один атом  $A$ , может быть записана как

$$E_D = 2E_{sp^3} + \sum_{B \neq A} E_{nb}^{AB}, \quad (36)$$

$$E_G = \frac{3}{2}E_{sp^2} + \frac{3}{2}E_\pi + \sum_{B \neq A} E_{nb}^{AB}, \quad (37)$$

где  $E_\sigma$  и  $E_\pi$  — электронные энергии  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, заданные формулами (29) и (30);  $E_{nb}^{AB}$  — энергия электростатического отталкивания зарядовых распределений на атомах  $A$  и  $B$ , складывающаяся из остовных отталкиваний и мультипольных взаимодействий; множители перед энергиями связи учитывают, что на один атом алмаза приходится две связи, а на один атом графена — 3/2 связи.

Геометрия аллотропов при фиксированных группах симметрии определяется только одним параметром — длиной C–C связи. Элементы матриц плотности, входящие в выражения для двухцентровых энергий, не зависят от одновременного растяжения/сжатия всех связей. Понятно, что минимум полной энергии по гибридационным переменным в обоих рассматриваемых случаях определяется из соображений симметрии. Для алмаза он отвечает идеальной  $sp^3$ -, а для графена — идеальной  $sp^2$ -гибридизации с гибридами, коллинеарными связям. Этот результат не зависит от межатомного расстояния  $d$ . Таким образом, все параметры электронных структур алмаза и графена определяются из соображений симметрии, а двухцентровые энергии зависят только от длины связи.

На рис. 5 представлены зависимости связывающих и несвязывающих вкладов в энергии аллотропов углерода от расстояния между ближайшими атомами. Сравнение отдельных вкладов в энергию показывает, что энергия связывания имеет тенденцию стабилизации алмаза относительно графена, в то время как меньший вклад отталкивания атомных зарядовых распределений (причиной которого является просто меньшее число ближайших соседей в графене) действует в направлении стабилизации графена относительно алмаза. Таким образом, наблюдаемое квазивырождение аллотропов является чисто случайным, поскольку разницы связывающих и несвязывающих энергий довольно значительны, и никаких общих предпосылок, что они обязательно компенсируют друг друга не существует. Заметим, однако, что структура функций, описывающих связывающий и несвязывающий вклады в энергию, такова, что в области химически осмысленных межатомных расстояний они хорошо аппроксимируются экспоненциально убывающими функциями вида [15]

$$E_{D,G} \approx -B_{D,G} \exp(-\xi d) + D_{D,G} \exp(-\alpha d). \quad (38)$$

В этом случае относительная энергия аллотропов имеет вид

$$\Delta_{DG} E \approx -\Delta_{DG} B \exp(-\xi d) + \Delta_{DG} D \exp(-\alpha d). \quad (39)$$

Форма этого выражения гарантирует, что при условии  $\alpha \neq \xi$  существует точка вырождения — межатомное расстояние

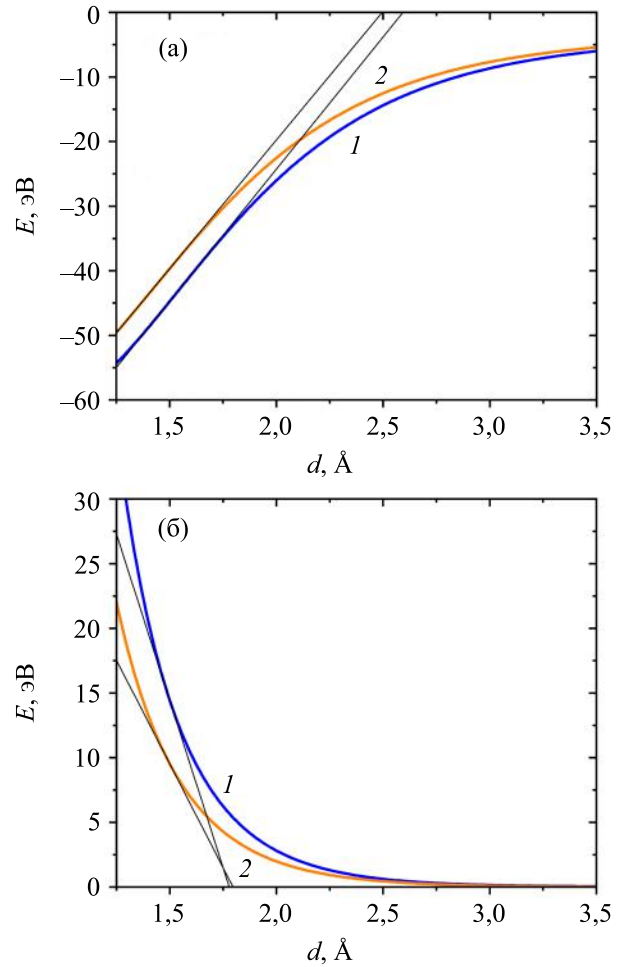


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Двухцентровые вклады в энергии алмаза (синий, 1) и графена (оранжевый, 2) как функции длины связи: (а) суммарные электронные энергии связей; (б) несвязывающие вклады в энергию. Черные линии — линейные аппроксимации в точке вырождения. Соответствующие тангенсы угла наклона — силы притяжения  $F_{G,D}^{(a)}$  и отталкивания  $F_{G,D}^{(r)}$  (см. ниже). (Воспроизведено из [15] с разрешения PCCP Owner Societies).

$$d_* = \frac{\ln(\Delta_{DG} D) - \ln(\Delta_{DG} B)}{\alpha - \xi}, \quad (40)$$

при котором энергии алмаза и графена равны.

На рис. 6 представлены профили энергии для углерода и кремния, на которых действительно наблюдаются точки вырождения. В случае углерода точка вырождения лежит между минимумами при  $d_* = 1,490 \text{ \AA}$ , а в случае кремния — левее обоих минимумов при  $d_* = 1,977 \text{ \AA}$ .

