

УДК 546.26+546.27+546.62+546.681

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПЕРТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАЭДРЫ C₄ И X₄ (X = B, Al, Ga)

© 2024 г. И. В. Гетманский^{a,*}, С. А. Зайцев^a, В. В. Коваль^a, Р. М. Миняев^a

^aНаучно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет, пр-т Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: ipoc-sfu@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

С помощью квантово-химических расчетов, выполненных в рамках теории функционала электронной плотности, изучены структурные, механические, тепловые, электрические и оптические свойства трех новых супертетраэдрических структур смешанного типа, построенных на основе кристаллической решетки алмаза, в которой пары соседних атомов углерода заменены парой тетраэдров, один из которых состоит из четырех атомов углерода, а другой — из четырех атомов бора, алюминия или галлия. Проведенные расчеты показали, что все три кристаллические структуры должны обладать структурной устойчивостью и иметь небольшую плотность, причем плотность алюминий-углеродной структуры должна быть меньше плотности воды (0.97 г/см³). Наибольшей твердостью должна обладать бор-углеродная структура (24 ГПа), твердость двух других структур в четыре раза меньше. Все три кристаллические структуры должны быть узкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0.65–1.87 эВ.

Ключевые слова: супертетраэдрические структуры, супертетраэдран, Т-углерод, трехцентровая связь, фонон-фононное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0044457X24050129, **EDN:** YEUTNM

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные и кристаллические структуры, построенные по мотивам платоновых тел, давно привлекают внимание исследователей как своим непривычным строением, так и потенциально необычными свойствами [1], что обусловлено особенностями электронного строения подобных соединений. В неорганической, координационной и металлоорганической химии известно достаточно примеров таких структур, а подобные органические соединения рассматриваются в неклассической химии главным образом в областях неклассических ионов [2] или напряженных структур [3]. Поиск подобных структур и материалов на их основе является сложной комплексной задачей, при решении которой одним из инструментов является квантово-химическое моделирование, которое, в зависимости от поставленных задач и имеющихся возможностей, может проводиться как на уровне отдельных молекул [4, 5] или относительно небольших кластеров [6, 7], так и на уровне, моделирующем эффекты твердого тела [8]. Особый интерес вызывают теоре-

тические работы [7], позволяющие планировать эксперимент [9].

Один из наиболее эффективных способов построения новых кристаллических структур [10] заключается в том, что выбирается некоторая базовая кристаллическая структура, а затем все атомы в ней заменяются одинаковыми многоатомными фрагментами, структурно согласованными с этой базовой кристаллической структурой. Таким способом была построена кристаллическая решетка суперкубана [10, 11], где в качестве базовой кристаллической структуры была выбрана объемно центрированная кубическая решетка, а в качестве многоатомного фрагмента — куб, состоящий из восьми атомов углерода. Аналогично была построена кристаллическая решетка супертетраэдрического углерода (**Т-углерода**) [10], где за основу взята кристаллическая решетка алмаза, в которой каждый атом углерода заменен тетраэдром, состоящим из четырех атомов углерода. С помощью квантово-механических расчетов было показано, что Т-углерод должен обладать структурной устойчивостью [12, 13].

В дальнейшем теоретически спрогнозированное существование Т-углерода было подтверждено экспериментально [14].

Особенно плодотворным данный подход оказался при конструировании супертетраэдрических структур, содержащих тетраэдры, состоящие из атомов элементов 13-й группы: бора, алюминия и галлия. Основанием для использования тетраэдрического фрагмента молекул тетраэдранов B_4H_4 , Al_4H_4 и Ga_4H_4 служит то, что эти молекулы являются структурно устойчивыми. Причем если тетраборан соответствует локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), то алюминиевый и галлиевый тетраэдраны соответствуют глобальным минимумам на ППЭ [15]. Четыре атома бора, алюминия или галлия в каждом таком тетраэдре связаны между собой четырьмя трехцентровыми двухэлектронными химическими связями [16–18] (рис. 1). Квантово-химические расчеты показали, что борный [16], алюминиевый [17] и галлиевый [18] аналоги Т-углерода должны обладать структурной устойчивостью. Также эти материалы должны иметь очень малую плотность, причем плотность супертетраэдрических бора и алюминия (0.92 и 0.61 г/см³ соответственно) должна быть меньше плотности воды. Логичным

