

Одержання, структура, властивості

УДК 541.16

S. F. Matar¹, V. L. Solozhenko², *

¹Lebanese German University (LGU), Sahel Alma, Jounieh, Lebanon

²LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord,
Villetaneuse, France

*vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr

Пошук з перших принципів нових ультратвердих алотропів вуглецю високої щільності: гексагональні C₆, C₉ і C₁₂

*Гексагональні алотропи вуглецю C₆, C₉ і C₁₂ з топологією **qtz**, **sta** і **lon** відповідно було передбачено на основі кристалохімії та розрахунків з перших принципів. Нові алотропи є механічно (пружні властивості) і динамічно (фонони) стабільними фазами і характеризуються ультрависокою твердістю за Віккерсом, виключно високою для **qtz** C₆ і C₁₂, близькою до раніше вивченої **qtz** C₃. Електронні зонні структури всіх нових алотропів демонструють поведінку від напівпровідникової до ізоляційної. **lon** C₁₂ можна розглядати як новий “суперлонсдейліт”.*

Ключові слова: алотропи вуглецю, розрахунки з перших принципів, щільність, твердість, фонони, ізолятори.

ВСТУП І КОНТЕКСТ

Пошук і визначення параметрів своєрідних надтвердих алотропів вуглецю є постійною галуззю досліджень, особливо за допомогою сучасного програмного забезпечення для дослідження матеріалів, наприклад, програмного забезпечення на основі еволюційної кристалографії (USPEX) [1] та прогнозування кристалічної структури на основі оптимізації рою частинок (CALYPSO) [2]. Виявлені алотропи вуглецю зібрані в базі даних SACADA [3], щоб допомогти поінформувати дослідників про походження алотропів, упорядкованих за топологічними категоріями, ідентифікованими за допомогою програми TopCryst [4], наприклад, **dia** для алмазу, **lon** для “лонсдейліту” (рідкісна гексагональна форма алмазу, тут позначена як C₁₂). Дані для цих структур опубліковано в Кембриджській базі структурних даних (див. [5] для одного з оригінальних алотропів вуглецю (C₉), досліджених у цій роботі).

Такі структурні ідентифікації вимагають подальшого аналізу з квантово-механічними обчисленнями для отримання величин, які точно визначають

бажану функцію, таких як твердість і механічна (пружні властивості) та динамічна (фонони) стабільність, а також електронна зонна структура. В обчисленнях використовують широко визнаний метод квантової механіки – теорію функціонала густини (ТФГ) [6, 7].)

Початковий гексагональний тривуглецевий алотроп C_3 нещодавно був визнаний у результаті досліджень *ab initio* надщільним і надтвердим [8], що підтверджує більш раннє твердження про такі властивості [9]. Структура гексагонального C_3 є похідною структури кремнезему (кварцу) і їй присвоєно топологію **qtz** (SACADA **qtz** #11). Для гексагонального C_3 також була запропонована п'ятикілецька вуглецева топологія **unj** (SACADA #29) [10]. Нарешті, нещодавно автори досліджували лінійні розташування C–C–C, відомі для ізольованої молекули, в ромбоєдричному і гексагональному ультратвердих C_3 , що характеризуються змішаною гібридизацією вуглецю sp^3-sp^2 [11].

У цьому складному контексті метою цієї роботи є дослідження фізичних властивостей (механічних, динамічних та електронних) **qtz** C_3 разом зі структурно пов'язаними новими алотропами вуглецю, а саме **qtz** C_6 , **qtz** C_{12} , **sta** C_9 та **lon** C_{12} .

МЕТОДИКА ОБЧИСЛЕНЬ

Розроблені структури були піддані геометричним відновленням позицій атомів і констант ґраток до основного стану, що характеризується мінімальною енергією. Ітераційні обчислення проводили за допомогою пакета моделювання Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) на основі ТФГ з використанням базисного набору плоских хвиль [12, 13]. Для атомних потенціалів використовували метод проєкційних приєднаних хвиль [13]. Ефекти обміну і кореляції розглядали в рамках схеми узагальненої градієнтної апроксимації (УГА) [14]. Тестові розрахунки з гібридним функціоналом HSE06 [15] не привели до істотних змін результатів УГА. Відновлення атомів до геометрії основного стану було виконано за допомогою алгоритму спряженого градієнта [16].

Метод тетраедра Бльохла [17] з поправками за схемою Метфесселя та Пакстона [18] застосовували для оптимізації геометрії та енергетичних розрахунків відповідно. Для апроксимації зворотних просторових інтегралів зони Бріллюена було використано спеціальну k -точкову вибірку [19]. Для кращої надійності було проведено оптимізацію структурних параметрів разом із послідовними самоузгодженими циклами зі збільшенням k -сітки доти, поки сили, що діють на атоми, не стали менше $0,02$ eV/Å, а компоненти напруги менше $0,003$ eV/Å³.

