

S. F. Matar

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

Новий щільний і надтвердий тетрагональний та орторомбічний C₁₀: обґрунтування на основі кристалохімії та дослідження методом теорії функціонала густини

На основі кристалохімічного пошуку та теорії функціонала густини запропоновано оригінальні тетрагональні та орторомбічні алотропи C₁₀ із надзвичайно високою щільністю та надзвичайною твердістю. Такі властивості пов'язані з особливим розташуванням спотворених спільних кутів, а також короткими зв'язками C–C. Отримані структури відзначаються оригінальною топологією. Фононні зонні структури мають стабільні низькочастотні акустичні моди, а також вищі оптичні моди зі смугою 40 ТГц, близькою до експериментальної лінії Рамана алмазу для орторомбічного алотропа. Розрахована крива питомої теплоємності C_V відповідає експериментальним значенням теплоємності для алмазу, особливо для орторомбічного C₁₀. Електронна зонна структура проявляє напівпровідникові та ізоляційні властивості для тетрагональних та орторомбічних алотропів відповідно.

Ключові слова: теорія функціонала густини, алмаз, кристалохімія, фонони, щільність, твердість, питома теплоємність, зонна структура.

ВСТУП

Для збагачення сфери досліджень вуглецю в твердому стані штучні алотропи вуглецю, що наближаються до властивостей алмазу (C₈) внаслідок високої щільності ($\rho = 3,52 \text{ г/см}^3$), було визначено як метастабільні завдяки сучасним комп'ютерним кодам, таким як CALYPSO, оснащеним технікою структурного пошуку рою частинок [1]. Було виявлено алотропи, що мали ± 2 атоми вуглецю зі стехіометрією C₆, з одного боку, і вищою стехіометрією C₁₀, з іншого, з більшою щільністю і, як наслідок, вищою твердістю [2, 3]. В дослідженні [4] використовували підходи структурної інженерії, які іноді супроводжувалися несподіваними відкриттями. В цих дослідженнях запропоновані структури, як правило, підтверджено розрахунками оптимізації геометрії до основного стану в рамках добре відпрацьованого основного методу квантової механіки – теорії функціонала густини (ТФГ) [5, 6]. Фізичні величини, що залежать від енергії структури основного стану, такі як механічні, динамічні, термодинамічні, можуть бути проаналізовані, що дозволяє скласти повний опис алотропів. Алотропи вуглецю каталогізовано в базі даних вуглецю SACADA [7] і з погляду топології позначено жирним шрифтом, наприклад, “**dia**” для алмазу, завдяки онлайн-програмі TopCryst [8].

У даному дослідженні продовжено розробку надщільних алотропів вуглецю, пов'язаних з алмазом, за допомогою створення оригінального C₁₀ в тетрагональній та орторомбічній системах. Що стосується (кубічного) алма-

зу (C_8), додаткові (два) атоми вуглецю призводять до спотворення тетраедрів, з'єднаних між собою через спільні вершини та з'єднаннями C–C між тетраедрами, що приводить до високої щільності та, як наслідок, великої твердості, як показано в представленій роботі для стехіометрії C_{10} . Ці особливості можуть бути важливими для кращого розуміння кристалохімії твердого стану алотропів вуглецю, пов'язаних з алмазом, щодо твердості. Фізичні властивості обговорюють з урахуванням структур фононних зон, температурної залежності питомої теплоємності C_V та електронних структур зон, що демонструють слабо металеві, напівпровідникові або ізоляційні властивості.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТА МЕТОДОЛОГІЯ РОЗРАХУНКІВ

