

УДК 548.5
DOI 10.19110/1994-5655-2019-2-51-60

А.М.АСХАБОВ

**НОВЫЕ ИДЕИ В ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ
(ОБЗОР)**

*Институт геологии
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
г. Сыктывкар*

askhabov@geo.komisc.ru

A.M.ASKHABOV

**NEW IDEAS IN THE THEORY
OF CRYSTAL NUCLEATION
(REVIEW)**

*Institute of Geology,
Federal Research Centre Komi Science Centre,
Ural Branch, RAS,
Syktyvkar*

Аннотация

В связи с открытиями последних лет в области изучения структуры кристаллообразующих сред, послужившими основой для развития неклассических концепций образования кристаллов, рассмотрены новые идеи в теории зародышеобразования. Обсуждаются важнейшие свойства предзародышевых кластеров (кватаронов) – особых форм предкристаллизационной структурной организации вещества в наномире. Указывается на важность систематического изучения кватаронов и других объектов протоминерального мира для развития неклассических концепций зарождения и роста кристаллов.

Ключевые слова:

предзародышевые кластеры, кватароны, неклассические механизмы образования и роста кристаллов

Abstract

More or less coherent picture of crystal nucleation for over 100 years has recently been revised fundamentally. Various models of non-classical crystal nucleation and growth appeared, which were particularly based on the assumption of the existence of stable pre-nucleation clusters.

We considered in detail the properties of special pre-nucleation clusters, referred to as clusters of “hidden” phase or quatarons. The dynamism of the structure, its fluctuating external form and surface, the oscillating nature of the bonds between atoms, the relatively high proportion of surface atoms, as well as the impossibility to neglect quantum effects in their behavior and a number of other unusual properties make the pre-nucleation clusters unique formations, a special form of structural organization of matter at nanolevel. Such clusters for a long time retain the ability not to “fall” into the global energy minimum with fixed bonds. Uncertainty in the arrangement of atoms remains until the chemical bonds between them are completely established. After that, the characteristic structurelessness disappears, and they are transformed into other forms of nanoparticles, including crystalline nuclei.

The comparative characteristics of various non-classical crystal nucleation schemes is given. The importance of studying quatarons and other objects of the protomineral world for the development of non-classical ideas in the theory of crystal nucleation is pointed out. It is assumed that experiments to study the processes of interaction of atoms with the formation of pre-nucleation particles and their crystallization can be carried out on the European X-ray Free Electron Laser.

Keywords:

pre-nucleation clusters, quatarons, non-classical mechanisms of nucleation and growth of crystals

Введение

Согласно сложившимся в минералогии и кристаллографии представлениям, совокупность процессов, приведших к формированию конкретного кристаллического объекта (минерального индивида), включает несколько стадий. Первые (начальные) стадии охватывают процессы до образования кристаллического зародыша (зарождение кристалла), а последующие – связаны с увеличением размеров образовавшегося кристалла (рост кристалла). В теории роста кристаллов включают также доставку вещества к растущему кристаллу, его взаимодействие с окружающей средой, сопровождающие рост явления и многое другое.

В целом процессы зарождения и роста кристаллов привлекают внимание целого круга специалистов: физиков, химиков, материаловедов и т.д. Эти процессы широко распространены также и в органическом мире. Достаточно напомнить, что структурные исследования биомолекул и белков требуют их предварительной кристаллизации. Да и в самом организме человека процесс кристаллизации нередкое явление и уже давно привлекает внимание медиков.

В минералогии совокупность процессов, характеризующих индивидуальное развитие минералов, по предложению Д.П.Григорьева, принято называть онтогеническими, а соответствующий раздел минералогии – онтогенией минералов. Таким образом, зарождение и рост кристалла – важнейшие онтогенические процессы. Поэтому нам кажется принципиально важным также минералогическое (онтогенетическое) «освоение» последних достижений в теории образования и роста кристалла. В связи с этим настоящей работой мы открываем серию обзорных материалов, посвященных важнейшим проблемам и современному состоянию теории образования, роста и строения кристаллов. Происходящие в современной кристаллографии и минералогии изменения, связанные с возросшим интересом к минеральным наноиндивидам и нанокристаллам, начальным стадиям кристаллообразования, различным переходным состояниям, делают такую работу особенно актуальной.

Стройная картина кристаллообразования, созданная за более чем 100 лет, в последние годы стала подвергаться серьезным сомнениям. Ревизии подвергаются фундаментальные идеи, положенные в основу классических теорий. Началось это с проблем, которые возникли при интерпретации сложных случаев внешней формы кристаллов, их внутреннего строения, а усугубилась ситуация, когда столкнулись со специфическими особенностями биоминерализации и кристаллизации в экстремальных условиях. Все чаще стали указывать на иные более сложные механизмы кристаллообразования, заложенные в классической теории. Возродился интерес к кластерным и микро-наноблочным концепциям роста кристаллов, а также росту кристаллов путем агрегирования и срачивания кристаллических частиц. Такие механизмы формирования кристаллов оказались чрезвычайно распространены

и получили название неклассических [1–6]. Особенно популярными неклассические механизмы стали при интерпретации начальных стадий кристаллогенезиса [7] или сложных случаев биоминерализации [8].

Серьезные дискуссии разгорелись и вокруг, казалось бы, устоявшихся вопросов образования кристаллических зародышей. Теоретические и экспериментальные исследования проблем гомогенного зарождения кристаллов, начальных стадий кристаллогенезиса, предзародышевого состояния привели к разработке соответствующих альтернативных моделей неклассического зарождения кристаллов [9–12]. Однако новые представления о неклассическом кристаллообразовании и в особенности о докристаллическом состоянии минерального вещества не получили еще широкого распространения.