Наличие точки вырождения означает, что относительные энергии аллотропов определяются малыми поправками к энергии, возникающими при растяжении/сжатии связей C–C в графене и алмазе примерно на 5% от их равновесных длин. Эти поправки можно оценить, если разложить энергию аллотропов в ряд в точке вырождения:

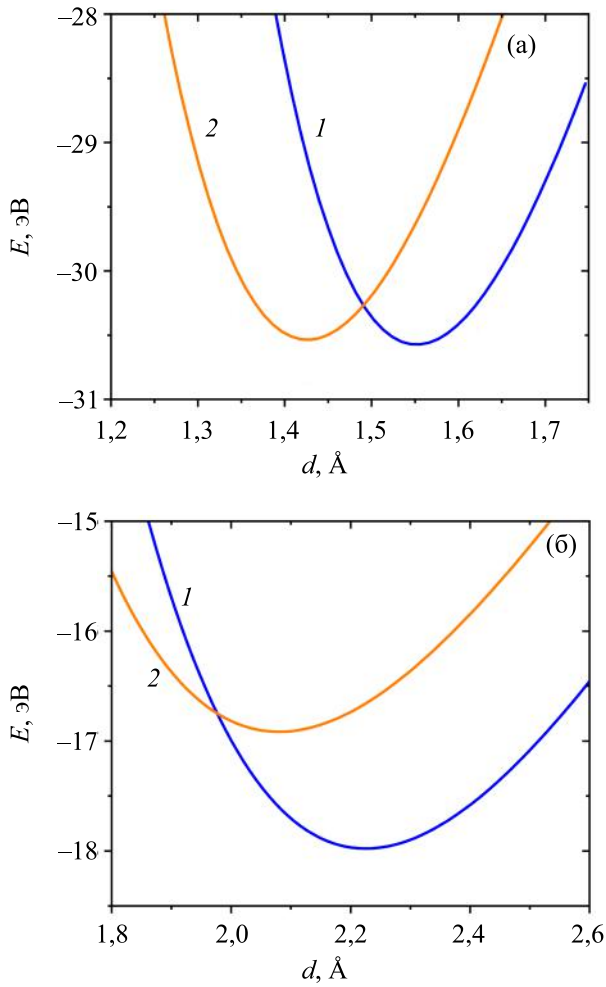


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Энергетические профили углерода (а) и кремния (б) в структурах алмаза (синий, 1) и графена (оранжевый, 2). (Воспроизведено из [15] с разрешения RSC Publishing Owner Societies.)

$$E_D = E_* + F_D(d_D - d_*) + \frac{K_D^2}{2}(d_D - d_*)^2, \quad (41)$$

$$E_G = E_* + F_G(d_G - d_*) + \frac{K_G^2}{2}(d_G - d_*)^2, \quad (42)$$

где  $F_{D,G}$  — первые производные энергии по межатомному расстоянию, а  $K_{D,G}$  — вторые производные. Разница глубин энергетических минимумов алмаза и графена тогда будет равна:

$$\Delta E(D-G) = \frac{F_G^2}{2K_G} - \frac{F_D^2}{2K_D}. \quad (43)$$

Таким образом, относительные энергии графена и алмаза в соответствующих минимумах определяются силами, действующими на атомы ( $F_{G,D}$ ), и жесткостями ( $K_{G,D}$ ) в точке вырождения. Это позволяет исключить эффекты, связанные с отличием длин связей в структурах аллотропов, и сравнивать между собой производные энергии при одной и той же длине связи  $d_*$ .

Суммарные силы складываются из имеющих разные знаки первых производных связывающих и несвязывающих вкладов в энергию:

$$F_{G,D} = F_{G,D}^{(a)} + F_{G,D}^{(r)}.$$

Связывающая сила в графене  $F_G^{(a)}$  меньше, чем в алмазе  $F_D^{(a)}$ , это можно было бы ожидать из-за меньшего числа связывающих взаимодействий, однако разница составляет менее чем 3%, что видно на рис. 5а, где линейные приближения к энергиям связывания имеют практически одинаковый наклон. Это косвенно указывает на то, что силы притяжения (производные связывающих вкладов в энергию по межатомному расстоянию) индивидуальных связей в графене между  $sp^2$ -гибридизованными атомами по абсолютной величине больше, чем между  $sp^3$ -гибридизованными в алмазе. Вернемся к обсуждению того, как это возможно, ниже. Сила отталкивания атомных зарядовых распределений в алмазе, очевидно, существенно превышает соответствующее значение в графене из-за большего координационного числа атомов в алмазе (что также можно видеть на рис. 5б). При этом связывающая сила в графене по абсолютной величине больше несвязывающей, а в алмазе наоборот.

Таким образом, относительная стабильность графена и алмаза является результатом парадоксального сочетания факторов: большая (примерно в 1,2 раза по абсолютной величине) отталкивающая сила в алмазе приводит к тому, что выигрыш в энергии, получающийся для структуры алмаза за счет увеличения межатомного расстояния, по сравнению с точкой вырождения, должен быть существенно (примерно  $1,2^2 \approx 1,5$  раза) больше, чем выигрыш в энергии для структуры графена, получающийся за счет его уменьшения. Только большая жесткость структуры алмаза (в приближении ближайших соседей 4:3) нивелирует это преимущество настолько, что энергии алмаза и графена в соответствующих минимумах приблизительно равны (выигрыш в пользу алмаза примерно 9:8).

В случае кремния связывающие силы на порядок меньше, чем в алмазе, а результирующие силы, действующие в точке вырождения, отвечают суммарному отталкиванию (имеют отрицательный наклон) для структур как алмаза, так и графена. Поэтому в случае кремния оба минимума лежат при больших межатомных расстояниях, чем точка вырождения (рис. 5б). В этом случае существенно большая отталкивающая сила, характерная для структуры алмаза, обеспечивает и ее существенно большую стабильность.

Примечательно, знак силы  $F_G$  для структуры графена определяет ее устойчивость по отношению к корrugации (рифлению), при котором атомы разных подрешеток смещаются на одинаковые расстояния вверх и вниз от плоскости. Влияние слабой корrugации на энергию

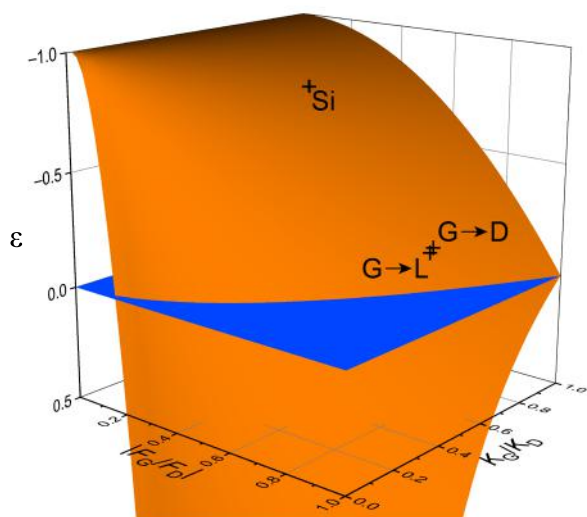


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Фазовая диаграмма относительной стабильности аллотропов в структурах графена, кубического и гексагонального алмаза. Оранжевая поверхность отвечает отношению энергий стабилизаций двух аллотропов относительно точки вырождения за вычетом единицы:  $\varepsilon = \left(\frac{F_G^2}{K_G}\right) : \left(\frac{F_D^2}{K_D}\right) - 1$ . На осях отложены величины  $\left|\frac{F_G}{F_D}\right|$  и  $\frac{K_G}{K_D}$ . Часть поверхности ниже нуля отвечает области стабильности графена, а выше нуля — области стабильности алмаза. (Воспроизведено из [15] с разрешения PCCP Owner Societies).

