

S. F. Matar

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

**Тригональні (sp^2) та тетраедральні (sp^3)
вихідні орторомбічні алотропи C_{12}
із надтвердими властивостями;
кристалоінженерія та дослідження методом
теорії функціонала густини**

На основі кристалоінженерії та оптимізації геометрії без обмежень для структур основного стану за допомогою розрахунків на основі квантової теорії функціонала густини запропоновано два нових орторомбічних алотропи: $trig.-C_{12}$ з тригональною конфігурацією $C(sp^2)$ та $tetr.-C_{12}$ з тетраедральною конфігурацією $C(sp^3)$. Два алотропи в просторовій групі $P2_12_12_1$ були ідентифіковані з оригінальними топологіями $3,3,4T2$ та $cai-4,4-Pnma$ відповідно. Обидва є метастабільними та мають надтверді властивості, причому $tetr.-C_{12}$ має більшу щільність та твердість. Електронні структури зон показують, що $trig.-C_{12}$ є провідником, а $tetr.-C_{12}$ – напівпровідниковим.

Ключові слова: алотропи вуглецю, теорія функціонала густини, твердість, електронні зонні структури.

ВСТУП

Тема дослідження алотропів вуглецю – особливо тих, що наближаються до фізичних властивостей алмазу – викликає постійний інтерес у науковій спільноті. Висока твердість алмазу (за шкалою Віккерса $H_V = 95$ ГПа) зумовлена тривимірним (3D) розташуванням тетраедрів C_4 із sp^3 -подібною гібридизацією, в якій електронна щільність локалізована, що призводить до ізолюючої електронної структури. З іншого боку, хоча відомо, що гібридизація $C(sp^2)$ переважно зустрічається у шаруватих алотропах, подібних до графіту, однак існують оригінальні тривимірні 3D $C(sp^2)$ з системами на основі полієнів (тригональна координація $C3$), які проявляють металічні властивості завдяки електронній делокалізації, як, наприклад, у структурі C_8 , розробленій Гофманом та ін. на основі підґратки силіциду торію (топологія **ths**) [1]. Виходячи з таких основоположних принципів кристалотехніки, автором запропоновано новий полієновий 3D $C(sp^2)$ алотроп C_{12} , названий $trig.-C_{12}$ в орторомбічній системі (просторова група $P2_12_12_1$ № 19), разом із новим 3D $C(sp^3)$ алотропом C_{12} , названим $tetr.-C_{12}$, у тій самій просторовій групі. З погляду топології [2] ці два алотропи були ідентифіковані як такі, що мають оригінальні топології $3,3,4T2$ та $cai-4,4-Pnma$ відповідно, які не зафіксовані в базах даних про вуглець.

МЕТОДОЛОГІЯ

Алотропи $trig.-C_{12}$ та $tetr.-C_{12}$ були розроблені на основі багатогранників зі спільними вершинами (тригональних та тетраедральних) у тривимірних структурах (3D) і згодом перевірені за допомогою енергії структури основного ста-

ну, що дозволило визначити фізичні властивості, зокрема механічні (пружні константи, твердість), а також електронні структури. Такі перевірки проводили в рамках квантової механіки теорії функціонала густини (ТФГ) [3, 4], широко прийнятої та визнаної в науковому співтоваристві. Деталі методології розрахунків наведено у попередній роботі автора [5].

РЕЗУЛЬТАТИ АНАЛІЗУ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ

У табл. 1 для обох алотропів показано, що атоми вуглецю займають три чотирикратні (4*a*) позиції за класифікацією Вайкоффа, зображені на рис. 1 трьома різними кольорами.

Таблиця 1. Властивості кристалічної структури нових орторомбічних алотропів C₁₂ у просторовій групі *P*2₁2₁2₁ № 19

