

S. F. Matar

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

Об'ємноцентрований тетрагональний псевдоалмаз C_{20} : кристалохімія та дослідження фізичних властивостей з перших принципів

Розширення дослідження G2D-подібних змін вуглецевих кристалічних систем від “графіту до алмазу”, що передбачають 2D-планарну тригональну $C(sp^2)$ -подібну укладку до 3D-тетраедричної sp^3 -подібної, до 3D-тригональної $\rightarrow$ тетраедричної трансформації, дозволило з кристалохімічних підходів розробити оригінальний об'ємноцентрований тетрагональний (ОЦТ) алотроп C_{20} з топологією алмазу. Продемонстровано, що він подібний до алмазу за всіма фізичними властивостями: когезійними, механічними, динамічними і тепловими. Дослідження базувалися на кристалохімічних обґрунтуваннях і дослідженнях з перших принципів в рамках теорії функціонала густини, результати було порівняно з наявними експериментальними спостереженнями. Комплексна оцінка результатів дозволила присвоїти ОЦТ C_{20} маркування “псевдоалмаз”.

Ключові слова: алотропи вуглецю, теорії функціонала густини, твердість, фонони, електронна структура.

ВСТУП

Перехід від 2D графітоподібного вуглецю до 3D алмазоподібної структури (G2D) включає фізичні та хімічні механізми, які вивчали як експериментально, так і на різних рівнях моделювання протягом останніх 25 років. У 1999 році Файос показав, що послідовне стискання графіту в різних напрямках, яке супроводжується зміною гібридизації $C(sp^2)$ на $C(sp^3)$, імітує фазовий перехід G2D [1]. Нещодавно автором запропоновано розширити підхід до G2D-подібних змін, ініційованих, з одного боку, утворенням складок атомних планарних G-шарів за допомогою переміщення окремих атомів вуглецю в позаплощинні положення, а з іншого – раціональним введенням додаткових шарів вуглецю для посилення 3D-структури (див. [2] і цитовані в ній роботи). Крім того, одночасну присутність двох типів гібридизацій було зареєстровано для ряду алотропів вуглецю, що характеризуються високою твердістю [3]. Обидві останні роботи базувалися на кристалографічних дослідженнях і були підкріплені квантово-механічними розрахунками в рамках теорії функціонала густини (ТФГ) [4, 5].

На основі *ab initio* пошуку випадкової структури у поєднанні з дослідженнями властивостей основного стану за допомогою ТФГ Муджика та ін. [6] запропоновано об'ємноцентрований тетрагональний (ОЦТ) C_{16} . Структура задокументована в базі даних вуглецевих алотропів SACADA [7] під номером 66 і топологією “4/5/t1”. На допомогу дослідникам, які ідентифікують нові

алотропи, в Інтернеті доступний аналізатор топології за допомогою програми “TopCryst” [8]. На рис. 1, *a* показано структуру C_{16} з просторовою групою $I4_1/a$, № 88, у кулясто-стрижневій та поліедричній представленнях C при $16f$: 0,0986, 0,34645, 0,02958 з $a_{tet} = 4,474 \text{ \AA}$ та $c_{tet} = 4,500 \text{ \AA}$. Розгляд структури в нижчій симетрії ОЦТ просторової групи $I4_1$ № 80, показав, що 16 атомів розподілені за двома позиціями Вікоффа – ($8b$) з 0,0986, 0,34645, 0,02958, як показано вище, і по другій $8b'$ з 0,34645, 0,901400, 0,97042 і тими самими константами ґратки, що й вище. Структуру з двома подібними вуглецевими субструктурами показано на рис. 1, *б* двома різними кольорами сфер. Потім автором було помічено, що видалення однієї з двох субструктур приводить до C_8 (рис. 1, *в*), що має тригональну вуглецеву структуру, як показано на правосторонній поліедричній проекції. Структуру було знайдено за допомогою **srs**-топології (SACADA № 5 [9]), що представляє тригональний вуглець у 3D-кристалічній побудові, тобто на відміну від G-планарного тригонального вуглецю в G2D-підході, як обговорювалося вище. Отже, взаємозв'язки двох тригональних вуглецевих субструктур приводять до тетраедричної структури, як показано в цьому прикладі.

