

S. F. Matar<sup>1</sup>, V. L. Solozhenko<sup>2</sup>, \*

<sup>1</sup>Lebanese German University (LGU), Sahel Alma, Jounieh, Lebanon

<sup>2</sup>LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord,

Villetaneuse, France

\*vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr

## Нові надтверді моноклінні алотропи вуглецю, спрогнозовані методом інженерії кристалічної структури та з використанням перших принципів

*За допомогою інженерії кристалічних структур запропоновано два нові моноклінні (просторова група  $C2/c$ ) вуглецевих алотропи  $m-C_8$  з топологіями **ths** та **dia**. Алотроп **ths** побудовано за допомогою тривимірного каширування тригональних вуглецевих одиниць, що відрізняється від каширування тетраєдрів  $C4$  у разі **dia**  $m-C8$ . Структурні дослідження було підкріплено розрахунками на основі теорії функціоналу густини структур основного стану та енергетичних властивостей. Широке дослідження енергії зв'язку, енергетично-об'ємних рівнянь стану, механічних (пружні константи і модулі, твердість) і динамічних (наприклад, фонони) властивостей показали, що нові алотропи є зв'язними і стабільними як механічно, так і динамічно. Хоча вони є метастабільними порівняно з алмазом, їхнє утворення можливе за нерівноважних умов внаслідок альтернативної метастабільної поведінки.*

**Ключові слова:** алотропи вуглецю, теорія функціоналу густини, кристалічна структура, топологія, твердість, EOS, фонони, електронна зонна структура.

### ВСТУП

Алотропи вуглецю, властивості яких наближаються до фізичних властивостей алмазу – механічних, електронних, термодинамічних тощо – становлять постійний інтерес для наукової спільноти. Дуже висока твердість як поширеного кубічного алмазу, так і менш поширеного гексагонального алмазу, лонсдейліту, виникає внаслідок тривимірного розташування тетраєдрів  $C4$ . З погляду топології [1], кубічний алмаз і лонсдейліт є аристоклітичними, які позначаються як **dia** і **lon** відповідно. Топологію **dia** також присвоюють декільком вуглецевим фазам з однаковим тривимірним тетраєдричним розташуванням, це детально описано в базі даних алотропів вуглецю SACADA [2, 3].

У цій роботі два нових надтвердих моноклінних ( $C2/c$ ) алотропи  $C_8$  було сконструйовано за допомогою інженерії кристалічної структури, яка включала систематичний пошук тетраєдричних ( $C4$ ) і тригональних ( $C3$ ) вуглецевих алотропів з просторовими групами найвищої симетрії [4–9] з подальшою повною релаксацією геометрії за допомогою розрахунків на основі теорії функціоналу густини (ТФГ) [10, 11]. Обидва алотропи виявилися когезійними, механічно та динамічно стабільними. Алотроп з топологією **dia** і фізичними властивостями, що імітують властивості алмазу, був викривленим кубічним алмазом.

## ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТА МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ

Для визначення структур основних станів, що відповідають енергетичним мінімумам, а також для отримання механічних, динамічних властивостей та електронної зонної структури було проведено квантово-механічні розрахунки з використанням коду Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [12, 13]. Атомні потенціали для валентних і напівосновних електронів було розраховано на основі методу проєкційної доповненої хвилі (Projector Augmented Wave, PAW) [13, 14]. Обмінно-кореляційні ефекти ТФГ враховували з використанням узагальненого градієнтної апроксимації (УГА) [15]. Детальнішу інформацію про методику розрахунків можна знайти в попередніх роботах авторів (див. [4–9, 16] та цитованих у них роботах).

Критерії механічної стійкості було отримано з розрахунків пружних констант. Результати було оброблено за допомогою онлайн-інструменту ELATE [17], який виконує аналіз тензорів пружності. Програма розраховує модулі всебічного стиску ( $B$ ), зсуву ( $G$ ) та Юнга ( $E$ ) з використанням різних методів усереднення (у даній роботі було використано метод Фойгта [18]).

Твердість за Віккерсом ( $H_V$ ) оцінювали за допомогою чотирьох сучасних теоретичних моделей. Термодинамічна модель [19] базується на термодинамічних властивостях і кристалічній структурі, тоді як підхід Ляхова–Оганова [20] враховує топологію кристалічної структури, міцність ковалентного зв'язку, ступінь іонності і спрямованості. Дві емпіричні моделі (Мажник–Оганова [21] та Чен–Ніу [22]) було використано для оцінки твердості за Віккерсом ( $H_V$ ) за пружними константами. В'язкість руйнування ( $K_{Ic}$ ) оцінювали за допомогою моделі Мажніка–Оганова [21].

