

Одержання, структура, властивості

УДК 541.16

S. F. Matar

Lebanese German University (LGU), Computational Materials
and Molecular Science (CMMS), Sahel-Alma, Keserwan, Lebanon
s.matar@lgu.edu.lb & abouliess@gmail.com

Оригінальні орторомбічні тетраедрично- тригональні гібридні алотропи C_n ($n = 8, 10,$ **12, 14**) з етено- та пропадієноподібними блоками: кристалографія та квантово-механічні розрахунки

*На основі кристалографії та розрахунків у рамках квантової теорії функціонала густини запропоновано оригінальні алотропи вуглецю, орторомбічні C_8 , C_{10} , C_{12} і C_{14} , що представляють собою змішані sp^2/sp^3 гібридизації вуглецю з $C=C$ етеноподібними та $C=C=C$ пропадієноподібними вбудованими блоками. Вуглецеві алотропи з топологіями, пов'язаними з **jeb, mog**, а також з новими топологіями, демонструють чергування тетраедричних і тригональних укладок вуглецю вздовж a -орторомбічного напрямку (вертикального), близького, але відмінного від "ізоглітера". Показано, що алотропи вуглецю C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} є когерентними і стабільними як механічно (пружні властивості), так і динамічно (фонони), з розрахованими значеннями твердості за Віккерсом (H_V) в діапазоні від 25 до 52 ГПа, причому останнє значення пов'язане з тим, що C_{12} має найбільшу кількість тетраедричних і тригональних укладок. Високі частоти фононів $\omega \sim 50$ ТГц було віднесено до режиму розтягування $C=C$ (в C_8 і C_{12}) і $C=C=C$ (в C_{10} і C_{14}) блоків, що добре узгоджується з експериментом для раманівської молекулярної ідентифікації. Спостережувані величини $\omega \sim 40$ ТГц було запропоновано як сигнатури простих зв'язків $C-C$ у тетраедрах, як і в алмазі. Електронна зонна структура та густина станів, показані на прикладі C_8 , вказують на металоподібну поведінку, що пояснюється переважно блукаючою роллю тригональних π -електронів вуглецю.*

Ключові слова: теорія функціонала густини, змішана гібридизація, вуглець, фонони, твердість.

ВСТУП

Складна галузь досліджень вуглецю привертає виняткову увагу науковців, особливо після того, як алмаз визнано найтвердішим матері-

алом. Поряд з цим аристотипом триває пошук оригінальних алотропів вуглецю, які досягають подібних механічних і термічних властивостей, за допомогою сучасних програм дослідження матеріалів, заснованих на еволюційній кристалографії, таких як CALYPSO [1]. Бібліотека таких оригінальних, переважно штучних алотропів, знаходиться у сховищі структур (SACADA) [2], класифікованих за різними топологіями, які ідентифіковано за допомогою програми TopCryst [3]. Наприклад, алмаз позначається як **dia**, а його рідкісна гексагональна форма (так званий “лонсдейліт”), разом з подібними або похідними алотропами позначається **lon**.

Тетраедрична гібридизація $C(sp^3)$ робить алмаз ідеально ковалентною системою з великою електронною забороненою зоною ~ 5 еВ. Однак, перехід до напівпровідникової та металевої поведінки, корисної для застосування, наприклад в електроніці, може бути індукований самолегуванням $C(sp^2)$. Ще в 1994 році Bueckner та ін. [4] запропонували тетрагональний алотроп C_6 , названий “глітером”, тобто блискучим і провідним. Кристалічна система була побудована *ad hoc* з 1,4-циклогексадієноїдних блоків. За топологією глітер C_6 позначають **tfi** і його класифікують в базі даних SACADA за номером 95. Нещодавно в [5] було ідентифіковано інше розташування циклогексадієно-подібних фрагментів на основі алмазоподібної шаблонної структури з оригінальним тетрагональним алотропом C_6 , який назвали “неоглітером”, що характеризується надтвердістю з металевою поведінкою і ототожнюється з топологією **tfa**.

У 2012 році для орторомбічного C_8 також було ідентифіковано змішану sp^3/sp^2 вуглецеву систему під назвою “ізоглітер” з топологією **jeb** (насправді, **jeb**, **bbe-3,4-Cmmm** за класифікацією TopCryst) та класифікацією SACADA № 105 [6]. Структура, показана на рис. 1, а, демонструє вздовж орторомбічного напрямку “*a*” (вертикальна вісь) послідовність одного тригонального шару – білі центральні сфери – з кутом $\angle C-C-C$ 120° , що відповідає гібридизації $C(sp^2)$, потім слідує тетраедричний шар з $C(sp^3)$ (коричнева центральна сфера) з ідеальним тетраедричним кутом $C(sp^3)$ $\angle C-C-C$ $109,47^\circ$, і, нарешті, два тригональні шари (білі центральні сфери). Зв’язок з органічною хімією з використанням 1,4-циклогексадієноїдного циклу добре простежується, але він також відтворює подібну до етену структуру $>C=C<$ з білими сферами, вирівняними вертикально (з’єднаними тут термінальними вуглецьми, а не воднями, як у молекулі етену C_2H_4). Іншою подібною структурою щодо подвійних тетраедрів є **mog- C_6** (SACADA № 96), показана на рис. 1, б. Однак, основна відмінність з’являється в результаті з’єднання двох тетраедричних шарів квадратами атомів вуглецю, як показано на поліедричній проекції; така конфігурація вважається менш стабільною, як показано нижче.

