

УДК 548.5
DOI 10.19110/1994-5655-2020-6-21-27

А.М. АСХАБОВ

О КВАТАРОНАХ И ИХ НЕОБЫЧНЫХ СВОЙСТВАХ

*Институт геологии
им. академика Н.П. Юшкина
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
г. Сыктывкар*

Askhabov@geo.komisc.ru

A.M.ASKHABOV

ABOUT QUATARONS AND THEIR UNUSUAL PROPERTIES

**N.P. Yushkin Institute of Geology,
Federal Research Centre Komi Science Centre,
Ural Branch, RAS,
Syktyvkar*

Аннотация

Дан краткий обзор необычных свойств предкристаллизационных кластеров, названных кватаронами и рассматриваемых как особая форма атомно-молекулярной организации вещества на наноуровне (новое фазовое состояние). Кватароны не являются зародышами новой фазы, это – частицы особой протофазы, которые лишь при определенных условиях трансформируются в протоминералы, в кристаллические зародыши или иные типы наночастиц. Динамическая структура, флуктуация внешней поверхности, осциллирующий характер ряда связей между атомами, присущий им жидкостно-твердофазный дуализм, относятся к числу необычных свойств кватаронов, которые отличают их от обычных энергетически минимизированных и пространственно оптимизированных «классических» кластеров. Для дальнейшего понимания необычных свойств кватаронов необходимы эксперименты с использованием рентгеновского лазера на свободных электронах с *in situ* наблюдением за процессами их образования, эволюции и трансформации в различных условиях.

Ключевые слова: *предкристаллизационные кластеры, кватароны, рост кристаллов*

Abstract

A brief overview of the unusual properties of pre-crystallization clusters called quatarons, which are considered as a special form (new state) of the atomic-molecular organization of matter at the nanoscale, is given. We predicted the formation of such special particles - quatarons - in 1998. Even then, we noted that quatarons are not nuclei of a new phase. These are particles of a peculiar protophase, which, under certain conditions, transform into protominerals, crystalline nuclei, or other types of nanoparticles. Quatarons have a number of unusual properties. They have no phase boundaries in the usual macroscopic sense. Their morphology cannot be predicted due to their lack of structure. The dynamic structure, the fluctuation of the outer surface, the oscillating character of a number of bonds between atoms distinguish quatarons from ordinary energetically minimized and spatially optimized "classical" clusters. The liquid-solid-phase dualism inherent in quatarons and the associated "polymorphism", open the way for their structural evolution. The crystallogenic significance of quatarons is that they are ideally suited for the role of crystal-forming particles. However, quatarons are not actually building units, since growth is not carried out by their sequential stacking. In contrast to atomic (Kossel) or microblock (Balarev) mechanisms, the quataron growth of crystals involves a stage of adaptation of the quataron to the crystal structure. For further development of ideas about the unusual properties of quatarons, experiments using a free-electron

laser are necessary to study in situ the processes of quatarons formation and evolution under various conditions.

Keywords: *pre-crystallization clusters, quatarons, crystal growth*

Введение

Более 20 лет назад автор высказал идею о возможном существовании в наном мире особых частиц, которые были названы кватаронами [1]. За прошедшее время эта идея трансформировалась в оригинальную естественно-научную концепцию. Основные идеи новой (кватаронной) концепции и некоторые ее приложения были представлены в целом ряде работ [2–5], в том числе в статье, опубликованной в журнале «Известия Коми научного центра УрО РАН» [6]. Этой концепции удалось разрешить многие вопросы, связанные с образованием в природе конденсированного состояния вещества, зарождения и роста кристаллов, формирования различных наночастиц и наноструктурированных аморфных и кристаллических материалов [2–6]. В рамках кватаронной концепции обсуждались и находили ответы также и далекие от кристаллографии и минералогии проблемы (абиогенной сборки первичных элементов живой материи, происхождения шаровой молнии и др.) [7–8]. В результате эта концепция значительно расширила горизонты понимания наномира и наносостояния вещества в целом. Сами кватароны приобрели черты особой формы атомно-молекулярной организации вещества на наноуровне, нового состояния вещества, которое не реализуется на макроуровне. Стало очевидным, что структурный наноуровень – это не просто один из уровней размерности, а уровень особой структурной организации вещества, его перехода в принципиально новое качество с новыми свойствами. Зачастую эти свойства в силу своей необычности, казалось, противоречили установившимся в науке взглядам. Ряд свойств кватаронов до сих пор вызывает удивление и, в некоторых случаях, недопонимание.