Для оцінки динамічної стабільності фононні зонні структури було отримано за високої роздільної здатності зон Бріллюена згідно з Того та ін. [23]. Електронні зонні структури було отримано за допомогою методу доповнених сферичних хвиль на основі ТФГ [24] з наближенням УГА [15]. Для візуалізації кристалічних структур використовували програму VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [25].

### КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

Пошук нових вуглецевих алотропів включав ідентифікацію структур у просторових групах високої симетрії, за виключенням кубічного ( $Fd-3m$ ) і гексагонального ( $P6_3/mmc$ ) алмазу, зі збереженням водночас кутових тетраєдрів  $C_4$ , що поділяють кути. Для нового тетраєдричного алотропа з топологією **dia**, **dia**  $m-C_8$ , було збережено просторову групу з найвищою симетрією, тобто моноклінну  $C2/c$ . Аналогічний протокол пошуку було застосовано для ідентифікації моноклінного  $C_8$  з топологією **ths**, яка характеризується тригональними  $C_3$  одиницями, що поділяють ребра.

Оптимізовану за геометрією структура **ths**  $m-C_8$  показано на рис. 1, *a* в кулясто-стрижневій та полієдричній проєкціях, причому в останній спостерігаємо тривимірне тригональне розташування атомів вуглецю. Структура характеризується базисно-центрованою моноклінною просторовою групою  $C2/c$  (№ 15). Дані кристалічної структури представлено в табл. 1 і демонструють унікальну позицію Вайкоффа  $C(8f)$ . Міжатомна відстань  $C-C$  1,41 Å є відносно короткою порівняно з відповідною відстанню в алмазі (1,54 Å) і може бути пояснена  $C=C$  природою зв'язків. Полієдричний кут майже дорівнює тригональному куту – 120°. Цей алотроп має енергію зв'язку  $E_{\text{ког}} = 2,02$  еВ/ат. і густину  $\rho = 3,064$  г/см<sup>3</sup>.

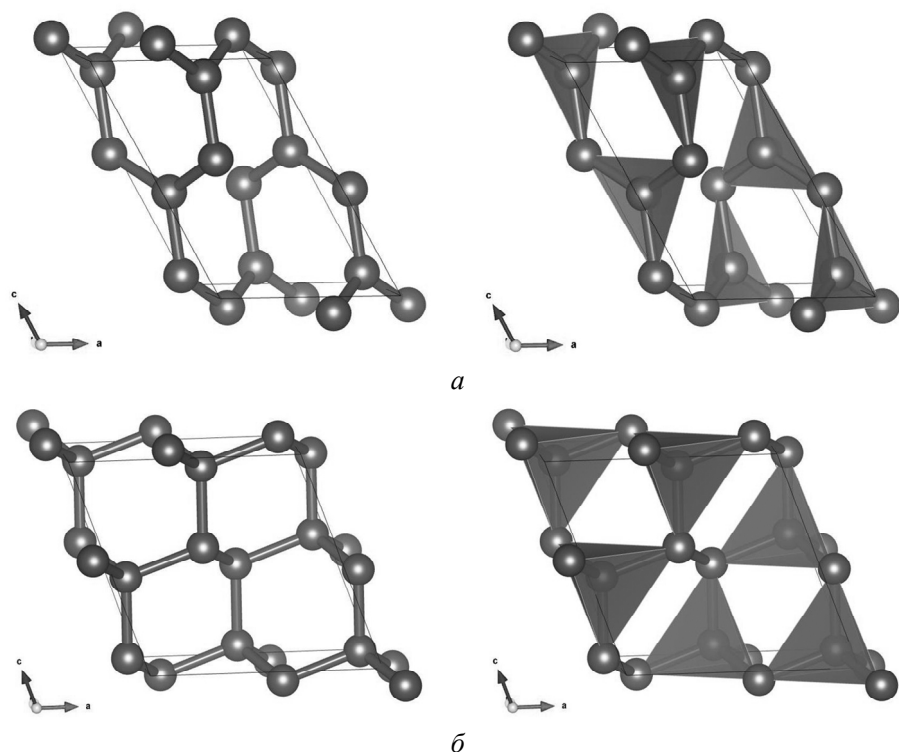


Рис. 1. Кристалічні структури нових моноклінних алотропів **ths** C<sub>8</sub> (а) та **dia** C<sub>8</sub> (б) у кулясто-паличковій (ліворуч) та поліедричній (праворуч) представленнях.

