# САМООРГАНИЗАЦИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР УГЛЕРОДА В АЛМАЗНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

П.И. Белобров

Сибирский федеральный университет, МОЛПИТ, Институт биофизики СО РАН, Красноярск, Россия. E-mail: <u>peter.belobrov@gmail.com</u>

В работе изучена проблема самоорганизация низкоразмерных структур углерода в полностью углеродной, в основном, алмазной электронике для понимания физических свойств нового класса объемных материалов, состоящих из наноалмаза, пироуглерода и наноразмерных пор. Предложена модель беспокойного состояния углеродных аллотропов, когда в системе постоянно возникают и разрываются связи. Показано, что учёт дробных размерностей аллотропов и поверхностных состояний в наноалмазе, которые формируют особую зонную структуру композита, позволяет строить новые модели топологических переходов, позволяющие непротиворечивым образом объяснять эксперимент.

Self-organization of low-dimensional carbon structures in diamond electronics. P.I. Belobrov. We study the problem of self-organization of low-dimensional carbon structures in a purely carbon (mostly diamond) based electronics in order to understand physical properties of the new class of bulk materials made up from nanodiamonds, pyrocarbon and nanosized pores. We suggest a restless state model of carbon allotropes, when the system constantly rearranges the C-C bond. It is shown that consideration of fractional dimensions of allotropes and surface states in nanodiamond, which form a special kind of band structure of the composite, allows us to build new models of topological transitions and thus to explain the experimental data consistently.

# 1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов синтеза наноалмаза и низкоразмерных углеродных структур тесно связано с проблемой наноразмерного углерода в чисто углеродной электронике. Классификации углеродных аллотропов на основе гибридизации валентных орбиталей была предложена в работе [1] и приведена на рис.1. Эта классификация примечательна тем, что вводит дробные размерности углеродных структур, которые до сих пор используются лишь в описательных текстах, так как углеродные структуры как правило описываются дискретными наборами атомов и по существу дробной размерности и не требуют. Статья [1] стала ключевой как в классификации структур аллотропов углерода, так и в развитии понимания углеродных материалов. Метод этой работы послужил основой более современной классификации, предложенной в [2]. Появление большого числа новых аллотропных модификаций углерода легко увидеть из сравнения тройных диаграмм углеродных соединений, приведенных на рисунках 2 и 3.

Обзор по двумерным структурам [3] представил достаточно полное описание наноаллотропов углерода. Схема упорядоченных по размерности структур приведена на рис.4. Алмазные шары и многогранники от 2 до 5 *нм* имеют 3D структуру и отличаются как от *n*-мантанов, так и от алмаза собственным квантовым состоянием, которое не разлагается по базису *sp*,  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизаций. Стратегия полностью углеродной электроники базируется в основном на графене, его производных и на слоистых двумерных структурах [5 – 7].

Углерод					
sp <sup>3</sup>	sp²	sp			
Алмаз	Графит	Карбин			
Кубический Гексагональный (лонсдейлит)	Гексагональный Ромбоэдрический	α-карбин β-карбин Чаоит Углерод VI Углерод VIII  Углерод XI			
<i>sp</i> <sup>3</sup> + <i>sp</i> <sup>2</sup> + <i>sp</i> Смешанные формы углерода	<i>sp</i> <sup>n</sup> , (1 < n < 3, n ≠ 2) Промежуточные формы углерода				
Аморфный углерод Стеклоуглерод Углеродные сажи Алмазоподобный углерод и т.д.	2 < n < 3 Фуллерены С <sub>х</sub> х =, 60, 70, 84, Луковицы Нанотрубки и т.д.	1 < n < 2 Цикло[ <i>М</i> ]углероды N = 18, 24, 30 …			
Junch and to 1940	Когда $N \Rightarrow \infty, n \Rightarrow 2$	Когда <i>N</i> ⇒ ∞, n ⇒ 1			

Рис. 1. Кл	ассификация	аллотропов	углерода	[1].
------------	-------------	------------	----------	------

Концепции алмазной электроники за последние годы существенно развиваются от легирования монокристаллов, путем использования наноаллотропов [8], до применения низкоразмерных углеродных структур с наноалмазом [9] и новых методов синтеза наноалмаза [10].

Поэтому мы считаем, что наноалмаз - ключевая структура в будущей углеродной электронике, где проблема самоорганизации углеродных аллотропных модификаций самая важная [4]. Используя электронно-колебательные состояния наноалмаза, можно проектировать новые углеродные наноструктуры, которые перспективны для создания функциональных материалов с заданными свойствами.

Интерес к исследованиям объемных наноматериалов обусловлен перспективами их широкого использования в различных областях техники, медицины, биологии и т.д. Особый интерес представляют объемные углеродные композиты из наноалмазов и пироуглерода (NDC) [9].



Рис. 2. Тройная «фазовая» диаграмма углеродных аллотропов [1].

К сожалению, в углеродных наноструктурах термин «наноалмаз» используется для всех типов структур, как-то: от частиц алмаза от 2 до 5 нм в межзвездной пыли и метеоритах, для изолированных частиц размером от 2 до 200 *нм*, зародившихся в газовой фазе или на поверхности, частиц дробленого монокристаллического алмаза размером от 20 до 200 *нм*, включая нанокристаллические и ультрананокристаллические алмазные пленки, гле частицы алмаза могут быть менее 2 *нм*, плавно переходя в молекулярные *n*–мантаны.

# 2. АЛЛОТРОПИЯ УГЛЕРОДА

## 2.1 БАЗОВЫЕ СТРУКТУРЫ

Количество аллотропных модификаций углерода огромно – перечисление всех возможных структур сложная задача. Недавнее ограничение малым размером и рассмотрение углеродных наноаллотропов [3] не уменьшает их числа, но позволяет точно обозначить проблему, изучаемую в данной работе. Рассмотрим основные аллотропные модификации углерода, чтобы обозначить типы углеродных структур, в которых существует углерод, содержащий менее 10<sup>4</sup> атомов.

Понятием аллотропии описывают существование двух и более простых веществ одного и того же химического элемента, различных по строению и свойствам – так называемых аллотропных (или аллотропических) модификаций или форм. Для углерода известно самое большое число аллотропных модификаций (более дюжины уже обнаружено) и ещё больше будет открыто в ближайшее время. Открытие эры углеродных аллотропов хорошо описано в работе [11].



Рис. 3. Схема структурной классификации углеродных материалов по количеству ближайших атомов (2, 3, 4), с которыми каждый атом образует ковалентные связи (курсив — гипотетические структуры). Заимствовано из [2].

Углерод способен образовать множество аллотропных модификаций из-за его аллотропии валентности. Хорошо известны и являются базовыми алмаз и графит. В последние десятилетия много других аллотропов углерода (аллотропия формы) были обнаружены и исследованы. Среди них шаровые и полиэдрические формы фуллеренов, цилиндрические формы нанотрубок, листовые формы графена и графана. Более масштабные структуры аллотропов углерода включают «нано» бутоны (nanobuds), волокна, пены и ленты. Другие необычные формы углерода существуют при высокой температуре или экстремальных давлениях. Аллотропные модификации углерода по своим свойствам радикально отличаются друг от друга, от мягкого к твёрдому, от непрозрачного к прозрачному, от абразивного к смазочному, от недорогого к дорогому. Эти аллотропы включают аморфные аллотропы углерода (уголь, сажа, пена) и кристаллические аллотропы — алмаз, лонсдейлит, графит, нанотрубки и фуллерены.



