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*

Високощільні ульрадтверді нові орторомбічні алотропи вуглецю С₁₂ і С₁₆ з фізичними властивостями, близькими до алмазу: структурні та на основі теорії функціонала густини дослідження

Нові орторомбічні алотропи вуглецю з оригінальною топологією 4^{4} **T**39 C₁₂, **mog**-C₁₂ і **cbs**-C₁₆ розроблено на основі кристалографічного обґрунтування структури укладання тетраедрів С4 і сполук, підтвердженого розрахунками структур основного стану і фізичних властивостей на основі теорії функиюнала густини. Їхні структури ідентифіковано з використанням викривлених тетраедрів С4 на відміну від ідеальних, які характеризують алмаз і мають малі середньоатомні об'єми, що приводить до високої густини та подальших надтвердих механічних властивостей. Динамічно алотропи виявилися стабільними з позитивними частотами, виявленими за їхніми фононами, що містяться в зонних структурах. Відповідні термодинамічні властивості показали, що розрахункові криві питомої теплоємності $C_V = f(T) \epsilon$ близькими до їхніх експериментальних значень для алмазу, приведених у літературі. Найближче узгодження з експериментальними даними виявлено для найбільш зв'язного алотропа в серії – $cbs-C_{16}$, який одночасно має найбільшу електронну непряму заборонену зону, подібно до алмазу. На підставі проведеного дослідження для вуглецевих матеріалів виведено цілісний взаємозв'язок: кристалічна структура ↔ механічні ↔ динамічні \leftrightarrow електронні властивості.

Ключові слова: алотропи вуглецю, топологія, теорія функціонала густини, твердість, фонони, питома теплоємність.

ВСТУП

Сфера досліджень вуглецю займає особливе місце серед науковців, особливо це стосується робіт, пов'язаних з алмазом. Також регулярно пропонують оригінальні штучні алотропи зі схожими механічними та термічними властивостями [1]. Підходам, заснованим на інженерії кристалічної структури, також можуть допомогти сучасні обчислювальні програми для дослідження матеріалів, що базуються на еволюційній кристалографії, такі як CALYPSO [2].

Для зберігання розроблених структур було створено бібліотеку таких оригінальних, переважно штучних вуглецевих структур, а саме база даних SACADA [3, 4]. Алотропи С описано в різних топологіях, які ідентифікують за допомогою програми TopCryst [5]. Наприклад, алмаз позначено як **dia**, а його рідкісна гексагональна форма лонсдейліт – як **lon**. Алмаз, відомий як найтвердіший матеріал, що має твердість за Віккерсом 95 ГПа, характеризу-

© S. F. MATAR, 2025

ється високою густиною $\rho = 3,55$ г/см³, зумовленою ідеально ковалентним характером коротких зв'язків С–С у С(*sp*³), як у тетраедричного вуглецю. Однак виняткову особливість спостерігали для вуглецевого алотропа з **qtz** С₃ (тобто топологією на основі кварцу) [6], який був заявлений щільнішим за алмаз, з $\rho = 3,67$ г/см³ і, відповідно, вищою твердістю ~ 100 ГПа. Пізніше було розроблено гексагональний **qtz** C₆ з подібними механічними властивостями [7]. Очевидно, що такі системи є метастабільними порівняно з алмазом, незважаючи на їхню механічну та динамічну стабільність. Іншою особливістю, що супроводжує густину, є сильно спотворений характер тетраедра *C4* в топології **qtz** з кутами нижче і вище ідеального кута $\angle C$ –С–С 109,47°, що характеризує С(*sp*³). Це також спостерігали для алотропів, що досліджують у даний час.

Ідеальне укладання тетраедрів *C4*, що мають спільні кути, в алмазі може бути модифіковане. Наприклад, поділ тетраедрів квадратами вуглецю виявлено в орторомбічному C₆ (SACADA № 96), ідентифікованому з топологією **mog** [4] з відносно великою густиною $\rho = 3,28$ г/см³. У представленій роботі, з урахуванням інженерії кристалічної структури тетраедричного укладання, автори ідентифікували два оригінальні щільні та надтверді орторомбічні алотропи: C₁₂ з топологією 4⁴T39, C₁₂ з топологією **mog** і C₁₆ з новою топологією типу **cbs**. Фізичні властивості було отримано на основі квантово-механічних розрахунків, які описують їхню когезію, електронні, механічні й динамічні властивості, що доводять їхню спорідненість з алмазом.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТА МЕТОДИКА ОБЧИСЛЕНЬ