Стало понятно, что кватароны – это важнейшие объекты протоминерального мира. Они привлекают внимание с разных сторон. Теперь уже не только как предзародышевые кластеры, которые определяют закономерности зарождения и роста кристаллов. Очевиден интерес к свойствам кватаронов со стороны нанотехнологов, материаловедов, экологов и др. В связи с этим мы считаем необходимым еще раз обратить внимание на наиболее необычные и удивительные свойства кватаронов и их роль в процессах кристаллообразования. Тема системного анализа свойств кватаронов все еще актуальна. Частично она уже обсуждалась нами в статье, недавно опубликованной в «Докладах Академии наук» [9]. Адресована эта заметка, в первую очередь, тем, кто продолжает считать кватароны обычными кластерами или очень маленькими кристаллическими зародышами. Мы также хотим охладить пыл тех, кто в каждом наноразмерном шарообразном объекте видит кватарон, что тоже часто

происходит. Цель статьи – показать еще раз, что кватароны – это совершенно удивительные атомные образования в протоминеральном наном мире и на этой основе побудить интерес к дальнейшему детальному их исследованию, в том числе с использованием методов соответствующего пространственно-временного разрешения.

От кватаронов к протоминеральному миру

Начнем с утверждения, что образованию кристаллических зародышей в пересыщенных средах предшествует стадия кластеризации вещества, не сводимая к обычным гетерофазным флуктуациям, характерным для метастабильных состояний. Это ключевое положение кватаронной концепции на первый взгляд кажется тривиальным, поскольку явление предкристаллизационного структурирования вещества в пересыщенных средах никогда категорически не отрицалось. Проблема заключалась в том, что существование предзародышевых кластеров, как устойчивых структур, не удавалось ни теоретически обосновать (в рамках классической теории зародышеобразования), ни надежно подтвердить экспериментальными методами. При этом косвенных фактов, свидетельствующих об их существовании, было более чем достаточно. Так, еще в 80-х гг. прошлого века связанный характер вещества в пересыщенных растворах был установлен рамановской спектроскопией [10, 11]. В наши дни соответствующая экспериментальная база существенно расширилась, появились новые методы исследования, в том числе методы криоэлектронной микроскопии [12]. В итоге, факт существования предзародышевых образований в пересыщенных средах уже практически никем не оспаривается. Что касается теоретического обоснования образования в кристаллообразующих средах специфических предзародышевых кластеров (кватаронов), то оно было дано нами еще в 1998 г. [1].

Однако новизна и поразительные свойства предсказанных в той работе новых частиц стали раскрываться, когда мы попытались анализировать их природу как зародышевых частиц новой фазы. Почти сразу стало ясно, что они никак не могут быть интерпретированы как маленькие кристаллические частицы – зародыши кристаллов. Соблазн просто назвать их дозародышами, и на этом закрыть вопрос, не выдерживал критики. Отсюда, собственно, и необходимость присвоения этим частицам специального названия – кватароны. Это же самое вынуждены были сделать затем и другие авторы: к примеру, в работе немецких авторов они были названы «доллопами» [13].

Таким образом, предкристаллизационные кластеры существуют, и это не зародыши кристаллов, которые образуются в результате фазового перехо-

да – кристаллизации. Мы имеем дело с принципиально новыми объектами. На этой основе нами в развитие учения об онтогении минералов была сформулирована концепция протоминерального мира – мира новых объектов, существующих между отдельными атомами и молекулами, с одной стороны, и кристаллами (минералами), с другой [14]. Протоминеральный мир (мир творения минералов) следует рассматривать сейчас, пользуясь термином В. Оствальда, как новый «мир обойденных величин». Именно исследование этого мира должно обеспечить глубокое понимание необычных свойств кватаронов, других форм структурной организации и существования доминантного вещества.

Кватароны: от протофазы к кристаллу

Далее остановимся на некоторых необычных свойствах кватаронов, которые позволяют глубже понять их роль и место в общей картине формирования кристаллического и некристаллического вещества.