Топологія	3,3,4Т2* (trig)	cai** (tet)
<i>a</i> / <i>b</i> / <i>c</i> , Å	3,812 / 5,918 / 3,724	3,879 / 4,617 / 3,861
Кут ∠C–C–C, град	108/120/128	96/112
Найкоротша відстань <i>d</i> – <i>d</i> , Å	1,36/1,53	1,49/1,58
<i>V</i> _{ґратка} , Å ³	83,99	69,14
Густина ρ, г/см ³	2,85	3,61
Атомні позиції	C1(4 <i>a</i>) 0,039, 0,816, 0,169 C2(4 <i>a</i>) 0,599, 0,079, 0,958 C3(4 <i>a</i>) 0,311, 0,627, 0,156	C1(4 <i>a</i>) 0,099, 0,906, 0,122 C2(4 <i>a</i>) 0,626, 0,249, 0,869 C3(4 <i>a</i>) 0,484, 0,742, 0,235
<i>E</i> _{заг.} , eВ	–102,5	–92,8
<i>E</i> _{заг./ат.} , eВ	–8,54	–7,73
<i>E</i> _{ког./ат.} , eВ	–1,94	–1,13

*3,3,4Т2 не зафіксовано в базах даних.

**cai-4,4-*Pnma* не зафіксовано в базах даних.

E (Атом вуглецю в квантовій ямі) = –6,6 eВ.

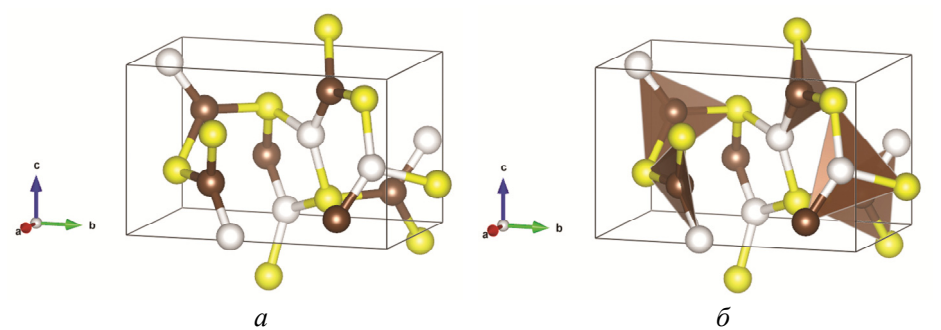


Рис. 1. Схема орторомбічної кристалічної структури *trig*-C₁₂: три різних кольори кульок відповідають трьом атомним позиціям вуглецю (див. табл. 1); *a* – кульково-стрижнева модель; *б* – поліедральна модель.

У тригональному C₁₂ (див. рис. 1, *a*) три атоми вуглецю утворюють плоску тригональну координацію *C3*, тоді як у тетраедральному C₁₂ (рис. 2, *a*) утворюються тетраедри *C4*. Рис. 1, *б* та 2, *б*, що показують поліедральні зображення, ще більше ілюструють ці описи.

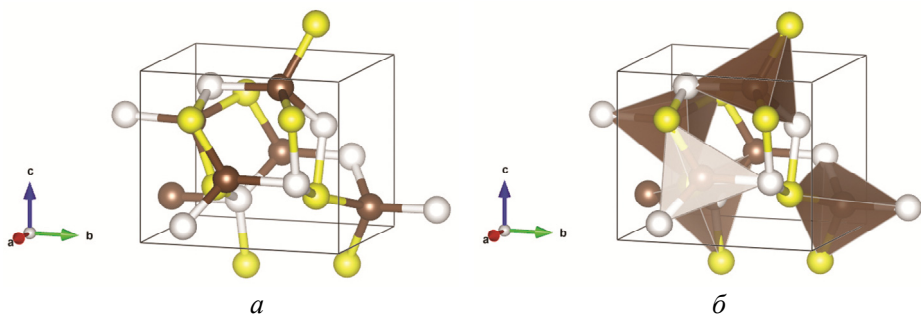


Рис. 2. Схема орторомбичної кристалічної структури *tetr*-C₁₂: три різних кольори кульок відповідають трьом атомним позиціям вуглецю (див. табл. 1); *a* – кульково-стрижнева модель; *б* – поліедральна модель.

Попри тригональну та тетраедральну форми, кути не є правильними, тобто вони відхиляються від відповідних ідеальних значень 120° (sp^2) та 109,47° (sp^3). Об'єми елементарних комірок мають значно більші значення для тригонального C₁₂ порівняно з більш компактним тетраедральним C₁₂ із суттєво відмінними значеннями щільності: $\rho(\text{тригональний C}_{12}) = 2,85 \text{ г/см}^3$ проти $\rho(\text{тетраедральний C}_{12}) = 3,61 \text{ г/см}^3$, що є щільнішим за алмаз ($\rho = 3,52 \text{ г/см}^3$). Відповідні енергії також значно відрізняються, причому тригональний алотроп є набагато стабільнішим. Однак обидва алотропи залишаються менш когезивними, ніж алмаз (–2,47 eV) [6], звідки їхній метастабільний характер.