Для визначення структур основних станів, що відповідають енергетичним мінімумам, а також для отримання механічних, динамічних властивостей та електронної структури було проведено квантово-механічні розрахунки на основі широко поширеного апарата теорії функціонала густини (Т $\Phi\Gamma$) [8, 9]. На основі ТФГ проведено розрахунки з використанням коду Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [10, 11] та методу Projector Augmented Wave (PAW) [11, 12] для атомних потенціалів. Обмінно-кореляційні ефекти ТФГ розглядали з використанням узагальненої градієнтної схеми апроксимації (УГА) [13]. Релаксацію атомів до структур основного стану проводили за допомогою алгоритму спряженого градієнта згідно з Press та ін. [14]. Для оптимізації геометрії та енергетичних розрахунків використано метод тетраедра Блехля [15] з поправками за схемою Метфесселя і Пакстона [16]. зони Бріллюена апроксимували спеціальною Інтеграли k-точковою дискретизацією за Монкхорстом і Паком [17]. Структурні параметри оптимізували до тих пір, поки атомні сили не ставали меншими за 0,02 eB/Å, а всі компоненти напружень $< 0,003 \text{ eB}/\text{Å}^3$. Розрахунки збігалися на відсіченні енергії 400 еВ для плоскохвильового базису в умовах автоматичного високоточного **k**-точкового інтегрування у взаємному просторі для отримання остаточної збіжності і релаксації до нульових деформацій для вихідних стехіометрій, представлених у цій роботі. Під час постобробки електронних структур основного стану проекції густини заряду оперували з ділянками ґратки.

Механічні стійкості було отримано з розрахунків пружних констант C_{ij} . Обробку результатів C_{ij} виконували за допомогою онлайн-програми ELATE [18]. У результаті отримано модулі всебічного стиску *B* і зсуву *G* напружень за різними методами усереднення; для B_V та G_V використано метод Фойгта [19]. Методи мікроскопічної теорії твердості Тіап та ін. [20] і Chen та ін. [21] були використані для оцінки твердості за Віккерсом (H_V) з модулів всебічного стиску B_V і зсуву G_V (vide infra).

Динамічна стабільність підтверджено розрахунком фононних зонних структур, які мають позитивні фононні частоти. Відповідні фононні зонні структури отримано із орторомбічної зони Бріллюена з високою роздільною здатністю згідно з Тодо та ін. [22].

Експериментальні дані питомої теплоємності алмазу, необхідні для оцінки результатів розрахунків трьох 3D алотропів, було використано з [23]. Електронні зонні структури отримано за допомогою методу приєднаних сферичних хвиль на основі повноелектронної ТФГ [24] та функціонала УГА обмінної кореляції [13]. Для візуалізації кристалічних структур використовували програму VESTA [25].

КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ

Оригінальний орторомбічний C_{12} у просторовій групі $Pna2_1$ (№ 33) ідентифіковано з топологією 4⁴T39, якого не знайдено в базі даних SACADA [4]. Структуру показано на рис. 1, *a*, а в табл. 1 наведено структурні параметри основного стану. C_{12} характеризується високою густиною $\rho = 3,66$ г/см³ і спотвореними тетраедрами *C4*, з'єднаними відрізками і кутами, які краще видно в разі поліедричного представлення праворуч.



Рис. 1. Кристалічні структури в кулясто-стрижневій та поліедричній представленнях вздовж вертикальної осі *с* орторомбічних алотропів (кольорові сфери відповідають різним ділянкам вуглецю, див. табл. 1): 4⁴T39 C₁₂ (*a*), mog C₁₂ (*b*), cbs C₁₆ (*b*).