При образовании кватаронов мы имеем дело с феноменом незавершенного фазового перехода, при котором на пути к новой фазе реализуется какое-то промежуточное состояние. Поскольку в данном случае речь идет о кристаллизации как фазовом переходе I-го рода, то это состояние, очевидно, не является кристаллическим, по крайней мере, не в полной мере кристаллическим. Кватароны – не кристаллы! Аналогичное состояние, которое реализуется между паром и жидкой фазой (водой) было названо в работе [15] «скрытой фазой». Рассматриваемая «недофаза», естественно, при определенных условиях может стать и становится реальной (явной) фазой – кристаллом.

Возникшая проблема кристаллизации кватаронов была решена нами на основе интерпретации кватаронов в терминах (R, r) -систем и соответствующей теоремы об упорядочении в области $4R$ (в некоторых работах – это $6R$), как условия для кристаллизации [16]. Это можно было сделать, поэтому что радиус покрытия R в (R, r) -системе практически тождественен параметру δ , который фигурирует в нашей теории.

Интересно, что трансформация кватарона в кристалл возможна только при выполнении определенных и не очень строгих условий [2–5]. Надо, чтобы:

1) радиус кватаронов был больше или равен 4δ , где δ – диаметр кластерообразующих атомов или иных структурных единиц;

2) кватароны были относительно плотными образованиями с нефрактальной структурой.

При соблюдении этих условий кватарон рано или поздно попадет в симметричную ловушку и станет кристаллом. Однако, если кватарон в процессе своей эволюции приобретает некристаллографическую симметрию, то кристаллизация станет невозможной. Такие аморфные кластеры с икосаэдрической и додекаэдрической симметрией достаточно распространены. Среди них наиболее известны так называемые магические кластеры [17]. С аморфными частицами, в которые трансформируются кватароны или которые образуются на их ос-

нове, связана отдельная материаловедческая сюжетная линия. В частности, в рамках кватаронной концепции легко объясняется образование фуллеренов, структурных единиц опалоподобных материалов [18–19].

От кватаронов к протоминералам

Нижняя геометрическая граница кватаронов связана с переходом системы через равновесие. Их устойчивое существование возможно только в неравновесных условиях. Минимальный размер легко определяется из модифицированного уравнения Оствальда-Фрейндлиха, связывающего радиус равновесных частиц r с пересыщением раствора $\ln \frac{c}{c_0}$ [2]:

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

где γ_0 – удельная поверхностная энергия для плоской границы раздела, V_m – мольный объем, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

При нулевом пересыщении этот радиус равен δ . Это и есть минимальный размер кватарона.

Соответственно, максимальный размер мы определяем исходя из нового варианта формулы Гиббса для энергии образования зародыша [2].

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

Верхняя граница кватарона $r=4\delta$ определена из условия $\Delta G \leq 0$.

Таким образом, кватаронами названы частицы, радиус которых $\delta \leq r \leq 4\delta$, их образование происходит самопроизвольно, с выделением энергии. При $r > 4\delta$, согласно формуле (2), процесс образования частиц носит энергозатратный характер, как это и должно быть в соответствии с классической теорией.

Свойства кватаронов, как и всех других наноразмерных объектов, зависят от их размеров. Хотя мы их и объединили общим названием, по существу, кватароны в указанном интервале размеров – это по многим параметрам различные объекты. В области малых размеров ($r \leq 2\delta$) – это преимущественно полые образования, а вблизи $r = 4\delta$ – плотные объекты, структура которых может быть достаточно близка к структуре минерала. Такие объекты могут быть уже названы протоминералами.

Размерные свойства кватаронов

С размерами и некристаллическостью кватаронов связано следующее фундаментальное свойство кватаронов – неопределенность их структуры. Расположение атомов в кватаронах, по крайней мере значительного их числа, строго не фиксировано. Длины связей и углы между ними не постоянны и меняются во времени (имеют осциллирующий характер).