**Таблиця 1. Параметри кристалічної структури нових моноклінних алотропів C<sub>8</sub> та алмазу**

Просторова група	<i>m</i> -C <sub>8</sub>		Алмаз [26]
Топологія	<i>C2/c</i> (№ 15)	<i>C2/c</i> (№ 15)	<i>Fd-3m</i> (№ 227)
	<b>ths</b>	<b>dia</b>	<b>dia</b>
<i>a</i> , Å	3,135	4,366	3,56661
<i>b</i> , Å	4,020	2,516	3,56661
<i>c</i> , Å	4,689	4,361	3,56661
β, град	118,23	109,45	90,00
<i>V</i> <sub>комірка</sub> , Å <sup>3</sup>	52,07	45,16	45,3696
<i>V</i> /ат., Å <sup>3</sup>	6,509	5,645	5,6712
Густина, г/см <sup>3</sup>	3,064	3,533	3,517
Найкоротша довжина зв'язку, Å	1,41	1,54	1,54
∠C–C–C, град	118,17	109,50	109,47
Атомні позиції	<i>C</i> (8 <i>f</i> ) 0,592, 0,108, 0,924	<i>C</i> (8 <i>f</i> ) 0,563, ¼, 0,937	<i>C</i> (8 <i>a</i> ) 0, 0, 0
<i>E</i> <sub>зар</sub> , eВ	–68,99	–72,75	–72,94
<i>E</i> <sub>зар/ат.</sub> , eВ	–8,62	–9,09	–9,06
<i>E</i> <sub>кот/ат.</sub> , eВ	–2,02	–2,49	–2,5

Структуру другого моноклінного основного стану **dia**  $m\text{-C}_8$  показано на рис. 1, б. Як і в структурі  $m\text{-C}_8$ , всі вісім атомів в елементарній комірці займають однакові позиції Вайкоффа (8f). Моноклінний кут  $\beta = 109,47^\circ$  близький до кута  $sp^3$  C–C–C в алмазі. Міжатомна відстань,  $d(\text{C–C})$ , становить 1,54 Å, що дорівнює довжині одинарного зв'язку C–C в алмазі. Його енергія зв'язку (2,49 еВ/ат.) також співрозмірна з енергією зв'язку алмазу [6, 7], тоді як густина  $\rho = 3,533$  г/см<sup>3</sup> дещо вища, ніж в алмазу. Тому **ths**  $m\text{-C}_8$  слід вважати метастабільним, тоді як **dia**  $m\text{-C}_8$  близький до алмазу.

Якщо порівняти значення енергії та об'єму двох нових моноклінних алотропів вуглецю, то можна припустити, що **ths**  $m\text{-C}_8$  є об'ємною фазою низького тиску, на відміну від **dia**  $m\text{-C}_8$ , об'ємної фази високого тиску.

Тісний зв'язок між **dia**  $m\text{-C}_8$  і алмазом також впливає з порівняння їхніх рентгенівських дифракційних картин. На рис. 2 показано, що змодельовані картини мають дуже подібні дифракційні лінії. Кілька слабких додаткових ліній у дифракційній картині **dia**  $m\text{-C}_8$  можна вважати ознаками моноклінного викривлення кристалічної ґратки алмазу.

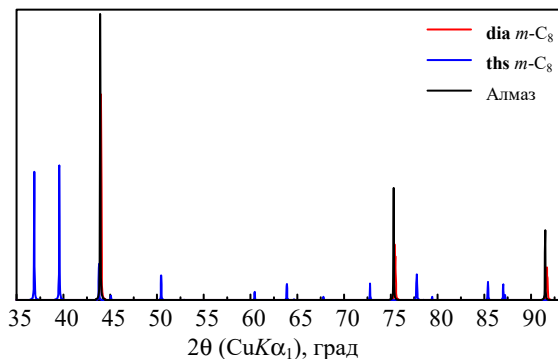


Рис. 2. Змодельовані рентгенівські дифракційні картини нових моноклінних алотропів вуглецю **ths**  $\text{C}_8$  (сині) та **dia**  $\text{C}_8$  (червоні) в порівнянні з алмазом (чорні).

### ПРОЕКЦІЇ ГУСТИНИ ЗАРЯДУ

На рис. 3 проєкції густини заряду показано жовтими об'ємами. На перетині площини можна спостерігати червоні сліди густини. На рис. 3, а, що стосується тригональної **ths**  $m\text{-C}_8$ , видно, що густина заряду є безперервною