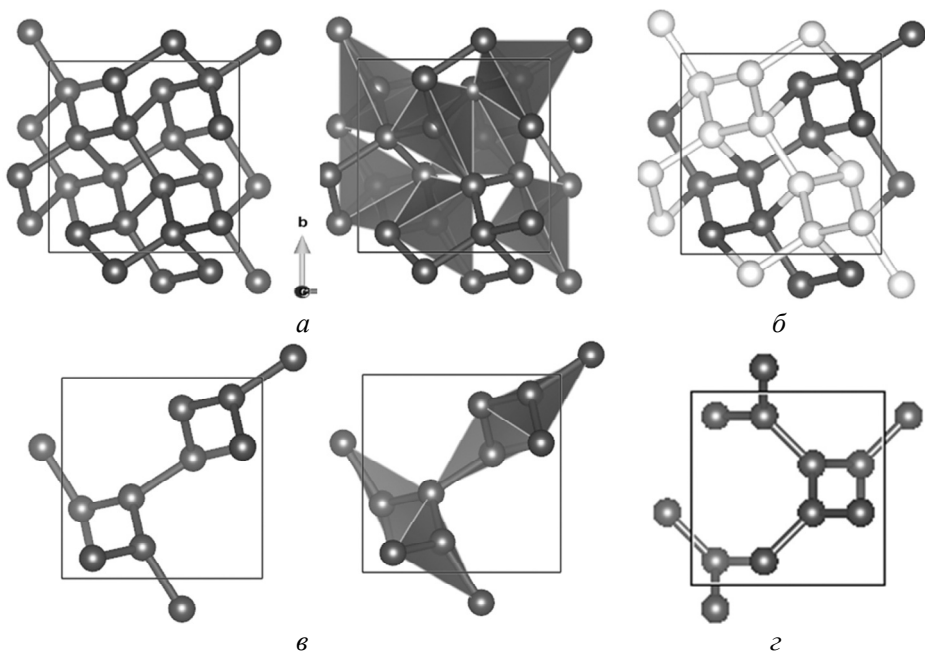


Рис. 1. $4/5/t1 C_{16}$ (SACADA № 66): *a* – у SG88 із поліедричним представленням, що показує тетраедри C_4 ; *б* – у SG80 з диференційованими двома вуглецевими центрами (див. табл. 1); *в* – одна з двох субструктур $C(8b)$, що демонструє тригональний багатогранник (праворуч); *г* – проекція **srs** C_8 SACADA № 5.

На основі цих спостережень з метою розширення підходу “тригональний 2D вуглець → тетраедричний 3D вуглець” до перетворень “тригональний 3D вуглець → тетраедричний 3D вуглець” запропоновано новий алотроп ОЦТ- C_{20} з діагональною топологією, близькою до алмазу за всіма своїми фізичними властивостями. Прийнятий метод полягає в поєднанні кристалохімічних маніпуляцій з ТФГ дослідженнями енергії структури основного стану і похідних від неї величин, зокрема, механічних, динамічних і термодинамічних.

Узгодження з наявними експериментальними даними про алмаз дозволило присвоїти ОЦТ-С₂₀ назву “псевдоалмаз”.

