

УДК 538.9:548.5:549

О СВОЙСТВАХ ПРЕДЗАРОДЫШЕВЫХ (ПРОТОМИНЕРАЛЬНЫХ) КЛАСТЕРОВ

Академик РАН А. М. Асхабов

Поступило 07.05.2019 г.

Впервые системно изложены характерные свойства протоминеральных (предкристаллизационных) кластеров — кватаронов, образующихся в пересыщенных средах и рассматриваемых как особые формы структурной организации вещества в наномире. О возможном существовании таких кластеров сообщалось нами в 1998 г., а сегодня феномен предкристаллизационной структуризации вещества признаётся уже как доказанный факт, а относительно их необычных свойств и поведения сведений ещё мало, прямые наблюдения отсутствуют.

Ключевые слова: предзародышевые кластеры, кватароны, протоминеральный мир.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524875524-527>

В последние годы в связи с получением новых экспериментальных данных резко возрос интерес к предкристаллизационному (протоминеральному) состоянию вещества, предшествующему зарождению кристаллов. Считавшийся до сих пор удовлетворительным уровень понимания и теоретического описания в этих вопросах стал всё более активно подвергаться ревизии под напором новых идей. Выяснилось, что образованию кристаллических зародышей в пересыщенных средах предшествует особая стадия кластеризации вещества [1–3], не сводимая к обычным гетерофазным флуктуациям, характерным для метастабильных состояний. С начала этого века регулярно появляются сообщения о так называемых предкристаллизационных кластерах-прекурсорах [4, 5]. Новые данные послужили основой для построения моделей зарождения кристаллов [1, 6], альтернативных классической теории. В результате тема предкристаллизационного структурирования вещества и устойчивого существования образующихся при этом предзародышевых образований, а также их роли в процессах зарождения и роста кристаллов приобрела особую актуальность.

Что касается собственно явления предкристаллизационного структурирования вещества в пересыщенных средах, то оно никогда категорически не отрицалось. Ситуация осложнялась тем, что существование предзародышевых кластеров как устойчивых структур не удавалось ни теоретически обосновать (в рамках классической теории зародыше-

образования), ни надёжно подтвердить экспериментальными методами. При этом косвенных фактов, свидетельствующих об их существовании, было более чем достаточно. К примеру, ещё в 80-х годах прошлого века связанный характер вещества в пересыщенных растворах был установлен рамановской спектроскопией [7]. В наши дни соответствующая экспериментальная база существенно расширилась, появились новые методы исследования, в том числе методы криоэлектронной микроскопии. В итоге удалось экспериментально доказать факт существования предзародышевых образований в пересыщенных средах [3].

Однако вопрос о природе и свойствах предзародышевых кластеров — важнейших объектов протоминерального мира — остаётся открытым. Чаще всего признаётся аморфный или квазижидкий характер этих кластеров-прекурсоров [4, 5]. Недавно появились также неожиданные экспериментальные данные [8], указывающие на то, что кластеры-прекурсоры представляют собой 3D-фрагменты макрокристаллической структуры. Вместе с тем ещё в 1998 г. нами была высказана гипотеза о существовании особых предкристаллизационных кластеров, названных кластерами “скрытой” фазы или кватаронами [9], где отмечалось, что эти кластеры, возможно, представляют собой специфическую форму атомно-молекулярной организации вещества на наноуровне, которая не имеет макроскопических структурных аналогов.

Данная работа преследует цель восполнить существующий пробел относительно свойств предзародышевых кластеров. В ней приводятся новые данные о необычных свойствах предзародышевых

*Институт геологии им. Н.П. Юшкина
Коми научного центра Уральского отделения
Российской Академии наук, Сыктывкар
E-mail: askhabov@geo.komisc.ru*

кластеров-кватаронов, которые свидетельствуют о принципиальном их отличии от зародышей и предзародышевых образований, фигурирующих в классической теории зародышеобразования, что позволяет рассматривать предзародышевые кластеры как особые нанобъекты протоминерального мира.

Кватароны образуются и могут существовать только в неравновесных условиях. Нижняя геометрическая граница кватаронов $r = \delta$, где r — их радиус, а величина δ примерно отвечает диаметру кластерообразующих структурных единиц. Соответственно число атомов в них не более 6. Эта граница связана с переходом системы через равновесие. Верхняя размерная граница кватаронов $r = 4\delta$ определена из условия $\Delta G = 0$, где ΔG — энергия образования кватаронов. До этого размера $\Delta G < 0$ и, следовательно, возможно их самопроизвольное образование в метастабильной области. При $r > 4\delta$ процесс образования кластеров носит энергозатратный характер, как и должно быть, согласно классической теории. Таким образом, далее речь идёт об образованиях, радиус которых $\delta \leq r \leq 4\delta$.

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), а при непостоянстве внешних условий неизбежны и массовые флуктуации. Поэтому нет и смысла искать оптимальную конфигурацию атомов, что обычно ведёт к так называемым магическим кластерам. 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” оптимизированных кластеров. Из-за того что часть энергии, которая могла выделиться при их образовании, остаётся в них в качестве запасённой энергии, кватароны характеризуются и повышенными энергиями. По этим причинам 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: $\frac{n_s}{n} = \frac{2\delta}{r}$. При $r = 4\delta$ она составляет 50%, при меньших размерах кватаронов эта доля ещё больше. Совсем маленькие кластеры могут со-

стоять всецело из поверхностных атомов и представлять собой полые структуры. К примеру, структура из 12 атомов будет близка к икосаэдру без центрального атома. Аналогично и кластеры-прекурсоры, и структурные единицы кристаллов представляют собой структуры без центральных атомов (тетраэдры, октаэдры и т.д.).