Рис. 4. Схема упорядоченных по размерности структур наноаллотропов углерода [3]. Изменения и дополнения на схеме описаны в тексте.

Упорядочение основных аллотропных модификаций углерода сделано (рис.4) с тем лишь отличием от [3], что карбины включены в одномерные аллотропы и наноалмаз отнесен к 3D аллотропам. Часто используемые sp,  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизации хороши для решеток, хотя для смеси аллотропов разных размерностей из небольшого числа атомов углерода мало приспособлены. В последние годы классификация аллотропов углерода по характеру химической связи между атомами существенно усложнилась.

Кроме классических  $sp^3$  форм кубического и гексагонального (лонсдейлит) алмаза появился 3D графит. Смешанные  $sp^{3}/sp^{2}$  формы традиционно представляют аморфным углеродом, бутонами и пеной, хотя если добавить смешанные  $sp^{3}/sp^{2}/sp$  формы все их парные комбинации, то перечисление примеров выйдет за разумные границы.

#### 2.2 САМООРГАНИЗАЦИЯ АЛЛОТРОПОВ

Сборка аллотропных модификаций углерода различных размерностей – обычный процесс в эксперименте, который «неудобен» в теоретических исследованиях. Рассмотрим основные классы аллотропов (рис. 1 – 4) [1 – 15].

## Фуллерены и луковицы.

Эти аллотропы углерода не поддаются анализу, которые особенно труден для вложенных фуллеренов с высокой кривизной. Углеродные точки тесно связаны с ними и пока не имеют строго очерченных контуров. В обзоре [3] они определены противоречиво, в работах [1, 2] они отсутствуют. Углеродные точки, как и наноалмаз с нашей точки зрения, нельзя относить к нульмерным.

Квантовые точки графена как аллотропные модификации определены в обзоре [3] нечетко, и поэтому требуют более тщательного анализа современными методами теории и эксперимента.

#### α-и β-карбины.

Основные одномерные модификации, которые подробно рассмотрены в [1, 2]. Мы их добавили к оригиналу и привели на рис.3, который заимствован из обзора [3]. Этим самым мы согласовали первые три рисунка друг с другом.

#### Нанотрубки, углеродные волокна и конусы.

Эти модификации углерода достаточно хорошо известны и исследованы с разных точек зрения. Задолго до открытия нанотрубок углеродные волокна широко применялись в промышленности.

Конусы углерода хорошо описаны в обзоре [3]. Жаль, что такую красивую конструкцию непросто получать в изолированном виде.

#### Графен, графан и диаманы.

За последние годы по этим аллотропным модификациям появились тысячи публикаций. Самый полный и недавний обзор [4] написан 64 соавторами и содержит 2344 ссылки! Реально же опубликованных работ на порядок больше и число их постоянно растёт.

В обзоре [6] рассмотрены электронные свойства новых производных графена: графан, фторографен и диаманы.

#### Алмазные многогранники и шары.

Наноалмаз в этих модификациях – любимый объект исследований. Он, конечно, уступает по количеству статей двумерным аллотропам, и его главная тайна остаётся нераскрытой. На рис.7 показан алмаз размером 2 нм, полученный в работе [10] детонационным синтезом. Этот метод является уникальным по возможностям получения самых маленьких алмазов.

#### Стеклоуглерод, 3D графиты и К4 углерод.

Ещё большую тайну скрывает в себе стеклоуглерод. Его нет на оригинале рис.4 в [3], но, как видно на диаграммах рис. 2 и 3 [1, 2], стеклоуглерод занимает центральное место. Эта аллотропная модификации углерода предъявит много сюрпризов в будущей науке об углероде, т.к. в практике и промышленности роль стеклоуглерода огромна.

3D графиты изучены в работе [2, 12], где была выявлена их глубокая связь со структурой алмаза.



Рис. 5. а) Структура кристалла К<sub>4</sub> углерода, b) Локальная структура в кристалле К<sub>4</sub> [15].

К<sub>4</sub> углерод, структура которого приведена на рис.5, был предсказан теоретически. Первые доказательства его существования получены в [15]. Важно отметить, что это лишь начало полного доказательства существования К<sub>4</sub> углерода.

#### Пироуглерод, углеродные пены.

Существование агрегатов из аллотропов разных размерностей в структуре пироуглерода и углеродных пен показано в [2].

Упорядочение основных аллотропных модификаций углерода сделано выше по размерности в соответствии с классификацией обзора [3], с тем лишь отличием, что карбины включены как 1D аллотропы, и наноалмаз отнесен с 3D аллотропам. Надо различать ковалентную И ван-дерваальсовую связи, чтобы развить приведенную выше классификацию. Используемые sp,  $sp^2$  и  $sp^3$ гибридизации хороши для решеток, хотя для смеси аллотропов разных размерностей из небольшого числа атомов углерода надо развивать новые методы.

#### 2.3 ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Термин аллотропия используется только для элементов, но не для соединений. Явление аллотропии обусловлено либо различным составом молекул простого вещества (аллотропия состава), либо способом размещения атомов или молекул в кристаллической решётке (аллотропия формы). В этом традиционном определении точно указаны молекулярные и кристаллический аллотропы, хотя уже необходимо отличать размер и размерность. Поэтому если учитывать аллотропию размера (не обязательно вводя «нано» аллотропы, как это сделано в [3]), и аллотропов углерода будет открыто.

Это означает, что для решения проблемы самоорганизации аллотропов низкой размерности надо найти как способ описания, так и методы одновременного анализа локальных и глобальных условий, причем не столько во внешнем поле, сколько в сильном самосогласованном поле взаимодействующих друг с другом атомов углерода в различных электронно-колебательных состояниях.

С нашей точки зрения, необходимо развитие новых методов анализа процессов сборки углеродных модификаций в самосогласованном поле.

Для этого надо точно описать переход между решетчатой и плотной упаковками в углеродных структурах. Если от плотной упаковки шаров перейти к упаковке углеродных атомов различной валентности, то проблема сильно усложняется.

В работе [16] было, пожалуй, впервые путём введения локально решеточных упаковок решена проблема топологической устойчивости целого ряда структур. Возможно, это позволит решить проблему топологических дефектов [12].

Краткая формулировка проблемы. Надо точно описать переход между решетчатой и плотной упаковками и от плотной упаковки шаров перейти в упаковке углеродных атомов различной валентности.

#### 2.4 ЕСТЬ ПРАКТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ – NDC

Был создан тонкий слой пироуглерода вокруг достаточно чистого наноалмаза и получен полупроводник. Важно, что пироуглерод в композитах с алмазом позволяет управлять магнитными и электрическими свойствами NDC [9].

Рисунки 6 и 7 иллюстрируют практическое решение проблемы. Наноалмазы представляют собой трёхмерно упорядоченные частицы, средний размер которых порядка 2 – 5 нм (рис. 6). Развитие методов синтеза наноалмаза [10] и низкоразмерных углеродных структур позволяет сформулировать проблему чисто углеродной электроники и наметить ближайшие перспективы развития технологии.

Наноалмазы впервые были получены в России [17]. Нанокомпозиты NDC разработаны и получены в ФГУП ЦНИИМ (Санкт-Петербург) [18 – 20]. В NDC отдельные частицы наноалмаза связаны пироуглеродом. Пироуглеродная матрица имеет особое строение – большинство составляющих её атомов находятся в  $sp^2$ -гибридизованном состоянии. Углеродные атомы, формирующие алмазную фазу, находятся в состоянии гибридизации  $sp^3$ . В материале большая открытая пористость.

