

Устойчивость твердых атомарных фаз азота при нормальном давлении

К. С. Гришаков¹⁾, Н. Н. Дегтяренко⁺

⁺ Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

* Научно-исследовательский институт проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, 119620 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 марта 2023 г.

После переработки 27 марта 2023 г.

Принята к публикации 27 марта 2023 г.

В рамках теории функционала плотности для энергонасыщенных твердых атомарных фаз азота, которые предсказываются теорией динамически устойчивыми при нормальном давлении, впервые исследованы вопросы устойчивости к формированию вакансий в объеме структуры и возможность реализации стабильной поверхности. Показано, что фазы с симметриями кристаллической решетки $P\bar{6}2c$ и $Pscn$ являются неустойчивыми к формированию вакансий при нормальном давлении. Фазы $R\bar{3}$ и $P2_1$ устойчивы к формированию вакансий, однако поверхность таких структур вносит неустойчивость, вызывающую их переход из твердого атомарного метастабильного состояния в молекулярное. Гош фаза азота с симметрией кристаллической решетки $I2_13$ является устойчивой к рассмотренным структурным возмущениям и является наиболее перспективной для экспериментального синтеза при нормальном давлении.

DOI: 10.31857/S1234567823090069, EDN: botyvt

Введение. Кристаллические структуры, состоящие из атомов азота, соединенных друг с другом одинарными и/или двойными связями, представляют большой интерес в качестве кандидатов на роль материалов с высокой плотностью запасаемой энергии (HEDM – англ. *High energy density material*). Теоретические оценки запасаемой энергии азотных структур с одинарными связями между атомами дают значения порядка 1.3–1.4 эВ/атом [1]. Причем процесс энерговыделения является экологически безвредным, поскольку продуктом распада таких структур являются молекулы азота, являющиеся основным компонентом атмосферы Земли.

К настоящему моменту экспериментально при высоком давлении (> 120 ГПа) удалось получить различные твердые атомарные фазы азота [2–7]. Среди всех синтезированных атомарных азотных кристаллических фаз наибольший интерес с точки зрения использования в качестве HEDM представляет гош фаза азота, имеющая симметрию кристаллической $I2_13$, поскольку данная фаза сохраняет стабильное состояние при декомпрессии до самых низких давлений ~ 50 ГПа [6, 7]. Несмотря на активные экспериментальные исследования пока не удалось синтезировать твердые атомарные азотные структуры, которые были бы устойчивы при нор-

мальном давлении. Поэтому вопрос о возможности создания при нормальном давлении веществ с высоким значением плотности запасенной энергии на основе атомарных азотных структур остается актуальным.

В рамках *ab initio* расчетов было предсказано множество различных твердых атомарных фаз азота [1, 8–20]. Кроме того, в работе [21] рассматривается азотная фаза, подобная структуре моногидрида алмаза (*diamond monohydride* [22]). Особенностью данной фазы является то, что в области нормального давления энергетически она сопоставима с гош фазой азота, что не характерно для других твердых атомарных азотных структур, энергия которых минимум на 0.1 эВ/атом выше по сравнению с гош фазой азота. Работа [21] в большей степени посвящена углеродным структурам, поэтому детальным исследований свойств данной азотной фазы, в том числе расчетов фоновых спектров и анализа динамической устойчивости при различных давлениях не проводилось. Теоретический анализ фоновых спектров при нулевой температуре в рамках теории функционала плотности показывает, что критерий динамической устойчивости (отсутствие мнимых частот в фоновом спектре) при нормальном давлении выполняется для твердых атомарных фаз азота с симметри-

¹⁾e-mail: ksgrishakov@mephi.ru

ями кристаллической решетки $I2_13$, $Pccn$, $R\bar{3}$, $P\bar{6}2c$ и $P2_1$ [1].