Визначення структур основного стану, що відповідають мінімальній енергії, та прогнозування їхніх механічних і динамічних властивостей було виконано в рамках ТФГ за допомогою пакета моделювання Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [9, 10], який використовує метод Projector Augmented Wave (PAW) [10, 11] для атомних потенціалів. Ефекти обмінної кореляції (ОК) ТФГ було враховано з використанням узагальненої градієнтної апроксимації (УГА) [12]. Релаксацію атомів до структур основного стану було виконано за допомогою алгоритму спряженого градієнта згідно з Press та ін. [13]. Метод тетраедрів Блехля [14] з поправками до схеми Метфесселя і Пакстона [15] було використано відповідно для оптимізації геометрії та розрахунків енергії. Інтеграли зони Бріллюена (ЗБ) було апроксимовано спеціальним k -точковим відбором зразків відповідно до Monkhorst і Pack [16]. Структурні параметри було оптимізовано до тих пір, поки атомні сили не стали нижчими за $0,02 \text{ eV/\AA}$, а всі компоненти напруги $< 0,003 \text{ eV/\AA}^3$. Розрахунки збігалися за порогової енергії 400 eV для набору плоских хвиль з погляду інтеграції k -точок у взаємному просторі з використанням все більшої автоматичної сітки $k_x \times k_y \times k_z$ відповідно до симетрії ґратки, тобто тетрагональної та орторомбічної, щоб отримати остаточну збіжність і релаксацію до нульових деформацій для оригінальних стехіометрій, наведених у цій роботі. В ході подальшої обробки електронних структур основного стану оперували проекціями густини заряду на вузли ґратки.

Механічну стабільність було отримано в результаті розрахунку пружних констант C_{ij} , які потім було оброблено за допомогою онлайн-інструменту ELATE, призначеного для аналізу тензорів пружності [17]. Програма надає модулі всебічного стиску (B) і зсуву (G) пружності за різними методами усереднення; у даному разі було використано метод Фойгта [18]. Для оцінки твердості за Віккерсом (H_V) на основі пружних констант було використано два методи мікроскопічної теорії твердості, запропоновані Tian та ін. [19] і Chen та ін. [20].

Динамічну стабільність було підтверджено позитивними значеннями фононів. Відповідні фононні зонні структури було отримано з високою роздільною здатністю гексагональної зони Бріллюена відповідно до Того та ін. [21]. Експериментальні дані про питому теплоємність алмазу, необхідні для оцінки розрахункових результатів трьох 3D алотропів, було використано з [22]. Електронні зонні структури отримано за допомогою методу приєднаних сферичних хвиль на основі повноелектронної ТФГ [23] та функціонала УГА обмінної кореляції [12]. Для візуалізації кристалічних структур та густини заряду було використано програму VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [24].

КРИСТАЛОХІМІЯ

З використанням підходу, заснованого на структурній інженерії, автори нещодавно запропонували гексагональну структуру C_6 з ще вищою щільністю, ніж результати у [2, 3]. Щільність C_6 $\rho \sim 3,66 \text{ г/см}^3$ [25] зумовлена значною деформацією спотворених тетраедрів зі спільними кутами $\angle C-C-C = 90,5^\circ$ і $108,7^\circ$. Гексагональний C_6 мав топологію **qtz** (подібну до кварцу, позначають топологічні характеристики зазвичай жирним шрифтом, а не цифрами) з єдиною 6-кратною позицією Вайкоффа для вуглецю і внесений до бази даних SACADA під номером 1190. Такі особливості спотворених тетраедрів C_4 зі спільними кутами дозволяють отримати нові тетрагональні та орторомбічні C_{10} , виявлені як з кутами, так і з $C-C$, що з'єднують спотворені тетраедри.

У табл. 1 наведено параметри кристалів, а ескізи структур показано на рис. 1 за допомогою кульково-стрижневих та поліедральних (тетраедральних) зображень. Тетрагональний алотроп було ідентифіковано в просторовій групі $P4_222$ (№ 93) з двома позиціями Вайкоффа для вуглецю, як показано на рис. 1, а за допомогою білих (центр тетраедра) та коричневих сфер. Тетраедри були деформовані з кутами $\angle C-C-C = 95^\circ$ і 106° , що відрізняються від регулярного алмазного тетраедра з $\angle C-C-C = 109,47^\circ$. Вони з'єднані між собою сегментами $C-C$ довжиною $1,55 \text{ \AA}$. Щільність є великою ($3,506 \text{ г/см}^3$), але залишається меншою, ніж алмазу. Енергія когезії, отримана за допомогою вирахування енергії ізолизованого вуглецю $-6,6 \text{ еВ/ат}$, становить $-1,79 \text{ еВ/ат}$, що нижче за енергію когезії алмазу $-2,49 \text{ еВ/ат}$. За допомогою програми TopCryst для ідентифікації топології [8] їй було присвоєно оригінальний код 4^4T1223-HZ .