На рис. 1, в показано новий орторомбічний C_8 з топологією **jeb** з іншим з’єднанням двох тетраедричних масивів, з’єднаних через тригональну $C=C$ (білі сфери). Структура близька до “ізоглітера”, тому її названо “метаглітером”. Попереднє дослідження відносних енергій зв’язку основного стану показало, що $E_{\text{кор}}/\text{атом}$ (метаглітер C_8) = $-2,20$ еВ проти $E_{\text{кор}}/\text{атом}$ (ізоглітер C_8) = $-2,15$ еВ і $E_{\text{кор}}/\text{атом}$ (**mog- C_6**) = $-1,01$ еВ, який є найменш зв’язним/стабільним. Зауважемо, що $E_{\text{кор}}/\text{атом}$ (**dia** C_8) = $-2,47$ еВ

Метою цієї роботи є подальше заглиблення в контекст захоплюючого світу вуглецю, для того щоби запропонувати нові орторомбічні алотропи з дієвими $>C=C<$ блоками, а також більші системи, що включають пропадаєно-подібні $>C=C=C<$ блоки (лінійна молекула пропадаєну: C_3H_4).

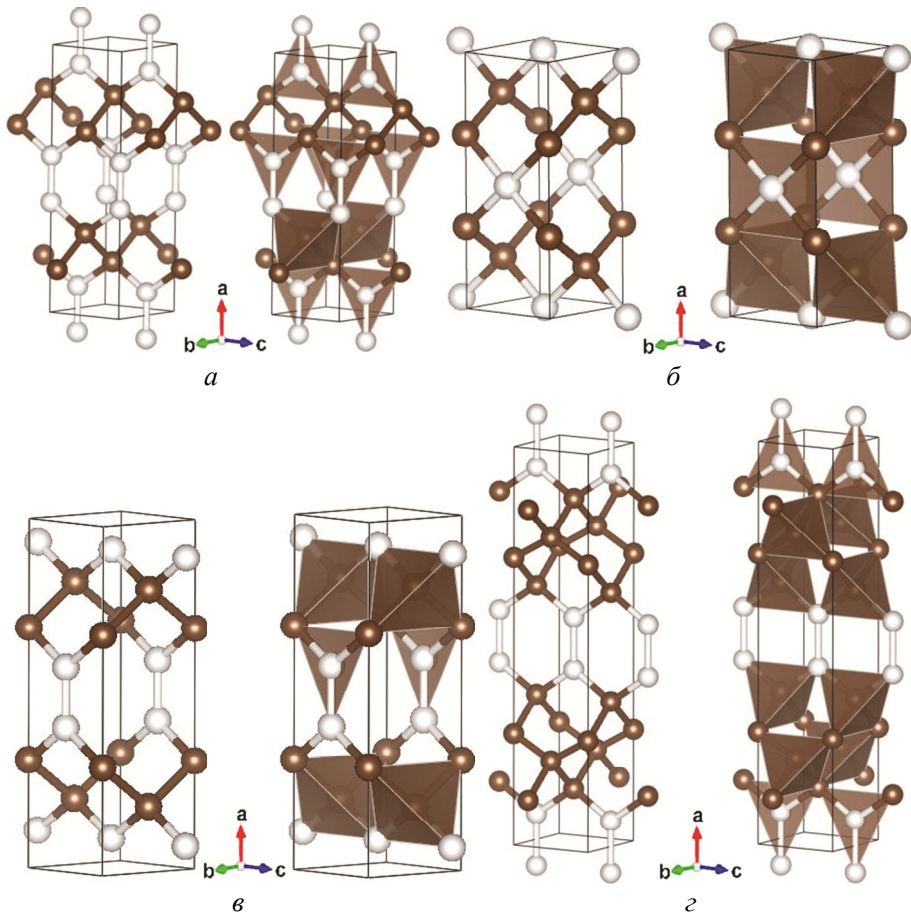


Рис. 1. Схеми орторомбичних кристалічних структур з кулястою (ліворуч) та поліедричною (праворуч) представленнями: ізоглітер C_8 (топология **jeb**) SACADA № 105 (a), C_6 (топология **mog**) SACADA № 96 (b), C_8 (v) і C_{12} (z) – дана робота; коричневі та білі сфери відповідають тетраедричним та тригональним різним вуглецевим вузлам (див. табл. 1).

Всі досліджувані системи, що раціоналізовані за допомогою кристалографічних підходів, були кількісно досліджені в рамках квантової механіки з використанням теорії функціонала густини (ТФГ) [7, 8]. Зокрема, когезія, електронна, механічна та динамічна стабільність, а також електронні властивості будуть встановлені у зв'язку з наявністю блоків $C=C$ / $C=C=C$.

МЕТОДОЛОГІЯ РОЗРАХУНКУ

Ідентифікація структур основного стану знайдених стехіометрій, для яких характерні енергетичні мінімуми (і похідні енергії зв'язку), та прогнозування їхніх механічних і динамічних властивостей потребували проведення розрахунків методами, що ґрунтуються на ТФГ. Для розрахунку атомних потенціалів використовували пакет моделювання Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [9, 10] та метод проєкційних приєднаних хвиль [10, 11]. Ефекти обмінної кореляції розглядали з використанням узагальненого градієнтної апроксимації (УГА) [12]. Релаксацію атомів на структури основного стану проводили за допомогою алгоритму спряженого градієнта згідно з Press та ін. [13]. Для оптимізації геометрії та енергій використано метод тетраєдрів Брех-

ля [14]. Інтеграл зони Бріллюена апроксимували спеціальною **k**-точковою дискретизацією згідно з Monkhorst і Pack [15]. Структурні параметри оптимізували до тих пір, поки атомні сили не ставали нижче $0,02 \text{ eV}/\text{Å}^3$, а всі компоненти напружень $< 0,003 \text{ eV}/\text{Å}^3$. Розрахунки збігалися за порогової енергії 400 eV для плоскохвильового базису, заданого в термінах **k**-точкового інтегрування у зворотному просторі від $k_x(6) \times k_y(6) \times k_z(6)$ до $k_x(12) \times k_y(12) \times k_z(12)$ для остаточної збіжності та релаксації до нульових деформацій. Під час подальшої обробки електронних структур основного стану оперували проєкціями густини заряду на вузли ґратки. Механічну стабільність і твердість було отримано з розрахунків пружних констант.