Механічну стійкість було отримано з розрахунків пружних констант [20]. Для перевірки динамічної стабільності алотропів вуглецю було розраховано зонні структури фононної дисперсії. Фононні моди було розраховано з урахуванням гармонійного наближення через кінцеві переміщення атомів навколо їхніх положень рівноваги, щоб отримати сили із підсумовування за різними конфігураціями. Дисперсійні криві фононів в напрямку зони Бріллюена потім було отримано за допомогою інтерфейс-коду “Phonopy” на основі мови Python [21]. CIF-файли та схеми структур, включаючи тетраедральні зображення, було створено за допомогою програмного забезпечення VESTA [22]. Електронні зонні структури та щільності станів було отримано за допомогою повнопотенційного методу розширених сферичних хвиль на основі ТФГ з використанням такої ж схеми УГА, що й у [23].

КРИСТАЛОХІМІЯ

C_3 має структуру, одержану з одного з різновидів кварцу [10]. Структуру, що належить до просторової групи $P6_222$, #180, показано на рис. 1, a у куле-стрижневому та тетраедричному представленнях з виділенням тетраедричного розташування. Ці представлення також застосовують до інших структур.

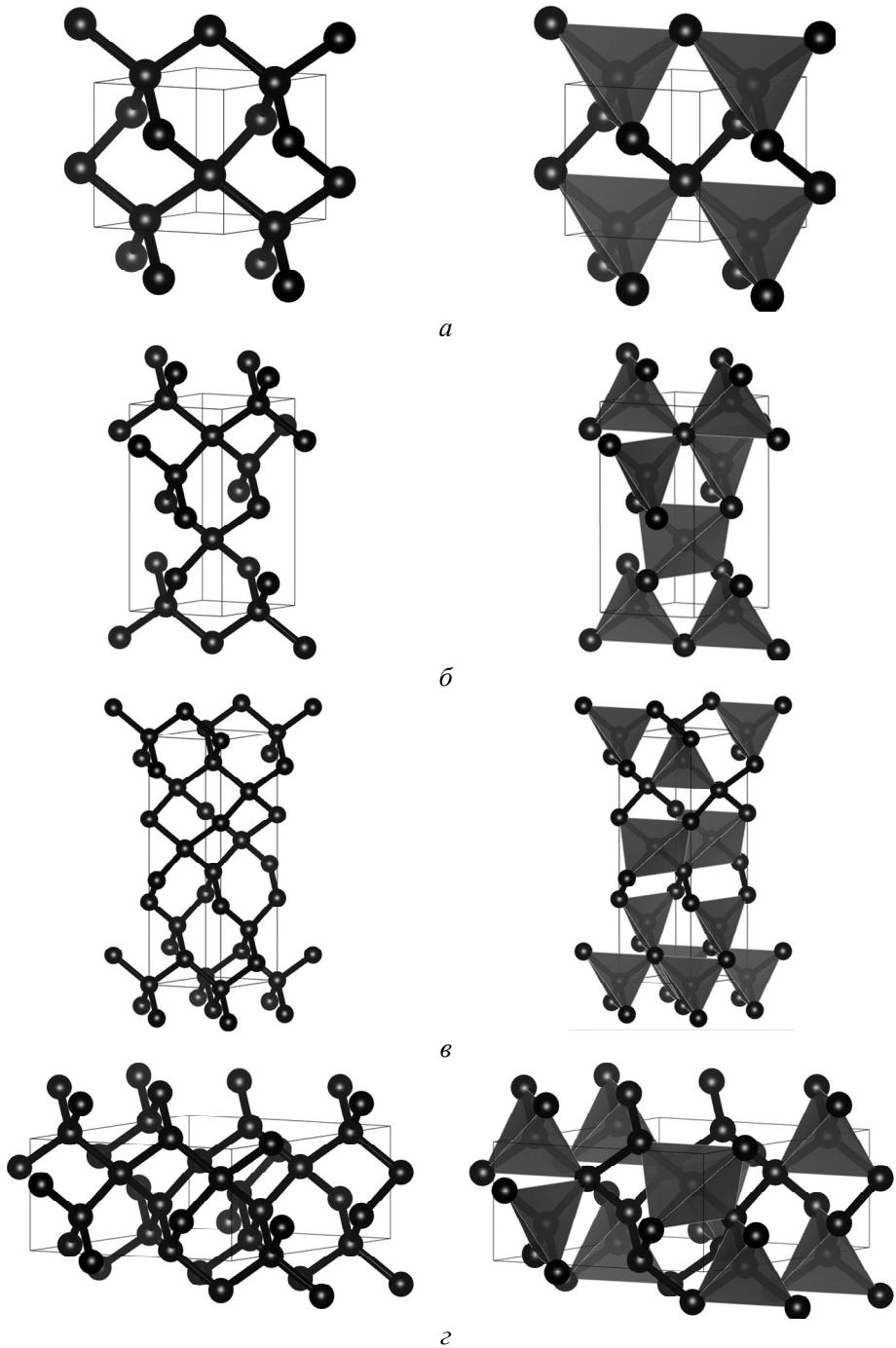


Рис. 1. Схеми кристалічних структур гексагональних алотропів вуглецю (з поліедричним представленням): a – $qtz C_3$ [9]; $б$ – $qtz C_6$; $в$ – $sta C_9$; $г$ – $qtz C_{12}$; $д$ – $lon C_{12}$.