Таким образом, в NDC сочетаются и взаимосвязаны три типа нанофрагментов – алмазы, пироуглерод и поры (рис. 6). Этот углеродный трехфазный материал, состоящий из наноалмаза, графитоподобного пироуглерода и фазы пор, требует объяснения физических свойств этого материала. В реальных структурах надо согласовать локально плотные и локально решетчатые укладки.



Рис. 6. Структура композита алмаз-пироуглерод.

Поры в NDC, как независимая фаза материала, обеспечивают композиту высокую внутреннюю удельную поверхность и определяют специфические особенности квантового транспорта.

Особенности структуры таких нанокомпозитов приводят к появлению квантовых свойств и новых коллективных явлений [21].

# 3. ЭЛЕКТРОННЫЕ И СПИНОВЫЕ ТОКИ

Традиционно электронику связывали с переносом электронов. В графене транспорт спинов в виде волн поляризации описывается переносом безмассовых фермионов Дирака.

Совместим теоретические методы решения проблемы самоорганизации аллотропных структур углерода низкой размерности в чисто углеродной, в основном, в алмазной электронике, и наметим первые ответы на некоторые вопросы, связанные с главной проблемой.

Чисто алмазная электроника — это не только транспорт электронов в алмазе и алмазоподобных структурах, но и любой квантовый транспорт в легированном алмазе и в NDC. Требуют объяснения наблюдаемые в экспериментах волны поляризации, спиновый и зарядовый эффекты Холла.

NDC – экспериментально доказанный пример чисто углеродной электроники. Из-за наличия пор NDC пригоден «к стыковке» с микрофлюидикой.

#### 3.1 КВАНТОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Квантовый транспорт — это не только согласование волновых функций проводников, но и перенос волновых функций, перепутывание электронно-колебательных, спиновых, спин-орбитальных состояний, иными словами, точная электродинамика носителей заряда, спина, фермионов и бозонов.



Рис. 7. Алмаз 2 нм, полученный в работе [10]. Приводится с разрешения автора и редакции.

Требует развития квантовая механика беспокойных углеродных и других структур, переноса протонов, ионов, и более сложных коллективных возбуждений, которые постоянно происходят в любых водных в биологических системах.

Полностью углеродную электронику нельзя ограничить одним переносом безмассовых фермионов Дирака в строго 2D системах, где Фермиповерхность коническая с К точкой. Из работ [4 – 7] следует, что многообразие аллотропных модификаций, без которых невозможен реальных синтез углеродных материалов, требует привлечения представлений о разрыве и образовании ковалентных связей в процессах квантового транспорта.

Почему, например, спектры КР почти не отличаются у столь различных соединений углерода, как наноалмаз и углеродная сажа? Квантовый запрет или электронное «выжигание провала» в колебательном спектре беспокойных углеродных аллотропов – важное явление, которому до сих пор нет правильного объяснения.

#### 3.2 «СМЕСИ» АЛЛОТРОПОВ УГЛЕРОДА

Описание связи между решетчатой и плотной упаковками начнём с анализа плотных упаковок шаров и углеродных атомов различной валентности. Много смешанных состояний различной гибридизации рассмотрено в [2]. Решетчатые (локально неплотные) и нерешетчатые (локально плотные) упаковки сильно отличаются (рис.8).



Рис. 8. Слоеная решетчатая упаковка L<sub>3</sub> эквивалентна гранецентрированной кубической упаковке D<sub>3</sub>. Гексагональная плотная упаковка столь же плотная, что и L<sub>3</sub>, однако центры шаров не образуют решетку. Заимствовано из [24].

Построение слоеной решетчатой упаковки  $L_3$ , которая эквивалентна гранецентрированной кубической упаковке  $D_3$ , осуществляется наложением друг на друга слоев, в которых центры шаров расположены в соответствии с гексагональной решетчатой упаковкой  $L_2$ . Если уложить слои таким образом, что шары третьего слоя окажутся в точности над шарами первого, то получится упаковка, которая называется гексагональной плотной упаковкой. Эта упаковка столь же плотная, что и  $L_3$ , однако центры шаров в этой упаковке не образуют решетку [22 – 24].



*Рис. 9. Отображение Хопфа R3 ⊂ S3 → S2. а) из работы [26]; b) из работы [21].* 

# 3.3 ДИНАМИКА АЛЛОТРОПОВ УГЛЕРОДА

Обычно предполагается, что транспортные процессы в полупроводниковом материале происходят без измерения структуры. Однако в аллотропах углерода низкой размерности образование и разрыв связей происходит постоянно. Для описания этих процессов, возможно, подойдёт модель Денисова [25], которая сейчас развивается для 3D моделей.



Рис. 10. Краевые и поверхностные состояния топологических изоляторов (TI) с дисперсий Дирака. (а) Картина 1D спиральной поляризации спина 2D TI в реальном пространстве. (b) Дисперсия энергии спинового состояния 2D TI, образующего 1D конус Дирака. (c) Картина 2D спиральной поляризации в реальном пространстве 3D TI. (d) Закон дисперсии невырожденного поверхностного состояния 3D TI образует 2D конус Дирака [28].

## 4. ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Недавно топологические материалы экспериментально наблюдались в 2D и 3D системах. Сначала были открыты топологические изоляторы HgTe и Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в качестве основных примеров [27]. Затем круг топологических материалов стал резко расширяться [28, 29] так, что Андо вместо топологических металлов, диэлектриков и сверхпроводников ввёл общую концепции топологических материалов [29]. Это поддержало суждение автора этой статьи, высказанное много раз на различных конференциях, начиная с 2011, о том, что Тамм в 1932 году открыл топологические металлы на поверхности диэлектрика [30]. Сравните цитату: «Если топологические инварианты определены для изолятора, то поверхность должна быть металлической» [26] с доказанным утверждением «Поверхностные электронные состояния диэлектрика могут быть металлическими» [30].

# 4.1 ТОПОЛОГИЯ СПИРАЛИ

Примером топологических материалов являются структуры спирали, топологическая устойчивость которых показана в [16]. Важно, что при доказательстве использованы локально решеточные и локально плотных состояния. Подобная система плотных и рыхлых упаковок шаров наблюдается в композитах NDC, если принять идею алмазного компаса.



Рис. 10. (а) Семейство торов, которые соосны со сферическим тором на трехмерной сфере S<sup>3</sup>. Ось спирали соответствует оси тора в {3, 3, 5} многограннике. (b) Симплициальный комплекс из четырех тетраэдров с общей вершиной (черный шар) показан толстыми линиями. (c) Накрытие над букетом окружности и сферы S<sup>1</sup>∪S<sup>2</sup> как набор сфер, прикрепленных к винтовой линии. (d) проекция вершин многогранника {4, 3, 3} на катеноид, который определяется семейством торов (рис. 10а). (e) превращение катеноида (рис 10d) в геликоид. Заимствовано из [16].

#### 4.2 ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ АЛЛОТРОПАМИ

Рассмотрим топологическое плавление алмаза при переходе в луковицу и обратный переход в луковичном прессе, где углерод луковиц переходит в алмаз при сжатии топологическими силами самой луковицы. Получение из луковиц алмаза происходит и при облучении ионами [31 – 40].

#### Переход алмаз – луковицы.

Переход наноалмаза в луковичную структуру при нагревании без кислорода [31] и обратный переход из луковиц в наноалмаз при облучении ионами с энергиями ~ 5 МэВ и дополнительном электронном облучении [32 – 34].

Возможность получения луковичной структуры, так называемой «русской матрешки», из наноалмаза была открыта в 1994 [31] и в настоящее время достаточно хорошо документирована в связи с перспективами их применения [35 – 38].