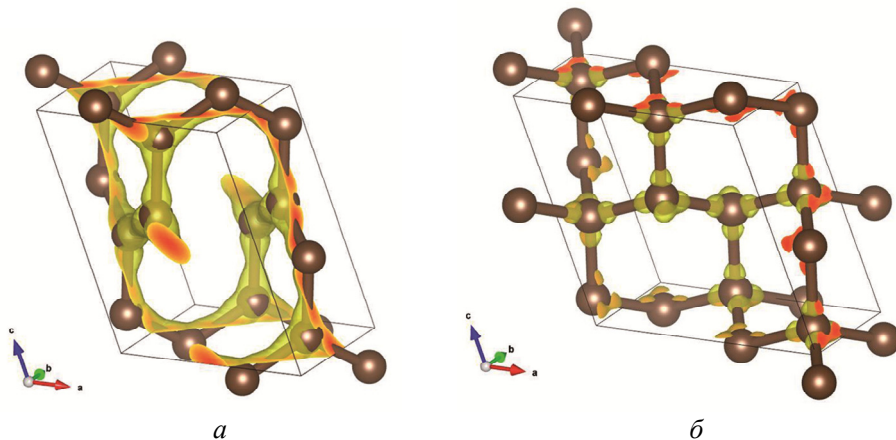


Рис. 3. Проєкції густини заряду нових моноклінних алотропів **ths**  $\text{C}_8$  (а) та **dia**  $\text{C}_8$  (б).

по всій комірці, тоді як на рис. 3, б, що стосується **dia**  $m$ -C<sub>8</sub>, спостерігали тетраедричні  $sp^3$ -подібні особливості, такі як жовті об'єми навколо ізолюваних один від одного атомів вуглецю. Така контрастна поведінка свідчить про те, що **ths**  $m$ -C<sub>8</sub> є провідним, тоді як **dia**  $m$ -C<sub>8</sub> є електронно-ізолюючим. Це явище буде надалі кількісно оцінено за допомогою розрахунків електронних зонних структур.

### РІВНЯННЯ СТАНУ ЕНЕРГІЯ–ОБ'ЄМ

Порівняльні енергетичні тренди для нових моноклінних вуглецевих алотропів було визначено з їхніх рівнянь стану на основі серії розрахунків повної енергії як функції об'єму. Отримані дані  $E(V)$  були підігнані до рівнянь стану Берча третього порядку [28], отримані криві  $E(V)$  показано на рис. 4. Як бачимо, **ths**  $m$ -C<sub>8</sub> є метастабільним як по відношенню до **dia**  $m$ -C<sub>8</sub>, так і до алмазу в усьому діапазоні експериментально доступних тисків. Крива  $E(V)$  для **dia**  $m$ -C<sub>8</sub> є стабільно вищою за криву алмазу, з невеликою різницею в енергії. Це свідчить про те, що спотворений алотроп є метастабільним по відношенню до алмазу в усьому діапазоні об'ємів. Однак утворення обох нових моноклінних алотропів можливе за високих тисків і високих температур як результат альтернативної метастабільної поведінки, найімовірніше, за дуже нерівноважних умов.

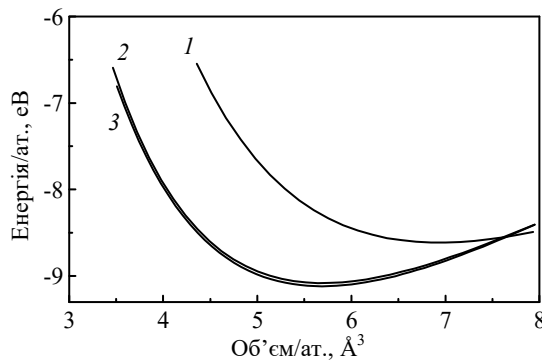


Рис. 4. Розрахована повна енергія на атом як функція об'єму нових моноклінних алотропів **ths** C<sub>8</sub> (1) та **dia** C<sub>8</sub> (2) та алмазу (3).

### МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Аналіз механічних властивостей нових моноклінних вуглецевих алотропів проведено через розрахунок пружних властивостей за допомогою скінченних викривлень ґратки та виведення пружних констант із залежності деформація–напруження.

Обидва алотропи повністю описуються розрахованими наборами пружних констант  $C_{ij}$  ( $i$  та  $j$  вказують напрямки), наведеними в табл. 2. Всі значення  $C_{ij}$  додатні, що вказує на механічно стійкі фази, які підпорядковуються правилам стійкості для моноклінної системи:

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \\ C_{44}C_{66} - 2C_{46} > 0, C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0, C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0.$$

Аналіз тензорів пружності було виконано за допомогою програмного забезпечення ELATE [17] та методу усереднення Фойгта [18]. Розраховані значення  $B_V$ ,  $G_V$ ,  $E_V$  наведено в табл. 3. Як і очікували, модулі пружності **ths**  $m$ -C<sub>8</sub>

нижчі, ніж в алмазу та **dia**  $m\text{-C}_8$ , тоді як модулі двох останніх алотропів майже ідентичні. Співвідношення  $\Pi$ 'ю ( $G_V/B_V$ ) **ths**  $m\text{-C}_8$  становить 0,68, що майже вдвічі менше, ніж співвідношення  $\Pi$ 'ю для **dia**  $m\text{-C}_8$  (1,18) та алмазу (1,19), що вказує на пластичність цього алотропа низької щільності [29].