графена сводится к замене в формуле (42) межатомного расстояния  $d$  на  $d / \cos \alpha$ , где  $\alpha$  — угол между связью С–С и плоскостью исходного идеального слоя графена (угол корrugации). При фиксированной гибридизации и малых  $\alpha$  поправка к энергии равна

$$\delta E_{\text{кор}} = \frac{F_G}{2} \alpha^2. \quad (44)$$

При  $F_G > 0$ , как в случае графена, эта поправка положительна, а потому графен устойчив к корrugации. В случае силицена  $F_G < 0$ , и поправка ведет к выигрышу энергии, что обуславливает неустойчивость силицена к рифлению.

Относительная стабильность аллотропов с точкой вырождения изображена на фазовой диаграмме, представленной на рис. 7.

### 3.2. Дедуктивная молекулярная механика аллотропов с четырехкоординированными атомами углерода

Аллотропы с четырехкоординированными атомами углерода образуют наиболее многочисленный класс среди гипотетических модификаций углерода [10]. Родоначальником и самым стабильным представителем этого класса структур является алмаз. Большинство метастабильных фаз и фаз высокого давления, предсказанных в литературе, также относятся к аллотропам с четырехкоординированными атомами углерода. Для направленного поиска новых метастабильных фаз важно понять, какие структурные свойства влияют на от-

носительную стабильность этих аллотропов. Целью настоящего раздела является тестирование программы Adamas для серии аллотропов углерода с четырехкоординированными атомами, а также анализ их относительной стабильности в рамках дедуктивной молекулярной механики.

#### 3.2.1. Численные результаты расчета аллотропов с четырехкоординированными атомами углерода в программе Adamas

При помощи разработанной программы Adamas рассчитаны 13 аллотропов углерода с четырехкоординированными атомами. Все расчеты проведены с учетом корреляции (11), позволяющей получать наиболее точные относительные энергии аллотропов. Полные таблицы с результатами расчета геометрий, плотностей, относительных энергий и объемных модулей упругости могут быть найдены в Приложении к работе [16]. На рис. 8 проиллюстрировано качество результатов программы Adamas в сравнении с DFT результатами из базы данных SACADA.

Как видно, программа Adamas занижает плотности (завышает объем элементарной ячейки) по сравнению с DFT. Однако, максимальное отклонение параметров элементарной ячейки не превышает 1,2%, что лежит в пределах стандартной точности квантово-химических расчетов. Абсолютные ошибки в энергиях лежат в диапазоне 0–4 кДж/моль (для всех, кроме Т-углерода, 9 кДж/моль) при средней относительной ошибке в 7%, что также соответствует точности квантово-химических расчетов. Объемные модули упругости, рассчитанные в программе Adamas, лежат в диапазоне значений, приведенных в SACADA, для всех аллотропов кроме Т-углерода, для которого наблюдается несколько завышенное значение.

Как следует из приведенных результатов, Adamas корректно воспроизводит структурные и энергетические свойства метастабильных фаз углерода (в том числе, так называемых политопов — структур, совмещающих слои кубического и гексагонального алмаза, отличающихся по энергии от алмаза менее чем на 1 кДж/моль), что делает возможным его применение в алгоритмах кристаллографического поиска новых структур.

Таким образом, Adamas позволяет адекватно воспроизводить геометрии, энергии и механические свойства аллотропов углерода. Перейдем к анализу относительной стабильности аллотропов в зависимости от структурных свойств.

#### 3.2.2. Относительная стабильность аллотропов с четырехкоординированными атомами углерода с позиции дедуктивной молекулярной механики

Анализ роли отдельных вкладов в относительную стабильность аллотропов позволяет сделать вывод о том, что несвязывающие электростатические взаимодействия

обуславливают не более 20% общей относительной энергии. Более того, в ряде случаев разница между энергиями кулоновского отталкивания зарядовых распределений оказывается в пользу менее стабильного

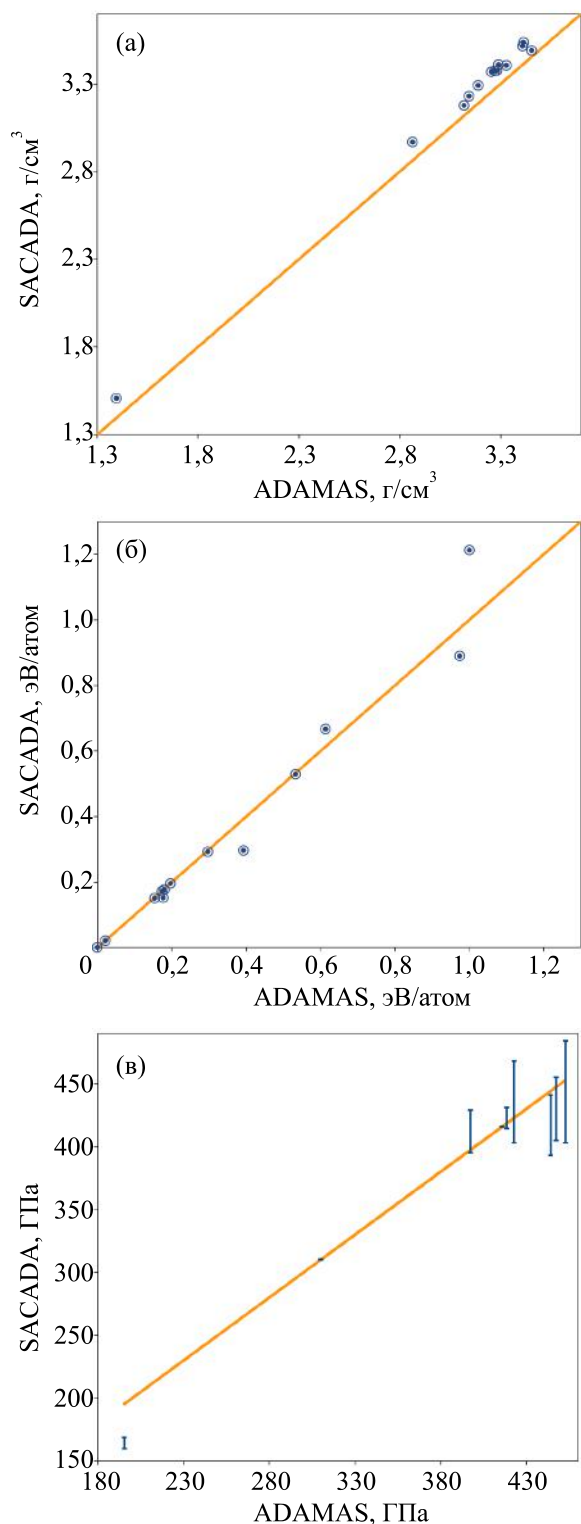


Рис. 8. Результаты расчетов плотностей (а), относительных энергий (б) и объемных модулей упругости (в) для серии аллотропов углерода в программе Adamas в сравнении с DFT данными из SACADA. (Воспроизведено из [16] с разрешения PCCP Owner Societies.)