ОБЧИСЛЮВАЛЬНА МЕТОДИКА

Визначення структур основних станів, що відповідають енергетичним мінімумам, і прогнозування їхніх механічних і динамічних властивостей проводили в рамках широко прийнятої теорії функціонала густини ТФГ, а розрахунки виконували в коді Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [10, 11] і методу Projector Augmented Wave (PAW) [11, 12] для атомних потенціалів. Ефекти обмінної кореляції теорії функціонала густини розглядали з використанням узагальненого градієнтного наближення (УГН) згідно з Пердью та ін. [13]. Попередні розрахунки з використанням власного наближення локальної густини обмінної кореляції теорії функціонала густини [14] призвели до занижених значень констант ґратки за атмосферного тиску і тому були відкинуті. Релаксація атомів до структур основного стану була виконана за допомогою алгоритму спряженого градієнта згідно з Прессом та ін. [15]. Для оптимізації геометрії та енергетичних розрахунків використовували метод тетраєдрів Блохія [16] з поправками за схемою Метфесселя та Пакстона [17], відповідно. Інтеграли зони Бріллюена апроксимувалися спеціальною **k**-точковою дискретизацією згідно з Монкхорстом і Паком [18]. Структурні параметри оптимізували до тих пір, поки атомні сили не ставали меншими за 0,02 еВ/Å, а всі компоненти напружень < 0,003 еВ/Å³. Розрахунки збігалися за енергетичного відсікання 400 еВ для плоскохвильового базису, заданого в термінах **k**-точкового інтегрування у взаємному просторі від $k_x(6) \times k_y(6) \times k_z(4)$ до $k_x(12) \times k_y(12) \times k_z(8)$, щоб отримати остаточну збіжність і релаксацію до нульових деформацій для вихідних стехіометрій, представлених в цій роботі. Під час подальшої обробки електронних структур основного стану проєкції густини заряду оперували з вузлами ґратки.

Механічні стійкості було отримано з розрахунків пружних констант. Обробку результатів проводили за допомогою онлайн-інструменту ELATE, призначеного для аналізу тензорів пружності [19]. Програма надає модулі об'ємної деформації (*B*) та зсуву (*G*) за різними методами усереднення; тут використано метод Фойгта [20]. Для оцінки твердості за Віккерсом (*H_V*) за пружними константами використано два методи мікроскопічної теорії твердості Тіана та ін. [21] і Чена та ін. [22].

Динамічна стабільність підтверджується позитивними фононними величинами. Відповідні фононні зонні структури було отримано із гексагональної зони Бріллюена з високою роздільною здатністю за даними Того та ін. [23]. Експериментальні дані питомої теплоємності алмазу, необхідні для оцінки розрахункових результатів 3D алотропа, було отримано з робіт Віктора [24]. Електронні зонні структури було отримано за допомогою методу розширеної сферичної хвилі на основі повноелектронної ТФГ [25] та УГН обмінно-кореляційного функціонала [13]. Для візуалізації кристалічних структур і густин заряду використовували програму VESTA_3 (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [26].

КРИСТАЛОХІМІЯ ТА ЕНЕРГЕТИЧНО-ОБ'ЄМНІ РІВНЯННЯ СТАНУ

Окрім топології **srs**, що характеризує тривимірний тригональний вуглецевий алотроп, який схематично зводиться до тривимірного тетраєдричного С₁₆ з топологією 4/5/t1 (див. рис. 1), автором встановлено схожість з топологією **lig** С₁₆ (SACADA № 25 [27]). Структура представлена на рис. 2, а, а правобічна полієдрична проєкція додатково ілюструє тригональну особливість. **lig** С₁₆

кристалізується в просторовій групі високої симетрії $I4_1/amd$ № 141. Під час побудови кристалічної структури з урахуванням структури в групі простору нижчої симетрії $I4_1/m$ (№ 88) з подальшою незначною зміною атомних позицій за Вайкоффом $16f(x,y,z)$ **lig** C_{16} було отримано альтернативну тригональну нахилу нову структуру C_{16} з такою ж топологією (див. рис. 2, б), яка показала подібність до **lig**- C_{16} з такою ж енергією зв'язку (–2,12 еВ, 1-й стовпчик даних табл. 1). Кристалічні дані повністю релаксованої структури наведено в табл. 1.