**Таблиця 2. Константи пружності ( $C_{ij}$ ) нових моноклінних алотропів  $C_8$  та алмазу (всі значення в ГПа)**

Алотропи	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
<b>ths</b> $m\text{-C}_8$	388	341	195	518	923	396	193	252
<b>dia</b> $m\text{-C}_8$	1153	88	55	1180	1202	514	512	488
Алмаз [28]	1053	125				558		

**Таблиця 3. Механічні властивості нових моноклінних алотропів  $C_8$  у порівнянні з алмазом: Твердість за Віккерсом ( $H_V$ ), модуль всебічного стиску ( $B$ ), модуль зсуву ( $G$ ), модуль Юнга ( $E$ ), коефіцієнт Пуассона ( $\nu$ ), в'язкість руйнування ( $K_{Ic}$ )**

Алотропи	$H_V$				$B$		$G_V$	$E_V$	$\nu_V$	$K_{Ic}^\ddagger$
	$T^*$	$LO^\dagger$	$MO^\ddagger$	$CN^\S$	$B_0^*$	$B_V$				
	ГПа									
<b>ths</b> $m\text{-C}_8$	84	77	24	29	381	357	244	596	0,222	4.6
<b>dia</b> $m\text{-C}_8$	99	90	99	92	447	443	523	1127	0,077	6.3
Алмаз	98	90	100	93	445 <sup>**</sup>		530 <sup>**</sup>	1138 <sup>††</sup>	0,074 <sup>††</sup>	6,7 <sup>‡‡</sup>

\*Термодинамічна модель [19]

†Модель Ляхова–Оганова [20]

‡Модель Мажника–Оганова [21]

§Модель Chen–Niu [22]

\*\*[30]

†† Значення  $B_V$  та  $G_V$  розраховані із застосуванням ізотропного наближення

‡‡[31]

У табл. 3 також наведено значення твердості за Віккерсом, оцінені за допомогою чотирьох сучасних моделей твердості. Як було показано попередніх дослідженнях авторів, термодинамічна модель є найнадійнішою для надтвердих сполук легких елементів [32] і демонструє повну відповідність з наявними експериментальними даними [33]. Очевидно, що значення твердості, розраховані для **ths**  $m\text{-C}_8$  за допомогою емпіричних моделей Оганова–Ляхова та Chen–Niu, сильно занижені, оскільки ці моделі не працюють у випадку надтвердих фаз з коефіцієнтом  $\Pi$ 'ю, суттєво меншим за одиницю [32]. Тому можна зробити висновок, що обидва нові моноклінні алотропи належать до сімейства ультратвердих ( $H_V > 80$  ГПа) фаз з твердістю за Віккерсом, що наближається (**ths**  $m\text{-C}_8$ ) або навіть трохи перевищує (**dia**  $m\text{-C}_8$ ) твердість алмазу. В'язкість руйнування обох моноклінних алотропів нижча, ніж в алмазу (6,7 МПа·м<sup>1/2</sup> [31]), причому найбільшу різницю (~ 30 %) спостерігали для **ths**  $m\text{-C}_8$ .

### ФОНОННІ ЗОННІ СТРУКТУРИ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Для перевірки динамічної стабільності двох нових вуглецевих алотропів було досліджено їхні фононні властивості. Фононні зонні структури, отримані з високою роздільною здатністю (120 тис. точок) зони Бріллюена, згідно з

методом, запропонованим Того та Танакою [23], показано на рис. 5. Смуги (червоні лінії) розвиваються вздовж основних напрямків моноклінної зони Бріллюена (горизонтальна вісь  $x$ ), розділені вертикальними лініями для кращої візуалізації. Вертикальний напрямок (вісь  $y$ ) представляє частоти  $\omega$ , наведені в терагерцах (ТГц).

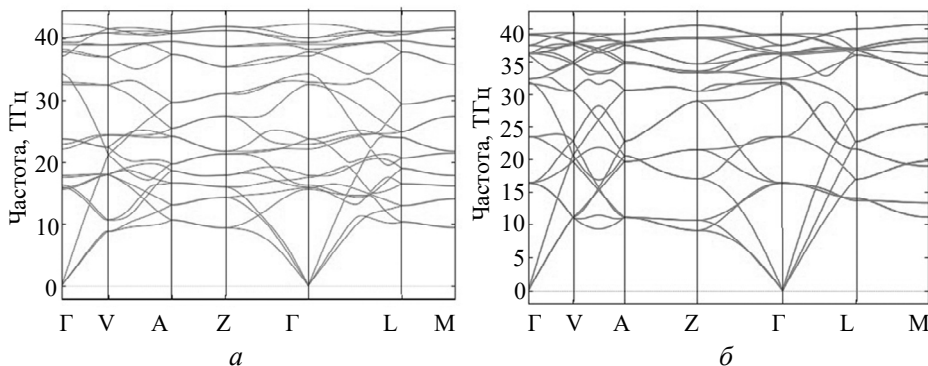


Рис. 5. Фоновні зонні структури нових моноклінних алотропів вуглецю вздовж головних напрямків моноклінної зони Бріллюена: **ths**  $C_8$  (а) і **dia**  $C_8$  (б).