Таблиця 1. Параметри кристалічної структури нових тетрагональних і орторомбічних C_{10} з оригінальною топологією

Просторова група Топологія	$P4_222$ (№93) 4^4T1223-HZ	$Pnnn$ (№48) 4^4T1164-HZ
$a, \text{ \AA}$	2,7795	7,1317
$b, \text{ \AA}$		3,0212
$c, \text{ \AA}$	7,3436	2,5828
$V_{\text{ґратка}}, \text{ \AA}^3$	56,73	55,65
$V_{\text{атом}}, \text{ \AA}^3$	5,67	5,56
Відстань $C-C, \text{ \AA}$	1,55 / 1,59	1,51 / 1,63
$\angle C-C-C, \text{ град}$	95 / 106	96 / 136
Атомні позиції	$C1(2d) 1/2 0 0$ $C2(8p)$ 0,2604, 0,3452, 0,1468	$C1(2a) 0,0,0$ $C2(8m)$ 0,3468, 0,1485, 0,3646
Щільність $\rho, \text{ г/см}^3$	3,506	3,580
$E_{\text{заг}}, \text{ еВ}$	-83,93	-82,24
$E_{\text{ког/ат}}, \text{ еВ}$	-1,79	-1,64

Що стосується орторомбічного алотропа C_{10} , його було ідентифіковано в просторовій групі $Pnnn$ (№ 48). Структура показана на рис. 1, б і має топо-

гію 4^4T1164-HZ . Таке маркування було раніше визначено для орторомбічного C_{10} [2], структура якого показана на рис. 1, в. Порівнювання рис. 1, в з рис. 1, б не може виявити жодних структурних взаємозв'язків. Крім виявлення різних структур, відзначено, що досліджуваний C_{10} має вищу щільність $3,58 \text{ г/см}^3$ (проти $3,56 \text{ г/см}^3$) [2]. Це буде обговорено нижче під час розгляду механічних властивостей, оскільки його твердість за Віккерсом $H_V = 88,5 \text{ ГПа}$ нижча за твердість, отриману для досліджуваного орторомбічного алотропа C_{10} ($H_V = 92 \text{ ГПа}$). Як і в тетрагональному C_{10} , вуглець належить до двох позицій Вайкоффа (табл. 1), як показано на рис. 1, б білими та коричневими кульками. Тетраедри є кутовими, а також із сегментними з'єднаннями; таке розташування може пояснити менший атомний об'єм порівняно з тетрагональним алотропом і більшу щільність $\rho = 3,580 \text{ г/см}^3$ порівняно з тетрагональним C_{10} . Когезивна енергія дещо менша, ніж у тетрагонального алотропа, і обидва залишаються менш когезивними, ніж алмаз; два алотропи C_{10} можна вважати метастабільними.