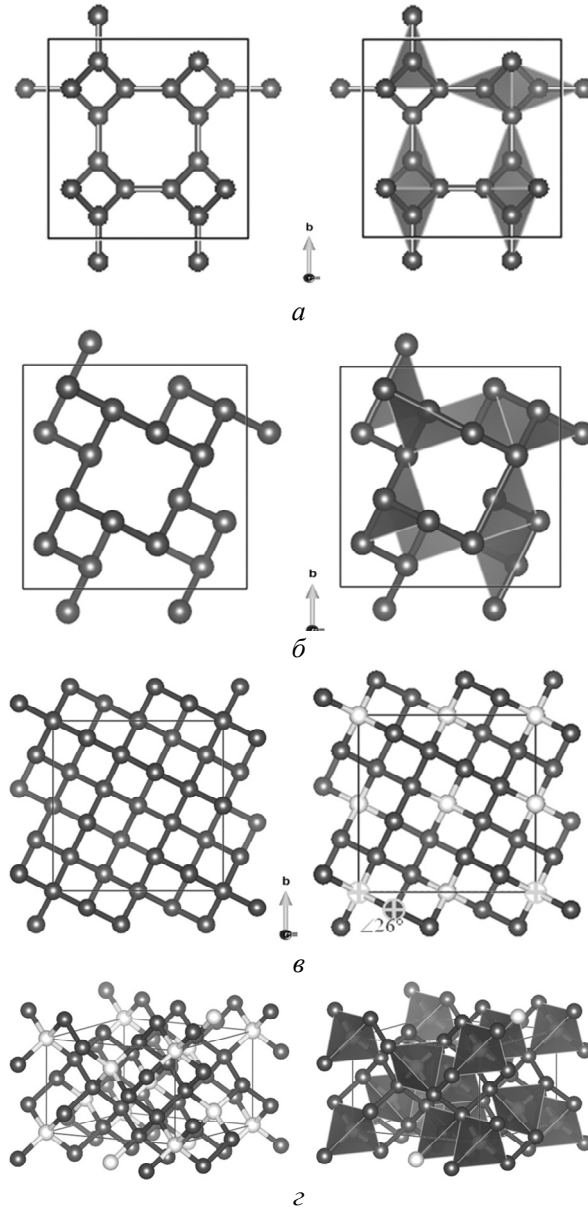


Рис. 2. Проекції кристалічних структур у кулькоподібних і багатограних зображеннях у 2D xOz : а – **lig** C_{16} ; б – **lig** C_{16} під нахилом; в – **dia** C_{20} під нахилом; г – 3D-проекція структури C_{20} ; білі сфери відповідають вставленому вуглецю в C_{16} (пор. табл. 1).

Таблиця 1. Кристалоструктурні властивості тетрагонального C₂₀ та кубічного C₈ (алмаз) алотропів

Параметри	lig; 3/8/t1; sqc978 C ₁₆ <i>I4₁/m</i> (№ 88)	dia 4/6/c1; sqc6 C ₂₀ <i>I4₁/m</i> (№ 88)	dia C ₈ <i>Fd-3m</i> (№ 227)
<i>a</i> , Å	5,958	5,632	3,5621
<i>c</i> , Å	3,788	3,562	–
<i>d</i> (C–C), Å	1,63	1,542	1,542
Кут ∠C–C–C, град	110	109,47	109,47
Об’єм, Å ³	134	113	45,20
<i>V</i> /ат., Å ³	8,375	5,64	5,65
Щільність ρ, г/см ³	2,38	3,53	3,53
Атомні позиції	C2 (16 <i>f</i> , <i>x,y,z</i>) 0,70, 0,40, 0,875 (0,75, 0,39, 0,875)	C1 (4 <i>a</i>) 0, 0, 0 C2 (16 <i>f</i> , <i>x,y,z</i>) 0,70, 0,40, 0,75	C (8 <i>a</i>) 0, 0, 0
<i>E</i> _{заг} , eV	–139,55	–181,87	–72,75
<i>E</i> _{заг} /ат., eV	–8,72	–9,09	–9,09
<i>E</i> _{ког} /ат., eV	–2,12	–2,49	–2,49

Примітка: *E*(C) = –6,6 eV.