Фоновна зонна структура кожної кристалічної системи включає  $3N$  смуг, де  $N$  – кількість атомів. Існують три акустичні моди, що починаються з нульової енергії ( $\omega = 0$ ) в точці  $\Gamma$  (центр зони Бріллюена) і простягаються до кількох терагерц, та  $3N-3$  оптичних мод за вищих енергій. Низькочастотні акустичні моди пов'язані з жорсткими модами трансляції (двома поперечними та однією поздовжньою) кристалічної ґратки. Розраховані фоновні частоти є позитивними, що вказує на динамічну стабільність обох алотропів  $m-C_8$ . Для **ths**  $m-C_8$  (див. рис. 5, а) максимальні фоновні частоти спостерігають вище 40 ТГц. Ця особливість пов'язана з досить короткою довжиною зв'язку  $C=C$  (1,41 Å) тригональних конструктивних одиниць цієї структури. У **dia**  $m-C_8$  (див. рис. 5, б) найвищі смуги спостерігають біля  $\sim 40$  ТГц, яке є близьким до значення, яке спостерігають для алмазу за допомогою раманівської спектроскопії [24], що підтверджує тісний зв'язок між **dia**  $m-C_8$  та алмазом.

Термодинамічні властивості двох моноклінних вуглецевих алотропів було розраховано з частот фононів за допомогою статистичного термодинамічного підходу [25] на високоточній сітці вибірки в зоні Бріллюена. Температурні залежності теплоємності за постійного об'єму ( $C_V$ ) та ентропії ( $S$ ) показано на рис. 6 у порівнянні з доступними експериментальними даними  $C_p$  для алмазу [36, 37]. Теплоємність та ентропія **ths**  $m-C_8$  значно вищі, ніж в алмазу, на відміну від **dia**  $m-C_8$ , термодинамічні властивості якого імітують властивості алмазу.

### ЕЛЕКТРОННІ ЗОННІ СТРУКТУРИ

Електронні структури двох нових алотропів вуглецю були розраховані за допомогою методу Augmented Spherical Wave (ASW) на основі DFT з урахуванням всіх електронів [24] і наближення GGA XC [15].

Електронні зонні структури двох нових вуглецевих алотропів було розраховано за допомогою методу доповненої сферичної хвилі на основі теорії функціонала густини з врахуванням всіх електронів [24] та наближення узагальненої градієнтної апроксимації і обмінно-кореляційних ефектів [15]. Результати показано на рис. 7. Смуги розвиваються вздовж основних напрямків

примітивної моноклінної зони Бріллюена. Уздовж вертикального напрямку нульовою енергією вважають рівень Фермі **ths**  $m\text{-C}_8$  (див. рис. 7, *a*) через відсутність енергетичної щілини, що робить систему металевою. Навпаки, **dia**  $m\text{-C}_8$  (див. рис. 7, *б*) має велику ( $\sim 5$  eV) заборонену зону між валентною зоною та порожньою зоною провідності, а нульовою енергією є валентна зона, тобто  $E_V$ . Щілина є непрямною, подібною для алмазу. Ці спостереження узгоджуються з проекцією густини заряду (див. рис. 3), яка показує безперервну густину по всьому **ths**  $m\text{-C}_8$  та переривчасту густину в **dia**  $m\text{-C}_8$ .