#### Отслоение графенового слоя.

Отслоение графенового слоя от алмазного шара с физической точки зрения является топологическим плавлением наноалмаза. По температурам начала и завершения перехода наноалмаза в луковицы была оценена энергия плавления, которая составляет от 95 до 245 мэВ [21], видно, что она лежит в области устойчивости волн де Бройля в наноалмазе.



Рис. 11 Схема физического механизма фазового перехода наноалмаза в п-наноалмаз. Разность энергии между двумя фазами ΔG и энергию активации ΔE имеет важное значение для фазового перехода от одного к другому [39].

Энергия активации в коллективном ("concert") механизме Кузнецова составляет  $1,96 \pm 0,17$  зВ [31], что соответствует образованию примерно 8-10 сфер графена в луковице после полной «графитизации» наноалмаза. Т.е. сферический слой толщиной в одну постоянную решетки кубического алмаза переходит в один графитовый слой или гигантский фуллерен, который отщеплен, т.е. не связан ковалентными связями с оставшимся внутри алмазным шаром. Понимание пористости луковиц, полученных их наноалмаза, достигнуто совсем недавно [31]. Энергетика и обратимость перехода алмаз – луковица рассмотрены в [38].

## 4.3 ИДЕЯ АЛМАЗНОГО КОМПАСА

По сути в основе идея алмазного компаса лежит модель квантования наноалмаза, которая рассмотрена в [21] как топологический солитон Хопфа. Точное аналитическое решение этой задачи получено в [29] на основе отображения Хопфа (Рис. 9). Метастабильные солитонные структуры без дисклинаций возникают в этой системе за счет деполяризующего действия дипольных сил. Параметром порядка в ней является тетраэдр, связанный с каждым атомом углерода в  $sp^3$  координации. Аналитическое решение для семейства попарно зацепляющихся кривых, вдоль которых сохраняется параметр порядка, основано на рассмотрении гомотопически нетривиального отображения Хопфа  $\mathbf{R}^3 \subset \mathbf{S}^3 \to \mathbf{S}^2$ , которое носит название расслоения Хопфа. Сфера  $\mathbf{S}^3$  вложена в  $C^2(z_1, z_2)$  как множество точек  $z_1, z_2$  таких, что  $|z_1|^2 + |z_2|^2 = 1$ . Сфера  $\mathbf{S}^2$  отождествлена с комплексной проективной прямой  $CP^1$ . Отображение  $p: \mathbf{S}^3 \to \mathbf{S}^2$ , задаваемое как  $p(z_1, z_2)=z_1/z_2$ , определяет расслоение с базой  $\mathbf{S}^2$  и слоем  $\mathbf{S}^1$ .

Идея компаса для 2D систем основана на модели Китаева [41] и развита недавно [42]. Используя эту модель и концепцию топологических материалов [21 – 29], мы предложили идею алмазного компаса в 3D системах [42].



Рис. 12. Кристаллическая структуры для (а) К<sub>4</sub>-СН и (b) N-легированного К<sub>4</sub>-СН [13].

Компасы на плоскости [62], помогающие решению непростых вопросов самоорганизации в 2D, были в последние годы заменены магнитными шарами, которые, являясь компасами в пространстве, привели к возможности удобных моделей самоорганизации в 3D. Переход от игры к науке здесь произошел недавно, работ пока немного [44, 50], но они позволили выяснить ряд вопросов.

Кроме магнитных шаров примером диполика является вода. Постоянный электрический дипольный момент и тетраэдрические «рожки» лепестков электронной плотности молекул воды приводят к необычайно высокому числу фаз льда, множеству аномалий воды.

## 4.4 МЕТОД МАГНИТНЫХ ШАРОВ

Самосборка магнитных сфер в 2D была рассмотрена в связи с моделями луковиц [44].

Ковалентные радиусы углерода зависят от типа гибридизации и составляют (в *нм*): 0,077 (*sp*<sup>3</sup>), 0,07 (арен), 0,067 (*sp*<sup>2</sup>), 0,06 (*sp*). Ван-дер-ваальсов радиус углерода порядка 0,17 нм, что примерно в 2 раза больше ковалентного радиуса. Этот факт позволил недавно разрывы части С-С связей заменить водородами и предложить моногидрид алмаза и легированный гидрид  $K_4$ -*CH* [13, 14] (рис.12, 13). Топологические методы позволяют создавать ажурные 2D углеродные аллотропы [12] (рис.14).

Прогноз новых аллотропов углерода усиливается на основе расчетов методами квантовой химии, полуэмпирическими методами и многими другими неожиданными подходами, типа углеродной ароматичности [43] и самоорганизации магнитных шаров [50]. Немного из предсказанных аллотропов были синтезированы. Пример этому – открытие углеродной  $K_4$  структуры, сформированной треугольными  $\pi$ -радикальными анионами [15], которые были предсказаны в [46].



Рис. 13. Моногидрид алмаза. а) Вид вдоль базальной плоскости. b) Вид релаксированной структуры вдоль пор [14].

Следует заметить, что гораздо больше времени уже прошло от предсказания в логике  $K_4$ , т.е. локально не  $sp^2$ , но  $sp^3$  *гош*-конформационной топологической структуры, которая, на наш взгляд, давно существует, хотя трудности доказательства ещё не преодолены и требуют развития новых методов. Один из них – это модель диполика вместе с идеей самоорганизации магнитных шаров. Сам метод аллотропов углерода дробной размерности, который, по-видимому, начал развиваться в этой работе, можно отнести к перспективным.



Рис. 15. (А) Структура T12-углерода с [100] и [001] направлений. (В) вид сверху и сбоку на конфигурацию пента-графена. Квадрат, отмеченный пунктирной линией, обозначает ячейку, а выделенные шары представляют sp<sup>3</sup> гибридизацию атомов углерода разных «слоёв» [48].

Завершая этот раздел, надо отметить, что структуры  $sp^3$ -слоёв типа T12-углерода с  $sp^3$  гибридизацией атомов углерода разных «слоёв» [48] (рис.12) и предсказанные челябинской школой Беленкова [52 – 57] аллотропы углерода не позволяют сомневаться в реальности открытия «алмазо-графитных» 3D структур. Однако, пока никто не принимает, что у алмазов от 2 до 5 *нм* поверхность является искривлённым графановым слоем, который внутри ковалентно связан с чисто алмазной фазой, а снаружи связан с различными функциональными группами. Этот результат нами доказан экспериментально [21] и теоретически [58].

# 5. ДИПОЛИК И МАГНИТНЫЕ ШАРЫ

## 5.1 ТРЁХМЕРНЫЙ ДИПОЛИК

Диполик – модельное вещество, все физические свойства которого определяются только диполь-дипольным взаимодействием.



Рис. 16. Вихревая конфигурация основного состояния кубического диполика: а) в пространстве; б) проекция на плоскость ху. Штрихом показаны вихревые линии,  $\psi$  и  $\chi$  – параметры непрерывного вырождения. в) тетраэдр 'T, который является параметром порядка кубического диполика [66].

Основное состояние кубического диполика найдено в работе [63]. Было получено точное решение и показано, что существует непрерывное вырождение основного состояния по двум параметрам  $\psi$  и  $\chi$  (рис.16).