Щоб ініціювати тригональну 3D вуглецеву → тетраедричну 3D вуглецеву G2D-подібну зміну, додаткові вуглецеві елементи (білі сфери) були вставлені в позиції 4*a* (0,0,0) з подальшою релаксацією геометрії до основного стану. На рис. 2, *в* показано повністю релаксовану структуру, спроектовану на *xOz*, яка має характеристики “нахиленої” конструкції з кутом ∠26°, подібно до **lig**-тригональної вихідної матриці, зображеної в правій верхній частині рис. 2, *в*. 3D-проекція на рис. 2, *г* характеризується *C4* тетрадами, що вибудовують структуру, подібно до алмазу. Насправді, за допомогою програми TopCrust для нового C₂₀ було знайдено топологію dia 4/6/c1; **sqc6**. Кристалічні дані нової структури наведено в табл. 1, для порівняння також наведено кристалічні параметри алмазу. Характерні параметри C₂₀ справді мають подібні до алмазу значення міжатомної відстані, середньоатомного об’єму, густини, а також повної енергії і енергії когезії на атом, наведених в останньому стовпчику табл. 1. Нарешті, було проведено подальший аналіз симетрії кристалів через подання отриманого файлу кристалічної структури (CIF-файл) до аналізатора кристалів “PLATON” (<http://www.platonsoft.nl/platon>). Такий аналіз не привів до жодної пропозиції щодо альтернативної просторової групи, яка могла б бути пов’язана з алмазом. Тоді автором було запропоновано присвоїти новоутворенню C₂₀ назву “псевдоалмаз”.

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ З ПРУЖНИХ КОНСТАНТ

Дослідження механічних властивостей проводили за допомогою скінченних деформацій ґратки та отримання 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}* додатні, що підтверджує механічну стійкість. За допомогою програми ELATE [19], представлені вище, за методом Фойгта було отримано модулі об’ємної деформації (*B*) та зсуву (*G*) (див. табл. 2).

Таблиця 2. Механічні властивості з константами пружності C_{ij} , модулями об'ємної деформації B_V та зсуву G_V , а також твердістю за Віккерсом H_V ; значення наведено в одиницях ГПа

C_{ij} , ГПа	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B_V	G_V	$H_V(\text{Tian})$	$H_V(\text{Chen})$
C_{20}	1099	96	137	1063	527	570	445	526	93,93	94,10
Алмаз	1068	133	–	571	–	–	445	529	95,26	95,31

Значення як модуля об'ємної деформації, так і модуля зсуву узгоджуються з прийнятими значеннями для алмазу: $B_V = 445$ ГПа і $G_V = 530$ ГПа [27].

Твердість за Віккерсом, розрахована за двома моделями мікроскопічної теорії твердості, Тіан та ін. [21] і Чен та ін. [22], наведеними нижче, має близькі значення як для ОЦТ C_{20} , так і для алмазу (кубічного) C_8 :

$$H_V = 0,92(G_V/B_V)^{1,137} G_V^{0,708} [21];$$

$$H_V = 2(G_V^3/B_V^2)^{0,585} - 3 [22].$$

ДИНАМІЧНІ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Фононні зонні структури

Для перевірки динамічної стабільності нового вуглецевого алотропа було проведено аналіз фононних властивостей. Фонони – це кванти коливань з частотою ω і енергією, пропорційною до постійної Планка $\hbar$. Для C_{20} і C_8 (алмаз) фононні зонні структури, отримані з високою роздільною здатністю тетрагональної і кубічної зон Бріллюена, показано на рис. 3, відповідно до методу, запропонованого Того та ін. [23]. На двох панелях смуги розвиваються вздовж головних напрямків відповідних зон Бріллюена (горизонтальна вісь x), розділені вертикальними лініями для кращої візуалізації. Вертикальний напрямок (вісь y) представляє частоти ω , подані в терагерцах (ТГц).