В данной работе мы обсуждаем новые идеи в теории зародышеобразования, которые появились в связи с открытиями последних лет в области структуры кристаллообразующих сред. Рассмотрены фундаментальные свойства предзародышевых кластеров и предложенные на этой основе неклассические механизмы зарождения кристаллов.

Классическая теория зародышеобразования

Вначале кратко напомним основные положения классической теории образования частиц новой фазы в пересыщенных средах. Классическая схема возникновения новой фазы очень проста. В газообразной или жидкой среде атомы находятся в постоянном движении. При этом возможны случаи их столкновения и соединения друг с другом. Считается, что такие группы объединившихся частиц неустойчивы и распадаются. Однако при достижении ими некоторого критического числа атомов (или радиуса) они могут быть устойчивы и, более того, увеличиваться в своих размерах. Такие группы атомов называются критическими зародышами и рассматриваются как центры кристаллизации.

Все ключевые положения классической теории касаются именно критических зародышей: их размера, формы, скорости образования, а также связанных с их образованием энергетических затрат и т.д. Они были сформулированы еще в 20-х и 30-х гг. прошлого века в трудах Р.Беккера и В.Дёринга, М.Фольмера и А.Вебера и др. По этой проблеме имеется огромное количество публикаций, включая классические обзоры и специальные монографии [13–15].

Многие положения и предсказания классической теории подтвердились экспериментальными данными как в плане самой возможности гомогенного зародышеобразования, так и их размеров и скорости образования. Это тем более поразительно, поскольку в теоретических моделях речь идет больше об общих соображениях, а конкретные физико-химические свойства зародышеобразующих атомов, силы взаимодействия между ними, пространственные группы кристалла не принимаются во внимание. В результате классическую теорию зародышеобразования до сих пор рассматривают

как весьма успешную концепцию зарождения частиц новой фазы и кристаллических зародышей в частности.

Однако остается несколько моментов, которые вызывают сомнения. Так, согласно классической теории, образование зародыша является энергетически затратным процессом, требующим преодоления определенного активационного барьера. Этот барьер легко определяется из следующих соображений.

Энергия образования ΔG зародыша, состоящего из n частиц (атомов, молекул и т.д.), выражается следующим образом:

$$\Delta G = S\gamma - n\varepsilon, \quad (1)$$

где S – поверхность зародыша, γ – удельная поверхностная энергия, ε – энергия, приходящаяся на одну частицу (энергия связи). Наличие двух частей (поверхностной и объемной) в выражении (1) собственно и приводит к необходимости преодоления энергетического барьера при образовании зародыша, поскольку предполагается, что для них $S\gamma > n\varepsilon$.

Для зародыша сферической формы выражение (1) принимает вид:

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{N}{V_m}\varepsilon, \quad (2)$$

где r – радиус зародыша, N – число Авогадро, V_m – мольный объем.

Критический зародыш определяется из условия $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$. Тогда из (2) для ε получим

$$\varepsilon = \frac{2\gamma V_m}{r_c N}. \quad (3)$$

Подставив выражение (3) в (2), получим одно из ключевых уравнений (уравнение Гиббса) в классической теории зародышеобразования

$$\Delta G_c = \frac{4}{3}\pi r_c^2\gamma. \quad (4)$$

Соответствующее выражение, связывающее радиус зародыша с пересыщением, например, раствора, полученное из формулы Гиббса-Томсона, имеет вид:

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln \frac{c}{c_0}}. \quad (5)$$

Из формулы (5) следует очевидный вывод: чем больше пересыщение раствора, тем меньше радиус критического зародыша. Однако не ясно, насколько маленьким может быть критический зародыш при больших пересыщениях. Если существует предельное пересыщение, то радиус зародыша должен быть ограничен. В любом случае такой кристаллический зародыш должен состоять из минимального числа атомов, необходимого для построения хотя бы одной элементарной ячейки кристалла.

Что касается формулы (4), то эта, казалось бы, безупречная формула также стала вызывать вопросы, затрагивающие фундаментальные основы теории:

- а что если величина γ является размернозависимой;
- б) возможны ли ситуации, когда образование зародышей может быть самопроизвольным (безбарьерным);

в) что из себя представляют дозародышевые частицы ($r < r_c$);

г) могут ли они быть устойчивыми?

Появление этих вопросов не было случайным. Они инициированы бурным развитием новых представлений о свойствах наноразмерных частиц. Элементарные расчеты показывали, что дозародышевые образования – это не такие уж маленькие частицы, которые, уже образовавшись, могли так легко распаться. Но что они из себя реально представляют, до последнего времени практически не обсуждалось.

Кроме того, все чаще стали обращать внимание на неравновесный характер процессов, приводящих к образованию кристалла. Не последнюю роль сыграли идеи И.Пригожина [16] относительно возможности самопроизвольного возникновения упорядоченных структур в неравновесных системах. Как мы отмечали еще в 1982 г. [17], зарождение кристалла могло без особых проблем интерпретироваться в терминах диссипативных структур. Это было бы по существу развитием общей идеи о флуктуативном механизме зарождения. Идея не привлекла внимания специалистов.

В результате остаются открытыми важнейшие вопросы о природе и структуре сформировавшегося по тому или иному механизму зародыша новой фазы, кристаллический ли это зародыш, а если нет, то при каких условиях он может превратиться в кристалл и в целом какова может быть судьба таких зародышей. Это вопросы, которые явно выходят за пределы классической теории зарождения кристаллов.

Неклассические модели зародышеобразования

Перейдем к обсуждению новых идей в области зародышеобразования. Сразу отметим, что уход от сферической формы зародыша к его гранной форме существенных изменений в установленные закономерности и общую схему формирования кристаллического зародыша не вносит. Это же относится и к возможному наличию заряда на зародышах. Гораздо более радикальные изменения в теории вызывает учет особенностей (свойств) и поведения наноразмерного вещества. Именно это приводит к модернизации теории зарождения кристаллов и более глубокому пониманию предшествующих зародышеобразованию процессов структуризации вещества.