#### 5.2 МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ

Метастабильные структуры без дисклинаций связаны с семейством попарно зацепляющихся кривых (рис.9), вдоль которых тетраэдр (рис.11) сохраняется (один и тот же). Для установления этого было рассмотрено гомотопически нетривиальное отображение Хопфа  $\mathbf{R}^3 \subset \mathbf{S}^3 \rightarrow \mathbf{S}^2$ . Отображение  $\mathbf{S}^3 \rightarrow \mathbf{S}^2$  играет очень важную роль в геометрии и физике и носит название расслоения Хопфа.



Рис. 17. Тетраэдр Т как параметр порядка кубического диполика естественным образом ассоциируется с sp<sup>3</sup> гибридизацией углерода [66].

Основная часть «предисловия» есть, и мы можем перейти к точно поставленной проблеме самоорганизации шаров с «рожками» валентностей на языке «диполика».



Рис. 18. Состояния ромбического диполика. Пояснения в тексте.

## 5.3 2D ДИПОЛИК С 3D ПОЛЯМИ

Рассмотрим результаты анализа самоорганизации монослоев решеточных диполиков с произвольным углом ромбичности  $\alpha$  [64]. Основное и устойчивые состояния плоских ромбических решеток с диполями в узлах решетки сложно зависят от структуры. На рис.13 изображены три решетки: ромбическая с  $\alpha = \pi/6$  (рис.18в), гексагональная или треугольная с  $\alpha = \pi/3$  (рис.18г) и квадратная с  $\alpha = \pi/2$  (рис.18д). Исследование проводилось методом численного эксперимента. Образцы выбирались в форме диска, центр каждого образца совмещался с центром элементарного ромба. Рассматривались диски диаметром от 10 а до 40 а, содержащие в зависимости от угла ромбичности от 80 до 1500 узлов – диполей. Вычислялась плотность энергии на одну частицу U = E/N в единицах  $d^2/a^3$ , зависимость которой от типа решетки для различных конфигураций показана на рис.18,а, б.

Таким образом, при уменьшении угла α от 90 (деформации решетки) должно происходить по меньшей мере два ориентационных фазовых перехода по параметру α: микровихревая структура – макровихрь – диагональная антиферромагнитная структура. Итак, численный эксперимент показал, что основным состоянием гексагональной плоской конечной решетки диполей, взятой в форме диска, с высокой степенью достоверности является одиночный макровихрь (U = 2,58). Ближайшими метастабилями, в которые охотно релаксирует система, являются макроскопические двухвихревые (комбинация вихрь – антивихрь, U = 2,35) состояния. Интересно, что ни разу система сама не релаксировала в состоянии с нечетным числом макровихрей (в том числе и в основное состояние). Возможно, потенциальным барьером здесь является топологический запрет образования отличной от нуля средней циркуляции магнитного поля в системе, если такая циркуляция отсутствовала в начальном состоянии.



*Рис. 19: Мотивы основного состояния диполика* (*a*) и расположение их в модулярной фигуре (б).

Из теории гомологий следует такое доказательство вихревых состояний. Для конечных дисков диполям "кажется", что центр является предельной точкой. Определенную роль играет не топологическая, а гомологическая граница. Для конечного образца они совпадают. Поэтому диполям "кажется", что не только центр, но и граница является предельной для решетки. Отсюда автоматически получается вихрь. А именно, если гомологическая граница является предельной для решетки, то диполи стремятся выстроиться параллельно этой границе. Для конечного диска гомологическая граница есть окружность. Выколотая точка также является гомологической границей, если она предельная для решетки, то стрелки завихряются вокруг нее, становясь параллельно ей. Это хорошо согласуется с разрешением особенностей.

В сложной задаче определения основного состояния (нахождение глобального минимума энергии) трехмерной системы полей, создаваемых классическими диполями на бесконечной двумерной решетке, может появиться зависимость основного состояния от характера предельного перехода. Обычно независимость от способа предельного перехода предполагается, когда N  $\rightarrow \infty$  и V  $\rightarrow \infty$ , а плотность (W = N/V) остается постоянной. Параметром классификации является способ компактификации двумерной решетки диполей в пространстве  $E^3$ . Его введение позволяет установить, что тип основного состояния определяют граничные условия в точке  $\infty$ , т.е. глобальные топологические свойства системы.

Среди нескольких компактификаций  $E^2$ , вложенных в  $E^3$  и  $E^4$  простейшими являются сферическая  $S^2$ , торическая  $T^2$  и проективная  $\mathbf{RP}^2$  (рис. 13,6). При построении каждой компактификации за основу берётся диск радиуса  $\rho$ , в котором задана решетка с классическими точечными диполями единичной длины. Зависимость основного состояния двумерного диполика с трёхмерными полями от компактификации является сильным результатом, который имеет отношение и к аллотропам углерода.

## 5.3 КОНЕЧНЫЕ ДИПОЛИКИ

С понижением размерности пространства и с уменьшением числа частиц в диполике энергия основного состояния, нормированная на одну частицу, увеличивается. Вместе с этим происходит частичное снятие вырождения, т.е. непрерывное вырождение по двум переменным становится в плоском случае вырождением только по одной переменной, а в одномерном случае вырождение снимается полностью. Особым случаем является трехмерный кубический кластер, в котором осталось вырождение по одному параметру.

#### Платоновы кластеры.

Платоновы кластеры и другие многогранники – наиболее популярный способ изучения распределения заряда [60]. Недавно обратили внимание на дипольную поляризуемость наноалмаза [61].

#### Диполик из магнитных шаров.

Бесконечное непрерывное вырождение на кубическом дипольном кластере из магнитных шаров было недавно опубликовано [67], хотя этот результат уже был известен с 1983 года [63].

#### 5.4 КОНЦЕПЦИЯ ДИПОЛИКА

Введенный в [45] новый термин диполик обозначает некоторое вещество, построенное из шаров конечного радиуса, в центре которых находятся точечные (с линейным размером значительно меньшим радиуса шара) дипольные моменты. Все физические свойства диполика: основное состояние, метастабили, внутренние движения и фазовые переходы – определяются только дипольдипольным взаимодействием. Из полученных выше результатов следует, что это вещество устойчиво, имеет богатый набор фаз и допускает достаточно полный теоретический анализ.

# 6. МОДЕЛЬ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ NDC

Принципиальным является правильное понимание физики процессов переноса заряда и спина в трехфазной системе из наноалмаза, пироуглерода и нанопор. Для начала мы отвлечемся от упаковки алмазных частиц в структуру композита и рассмотрим схему зон Бриллюэна одной алмазной частицы.



Рис. 20. Первые 10 зон Бриллюэна двумерной квадратной решетки. Заимствовано из [69].

Создание модели зонной структуры NDC как матрицы пироуглеродных аллотропов низкой размерности с алмазными компасами – дело будущего. Обсудим ниже возможные варианты этого.

# 6.1 ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА АЛМАЗНОГО ШАРА

Каждая алмазная частица является единой квантовой системой. До сих пор используемые в литературе как модельные, эти состояния предполагают сосуществование алмаза и графита в диаметре 5 *нм*, чего в действительности нет в отожженных образцах, что было доказано многократно, однако внутренне противоречивое сочетание «графитизация алмаза» до сих под используется как штамп.

В настоящее время существует много программных пакетов, позволяющих рассчитывать общий трехмерный случай в схеме расширенных зон Бриллюэна. На учебном сайте Университета Кембриджа есть иллюстрация [69] (рис.20), которая позволяет точно обсудить зоны Бриллюэна алмазного шара 5 *нм*. Так как в учебных целях рассматривается конечная решетка малых размеров, то волновые числа, которые лежат вне образца обводятся кружком для наглядности. В первой зоне Бриллюэна эта область находится в центре зоны, и её затенение в центре рис.20 показывает запрещенную область волновых векторов. Точная картина требует трехмерной схемы зон для алмаза, покрытого ковалентно связанным графаном.