δ
Рис. 1. (Продовження).

У табл. 1 наведено літературні [8] та поточні розраховані (у дужках) параметри ґратки після повної необмеженої оптимізації геометрії. **qtz** C₃ є енергетично менш когезійним ($E_{\text{ког}}/\text{атом} = -1,37$ еВ/ат.), ніж тривуглець, утворений з лінійними структурними блоками С–С–С [11], знайденим з $E_{\text{ког}}/\text{атом} = -1,55$ еВ/ат. Крім того, як загальна тенденція, усі розглянуті тут алотропи є менш когезійними, ніж кубічний і гексагональний (лонсдейліт) алмаз з $E_{\text{ког}}/\text{атом} = -2,46$ еВ/ат.

Таблиця 1. Параметри кристалічної структури гексагональних алотропів вуглецю

Алотропи вуглецю	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	$V_{\text{комірка}}$, Å ³	$V_{\text{атом}}$, Å ³	Позиція
qtz C ₃ ^{#180} [8]	2,6010 (2,5975)	2,7866 (2,7925)	16,326 (16,316)	5,44	C(3 <i>c</i>) 1/2, 0, 0
qtz C ₆ ^{#179}	2,5975	5,5858	32,63	5,43	C(6 <i>a</i>) 0,498, 0, 0
sta C ₉ ^{#181}	2,5889	8,6153	50,57	5,64	C ₁ (3 <i>a</i>) 0, 0, 0 C ₂ (6 <i>f</i>) 1/2, 0, 0,2227
qtz C ₁₂ ^{#181}	5,1949	2,7953	65,27	5,44	C ₁ (6 <i>g</i>) 0,25, 0, 0 C ₂ (6 <i>i</i>) 0,25, 0,5, 0
lon C ₁₂ ^{#179}	2,5046	12,498	67,97	5,66	C(12 <i>c</i>) 2/3, 1/3, 0,0210
lon C ₁₂ ^{#194}	2,5046	12,498	67,97	5,66	3×C(4 <i>f</i>) 2/3, 1/3, <i>z</i> <i>z</i> ₁ = 0,0210 <i>z</i> ₂ = 0,1457 <i>z</i> ₃ = 0,8124

Збільшивши ґратку вуглецю, автори ідентифікували вдвічі більшу комірку з одиничними шестикратними положеннями С у просторовій групі *P*6₅22, #179 для гексагонального С₆. Розрахункові дані кристала наведено в табл. 1, а структуру показано на рис. 1, б. У топології **qtz** C₆ близький до **qtz** C₃, і атомні усереднені об'єми також близькі, хоча й менші в новому С₆. Автори також включили результати, отримані для п'ятикільцевого С₆ в топології **unf**, такий як **unj** C₃ (SACADA #29) [10].

У процесі подальшого збільшення стехіометрії, було отримано новий С₉ з просторовою групою *P*6₄22, #179 з тетраедричним вуглецем (див. табл. 1, рис. 1, в) і встановлено нову (не зі списку SACADA) **sta** топологію з викорис-

танням TopCryst. Згодом дані про його структуру було опубліковано в кристалографічній базі даних CCDC [5].

Для повноти картини, на додаток до шестикратної позиції, просторова група $P6_522$, #179 має 12-кратну особливу ($12c$) x, y, z позицію, яка була врахована під час розробки розширеної стехіометрії C_{12} . В табл. 1 наведено параметри основного стану після повної релаксації геометрії до мінімуму енергії, а структуру показано на рис. 1, d . Тетраедричне розташування є більш правильним, ніж у C_3, C_6, C_9 та qtz C_{12} , і було встановлено, що топології належить до алмазоподібної. Насправді подальший аналіз топології C_{12} показав, що вона належить до типу **lon**, тобто лонсдейліту (гексогональний алмаз). Більш глибока кристалографічна характеристика привела до просторової групи лонсдейліту $P6_3/mmc$, #194 для C_{12} , що характеризується розщепленням позиції ($12c$) на три позиції ($4f$) з параметрами, наведеними в останньому стовпці табл. 1. В результаті цього, автори надали новому C_{12} категорію “суперлонсдейліт”. Слід звернути увагу, що просторова група #179 є підгрупою просторової групи #194.

Порівняння об'ємів чотирьох алотропів вуглецю з різною стехіометрією можна здійснити шляхом їхнього усереднення на атом. Показано (див. табл. 1), що атомні об'єми C_3, C_6 і qtz C_{12} менші, ніж значення для C_9 і C_{12} , що дозволяє очікувати більшої щільності для них (обговорено в розділах, присвячених твердості й щільності).