продолжением наших исследований является изучение структурной устойчивости и свойств супертетраэдрических структур, состоящих не из одного, а из двух типов атомов. В таких кристаллических структурах любой тетраэдр состоит из одинаковых атомов, но любые два соседних тетраэдра состоят из атомов разного типа. Учитывая структурную устойчивость супертетраэдрических углерода, бора, алюминия и галлия, можно ожидать, что и соответствующие смешанные супертетраэдрические структуры также будут обладать структурной устойчивостью. В настоящей работе представлены результаты исследования с помощью квантово-химических методов структурной устойчивости и свойств трех супертетраэдрических структур смешанного типа: бор-углеродной, алюминий-углеродной и галлий-углеродной.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические вычисления проводили с помощью программы VASP [19–22]. В роли функционала электронной плотности использовали обменно-корреляционный функционал PBEsol [23], а также псевдопотенциалы PAW [24, 25], где в качестве валентных электронов атомов C, B, Al и Ga рассматривали электроны $2s^22p^2$, $2s^22p^1$, $3s^23p^1$ и $4s^24p^1$ соответственно. Максимальная энергия плоских волн, по которым осуществлялось разложение одноэлектронных волновых функций, составляла 750 эВ. При численном вычислении интегралов по первой зоне Бриллюэна мы использовали сетку Монхорста–Пэка [26] размером $15 \times 15 \times 15$. Критерий сходимости для полной энергии составлял 10^{-8} эВ/атом. Энергетические спектры фононов вычисляли с помощью программы PHONOPY [27, 28]. Для расчета решеточной теплопроводности кристаллов использовали программу PHONO3PY [28, 29], при этом максимальная энергия плоских волн составляла 414 эВ. Значения модулей Юнга и коэффициентов Пуассона для поликристаллов были вычислены в рамках приближения Фогта–Ройсса–Хилла [30], оценка твердости кристаллических структур получена методом, предложенным Šimůnek и Vackář [31–34]. Для создания изображений молекулярных орбиталей, соответствующих двух- и трехцентровым химическим связям, использовали программы Gaussian [35], AdNDP [36, 37], Molden [38, 39], VMD [40] и POV-Ray [41]. Изображение кубической элементарной ячейки для супертетраэдрической структуры смешанного типа (рис. 2) получено с помощью программы VESTA [42].

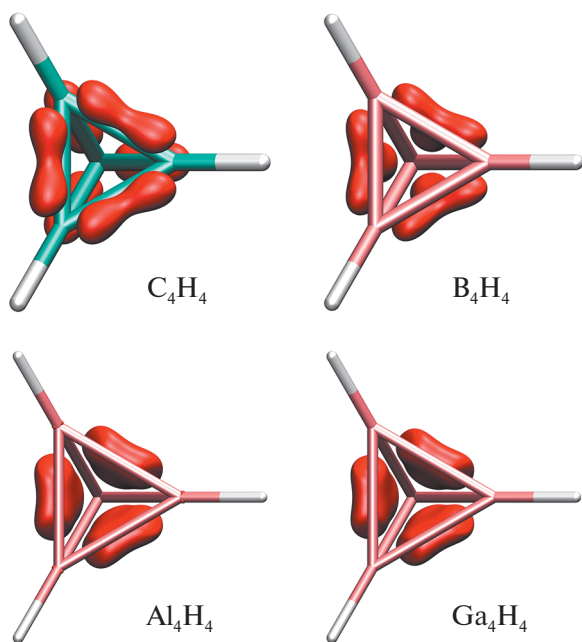


Рис. 1. Полученные методом AdNDP (Adaptive Natural Density Partitioning) молекулярные орбитали, соответствующие двухцентровым химическим связям в молекуле тетраэдрана C_4H_4 и трехцентровым химическим связям в молекулах B_4H_4 , Al_4H_4 и Ga_4H_4 . У каждой из молекул с трехцентровыми связями приведены только три из четырех орбиталей.