Наиболее бурные дискуссии как в плане теоретического обоснования, так и экспериментального подтверждения происходят вокруг проблемы существования предзародышевых кластеров. Работы в этом направлении начались в прошлом веке. Особенно популярной эта тема стала в начале нашего века. Следует заметить, что еще в 80-х гг. прошлого века связанный характер вещества в пересыщенных растворах был установлен рамановской спектроскопией [18,19]. В нашем веке сообщения о жидких и аморфных предкристаллизационных прекурсорах стали регулярными [20–22]. Их суще-

ствование практически уже и не оспаривается, хотя целый ряд вопросов остаются без ответов. Современное состояние накопленных экспериментальных данных по кластеризации кристаллообразующих сред и предзародышевым кластерам достаточно полно представлено в недавно опубликованной обобщающей коллективной монографии [23]. Главное то, что существование предзародышевых кластеров признается как доказанный факт.

На основе данных, которые никак не укладывались в классическую теорию, сформировались новые представления о зарождении кристаллов. Согласно этим представлениям, сначала образуется аморфная фаза, которую многие авторы называют по-разному: жидкий дозародыш, предзародышевый кластер, нанокластеры-прекурсоры, аморфная прекурсорная фаза и т.д. Чаще всего речь идет об образовании докритических жидкоподобных (аморфных) кластеров, агрегация которых приводит к формированию соответствующих объектов за критического объема, внутри которых формируется кристаллический зародыш. В результате, несмотря на разнообразие вариантов, имеем два этапа (иногда и три) зародышеобразования. На втором этапе как раз происходит трансформация предзародыша в зародыш или его зарождение в аморфной фазе. Таким образом, сформировалась отличная от классической схема двухступенчатого зарождения кристалла через кластеры или аморфную фазу [9–12, 23] (рисунки).

исходят из представлений о структурных блоках как первичных строительных единицах и образуемых ими вторичных преднуклеационных единицах. При этом надо заметить, что все модели, предусматривающие образование структурно-оформленных (полиэдрических) кластеров (блоков)-предшественников, требуют весьма тщательного изучения различными методами процессов их образования и существования в кристаллообразующих средах.

Сравнительный анализ различных вариантов моделей образования кристаллов приводится в таблице, где указаны основные отличительные особенности процессов на первом и втором этапах зародышеобразования. Там же представлена и разрабатываемая нами оригинальная кватаронная модель, которая обсуждается ниже.

Кватаронная модель неклассического зародышеобразования

Суть кватаронной модели [9, 29–31] проста. В кристаллообразующей среде при ее переходе в пересыщенное (переохлажденное для расплавов) состояние образуются особые кластеры промежуточной фазы, названные кластерами «скрытой» фазы или кватаронами [9]. Эти кластеры при определенных условиях трансформируются в кристаллические зародыши. Таким образом, кватаронная модель также предполагает существование предзародышевых кластеров. В качестве таких кластеров выступают кватароны.

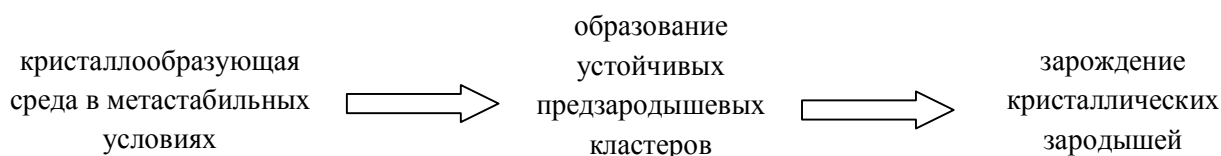


Рис. Двухэтапная схема зародышеобразования.
Fig. Two-stage scheme of nucleation.

Несколько иной вариант неклассической схемы образования кристалла предлагается в работе Г.Д.Илюшина [24]. В этом случае в кристаллообразующей среде процесс самоорганизации должен приводить к формированию некоторого кластера - предшественника, на основе которого образуется кристаллический зародыш и осуществляется самосборка кристалла. Соответствующий алгоритм выделения кластера-прекурсора из кристаллической структуры и последующей кластерной сборки кристалла продемонстрирован на большом числе структур кристаллов, в том числе и весьма сложных [25]. Недавно были опубликованы также работы [26,27], в которых показано, что кластеры-прекурсоры представляют собой 3D-фрагменты макрокристаллической структуры. Эти данные получены с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей растворами.

Аналогичные идеи развиваются и в работе С.В.Кривовичева с соавторами [28], в которой также

Рассуждения, которые приводят к возможности существования кватаронов, такие же, как и в классической теории. Дополнительно принимается во внимание зависимость удельной поверхностной энергии от радиуса частицы. В качестве таковой используется выражение

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right), \quad (6)$$

где γ_0 – удельная поверхностная энергия для плоской границы раздела фаз (для макроскопической частицы). Это выражение совпадает по форме и сути с формулой, обоснованной в работе Х.Райсса [32] в рамках теории масштабных единиц. Однако параметр δ в нашем случае представляет собой минимальное расстояние, на которое могут приблизиться атомы кластера и окружающей среды без установления связей между ними. В расчетах она полагается равной диаметру кластерообразующих частиц. При этом мы оставляем за скобками дискуссионные вопросы, связанные с неоднознач-

Основные процессы на первом и втором этапах образования кристаллических зародышей согласно классической теории и неклассическим моделям
The main processes at the first and second stages of crystal nucleation according to the classical theory and non-classical models