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗА КОНСТАНТАМИ ПРУЖНОСТІ

Далі проводили аналіз механічної поведінки пружних властивостей шляхом виконання кінцевих спотворень ґратки. Після цього систему повністю можна описати модулями всебічного стиску B і зсуву G , отриманими шляхом усереднення констант пружності за допомогою методу Фойгта [20] на основі рівномірної деформації.

Розраховані набори констант пружності C_{ij} (i та j відповідають напрямкам) наведено в табл. 2. Усі значення C_{ij} додатні. Константи пружності **lon** C_{12} мають найбільші значення, близькі до алмазу [24]. Структурно споріднені C_3 і C_6 мають трохи менші значення. C_9 має великі значення C_{ij} , але вони залишаються меншими, ніж в усіх інших досліджених алотропів вуглецю.

Таблиця 2. Константи пружності (C_{ij}) і значення Фойгт-модулів всебічного стиску (B_V) і зсуву (G_V) гексагональних алотропів вуглецю (усі значення в ГПа)

Алотропи вуглецю	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	B_V	G_V
qtz C_3 #180	1196	78	64	1162	559	439	558
qtz C_6 #179	1186	88	64	1162	549	441	550
sta C_9 #181	1031	170	62	1081	430	415	448
qtz C_{12} #181	1158	86	54	1147	536	428	540
lon C_{12} #179	1211	107	11	1338	552	446	573
lon C_{12} #194	1211	107	11	1338	552	446	573

Модулі всебічного стиску B_V і зсуву G_V було отримано з рівнянь, що відповідають гексагональній системі [25]:

$$B_V = 1/9 \{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}\};$$

$$G_V = 1/30 \{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 6(C_{11} - C_{12})\}.$$

Останні два стовпці табл. 2 показують отримані B_V і G_V . C_{12} має найбільші значення, близькі до прийнятих для алмазу $B_V = 445$ ГПа і $G_V = 550$ ГПа [26]. Інші алотропи також мають великі значення модулів всебічного стиску та зсуву, близькі до алмазу, особливо C_3 і C_6 , тоді як C_9 має найменші значення.

Твердість за Віккерсом H_V була передбачена за допомогою чотирьох сучасних теоретичних моделей. Термодинамічна модель [27], яка базується на термодинамічних властивостях і кристалічній структурі, демонструє дивовижне узгодження з наявними експериментальними даними [28] і тому її рекомендовано для оцінки твердості надтвердих і ультратвердих фаз [29]. Підхід Ляхова–Оганова [30] враховує топологію кристалічної структури, силу ковалентного зв'язку, ступінь іонності та спрямованості; однак у випадку ультратвердих фаз легких елементів ця модель дає занижені значення твердості [28, 29]. Дві емпіричні моделі, Мажника–Оганова [31] і Chen–Niu [32], використовують властивості пружності. Тріщиностійкість K_{Ic} оцінювали в рамках моделі Мажника–Оганова [31]. Результати для запропонованих на даний момент гексагональних алотропів вуглецю та інших з літературних джерел підсумовано в табл. 3 і 4.

Таблиця 3. Твердість за Віккерсом (H_V) і модуль всебічного стиску (B_0) гексагональних алотропів вуглецю, розрахованих авторами в рамках термодинамічної моделі твердості

Алотропи вуглецю	Просторова група	$a = b$, Å	c , Å	ρ , г/см ³	H_V , ГПа	B_0 , ГПа
qtz C_3 ^{#180} [9]	$P6_22$	2,605	2,801	3,635	101	458
qtz C_3 ^{#180} [8]	$P6_22$	2,613	2,811	3,600	100	454
qtz C_3 ^{#180}	$P6_22$	2,6010	2,7866	3,665	101	462
unj C_6 ^{#178} [33]	$P6_122$	3,5626	3,3673	3,233	90	407
qtz C_6 ^{#179}	$P6_322$	2,5975	5,58585	3,666	102	462
sta C_9 ^{#181}	$P6_422$	2,5889	8,6153	3,590	99	452
lon C_{12} ^{#179}	$P6_322$	2,5046	12,498	3,525	98	444
qtz C_{12} ^{#181}	$P6_422$	5,1942	2,7925	3,668	102	462
lon C_{12} ^{#179}	$P6_322$	2,5046	12,498	3,525	98	444
lon C_{12} ^{#194}	$P6_3/mmc$	2,5046	12,498	3,525	98	444
Лонсдейліт	$P6_3/mmc$	2,5221 [34]	4,1186 [34]	3,5164	97	443
Алмаз	$Fd-3m$	3,56661 [35]		3,5169	98	445 [26]

Таблиця 3 надає загальну інформацію про кристалічні структури, щільність, твердість і об'ємні модулі згідно з термодинамічною моделлю. Якщо зосередити увагу на щільності, то є чіткі докази більш високої щільності алотропів **qtz** (C_3 , C_6 і C_{12}) порівняно з іншими алотропами вуглецю. Найменшу щільність спостерігали для п'ятикільцевої відкритої структури **unj** C_6 [10, 33].