Возникает некоторое противоречие между экспериментальными и теоретическими результатами: теория предсказывает достаточно большое число различных твердых атомарных фаз азота, устойчивых при нормальном давлении, в то время как экспериментально удержать азот в атомарном состоянии при давлениях ниже 50 ГПа не получается. Здесь важно отметить, что в рамках теории устойчивость атомарных азотных структур определялась по отсутствию мнимых частот на спектре фононов, рассчитанном при нулевой температуре, что не дает никакой информации о степени устойчивости этих фаз при конечных температурах, а также устойчивости к различным отклонениям от идеальной периодичности решетки, таким как поверхность и точечные дефекты кристаллической решетки, которые присущи всем твердым телам. Оценка времени жизни структуры при конечной температуре в рамках теоретических расчетов обычно проводится на основе молекулярно динамического моделирования с последующим применением формулы Аррениуса для экстраполяции результатов в область температур, при которых система может быть устойчива достаточно большое время, недоступное для моделирования из-за соответствующего увеличения времени счета [23–26]. Одним из недостатков такого подхода является необходимость набора большой статистики из молекулярно-динамических расчетов при различных температурах для суперъячеек, содержащих достаточно большое количество атомов (> 100). В рамках теории функционала плотности такие расчеты требуют больших компьютерных ресурсов и долгого времени счета. Поэтому такая методика обычно применяется в рамках существенно более простых подходов, например, в модели сильной связи [23–26]. В настоящий момент не существует модели сильной связи, параметры которой подобраны для адекватного описания твердых атомарных фаз азота. Одним из перспективных направлений расчета больших систем являются современные алгоритмы с машинно-обучаемыми потенциалами межатомного взаимодействия, позволяющие существенно ускорить расчеты [27]. Для большого семейства твердых атомарных азотных структур, имеющих существенно разную структуру и электронные свойства, необходимы отдельные большие исследования на возможность получения потенциала межатомного взаимодействия, адекватно и единообразно описывающего эти структуры и такие сложные процессы как переход из стабильного состояния в метастабильное

при изменении давления, а также их распад. Вопросы же устойчивости к формированию точечных дефектов и стабильности поверхности при нормальном давлении для твердых атомарных фаз азота ранее не исследовались.

Целью данной работы является изучение возможности разрушения метастабильного состояния азотных кристаллов за счет структурных дефектов, нарушающих идеальную периодичность кристаллической решетки, и которые присущи всем твердым телам. Рассматриваются вопросы стабильности поверхности твердых атомарных фаз азота, а также устойчивость к формированию вакансий в объеме, как термодинамически равновесных ветвей возбуждения кристалла.

Методика расчета. Расчеты энергетических и структурных свойств твердых атомарных фаз азота при различных значениях давления проводились в рамках теории функционала плотности с использованием базиса плоских волн в программе Quantum ESPRESSO v. 6.7 [28, 29]. При проведении расчетов использовались обменно-корреляционный функционал PBEsol и сохраняющий норму псевдопотенциал [30], энергия обрезания составляла 90 Ry. В обратном пространстве использовалась сетка с расстоянием между точками, меньшим 0.025 \AA^{-1} по каждой из координат.

При расчетах устойчивости твердых атомарных фаз азота к формированию вакансий из элементарных ячеек, которые изображены на рис. 1, создавались суперъячейки, имеющие следующие размеры: $3 \times 3 \times 3$ для фазы $I2_13$ (216 атомов); $3 \times 2 \times 2$ для фазы $P2_1$ (192 атома); $3 \times 3 \times 3$ для фазы $R\bar{3}$ (324 атома); $3 \times 3 \times 4$ для фазы $P\bar{6}2c$ (288 атомов); $2 \times 3 \times 2$ для фазы $Pccn$ (384 атома).

Вычисление энтальпии формирования вакансии проводилось по формуле:

$$H_{\text{form}} = H_{\text{def}} - (N - 1)H_{\text{ideal}}/N, \quad (1)$$

где H_{def} – энтальпия отрелаксированной структуры с вакансией; H_{ideal} – энтальпия идеальной решетки; N – полное число атомов азота в идеальной структуре. В рамках модели независимых случайных вакансий для оценки их равновесной концентрации C_{vac} при различных значениях температуры T используется формула:

$$C_{\text{vac}} = \exp(-H_{\text{form}}/k_B T). \quad (2)$$

В случае, когда размещение вакансий в геометрически неэквивалентных атомных положениях кристаллической решетки дает различные значения $H_{\text{form}}(i)$

(i – индекс, отвечающий различным положениям вакансии), то для расчета равновесной концентрации вакансий для рассматриваемой суперъячейки будем использовать формулу:

$$C_{\text{vac}} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \exp(-H_{\text{form}}(i)/k_B T), \quad (3)$$

где m – число неэквивалентных размещений вакансии.

Для моделирования поверхности кристаллических азотных структур использовались суперъячейки $3 \times 3 \times 2$ для фаз $P2_1$ и $R\bar{3}$, и $3 \times 3 \times 4$ для фазы $I2_13$, что связано с меньшим размером элементарной ячейки фазы $I2_13$ как по величине, так и по числу атомов. При создании модели поверхности в направлении оси Z создавался вакуум размером 15 \AA , при этом несколько нижних слоев атомов азота в направлении оси Z , не граничащих с вакуумом, считались фиксированными.