Теория, модель	Промежуточная стадия (первый этап)	Конечная стадия (второй этап)
Классическая теория	Устойчивые предзародышевые образования в кристаллообразующей среде отсутствуют	Формирование критического зародыша (кристалла) в одну стадию без предварительного образования кластеров;
Двухступенчатая модель [11, 12]	Образование устойчивых жидких или аморфных предзародышевых образований в растворах, их стабилизация и агрегация с формированием аморфной фазы	а) формирование закритических объемов аморфной фазы (жидких «капель»), зарождение кристалла внутри этого объема; б) образование плотного жидкого дозародыша и его преобразование в кристаллический зародыш;
Кватаронная модель [9, 29, 30, 40]	Самопроизвольное образование особых кластеров «скрытой» фазы (кватаронов) – уникальных нанообъектов, на базе которых образуются все другие типы наночастиц, включая кристаллические зародыши	а) кристаллизация кватаронов с образованием кристаллических частиц при $r \geq 4\delta$; б) трансформация кватаронов в иные типы наночастиц (фуллерены, супермолекулы, фракталы и т.д.); в) сохранение кластером аморфной структуры, их агрегация с последующим формированием аморфных наноструктурированных материалов;
Модель матричной сборки [24]	Выделение структурных единиц «кластеров-прекурсоров» на основе геометрического и топологического анализа кристаллической структуры	Самосборка кристаллической структуры из полиэдрических кластеров-прекурсоров или сформированных ими структурных блоков по принципу максимального заполнения кристаллического пространства и максимальной степени комплементарности при связывании кластеров;

ностью определения поверхностной энергии для наночастиц.

Интересно, что величина $\frac{2\delta}{r}$ есть не что иное, как соотношение атомов на поверхности кластера n_s и в его объеме n . Действительно, легко показать, что $n_s = 16 \left(\frac{r}{\delta}\right)^2$ и $n = 8 \left(\frac{r}{\delta}\right)^3$.

И следовательно,

$$\frac{n_s}{n} = \frac{2\delta}{r}. \quad (7)$$

С учетом зависимости (6) после обычных преобразований получим для энергии образования зародыша [30]:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^2 \gamma_0 \left(1 - \frac{4\delta}{r}\right). \quad (8)$$

Формула (8) отличается от классической формулы Гиббса наличием множителя в скобках. В результате она допускает безактивационное образование зародышей, радиус которых $r \leq 4\delta$. Такие кластеры, которые и были названы кватаронами [9], в классической теории зародышеобразования, как известно, отсутствуют.

Аналогично изменяется и формула Гиббса-Томсона, связывающая пересыщение раствора с радиусом частицы. Она приобретает вид:

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma_0 V_m}{RT r} \left(1 - \frac{\delta}{r}\right), \quad (9)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Из этой формулы следует, что вблизи равновесия в растворе возможно устойчивое существование не только частиц, радиус которых $r \rightarrow \infty$, но и частиц с радиусом $r \rightarrow \delta$. Таким образом, интервал размеров новых частиц (кватаронов) составляет от δ до 4δ . Соответственно они содержат от нескольких единиц до сотен атомов. При $r \gg \delta$

формулы (8) и (9) совпадают с формулами классической теории.

Многие особенности кватаронной модели запрограммированы в особых свойствах кватаронов. Ниже перечислены некоторые из этих свойств. Кватароны – это на самом деле новые объекты в теории зародышеобразования, которые отличаются от обычных классических зародышей и от традиционных кластерных форм вещества. Более того, эти объекты (кватароны) не имеют макроскопических структурных аналогов, это сугубо нанообъекты.

Кватароны образуются и могут существовать только в неравновесных условиях. Нижняя геометрическая граница кватаронов $r = \delta$. Эта граница связана с переходом системы через равновесие. Верхняя размерная граница кватаронов $r = 4\delta$ определена по формуле (3) из условия $\Delta G = 0$. До этого размера происходит их самопроизвольное образование в метастабильной области. При $r > 4\delta$ процесс образования кластеров как и в классической теории носит энергозатратный характер.

Кристаллизация кватаронов возможна только при $r \geq 4\delta$, что согласуется с локальной теоремой [33]. Кластеры меньших размеров являются исключительно аморфными образованиями.

Положение атомов в кватаронах строго не фиксировано. Поэтому даже мгновенную их структуру и морфологию нельзя предсказать, они непрерывно меняются, флуктуируют даже при заданном числе содержащихся в них атомов (молекул). Однако из очевидных соображений кватароны должны иметь квазисферическую форму, а симметричные ограничения отсутствовать.

Динамичность структуры, флуктуирующая внешняя поверхность и осциллирующий характер

связей между атомами относятся к числу уникальных свойств кватаронов. Это резко отличает их от обычно рассматриваемых «классических» кластеров, оптимизированных по структуре и энергии. Интересно также, что часть энергии, которая могла выделиться при их образовании, остается в них в качестве запасенной энергии. По этой причине кватароны характеризуются повышенными энергиями («возбужденные» кластеры). Поэтому кватароны иногда образно называют «живыми кластерами».

Существенное влияние на свойства кватаронов, как и на свойства всех наноразмерных объектов, оказывает относительно высокая доля атомов n_s на их поверхности. При $r = 4\delta$ эта доля, согласно формуле (7), составляет 50%, при меньших размерах кватаронов она еще больше. Совсем маленькие кластеры могут состоять всецело из поверхностных атомов и представлять собой полые структуры.

Фундаментальные отличия свойств кватаронов от таковых для макроскопических объектов связаны также с тем, что их размеры ($\sim 1-2$ нм) попадают в область, где нельзя пренебрегать квантовыми эффектами.

Большая часть связей в кватаронах носит «дохимический» характер. При этом химические связи между отдельными атомами могут непрерывно образовываться и распадаться. Естественно, что с изменением числа стабильных связей будут меняться строение и свойства кластеров. В результате кватароны сохраняют способность длительное время не «проваливаться» в глобальный энергетический минимум с фиксированными связями. Это время тем больше, чем больше атомов в кластере.