АНАЛІЗ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

За допомогою розрахунку пружних характеристик через введення скінченних деформацій у кристалічну ґратку було проведено аналіз механічних властивостей. Обидва алотропи вуглецю повністю описуються розрахованими наборами пружних констант C_{ij} (де i та j відповідають напрямкам), наведеними в табл. 2. Усі значення C_{ij} є додатними, що свідчить про механічну стабільність. На наступному етапі значення C_{ij} було перетворено на механічні властивості через виведення модулів всебічного стиску (B_V) та зсуву (G_V) пружності, отриманих через усереднення Фойгта [7] пружних констант за допомогою програми ELATE [8]. Для обох алотропів відношення G_V/B_V близьке до 1, що вказує на меншу схильність до крихкості, ніж у алмазу ($G_V/B_V = 1,21$) – див. [6].

Таблиця 2. Пружні константи C_{ij} , модулі всебічного стиску B_V і зсуву G_V та твердість H_V (ГПа)

C_{ij}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B_V	G_V	G_V/B_V	H_V
<i>trig</i> -C ₁₂	233	140	20	1089	219	235	182	234	220	0,98	41
<i>tetr</i> -C ₁₂	905	188	112	907	379	367	447	385	366	0,95	57

Твердість за Віккерсом H_V було розраховано за моделлю мікроскопічної теорії твердості [9] за формулою

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

Отримані значення наведено в останньому стовпці табл. 2. У *tetr*-C₁₂ спостерігали більшу твердість порівняно з *trig*-C₁₂. Це можна було очікувати з

врахуванням міцної тетраедральної структури зі спільними кутами, як в алмазі, з високою щільністю $\rho(tetr.-C_{12}) = 3,61 \text{ г/см}^3$ проти більш відкритої тригональної структури в системі з меншою щільністю $\rho(trig.-C_{12}) = 2,85 \text{ г/см}^3$. Проте обом алотропам можна приписати надтверді властивості.

ЕЛЕКТРОННІ ЕНЕРГЕТИЧНІ СТРУКТУРИ

З використанням кристалічних параметрів з табл. 1 було розраховано електронні енергетичні структури. Смуги, зображені на рис. 3, розвиваються вздовж головних напрямків орторомбічної зони Бріллюена. У вертикальному напрямку ці два алотропи демонструють різну поведінку. На рис. 3, а, що відповідає тригональному C_{12} , спостерігали суцільні смуги. Це вказує на металічну поведінку, відповідно до чого вісь позначено як $E-E_F$, де E_F відповідає рівню Фермі. На рис. 3, б, що відповідає тетрагональному C_{12} , спостерігали заборонену зону, яка відокремлює заповнену валентну зону (ВЗ) від порожньої зони провідності (ЗП), так що нуль енергії тепер приймається відносно вершини валентної зони ВЗ, відповідно енергетична вісь позначена як $E-E_V$. Невелика ширина забороненої зони 1,5 еВ дозволяє припустити напівпровідникову поведінку. Отже, потенційний перехід від тригонального до тетраедрального C_{12} відповідає переходу від металічного до напівпровідникового стану.

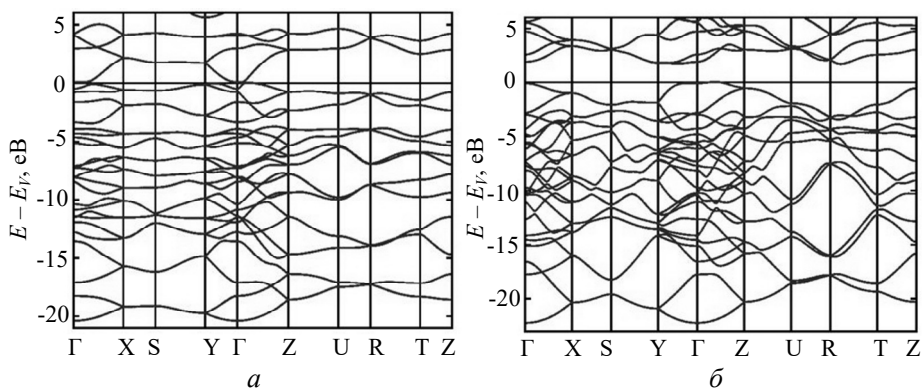


Рис. 3. Електронні зонні структури: $trig.-C_{12}$ (а) і $tetr.-C_{12}$ (б).