Результаты. Объектами исследований в данной работе выбраны твердые атомарные фазы азота с симметриями кристаллической решетки $I2_13$, $Pcscn$, $R\bar{3}$, $P\bar{6}2c$ и $P2_1$, поскольку согласно литературным данным среди всего многообразия теоретически исследованных чисто азотных структур только для них имеются расчеты, демонстрирующие динамическую устойчивость при нормальном давлении. Для твердых атомарных фаз азота $I2_13$, $Pcscn$, $R\bar{3}$, $P\bar{6}2c$ и $P2_1$, элементарные ячейки которых изображены на рис. 1, при наличии одной вакансии на суперъячейку (размеры суперъячеек приведены в разделе Методи-

ка расчета) и нормальном давлении была проведена процедура релаксации атомных координат и геометрии суперъячеек. Установлено, что структура с симметрией кристаллической решетки $Pcscn$ выводится из метастабильного состояния введением одиночной вакансии на 384 атома суперъячейки, переходя в молекулярную фазу, образованную двухатомными молекулами азота. Остальные рассматриваемые азотные структуры сохраняют твердое атомарное состояние. На рисунке 2 представлены зависимости энтал-

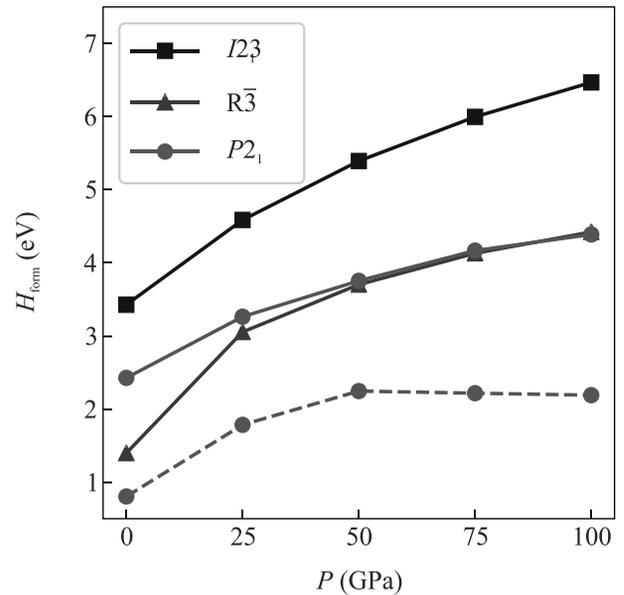


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость энthalпии формирования вакансии от давления для твердых атомарных фаз азота с симметриями кристаллической решетки $I2_13$ (черная линия), $R\bar{3}$ (синяя линия), $P2_1$ (красная линия). Для структуры $P2_1$ из-за большого числа неэквивалентных положений вакансии приводится минимальное (пунктирная линия) и максимальное (сплошная линия) значения энthalпии формирования

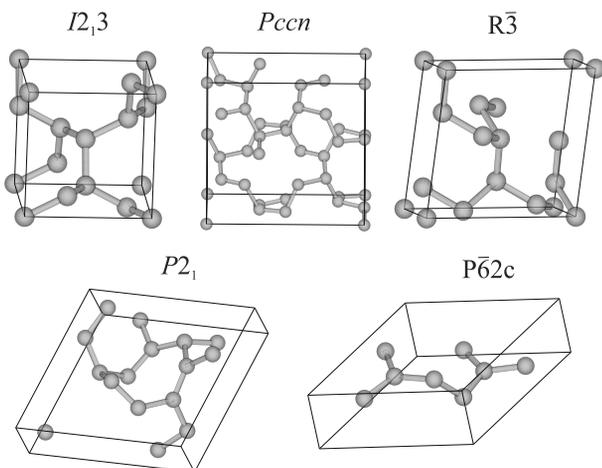


Рис. 1. (Цветной онлайн) Элементарные ячейки твердых атомарных фаз азота $I2_13$, $Pcscn$, $R\bar{3}$, $P2_1$ и $P\bar{6}2c$, которые согласно теоретическим расчетам являются динамически устойчивыми при нормальном давлении [1]