Неопределенность в расположении атомов сохраняется до полного установления связей между ними. После этого исчезает характерная для кватаронов фактическая бесструктурность и они трансформируются в иные формы наночастиц (структурные модули кристаллов, супрамолекулярные структуры, фуллерены, плотноупакованные кластеры с некристаллографической симметрией, фрактальные кластеры, кристаллические частицы и т.д.). Существует большое разнообразие возможных вариантов структурно-химической эволюции кватаронов, подтверждающих их базисный характер в мире наноразмерных частиц.

Обратим внимание, что образование кристалла – это лишь один из возможных путей эволюции кватаронов. Он реализуется при соблюдении определенных условий [29]: при $r > 4\delta$, заполненных внутренних оболочках, нефрактальной структуре. Интересно, что согласно теореме С.Кривовичева [34], существует также связь между радиусом R ($R \approx \delta$) правильной системы точек $\{x\}$ в пространственной группе G и диаметром фундаментальной области F_g этой группы: $R\{x\} \leq diam F_g$. Но как быстро кватарон превращается в кристаллический зародыш, пока невозможно установить. Прямые наблюдения с соответствующим пространственно-временным разрешением отсутствуют. Предполагается, что такие наблюдения будут осуществ-

лены на европейском рентгеновском лазере на свободных электронах в Шенефельде (Германия).

Жесткие структуры, которые формируются на основе полых кватаронов, называются фуллеренами. В этом смысле кватароны – это предшественники фуллеренов. Соответствующий механизм образования фуллеренов на основе кватаронов был предложен нами в работе [35]. Можно также предположить, что на основе кватаронов формируются и полиэдрические кластеры – прекурсоры кристаллических структур в теории Г.Д.Илюшина [24].

Совокупность меняющихся с изменением их размера свойств кватаронов такова, что их трудно описать в терминах известных агрегатных состояний вещества, применимы лишь такие характеристики, как «квазизжидкие» или «квазитвердые». В связи с этим возникает вопрос – возможно ли слияние «квазизжидких» кватаронов с образованием более крупных объектов. Оказалось [36], что это происходит при $r > 2\delta$. При этом радиус R кластера, образующегося в результате объединения N кватаронов с радиусом 2δ , равен $2\delta(1 + N^{1/3})$. Интересно, что возможно и обратное явление – деление кластеров на более мелкие. Это может происходить при $r > 4\delta$, если только они до этого не трансформировались в неделимые частицы. Слияние и деление кватаронов – процессы, которые играют весьма важную роль, когда рассматриваются вопросы их агрегации, коалесценции, при формировании коллоидных частиц, наноструктурированных материалов.

Таким образом, несмотря на то, что многие детали строения и динамического поведения кватаронов невозможно еще наблюдать прямыми методами, пути их эволюции и характерные свойства прогнозируются вполне успешно. Принципиально важный динамический характер структуры предзародышевых образований уже установлен экспериментально и отражен в одном из вариантов их названия «доллоп» (Dynamically Ordered Liquid – Like Oxyanion Polymer = DOLLOP), которое им дали авторы работы [12]. Ряд свойств предзародышевых кластеров еще ждут подтверждения экспериментальными данными. Тем не менее сам факт их существования – это источник новых идей в теории образования кристаллов и объективная основа для построения неклассических теорий как зарождения, так и роста кристаллов.

Заключение

Новизна обсуждения идей в теории зародышеобразования связана признанием факта предкристаллизационного структурирования вещества в кристаллообразующих средах с формированием устойчивых кластеров. На этом построены практически все известные неклассические (двухступенчатые) модели зарождения кристаллов. Однако относительно природы, строения и свойств самих предзародышевых кластеров, а также процессов их трансформации в кристаллические зародыши остаются еще вопросы, для ответа на которые требу-

ется провести эксперименты с соответствующим пространственно-временным разрешением. В любом случае представляется важным то, что сформулированная нами концепция [37,38], согласно которой между отдельными атомами и молекулами, с одной стороны, и кристаллами (минералами), с другой стороны, существует мир новых объектов, предшествующих миру минералов, подтверждается новыми данными. Этот протоминеральный мир (мир творения минералов) и есть сегодня, по терминологии В.Оствальда [39], новый «мир обойденных величин», объекты которого уже вошли в минералогическую и физико-химическую повестку. Именно результаты исследования протоминерального мира должны дать более глубокое понимание необычных свойств предзародышевых образований (кватаронов, доллопов, молекулярных комплексов, ассоциатов, ионных пар и т.д.) и будут формировать надежную основу для обсуждаемых сейчас неклассических концепций как зарождения, так и роста кристаллов. Следует обратить внимание на то, что факт существования предзародышевых кластеров не только обосновывает двухступенчатый механизм зарождения кристаллов, но и естественно приводит также к новому сценарию роста кристаллов, когда в качестве строительных единиц выступают не отдельные атомы или молекулы, как это предполагается в классическом варианте Косселя-Странского, и не готовые кристаллические частицы, как это предусмотрено в концепции так называемого микроблочного (наноблочного) роста Федорова-Баларева, а именно специфические предзародышевые кластеры «скрытой фазы» – кватароны. Концепция такого роста была уже изложена нами в серии работ [40,41]. Об этой и других концепциях неклассического роста кристаллов речь пойдет в следующих сообщениях данной серии обзорных кристаллогенетических материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-05-00460а) и Программы комплексных исследований УрО РАН (проект 18-5-5-44).