Алотроп/топологія	4 ⁴ T 39 C ₁₂	mog C ₁₂	cbs -4,4-Cmcm-2 C ₁₆			
Просторова група	<i>Pna</i> 2₁ (№ 33)	<i>Pccn</i> (№ 56)	<i>Cmcm</i> (№ 63)			
<i>a</i> , Å	4,5371	2,6717	4,3039			
b, Å	5,6446	5,5145	8,7286			
<i>c</i> , Å	2,5702	4,6497	2,5439			
Кут ∠С–С–С, град	108	96	90			
	132	113	121			
$V_{ m rpaт \kappa a}$, Å 3	65,82	68,51	95,57			
$V_{\rm гратка}$ /ат., Å ³	5,49	5,71	5,97			
Густина, г/см ³	3,66	3,60	3,34			
Атомні позиції	C1 (4 <i>a</i>) 3/4, 0, 0	C1 (4 <i>d</i>) 1/4, 3/4, 0	C1 (8g) 0.3178, 0,04910,			
	C2 (4 <i>a</i>) 0, 0,3330,	C2 (8e) 0,4268, 0,5800,	1/4			
	3/4	1/4	C2 (8g) 0,1836, 0,2089,			
	C3 (4 <i>a</i>) 0, 0,1671, 1/4		1/4			
$E_{3\mathrm{ar}},\mathrm{eB}$	-93,65	-97,64	-140,8			
$E_{3ar}/at., eB$	-7,80	-8,14	-8,80			
$E_{\rm kor}/{\rm at.}, {\rm eB}$	-1,20	-1,54	-2,20			

Таблиця 1. Кристалоструктурні властивості орторомбічних C₁₂ та C₁₆

На рис. 1, б представлено знайдений інший С₁₂ з *Pccn* (№ 56) з топологією **mog** з реберними і кутовими тетраедрами спільного використання, також викривленими. Усереднений об'єм на один атом збільшується з 5,49 Å³ до 5,71 Å³ з подальшим незначним зменшенням густини до $\rho = 3,60$ г/см³. Проте, обидва алотропи С₁₂ мають високу густину, особливо по відношенню до алмазу ($\rho = 3,58$ г/см³)

Третій алотроп зі стехіометрією С₁₆ було створено на основі кристалохімії, що сприяє конфігурації тетраедрів зі спільним використанням кутів (рис. 1, *в*). У разі збільшення об'єму до 5,97 Å³ його густина $\rho = 3,34$ г/см³ виявилася меншою, ніж у обох С₁₂. Цікаво, що С₁₆, який кристалізується в базисноцентрованій орторомбічній просторовій групі *Стст* (№ 63), був ідентифікований з топологією **cbs**, зокрема в довгому описі **cbs**-4,4-*Стст*-2 з TopCryst [5]. Наведена топологія відрізняється від інших топологій, пов'язаних з **cbs**, що є в базі даних SACADA [4], і, отже, доповнює три інші: № 150 (**cbs**-3,4-*C2m*), № 134 (**cbs** 3,4-*Pnma*) та № 1175 (**cbs**-4,4-*Imma*) з густиною 3,07, 3,13 та 2,64 г/см³ відповідно. Такі значення густини, які є нижчими за густину ідентифікованого на сьогодні алотропа, дозволяють очікувати високу твердість для С₁₆.

З табл. 1 видно, що тетраедри конструктивних блоків спотворені кутами нижче і вище ідеального значення, що характеризує ідеальний тетраедр 109,47° С(*sp*³), подібно до гібридизації. Це також спостерігали в **qtz**-C₆ з \angle C-C = 93° і 104° [7]. В алмазі укладання тетраедрів *C4* за розподілом кутів відрізняється в двох алотропів C₁₂ і C₁₆, як показано вище.

Щодо енергій основного стану, то усереднення за величиною атомів показує чітку тенденцію до збільшення енергій зв'язку вздовж ряду з найбільшою величиною C_{16} . Зважаючи на різну стехіометрію, можна порівняти з усередненими атомними енергіями когезії ($E_{\text{ког}}$ /ат.), отриманими через віднімання енергії атома вуглецю під час розрахунків для С у великому блоці, що становить –6,6 еВ. Це дає змогу вирахувати енергію когезії: $E_{\text{ког}}/\text{ат.}$ (4⁴T39 C₁₂) = –1,20 еВ, $E_{\text{ког}}/\text{ат.}$ (**mog** C₁₂) = –1,54 еВ і $E_{\text{ког}}/\text{ат.}$ (**cbs** C₁₆) = –2,20 еВ (порівняємо з $E_{\text{ког}}/\text{ат.}$ (алмаз) = –2,47 еВ). Отже, нові алотропи слід вважати метастабільними по відношенню до алмазу.