пии формирования вакансии, рассчитанные по формуле (1), для кристаллических структур $I2_13$, $R\bar{3}$ и $P2_1$. Для фаз $I2_13$ и $R\bar{3}$ энthalпия формирования вакансии одинакова при размещении вакансии на месте любого атома структуры, что связано с высокой симметрией идеальной кристаллической решетки данных азотных фаз. Для низко-симметричной фазы $P2_1$ энthalпия формирования вакансий оказывается различной для всех геометрически неэквивалентных положений вакансии. Поскольку минимальные значения H_{form} для фазы $P2_1$ достаточно велики так, что равновесная концентрация вакансий при температурах порядка комнатной практически равна нулю, то на рис. 2 приводятся только макси-

мальное и минимальное значения H_{form} при различных давлениях без уточнения конкретного статистического распределения между этими значениями. С ростом давления энтальпия формирования вакансий увеличивается, и, следовательно, образование вакансий становится менее выгодным. На рисунке 3 изображены зависимости равновесной концентрации вакансий от температуры для твердых атомарных фаз азота с симметриями кристаллической решетки $I2_13$ (черная линия), $R\bar{3}$ (синяя линия), $P2_1$ (красная линия).

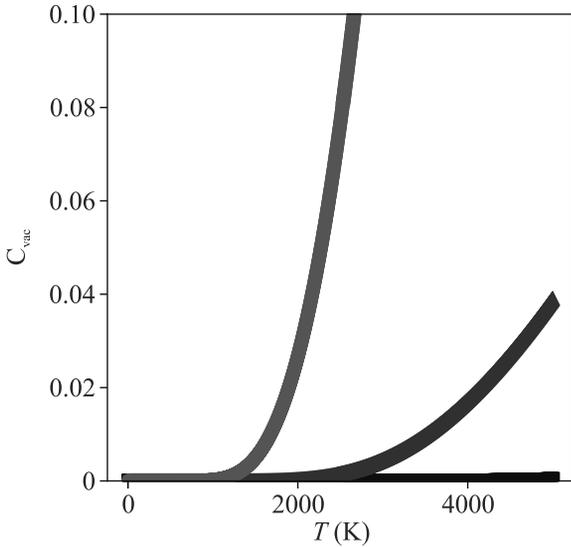


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость равновесной концентрации вакансий от температуры для твердых атомарных фаз азота с симметриями кристаллической решетки $I2_13$ (черная линия), $R\bar{3}$ (синяя линия), $P2_1$ (красная линия)

ражены зависимости равновесной концентрации вакансий для твердых атомарных фаз азота $I2_13$, $R\bar{3}$ и $P2_1$, рассчитанные согласно формулам (2) и (3). При температурах, меньших 2000 К, равновесная концентрация вакансий для всех этих азотных структур не превышает 2%. Таким образом, кристаллические фазы азота $I2_13$, $R\bar{3}$ и $P2_1$ можно считать устойчивыми к формированию вакансий при нормальном давлении. Причем формирование вакансий в данных структурах при температурах порядка комнатной является очень маловероятным процессом.

При нормальном давлении для фазы $P\bar{6}2c$ из восьми геометрически неэквивалентных положений вакансии семь дают значение $H_{\text{form}} = 1.56$ эВ и одно положение дает значение $H_{\text{form}} = -0.01$ эВ. Таким образом, для фазы $P\bar{6}2c$ существуют положения вакансий в решетке, которые оказываются энергетически выгодными. Концентрация этих вакансий будет составлять 1/8 часть (или 12.5%) от количества атомов в объеме решетки. Обычно считается, что критическая концентрация вакансий, при которой происходит разрушение материала составляет 10% [31].

Поэтому можно говорить о том, что твердая атомарная фаза $P\bar{6}2c$ будет неустойчива к формированию вакансий при нормальном давлении. При увеличении давления до 40 ГПа минимальное значение H_{form} для фазы $P\bar{6}2c$ составляет 1.21 эВ, т.е. с ростом давления данная структура становится устойчивой к формированию вакансий.

Поскольку наибольший практический интерес представляют твердые атомарные фазы азота, способные сохранять метастабильное состояние при нормальном давлении, то дальнейшие исследования устойчивости поверхности проводились только для структур $I2_13$, $R\bar{3}$ и $P2_1$. На рисунках 4 и 5а изображены модели поверхностей твердых атомарных фаз азота:

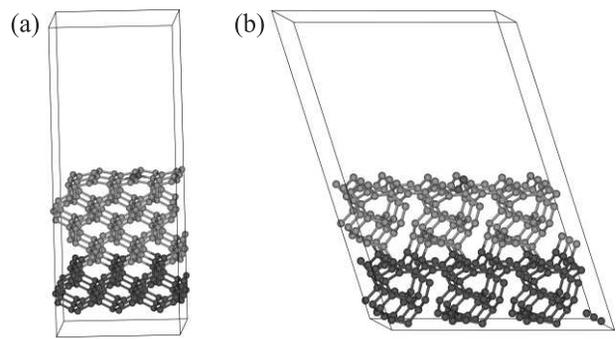


Рис. 4. (Цветной онлайн) Модели поверхностей твердых атомарных фаз азота: (a) – $I2_13$; (b) – $P2_1$. Красным цветом отмечены атомы, координаты которых считаются фиксированными при проведении процедуры геометрической оптимизации поверхности. Зеленым цветом отмечены атомы, которые после оптимизации поверхности удаляются на большое расстояние от нее для моделирования процесса выхода атомов с поверхности структуры в вакуум с образованием молекулы N_2

ражены модели поверхностей рассматриваемых атомарных кристаллических азотных фаз. Для изображенных на рис. 4 и 5а структур проводилась процедура оптимизации атомных координат при фиксированной геометрии ячейки. Красным цветом на рис. 4 и 5а изображены атомы азота, координаты которых считаются фиксированными.

В результате проведения процедуры геометрической оптимизации модели поверхности фазы $R\bar{3}$ происходит разрушение твердого атомарного состояния с переходом нефиксированных атомов азота в молекулярную фазу, состоящую из двухатомных молекул (см. рис. 5b). Таким образом, в случае атомарной кристаллической фазы $R\bar{3}$ поверхность вносит неустойчивость, приводящую к разрушению метастабильного состояния данной фазы при нормальном давлении.

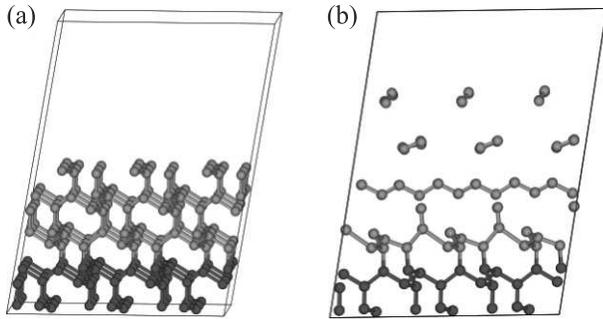


Рис. 5. (Цветной онлайн) (а) – Модель поверхности твердой атомарной фазы азота $R\bar{3}$. (б) – Распад структуры $R\bar{3}$ на молекулы азота N_2 в процессе геометрической оптимизации поверхности, изображенной на рис. 5а. Красным цветом отмечены атомы, координаты которых считаются фиксированными при проведении процедуры геометрической оптимизации поверхности

Геометрическая оптимизация модели поверхности для фаз $I2_13$ и $P2_1$ не приводит к разрушению структуры. Поэтому в качестве следующего шага мы рассмотрели элементарный процесс выхода молекулы N_2 с поверхности азотных кристаллических фаз $I2_13$ и $P2_1$ в вакуум. Процедура моделирования такого процесса заключалась в том, что два соседних атома поверхности (зеленые атомы на рис. 4) удалялись с поверхности на достаточно большое расстояние от нее ($\geq 5 \text{ \AA}$) с образованием молекулы N_2 . После этого проводилась процедура оптимизации геометрии новой структуры.

Геометрическая оптимизация структуры поверхности фазы $P2_1$ с учетом выхода молекулы N_2 в вакуум приводит к проявлению неустойчивости, которая в процессе оптимизации приводит к развалу структуры на двухатомные молекулы N_2 . Аналогичная процедура для поверхности фазы $I2_13$ приводит лишь к частичной дестабилизации поверхности, сопровождающейся выходом соседних атомов азота в вакуум с образованием еще двух молекул N_2 (см. рис. 6). Из-за использования периодических граничных условий в модели подобный процесс будет происходить по всему верхнему поверхностному слою фазы $I2_13$ в случае отрыва одной молекулы азота.