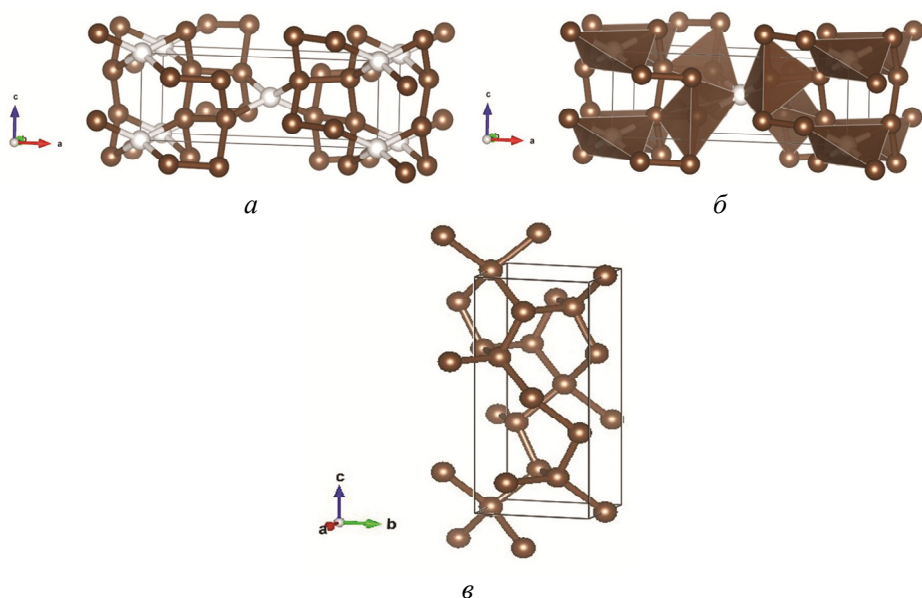


Рис. 1. Ескізи кристалічних структур у вигляді кульок і стрижнів та багатограних (тетраедричних) проекцій: а – тетрагональний C_{10} ; б – орторомбічний C_{10} ; в – орторомбічний C_{10} , див. [2].

Проекція густини заряду

На цьому етапі стає актуальним встановлення якісного хімічного обґрунтування щодо порівняльного розподілу зарядів між двома алотропами C_{10} . На рис. 2 показано відповідні проекції густини заряду, позначені жовтими об'ємами. На перетині площини червоні ділянки вказують на великі концентрації заряду. У тетрагональному C_{10} (рис. 2, а) спостерігали безперервну інтенсивну щільність заряду, позначену жовтими об'ємами, що відповідають зв'язкам С–С. Жовті об'єми в центральному С (C1 у табл. 1) мають спотворену тетраедричну форму, що відповідає спотвореним тетраедрам. З іншого боку, на рис. 2, б, що стосується орторомбічного C_{10} , спостерігали менш спотворені тетраедричні форми жовтих об'ємів центрального атома (C1 у центрі комірки). З цього аналізу можна очікувати існування різних електронних структур з менш ізолюючим характером орторомбічного C_{10} .

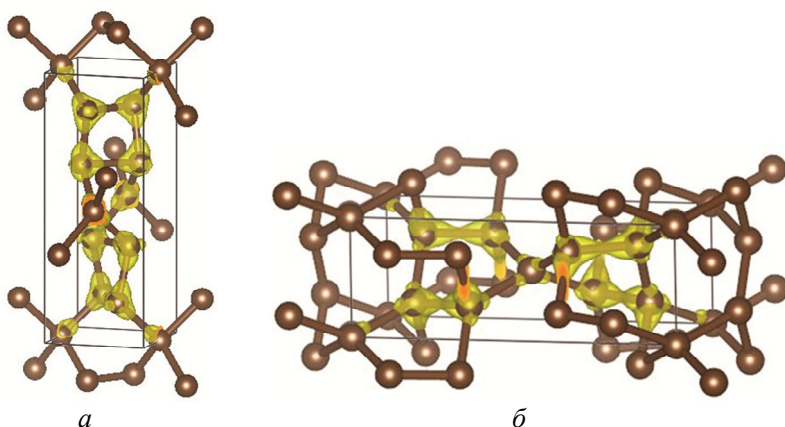


Рис. 2. Ескізи кристалічних структур у вигляді кульок і стрижнів, що показують жовті об'єми щільності заряду: *a* – тетрагональний C_{10} ; *б* – орторомбічний C_{10} .

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ З ПРУЖНИХ КОНСТАНТ

Дослідження механічних властивостей базувалося на виконанні скінченних деформацій ґратки та виведенні пружних констант із залежності деформація–напруження. Розраховані набори пружних констант C_{ij} (i та j позначають напрямки) наведено в табл. 2. У верхній частині, де показано C_{ij} , усі значення є додатними, що свідчить про стабільність, водночас слід зауважити наявність більших значень для орторомбічного C_{10} через більшу щільність.

Таблиця 2. Константи пружності C_{ij} й усереднені за Фойгтом модулі всебічного стиску B_V і зсуву G_V та твердості за Віккерсом H_V , ГПа

C_{ij}	C_{11}	C_{22}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B_V	G_V	G_V/B_V	H_V^1	H_V^2
Тетрагональні	778	93	778	66	1198	396	454	454	356	429	1,205	83	84
Орторомбічні	1207	60	939	41	1020	496	503	469	405	489	1,207	91	92

Примітка. Твердість за Віккерсом H_V приведено для двох моделей.