Это обстоятельство определяет ряд чрезвычайно важных свойств кватаронов:

а) они не имеют, особенно когда их размеры малы, фазовых границ в обычном макроскопическом понимании. Отсюда и известные затруднения их обнаружения;

б) морфологию кватаронов невозможно предсказать, их форма непрерывно меняется, флу-

ктуирует даже при заданном числе содержащихся в них атомов (молекул). При непостоянстве внешних условий неизбежна и флуктуация массы. По этой причине нет смысла искать для кватаронов оптимальную конфигурацию атомов;

в) из очевидных соображений следует, что кватароны должны иметь квазисферическую форму. Это связано также с тем, что кватароны – это броуновские частицы. Они находятся в беспорядочном движении, которое неизбежно ведет к изометризации их формы;

г) часть энергии, которая могла выделиться при их образовании, сохраняется в кватаронах в виде запасенной энергии, что делает возможным переключение связей и их повышенную энергоактивность. Кроме того, имеется еще ряд причин повышенной дополнительной энергии в кватаронах, связанной, в частности, с их неравновесностью. По этой причине кватароны иногда образно называют «живыми» кластерами.

Таким образом, динамичность структуры, флуктуирующая внешняя поверхность, осциллирующий характер связей между атомами резко отличают кватароны от обычно рассматриваемых энергетически минимизированных, пространственно оптимизированных «классических» кластеров.

Отдельный и самостоятельный вопрос – почему столь разительно отличаются свойства кватаронов (или в более общем случае – наночастиц) от макроскопических частиц. Частично ответ на этот вопрос, в общем-то, известен. Кроме того, что указывалось выше, это связано еще с рядом других обстоятельств.

1. Для частиц нанометрового размера поверхностная энергия (натяжение) зависит от их размера (поверхности). И это очень сильно влияет на их свойства, что во многом и определяет их необычность. Но сама эта зависимость для наноразмерных объектов часто вызывает дискуссии. Некоторые авторы предлагают вообще ее не обсуждать, что, по нашему мнению, неконструктивно.

2. В интервале размеров до $1\div 2$ нм нельзя пренебрегать квантовыми эффектами. Это уникальный размерный интервал. Квантовые размерные эффекты, как известно, проявляются, когда геометрические размеры соизмеримы с длиной волны до Брайля.

3. Для таких частиц высока доля поверхностных атомов в общем числе составляющих их атомов. Даже при максимальном их размере 4δ эта доля составляет 50%. При меньших размерах она еще больше. Совсем маленькие кватароны могут быть образованы всецело поверхностными атомами.

Агрегатное состояние кватаронов

Хорошо известно, что кристаллы (минералы), как твердые тела, имеют определенную форму и сохраняют ее. Это, в целом, относится и к наноразмерным минеральным индивидам (наноминералам). Способность держать форму – это очевидное следствие наличия у них устойчивой закономерной построенной внутренней структуры. Отсутствие способности принимать и сохранять форму –

это свойство жидких тел. В таком случае, исходя из рассмотренных выше свойств кватаронов, приходим к выводу если не о жидком, то квазизидком их характере. По крайней мере, это справедливо по отношению к кватаронам небольших размеров на определенных этапах их эволюции. По мере приближения их размеров к критическим значениям 4δ , они будут приобретать черты уже квазитвердых объектов. Констатируемый здесь нами жидкостно-твердотельный агрегатный дуализм – крайне интересное и не характерное для макроскопических тел свойство кватаронов (возможно, и других наночастиц), которое играет важную роль во многих процессах в наном мире.

Такой своеобразный структурно-динамический «полиморфизм» оставляет открытыми пути для дальнейшей эволюции кватаронов и их трансформации в иные типы наночастиц, включая кристаллические наночастицы. В частности, это связано с тем, что большая часть связей в кватаронах носит «дохимический» характер. Что важно, в них химические связи между отдельными атомами могут образовываться и распадаться. В меньшей степени это возможно, если связи имеют направленный характер. Эту особенность связей мы пытались интерпретировать в терминах меняющегося числа стабильных связей [20]. С изменением числа стабильных связей, естественно, меняется структура, а следовательно, и свойства кватаронов. Устойчивое существование кватаронов обусловлено тем, что они достаточно длительное время сохраняют способность не «проваливаться» в глобальный энергетический минимум с фиксированными связями. Неопределенность в расположении атомов сохраняется до полного установления химических связей между ними. После этого исчезает характерная для кватаронов фактическая бесструктурность, и они трансформируются в иные типы наночастиц (фуллерены, фрактальные кластеры, кластеры с некристаллографической симметрией и т.д.).