Фундаментальные отличия свойств кватаронов от таковых для макроскопических объектов связаны также с тем, что их размеры (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 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. Неопределённость в расположении атомов сохраняется до полного установления химических связей между ними. После этого исчезает характерная для кватаронов фактическая бесструктурность, и они трансформируются в иные формы наночастиц (плотноупакованные кластеры с некристаллографической симметрией, фрактальные кластеры, кристаллические частицы и т.д.).

Образование кристалла как один из возможных путей эволюции кватаронов реализуется при соблюдении определённых условий: при $r > 4\delta$ (это согласуется с локальной теоремой [10]), заполненных внутренних оболочках, нефрактальной их структуре диаметр фундаментальной области пространственной группы кристалла должен превышать значение δ . Последнее является следствием теоремы С.В. Кривовичева об R -свойствах правильных систем точек [11]. Но как быстро кватарон превращается в кристаллический зародыш, пока невозможно установить. Прямые наблюдения с соответствующим пространственно-временным разрешением отсутствуют. Предполагается, что такие наблюдения в ближайшие годы будут осуществлены на европейском рентгеновском лазере на свободных электронах в Шенефельде (Германия).

Жёсткие 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 [12]. Можно предположить, что на ос-

нове кватаронов формируются и полиэдрические кластеры-прекурсоры кристаллических структур по теории Г.Д. Илюшина [13].

Свойства кватаронов таковы, что они не могут быть интерпретированы в терминах известных агрегатных состояний вещества, применимы лишь такие характеристики, как “квазизидкие” или “квазитвёрдые”. В связи с этим возникает вопрос, возможно ли слияние “квазизидких” кватаронов с образованием более крупных “капель”. Оказалось, что слияние кватаронов происходит при $r > 2\delta$ [14]. При этом радиус кластера, образующегося в результате объединения N кватаронов с радиусом 2δ , равен $2\delta(1 + N^{1/3})$. Интересно, что теоретически возможно и обратное явление — деление кластеров на более мелкие. Это может произойти при $r > 4\delta$, если до этого они не трансформировались в другие типы неделимых частиц.

Таким образом, несмотря на то что многие детали строения и динамического поведения кватаронов ещё невозможно наблюдать прямыми методами, тем не менее пути их эволюции и характерные свойства прогнозируются вполне успешно. А динамический характер структуры предзародышевых образований уже установлен экспериментально и отражён в их названии доллоп (Dynamically Ordered Liquid — Like Oxyanion Polymer = DOLLOP), которое им дали авторы [2].

В заключение отметим, что из признания факта предкристаллизационного структурирования вещества следует ряд очень важных кристаллогенетических и минералогических следствий. Кроме двухступенчатого механизма зарождения кристаллов через кватароны, очевидно, должен быть также новый сценарий 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 Фёдорова—Баларёва, а специфические предзародышевые кластеры “скрытой фазы” — кватароны. Концепция такого неклассического роста изложена нами в [15]. В плане развития учения об онтогении минералов важно осознавать, что между отдельными атомами и молекулами, с одной стороны, и кристаллами (минералами), с другой, существует мир новых объектов, предшест-

вующих миру минералов. Этот протоминеральный мир (мир творения минералов) и есть сегодня по терминологии В. Оствальда новый “мир обойдённых величин”. Объекты этого мира 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 надёжную основу для обсуждаемых сейчас неклассических концепций как зарождения, так и роста кристаллов.

Источники финансирования. Работа выполнена при поддержке комплексной программы УрО РАН (проект № 18–5–5–44) и РФФИ (проект № 19–05–00460а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асхабов А.М. // Зап. ВМО. 2004. Ч. 133. В. 4. С. 108–123.
2. Gebauer D., Kellermeier M., Gale J.D., et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. № 43. P. 2348–2371.
3. New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth: from Solution Precursors to Solid Materials Springer. Eds: Alexander E.S., Van Driessche, Matthias Kellermeier, et al., 2017. 380 p.
4. Aizenberg J., Muller D.A., Grauzl J.L., et al. // Science. 2003. V. 299. P. 1205–1208.
5. Gower L.B. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 4551–4627.
6. Vekilov P.G. // Nanoscale. 2010. V. 2. P. 2346–2357.
7. Rusli T.T., Schrader G.L., Larson M.A. // J. Crystal Growth. 1989. V. 97. P. 345–351.
8. Kovalchuk M.V., Blagov A.E., Dyakova Y.A., et al. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 4. P. 1792–1797.
9. Асхабов А.М., Рязанов М.А. // ДАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 630–633.
10. Галиулин Р.В. Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 135 с.
11. Кривовичев С.В. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 2. С. 197–202.
12. Асхабов А.М. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 6. С. 1147–1150.
13. Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.
14. Асхабов А.М. // ДАН. 2005. Т. 400. № 2. С. 224–227.
15. Askhabov A.M. // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 7. P. 1195–1199.

ON THE PROPERTIES OF PRE-NUCLEATION (PROTO-MINERAL) CLUSTERS

Academician of the RAS A. M. Askhabov

*N.P. Yushkin Institute of Geology, Komi Science Center, Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russian Federation*

Received May 7, 2019

For the first time, the characteristic properties of proto-mineral (pre-crystallization) clusters-quatarons formed in supersaturated media and considered as special forms of the structural organization of matter in the nanoworld are systematically described. The possible existence of such clusters was reported in 1998, and today the phenomenon of pre-crystallization structuring of matter is recognized as a proven fact, and there is still little information about their unusual properties and behavior, there are no direct observations.

Keywords: pre-nucleation clusters, quatarons, protomineral world.