Заключение. В данной работе проведено исследование устойчивости при нормальном давлении метастабильных атомарных кристаллических структур с одинарными связями между атомами к различным структурным дефектам, нарушающим идеальную периодичность, таким как вакансии и поверхность. Данные критерии устойчивости применительно к твердым атомарным фазам азота ранее в теоретических работах не рассматривались. Этот

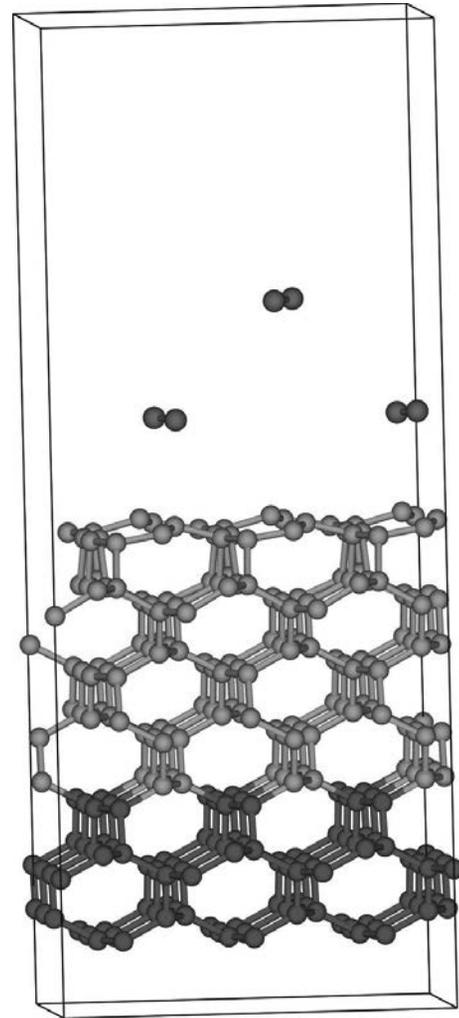


Рис. 6. (Цветной онлайн) Модель поверхности фазы $I2_13$, после геометрической оптимизации начального состояния с выведенной с поверхности в вакуум молекулой N_2 . Красным цветом отмечены атомы, координаты которых считаются фиксированными при проведении процедуры геометрической оптимизации поверхности

естественный подход к оценке устойчивости можно в дальнейшем использовать и для других веществ. Подобные твердые атомарные фазы азота являются перспективными в качестве материалов с высокой плотностью запасаемой энергии. Были выбраны структуры с симметриями кристаллической решетки $I2_13$, $Pccn$, $R\bar{3}$, $P\bar{6}2c$ и $P2_1$, поскольку в ранее проведенных работах [1] в рамках расчетов в теории функционала плотности было показано, что они являются динамически устойчивыми при нормальном давлении. Проведенные расчеты показали, что для твердой атомарной фазы $Pccn$ введение вакансий (концентрация меньше 0.3%) приводит к выводу струк-

туры из метастабильного состояния, который сопровождается ее переходом в глобальный минимум, отвечающий молекулярной фазе, образованной молекулами N_2 . Для фазы $P\bar{6}2c$ при нормальном давлении существуют положения вакансий, для которых энтальпия формирования оказывается отрицательной. Это говорит об энергетической выгоде образования вакансий в данных положениях. Концентрация таких вакансий превышает 10 %, что считается достаточным для разрушения материала [31]. Таким образом, можно говорить о том, что локальные минимумы на поверхности потенциальной энергии, соответствующие метастабильным состояниям фаз $Pc2n$ и $P\bar{6}2c$, являются неглубокими, и система легко выводится из них малыми структурными возмущениями даже при низких температурах, порядка гелиевых. Остальные рассматриваемые твердые атомарные фазы азота являются устойчивыми к формированию вакансий, причем соответствующие значения энтальпии формирования достаточно велики. Оценка концентрации дефектов в рамках модели независимых случайных вакансий показывает, что при комнатной температуре образование вакансий в таких кристаллах маловероятно.

Для устойчивых к образованию вакансий азотных структур были построены модели поверхностей. Для фазы $R\bar{3}$ поверхность – нестабильна и геометрическая релаксация поверхности в рамках теории функционала плотности при $T = 0$ К приводит к переходу фазы в молекулярное состояние. Для структуры с симметрией кристаллической решетки $P2_1$ поверхность стабилизируется, но рассмотрение элементарного процесса выхода двух соседних атомов азота с поверхности в вакуум с образованием молекулы N_2 приводит к неустойчивости, приводящей к переходу структуры в молекулярную фазу.