Литература

1. *Асхабов А.М.* Микро- и наноблочный рост кристаллов // Вестник Института геологии Коми научного центра УрО РАН. 2016. № 5 (257). С. 13–18.
2. *Федоров П.П., Иванов В.К., Ошко В.В.* Основные закономерности и сценарии роста кристаллов по механизму ориентирования сращивания наночастиц // Доклады АН. 2015. Т.465. №3. С. 290–292.
3. *Askhabov A.M.* Quataron nature of the non-classical mechanism of crystal nucleation and growth // Bull. of Inst. of Geology, Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS. 2015. № 4. P. 3–7.
4. *Zhou W.Z.* Reversed crystal growth: Implications for crystal engineering // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 3086–3092.
5. *Greer Heather F., Yu Fend Jiao, Zhou Wu Zong.* Early stages of non-classic crystal growth // Science China. Chemistry. 2011. Vol.54. №12. P. 1867–1876.
6. *Gölfen H., Antoinette M.* Mesocrystals and nonclassical crystallization // Wiley. Chichester, 2008.
7. *Цветков Е.Г., Кидяров Б.И.* Наноразмерные стадии кристаллогенезиса из жидкой фазы // Зап. ВМО, спец. выпуск «Кристаллогенезис и минералогия». СПб.: Наука, 2007. С. 66–76.
8. *Bergström L., Sturm E.V., Salazar-Alvarez G.* Mesocrystals in biominerals and colloidal arrays // Acc. Chem. Res. 2015(48). P. 1391–1402.
9. *Асхабов А.М., Рязанов М.А.* Кластеры «скрытой» фазы – кватароны и зародышеобразование // Доклады АН. 1998. Т. 362. № 5. С. 630–633.
10. *Vekilov P.G.* Dense liquid precursor for the nucleation of ordered solid phases from solution // Cryst. Growth Des. 2004. Vol. 4. P. 671–685.
11. *Vekilov P.G.* The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution // Nanoscale, 2010. Vol. 2. P. 2346–2357.
12. *Gebauer D., Gölfen H.* Prenucleation clusters and non-classical nucleation // Nano Today. 2011. № 6. P. 564–584.
13. *Странский И.Н., Каушев П.* К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей // Успехи физических наук. 1939. Т. 21. № 4. С. 408–465.
14. *Mutaftschiev B.* Nucleation. In: Hurlle D. (ed.). Handbook on crystal growth. North-Holland: Amsterdam, 1993.
15. *Kashchiev D.* Nucleation: Basic theory with applications. Butterworth – Heinemann. Oxford, 2000.
16. *Пригожин И.* Время, структура, флуктуации // Успехи физических наук. 1980. Т.131. Вып. 2.
17. *Асхабов А.М.* Диссипативные структуры в кристаллогенезисе. Сыктывкар, 1982. 26 с. (Сер. препринтов «Науч. докл.» / АН СССР. Коми фил.; Вып.88).
18. *M.K.Cerreta, K.A.Berglund.* The structure of aqueous solutions of some dihydrogen orthophosphates by laser Raman spectroscopy // J. of Crystal Growth, 84(1987). P. 577–588.
19. *Rusli T.T., Frisch H.L., Hefland E., Lebowitz J.L.* Raman spectroscopic study of NaNO₃ solution system – solution clustering in super-saturated solution // J. of Crystal Growth. 1989. Vol. 97. P. 345–351.
20. *Gebauer D., Völkel A., Gölfen H.* Stable prenucleation calcium carbonate clusters // Science. 2008. 322. P. 1819–1822.
21. *Stable prenucleation mineral clusters are liquid-like ionic polymers/ R.Demichelis, P.Raiteri, Y.D.Gale, D.Quigley, D.Gebauer // Nature Communications 2. 2011. P. 590.*
22. *Pouget E.M., Bomans P.U.U., Dey A. et al.* The initial stages of template – controlled CaCO₃ formation revealed by Cryo-TEM // Science. 2010. 323. P. 1455–1458.
23. *Alexander E.S., Van Driessche, Matthias Kellermeier, Liane G.Benning, Denis Gebauer (Eds.).* New Perspectives on Mineral Nuclea-

- tion and Growth. From Solution Precursors to Solid materials // Springer. 2017. 380 p.
24. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.
 25. *Илюшин Г.Д., Блатов В.А.* Симметричный и топологический код кластерной самосборки каркасных мт-структур алюмофосфатов $AlPO_4(H_2O)_2$ (metavariscite и variscite) и $Al_2(PO_4)_2(H_2O)_3$ (APC) // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 180–191.
 26. *Дьякова Ю.А., Ильина К.Б., Конарев П.В. и др.* Исследование условий образования единиц роста белкового кристалла в растворах лизоцима методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 364–369.
 27. *Kovalchuk M.B., Blagov A.E., Dyakova Y.A. et al.* Investigation of the initial crystallization stage in lysozyme solutions by small-angle x-ray scattering // Cryst. Growth Des., 2016. Vol. 16. № 4. P. 1792–1797.
 28. *Кривовичев С.В., Гуржий В.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.* Микроскопическая модель кристаллогенезиса из водных растворов селенита уранила // Зап. РМО, спец. выпуск: «Кристаллогенезис и минералогия». СПб.: Наука, 2007. С. 91–114.
 29. *Асхабов А.М.* Кластерная (кватаронная) самоорганизация вещества на наноуровне и образование кристаллических и некристаллических материалов // Зап. ВМО. 2004. Т. 133. № 4. С. 108–123.
 30. *Асхабов А.М.* Кватаронная концепция: основные идеи и некоторые приложения // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2011. № 3 (7). С. 70–77.
 31. *Асхабов А.М.* Кватаронная концепция кластерной самоорганизации вещества на наноуровне в решении задач кристаллографии, минералогии и смежных наук. Сыктывкар, 2003. 15 с. (Программы фонд. исслед. РАН). (Отчетн. серия; № 12).
 32. *Reiss H., Frisch H., Hefland E., Lebowitz L.* Aspects of the statistical thermodynamic of read fluids // J. Chem. Phys., 1960. Vol. 32. № 1. P. 119–124.
 33. *Галиулин Р.В.* Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 135 с.
 34. *Кривовичев С.В.* К теории правильных систем точек и разбиений пространства. Об R-свойствах правильных систем точек // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 2. С. 197–202.
 35. *Асхабов А.М.* Кватаронная модель образования фуллеренов // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 6. С. 1147–1150.
 36. *Askhabov A.M.* Aggregation of quatarons as a formation mechanism of amorphous spherical particles // Doklady Earth Science. 2005. Vol. 400. № 1. P. 937–940.
 37. *Асхабов А.М.* Новый этап минералогического вторжения в «мир обойденных величин»: открытие протоминерального мира: Материалы Юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». СПб., 2017. Т. 2. С. 3–5.
 38. *Асхабов А.М.* Минералогия в «мире обойденных величин» // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2018): Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018. С. 7–8.
 39. *Оствальд В.* Мир обойденных величин. Введение в современную коллоидную химию с обзором ее приложений. М.: Изд-во «Мир», 1923. 228 с.
 40. *Асхабов А.М.* Кватаронные модели зарождения и роста кристаллов // Зап. РМО. 2016. Ч. CXLV. № 5. С. 17–24.
 41. *Askhabov A.M.* New cluster concept of crystal formation // Crystallography Reports. 2018. Vol. 63. № 7. P. 1195–1199.