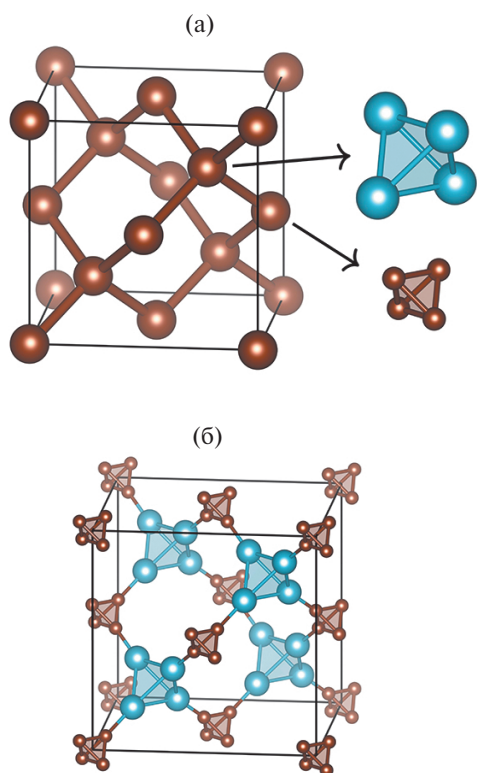


Рис. 2. Кубические элементарные ячейки алмаза (а) и супертетраэдрической кристаллической структуры смешанного типа (б). Коричневым цветом обозначены атомы углерода, голубым — атомы элемента 13-ой группы (бора, алюминия или галлия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые кристаллические структуры обладают гранецентрированной кубической решеткой (пр. гр. $F\bar{4}3m$, № 216) с четырьмя атомами углерода и четырьмя атомами бора, алюминия или галлия в примитивной элементарной ячейке. Атомы углерода в бор-углеродной, алюминий-углеродной и галлий-углеродной супертетраэдрических структурах занимают позиции Вайкоффа $16e$ (x, x, x), где $x = 0.18355, 0.19790$ и 0.19787 соответственно. Атомы бора, алюминия и галлия занимают позиции Вайкоффа $16e$ (x, x, x), где $x = 0.07473, 0.08978$ и 0.08803 соответственно. Постоянная решетки для бор-углеродной структуры равна $7.969 \text{ \AA}$. Постоянные решетки для алюминий-углеродной и галлий-углеродной структур близки и составляют 10.216 и $10.186 \text{ \AA}$ соответственно. Наименьшую плотность имеет алюминий-углеродная структура — всего 0.97 г/см^3 , что меньше плотности воды. Плотность бор-углеродной и галлий-углеродной структур равна 1.20 и 2.05 г/см^3 соответственно. Длина химической связи между атомами углерода внутри тетраэдров составляет $1.498, 1.506$ и $1.502 \text{ \AA}$ для бор-углеродной,

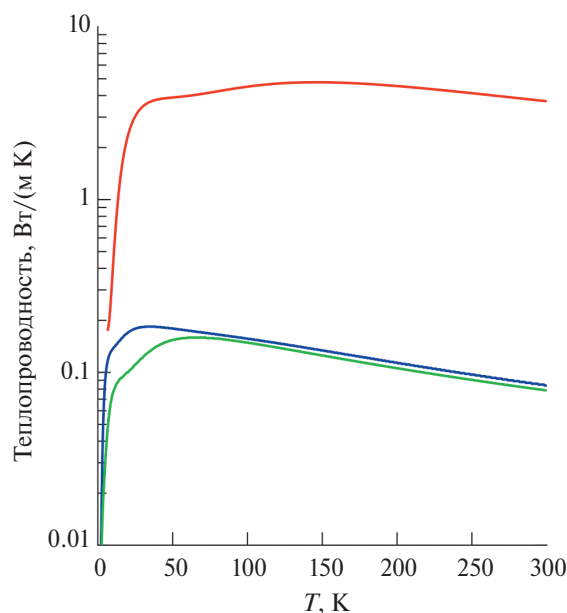


Рис. 3. Графики зависимости теплопроводности от температуры. Красная кривая соответствует бор-углеродной супертетраэдрической структуре, зеленая кривая — алюминий-углеродной структуре, синяя кривая — галлий-углеродной структуре.

алюминий-углеродной и галлий-углеродной структур соответственно. Эти значения практически не отличаются от длины аналогичной химической связи в супертетраэдрическом углероде ($1.494 \text{ \AA}$). Внутри тетраэдров расстояния между атомами бора, алюминия и галлия равны $1.684, 2.594$ и $2.536 \text{ \AA}$ соответственно. Это всего лишь на $0.02\text{--}0.03 \text{ \AA}$ меньше аналогичных межатомных расстояний в супертетраэдрических боре [16], алюминии [17] и галлии [18]. Длины химических связей B—C, Al—C и Ga—C равны $1.502, 1.913$ и $1.938 \text{ \AA}$ соответственно.

Для каждой из трех супертетраэдрических структур были вычислены энергетические спектры фононов. Отсутствие в фононных спектрах мнимых частот позволяет утверждать, что все три кристаллические структуры обладают структурной устойчивостью. Проведенные расчеты фонон-фононного взаимодействия показали (рис. 3), что при 300 К наибольшей теплопроводностью должна обладать бор-углеродная структура — 3.7 Вт/(м К) , в то время как алюминий-углеродная и галлий-углеродная структуры должны иметь довольно низкую теплопроводность — 0.079 и 0.084 Вт/(м К) соответственно.