Аналіз усіх даних (див. табл. 3 і 4) дозволяє зробити висновок, що висока щільність зумовлює високі значення твердості, які є найвищими для згаданих вище алотропів **qtz**; але це не дозволяє стверджувати, що їхня твердість вища, ніж у алмазу. Нарешті, об'ємні модулі також вищі для **qtz** C_3 , C_6 і C_{12} алотропів, але залишаються в межах алмаз/лонсдейліт.

Таблиця 4. Механічні властивості гексагональних вуглецевих алотропів: твердість за Віккерсом (H_V), модуль всебічного стиску (B), модуль зсуву (G), модуль Юнга (E), коефіцієнт Пуассона (ν) і тріщиностійкість (K_{Ic})

Алотропи вуглецю	H_V				B		G_V	E^*	ν^*	K_{Ic}
	T	LO	MO	CN	B_0	B_V				
	ГПа									
qtz C ₃ ^{#180} [9]	101	89	–	–	458	433	–	–	–	–
qtz C ₃ ^{#180} [8]	100	89	99	98	454	416	521	1103	0,06	5,9
qtz C ₃ ^{#180}	101	90	106	104	462	439	558	1176	0,054	6,4
unj C ₆ ^{#178}	90	82	–	–	407	–	–	–	–	–
qtz C ₆ ^{#179}	102	90	105	101	462	441	550	1165	0,060	6,4
sta C ₉ ^{#181}	99	88	83	75	452	416	448	989	0,104	5,5
qtz C ₁₂ ^{#181}	102	90	103	101	462	428	540	1140	0,056	6,2
lon C ₁₂ ^{#179}	98	90	109	107	444	446	573	1204	0,050	6,6
lon C ₁₂ ^{#194}	98	90	109	107	444	446	573	1204	0,050	6,6
Лонсдейліт	97	90	99	94	443	432	521	1115	0,070	6,2
Алмаз	98	90	100	93	445 [26]	530 [26]	1138	0,074	6,4	6,4

Примітка. T – термодинамічна модель; LO – модель Ляхова–Оганова; MO – емпірична модель Мажника–Оганова; CN – емпірична модель Chen–Niu; E^* і ν^* – значення, розраховані з використанням ізотропного наближення.

ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОНОНІВ

Важливий критерій фазової стабільності одержують із властивостей фонону. Фонони – це кванти коливань, їхня енергія квантується сталою Планка h , яку використовують у зведеній формі \hbar ($\hbar = h/2\pi$, отримуючи енергію фононів: $E = \hbar\omega$ (ω – частота).

Усі чотири алотропи вуглецю досліджували за допомогою вивчення фононів для визначення їхніх відповідних динамічних властивостей. На рис. 2 показано фононні смуги. У горизонтальному напрямку смуги розвиваються вздовж основних ліній гексагональної зони Бріллюена (зворотний k -простір). Вертикальний напрямок показує частоти ω в терагерцах (ТГц).

Існують оптичні моди 3N-3 з більшою (до кількох терагерц) енергією, ніж три акустичні моди, починаючи з нульової енергії ($\omega = 0$) у точці Γ (центр зони Бріллюена). Вони відповідають решіткам жорстких мод трансляції кристала (дві поперечні і одна поздовжня). Решта смуг відповідають оптичним модам і досягають максимального значення за $\omega \approx 40$ ТГц у C₁₂, що спостерігали для алмазу за допомогою раманівської спектроскопії [36].

Що стосується C₃, то фонони мають негативну частоту вздовж Γ -A (*, див. 2, a), тобто вздовж вертикального напрямку зони Бріллюена, що вказує на нестабільність відносно перехідного стану, тобто структура може бути нестабільною, і можливим є фазовий перехід. Однак зауважимо, що автори роботи [9], присвяченій “qtz” C₃, заявляли про всі позитивні фонони, не показавши відповідних зонних структур. Хоча ми не ставимо під сумнів їхні результати, однак зазначимо, що в тих самих протоколах розрахунку для всіх чотирьох форм вуглецю інші стехіометрії вуглецю не показують негативних фононів, і їх вважають динамічно стабільними. Припускаємо, що розширення

стехіометрії вуглецю в досліджуваних на даний час рядах є стабілізуючим фактором структури вуглецю.