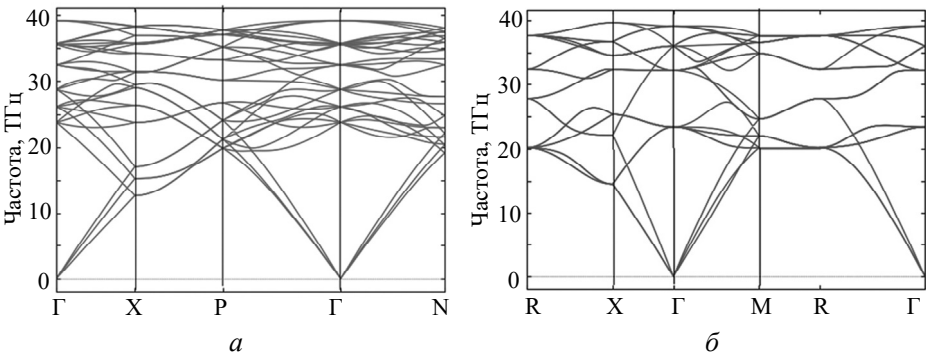


Рис. 3. Структури фононних зон: *a* – C_{20} в об'ємноцентрованій зоні Бріллюена; *б* – C_8 (ромб) в гранецентрованій зоні Бріллюена.

Фононні зонні структури складаються з $3N$ смуг (N – кількість атомів), що описують три акустичні моди, починаючи від нульової енергії ($\omega = 0$) в точці Γ (центр зони Бріллюена) до декількох терагерц, і $3N-3$ оптичні моди за вищих енергій. Низькочастотні акустичні моди пов'язані з жорсткими трансляційними модами (двома поперечними і однією поздовжньою) кристалічної ґратки. Розраховані частоти фононів є додатними, що вказує на те, що новий алотроп C_{20} є динамічно стабільним, подібно до алмазу. В обох панелях най-

вищі смуги спостерігали за енергії ~ 40 ТГц, що близько до значення, яке спостерігають для алмазу в спектроскопії комбінаційного розсіювання [28], що дозволяє підтвердити спорідненість з алмазом для C_{20} . Додаткове підтвердження надає аналіз термічних властивостей.

Залежність теплоємності від температури

Термодинамічні властивості було розраховано за частотами фононів з використанням статистичного термодинамічного підходу [29] на високоточній сітці дискретизації у відповідній зоні Бріллюена – тетрагональний для алмазу C_{20} і кубічний для алмазу C_8 .

Температурні залежності теплоємності за постійного об'єму (C_V) наведено на рис. 4 у порівнянні з наявними експериментальними даними C_V для алмазу [24]. Очікувано, для розрахованих значень C_V алмазу спостерігали ідеальне узгодження з експериментальними точками (червоні кружечки). Для C_{20} це також спостерігають, що дозволяє підтвердити назву псевдоалмазу, запропоновану в назві статті.