ВИСНОВКИ

Метастабільні орторомбічні алотропи вуглецю з когезивною структурою, на відміну від алмазу, у просторовій групі $P2_12_12_1$ були описані з використанням оригінальних тригональних ($trig.-C_{12}$) та тетрагональних ($tetr.-C_{12}$) тривимірних координатних схем вуглецю. Обидва алотропи C_{12} були згодом описані на базі наборів пружних констант, аналіз яких дозволив виявити надтверді властивості. Характеристики електронних структур вказують на металевий тригональний C_{12} та напівпровідниковий тетрагональний C_{12} з невеликою шириною забороненої зони.

Результати даної роботи дають підстави розглядати можливість фазового переходу $trig.-C_{12} \rightarrow tetr.-C_{12}$, спричиненого дією тиску. Наразі триває дослідження, в рамках якого аналізують відповідні рівняння стану енергія–об'єм (E, V), які нещодавно оцінювали в тій самій методологічній системі для алотропів, де було запропоновано перехід від змішаної системи вуглецю sp^2/sp^3 до суто $C(sp^3)$ під тиском [10].

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

Trigonal (sp^2) and tetrahedral (sp^3) original C_{12} orthorhombic allotropes with super-hard behaviors; crystal engineering and DFT studies

*In this communication two novel orthorhombic allotropes trig- C_{12} with trigonal $C(sp^2)$ and tetr- C_{12} with tetrahedral $C(sp^3)$ are proposed from crystal engineering and unconstrained geometry optimizations to ground state structures using calculations based on the quantum density functional theory DFT. The two allotropes in space group $P2_12_12_1$ were identified with original topologies 3,3,4T2 and **cai**-4,4- $Pnma$ respectively. Both are metastable and present super hard properties with a larger density and hardness for tetr- C_{12} . Electronic band structures reveal conductive trig- C_{12} and semi-conducting tetr- C_{12} .*

Keywords: carbon allotropes, DFT, hardness, electronic band structures.

1. Hoffmann R., Hughbanks T., Kettesz M., Bird P.H. Hypothetical metallic allotrope of carbon. *J. Am. Chem. Soc.* 1983. Vol. 105. P. 4831–4832. <https://doi.org/10.1021/ja00352a049>
2. Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Y., Blatov V.A. Topological representations of crystal structures: generation, analysis and implementation in the *TopCryst* system. *STAM: Methods*. 2022. Vol. 2. P. 250–265. <https://doi.org/10.1080/27660400.2022.2088041>
3. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*. 1964. Vol. 136. P. 864–871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
4. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*. 1965. Vol. 140. P. 1133–1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
5. Matar S.F., Eyert V., Solozhenko V.L. Novel ultrahard extended hexagonal C_{10} , C_{14} and C_{18} allotropes with mixed sp^2/sp^3 hybridizations: *Crystal Chemistry and ab initio Investigations*. *C.* 2023. Vol. 9, art. 11. <https://doi.org/10.3390/c9010011>
6. 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. <https://doi.org/10.1063/1.5082739>
7. Voigt W. Über die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Annal. Phys.* 1889. Vol. 274. P. 573–587. <https://doi.org/10.1002/andp.18892741206>
8. 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. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/27/275201>
9. 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.021>
10. Matar S.F. Original mechanism of transformation from soft metallic (sp^2/sp^3) C_{12} to ultra-dense and ultra-hard (sp^3) semi-conducting C_{12} : Crystal chemistry and DFT characterizations. *Prog. Solid State Chem.* 2025. Vol. 78, art. 100621. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2025.100521>

Надійшла до редакції 13.03.26

Після доопрацювання 13.03.26

Прийнята до опублікування 16.03.26