аллотропа. Таким образом, решающее влияние на стабильность аллотропов с четырехкоординированными атомами оказывают электронные энергии  $\sigma$ -связей.

Второстепенная роль несвязывающих вкладов обусловлена тем, что они определяются преимущественно межатомными расстояниями, в то время как параметры электронной структуры входят только в слабые квадруполь-квадрупольные взаимодействия. Во всех рассматриваемых аллотропах число ближайших соседей одинаково, и длины связей незначительно отличаются от соответствующего значения в алмазе. Более того, для всех аллотропов, лежащих по энергии близко к алмазу, совпадает и число вторых соседей. Это приводит лишь к небольшим отличиям в энергиях отталкивания зарядовых распределений в разных аллотропах, величины которых составляют, как правило, 3–5 кДж/моль.

Иная картина наблюдается в случае электронных энергий связи, где влияние гибридизации и формы координационного полиэдра чрезвычайно важно. На рис. 9 представлена зависимость электронных энергий отдельных связей, рассчитанных программой Adamas, от межатомного расстояния. Также на этом рисунке изображена экспоненциальная аппроксимация ICOHP (integrated crystal orbital Hamiltonian population), которая использована в работе [52] как мера ковалентного связывания, следующая из *a posteriori* анализа DFT расчетов.

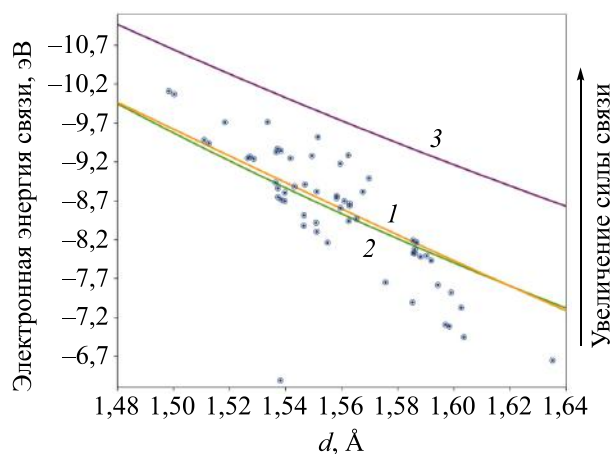


Рис. 9. (Онлайн в цвете) Зависимость электронных энергий связей от межатомного расстояния. Оранжевая линия (1) соответствует энергии связи, образованной идеальными  $sp^3$ -гибридами в алмазе. Зеленая линия (2) — экспоненциальная аппроксимация этой энергии, аналогичная экспоненциальной аппроксимации ICOHP из работы [52] (фиолетовая линия, 3). Как видно, линии, отвечающие электронной энергии связи и ICOHP, одинаково ведут себя в области представленных длин связей, что указывает на определенную степень сходства этих величин. Средние абсолютные и относительные отклонения точек от оранжевой линии (1) составляют 0,46 эВ и 6,1% соответственно, а от зеленой линии (2) — 0,47 эВ и 6,2%. (Воспроизведено из [16] с разрешения PCCP Owner Societies.)

Как видно, отклонение точек от кривой, описывающей энергию связи между идеальными  $sp^3$ -гибридами в алмазе, очень значительно и может достигать 250 кДж/моль. Особенно интересен тот факт, что в метастабильных аллотропах могут появляться связи с электронной энергией по абсолютной величине большей, чем электронная энергия связей в алмазе. Стандартная интерпретация такого результата состоит в том, что предполагается возможным существование аллотропов углерода — существенно более стабильных, чем алмаз при высоких давлениях, о чем часто сообщается, как о результате того или иного численного эксперимента [11,53].

Для объяснения наблюдаемых закономерностей рассмотрим резонансный интеграл, входящий в энергию  $m$ -связи [22]:

$$\begin{aligned} \beta_m = & s_{L_m} s_{R_m} \beta_{\sigma\sigma} + s_{L_m} (\mathbf{v}_{R_m}, \mathbf{e}_{L_m R_m}) \beta_{\sigma\zeta} + \\ & + s_{R_m} (\mathbf{v}_{L_m}, \mathbf{e}_{L_m R_m}) \beta_{\zeta\sigma} + \beta_{\pi\pi} (\mathbf{v}_{L_m}, \mathbf{v}_{R_m}) + \\ & + (\beta_{\zeta\zeta} - \beta_{\pi\pi}) (\mathbf{v}_{L_m}, \mathbf{e}_{L_m R_m}) (\mathbf{v}_{R_m}, \mathbf{e}_{L_m R_m}), \end{aligned} \quad (45)$$

где индексы  $L_m$  и  $R_m$  отвечают левому и правому атому связи. Выражение для резонансного вклада в энергию явно зависит от гибридизационных переменных и единичных векторов  $\mathbf{e}_m$ , набор которых на каждом атоме определяет форму координационного полиэдра. Таким образом, полная связывающая энергия аллотропа будет определяться формами и относительными ориентациями координационных и гибридизационных тетраэдров, принадлежащих атомам его примитивной ячейки. В случае алмаза оба этих тетраэдра являются идеальными и образующие их векторы коллинеарны. Малые деформации координационных тетраэдров приводят к подстройке гибридизационных тетраэдров. Легко подсчитать, что общее число переменных, описывающих направления четырех векторов координационного тетраэдра, равно восьми. Три из них отвечают вращению координационного тетраэдра как целого, а его форму определяют пять оставшихся переменных. В то же время форма гибридизационного тетраэдра полностью описывается лишь тремя углами квазивращения  $\omega_b$ , откуда следует, что гибридизационный тетраэдр менее гибок по сравнению с координационным. Поэтому для произвольной деформации локальной геометрии гибриды могут оказаться неколлинеарны связям. Отклонения направлений гибридов от линии связи ведет к появлению поправки к энергии, которая при малых отклонениях является квадратичной формой углов  $\chi_{R_m}$  и  $\chi_{L_m}$  (рис. 10):

$$\delta E_s = K_s \left( \chi_{R_m}^2 - 2k \chi_{R_m} \chi_{L_m} + \chi_{L_m}^2 \right), \quad (46)$$