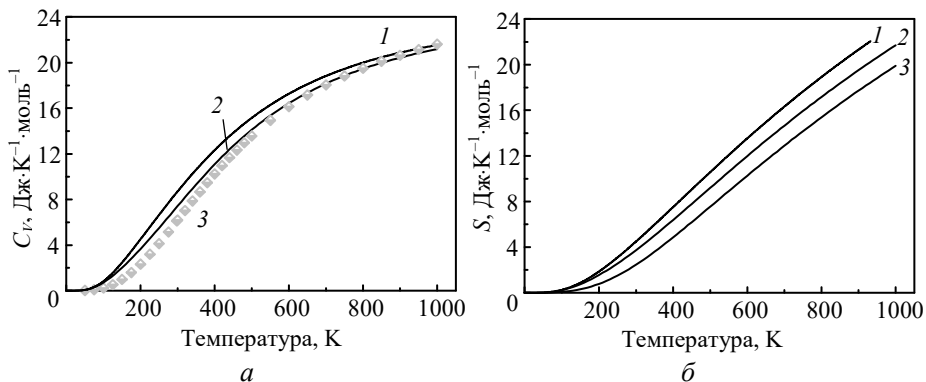


Рис. 6. Теплоємність за постійного об'єму  $C_V$  (*a*) та ентропія  $S$  (*б*) нових моноклінних алотропів вуглецю **ths**  $\text{C}_8$  (1) і **dia**  $\text{C}_8$  (2) порівняно експериментальними даними  $C_p$  алмазу (3) [36, 37].

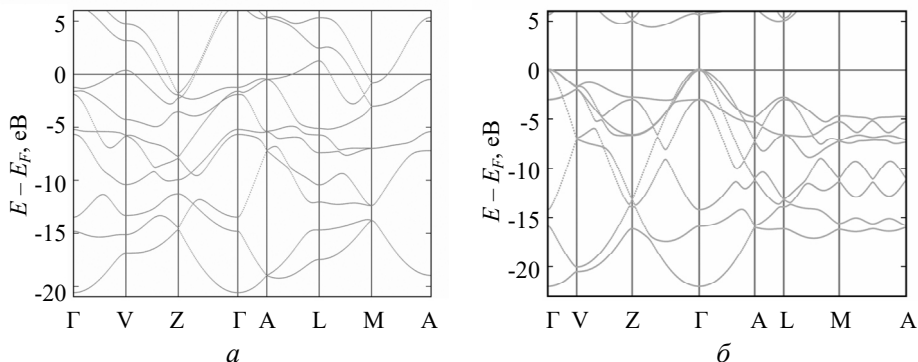


Рис. 7. Електронні зонні структури нових моноклінних алотропів карбону: **ths**  $\text{C}_8$  (*a*) та **dia**  $\text{C}_8$  (*б*).

## ВИСНОВКИ

На основі обґрунтування кристалохімічних принципів та квантово-механічних розрахунків кристалічних структур основного стану та енергетичних властивостей було запропоновано два нові моноклінні вуглецеві алотропи з центрованими в основі структурами (**ths**) та (**dia**), що належать до однієї просторової групи  $C2/c$ .

Кристалічна решітка **dia**  $m\text{-C}_8$  складається з тетраедрів  $C4$  і може вважатися спотвореним алмазом, на відміну від **ths**  $m\text{-C}_8$  з нижчою щільністю, який побудований з тригональних вуглецевих одиниць. Обидва алотропи виявилися когезійними та механічно стабільними, з позитивними наборами пружних констант.

Фононні зонні структури підтверджують, що вони також динамічно стабільні з позитивними частотами до найвищих значень (~ 40 ТГц).

Твердість за Віккерсом, оцінена за різними моделями, кваліфікує обидва алотропи як надтверді, причому твердість **dia**  $m$ -C<sub>8</sub> дорівнює або навіть перевищує твердість алмазу. Електронні зонні структури показують, що **dia**  $m$ -C<sub>8</sub> переважно ізолююча, тоді як **ths**  $m$ -C<sub>8</sub> є металевою.

## ФІНАНСУВАННЯ

Дану роботу не було профінансовано із зовнішніх джерел.

## КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

S. F. Matar<sup>1</sup>, V. L. Solozhenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lebanese German University (LGU), Sahel Alma, Jounieh, Lebanon

<sup>2</sup>LSPM-CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France

Novel ultrahard monoclinic carbon allotropes from crystal structure engineering and first principles

*Two novel monoclinic (space group C2/c) carbon allotropes,  $m$ -C<sub>8</sub>, with **ths** and **dia** topologies, were proposed through crystal structure engineering. The **ths** allotrope is built by three-dimensional tiling of trigonal carbon units, which is different from tiling of C4 tetrahedra in the case of **dia**  $m$ -C<sub>8</sub>. Structural studies were supported by density functional theory (DFT)-based calculations of ground state structures and energy-derived properties. Extensive investigations of cohesive energies, energy-volume equations of state, mechanical (elastic constants and moduli, hardness) and dynamical (e.g., phonons) properties revealed the new allotropes to be cohesive and stable both mechanically and dynamically. Although they are metastable compared to diamond, their formation is possible under non-equilibrium conditions as a result of alternative metastable behavior.*