Так как при всестороннем сжатии кристалла длины всех химических связей в нем уменьшаются, причем изменение длины каждой связи обратно пропорционально ее жесткости, сравнивая между

собой изменение длины различных химических связей при сжатии, можно оценить и относительную жесткость этих связей в исследованных нами супертетраэдрических кристаллических структурах. Среди химических связей между парой атомов, принадлежащих разным (соседним) тетраэдрам, наибольшей жесткостью обладает связь C—C в супертетраэдрическом углероде. Жесткость аналогичных связей B—C и B—B в бор-углеродной структуре и супертетраэдрическом боре [16] меньше на 25 и 50% соответственно, а жесткость связей Al—C и Ga—C в алюминий-углеродной и галлий-углеродной структурах меньше на 60%. Наименее жесткими являются аналогичные химические связи Al—Al и Ga—Ga в супертетраэдрических алюминии [17] и галлии [18], их жесткость меньше жесткости связи C—C на 85%. Аналогично можем сравнить жесткость различных тетраэдров в супертетраэдрических структурах. Наибольшей жесткостью обладает углеродный тетраэдр, атомы в котором связаны между собой шестью обычными двухцентровыми химическими связями. Жесткость тетраэдров, атомы в которых связаны между собой четырьмя трехцентровыми связями, значительно меньше: жесткость борного тетраэдра меньше в 2 раза, а жесткость алюминиевого и галлиевого тетраэдра — в 6 раз.

Прочность новых материалов можно оценить исходя из значений модуля продольной упругости (модуля Юнга). Из трех поликристаллов наибольшим значением модуля Юнга обладает бор-углеродная структура — 83.90 ГПа, что в 1.5 раза

меньше значения для супертетраэдрического углерода (128.30 ГПа, согласно нашим расчетам). Это является следствием того, что в бор-углеродной структуре жесткость химической связи B—C в 1.5 раза меньше, а жесткость борного тетраэдра в 2 раза меньше, чем жесткость аналогичной связи C—C и жесткость углеродного тетраэдра в супертетраэдрическом углероде.

В то же время значение модуля Юнга для бор-углеродной структуры почти в 2 раза больше значения для супертетраэдрического бора (44.20 ГПа) [16]. Это связано с тем, что в бор-углеродной структуре жесткость связи B—C в 1.5 раза, а жесткость углеродного тетраэдра в 2 раза больше жесткости аналогичной связи B—B и жесткости борного тетраэдра в супертетраэдрическом боре.

Алюминий-углеродная и галлий-углеродная супертетраэдрические структуры, согласно нашим расчетам, должны иметь близкие значения модуля Юнга — 24.69 и 23.80 ГПа соответственно. Схожесть упругих свойств этих кристаллических структур связана с тем, что жесткость химической связи Al—C в алюминий-углеродной структуре всего на 10% больше жесткости связи Ga—C в галлий-углеродной структуре, а жесткость алюминиевого и галлиевого тетраэдров в этих структурах практически одинакова. Значения модуля Юнга для этих двух структур в 3 раза больше значений для супертетраэдрических алюминия и галлия — 8.04 и 8.12 ГПа соответственно [17, 18]. Связано это с тем, что в алюминий-углеродной и галлий-углеродной структурах жесткость химических связей Al—C и Ga—C в 3 раза больше

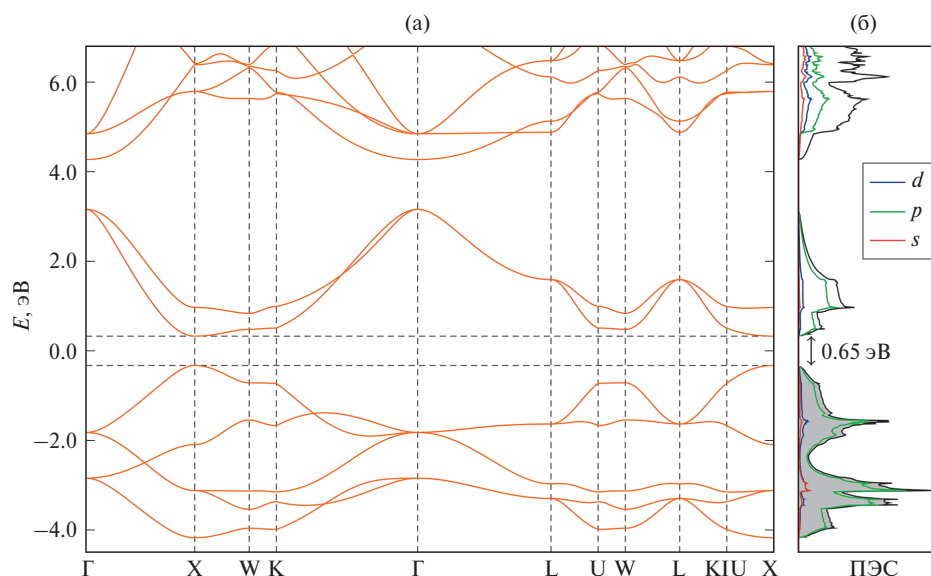


Рис. 4. Энергетический спектр электронов (а) и плотность электронных состояний (б) для бор-углеродной супертетраэдрической структуры. По оси у E , эВ.