Таблиця 1. Параметри кристалічної структури орторомбічних алотропів вуглецю C₈ (jeb), C₁₂ (3,4,4T154), C₁₀ та C₁₄ (3,4,4T154)

Параметр	C ₈	C ₁₂	C ₁₀	C ₁₄
<i>Сттт</i> No. 65				
<i>a</i> , Å	7,8026	11,3788	10,6745	14,1952
<i>b</i> , Å	2,6786	2,5179	2,4833	2,4932
<i>c</i> , Å	2,5054	2,6231	2,6429	2,5732
<i>V</i> _{комірка} , Å ³	52,36	75,14	70,675	91,07
Густина, г/см ³	3,053	3,185	2,845	3,066
Відстань <i>d</i> - <i>d</i> , Å	<i>d</i> (C2-C2) = 1,34 <i>d</i> (C2-C1) = 1,49 <i>d</i> (C1C1) = 1,64	<i>d</i> (C3-C3) = 1,34 <i>d</i> (C1-C1) = 1,534 <i>d</i> (C3-C1) = 1,60	<i>d</i> (C2-C3)=1,35 <i>d</i> (C2-C1)=1,56 <i>d</i> (C1-C1)=1,57	<i>d</i> (C2-C4)=1,34 <i>d</i> (C2-C3)=1,51 <i>d</i> (C1-C2)=1,58
Кут, град	∠C2-C1-C2 = 114,54° ∠C2-C2-C3 = 122,99° ∠C2-C1-C2 = 115,44° ∠C3-C2-C4 = 124,13° ∠C2-C1-C1 = 108,19° ∠C1-C3-C1 = 109,97° ∠C2-C1-C1 = 109,16° ∠C1-C1-C3 = 109,63° ∠C1-C1-C1 = 109,48° ∠C1-C1-C3 = 109,15° ∠C1-C2-C3 = 122,28° ∠C2-C3-C1 = 109,04°			
Атомні позиції	C1 (4g) 0,8107, 1/2, 0	C1 (4g) 0,7886, 1/2, 0	C1 (4g) 0,7955, 1/2, 0	C1 (4g) 0,7811, 1/2, 0
	C2 (4h) 0,4139, 0, 1/2	C2 (4h) 0,0589, 0, 1/2	C2 (4h) 0,3734, 0, 1/2	C2 (4h) 0,0946, 0, 1/2
		C3 (4h) 0,1307, 1/2, 1/2	C3 (2c) 0, 1/2, 1/2	C3 (4h) 0,1541, 1/2, 1/2
				C4 (2d) 0, 0, 1/2
<i>E</i> _{кор/атом} , eV	-2,20	-2,26	-1,81	-2,02

Примітка. $E(C) = -6,6 \text{ eV}$; $E_{\text{кор}}(\text{алмаз})/\text{ат.} = -2,49 \text{ eV}$; $E(N) = -6,8 \text{ eV}$.

Обробку результатів проводили за допомогою онлайн-інструменту ELATE [16], призначеного для аналізу тензорів пружності, що забезпечують модулі всебічного стиску *B* і зсуву *G* за різними методами усереднення; в даній роботі використано метод Фойгта [17]. Для розрахунку твердості за Віккерсом використано напівемпіричну модель, що базується на пружних властивостях [18]. Динамічна стабільність була підтверджена з фононних позитивних величин. Відповідні фононні зонні структури були отримані з

високої роздільної здатності зони Бріллюена згідно з Того та ін. [19], електронні зонні структури – за допомогою методу приєднаних сферичних хвиль на основі повноелектронного ТФГ [20] та функціонала УГА обмінної кореляції [12]. Для візуалізації кристалічних структур і густин заряду використовували програму VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [21].

КРИСТАЛОХІМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ

C_8 алотроп “метаглітер”

Крім наведених вище досліджень, які показують порівняльні значення енергії зв’язку між трьома вуглецевими алотропами на користь запропонованого “метаглітера” C_8 , попередні критерії механічної стійкості, отримані за аналогічних умов розрахунків, показали, що всі пружні константи є додатними (див. інфрачервоний діапазон), на відміну від наявності від’ємних пружних констант в “ізоглітері”. Параметри алотропного кристала “метаглітера” C_8 , отриманого після повної оптимізації геометрії до структури основного стану, наведено в табл. 1, а (структура вже була показана на рис. 1, в). Атоми розподілені по двох чотирикратних позиціях Вайкоффа, а саме (4g) з коричневими сферами та (4h) з білими сферами базисно-центрованої орторомбічної просторової групи $Cmcm$ № 65. Найбільшою сталою ґратки є $a_{орт}$, так що вертикальна орієнтація структури відбувається вздовж цього параметра. Найкоротша міжатомна відстань 1,34 Å знаходиться між двома тригональними атомами вуглецю (білого), що еквівалентно величині, допустимій для C=C в етені. Це значення є проміжним між $d(C-C) = 1,54$ Å для $C(sp^3)$, як в алмазі, і потрібним зв’язком $d(C\equiv C) = 1,20$ Å, як в етині або ацетилені (C_2H_2) з гібридизацією $C(sp^1)$. Решта відстаней трохи менші та більші за $d(C-C)$. Кути показують сигнатуру тетраедричної конфігурації з $\angle C1-C1-C1 = 109,48^\circ$, водночас слід зазначити, що кут $\angle C2-C1-C2 = 114,54^\circ$ є меншим, але близьким до тригональної величини 120° .