Единственная из рассмотренных нами структур, которая не выводится из метастабильного состояния рассмотренными структурными возмущениями является гош фаза азота с симметрией кристаллической решетки $I2_13$. Стоит отметить, что данная фаза наблюдалась экспериментально под давлением, и сохраняла устойчивость при декомпрессии до ~ 50 ГПа [6, 7]. В то же время, с точки зрения теории она является наиболее энергетически выгодной по сравнению с другими твердыми атомарными азотными фазами в области относительно низких для подобных структур давлений (< 100 ГПа) [1]. Поверхность данной фазы в рамках геометрической релаксации – стабилизируется, а выход двух соседних атомов азота с поверхности в вакуум с образованием молекулы N_2 приводит к слабой неустойчивости, сопровож-

дающейся дополнительным выходом еще 4 соседних атомов азота с поверхности в вакуум с образованием двух молекул N_2 . В принципе, такой процесс может быть катализатором распада структуры при нормальном давлении. Поэтому для экспериментального получения гош фазы азота при нормальном давлении вопрос стабилизации поверхности может играть важную роль.

Наряду с твердыми атомарными чисто азотными структурами перспективным направлением прикладных и фундаментальных исследований являются соединения, богатые азотом, содержащие один или несколько атомов другого сорта. В настоящее время активно развивается тематика полинитридов различных металлов [32–36]. Такие соединения как K_2N_6 и K_9N_{56} сохраняли на эксперименте свое метастабильное состояние вплоть до давлений порядка 20–30 ГПа [35, 36], что ниже чем лучший результат, достигнутый в области чисто азотных твердых атомарных структур.

Также существенное внимание уделяется различным азотным кластерам, допированным атомом металла [37–39], а также молекулам, содержащим полиазотные кольца [37, 40, 41]. Важным направлением развития соединений, богатых азотом, являются соединения, содержащие две и более азидные группы, т.е. имеющие конфигурацию $M(N_3)_n$, где M – атом или группа атомов, отличных от азота. В настоящее время синтезировано большое количество подобных соединений [42–44], в том числе гексаазидобензол $C_6(N_3)_6$ [44] и тетраазидометан $C(N_3)_4$ [43], которые характеризуются высокой положительной теплотой образования, напрямую связанной с большим количеством одинарных и двойных N–N связей. Данные исследования не требуют использования высоких давлений, что значительно упрощает проведение экспериментальных работ.

Однако стоит отметить, что запасаемая энергия в чисто азотных структурах оказывается выше, чем в соединениях с высоким содержанием азота. Так по проведенным нами теоретическим оценкам в теории функционала плотности значение запасаемой энергии молекулы $C_6(N_3)_6$, претендующей на ростль HEDM, согласно гипотетической реакции $C_6(N_3)_6 + 3N_2 \rightarrow C_6H_6 + 9N_2$, получается равным ≈ 0.67 эВ/атом. Аналогичная оценка для высокоэнергетической молекулы $C(N_3)_4$ согласно гипотетической реакции $C(N_3)_4 + 2N_2 \rightarrow CH_4 + 6N_2$ дает значение запасаемой энергии порядка 0.8 эВ/атом. Эти значения запасаемой энергии более чем в 1.5 ниже аналогичных теоретических оценок для чисто азотных твердых атомарных структур. Поэтому, ис-

ходя из результатов данной работы, поиск возможных вариантов решения вопроса о стабилизации поверхности твердых атомарных фаз азота является также актуальным и важным. Одним из возможных вариантов решения вопроса о стабилизации поверхности может быть использование пространственного ограничения фазы внутри, например, углеродных нанотрубок [45].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда #21-72-00017.

К. С. Гришаков выражает благодарность Автономной некоммерческой организации Научно-исследовательскому институту Проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи за предоставленные вычислительные ресурсы и всестороннюю поддержку исследования.