жесткости аналогичных связей Al—Al и Ga—Ga в супертетраэдрических алюминии и галлии. Кроме того, жесткость углеродного тетраэдра в алюминий-углеродной и галлий-углеродной структурах в 6 раз больше жесткости алюминиевого и галлиевого тетраэдров в супертетраэдрических алюминии и галлии.

Коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона) позволяет оценить, является ли материал хрупким или эластичным. Чем больше коэффициент Пуассона, тем более пластичным является материал. Согласно нашим расчетам, коэффициент Пуассона у бор-углеродной структуры должен быть равен 0.3681, у алюминий-углеродной — 0.3928, а у галлий-углеродной — 0.3865. У супертетраэдрических углерода, бора, алюминия и галлия значения коэффициента Пуассона также должны лежать в диапазоне 0.37–0.39 [16–18], т. е. все эти материалы должны быть более пластичными, чем обычный алюминий, но менее пластичными, чем галлий.

Согласно проведенным нами расчетам, из трех исследованных смешанных супертетраэдрических структур наибольшей твердостью (24.0 ГПа) будет обладать бор-углеродная структура. Ее твердость более чем в 1.5 раза больше твердости супертетраэдрического бора (14.8 ГПа) [16], но в 1.5 раза меньше твердости супертетраэдрического углерода (35.8 ГПа, согласно нашим расчетам). Алюминий-углеродная и галлий-углеродная структуры должны иметь приблизительно одинаковую твердость — 6.2 и 6.1 ГПа соответственно. Это более чем в 3 раза

больше твердости супертетраэдрических алюминия (1.7 ГПа) [17] и галлия (2.0 ГПа) [18].

На рис. 4 приведена зонная структура энергетического спектра электронов и плотность электронных состояний для бор-углеродной супертетраэдрической структуры. Из этих графиков следует, что данный кристалл представляет собой прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 0.65 эВ. Потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в точке X. На рис. 5 и 6 приведены зонные структуры энергетического спектра электронов и плотности электронных состояний для алюминий-углеродной и галлий-углеродной структур соответственно. Из расчетов следует, что оба кристалла представляют собой непрямозонные полупроводники с шириной запрещенной зоны 1.82 и 1.87 эВ соответственно. В обоих случаях потолок валентной зоны лежит на прямой, соединяющей точки Г и К, а дно зоны проводимости находится в точке X. Согласно проведенным ранее расчетам, супертетраэдрический углерод должен быть прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.97 эВ [13], а супертетраэдрические бор, алюминий и галлий должны быть проводниками [16–18].

Для бор-углеродной, алюминий-углеродной и галлий-углеродной супертетраэдрических структур диэлектрическая проницаемость в статическом электрическом поле равна 7.3, 5.1 и 5.1 соответственно. Графики зависимости вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от энергии фотонов приведены на рис. 7–9. Для

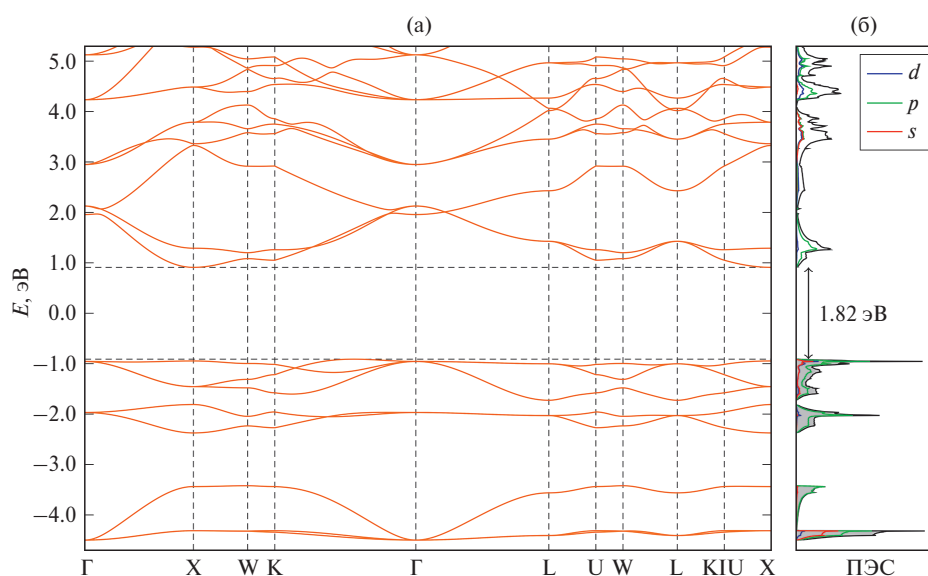


Рис. 5. Энергетический спектр электронов (а) и плотность электронных состояний (б) для алюминий-углеродной супертетраэдрической структуры.