References

1. *Askhabov A.M.* Mikro- i nanoblochnyj rost kristallov [Micro- and nanoblock crystal growth] // Bull. of Inst. of Geology, Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS. 2016. № 5 (257). P. 13–18.
2. *Fedorov P.P., Ivanov V.K., Oshko V.V.* Osnovnye zakonomernosti i scenarii rosta kristallov po mehanizmu orientirovaniya srashhivaniya nan-ochastic [Main regularities and scenarios of crystal growth by the mechanism of orientation of nanoparticles growing] // Doklady Earth Sciences. 2015. Vol. 465. № 3. P. 290–292.
3. *Askhabov A.M.* Quataron nature of the non-classical mechanism of crystal nucleation and growth // Bull. of Inst. of Geology, Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS. 2015. №4. P. 3–7.
4. *Zhou W.Z.* Reversed crystal growth: Implications for crystal engineering // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 3086–3092.
5. *Greer Heather F., Yu Fend Jiao, Zhou Wu Zong.* Early stages of non-classic crystal growth // Science China. Chemistry. 2011. Vol. 54. № 12. P. 1867–1876.
6. *Gölfen H., Antoinette M.* Mesocrystals and nonclassical crystallization // Wiley. Chichester, 2008.
7. *Tsvetkov E.G., Kidyarov B.I.* Nanorazmernye stadii kristallogenezisa iz zhidkoj fazy [Nanosize crystallogenezis stages from the liquid phase] // Zap. VMO, spec.vypusk «Kristallogenezis i mineralogija» [Proc. of RMS, special issue "Crystallogenezis and mineralogy"]. St.Petersburg: Nauka, 2007. P. 66–76.
8. *Bergström L., Sturm E.V., Salazar-Alvarez G.* Mesocrystals in biominerals and colloidal arrays // Acc. Chem. Res. 2015(48). P. 1391–1402.
9. *Askhabov A.M., Ryazanov M.A.* Klasterny «skrytoj» fazy – kvatarony i zarodysheobrazovanie [Clusters of "hidden" phase – quatarons and nucleation] // Doklady Earth Sciences. 1998. Vol. 362. № 5. P. 630–633.
10. *Vekilov P.G.* Dense liquid precursor for the nucleation of ordered solid phases from solution // Cryst. Growth Des. 2004. Vol. 4. P. 671–685.