1. K. S. Grishakov and N. N. Degtyarenko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 8351 (2022).
2. Y. Ma, A. R. Oganov, Z. Li, Y. Xie, and J. Kotakoski, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 065501 (2009).
3. D. Laniel, B. Winkler, T. Fedotenko, A. Pakhomova, S. Chariton, V. Milman, V. Prakapenka, L. Dubrovinsky, and N. Dubrovinskaya, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 216001 (2020).
4. D. Tomasino, M. Kim, J. Smith, and C.-S. Yoo, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 205502 (2014).
5. D. Laniel, G. Geneste, G. Weck, M. Mezouar, and P. Loubeyre, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 066001 (2019).
6. M. I. Eremets, A. G. Gavriiliuk, N. R. Serebryanaya, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, H. K. Mao, and R. J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **121**, 11296 (2004).
7. M. I. Eremets, A. G. Gavriiliuk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, and R. Boehler, *Nat. Mater.* **3**, 558 (2004).
8. C. Mailhot, L. H. Yang, and A. K. McMahan, *Phys. Rev. B* **46**, 14419 (1992).
9. F. Zahariev, J. Hooper, S. Alavi, F. Zhang, and T. K. Woo, *Phys. Rev. B* **75**, 140101(R) (2007).
10. J. Kotakoski and K. Albe, *Phys. Rev. B* **77**, 144109 (2008).
11. M. M. G. Alemany and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **68**, 024110 (2003).
12. W. D. Mattson, D. Sanchez-Portal, S. Chiesa, and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 125501 (2004).
13. F. Zahariev, A. Hu, J. Hooper, F. Zhang, and T. Woo, *Phys. Rev. B* **72**, 214108 (2005).
14. A. R. Oganov and C. W. Glass, *J. Chem. Phys.* **124**, 244704 (2006).
15. K. Grishakov, K. Katin, M. Gimaldinova, and M. Maslov, *Letters on Materials* **9**, 366 (2019).
16. J. Sun, M. Martinez-Canales, D. D. Klug, C. J. Pickard, and R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 175502 (2013).
17. A. A. Adeleke, M. J. Greschner, A. Majumdar, B. Wan, H. Liu, Z. Li, H. Gou, and Y. Yao, *Phys. Rev. B* **96**, 224104 (2017).
18. S. V. Bondarchuk and B. F. Minaev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 6698 (2017).
19. K. S. Grishakov and N. N. Degtyarenko, *JETP Lett.* **112**, 630 (2020).
20. K. S. Grishakov and N. N. Degtyarenko, *JETP Lett.* **115**, 422 (2022).
21. M. V. Kondrin and V. V. Brazhkin, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* **7**, 44 (2016).
22. M. V. Kondrin and V. V. Brazhkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 17739 (2015).
23. M. M. Maslov and K. P. Katin, *Chem. Phys. Lett.* **644**, 280 (2016).
24. M. M. Maslov, K. P. Katin, A. I. Avkhadiyeva, and A. I. Podlivaev, *Russ. J. Phys. Chem. B* **8**, 152 (2014).
25. K. P. Katin and M. M. Maslov, *Molecular Simulation* **44**, 703 (2018).
26. K. P. Katin, V. S. Prudkovskiy, and M. M. Maslov, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **81**, 1 (2016).
27. I. S. Novikov, K. Gubaev, E. V. Podryabinkin, and A. V. Shapeev, *Machine Learning: Science and Technology* **2**, 025002 (2021).
28. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, and D. Ceresoli, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
29. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, and R. Car, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
30. D. R. Hamann, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 085117 (2013).
31. Q. S. Mei and K. Lu, *Philosophical Magazine Letters* **88**, 203 (2008).
32. Q. Wei, C. Zhao, M. Zhang, H. Yan, and B. Wei, *Phys. Lett. A* **383**, 2429 (2019).
33. Z. Liu, D. Li, Q. Zhuang, F. Tian, D. Duan, F. Li, and T. Cui, *Commun. Chem.* **3**, 42 (2020).
34. N. P. Salke, K. Xia, S. Fu, Y. Zhang, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, J. Liu, J. Sun, and J.-F. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 065702 (2021).
35. Y. Wang, M. Bykov, I. Chepkasov, A. Samtsevich, E. Bykova, X. Zhang, S. Jiang, E. Greenberg, S. Chariton, V. B. Prakapenka, A. R. Oganov, and A. F. Goncharov, *Nat. Chem.* **14**, 794 (2022).
36. D. Laniel, F. Trybel, Y. Yin, T. Fedotenko, S. Khandarkhaeva, and A. Aslandukov, *Nat. Chem.* (2023).
37. L. Gagliardi and P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9700 (2001).
38. M. Straka and P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **42**, 8241 (2003).
39. K. Ding, X. Li, H. Xu, T. Li, Z. Ge, Q. Wang, and W. Zheng, *Chem. Sci.* **6**, 4723 (2015).

40. L. Gagliardi and P. Pyykkö, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **110**, 205 (2003).
41. M. Straka, *Chem. Phys. Lett.* **358**, 531 (2002).
42. M.-H. V. Huynh, M. A. Hiskey, E. L. Hartline, D. P. Montoya, and R. Gilardi, *Angew. Chem.* **116**, 5032 (2004).
43. K. Banert, Y.-H. Joo, T. Ruffer, B. Walfort, and H. Lang, *Angewandte Chemie International Edition* **46**, 1168 (2007).
44. S. V. Chapyshev, *Russian Chemical Bulletin* **60**, 1274 (2011).
45. M. Benchafia, Z. Yao, G. Yuan, T. Chou, H. Piao, X. Wang, and Z. Iqbal, *Nat. Commun.* **8**, 930 (2017).