где в приближении среднего поля (9), (10) для элементов плотности:



Рис. 10. Схематичное изображение связи между двумя атомами углерода и векторных частей гибридных орбиталей, образующих эту связь. (Воспроизведено из [16] с разрешения PCCP Owner Societies).

$$K_s = \frac{\sqrt{3}}{2} P_m^{tt'} (\beta_{\sigma\zeta} - \sqrt{3}\beta_{\zeta\zeta}) = \frac{\sqrt{3}}{4} (\beta_{\sigma\zeta} - \sqrt{3}\beta_{\zeta\zeta}), \quad (47)$$

$$k = \frac{\sqrt{3}\beta_{\pi\pi}}{\beta_{\sigma\zeta} - \sqrt{3}\beta_{\zeta\zeta}}.$$

Безразмерный коэффициент  $k$  слабо зависит от межатомного расстояния в области химически осмысленных длин связей. При изменении длины связи на 0,1 Å его значение меняется всего лишь на 0,02, поэтому его значение  $k = 0,3$  при длине связи, отвечающей алмазу, можно считать трансферальным.

В приближении фиксированной формы гибридных тетраэдров ( $s_m = \text{const}$ ) приведенная поправка к связывающей энергии является единственной, и именно она определяет относительную стабильность аллотропов. Как видно, поправка является положительно определенной, т.е. при любом отклонении гибридов от линии связи наблюдается повышение энергии. Таким образом, деформация валентных углов в аллотропах от идеального тетраэдрического угла будет вести к росту энергии. Эта поправка описывает напряжение связей в аллотропах и является аналогом энергии напряжения циклов в циклоалканах, известной из теоретической органической химии [54]. В рамках приближения фиксированной формы гибридизационных тетраэдров невозможно существование аллотропа с четырехкоординированными атомами углерода, который будет стабильней алмаза.

На рис. 11 изображена зависимость электронной энергии связи от длины и угловой меры напряжения связи

$$\chi_m^2 = \chi_{R_m}^2 - 2k \chi_{R_m} \chi_{L_m} + \chi_{L_m}^2. \quad (48)$$

Приведенная энергетическая поверхность лучше описывает электронные энергии связи в аллотропах, однако отклонения все еще существенны. К тому же приближение фиксированных гибридизаций не объясняет появления более прочных связей, чем связи в алмазе (см. выше).

Понижение энергии некоторых связей связано с отклонением формы гибридизационного тетраэдра от идеальной тетраэдрической формы. Это отклонение

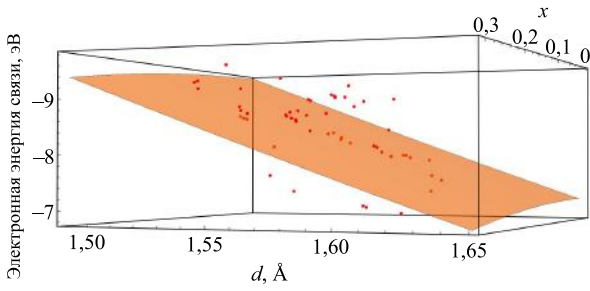


Рис. 11. Зависимость электронной энергии связи от межатомного расстояния и угловой меры напряжения связи. Средние абсолютные и относительные отклонения точек от поверхности составляют 0,41 эВ и 5,5 % соответственно. (Воспроизведено из [16] с разрешения RSC Owner Societies).

обуславливает появление линейной и квадратичной поправок к энергии по малым вариациям углов  $\delta\omega_b$ . Одновременный учет этих поправок, наряду с поправкой  $\delta E_s$ , позволяет описать набор электронных энергий связи, полученный в нашем численном эксперименте, с удовлетворительной точностью (среднее абсолютное отклонение равно 0,10 эВ, а среднее относительное отклонение 1,12%), а также объяснить наличие связей более сильных, чем связи алмаза.

Линейная по  $\delta\omega_b$  поправка к энергии связи имеет следующий вид:

$$\delta^{(1)}E_d = -K_d \left( \delta s_{R_m} + \delta s_{L_m} \right), \quad (49)$$

$$\delta s_{R_m} = - \left( \delta\omega_b^{R_m}, \mathbf{v}_{R_m} \right), \quad (50)$$

где коэффициент  $K_d$  является комбинацией атомных резонансных интегралов:

$$K_d = 2P_m^{t'} \left( 2\beta_{\sigma\zeta} + \sqrt{3}(\beta_{\sigma\sigma} - \beta_{\zeta\zeta} - \beta_{\pi\pi}) \right) > 0. \quad (51)$$

Величины  $\delta s_m$  могут быть как положительны, так и отрицательны. В том случае, когда амплитуда  $s$ -АО (АО — атомная орбиталь) в гибридной орбитали увеличивается, резонансный интеграл и электронная энергия связи (по абсолютной величине) также увеличиваются, что объясняет наблюдаемую на рис. 9 тенденцию. Так, например, происходит в случае связи между тетраэдрами  $C_4$  в Т-углероде. Амплитуда  $s$ -орбитали в гибридных орбиталях, образующих эту связь, равна  $\approx 0,65$ , и она является более сильной, чем связи в алмазе.

В силу условий нормировки гибридных орбиталей на каждом атоме,

$$\sum_{m \in A} \mathbf{v}_m = 0 \Rightarrow \sum_{m \in A} \delta s_m = 0. \quad (52)$$

Все линейные поправки  $\delta s_m$  не могут иметь один и тот же знак. Суммирование по всем связям любого атома приводит к тому, что все линейные поправки  $\delta^{(1)}E_d$  компенсируются и не дают вклада в энергию. Это значит, что если часть связей при деформациях гибриди-

зационных тетраэдров оказалась ниже по энергии, то остальные связи будут выше, и суммарное отклонение будет равно нулю. Так, например, в Т-углероде связи внутри фрагментов  $C_4$  построены из гибридных орбиталей с  $s \approx 0,44$ , и их энергии превышают энергии связей в алмазе. Сумма отклонений  $s$ -амплитуд от идеального значения  $\frac{1}{2}$  трех связей внутри фрагментов  $C_4$  компенсирует отклонение от этого значения  $s$ -амплитуды связи между фрагментами.