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ З ПРУЖНИХ КОНСТАНТ

Дослідження механічних властивостей ґрунтувалося на розрахунках пружних властивостей, які визначали за допомогою виконання скінченних деформацій ґратки та виведення пружних констант із залежності деформація– напруження. Розраховані набори пружних констант C_{ij} (*i* та *j* вказують напрямки) наведено в табл. 2. Всі значення $C_{ij} \in$ додатними, що свідчить про стійкість обох алотропів. Добутки підпорядковуються правилам стійкості для орторомбічної системи:

$$C_{ii} (i = 1, 4, 5, 6) > 0;$$

$$C_{11}C_{22} - C_{12}^{2} > 0;$$

$$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^{2} - C_{22}C_{13}^{2} - C_{33}C_{12}^{2} > 0$$

Таблиця 2. Константи пружності й усереднені за Фойгтом модулі всебічного стиску *B_V* і зсуву *G_V* (ГПа)

C _{ij}	C ₁₁	C ₂₂	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	B _V	Gv	G_V/B_V	H_V^{1}	H_V^2
4^{4} T39 C ₁₂	1111	1137	102	90	1241	506	471	498	436	513	1,18	92	92
$mog C_{12}$	890	1019	105	11	1301	413	488	325	388	450	1,16	82	82
cbs C ₁₆	804	1101	90	72	1013	368	477	303	378	405	1,07	70	69

За допомогою програми ELATE [18], також знайдено модулі всебічного стиску та зсуву, отримані через усереднення констант пружності за методом Фойгта [19], а саме B_V та G_V .

Найбільший модуль всебічного стиску спостерігають для 4⁴T39 C₁₂, тоді як для двох інших алотропів спостерігають зіставні за значенням модулі B_V . Це стосується і модулів зсуву G_V . Проте, ці значення залишаються нижчими, ніж в алмазу: $B_V = 444$ ГПа і $G_V = 534$ ГПа [26].

Потім було розраховано відповідні коефіцієнти П'ю G_V/B_V [27], що відповідають критеріям в'язкий-крихкий. Для $G_V/B_V < 1$ очікуваною є тенденція до пластичної поведінки, тоді як для $G_V/B_V > 1$ – крихка поведінка. Дійсно, для алмазу, відомого своєю крихкістю, $G_V/B_V = 1,2$. Коефіцієнт П'ю для двох алотропів C₁₂ становить 1,18 і 1,16, тобто з меншою крихкістю, ніж в алмазу, хоча і близькою до нього. І навпаки, C₁₆ має дещо більше значення, ніж 1, що свідчить про меншу крихкість. Такі тенденції відображаються у відмінностях твердості за Віккерсом H_V , розрахованої за двома моделями мікроскопічної теорії твердості:

$$H_V^{1} = 0,92(G_V/B_V)^{1,137}G_V^{0,708} [20];$$

$$H_V^2 = 2(G_V^3/B_V^2)^{0.585} - 3$$
 [21].

Відповідні значення твердості за Віккерсом H_V , отримані двома методами, наведено в останніх двох стовпчиках табл. 2. Вони є близькими до найбільших значень для 4⁴T39 C₁₂ та до **mog** C₁₂, але відрізняються від **cbs** C₁₆, який має найнижче значення. Як і очікувалося, такі тенденції відповідають відповідним коефіцієнтам П'ю. Тим не менш, отримані значення твердості за Віккерсом залишаються меншими, ніж в алмазу, який становить $H_V = 96$ ГПа [26].

ДИНАМІЧНІ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Для перевірки динамічної стабільності вуглецевих алотропів було проведено аналіз їхніх фононних властивостей. Фононні зонні структури, отримані за високої роздільної здатності гексагональної зони Бріллюена відповідно до методу, запропонованого Togo та ін. [22] (рис. 2). Смуги розвиваються вздовж головних напрямків орторомбічної зони Бріллюена (горизонтальна вісь x), розділені вертикальними лініями для кращої візуалізації, тоді як вертикальний напрямок (вісь y) представляє частоти ω , наведені в терагерцах (THz).



Рис. 2. Фононні зонні структури вздовж головних ліній орторомбічної зони Бріллюена: 4^{4} T39 C₁₂ (*a*), **mog** C₁₂ (*b*), **cbs** C₁₆ (*b*).

Для кожної кристалічної системи фононні зонні структури включають 3N смуг (N число атомів), що описують три акустичні моди, що починаються з нульової енергії ($\omega = 0$) у точці Γ (центр зони Бріллюена), доходять до декількох терагерц, і 3N-3 оптичні моди за більш високої енергії. Низькочастотні акустичні моди пов'язані з жорсткими трансляційними модами (двома поперечними і однією поздовжньою) кристалічної гратки. Розраховані частоти фононів є додатними, що свідчить про динамічну стабільність алотропів. Найвищі смуги спостерігають за частоти ~ 40 ТГц для C_{16} і трохи менше для двох алотропів C_{12} . Зауважимо, що $\omega = 40$ ТГц для C_{16} є близьким до значення, яке спостерігали для алмазу в спектроскопії комбінаційного розсіювання

[28], що дозволяє очікувати спорідненості з алмазом для всіх систем і, зокрема, для C_{16} . Таке припущення має бути підтверджене подальшим аналізом теплових властивостей трьох алотропів у порівнянні з алмазом.

ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОЄМНОСТІ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

Термодинамічні властивості було розраховано за частотами фононів з використанням статистичного термодинамічного підходу [29] на високоточній сітці дискретизації в орторомбічній зоні Бріллюена. Температурні залежності ентропії *S* і теплоємності C_V представлені трьома панелями на рис. 3, *a*–*e*. Також наведено доступні експериментальні дискретні дані C_V для алмазу [23]. Ентропія (крива *I*) зростає з підвищенням температури, як і очікувалося, через зростання невпорядкованості з ростом температури. Розраховані криві $C_V = f(T)$ зростають майже лінійно до ~ 400 K, потім значення зменшуються для вищих температур. Криві відповідають експериментальним дискретним експериментальним точкам алмазу з кращим узгодженням для C₁₆, тоді як **mog** C₁₂ показує менше узгодження; найбільше відхилення від експериментальних точок алмазу спостерігається для 4⁴T39 C₁₂. З огляду на найближчу схожість з алмазом з точки зору найбільш релевантної характеристики, а саме екстремальної твердості, яку демонструють два алотропи C₁₂, такі спостереження можуть здатися контрінтуїтивними.



Рис. 3. Температурна залежність ентропії S(I), питомої теплоємності $C_V(2)$ та експериментальні значення C_V для алмазу (•): 4⁴T39 C₁₂ (*a*), **mog** C₁₂ (*b*), **cbs** C₁₆ (*b*).

ЕЛЕКТРОННІ ЗОННІ СТРУКТУРИ

З використанням параметрів кристалів, наведених у табл. 1, було отримано електронні зонні структури для трьох вуглецевих алотропів із застосуванням методу приєднаних сферичних хвиль на основі повноелектронної ТФГ [23] та функціонала УГА обмінної кореляції [13]. Смугові структури зображено на рис. 4. Смуги розвиваються вздовж основних напрямків примітивної орторомбічної зони Бріллюена. Уздовж вертикального напрямку всі три панелі демонструють енергетичну щілину, що сигналізує про перехід від напівпровідникової до ізоляційної поведінки. Нульова енергія розглядається як E_V , тобто у верхній частині валентної зони V, відокремленої від зони провідності з більш високою енергією C. На рис. 4, *a*, де представлено 4⁴T39 C₁₂, ширина забороненої зони зникаюче мала, тоді як на рис. 4, *б*, що показує ширину забороненої зони **mog** C₁₂, вона більша і становить 3,5 еВ, а проміжки мають пряму природу, між Γ_V і Γ_C , (Γ позначає центр зони Бріллюена). Нарешті, для **cbs** C₁₆ ширина забороненої зони близька до 5 еВ і має непропорційний характер, як і в алмазі.



Рис. 4. Електронні зонні структури: 4^{4} Т39 С₁₂ (*a*), **mog** С₁₂ (*б*), **cbs** С₁₆ (*в*).

Такі електронні зонні структури дозволяють встановити тенденції з термічними властивостями (рис. 3): найближчим алотропом до алмазу за термічними властивостями є С₁₆, що має найбільшу ширину забороненої зони, як в алмазу. І навпаки, найвіддаленішим від алмазу є найщільніший 4^4 T39 C₁₂, який демонструє майже слабку металічну поведінку.

ВИСНОВКИ

На основі обґрунтування кристалічного структурування та квантовомеханічних розрахунків кристалічних структур основного стану і відповідних фізичних властивостей представлено три нові орторомбічні алотропи вуглецю (стехіометрії C₁₂ і C₁₆), споріднені з алмазом. Зокрема, виявлено структури зі спотвореними тетраедрами C4 з високою густиною, що приводить до надтвердих властивостей. Динамічно алотропи виявилися стабільними з позитивними частотами, виявленими з їхніх фононних зонних структур. Відповідні термодинамічні властивості показали, що криві питомої теплоємності узгоджуються з літературними експериментальними значеннями алмазу, з найближчим відповідністю для найбільш зв'язного алотропа в серії (C_{16}), що має найбільшу електронну заборонену зону.