Розв’язання задачі про укладання тетраедрів

Більша когезійна енергія метаглітера C_8 порівняно з двома іншими алотропами, наведеними вище, може бути зумовлена більшою кількістю тетраедричних шарів, з’єднаних тригональними вуглецькими. Після розгляду взаємозв’язку між укладанням і з’єднанням тетраедрів та результуючою енергією зв’язку, було доречно дослідити ефект створення подвійного укладання тетраедрів в орторомбічних вуглецевих підґратках з центром в основі за допомогою переходу до вищої стехіометрії.

Орторомбічний C_{12} був згодом отриманий за допомогою додаткового тетраедричного вуглецю, розміщеного у другій чотирикратній позиції Вайкоффа (4h) порівняно з C_8 . Оптимізація геометрії привела до стабільної системи з енергією $E_{кор}/\text{атом} (C_{12}) = -2,26$ еВ (див. табл. 1, 2-й стовпчик), тобто більш стабільної, ніж C_8 , що підтверджує гіпотезу про те, що більший вміст тетраедричних стеків, як показано на рис. 1, з, відповідає за вищу енергію зв’язку, і система наближається до енергії зв’язку алмазу, яка становить $-2,47$ еВ/атом. Одночасно густина C_{12} зростає порівняно з C_8 , незважаючи на більший об’єм, що підтверджує роль додаткового тетраедричного вуглецю в ущільненні структури. Відстань між тригональним вуглецем (білі сфери вздовж вертикального напрямку) становить 1,34 Å, як і в C_8 . Кути бувають двох типів: тригональні для $\angle C2-C2-C3 = 122,99^\circ$ (близькі до 120°) і тетраедричні з $\angle C1-C3-C1 = 109,97^\circ$ і $\angle C1-C1-C3 = 109,15^\circ$. Інша топологія була ідентифікована для C_{12} з міткою: 3,4,4T154.

Вбудовування C=C=C пропадієноподібних блоків: центровані в основі орторомбічні алотропи C₁₀ і C₁₄

Після того, як додаткові тетраедри привели до підвищення стабільності, було доречно перевірити ефект введення в C₈ додаткового тригонального вуглецю, що займає подвійну позицію Вайкоффа (2c) 0, 1/2, 1/2 в просторовій групі *Smmm*, тобто центр площини, ортогональної до вертикального напрямку (орторомбічного *a*), або центр грані, як показано червоними сферами на рис. 2, *a*. Після повної геометричної оптимізації було отримано C₁₀ з параметрами структури, наведеними в табл. 2, 1-й стовпчик; топологія – **jeb**. Як і було очікувано, знайдено більший об'єм порівняно з C₈ через більші міжатомні відстані. Крім того, кути мають ближчі значення до тригональної гібридизації з 115,44° і 122,28° проти одного тетраедричного кута ∠C2–C1–C1, що дорівнює 109,16°. Додатковий вуглець, показаний червоним кольором, утворює з двома сусідніми білими (тригональними) атомами >C=C=C< лінійну структуру пропадієну з кінцевими вуглецьами замість водню в молекулі пропадієну C₃H₄. Енергія зв'язку виявляється меншою, ніж у первинному C₈, і становить $E_{\text{ког}}/\text{атом}$ (C₁₀) = -1,81 еВ. Отже, збільшення тригональності структури відіграє протилежну роль порівняно з тетраедричністю. Густина зменшується за рахунок більшого об'єму C₁₀, з одного боку, і за рахунок введення більшої кількості тригонального вуглецю, з іншого боку.

Нарешті, C₁₄ також було розроблено на основі C₁₂, з конвергентним основним станом, описаним у 2-му стовпчику табл. 2 і зображеним на рис. 2, *б*, де показано пропадієнові блоки, як і в C₁₀. Розширення ґратки порівняно з C₁₂ приводить до більшої енергії зв'язку, яка становить $E_{\text{ког}}/\text{атом}$ (C₁₄) = -2,02 еВ, порівняно з $E_{\text{ког}}/\text{атом}$ (C₁₂) = -1,81 еВ. Кристалічний аналіз показав, що обидва алотропи мають топологію 3,4,4T154, відмінну від **jeb**.

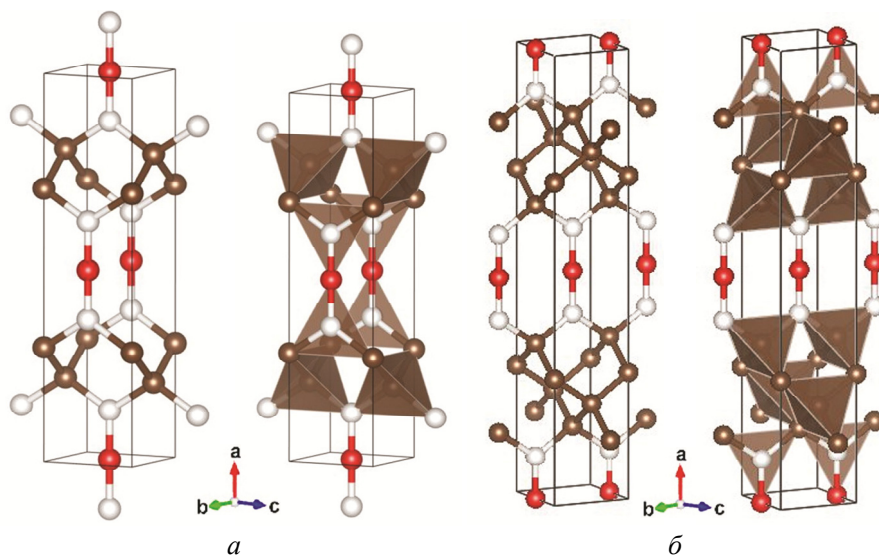


Рис. 2. Схеми орторомбічних кристалічних структур з кулясто-стрижневим (ліворуч) та поліедричним (праворуч) представленнями: C₁₀ (*a*), C₁₄ (*б*); коричневі, білі та червоні сфери відповідають вуглецю на різних вузлах (див. табл. 1).