З використанням програми ELATE [17] отримано модулі всебічного стиску (B) та зсуву (G) через усереднення пружних констант за методом Фойгта [18], які наведено в другій частині табл. 1. Більші значення B_V та G_V можна спостерігати для орторомбічного C_{10} порівняно з тетрагональним C_{10} і в межах значень, прийнятих для алмазу у [27]. Коефіцієнт Пуа $G_V/B_V \sim 1,21$ є ознакою крихких фізичних систем, таких як алмаз. Модуль зсуву $G_V = 489$ ГПа орторомбічного C_{10} можна відзначити як вищий за $G_V = 484$ ГПа у [2].

Отриману твердість за Віккерсом H_V було розраховано за двома моделями мікроскопічної теорії твердості:

$$H_V^1 = 0,92(G_V/B_V)^{1,137} G_V^{0,708}; \quad [19]$$

$$H_V^2 = 2(G_V^3/B_V^2)^{0,585} - 3. \quad [20]$$

У другій частині табл. 2 наведено значення H_V , розраховані за двома методами: $H_V \sim 83$ ГПа тетрагонального C_{10} нижче за твердість алмазу з $H_V = 95$ ГПа [27], тоді як орторомбічний C_{10} має значення, ближчі до алмазу, з $H_V \sim$

92 ГПа. Зауважимо, що це значення більше за те, що було розраховано для орторомбічного C_{10} [2] з 88,5 ГПа.

ДИНАМІЧНІ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Фононні зонні структури

Для перевірки динамічної стабільності двох алотропів вуглецю було проведено аналіз їхніх фононних властивостей. Структури фононних зон, отримані з високою роздільною здатністю відповідних зон Бріллюєна відповідно до методу, запропонованого Того та ін. [21], показано на рис. 3. Зони (червоні лінії) проходять уздовж основних напрямків зон Бріллюєна. Сегменти зон Бріллюєна розділені вертикальними лініями для кращої візуалізації. Вертикальний напрямок (вісь y) представляє частоти ω , задані в терагерцах (ТГц).

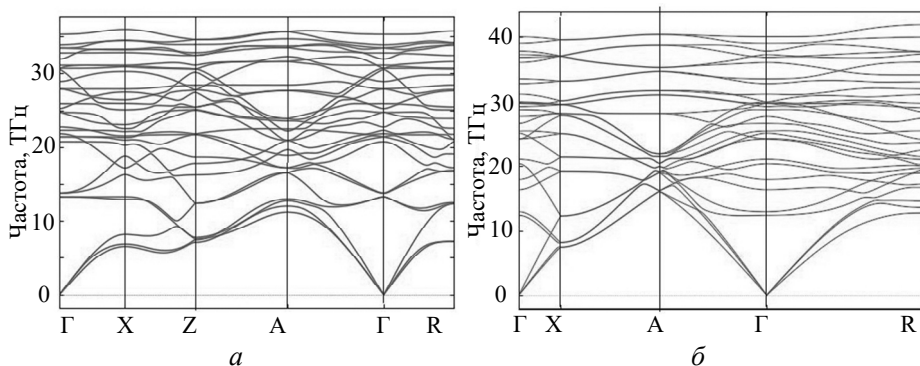


Рис. 3. Фононні зонні структури тетрагонального (а) і орторомбічного (б) C_{10} .

Зонні структури включають $3N$ зон, що описують три акустичні моди, які починаються з нульової енергії ($\omega = 0$) у точці Γ , центрі зон Бріллюєна, і досягають декількох терагерц, з одного боку, і $3N-3$ оптичних мод для вищих енергій, з іншого боку. Низькочастотні акустичні моди пов'язані з жорсткими модами перенесення (дві поперечні і одна поздовжня) кристалічної ґратки. Розраховані частоти фононів є позитивними, що вказує на динамічну стабільність обох алотропів. В орторомбічному C_{10} найвищі фонони мають частоту ~ 40 ТГц, що наближається до значення, спостережуваного для алмазу за допомогою раманівської спектроскопії [28], що дозволяє підтвердити взаємозв'язок між ними. Таке твердження ґрунтується на подальшому аналізі теплових властивостей двох алотропів.