Те же соображения объясняют соотношение между связывающими взаимодействиями в графене и алмазе, хотя линейное приближение там уже не работает. В  $\sigma$ -связях, образованных  $sp^2$ -гибридами, где амплитуда  $s$ -АО больше, чем в  $sp^3$ -гибридах, как абсолютная величина резонансного интеграла  $\beta_{sp^2,sp^2}$ , так и его производная по межатомному расстоянию больше, чем соответствующие величины для  $\sigma$ -связей, образованных  $sp^3$ -гибридами в алмазе. (Производные по межатомному расстоянию для резонансных интегралов  $sp^2-sp^2$  и  $sp^3-sp^3$  составляют 3,280 эВ/а.е. и 2,922 эВ/а.е. При этом удвоенная производная  $sp^3-sp^3$  превосходит 1,5 производных  $sp^2-sp^2$ , но эта разница компенсируется вкладом 1,5  $\pi$ -связей.) Соответственно, примерное равенство сил притяжения  $F_G^{(a)}$  и  $F_D^{(a)}$ , отмеченное выше (разд. 3.1.3), достигается за счет, во-первых, меньшего числа  $\sigma$ -связей в графене и, во-вторых, вклада  $\pi$ -системы.

После суммирования по всем связям единственными исчезающими поправками к энергии, связанными с деформациями гибридных тетраэдров, будут квадратичные поправки, которые можно привести к виду [22]

$$\delta^{(2)}E_d = 4P_0^{t'} \left( \delta\omega_b^{L_m} \quad \delta\omega_b^{R_m} \right) \begin{pmatrix} \mathcal{G}_{bb}^{L_m} & \mathcal{G}_{bb}^{L_m R_m} \\ \mathcal{G}_{bb}^{R_m L_m} & \mathcal{G}_{bb}^{R_m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\omega_b^{L_m} \\ \delta\omega_b^{R_m} \end{pmatrix}, \quad (53)$$

где матрицы  $\mathcal{G}_{bb}$  пропорциональны единичной матрице  $3 \times 3$  с коэффициентами пропорциональности, представляющими линейные комбинации резонансных интегралов [22]. В этой же работе показано, что при суммировании по всем связям поправки, пропорциональные  $\delta\omega_b \delta\omega_l$ , исчезают, поэтому выражение для энергии напряжения связей (46) остается неизменным. Применяя формулу Шура для детерминанта [55], можно показать, что  $6 \times 6$  матрица в выражении (53) имеет два трехкратно вырожденных собственных значения, которые положительны при условии превышения коэффициентом пропорциональности в матрице  $\mathcal{G}_{bb}^{L_m}$  коэффициента в матрице  $\mathcal{G}_{bb}^{L_m R_m}$ , что, как можно убедиться, всегда имеет место. Следовательно, квадратичные поправки, возникающие при деформации гибридных тетраэдров, также являются положительно определенными.

Таким образом, учет изменения формы гибридизационных тетраэдров подтверждает, что алмаз является единственно возможным наименьшим состоянием среди аллотропов с четырехкоординированными атомами углерода. При этом метастабильный аллотроп находится по энергии тем ниже, чем меньше у него деформирован координационный полиэдр. Это означает, что стабильность аллотропов определяется в основном локальной геометрией окружения атомов углерода, в то время как «топология», лежащая в основе классификации аллотропов в базе SACADA, оказывает опосредованное влияние, определяя лишь возможность вложения кристаллографического графа с координационными полиэдрами, близкими к идеальному тетраэдру в трехмерное физическое пространство, что, конечно, является достаточно слабым ограничением.

### 3.2.3. Механические свойства аллотропов с четырехкоординированными атомами углерода

При обсуждении механических свойств алмаза его уникальную твердость принято связывать с двумя факторами: сильным ковалентным связыванием атомов углерода и идеальной симметрией кристаллической структуры. Однако, насколько нам известно, в литературе не проведено количественных оценок вклада ковалентного связывания в наблюдаемые механические свойства аллотропов углерода. Поскольку предложенная в настоящей работе модель четко разделяет связывающие (в данном случае чисто ковалентные) и несвязывающие вклады в энергию, можно проанализировать, какой вклад является существенным при определении механических свойств.

Как видно на рис. 9, электронная энергия (ковалентной) связи в алмазе в области химически осмысленных межатомных расстояний зависит от них почти линейно. Поэтому неудивительно, что вклад ее вторых производных в матричные элементы гессiana полной энергии не превышает 5% для рассматриваемых аллотропов. Соответственно, производные от энергии ковалентного связывания в алмазе не дают заметного вклада в объемные модули упругости, которые почти полностью определяются электростатическим отталкиванием зарядовых распределений на атомах углерода.

Слабая зависимость механических свойств от связывающих вкладов, по-видимому, объясняет отсутствие четких корреляций между значениями объемных модулей и среднеквадратичными угловыми мерами напряжений связей, описанными в предыдущих разделах (рис. 12).

Как видно, на зависимостях модуля упругости от мер напряжения  $\chi$  и  $\delta s$  можно выделить две различные тенденции: одна — почти прямая линия, связывающая алмаз и Т-углерод, а другая — изогнутая между алмазом и структурой льда II типа. При этом структура льда II типа и еще ряд аллотропов демонстрируют достаточно