11. *Vekilov P.G.* The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution // *Nanoscale*, 2010. Vol. 2. P. 2346–2357.
12. *Gebauer D., Gölfen H.* Prenucleation clusters and non-classical nucleation // *Nano Today*. 2011. № 6. P. 564–584.
13. *Stransky I.N., Kaishev R.* K teorii rosta kristallov i obrazovanija kristallicheskih zarodyshej [Theory of crystal growth and formation of crystalline nuclei] // *Uspehi fizicheskikh nauk [Advances in Phys. Sci.]*. 1939. Vol. 21. № 4. P. 408–465.
14. *Mutaftschiev B.* Nucleation. In: Hurle D. (ed.) *Handbook on crystal growth*. North-Holland: Amsterdam, 1993.
15. *Kashchiev D.* *Nucleation: Basic theory with applications*. Butterworth – Heinemann, Oxford, 2000.
16. *Prigozhin I.* Vremja, struktura, fluktuacii [Time, structure, fluctuations] // *Uspehi fizicheskikh nauk [Advances in Phys. Sci.]*. 1980. Vol. 131. Issue. 2.
17. *Askhabov A.M.* Dissipativnye struktury v kristallogenezise [Dissipative structures in crystallogenesis]. Syktyvkar, 1982. 26 p. (Series of preprints “Sci. Reports” / USSR Ac. Sci. Komi Branch; Issue 88).
18. *M.K.Cerreta, K.A. Berglund.* The structure of aqueous solutions of some dihydrogen orthophosphates by laser Raman spectroscopy // *J. of Crystal Growth*, 84(1987). P. 577–588.
19. *Rusli T.T., Frisch H.L., Hefland E., Lebowitz J.L.* Raman spectroscopic study of NaNO_3 solution system – solution clustering in supersaturated solution // *J. of Crystal Growth*. 1989. Vol. 97. P. 345–351.
20. *Gebauer D., Völkel A., Gölfen H.* Stable prenucleation calcium carbonate clusters // *Science*. 2008. 322. P. 1819–1822.
21. *Stable prenucleation mineral clusters are liquid-like ionic polymers/ R.Demichelis, P.Raiteri, Y.D.Gale, D.Quigley, D.Gebauer* // *Nature Communications* 2. 2011. P. 590.
22. *Pouget E.M., Bomans P.U.U., Dey A. et al.* The initial stages of template – controlled CaCO_3 formation revealed by Cryo-TEM // *Science*. 2010. 323. P. 1455–1458.
23. *Alexander E.S., Van Driessche, Matthias Kellermeier, Liane G.Benning, Denis Gebauer (Eds.).* *New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth. From Solution Precursors to Solid materials* // Springer. 2017. 380 p.
24. *Ilyushin G.D.* Modelirovanie processov samoorganizacii v kristalloobrazujushchih sistemah [Simulation of self-organization processes in crystal-forming systems]. Moscow: Editorial URSS, 2003. 376 p.
25. *Ilyushin G.D., Blatov V.A.* Simmetrijnyj i topologicheskij kod klasternoj samosborki karkasnyh mt-struktur aljumofosfatov $\text{AlPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (metavariscite i variscite) i $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (APC) [Symmetry and topological code of cluster self-assembly of frame mt-structures of $\text{AlPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ aluminophosphates (metavariscite and variscite) and $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (APC)] // *Kristallografija [Crystallography]*. 2017. Vol. 62. № 2. P. 180–191.
26. *Dyakova Yu.A., Ilyina K.B., Konarev P.V. et al.* Issledovanie uslovij obrazovanija edinic rosta belkovogo kristalla v rastvorah lizocima metodom malouglovogo rassejanija rentgenovskih luchej [Investigation of the conditions for the formation of growth units of a protein crystal in lysozyme solutions by small-angle X-ray scattering] // *Kristallografija [Crystallography]*. 2017. Vol. 62. № 3. P. 364–369.
27. *Kovalchuk M.B., Blagov A.E., Dyakova Y.A. et al.* Investigation of the initial crystallization stage in lysozyme solutions by small-angle x-ray scattering // *Cryst. Growth Des.*, 2016. Vol. 16. № 4. P. 1792–1797.
28. *Krivovichev S.V., Gurzhy V.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F.* Mikroskopicheskaja model' kristallogenezisa iz vodnyh rastvorov selenita uranila [Microscopic model of crystallogenesis from aqueous solutions of uranyl selenite] // *Zap. RMO, spec. vypusk: «Kristallogenezis i mineralogija» [Proc. of RMS, special issue: "Crystallogenesis and mineralogy"]*. St.Petersburg: Nauka, 2007. P. 91–114.
29. *Askhabov A.M.* Klasternaja (kvataronnaja) samoorganizacija veshhestva na nanourovne i obrazovanie kristallicheskih i nekristallicheskih materialov [Cluster (quataron) self-organization of matter at nanolevel and the formation of crystalline and non-crystalline materials] // *Zap. VMO [Proc. of RMS]*. 2004. Vol. 133. № 4. P. 108–123.
30. *Askhabov A.M.* Kvataronnaja koncepcija: osnovnye idei i nekotorye prilozhenija [Quataron concept: main ideas and some applications] // *Proc. of Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS*. 2011. № 3(7). P. 70–77.
31. *Askhabov A.M.* Kvataronnaja koncepcija klasternoj samoorganizacii veshhestva na nanourovne v reshenii zadach kristallografii, mineralogii i smezhnyh nauk [Quataron concept of cluster self-organization of matter at nanolevel in solving problems of crystallography, mineralogy and related sciences]. Syktyvkar, 2003. 15 p. (RAS programs of fundamental research). (Reporting series; № 12).
32. *Reiss H., Frisch H., Hefland E., Lebowitz L.* Aspects of the statistical thermodynamic of read fluids // *J. Chem. Phys.*, 1960. Vol. 32. № 1. P. 119–124.
33. *Galiulin R.V.* Kristallograficheskaja geometrija [Crystallographic geometry]. Moscow: Nauka, 1984. 135 p.
34. *Krivovichev S.V.* K teorii pravil'nyh sistem toček i razbienij prostranstva. Ob R-svoystvah pravil'nyh sistem toček [Theory of correct systems of points and partitions of space. On the R-properties of regular systems of points] // *Kristallografija [Crystallography]*. 1999. Vol. 44. № 2. P. 197–202.
35. *Askhabov A.M.* Kvataronnaja model' obrazovanija fullerenov [Quataron model of fullerene formation] // *Fizika tverdogo tela [Solid State Physics]*. 2005. Vol. 47. № 6. P. 1147–1150.

36. *Askhabov A.M.* Aggregation of quatarons as a formation mechanism of amorphous spherical particles // *Doklady Earth Sciences*. 2005. Vol. 400. № 1. P. 937–940.
37. *Askhabov A.M.* Novyj jetap mineralogicheskogo vtorzhenija v «mir obojdennyh velichin»: otkrytie protomineral'nogo mira [The new stage of mineralogical invasion in the “world of neglected values”: discovery of the protomineral world] // *Proc. of the Jubilee Congress of the Russian Mineralogical Society “200th Anniversary of RMS”*. St.Petersburg, 2017. Vol. 2. P. 3–5.
38. *Askhabov A.M.* Mineralogija v «mire obojdennyh velichin» [Mineralogy in the “world of neglected values”] // *Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin Readings-2018): Materials of mineralogical seminar with intern. partic.* Syktyvkar: Inst. of Geology, Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS, 2018. P. 7–8.
39. *Ostwald V.* *Mir obojdennyh velichin. Vvedenie v sovremennuju kolloidnuju himiju s obzorom ee prilozhenij* [The world of neglected values. Introduction in modern colloidal chemistry with an overview of its applications]. Moscow: “Mir” Publ., 1923. 228 p.
40. *Askhabov A.M.* Kvataronnye modeli zarozhdenija i rosta kristallov [Quataron models of nucleation and growth of crystals] // *Zap. RMO [Proc. of RMS]*. 2016. Part CXLV. № 5. P. 17–24.
41. *Askhabov A.M.* New cluster concept of crystal formation // *Crystallography Reports*. 2018. Vol. 63. № 7. P. 1195–1199.

Статья поступила в редакцию 11.04.2019.