Залежність теплоємності від температури

Термодинамічні властивості двох алотропів були розраховані на основі частот фононів з використанням статистичного термодинамічного підходу [29] на високоточній сітці вибірки у відповідних зонах Бріллюєна. Залежність теплоємності за постійного об'єму (C_V) від температури представлена на рис. 4 в порівнянні з доступними експериментальними даними C_V для алмазу [22]. Розрахована крива для тетрагонального C_{10} (рис. 4, а) показує значне відхилення від експериментальних точок алмазу ($\circ$). З іншого боку, для іншого C_{10} (рис. 4, б) підтверджено кращу збіжність з експериментальними точками алмазу.

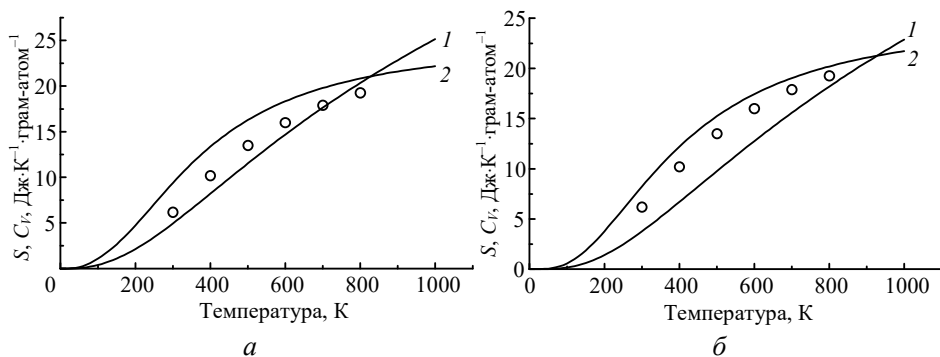


Рис. 4. Температурна залежність ентропії S (1), питомої теплоємності C_V (2) та експериментальні значення C_V для алмазу (○) для тетрагонального C₁₀ SG 93 (а) та орторомбічного C₁₀ SG 48 (б).

ЕЛЕКТРОННІ ЗОННІ СТРУКТУРИ

З використанням параметрів кристалів, наведених у табл. 1, було отримано електронні зонні структури для 3D алотропів вуглецю за допомогою методу розширеної сферичної хвилі на основі теорії функціонала густини для всіх електронів [23] та з використанням узагальненої градієнтної апроксимації [12]. Зонні структури показано на рис. 5, а, б. Зони розвиваються вздовж основних напрямків відповідної зони Бріллюена. У вертикальному напрямку обидва рисунки демонструють енергетичну щілину для обох систем. На рис. 5, а спостерігали непряму енергетичну щілину менше 1 еВ між XV (валентною зоною) і ZC (зоною провідності). З іншого боку, орторомбічний C₁₀ (рис. 5, б) демонструє більшу щілину, близьку до 5 еВ (енергетичну щілину алмазу), також з непрямым характером між YV (валентною зоною) і Г_C (зоною провідності). Це пов'язано з відмінностями в структурах розташування тетраедрів, як обговорювалося вище (див. рис. 1).

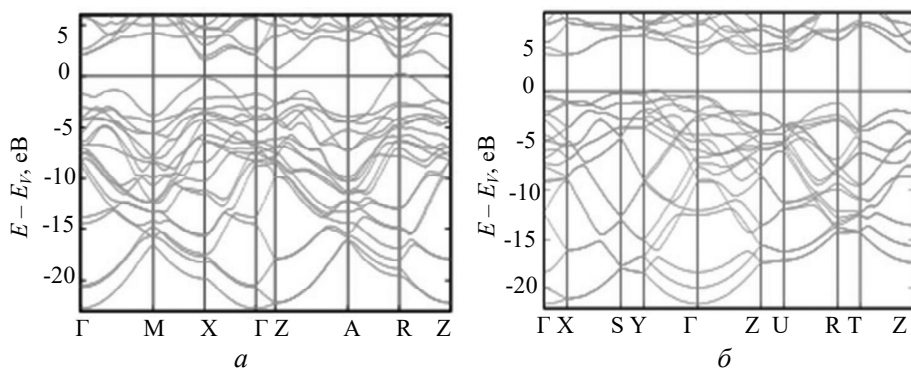


Рис. 5. Електронна зонна структура тетрагонального (а) і орторомбічного (б) C₁₀.