Для NDC не точная, но достаточно близкая к реальности аналогия «шариков» в центре первой зоны с областью квантовых состояний и коллективных возбуждений в порах композита. Для алмазного шара это запрещенная область, в которой находятся волновые вектора внешнего окружения и функциональных групп на поверхности наноалмаза.

# 6.2 ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ NDC

В качестве начального приближения к поверхности Ферми NDC можно взять поверхность сверхпроводящего алмаза, легированного бором. В работе [70] выделена область волновых чисел между двумя примесными атомами бора в сверхпроводящем алмазе, которая порядка ~ 1/50 Å<sup>-1</sup> и соответствует размеру запрещенной области на рис. 20.

Поверхность Ферми NDC должна быть близка к сферической из-за случайного распределения алмазных шаров в пространстве и дисперсии их размеров.

Наноалмаз - не обязательно самая устойчивая фаза в нано масштабе в свете современных экспериментальных и теоретических результатов относительно превращения наноалмаза в луковицы, но «окно» стабильности находится между ~1.9 и ~5.2 *нм*. Т.е. наноалмаз устойчивее других форм углерода, если содержит от ~1,1·10<sup>3</sup> до ~2,5·10<sup>4</sup> атомов. Было показано, что именно в области 5–7 нм сильно изменяется предпик в тонкой структуре Ккрая поглощения в спектре основных потерь PEELS [71, 72].

## 6.3 УРОВЕНЬ ФЕРМИ NDC

Расчеты координационно-насыщенных и радикальных состояний сферически симметричных гомологов (п-мантанов) в ряду адамантан ( $C_{10}H_{16}$ ), пентамантан ( $C_{22}H_{28}$ ),  $C_{60}H_{60}$  и  $C_{66}H_{64}$  позволили установить общее изменение в электронной структуре, которое не зависит от номера гомолога и состоит в следующем. При образовании радикального состояния отщепляется изолированный

уровень,	который	располагается	посередине	меж-
ду НОМО	Э и LUMO	О (рис.21) [72].		





Электронная структура молекулы алмаза с диаметром 5 *нм* (надмолекулярный гомолог адамантана) без дополнительных предположений не может быть рассчитана точно. Поэтому можно только предполагать, что уровень Тамма для неспаренного электрона располагается примерно в середине запрещенной зоны наноалмаза (рис.21б). Сложность проблемы можно понять, сравнивая расчеты модельных кластеров [72], содержащих до 100 атомов углерода (Рис.21), и реальные частицы из 10<sup>4</sup> атомов углерода (Рис.7).

Принципиальный вопрос о коллективных электронно-колебательных возбуждениях в наночастицах решен пока на качественном уровне. Сравнение с экспериментом требует сложных количественных расчетов. Приведем пример.

Эффект отслоения одного электронного уровня от зоны на рис. 21 возможно проиллюстрировать на одномерной системе, в приближении одного электрона в модельном одномерном потенциальном поле 15 атомов и валентных электронов, связывающих их. Мы численно повторили аналитический анализ Шокли, но для задачи Тамма в потенциале Кронига-Пенни [58].

# 7. ДРОБНЫЕ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОНОВ В БЕСПОКОЙНЫХ АЛЛОТРОПАХ

Чисто углеродная электроника – это дробная электроника беспокойных электронно-колебательных состояний смеси углеродных аллотропов. Анализу этого утверждения посвящён данный раздел.

## 7.1 РАЗМЕРНОСТИ КОНТИНУУМОВ

Трудные вопросы топологической устойчивости структур и состояний при различных взаимодействиях связаны с дробной размерностью континуумов. В разделе 5.3 обсуждался вопрос трёхмерных полей в двумерных диполиках. Это принципиальным момент, когда икосаэдр переходит в сферу. Вот пример.



Рис. 22. Перестановки 12 шаров вокруг центрального шара. Заимствовано из [23].

Рассмотрим набор из 12 единичных шаров, касающихся центрального шара, расположенных как в ГЦК-решетке. В [23] показано, что они расположены настолько просторно, что 12 шаров можно переставить произвольным образом, катая их вокруг центрального шара так, чтобы ни в какой момент они не пересекались.

На рис. 22 представлен один из способов доказательства этого факта. На рис. 22а изображены 12 точек касания с центральным шаром в начальный момент, когда остальные шары находятся в вершинах кубооктаэдра ГЦК-решетки. Этот кубооктаэдр можно вращать вокруг центра квадратной грани, получая перестановку

 $\pi_1 = (0, 10, 3, 11) (1, 9, 4, 2) (5, 6, 7, 8).$ 

Двигая шары в направлениях, указанных стрелками, их можно непрерывно перевести в икосаэдральное расположение (см. рис. 22b). Расстояния теперь настолько увеличились, что 12 шаров уже не касаются друг друга. В этой конфигурации назовем любой шар, например, с номером 1, южным полюсом, а противоположный (с номером 4) – северным. Будем считать, что любой другой шар является спутником ближайшего из этих полюсов, как показано на рис. 18с. Теперь приблизим каждый шар к его полярному шару до их касания (в направлении стрелок на рис. 18с). Пять шаров северного полюса можно теперь повернуть вокруг него, получая перестановку

$$\pi_2 = (3, 6, 5, 9, 10).$$

Другой выбор полюсов даст двенадцать 5циклов, подобных  $\pi_2$ . Эти двенадцать 5-циклов порождают знакопеременную группу  $A_{12}$ .

Слабыми возмущениями движений шаров – спутников полярного шара – мы можем получить двенадцать 5-циклов, подобных  $\pi_2$  (которые порождают  $A_{12}$ ), даже когда радиус шаров несколько больше, чем радиус центрального шара. В 12-диполике, удаляя центральный шар, получаем икосаэдр с пустым центром, куда центральный

шар уже не может войти. Все 12 магнитных шаров образовали локально плотную упаковку.

# 7.2 БЕСПОКОЙНЫЕ АЛЛОТРОПЫ

Целые и дробные размерности – суть коды плотной упаковки шаров в пространствах высоких размерностей. Надо бы сравнить 5 и 6 шаров в диполике и в магнитных шарах. Но увеличение жесткости графена с топологическими дефектам [12], «шрамики» капель на сфере [74, 75], перспективы синтеза алмаза [76 – 78] и тайна стеклоуглерода остаются за рамками статьи.

Дробная электронная плотность, наверное, не совсем правильное представление, но пока примем его за неимением лучшего для понимания токов в беспокойных аллотропах и логики их переходов для будущих квантовых компьютеров.

Чисто углеродная электроника – это электроника спиновых, зарядовых и других носителей квантовых чисел (токов) в беспокойных углеродных аллотропах дробных размерностей.

# ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы часто явно предполагали выше, что топологическими материалами, т.е. безщелевыми диэлектриками, являются наноалмазы

Сформулируем теперь основной результат. Да, мы действительно думаем, что NDC, созданный на базе алмазных шаров и обладающий целым рядом уникальных свойств, является ключевым материалом алмазной электроники. NDC является первым представителем нового класса топологических углеродных материалов.

Доказательство этого утверждения пока только полуэмпирическое. Осталось дело за немногим: понять, что квантовая теория переноса не ограничена 2D и 2D-подобных материалов и более интересные процессы квантового транспорта идут в нецелых размерностях. Этим и завершим рассмотрение самоорганизации низкоразмерных структур углерода в алмазной электронике.