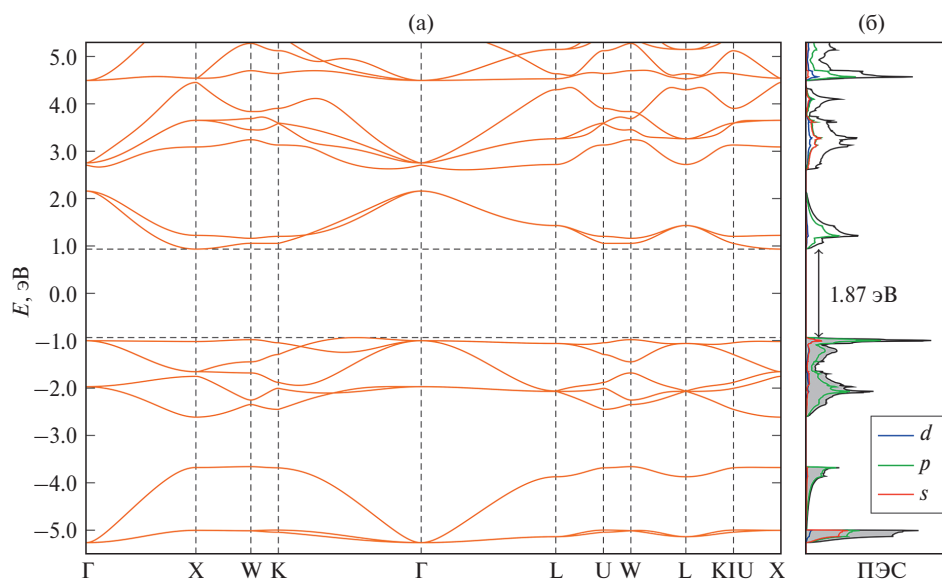


Рис. 6. Энергетический спектр электронов (а) и плотность электронных состояний (б) для галлий-углеродной супертетраэдрической структуры.

бор-углеродной, алюминий-углеродной и галлий-углеродной структур максимумы поглощения наблюдаются в зеленой части видимого спектра при длине волны 552 нм (2.25 эВ), 515 нм (2.41 эВ) и 499 нм (2.48 эВ) соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантово-химические расчеты, выполненные в рамках теории функционала электронной плотности, показали, что бор-углеродная, алюминий-углеродная и галлий-углеродная супертетраэдрические структуры должны быть структурно устойчивыми. Расчетная плотность этих структур мала, причем плотность алюминий-углеродной структуры (0.97 г/см³) немного меньше, а плотность бор-углеродной структуры (1.20 г/см³) немного больше плотности воды. Коэффициент теплопроводности для бор-углеродной структуры при 300 К равен 3.7 Вт/(м К), в то время как алюминий-углеродная и галлий-углеродная супертетраэдрические структуры обладают выраженными теплоизоляционными свойствами, их коэффициенты теплопроводности значительно меньше и составляют 0.079 и 0.084 Вт/(м К) соответственно. Наибольшей твердостью должна обладать бор-углеродная структура (24 ГПа), твердость двух других кристаллических структур в 4 раза меньше. Все три супертетраэдрические структуры должны быть узкозонными полупроводниками. Наименьшую ширину запрещенной зоны имеет бор-углеродная структура (0.65 эВ). У двух других кристаллических

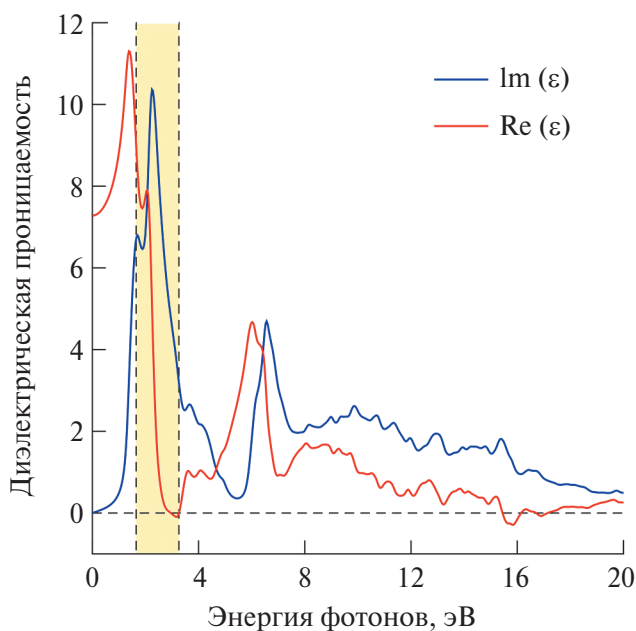


Рис. 7. График зависимости вещественной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ от энергии фотонов для бор-углеродной супертетраэдрической структуры.