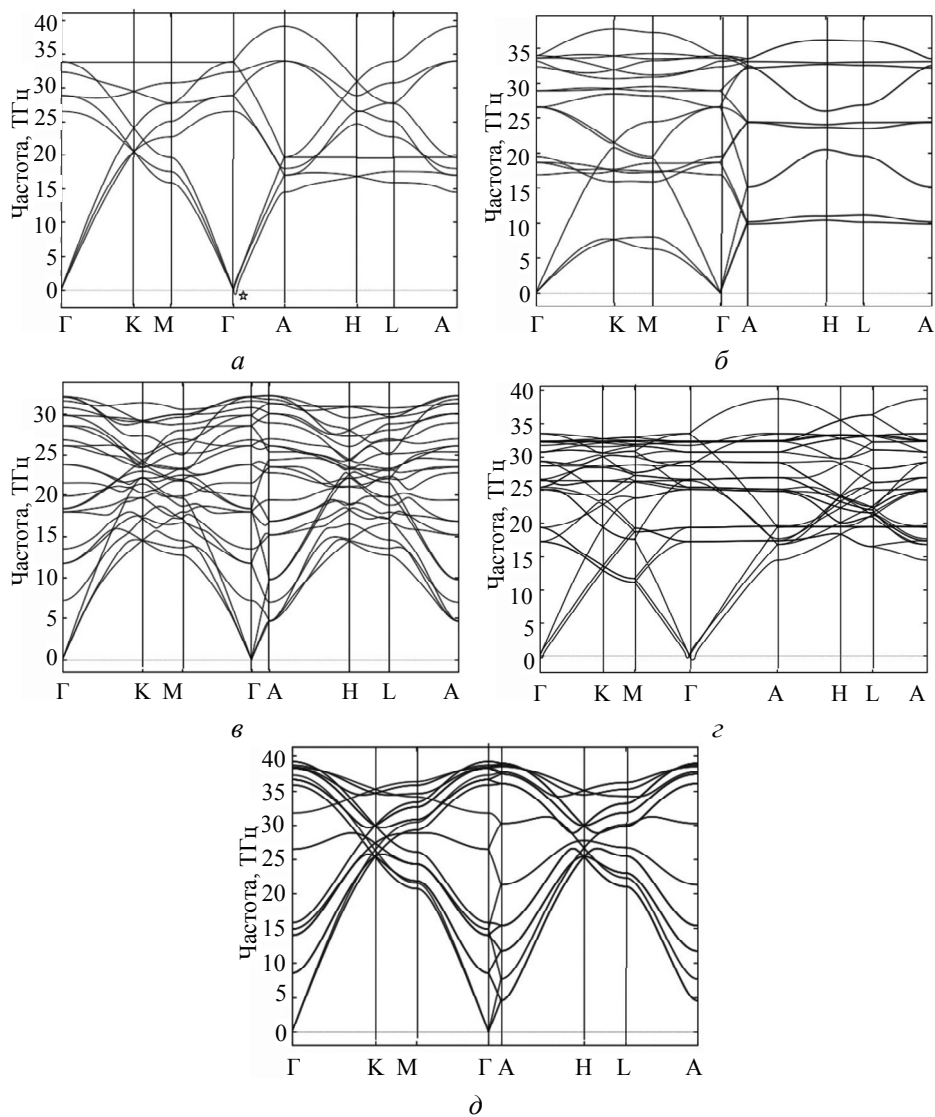


Рис. 2. Фоновні зонні структури гексагональних алотропів вуглецю: *а* – **qtz** C₃ (#180); *б* – **qtz** C₆ (#179); *в* – **sta** C₉ (#181); *з* – **qtz** C₁₂ (#181); *д* – **lon** C₁₂ (#194).

ЕЛЕКТРОННІ ЗОННІ СТРУКТУРИ ТА ГУСТИНА СТАНІВ

З використанням параметрів кристалічних ґраток, наведених в табл. 1, електронні зонні структури було отримано за допомогою методу розширених сферичних хвиль [23] на основі повноелектронної теорії функціонала густини (див. рис. 3). Смуги розвиваються вздовж основних напрямків примітивних тетрагональних зон Бріллюена. Оскільки всі чотири системи характеризуються шириною забороненої зони між валентною зоною і порожньою зоною провідності, відлік енергії вздовж вертикальної осі енергії здійснюється по відношенню до вершини валентної зони.

Зонні структури C_3 і C_6 різні, хоча схожі за формою. Найнижча смуга зони провідності знаходиться на лінії М в обох структурах. Однак для валентної зони найвища смуга знаходиться в точці А в C_3 , тоді як у C_6 найвища валентна смуга знаходиться в точці Γ – таке зустрічається частіше. У C_9 ширина забороненої зони мала ($\sim 0,5$ eV), що вказує на напівпровідниковий характер. Нарешті, найбільшу заборонену зону спостерігали у алмазоподібного C_{12} зі значенням близьким до 4 eV з непрямою $\Gamma_{\text{вал. зона}}-M_{\text{зона пров.}}$ поведінкою.