ПРОЕКЦІЯ ГУСТИНИ ЗАРЯДУ

Зважаючи на те, що опис структури з наявністю блоків C=C та C=C=C ґрунтується на принципах, що застосовують в органічній хімії, необхідна

додаткова ілюстрація взаємозв'язку хімія \leftrightarrow кристалічна структура. Якісно це можна зробити за допомогою проєкцій густини заряду, показаних жовтими об'ємами навколо атомів, що зображені на рис. 3. C_8 (рис. 3, а) і C_{12} (рис. 3, б) показують тригональний блок $C=C$ з високою концентрацією червоного заряду на перетині з площиною. Тривуглеці, що містять C_{10} (рис. 3, в) і C_{14} (рис. 3, г), демонструють $C=C=C$ пропадієнові утворення з високою концентрацією, які спостерігали на перетині з площиною, як на рис. 3, в, що представляє C_{10} . Такі концентрації густини заряду є ознаками $C=C$ і $C=C=C$, оскільки для простих зв'язків $C-C$, що утворюють тетраедричну мережу, спостерігають меншу інтенсивність жовтих об'ємів.

Таблиця 2. Константи пружності, модулі всебічного стиску B_V і зсуву G_V та твердість H_V (ГПа)

Алотроп	C_{11}/C_{22}	C_{12}	C_{13}/C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B_V	G_V	H_V
C_8	1136/575	35	169/4	1173	31	120	510	375	308	43
C_{10}	1272/846	114	76/68	289	340	112	46	325	243	32
C_{12}	1092/1144	149	77/18	678	526	213	98	378	345	52
C_{14}	1159/943	162	95/110	673	366	181	95	390	288	36

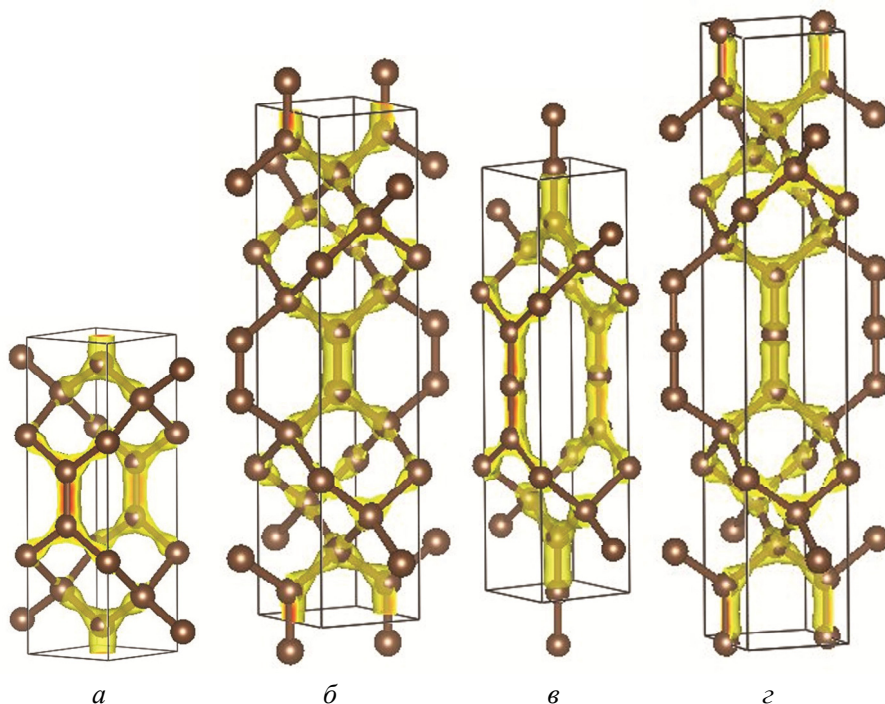


Рис. 3. Проєкції густини заряду (жовті об'єми) C_8 (а) і C_{12} (б), що показують $C=C$ -подібні дієнові структури, і C_{10} (в) і C_{14} (г) з пропадієновими $C=C=C$ -подібними структурами; вертикальний напрямок – вздовж параметра орторомбічної ґратки a .

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ: РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Механічні властивості з пружних констант

Аналіз механічних властивостей проводили з обчисленням тензорів пружності за допомогою оперування скінченними викривленнями ґратки. Після

цього систему повністю описували модулями всебічного стиску B та зсуву G , отриманими через усереднення пружних констант. Розраховані набори пружних констант C_{ij} (i та j відповідають напрямкам) наведено в табл. 2.

Всі значення C_{ij} додатні, що дозволяє очікувати механічно стійкі системи. C_8 і C_{12} мають найбільші значення C_{ij} , тоді як похідні C_{10} і C_{14} мають проміжні значення. Ці величини переведено в модулі всебічного стиску B_V та зсуву G_V , отримані з програми ELATE [16], призначеної для аналізу тензорів пружності. В останніх стовпчиках табл. 2 наведено отримані B_V та G_V (індекс V означає, що для усереднення використано метод Фойгта (Voigt W ., див. [17])), які мають значення, що відповідають тенденціям, характерним для C_{ij} .

Згодом було спрогнозовано твердість за Віккерсом (H_V) за моделлю Chen та ін. [18]:

$$H_V = 0,92 (G/B)^{1,137} G^{0,708},$$

де H_V має ту саму одиницю виміру, що і G_V та B_V , – ГПа.