**Keywords:** carbon allotropes, DFT, crystal structure, topology, hardness, EOS, phonons, electronic band structure.

1. 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, no. 7. P. 3576–3586.
2. 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, no. 37. P. 10962–10976.
3. SACADA (Samara Carbon Allotrope Database) <http://www.sacada.info>
4. Matar S.F., Etourneau J., Solozhenko V.L. First-principles investigations of tricarbon: From the isolated C<sub>3</sub> molecule to a novel ultra-hard anisotropic solid. *Carbon Trends.* 2022. Vol. 6, art. 100132.
5. Matar S.F., Eyert V., Solozhenko V.L. Novel ultrahard extended hexagonal C<sub>10</sub>, C<sub>14</sub> and C<sub>18</sub> allotropes with mixed  $sp^2/sp^3$  hybridizations: Crystal chemistry and *ab initio* investigations. *C – J. Carbon Res.* 2023. Vol. 9, no. 1, art. 11.
6. 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<sub>6</sub> ('neoglitter'). *Diam. Relat. Mater.* 2023. Vol. 133, art. 109747.
7. Matar S.F., Solozhenko V.L. Crystal chemistry and *ab initio* investigations of new hard tetragonal C<sub>9</sub> and C<sub>12</sub> allotropes with edge- and corner-sharing C4 tetrahedra and diamond-related properties. *Prog. Solid State Chem.* 2023. Vol. 71, art. 100415.
8. Matar S.F., Solozhenko V.L. Novel ultrahard carbon allotropes from crystal chemistry and first principles: rhombohedral ene-C<sub>21</sub> and yne-C<sub>24</sub>. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 6, P. 405–414.
9. Matar S.F., Solozhenko V.L. Novel superhard tetragonal hybrid  $sp^3/sp^2$  carbon allotropes C<sub>x</sub> (x = 5, 6, 7): Crystal chemistry and *ab initio* studies. *C–J. Carbon Res.* 2024. Vol. 10, no. 3, art. 64.
10. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B.* 1964. Vol. 136, no. 3. P. 864–871.

11. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*. 1965. Vol. 140. P. 1133–1138.
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, no. 16. P. 11169–11186.
13. Kresse G., Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave. *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59, no. 3. P. 1758–1775.
14. Blöchl P.E. Projector augmented wave method. *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 50, no. 24. P. 17953–17979.
15. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. The Generalized Gradient Approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, no. 18. P. 3865–3868.
16. 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, no. 2, art. 886.
17. 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, no. 27, art. 275201.
18. Voigt W. Über die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Annal. Phys.* 1889. Vol. 274, no.12. P. 573–587.
19. 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, no. 6. P. 368–378.
20. Lyakhov A.O., Oganov A.R. Evolutionary search for superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84, no. 9, art. 092103.
21. Mazhnik E., Oganov A.R. A model of hardness and fracture toughness of solids. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 126, no. 12, art. 125109.
22. Chen X.-Q., Niu H., Li D., Li Y. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19, no. 9. P. 1275–1281.
23. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* 2015. Vol. 108. P. 1–5.
24. Eyert V. Brillouin-Zone integration. In: *The Augmented Spherical Wave Method. Lecture Notes in Physics*. Vol. 849. Springer: Berlin, Heidelberg, 2012.
25. Momma K., Izumi F. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011. Vol. 44, no. 6. P. 1272–1276.
26. 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, no. 1. P. 39–48.
27. Birch F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K. *J. Geophys. Res.* 1978. Vol. 83, no. B3. P. 1257–1268.
28. Matar S.F., Solozhenko V.L. Denser than diamond: Novel ultrahard orthorhombic C<sub>12</sub>. *J. Mater. Sci.* 2025. Vol. 60. P. 12494–12503.
29. 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.
30. 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, no. 13, art. 130901.
31. Munro R., Freiman S., Baker T. Fracture toughness data for brittle materials. *NIST Inter-agency/Internal Report (NISTIR)*. 1998. No. 6153. 153 p.
32. 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, no. 2, art. 886.
33. Matar S.F., Solozhenko V.L. Crystal chemistry and *ab initio* prediction of ultrahard rhombohedral B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> and BC<sub>2</sub>N. *Solid State Sci.* 2021. Vol. 118, art. 106667.
34. Krishnan R.S. Raman spectrum of diamond. *Nature*. 1945. Vol. 155, no. 3928, art. 171.
35. Dove M.T. *Introduction to lattice dynamics*. Cambridge University Press: New York, 1993.
36. DeSorbo W. Specific heat of diamond at low temperatures. *J. Chem. Phys.* 1953. Vol. 21, no. 5. P. 876–880.
37. Victor A.C. Heat capacity of diamond at high temperatures. *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 36, no. 7. P. 1903–1911.

Надійшла до редакції 01.07.25

Після доопрацювання 01.07.25

Прийнята до опублікування 10.07.25