ВИСНОВКИ

Передбачення нових алотропів вуглецю дозволяє збагатити сферу досліджень у галузі наук про тверді тіла (фізика та хімія). Це особливо актуально, коли йдеться про систематизацію тенденцій у цілісному баченні, як це було нещодавно запропоновано для чергування стехіометрій C_{4+2m} з непарними або парними значеннями цілого числа m [30]. Такі зусилля, засновані на кри-

сталохімічних дослідженнях та теорії функціонала густини, дозволяють запропонувати нові системи, як це зроблено в даній роботі для стехіометрії C_{10} , вписаної в дві різні кристалічні системи, а саме тетрагональну та орторомбічну. Хоча обидві вони є метастабільними і мають високу твердість, слід пам'ятати, що для синтезу таких штучних алотропів потрібні спеціальні експериментальні умови.

ФІНАНСУВАННЯ

Це дослідження не отримувало зовнішнього фінансування.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автор заявляє про відсутність конфлікту інтересів.

S. F. Matar

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

Novel dense and super hard tetragonal and orthorhombic C_{10} :

Crystal chemistry rationale and DFT investigations

Based on crystal chemistry search and density functional theory (DFT), original tetragonal and orthorhombic C_{10} allotropes are proposed with super dense and ultra hard behaviors. Such properties pertain to the exceptional arrangement of distorted corner sharing as well as short C–C connections. The resulting structures are characterized by original topologies. Phonon band structures show stable low frequency acoustic modes as well as higher optic modes with 40 THz band close to experimental diamond Raman line for the orthorhombic allotrope. The calculated specific heat C_V curve shows shape agreement with experimental diamond values particularly for orthorhombic C_{10} . The electronic band structure exhibits semi-conducting and insulating behaviors for tetragonal and orthorhombic allotropes respectively.

Keywords: DFT, diamond, crystal chemistry, phonons, density, hardness, specific heat, band structure.

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. Wei Q., Tong W., Yang R., Yan H., Wei B., Zhang M., Yang X., Zhang R. C_{10} : A new superdense carbon allotrope. *Phys. Lett. A*. 2019. Vol. 383, no. 28, art. 125861.
3. Li S., Zhang J., Wang J., Guan S., Li Y. Dense as diamond: Pn- C_{10} , a superhard sp^3 carbon allotrope. *Appl. Phys. Lett.* 2021. Vol. 118, art. 012107.
4. Matar S.F. Novel super hard orthorhombic and hexagonal C_{12} allotropes: crystal structure rationale and DFT investigations. *Struct. Chem.* 2025. <https://doi.org/10.1007/s11224-025-02576-6>
5. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*. 1964. Vol. 136. P. 864–871.
6. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*. 1965. Vol. 140. P. 1133–1138.
7. 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.
8. 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, no. 1. P. 250–265.
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*. 1994. 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. Cambridge University Press: New York, 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. Methfessel M., Paxton A.T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 40. P. 3616–3621.
16. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special k-points for Brillouin Zone integration. *Phys. Rev. B*. 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.
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, art. 275201.
18. Voigt W. Über die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Ann. Phys.* 1889. Vol. 274. P. 573–587.
19. 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.
20. 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.
21. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* 2015. Vol. 108. P. 1–5.
22. Victor A.C. Heat capacity of diamond at high temperatures. *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 36. P. 1903–1911.
23. Eyert V. Basic notions and applications of the augmented spherical wave method. *Int. J. Quantum Chem.* 2000. Vol. 77. P. 1007–1031.
24. Momma K., Izumi F. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
25. 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.
26. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Cryst.* 2003. Vol. 36. P. 7–11.
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. Vol. 155, art. 171.
29. Dove M.T. Introduction to lattice dynamics. Cambridge University Press, 1993.
30. Matar S.F. Transformation from ultradense/ultrahard/weakly-metallic **sql**-C₆ to dense/superhard/insulating Diamond-like **dia**-C₈ inscribed in a series of “C_{4+2m}” allotropes (*m*: odd or even integer); Crystal Chemistry and DFT investigations. *Prog. Solid State Chem.* 2026. Vol. 82, art. 100573.

Надійшла до редакції 10.12.25

Після доопрацювання 10.12.25

Прийнята до опублікування 10.12.25