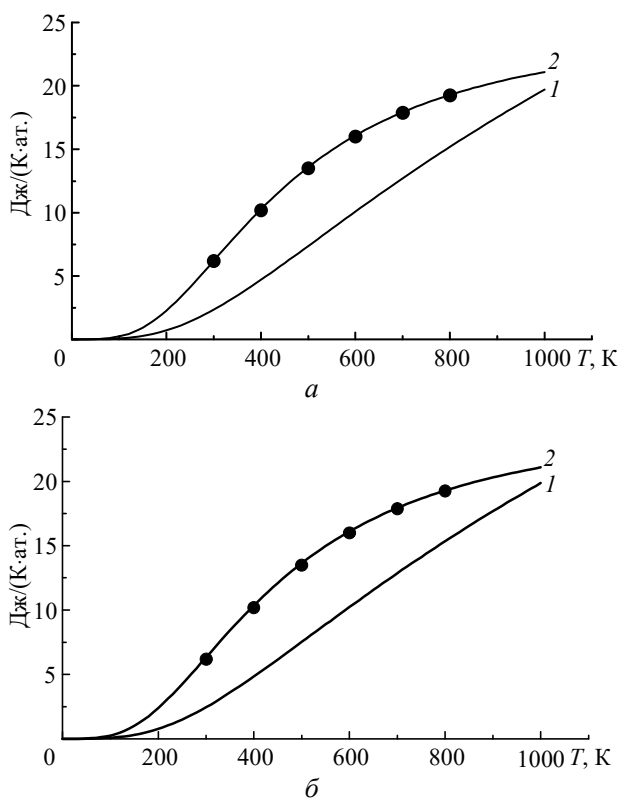


Рис. 4. Зміна в залежності від температури ентропії S (1) і питомої теплоємності C_V (2) з експериментальними дискретними точками алмазу (●) [24]: а – C_{20} ; б – алмаз C_8 .

Електронні зонні структури

З використанням параметрів кристалів, наведених в табл. 1, було розраховано електронні зонні структури для C_{20} і C_8 за допомогою методу доповненої сферичної хвилі на основі повноелектронної теорії функціонала густини [25] та узагальненого градієнтного обмінно-кореляційного наближення згідно з Пердью та ін. [13]. Структури смуг показано на рис. 5. Смуги розвиваються вздовж головних напрямків відповідних зон Бріллюена. Уздовж вертикального

напрямку обидві панелі демонструють велику (~ 5 eV) енергетичну щільну, відому для алмазу, і нульова енергія розглядається у верхній частині валентної зони, E_V . Також, як і в алмазі, природа забороненої зони в C_{20} є непрямою.

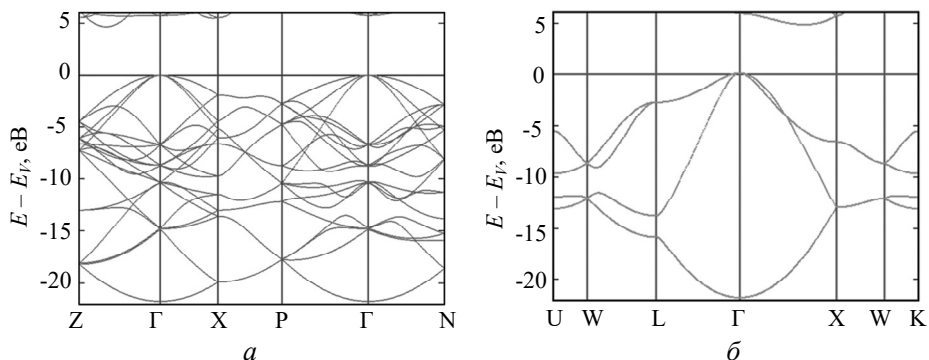


Рис. 5. Електронні зонні структури, що демонструють ізоляційну поведінку C_{20} у об'ємноцентрованій зоні Бріллюена (а) та алмазу C_8 у гранецентрованій кубічній зоні Бріллюена (б).

ВИСНОВКИ

У дослідженні поширено G2D-подібні зміни вуглецевих кристалічних систем графіт–алмаз, що передбачають 2D $C(sp^2)$ -площинне мощення до 3D $C(sp^3)$ -тетраедричного, на 3D тригональне (пірамідальне) $\rightarrow$ 3D-тетраедричне. На основі кристалохімічних обґрунтувань і ТФГ розрахунків енергій основного стану та отриманих фізичних властивостей було розроблено оригінальний тетрагональний вуглецевий об'ємноцентрований алотроп C_{20} і топологією алмазу та продемонстровано, що за всіма фізичними властивостями він поводить як алмаз, що дозволило кваліфікувати його як псевдоалмаз.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Я, автор, заявляю, що не маю жодних відомих конфліктів інтересів, пов'язаних з цією публікацією, і не отримував жодної значної фінансової підтримки для цієї роботи, яка могла б вплинути на її результати.