На основі цієї роботи запропоновано цілісний взаємозв'язок: кристалічна структура ↔ механічні ↔ динамічні ↔ електронні властивості для вуглецевих матеріалів, що розуміється як матеріал = структура + властивості.

ФІНАНСУВАННЯ

Це дослідження не отримувало зовнішнього фінансування.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автор заявляє про відсутність конфлікту інтересів.

подяки

Висловлюю подяку за використання обчислювальних потужностей Ліванського німецького університету.

S. F. Matar

Lebanese German University (LGU), Computational Materials and Molecular Science (CMMS), Sahel-Alma, Keserwan, Lebanon High-density ultrahard novel orthorhombic carbon allotropes C_{12} and C_{16} with physical properties close to diamond: structural and DFT investigations

Novel orthorhombic carbon allotropes with original topologies: $4^4T39 C_{12}$, mog- C_{12} and cbs- C_{16} were devised from crystal structure rationale of C4 tetrahedra stacking and connections backed by density functional theory DFT-based calculations of ground state structures and energy derived physical properties. Specifically, the structures were identified with distorted C4 tetrahedra versus perfect tetrahedra characterizing diamond, accompanied by small atom-averaged volumes resulting into high densities and subsequent ultra hard mechanical behaviors. Dynamically, the allotropes were found stable with positive frequencies revealed from their phonons represented in band structures. Pertaining thermodynamic properties showed specific heat $C_V = f(T)$ calculated curves close to diamond's experimental values from literature. The closest agreement with experiment was found for the most cohesive allotrope in the series, cbs- C_{16} , concomitantly with the largest electronic indirect band gap, like diamond. From the investigation, a holistic interrelationship: crystal structure \leftrightarrow mechanical \leftrightarrow dynamic \leftrightarrow electronic properties is deducted for carbon materials.

Keywords: carbon allotropes, topology, DFT, hardness, phonons, specific

heat.

- 1. Matar S.F. From layered 2D carbon to 3D tetrahedral allotropes C₁₂ and C₁₈ with physical properties related to diamond: Crystal chemistry and DFT investigations. *Prog. Solid State Chem.* 2024. Vol. 76, art. 100492.
- 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.
- 3. Hoffmann R., Kabanov 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.
- 4. SACADA (Samara Carbon Allotrope Database). www.sacada.info

- 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.
- 6. 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.
- Matar S.F., Solozhenko V.L. First principles search for novel ultrahard high-density carbon allotropes: hexagonal C₆, C₉, and C₁₂. J. Superhard Mater. 2023. Vol. 45, no. 4. P. 239–248.
- 8. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B.* 1964. Vol. 136. P. 864–871.
- Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*. 1965. Vol. 140. P. 1133–1138.
- 10. 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.
- 11. Kresse G., Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave. *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59. P. 1758–1775.
- 12. Blöchl P.E. Projector augmented wave method. *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50. P. 17953–17979.
- 13. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. The Generalized Gradient Approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
- 14. Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. Numerical Recipes, 2nd ed. Cambridge University Press: New York, USA, 1986.
- 15. Blöchl P.E., Jepsen O., Anderson O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 49. P. 16223–16233.
- Methfessel M., Paxton A.T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 40, art. 3616.
- Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integration. *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 13, art. 5188.
- 18. 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.
- 19. Voigt W. Über die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Annal. Phys.* 1889. Vol. 274. S. 573–587.
- Tian Y., Xu B., Zhao Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. Vol. 33. P. 93–106.
- Chen X.-Q., Niu H., Li D., Li Y. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19, art. 1275.
- 22. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* 2015. Vol. 108. P. 1–5.
- 23. Victor A.C. Heat capacity of diamond at high temperatures. J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36, art. 1903.
- 24. Eyert V. The Augmented Spherical Wave Method: A Comprehensive Treatment (Lecture Notes in Physics 849). Springer, Berlin Heidelberg, 2012. 378 p.
- 25. Momma K., Izumi F. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011. Vol. 44. P. 1272–1276
- 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. Senkov O.N., 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.
- 28. Krishnan R.S. Raman spectrum of diamond. Nature. 1945. Vol. 155, art. 171.
- 29. Dove M.T. Introduction to lattice dynamics. New York, USA: Cambridge University Press, 1993.

Надійшла до редакції 21.12.24

Після доопрацювання 23.12.24

Прийнята до опублікування 23.12.24