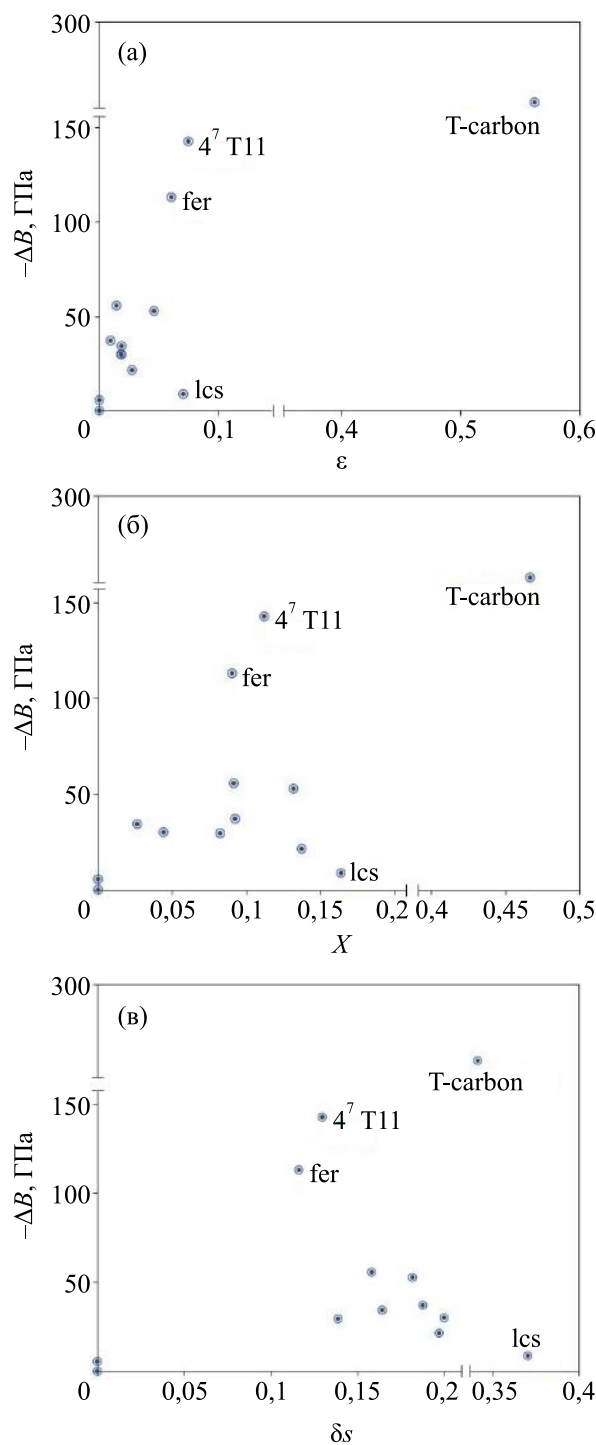


Рис. 12. Зависимость относительного объемного модуля упругости: (а) от среднеквадратичной меры искажения валентных углов  $\epsilon$ , (б) среднеквадратичных мер напряжения связей  $\chi$ , (в) среднеквадратичных мер напряжения связей  $\delta s$ . (Воспроизведено из [16] с разрешения RSCP Owner Societies).

большие напряжения связей и объемные модули, близкие к алмазу. В то же время Т-углерод во всех случаях демонстрирует существенное уменьшение модуля упругости, будучи при этом аллотропом с самыми напряженными связями. Единственное наблюдение относительно этих закономерностей, которое можно сделать,



состоит в том, что все аллотропы, лежащие на нелинейной ветви, содержат в своем составе восьмичленные циклы. Дальнейшие объяснения наблюдаемых тенденций выходят за пределы настоящей работы.

#### 4. Выводы

Построена аналитическая квантово-химическая теория ковалентно-связанных аллотропов элементов IV группы, ее NDDO-подобная параметризация, реализованная в программном пакете Adamas, позволяет получить хорошее описание фазовой диаграммы алмаза/графена/лонсдейлита, по точности сопоставимое с лучшими DFT моделями за счет полученных аналитических решений, на порядки сократить объем необходимых для расчетов вычислительных ресурсов. Пакет позволяет также рассчитывать механические свойства аллотропов (тензоры модулей упругости).

Гораздо более фундаментальным результатом является то, что аналитическая теория, основанная на модели дедуктивной молекулярной механики, позволяет в рамках хорошо определенных предметных областей формулировать и доказывать *общие* утверждения относительно структуры материалов. Доказано, что все четырехкоординационные аллотропы углерода имеют более высокую энергию, чем алмаз. Показано, что попытки непосредственно связать «топологию» с относительной стабильностью аллотропов, относящихся к тому или иному структурному типу, не могут быть успешными в общем случае. В группах структурных типов алмаз/лонсдейлит/графен/графит для углерода наблюдается почти точное вырождение по энергии, при этом структуры графена/графита оказываются устойчивыми по отношению к деформации типа корrugации/рифления (хотя по энергии графен лежит выше алмаза). В случае же ближайшего химического аналога углерода и кремния структурный тип алмаза значительно удален по энергии от графена/графита, но также установлено, что структура графена/графита неустойчива по отношению к корrugации/рифлению. В то же время структура лонсдейлита (чье существование в эксперименте для углерода однозначно не подтверждено) установлена для одного из наблюдаемых в эксперименте аллотропов кремния (Si IV). Если топологические соображения используются в рамках хорошо определенной предметной области, например, исключительно четырехкоординационных аллотропов, то они однозначно определяют его электронную волновую функцию, и, соответственно, функционал энергии.

Настоящее исследование выполнено в рамках программы трехстороннего сотрудничества между учеными России, Германии и Украины, при поддержке фонда Фольксвагена (Volkswagen-stiftung — грант № 151110). Особая благодарность Т.С. Кушниру за огромную работу по поддержке системы разработки, контроля версий и обмена файлами и веб-сайта NetLaboratory.

1. H.O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing, and Applications*, Noyes Publications (2012).
2. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
3. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
4. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
5. S.-X. Xiao, C.-S. Huang, and Y.-L. Li, *Carbon Materials, Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (2-nd edition), Elsevier (2017).
6. M.-S. Balogun, Y. Luo, W. Qiu, P. Liu, and Y. Tong, *Carbon* **98**, 162 (2016).
7. W.J. Lee, U.N. Maiti, J.M. Lee, J. Lim, T.H. Han, and S.O. Kim, *Chem. Commun.* **50**, 6818 (2014).
8. E.P. Randviir, D.A.C. Brownson, and C.E. Banks, *Materials Today* **17**, 426 (2014).
9. S.F.A. Acquaha, A.V. Penkova, D.A. Markelov, A.S. Semisalova, B.E. Leonhardt, and J.M. Magi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**, M3155 (2017).
10. R. Hoffmann, A.A. Kabanov, A.A. Golov, and D.M. Proserpio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 10962 (2016).
11. Y. Liang, W. Zhang, and L. Chen, *EPL* **87**, 56003 (2009).
12. P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994); G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
13. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
14. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, and G.-M. Rignanese, *Comp. Mat. Sci.* **25**, 478 (2002).
15. I.V. Popov, A.L. Göme, A.L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 10961 (2019).
16. I.V. Popov, V.V. Slavin, A.L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 18138 (2019).
17. R. McWeeny and B.T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (2-nd edition), Academic Press, London (1992).
18. A.M. Tokmachev and A.L. Tchougréeff, *Int. J. Quant. Chem.* **88**, 403 (2002); A.L. Tchougréeff and A.M. Tokmachev, *Int. J. Quant. Chem.* **96**, 175 (2004).
19. A.L. Tchougréeff and R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **96**, 8993 (1992).
20. P.G. Lycos and R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* **24**, 1166 (1956); *J. Chem. Phys.* **25**, 1301 (1956).
21. E. Hückel, *Zeitschrift für Physik* **70**, 204 (1931).
22. A.L. Tchougréeff, *J. Mol. Str. (Theochem)* **630**, 243 (2003).
23. W. Heitler and F. London, *Z. Physik* **44**, 455 (1927).
24. A.M. Tokmachev and A.L. Tchougréeff, *J. Comp. Chem.* **26**, 491 (2005).
25. A.L. Tchougréeff and A.M. Tokmachev, *Int. J. Quant. Chem.* **106**, 571 (2006).
26. A.L. Tchougréeff and R. Dronskowski, *Mol. Phys.* **114**, 1423 (2016).
27. R. Pariser and R. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466, 767 (1953); J.A. Pople, *Trans. Farad. Soc.* **49**, 1375 (1953).
28. C.A. Coulson and H.C. Longuet-Higgins, *Proc. Phys. Soc. (London) A* **191**, 16 (1947); C.A. Coulson and A. Golebiewski, *Proc. Phys. Soc. (London)* **78**, 1310 (1961).
29. Г. Корн, Т. Корн, *Справочник по математике для научных работников и инженеров*, Москва, Наука (1977).