У цьому рівнянні G/B називається відношенням П'ю [22], яке дозволяє відрізнити пластичну поведінку ($G_V/B_V < 1$) від крихкої ($G_V/B_V > 1$). Всі алотропи мають $G_V/B_V < 1$, причому найвищі значення спостерігають для C_{12} , близькі до 1 ($G_V/B_V = 0,91$). C_{12} , який містить найбільшу кількість чотирьох тетраедричних стеків, знаходиться на межі крихкості, тоді як C_8 має $G_V/B_V = 0,82$ з двома тетраедричними шарами в орторомбічній комірниці. З іншого боку, C_{10} і C_{14} , що мають високий вміст тригонального вуглецю, мають $G_V/B_V = 0,75$, що нижче, ніж у C_8 і C_{12} з досить пластичною поведінкою. Останній стовпчик табл. 2 відображає ці спостереження з найвищим значенням твердості за Віккерсом $H_V(C_{12}) = 52$ ГПа, що вказує на надтвердість, більшу, ніж $H_V(C_8) = 43$ ГПа, з одного боку, і $H_V(C_{10}) = 32$ ГПа, $H_V(C_{14}) = 36$ ГПа, що показують близькі значення, з іншого боку, що дозволяє віднести їх до середньої твердості. Зауважимо, однак, що значення $H_V(C_{12}) = 52$ ГПа залишається набагато нижчим для алмазу, що становить ~ 95 ГПа, див. [5] і цитовані там роботи.

Механічні результати добре узгоджуються з наведеним вище кристалохімічним описом, в якому йдеться про роль, яку відіграє тетраедрична спайність.

Динамічні та термодинамічні властивості в залежності від енергії фононів

Важливий критерій фазової динамічної стабільності впливає з властивостей фононів. Фонони, визначені як кванти коливаль, мають енергію, що квантується завдяки постійній Планка h , яку використовують в скороченій формі \hbar ($\hbar = h/2\pi$). Енергію фононів визначають формулою $E = \hbar\omega$, де ω – частота. На рис. 4 на чотирьох панелях зображено зонні структури фононів чотирьох алотропів уздовж головних ліній орторомбічної зони Бріллюена (вісь x). Частота вздовж осі y виражена в одиницях терагерц (ТГц, 1 ТГц = 33 cm^{-1}). Існують 3N-3 оптичні моди, що зустрічаються за вищої енергії, ніж три акустичні моди, які починаються від нульової енергії ($\omega = 0$) в точці Γ , що визначає центр зони Бріллюена, до декількох терагерц. Вони відповідають модам жорсткої трансляції ґратки кристала (дві поперечні і одна поздовжня). Решта смуг відповідають оптичним модам. Всі фононні частоти виявляються додатними, що підтверджує стабільність заявлених алотропів з точки зору динамічної стійкості. Найвищі частоти в усіх панелях близькі до 50 ТГц, що еквівалентно 1650 cm^{-1} . Це значення знаходиться точно в межах діапазону C=C коливаль з сильним сигналом, тобто 1625–1680 cm^{-1} в молекулярному стані,

як зазначено в доступній в Інтернеті “RAMAN Band Correlation Table”. Друге за значенням колювання знаходиться в діапазоні близько 40 ТГц, що є сигнатурою тетраедричного вуглецю [23].

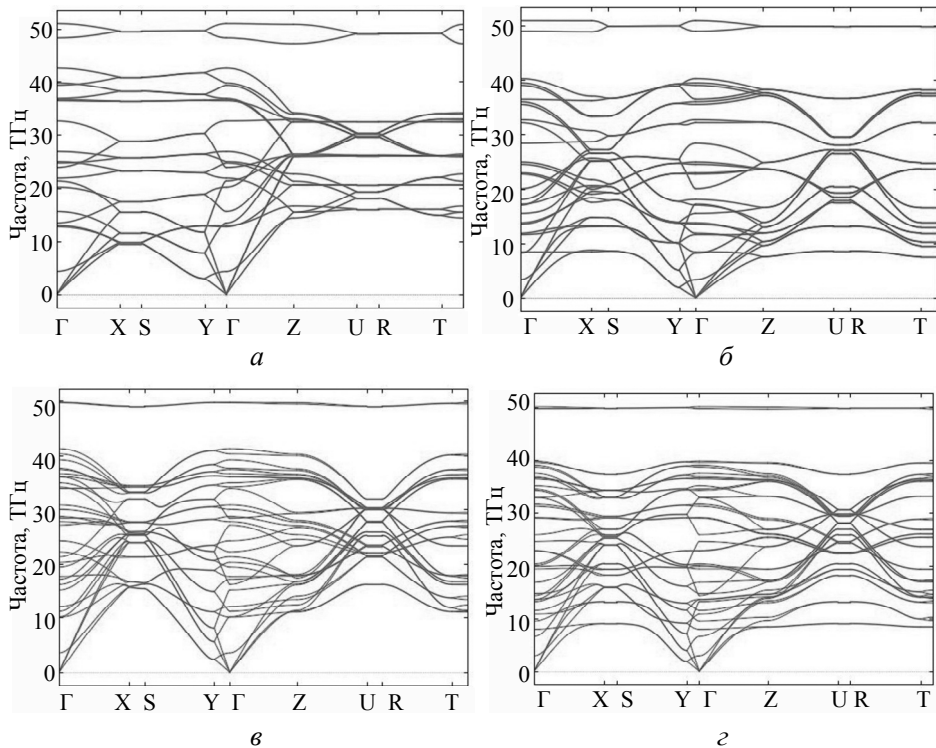


Рис. 4. Фононі зонні структури вздовж головних ліній орторомбічної зони Бріллюена (вісь x), частота по осі y виражена в одиницях терагерц (ТГц): C_8 (а), C_{10} (б), C_{12} (в) і C_{14} (г).