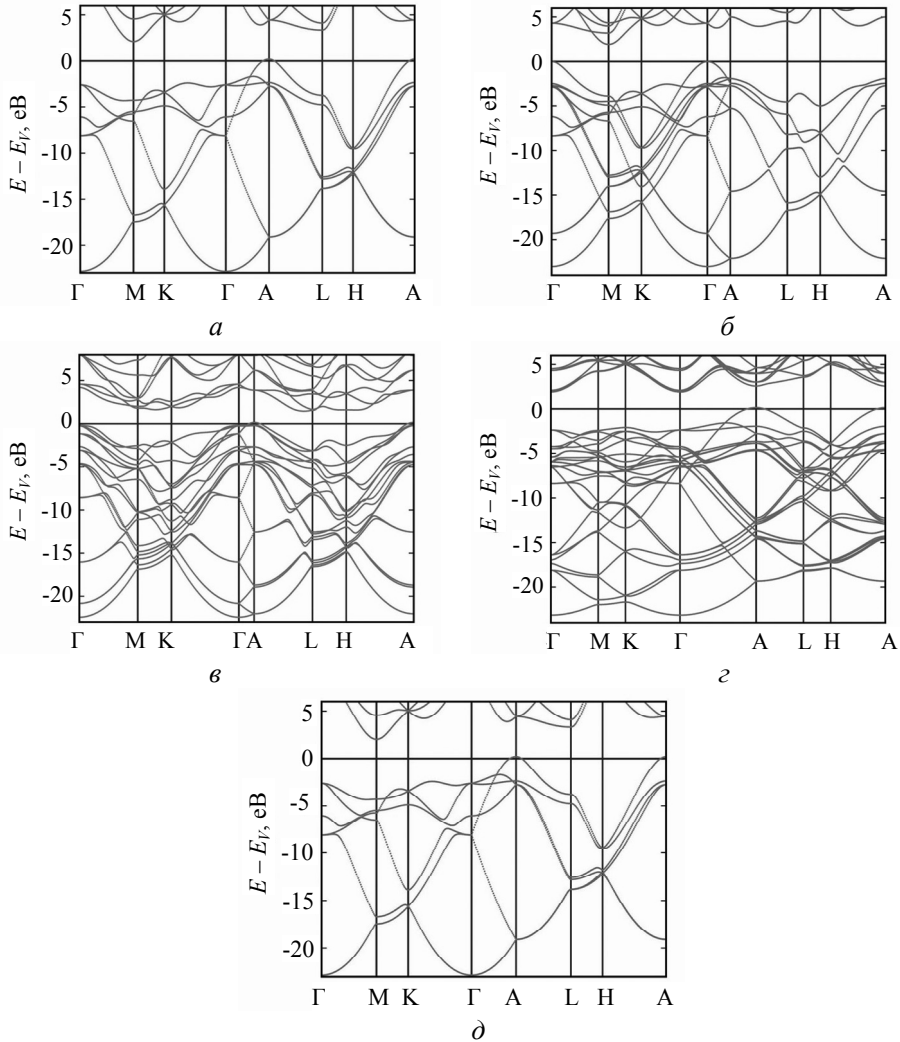


Рис. 3. Електронні зонні структури гексагональних алотропів вуглецю: а – **qtz** C_3 (#180); б – **qtz** C_6 (#179); в – **sta** C_9 (#181); з – **qtz** C_{12} (#181); д – **lon** C_{12} (#194).

ВИСНОВКИ

Нові алотропи вуглецю C_6 , C_9 і C_{12} запропоновано на основі прикладної кристалохімії, підтвердженої кількісними оцінками за допомогою розрахунків в рамках квантово-механічної теорії функціонала густини. Нові алотропи з крупнішими тетрадричними сітками належать до різних топологій: **qtz** C_6 (похідне кварцу), **sta** C_9 (нова топологія) і **lon** C_{12} (лонсдейлітоподібний).

Встановлено, що всі фази є енергетично когезійними, з одного боку, і механічно (пружні властивості) і динамічно (фонони) стабільними, з іншого. Виявлено, що їхні електронні властивості коливаються від властивостей широкозонних ізоляторів до властивостей напівпровідників. Винятково висока твердість за Віккерсом передбачена для **qtz** C₆, і є близькою до раніше заявленого **qtz** C₃ і, як може здаватися, трохи вища, ніж у алмазу. **lon** C₁₂ можна розглядати як новий “суперлонсдейліт”.

Чудові механічні властивості нових алотропів вуглецю дозволяють розглядати їх як потенційні надтверді матеріали [37], однак слід вивчити експериментальні шляхи їхнього синтезу.

S. F. Matar¹, V. L. Solozhenko²

¹Lebanese German University (LGU), Sahel Alma, Jounieh, Lebanon

²LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord,

Villetaneuse, France

First principles search for novel ultrahard high-density carbon allotropes: hexagonal C₆, C₉ and C₁₂

*Hexagonal carbon allotropes C₆, C₉ and C₁₂ with **qtz**, **sta** and **lon** topologies, respectively, were predicted on the basis of crystal chemistry and first principles calculations. The new allotropes are mechanically (elastic properties) and dynamically (phonons) stable phases and are characterized by ultra-high Vickers hardness, exceptionally high for **qtz** C₆ and C₁₂, close to the previously studied **qtz** C₃. The electronic band structures of all new allotropes show semi-conducting to insulating behavior. **lon** C₁₂ can be considered as novel “superlonsdaleite”.*

Keywords: carbon allotropes, first principles calculations, density, hardness, phonons, insulators.