структур ширина запрещенной зоны в 3 раза больше.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

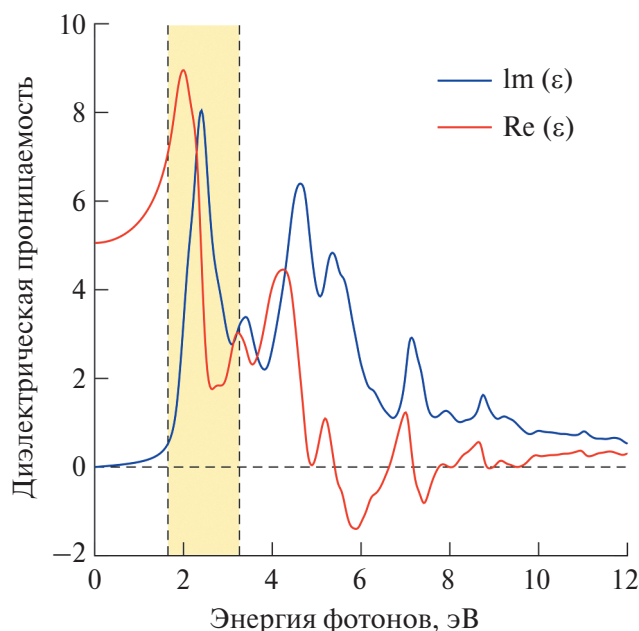


Рис. 8. График зависимости вещественной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ от энергии фотонов для алюминий-углеродной супертетраэдрической структуры.