Термодинамічні властивості нових фаз розраховували за частотами фононів з використанням статистичного термодинамічного підходу [24] на високоточній сітці дискретизації в орторомбічній зоні Бріллюена. Температурні залежності теплоємності в разі постійного об’єму (C_V) наведено на рис. 5 для одно- і двотетраедричного стекового алотропа C_8 і C_{12} у порівнянні з експериментальними даними C_V для алмазу згідно Victor [25]. Розраховані криві як

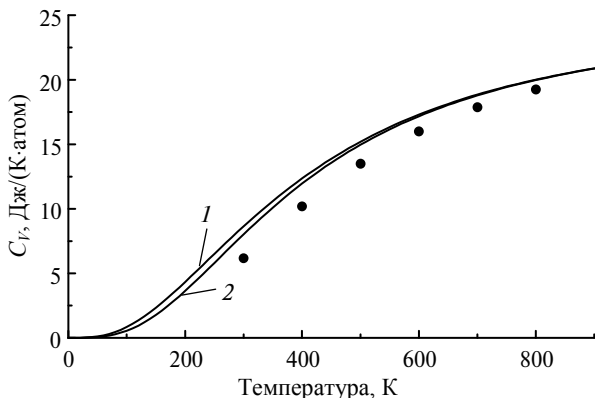


Рис. 5. Теплофізичні властивості з розрахованою питомою теплоємністю: C_8 (1) і C_{12} (2); літературні експериментальні значення алмазу показано точками.

для C_8 , так і для C_{12} дуже близько повторюють еволюцію експериментальних точок алмазу, але криві систематично знаходяться вище експериментальних точок. Слід зауважити, що C_{12} , який містить більшу кількість тетраedrів порівняно з C_8 , має криву, ближчу до алмазу. Інтерпретація тут також ґрунтується на тому, що алмаз складається виключно з тетраedrів, тоді як C_{12} і C_8 містять тригональний і тетраedrничний вуглець. Також варто звернути увагу, що в той час як алмаз є електронним ізолятором, наявність тригонального вуглецю в досліджуваних алотропах приводить до електронної провідності.

Електронні зонні структури та густина станів

Оскільки головною особливістю всіх чотирьох алотропів є одночасна наявність тетрагональних і тригональних вуглецевих центрів, розглядали електронну структуру C_8 у вигляді, що наочно представлено на рис. 6. Зонна структура на рис. 6, *a* показує смуги, що розвиваються вздовж головних напрямків орторомбічної зони Бріллюена. Нульову енергію вздовж осі у розгляді відносно рівня Фермі E_F , який перетинають скінченні зони, і на рівні E_F немає поділу між валентною зоною і зоною провідності. Тоді C_8 має металевий характер. Можна помітити, що без розсіювання цих зон, які перетинають E_F в точках R і Y, C_8 був би напівпровідниковим або мало-заповненим ізолятором. Приналежність цих зон можна краще оцінити на ділянці прогнозованої густини станів (ГС) на рис. 6, *б*, де енергетична вісь є горизонтальною, а ГС виражена в eV^{-1} . Тетраedrничні стани вуглецю (C1) показані фіолетовими лініями, тоді як тригональні стани вуглецю (C2) представлені синьо-зеленими лініями. У межах валентної зони, від -22 eV до E_F , ГС двох вуглецевих ділянок здебільшого виявляють подібність, що пояснюється зв'язком між двома вуглецевими субструктурами C1 і C2. *s*-подібні стани спостерігають до -5 eV, причому *s*(C1) має більш локалізований характер (σ електрони), ніж розмазаний *s*(C2) з делокалізованими π -електронами. Найважливіше те, що спостерігали зникаюче мале значення C1 ГС, яка поводить себе на E_F як алмаз $C(sp^3)$ -подібно, порівняно з C2 ГС, яка поводить себе як $C(sp^2)$ -подібно. Отже, C2 відповідає за перетин зони при E_F і за металевий характер.

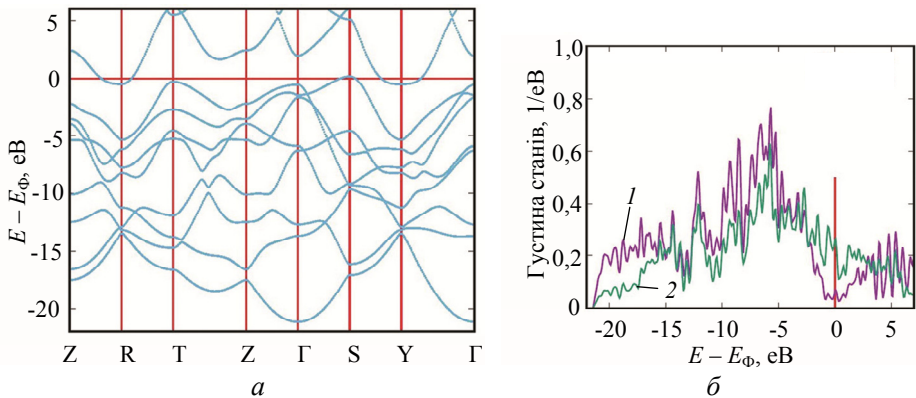


Рис. 6. Електронна зонна структура алотропа C_8 вздовж головних ліній орторомбічної зони Бріллюена вздовж осі x (*a*) та прогнозована густина станів: C1 (1), C2 (2) (*б*); енергія віднесена до рівня Фермі (E_F).

ВИСНОВКИ

Дослідження впливу на фізичні властивості супутньої присутності $C(sp^3)$ -подібного та $C(sp^2)$ -подібного вуглецю в ряді гібридних вуглецевих алотропів

показало, що орторомбічні C_8 і C_{12} демонструють $C=C$ етеноподібні субблоки, тоді як C_{10} і C_{14} – $C=C=C$ пропadiєноподібні субблоки, що з'єднують тетраедричні стопки шарів. Запропоновані алотропи з кристалохімії було кількісно досліджено з розрахунками енергій та енергетичних величин як пружних і динамічних, так і електронних структур.