# БЛАГОДАРНОСТИ

Благодарю М.И. Самойловича и А.Ф. Белянина за многолетнюю поддержку, за возможность опубликовать в трудах Техномаша «Высокие технологии в промышленности России» предварительные тексты статей до завершения точных доказательств, Г.А. Амелину за подготовку статьи к печати, И.А. Денисова, А.А. Зимина, А.К. Циха, А.С. Якимова за плодотворное сотрудничество и обсуждение основных идей этой работы.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-10041).

# ЛИТЕРАТУРА

- R.B. Heimann, S.E. Evsvukov, Y. Koga. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization // *Carbon* 35 (10), 1654-1658 (1997).
- 2. Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы, Екатеринбург, 2008, 169 с.
- V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tucek, R. Zboril. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures // *Chem Rev* 115 (11), 4744–4822 (2015).
- D. Kondo, S. Sato, Y. Awano. Self-organization of novel carbon composite structure: graphene multi-layers combined perpendicularly with aligned carbon nanotubes // Appl Phys Express 1 (7), 074003 (2008).
- 5. A.C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems // *Nanoscale* **7** (11), 4598-4810 (2015).
- 6. П.Б. Сорокин, Л.А. Чернозатонский. Полупроводниковые наноструктуры на основе графена // УФН **183** (2), 113-132 (2013).
- 7. С.П. Губин. Полностью углеродная наноэлектроника (проект) // РЭНСИТ, **3** (1), 47-55 (2011).
- E. Kohn, A. Denisenko. Concepts for diamond electronics // *Thin Solid Films* 515 (10), 4333-4339 (2007).
- N.I. Kiselev, D.A. Velikanov, S.B. Korchagina et al. Electrical and magnetic properties of nanodiamond and pyrocarbon composites // *Russian J General Chemistry* 83 (11), 2173-2181 (2013).
- V. Pichot, M. Comet, B. Risse, D. Spitzer. Detonation of nanosized explosive: New mechanistic model for nanodiamond formation // *Diam Rel Mater* 54, 59-63 (2015).
- 11. A. Hirsch. The era of carbon allotropes // Nature materials **9** (11), 868-871 (2010).
- T. Zhang, H. Gao. Toughening Graphene With Topological Defects: A Perspective // J Appl Mech 82 (5), 051001 (2015).
- C-S Lian, X-Q Wang, J-T Wang. Hydrogenated K<sub>4</sub> carbon: A new stable cubic gauche structure of carbon hydride // J Chem Phys 138 (2), 024702 (2013).
- 14. M.V. Kondrin, V.V. Brazhkin. Diamond monohydride: The most stable three-dimensional hydrocarbon // *arXiv:1504.01306* (6 Apr 2015).
- 15. A. Mizuno, Y. Shuku, R. Suizu, M.M. Matsushita, M. Tsuchiizu, D.R. Mañeru, F. Illas, V. Robert, K. Awaga. Discovery of the K<sub>4</sub> Structure Formed by a Triangular  $\pi$  Radical Anion // *J Am Chem Soc* (2015). Article ASAP.

- M. Samoylovich, A. Talis. Symmetry of helicoidal biopolymers in the frameworks of algebraic geometry: α-helix and DNA structures // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances 70 (2), 186-198 (2014).
- A.M. Staver, N.V. Gubareva, A.I. Lyamkin, E.A. Petrov. Ultrafine diamond powders made by the use of explosion energy // *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 20 (5), 567-570 (1984).
- S.K. Gordeev, S.G. Zhukov, Y.I. Nikitin, V.G. Poltoratskii. Preparation of ultradisperse diamonds pyrolytic carbon composite materials // *Inorg. Mater.* 31, 434-438 (1995).
- 19. S.K. Gordeev. Nanoporous and nanofragmental carbon composite materials // *Nanostructured Carbon for Advanced Appl.* p.71-88 (2001).
- S.K. Gordeev, S.G. Zhukov, P.I. Belobrov, A.N. Smolianinov, Ju.P. Dikov. US Patent 6083614, 2000; RF Patent 95116683, 1995.
- Белобров П.И. Природа наноалмазного состояния и новые применения алмазных нанотехнологий // «Высокие технологии в промышленности России». - М.: Изд-во «Техномаш», 235-269 (2003).
- 22. Д. Гильберт, Кон-Фоссен. Наглядная геометрия. 3-е изд. М.: Наука. 1981. 344 с.
- 23. Дж. Конвей. Н. Слоэн. Упаковки шаров, решетки и группы. В 2-х томах. 1990. 792 с.
- 24. N.J.A. Sloane. The Packing of Spheres // *Sci Am* **250** (1), 116-125 (1984). Н. Слоэн. Упаковка шаров // *В мире науки №* 3, 72-82 (1984).
- A.A. Zimin, I.A. Denisov, A.S. Yakimov, I.V. Belyanina, V.S. Nikiforova, K.A. Lukyanenko, P.I. Belobrov. Cell-to-cell microfluidic interaction models // Science of Health 4, 10-16 (2013).
- 26. J.T. Moore. The birth of topological insulators. Nature, 464, 194-198 (2010).
- 27. B. Yan, S-C Zhang. Topological materials // Rep Progress Phys 75 (9), 096501 (2012).
- Y. Ando. Topological Insulator Materials // J Phys Soc Japan 82 (10), 102001 (2013).
- 29. Y. Ando, L. Fu. Topological Crystalline Insulators & Topological Superconductors: From Concepts to Materials // *arXiv:1501.00531* (2015).
- I. E. Tamm, Uber eine mogliche Art der Electronenbildung an Kristalloberflachen // Z. Phys. Sowjetunion. 1, 733-746 (1932).
- V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Y.V. Butenko, I.Yu Mal'kov, V.M. Titov. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond // *Chem. Phys Lett* 222, 343-348 (1994).
- F. Banhart, P. M. Ajayan. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation // *Nature* 382 (6590), 433-435 (1996).
- 33. Ph. Redlich, F. Banhart, Y. Lyutovich, P. M. Ajayan. EELS study of the irradiation-induced compression of carbon onions and their transfor-

mation to diamond // Carbon **36** (5), 561-563 (1998).