1. Oganov A.R. Crystal structure prediction: reflections on present status and challenges. *Faraday Discuss.* 2018. Vol. 211. P. 643–660.
2. Wang Y., Lv J., Zhu L., Ma Y. CALYPSO: A method for crystal structure prediction. *Comput. Phys. Commun.* 2012. Vol. 183. P. 2063–2070.
3. Hoffmann R., Kabanov A.A., Golov A.A., Proserpio D.M. Homo Citans and carbon allotropes: For an ethics of citation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. P. 10962–10976; SACADA database (*Samara Carbon Allotrope Database*), www.sacada.info
4. Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Yu., Blatov V.A. Topological representations of crystal structures: generation, analysis and implementation in the *TopCryst* system. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2022. Vol. 2. P. 250–265.
5. Matar S.F. CCDC 2233635: Crystal Structure Determination, 2022, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2dz8rf
6. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B.* 1964. Vol. 136. P. 864–871.
7. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A.* 1965. Vol. 140. P. 1133–1138.
8. Luo B., Wu L., Zhang Z., Li G., Tian E. A triatomic carbon and derived pentacarbides with superstrong mechanical properties. *iScience.* 2022. Vol. 25. art. 104712.
9. Zhu Q., Oganov A.R., Salvadó M.A., Pertierra P., Lyakhov A.O. Denser than diamond: *Ab initio* search for superdense carbon allotropes. *Phys. Rev. B.* 2011. Vol. 83. art. 193410.
10. Öhrström L., O’Keeffe M. Network topology approach to new allotropes of the group 14 elements. *Z. Kristallogr.* 2013. Vol. 228. P. 343–346.
11. Matar S.F., Etourneau J., Solozhenko V.L. First-principles investigations of tricarbon: From the isolated C₃ molecule to a novel ultra-hard anisotropic solid. *Carbon Trends.* 2022. Vol. 6. art. 100132.
12. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54. art. 11169.

13. Kresse G., Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave. *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 59. P. 1758–1775.
14. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
15. Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124. art. 219906.
16. Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. *Numerical Recipes*, 2nd ed., Cambridge University Press: New York, USA, 1986.
17. Blöchl P.E., Jepsen O., Anderson O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 49. P. 16223–16233.
18. Methfessel M., Paxton A.T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 40. P. 3616–3621.
19. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integration. *Phys. Rev. B*. 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.
20. Voigt W. Über die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Annal. Phys.* 1889. Vol. 274. S. 573–587.
21. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* 2015. Vol. 108. P. 1–5.
22. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
23. Eyert V. Basic notions and applications of the augmented spherical wave method. *Int. J. Quantum Chem.* 2000. Vol. 77. P. 1007–1031.
24. Krishnan R.S., Chandrasekharan V., Rajagopal E.S. The four elastic constants of diamond. *Nature*. 1958. Vol. 182. P. 518–520.
25. Wallace D.C. *Thermodynamics of crystals*. New York, USA: John Wiley and Sons, 1972.
26. Brazhkin V.V., Solozhenko V.L. Myths about new ultrahard phases: Why materials that are significantly superior to diamond in elastic moduli and hardness are impossible. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 125. art. 130901.
27. Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. The interrelation between hardness and compressibility of substances and their structure and thermodynamic properties. *J. Superhard Mater.* 2008. Vol. 30. P. 368–378.
28. Matar S.F., Solozhenko V.L. Crystal chemistry and ab initio prediction of ultrahard rhombohedral B₂N₂ and BC₂N. *Solid State Sci.* 2021. Vol. 118. art. 106667.
29. Solozhenko V.L., Matar S.F. Prediction of novel ultrahard phases in the B–C–N system from first principles: Progress and problems. *Materials*. 2023. Vol. 16. art. 886.
30. Lyakhov A.O., Oganov A.R. Evolutionary search for superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO₂. *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84. art. 092103.
31. Mazhnik E., Oganov A.R. A model of hardness and fracture toughness of solids. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 126. art. 125109.
32. Chen X.Q., Niu H., Li D., Li Y. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. P. 1275–1281.
33. O’Keeffe M., Adams G.B., Sankey O.F. Predicted new low energy forms of carbon. *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68. P. 2325–2328.
34. Ownby P.D., Yang X., Liu J. Calculated X-ray diffraction data for diamond polytypes. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 75. P. 1876–1883.
35. Bindzus N., Straasø T., Wahlberg N., Becker J., Bjerg L., Lock N., Dippel A.-C., Iversen B.B. Experimental determination of core electron deformation in diamond. *Acta Cryst. A*. 2014. Vol. 70. P. 39–48.
36. Krishnan R.S. Raman spectrum of diamond. *Nature*. 1945. Vol. 155. art. 171.
37. Solozhenko V.L., Le Godec Y. A hunt for ultrahard materials. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 126. art. 230401.

Надійшла до редакції 17.02.23

Після доопрацювання 20.02.23

Прийнята до опублікування 22.02.23