Показано, що всі алотропи є зв'язаними і стабільними як механічно (пружні властивості), так і динамічно (фонони), з розрахованими значеннями твердості за Віккерсом (H_V) в діапазоні від 25 до 52 ГПа; останнє найбільше значення відноситься до C_{12} , що містить найбільшу кількість тетраедричних укладок. Найвищі частоти фононів $\omega \sim 50$ ТГц були віднесені до режиму раманівського розтягування дієнових $C=C$ блоків, тоді як менші значення $\omega \sim 40$ ТГц були пов'язані із сигнатурами $C-C$ зв'язків у тетрадрах, як у алмазі.

В алотропах C_8 і C_{12} температурна еволюція питомої теплоємності C_V слідує за експериментальними дискретними точками алмазу, але має вищі значення. Електронна зонна структура вказує на металоподібну поведінку, що пояснюється головним чином блукаючою роллю делокалізованих π -електронів тригонального вуглецю.

S. F. Matar

Lebanese German University (LGU), Computational Materials and Molecular Science (CMMS), Sahel Alma, Keserwan, Lebanon

Original orthorhombic tetrahedral-trigonal hybrid allotropes C_n ($n = 8, 10, 12, 14$) with ethene-like and propadiene-like units: Crystal engineering and quantum mechanical calculations

*Original carbon allotropes, orthorhombic C_8 , C_{10} , C_{12} and C_{14} presenting mixed sp^2/sp^3 carbon hybridizations with $C=C$ ethene-like and $C=C=C$ propadiene-like embedded units are proposed from crystal engineering and calculations within the framework of the quantum density functional theory DFT. The carbon allotropes with topologies related with **jeb**, **mog**, as well as new topologies, show alternating tetrahedral and trigonal carbon stackings along the a -orthorhombic direction (vertical) close to but different from "isoglitter". The carbon allotropes (C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14}) were shown to be cohesive and stable both mechanically (elastic properties) and dynamically (phonons), with calculated Vickers hardness (H_V) magnitudes ranging between 25 GPa and 52 GPa, the latter magnitude assigned to C_{12} possessing the largest number of tetrahedral versus trigonal stackings. High phonon frequencies $\omega \sim 50$ THz were attributed to stretching mode of $C=C$ (in C_8 and C_{12}) and $C=C=C$ (in C_{10} and C_{14}) units with good agreement with experiment for Raman molecular identifications. Observed magnitudes of $\omega \sim 40$ THz were proposed as signatures of $C-C$ simple bonds in the tetrahedra as in diamond. The electronic band structure and electronic density of states DOS shown exemplarily for C_8 point to metallic-like behavior assigned mainly to the itinerant role of trigonal carbon π -electrons.*

Keywords: DFT, mixed hybridization, carbon, phonons, hardness.

1. Zhang S., He J., Zhao Z., Yu D., Tian Y. Discovery of superhard materials via CALYPSO methodology. *Chinese Phys. B.* 2019. Vol. 28, art. 106104.
2. SACADA (Samara Carbon Allotrope Database). www.sacada.info
3. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Cryst. Growth Des.* 2014. Vol. 14. P. 3576–3586.
4. Bucknum M.J., Hoffmann R. A hypothetical dense 3,4-connected carbon net and related B_2C and CN_2 nets built from 1,4-cyclohexadienoid units. *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. P. 11456–11464.

5. Matar S.F., Solozhenko V.L. Novel ultrahard sp^2/sp^3 hybrid carbon allotrope from crystal chemistry and first principles: Body-centered tetragonal C_6 ('neoglitter'). *Diam. Relat. Mater.* 2023. Vol. 133, art. 109747.
6. Bucknum M.J., Castro E.A., Wen B. Isoglitter. *J. Math. Chem.* 2012, Vol. 50, art. 2281.
7. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B.* 1964. Vol. 136. P. 864–871.
8. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A.* 1965. Vol. 140. P. 1133–1138.
9. 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.
10. Kresse G., Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave. *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59. P. 1758–1775.
11. Blöchl P.E. Projector augmented wave method. *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50. P. 17953–17979.
12. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. The Generalized Gradient Approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
13. Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. *Numerical Recipes*, 2nd ed. Cambridge University Press: New York, USA, 1986.
14. Blöchl P.E., Jepsen O., Anderson O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49. P. 16223–16233.
15. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special k -points for Brillouin Zone integration. *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.
16. Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F.X. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2016. Vol. 28, art. 275201.
17. Voigt W. Über die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Annal. Phys.* 1889. Vol. 274. S. 573–587.
18. 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.
19. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* 2015. Vol. 108. P. 1–5.
20. Eyert V. *The Augmented Spherical Wave Method: A Comprehensive Treatment (Lecture Notes in Physics 849)*. Springer, Berlin Heidelberg, 2012. 378 p.
21. Momma K., Izumi F. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
22. Miracle D.B. Generalization of intrinsic ductile-to-brittle criteria by Pugh and Pettifor for materials with a cubic crystal structure. *Sci. Rep.* 2021. Vol. 11, art. 4531.
23. Krishnan R.S. Raman spectrum of diamond. *Nature.* 1945. Vol. 155, art. 171.
24. Dove M.T. *Introduction to Lattice Dynamics*. Cambridge University Press: New York, USA, 1993.
25. Victor A.C. Heat capacity of diamond at high temperatures. *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 36, art. 1903.

Надійшла до редакції 01.03.24

Після доопрацювання 01.03.24

Прийнята до опублікування 06.03.24