- F. Banhart. Irradiation effects in carbon nanostructures // Rep Prog Phys 62 (8), 1181 (1999).
- J. Bartelmess, S. Giordani. Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications // Beilstein J Nanotech 5, 1980-1998 (2014).
- J. Cebik, J.K. McDonough, F. Peerally, R. Medrano, I. Neitzel, Y. Gogotsi, S. Osswald. Raman spectroscopy study of the nanodiamond-to-carbon onion transformation // Nanotechnology 24 (20), 205703 (2013).
- S. Krishnamurthy, Yu V. Butenko, V. R. Dhanak, M. R. C. Hunt, L. Šiller. In situ formation of onion-like carbon from the evaporation of ultradispersed nanodiamonds // *Carbon* 52, 145-149 (2013).
- J. Xiao, G. Ouyang, P. Liu, C. X. Wang, and G. W. Yang. Reversible Nanodiamond-Carbon Onion Phase Transformations // Nano Letters 14 (6), 3645-3652 (2014).
- 39. J. Xiao, J. L. Li, P. Liu, and G. W. Yang. A new phase transformation path from nanodiamond to new-diamond via an intermediate carbon onion // *Nanoscale* 6 (24), 15098-15106 (2014).
- M. Zeiger, N. Jäckel, M. Aslan, D. Weingarth, V.Presser. Understanding structure and porosity of nanodiamond-derived carbon onions // *Carbon* 84, 584-598 (2015).
- 41. A. Kitaev. Anyons in an exactly solved model and beyond // Annals Physics **321**, 2-111 (2006).
- Z. Nussinov, J. van den Brink. Compass models: Theory and physical motivations // *Rev Mod Phys* 87 (1), 1 (2015).
- P.I. Belobrov, I.A. Denisov, A.A. Zimin, S.K. Gordeev. 3D model of diamond compass in lowdimensional pyrocarbon // Abs. Int. Conf. «Spin physics, spin chemistry and spin technology» (SPCT-2015), 1-5 June, 2015, St-Petersburg.
- R. Messina, I. Stanković. Self-assembly of magnetic spheres in two dimensions: The relevance of onion-like structures // *Europhys Lett* 110 (4), 46003 (2015).
- 45. X-L Sheng, Q-B Yan, F Ye, Q-R Zheng, G Su. T-carbon: a novel carbon allotrope // *Phys Rev Lett* **106** (15), 155703 (2011).
- 46. M. Itoh, M. Kotani, H. Naito, T. Sunada, Y. Kawazoe, T. Adschiri. New metallic carbon crystal // *Phys Rev Lett* 102 (5), 055703 (2009). Y. Yao, J. S. Tse, J. Sun, D. D. Klug, R. Martoňák, T. Iitaka. Comment on "New metallic carbon crystal" // *Phys Rev Lett* 102 (22), 229601 (2009).
- E.H.L Falcao, F. Wudl. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond // J Chem Tech & Biotech 82 (6), 524-531 (2007).
- S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena. Penta-graphene: A new carbon allotrope // PNAS 112 (8), 2372-2377 (2015).

- 49. K. Cocq, C. Lepetit, V. Maraval, R. Chauvin. "Carbo-aromaticity" and novel carbo-aromatic compounds // *Chem Soc Rev* (2015). Advance Article
- B. Bharti, O.D. Velev. Assembly of Reconfigurable Colloidal Structures by Multidirectional Field-Induced Interactions // Langmuir (2015). Article ASAP.
- 51. И.С. Арансон Активные коллоиды // УФН **183**, 87 102 (2013).
- E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. Classification schemes for carbon phases and nanostructures // *New carbon materials* 28 (4), 273-282 (2013).
   Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. Классификация структурных разновидностей углерода // ФТТ 55 (8), 1640-1650 (2013).
- 53. Беленков Е.А., Мавринский В.В., Беленкова Т.Е., Чернов В.М. Структурные разновидности графиновых слоев, состоящих из углеродных атомов в состояниях гибридизации *sp* и *sp*<sup>2</sup> // ЖЭТФ **147** (5), 949-961 (2015).
- 54. Е. А. Беленков, А. Е. Коченгин. Структура и электронные свойства кристаллов, состоящих из графеновых слоев L6, L4− 8, L3− 12 и L4− 6− 12 // ФТТ 57 (10), 2071-2078 (2015).
- Е.А.Беленков, В.А.Грешняков. Алмазоподобные фазы, получаемые из графеновых слоев // ФТТ 57 (1), 192-199 (2015).
- Е.А.Беленков, В.А.Грешняков. Алмазоподобные фазы, получаемые из нанотрубок и трехмерных графитов // ФТТ 57 (6), 1229-1239 (2015).
- 57. Беленков Е.А., Грешняков В.А. Новые структурные модификации алмаза: LA9, LA10, CA12 // ЖЭТФ **146** (1), 116-122 (2014).
- I.A. Denisov, A.A. Zimin, L.A. Bursill, P.I. Belobrov. Nanodiamond collective electron states and their localization // Preprint arXiv:1307.4633 (2013); Журн. СФУ. Сер. Матем. и физ., 7 (1), 35–45 (2014).
- F. Diederich, Y. Rubin. Synthetic approaches toward molecular and polymeric carbon allotropes // Angewandte Chemie **31** (9), 1101-1123 (1992).
- A.S. Barnard, E. Ōsawa. The impact of structural polydispersivity on the surface electrostatic potential of nanodiamond // *Nanoscale* 6 (2), 1188-1194 (2014).
- D.Sh. Sabirov, E. Ōsawa. Dipole polarizability of nanodiamonds and related structures // *Diam Rel Mat* 55, 64-69 (2015).
- 62. Дж. Баумен. Новая линия передачи, приводящая к самостабилизирующейся системе // «Принципы самоорганизации» 505-513 (1966).
  J.R. Bowman «Principles of Self-Organization» by edition H. von Foerster and G.W. Zopf Jr. Pergamon Press. 416-424 (1962).

- P.I. Belobrov, R.S. Gekht, V.A. Ignatchenko. Ground state in systems with dipole interaction // *Soviet Physics JETP* 57 (3), 636-642 (1983).
- P.I. Belobrov, V.A. Voevodin, V.A. Ignatchenko. Ground state of a dipole system in a plane rhombic lattice // Soviet Physics JETP 61 (3), 522-524 (1985).
- 65. P.I. Belobrov, I.V. Ermilov, A.K. Tsikh. Stable and ground state of dipolic // *Preprint TRITA/MAT-91-0020*, Department of Mathematics, Royal Institute of Technology, S-100 44 Stockholm, Sweden, 1991, 25 p.
- П.И. Белобров. Физические модели надмолекулярной самоорганизации // Дисс. д.ф.-м.н. Красноярск. 1996. 298 с.
- J. Schönke, T.M. Schneider, I. Rehberg. Infinite geometric frustration in a cubic dipole cluster // *Phys Rev B* 91 (2), 020410 (2015).
- M. Maksymenko, V. Ravi Chandra, R. Moessner. Classical dipoles on the kagome lattice // *Phys Rev B* 91 (18), 184407 (2015).
- 69. Teaching and Learning Packages (TLPs), Depart Mater Sci & Metallurgy, Uni Cambridge, UK http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ BrillouinZones
- M. Cardona. Superconductivity in diamond, electron-phonon interaction and the zero-point renormalization of semiconducting gaps // Science & Tech Adv Materials 7, S60-S66 (2006).
- J. L. Peng, S. Bulcock, P.I. Belobrov, L.A. Bursill. Surface bonding state of nano-crystalline diamond balls // Int. J. Modern Phys. B 15 (31), 4071-4085 (2001).
- P.I. Belobrov, L.A. Bursill. K.I. Maslakov, A.P. Dementjev. Electron Spectroscopy of Nanodiamond Surface States // Appl. Surf. Sci. 215 (1-4), 169-177 (2003).
- 73. N.I. Kiselev, D.A. Velikanov, S.B. Korchagina, E. A. Petrakovskaya, A. D. Vasil'ev, L. A. Solov'ev, D. A. Balaev et al. Electrical and magnetic properties of nanodiamond and pyrocarbon composites // Russian Journal of General Chemistry 83 (11), 2173-2181 (2013).
- A.R. Bausch, M.J. Bowick, A. Cacciuto, A.D. Dinsmore, M.F. Hsu, D.R. Nelson, M.G. Nikolaides, A. Travesset, D. A. Weitz. Grain boundary scars and spherical crystallography // Science 299 (5613), 1716-1718 (2003).
- R.D. Kamien. Topology from the bottom up // Science 299 (5613), 1671 (2003).
- 76. N. Yang. *Novel Aspects of Diamond*: From Growth to Applications. 2015. 336 p.
- Р.А. Хмельницкий. Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера // УФН 185 (2), 143-159 (2015).
- A. Bogatskiy, J.E. Butler. A geometric model of growth for cubic crystals: Diamond // Diam Rel Mater 53, 58-65 (2015).