S. F. Matar

Lebanese German University (LGU), Computational Materials

and Molecular Science (CMMS), Sahel-Alma, Keserwan, Lebanon

Body center tetragonal pseudo-diamond C_{20} : crystal chemistry and first principles investigations of physical properties

*Extending the investigation of the 'graphite-to-diamond' G2D-like changes of carbon crystal systems implying 2D planar trigonal $C(sp^2)$ -like paving to 3D tetrahedral sp^3 -like, to 3D trigonal $\rightarrow$ tetrahedral transformation, original body centered tetragonal BCT C_{20} allotrope with **dia** (diamond) topology was devised from crystal chemistry rationale and demonstrated to behave like diamond for all the physical properties: cohesive, mechanical, dynamical and thermal. The investigations were based on crystal chemistry rationale and first principles investigations within the Density Functional theory with comparisons to available experimental observations. A holistic assessment of the results let assign BCT C_{20} a "pseudo-diamond" label.*

Keywords: carbon allotropes, DFT, hardness, phonons, electronic structure.

1. Fayos J. Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition. *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 148, no. 2. P. 278–285.

2. 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. *Progr. Solid State Chem.* 2024. Vol. 76, art. 100492.
3. Matar S.F. Tailoring body center tetragonal allotropes C_x (x = 8, 12, 16, 20) with C (sp³) and hybrid C (sp³)/C (sp²): Crystal chemistry and ab initio investigations of the physical properties. *Diam. Relat. Mater.* 2024. Vol. 148, art. 111442.
4. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B.* 1964. Vol. 136, P. 864–871.
5. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A.* 1965. Vol. 140, P. 1133–1138.
6. Mujica A., Pickard Ch.J., Needs R.J. Low-energy tetrahedral polymorphs of carbon, silicon, and germanium. *Phys. Rev. B.* 2015. Vol. 91, art. 214104.
7. 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. Mat.* 2022. Vol. 2, P. 250–265.
8. Hoffmann R., Kabanov A., Golov A., Proserpio D.M. *Homo Citans* and carbon allotropes: For an ethics of citation. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2016. Vol. 55, P. 10962–10976.
9. Nikerov M.V., Bochvar D.A., Stankevich I.V. Allotropic modifications of carbon. *J. Struct. Chem.* 1982. Vol. 23, P. 150–152.
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.* 1994. Vol. 59, P. 1758–1775.
12. Blöchl P.E. Projector augmented wave method. *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 5, 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. Ceperley D.M., Alder B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* 1980. Vol. 45, P. 566–569.
15. Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. *Numerical Recipes*. 2nd ed., Cambridge University Press, New York, USA, 1986.
16. Blöchl P.E., Jepsen O., Anderson O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49, P. 16223–16233.
17. Methfessel M., Paxton A.T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 40, P. 3616–3621.
18. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special k-points for Brillouin-zone integration. *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 13, P. 5188–5192.
19. 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.
20. Voigt W. Über die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Annal. Phys.* 1889. No. 274, S. 573–587.
21. 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.
22. Chen X.-Q., Niu H., Li D., Li Y. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19, art. 1275.
23. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* 2015. Vol. 108, P. 1–5.
24. Victor A.C. Heat capacity of diamond at high temperatures. *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 36, P. 1903–1911.
25. Eyert V. *The Augmented Spherical Wave Method: A Comprehensive Treatment* (Lecture Notes in Physics 849). Springer, Berlin Heidelberg, 2012. 378 p.
26. Momma K., Izumi F. “VESTA3” for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011. Vol. 44, P. 1272–1276.
27. 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.
28. Krishnan R.S. Raman spectrum of diamond. *Nature*. 1945. 155:171.
29. Dove M.T. *Introduction to lattice dynamics*. New York, USA: Cambridge University Press, 1993.

Надійшла до редакції 18.02.25

Після доопрацювання 18.02.25

Прийнята до опублікування 01.03.25