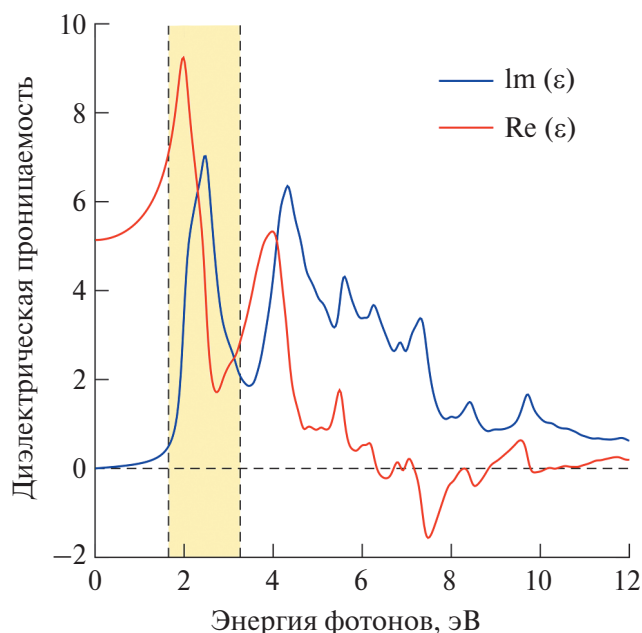


Рис. 9. График зависимости вещественной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ от энергии фотонов для галлий-углеродной супертетраэдрической структуры.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24050129>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Minkin V.I., Minyaev R.M. // Russ. Chem. Rev. 1982. V. 51. P. 332. <https://doi.org/10.1070/RC1982v051n04ABEH002844>
2. Brown H.C. The Nonclassical Ion Problem. New York: Springer, 1977. 302 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4118-5>
3. Greenberg A., Liebman J.F. Strained Organic Molecules. New York: Acad. Press, 1978. 406 p.
4. Minyaev R.M., Getmanskii I.V., Minkin V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 332. 406 p. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040123>
5. Minyaev R.M., Popov I.A., Koval V.V. et al. // Struct. Chem. 2015. V. 26. P. 223. <https://doi.org/10.1007/s11224-014-0540-1>
6. Charkin O.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 615. <https://doi.org/10.1134/S0036023619050048>
7. Klyukin I.N., Kolbunova A.V., Novikov A.S. et al. // Inorganics. 2023. V. 11. P. 201. <https://doi.org/10.3390/inorganics11050201>
8. Zyubin A.S., Zyubina T.S., Dobrovol'skii Yu.A., Volokhov V.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 48. <https://doi.org/10.1134/S0036023616010241>
9. Matveev E.Yu., Kubasov A.S., Nichugovskii A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 644. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600545>
10. Burdett J.K., Lee S. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3063. <https://dx.doi.org/10.1021/ja00297a011>
11. Johnston R.L., Hoffmann R. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 810. <https://doi.org/10.1021/ja00185a004>
12. Minyaev R.M., Avakyan V.E. // Dokl. Chem. 2010. V. 434. P. 253. <https://doi.org/10.1134/S0012500810100010>
13. Sheng X.-L., Yan Q.-B., Ye F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 155703. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.155703>
14. Zhang J., Wang R., Zhu X. et al. // Nature Comm. 2017. V. 8. P. 683. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00817-9>
15. Haunschild R., Frenking G. // Mol. Phys. 2009. V. 107. P. 911. <http://dx.doi.org/10.1080/00268970802680505>
16. Getmanskii I.V., Minyaev R.M., Steglenko D.V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 10118. <https://doi.org/10.1002/anie.201701225>
17. Getmanskii I.V., Koval V.V., Minayev R.M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 22187. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07565>

18. Getmanskii I.V., Koval V.V., Minyaev R.M. et al. // J. Comput. Chem. 2019. V. 40. P. 1861.
<https://doi.org/10.1002/jcc.25837>
19. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1993. V. 47. P. 558.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
20. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1994. V. 49. P. 14251.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
21. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1996. V. 54. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
22. Kresse G., Furthmüller J. // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
23. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 136406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
24. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1994. V. 50. P. 17953.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
25. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1999. V. 59. P. 1758.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
26. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1976. V. 13. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
27. Togo A., Chaput L., Tadano T., Tanaka I. // J. Phys.: Condens. Matter. 2023. V. 35. P. 353001.
<http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/acd831>
28. Togo A. // J. Phys. Soc. Jpn. 2023. V. 92. № 012001.
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.92.012001>
29. Togo A., Chaput L., Tanaka I. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. № 094306.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.094306>
30. Hill R. // Proc. Phys. Soc. A. 1952. V. 65. P. 349.
<https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>
31. Šimůnek A., Vackář J. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 085501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.085501>
32. Liu Z.Y., Guo X., He J. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 109601.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.109601>
33. Šimůnek A., Vackář J. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 109602.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.109602>
34. Šimůnek A., Vackář J. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 172108.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.172108>
35. Frisch M.J. et al. Gaussian 16, Revision C.01 / Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2019. <https://gaussian.com>
36. Zubarev D.Yu., Boldyrev A.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 5207.
<https://doi.org/10.1039/B804083D>
37. Tkachenko N.V., Boldyrev A.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 9590.
<https://doi.org/10.1039/C9CP00379G>
38. Schaftenaar G., Noordik J.H. // J. Comput. Aided Mol. Des. 2000. V. 14. P. 123.
<https://doi.org/10.1023/A:1008193805436>
39. Schaftenaar G., Vlieg E., Vriend G. // J. Comput. Aided Mol. Des. 2017. V. 31. P. 789.
<https://doi.org/10.1007/s10822-017-0042-5>
40. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // J. Mol. Graphics. 1996. V. 14. P. 33.
[https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
41. POV-Ray 3.7.0 / Persistence of Vision Pty. Ltd. Williamstown, Victoria, Australia, 2013.
<https://www.povray.org>
42. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF SUPERTETRAHEDRAL CRYSTAL STRUCTURES CONTAINING C₄ AND X₄ (X = B, Al, Ga) TETRAHEDRA

I. V. Getmanskii^{a,*}, S. A. Zaitsev^a, V. V. Koval^a, R. M. Minyaev^a

^aResearch Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: ipoc-sfu@mail.ru

Using quantum chemical calculations performed within the framework of electron density functional theory, the structural, mechanical, thermal, electrical and optical properties of three new mixed-type supertetrahedral structures based on the diamond crystal lattice were studied, in which pairs of neighboring carbon atoms are replaced by a pair of tetrahedra, one of which consists of four carbon atoms, and the second of four boron, aluminum or gallium atoms. The calculations have shown that all three crystalline structures should be structurally stable and have a low density, and the density of the aluminum-carbon structure should be even lower than the density of water (0.97 g/cm³). The boron-carbon structure should have the highest hardness (24 GPa), the hardness of the other two structures should be four times lower. All three crystal structures should be narrow-gap semiconductors with a band gap of 0.65–1.87 eV.

Keywords: supertetrahedral structures, supertetrahedron, T-carbon, three-center bond, phonon-phonon interaction