Роль кватаронов в кристаллогенезисе

Кристаллообразование – это как раз та область, где роль и значение кватаронов оказались особенно незаменимыми. Мы уже утверждали, что при определенных условиях кватароны могут превратиться в кристаллические зародыши. Такой механизм зарождения кристаллов принципиально отличается от классического, который не предусматривает существование предшествующих прекурсоров для их образования. Сформировавшаяся на этой основе новая неклассическая модель зародышеобразования подробно рассмотрена нами в обзорных работах [21, 22].

Серия наших работ [4–6, 23–24] посвящена роли кватаронов в росте кристаллов. Была предложена новая кватаронная модель роста кристаллов. Совершенно ясно, что если значительная часть вещества в кристаллообразующей среде оказывается связанной в кватароны, то они будут участвовать в росте кристаллов. Однако роль кватаронов в росте кристаллов оказалась основополагающей. Выяснилось, что кватароны по многим свойствам очень

хорошо подходят на роль главных кристаллообразующих частиц. Кватароны не отличаются по составу, легко перестраиваются, топологически близки к структурным модулям кристалла. При этом происходящая уже на поверхности адаптация структуры кватаронов к структуре кристалла облегчена динамичностью их структуры. В результате перестройки кватарона на растущей грани кристалла образуется двумерный зародыш и таким образом решается основная проблема послойного роста совершенных кристаллов – формирование нового источника ступеней по грани.

Таким образом, фундаментальное значение идеи кватаронов для развития теории роста кристаллов заключается в том, что она решает дискуссионный вопрос об источнике ступеней роста, природе и размерах кристаллообразующих частиц. Согласно нашей модели, строительные единицы при росте кристаллов – это не отдельные атомы, как в концепции Косселя-Странского, и не кристаллические блоки, как это предполагается в концепции Федорова-Баларева. Рост кристаллов действительно осуществляют частицы более крупные, чем отдельные атомы, ионы или молекулы, но они не являются кристаллическими частицами. Это – кватароны, которые идеально подходят на эту роль. При этом сами по себе кватароны не являются в прямом смысле строительными единицами при росте кристалла, поскольку кристалл не строится путем последовательной укладки кватаронов (квазисферических по форме) в неизменном виде. В отличие от атомарного или микроблочного механизмов роста кватаронный рост кристаллов включает стадию трансформации кватарона, его приспособления к структуре кристалла.

Заключение

Приведенные выше сведения о необычных свойствах кватаронов свидетельствуют о неординарности этих объектов. На самом деле, список таких свойств гораздо шире и будет расширяться по мере появления новых инструментальных методов их *in situ* исследования. К сожалению, мы не имеем до сих пор возможности заглянуть внутрь кватаронов, осуществлять прямые наблюдения за процессами их образования и эволюции. Не появились еще и результаты многообещающих экспериментов из Шенефельда, где построен и введен в действие лазер на свободных электронах, одной из целей которого было заявлено изучение взаимодействия атомов в процессе образования молекул, а следовательно, и более крупных организованных структур из атомов и молекул. Тем не менее, несмотря на отсутствие прямых наблюдений за процессами образования и эволюции кватаронов, мы достаточно много о них уже знаем, а благодаря им и о процессах минералообразования и в целом о неизведанном мире до минералов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геологии Коми научного центра УрО РАН (ГР № АААА-А17-117121270 036-7), Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-05-00460а).