30. A. Zunger, *Phys. Rev. B* **17**, 626 (1978).
31. A.M. Tokmachev and A.L. Tchougréeff, *J. Phys. Chem. A* **109**, 7613 (2005).
32. А.М. Косевич, *Основы механики кристаллической решетки*, Москва, Наука (1972).
33. Н.И. Остросаблин, *Сиб. журн. индустр. матем.* **1**, 155 (1998).
34. A.L. Tchougréeff, *Cartesius Fort – Object Fortran Library for Chemistry and Materials Science*, in: *Computational Science and Its Applications – ICCSA 2019*, Lect. Notes Comp. Sci., Springer (2019), Chap. 47, p. 639; see also: <https://cartesius.info/doxygen/>.
35. NIST Chemistry WebBook, SRD69, *Graphite*.
36. H.W. Day, *Am. Mineral.* **97**, 52 (2012).
37. A.C. Victor, *J. Chem. Phys.* **36**, 1903 (1962).
38. Knovel database: <http://why.knovel.com/>.
39. W. Grochala, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 3680 (2014).
40. R.J. Corruccini and J.J. Gniewek, *Specific Heats and Enthalpies of Technical Solids at Low Temperatures*, National Bureau of Standards Monograph. (1960).
41. E. Pop, V. Varshney, and A.K. Roy, *MRS Bull.* **37**, 1273 (2012).
42. Picture by J. Hedberg licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported License.
43. В.В. Тарасов, *ДАН СССР* **46**, 22 (1945).
44. В.В. Тарасов, *Журнал физической химии* **24**, 111 (1950).
45. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **22**, 475 (1952).
46. L.D. Landau, L.P. Pitaevski, and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Oxford, Butterworth-Heinemann (1980).
47. A.L. Tchougréeff, R.P. Stoffel, A. Houben, P. Jacobs, R. Dronskowski, M. Pregelj, A. Zorko, D. Aron, and O. Zaharko, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 235701 (2017).
48. W. Wang, S. Dai, X. Li, J. Yang, D.J. Srolovitz, and Q. Zheng, *Nature Commun.* **6**, 7853 (2015).
49. M.J.S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
50. L.C. Lew Yan Voon, J. Zhu, and U. Schwingenschlögl, *Appl. Phys. Rev.* **3**, 040802 (2016).
51. R. Hull, *Properties of Crystalline Silicon*. IET (1999).
52. A.L. Görne and R. Dronskowski, *Carbon* **148**, 151 (2019).
53. A.R. Oganov and C.W. Glass, *J. Chem. Phys.* **124**, 244704 (2006).
54. K. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 312 (1986).
55. F.R. Gantmacher, *The Theory of Matrices*, Chelsea Publishing Company, New York (1960).

## Дедуктивна молекулярна механіка алотропів вуглецю (Огляд)

І.В. Попов, А.Л. Чугреев, Р. Дронковски

Відносно стабільність алмазу та графіту переглянуто з нової точки зору дедуктивної молекулярної механіки. На відміну від більшості теоретичних досліджень, що проводяться чисельно, у роботі застосовано аналітичну модель для отримання уявлень про фундаментальні причини квазівиродженості цих алотропів з дуже різними схемами зв'язків. Виведено відносні енергії алотропів та доведено кілька загальних тверджень щодо структури матеріалів. Аналіз свідчить про квазівиро-

джений основний електронний стан для графіту та алмазу при 0 К. Чисельні оцінки на його основі добре узгоджуються з експериментальними даними та нещодавніми результатами чисельного моделювання, всупереч тому, що їх отримано з істотно меншими обчислювальними затратами. Поширення запропонованого трактування на алотропи кремнію також виявилось досить успішним. Підхід розширено для чотирьохкратних координованих алотропів вуглецю та розроблено пакет програм Adamas, за яким можна розраховувати енергії алотропів та їх пружні властивості (модулі пружності). У разі алмазу та графену деякі загальні формулювання можуть бути перевірено на етапі завантаження параметрів дедуктивної молекулярної механіки. Показано, що серед чотирикратних координованих алотропів кубічна структура алмазу являє істинний мінімум. У разі алотропів, в яких деякі С–С зв'язки виявляються більш міцними, ніж в алмазі, вигравш в енергії компенсується обов'язковою присутністю в тому ж алотропному з'єднанні більш слабких зв'язків, що в підсумку призводить до загального збільшення енергії відносно алмазу.

Ключові слова: алмаз, лонсдейліт, графіт, графен, квантово-хімічний розрахунок, гібридні орбіталі.

## Deductive molecular mechanics of carbon allotropes (Review Article)

I.V. Popov, A.L. Chugreev, and R. Dronskowski

The relative stability of diamond and graphite is readdressed from a new perspective of the deductive molecular mechanics. Unlike most theoretical studies done numerically, we use an analytic model to get an insight into fundamental reasons for quasi-degeneracy of these allotropes with very different bonding patterns. We derive the relative energies of the allotropes and prove several general statements about the structure of materials. Our analysis yields a quasi-degenerate electronic ground state for graphite and diamond at 0 K. Numerical estimates based on it are in an astonishingly good agreement with experimental data and recent results of numeric modeling, although obtained with a drastically smaller numerical effort. An extension of the proposed treatment to the allotropes of silicon proves to be very successful as well. Following similar lines, we extended the proposed treatment to the four-coordinated allotropes of carbon and developed the software package Adamas which is capable to calculate energies of allotropes and their elastic properties (elastic moduli). Similarly, to the case of diamond and graphene, some general statements could be proven within the deductive molecular mechanics setting. Specifically, it is shown that among the four-coordinated allotropes the cubic diamond structure represents the true minimum. In the cases of allotropes that contain some С–С bonds stronger than those in diamond, the energy gain is compensated by the mandatory presence of weaker bonds in the same allotrope finally leading to the overall increase of the energy relative to the diamond.

Keywords: diamond, lonsdaleite, graphite, graphene, quantum chemical calculations, hybrid orbitals.