Литература

1. *Асхабов А.М., Рязанов М.А.* Кластеры «скрытой» фазы – кватароны и зародышеобразование // Доклады АН. 1998. Т. 362. № 5. С. 63–633.
2. *Асхабов А.М.* Кластерная (кватаронная) самоорганизация вещества на наноуровне и образование кристаллических и некристаллических материалов // Записки ВМО. 2004. Т. 133. № 4. С. 108–123.
3. *Асхабов А.М.* Кватаронная концепция кластерной самоорганизации вещества на наноуровне в решении задач кристаллографии, минералогии и смежных наук. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 45 с.
4. *Асхабов А.М.* Кластеры «скрытой» фазы – кватароны и образование жидкой воды // Доклады АН. 2005. Т. 405. № 3. С. 381–384.
5. *Асхабов А.М.* Кватаронная концепция как новая парадигма кристаллообразования // Органическая минералогия: Материалы IV Российского совещания. Черноголовка, 2013. С. 11–13.
6. *Асхабов А.М.* Кватаронная концепция: основные идеи и некоторые приложения // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2011. № 3(7). С. 70–77.
7. *Асхабов А.М.* Кватаронная гипотеза происхождения жизни // Доклады АН. 2008. Т. 418. № 4. С. 564–566.
8. *Асхабов А.М.* Кватаронная модель шаровой молнии // Доклады АН. 2008. Т. 418. № 5. С. 611–613.
9. *Асхабов А.М.* О свойствах предзародышевых (протоминеральных) кластеров // Доклады АН. 2019. Т. 487. № 5. С. 47–50.
10. *Cerreta M.K., Berglund K.A.* The structure of aqueous solutions of some dihydrogen orthophosphates by laser Raman spectroscopy // Journal of Crystal Growth. 84(1987). P. 577–588.
11. *Rusli T.T., Frisch H.L., Hefland E., Lebowitz J.L.* Raman spectroscopic study of NaNO₃ solution system – solution clustering in super-saturated solution // Journal of Crystal Growth. 1989. Vol. 97. P. 345–351.
12. *Alexander E.S., Van Driessche, Matthias Kellermeier, Liane G. Benning, Denis Gebauer* (Editors). New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth. From Solution Precursors to Solid // Materials Springer. 2017. 380 p.
13. *Gebauer D., Cölfen H.* Prenucleation clusters and non-classical nucleation // Nano Today. 2011. № 6. P. 564–584.
14. *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.
15. *Carlson H.R., Harden C.S.* Mass spectrometry of ion-induced water cluster: on explanation of infrared continuum absorption // J. Appl. Opt. 1980. Vol. 19. P. 1776–1779.

16. *Галиулин Р.В.* Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 135 с.
17. *Лакно В.Д.* Кластеры в физике, химии, биологии. Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2001. 256 с.
18. *Асхабов А.М.* Кватаронная модель образования фуллеренов // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 6. С. 1147–1150.
19. *Askhabov A.M.* Aggregation of quatarons as a formation mechanism of amorphous spherical particles // Doklady Earth Sciences. 2005. Vol. 400. № 1. P. 937–940.
20. *Чередов В.Н., Асхабов А.М.* Перколяционная природа нанокластеров на фронте кристаллизации // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2018. № 1(33). С. 43–48.
21. *Асхабов А.М.* Новые идеи в теории образования кристаллических зародышей // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2019. № 2(38). С. 51–60.
22. *Асхабов А.М.* Предзародышевые кластеры и неклассическое кристаллообразование // Записки Российского минералогического общества. 2019. № 6. С. 1–13.
23. *Асхабов А.М.* Кватаронные модели зарождения и роста кристаллов // Записки Российского минералогического общества. 2016. Ч. CXLV. № 5. С. 17–24.
24. *Askhabov A.M.* New cluster concept of crystal formation // Crystallography Reports. 2018. Vol. 63. № 7. P. 1195.
6. *Askhabov A.M.* Kvataronnaya koncepciya: osnovnie idei i nekotorie prilozheniya [Quataron concept: basic ideas and some applications] // Proc. of the Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS. 2011. No. 3(7). P. 70–77.
7. *Askhabov A.M.* Kvataronnaya gipoteza proishozhdeniya zhizni [Quataron hypothesis of the origin of life] // Doklady Earth Sciences. 2008. Vol. 418. No. 4. P. 564–566.
8. *Askhabov A.M.* Kvataronnaya model' sharovoi molnii [Quataron model of ball lightning] // Doklady Earth Sciences. 2008. Vol. 418. No. 5. P. 611–613.
9. *Askhabov A.M.* O svoistvah predzarodyshevyyh (protomineralnyh) klasterov [Properties of prenucleation (proto-mineral) clusters] // Doklady Earth Sciences. 2019. Vol. 487. No. 5. P. 47–50.
10. *Cerreta M.K., Berglund K.A.* The structure of aqueous solutions of some dihydrogen orthophosphates by laser Raman spectroscopy // J. of Crystal Growth. 84(1987). P. 577–588.
11. *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.
12. *Alexander E.S., Van Driessche, Matthias Kellermeyer, Liane G.Benning, Denis Gebauer* (Eds.). New perspectives on mineral nucleation and growth. From solution precursors to solid // Materials Springer. 2017. 380 p.
13. *Gebauer D., Cölfen H.* Prenucleation clusters and non-classical nucleation // Nano Today. 2011. No. 6. P. 564–584.
14. *Askhabov A.M.* Novy etap mineralogicheskogo vtorzheniya v "mir oboidennyh velichin": otkrytie protomineralnogo mira [A new stage in the mineralogical invasion in the "world of by-passed values": the discovery of the protomineral world] // Materials of the Jubilee Congress of the Russian Mineral. Society "200 years of RMS". St.Petersburg, 2017. Vol. 2. P. 3–5.
15. *Carlton H.R., Harden C.S.* Mass spectrometry of ion-induced water cluster: on explanation of infrared continuum absorption // J. Appl. Opt. 1980. Vol. 19. P. 1776–1779.
16. *Galiulin R.B.* Kristallograficheskaya geometriya [Crystallographic geometry]. Moscow: Nauka, 1984. 135 p.
17. *Lakhno V.D.* Klasteriy v fizike, himii, biologii [Clusters in physics, chemistry, and biology] // Izhevsk, Regular and Chaotic Dynamics Publ., 2001. 256 p.
18. *Askhabov A.M.* Kvataronnaya model' obrazovaniya fullerenov [Quataron model of the formation of fullerenes] // Solid State Physics. 2005. Vol. 47. No. 6. P. 1147–1150.
19. *Askhabov A.M.* Aggregation of quatarons as a formation mechanism of amorphous spherical particles // Doklady Earth Sciences. 2005. Vol. 400. No. 1. P. 937–940.
20. *Cheredov V.N., Askhabov A.M.* Perkolyacionnaya priroda nanoklasterov na fronte Kristallizatsii [Percolation nature of nanoclusters at

References

1. *Askhabov A.M., Ryazanov M.A.* Klasteriy "skrytoi" fazy – kvatarony i zarodysheobrazovanie [Clusters of the "hidden" phase – quatarons and nucleation] // Doklady Earth Sciences. 1998. Vol. 362. No. 5. P. 63–633.
2. *Askhabov A.M.* Klaster'naya (kvataronnaya) samoorganizatsiya veshchestva na nanourovne i obrazovanie kristallicheskih i nekristallicheskih materialov [Cluster (quataron) self-organization of matter at the nanoscale and the formation of crystalline and non-crystalline materials] // Notes of the all-Russia Mineral. Society. 2004. Vol. 133. No. 4. P. 108–123.
3. *Askhabov A.M.* Kvataronnaya koncepciya klasternoi samoorganizatsii veshchestva na nanourovne v resheniiy zadach kristallografii, mineralogii i mezhnyh nauk [Quataron concept of cluster self-organization of matter at the nanoscale in the solution of problems of crystallography, mineralogy and related Sciences]. Syktывkar: Geoprint, 2003. 45 p.
4. *Askhabov A.M.* Klasteriy "skrytoi" fazy – kvatarony i obrazovanie zhidkoi vody [Clusters of "hidden" phase – quatarons and the formation of liquid water] // Doklady Earth Sciences. 2005. Vol. 405. No. 3. P. 381–384.
5. *Askhabov A.M.* Kvataronnaya koncepciya kak novaya paradigma kristallobrazovaniya [The quataron concept as a new paradigm of crystal formation] // Organic Mineralogy: Materials of IV all-Russia meeting. Chernogolovka, 2013. P. 11–13.

- the crystallization front] // Proc. of Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS. Syktyvkar. 2018. No. 1(33). P. 43–48.
21. *Askhabov A.M.* Novie idei v teorii obrazovaniya kristallicheskih zarodyshei [New ideas in the theory of crystal nucleation] // Proc. of Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS. 2019. No. 2(38). P. 51–60.
22. *Askhabov A.M.* Predzarodyshevie klasteri i neklassicheskoe kristalloobrazovanie [Prenucleation clusters and non-classical crystal formation] // Notes of the Russian Mineral. Society. 2019. No. 6. P. 1–13.
23. *Askhabov A.M.* Kvataronnie modeli zarozhdeniya i rosta kristallov [Quatern models of nucleation and growth of crystals] // Notes of the Russian Mineral. Society. 2016. Part CXLV. No. 5. P. 17–24.
24. *Askhabov A.M.* New cluster concept of crystal formation // Crystallography Reports. Vol. 63. No. 7. P. 1195–1199.

Статья поступила в редакцию 20.09.2020