

DOI <https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1486.00>

© Д. чл. А. М. АСХАБОВ

ПРЕДЗАРОДЫШЕВЫЕ КЛАСТЕРЫ И НЕКЛАССИЧЕСКОЕ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЕ

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН,
167982, Республика Коми, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54;
e-mail: askhabov@geo.komisc.ru*

Рассмотрены особенности неклассического механизма зарождения кристаллов, связанного с образованием в кристаллообразующей среде устойчивых предзародышевых кластеров промежуточной фазы. Эти кластеры (кватароны) представляют собой первичные протоминеральные частицы, для которых кристаллизация является одним из возможных вариантов эволюции. Обсуждаются условия образования и характерные свойства кватаронов. Указано на важность проведения экспериментов по прямому наблюдению предзародышевых кластеров и других объектов протоминерального мира.

Ключевые слова: предзародышевые кластеры, кватароны, кристаллообразование.

A. M. ASKHABOV. PRE-NUCLEATION CLUSTERS AND NON-CLASSICAL CRYSTAL FORMATION

Institute of Geology, Komi Science Centre Ural Branch RAS, Syktывkar, Russia

Peculiarities of the non-classical mechanism of the crystal nucleation, associated with the formation of stable prenucleus intermediate phase clusters in a crystal-forming medium, are considered. These clusters (quatarons) represent primary protomineral particles for which crystallization is one of the possible evolutionary scenarios. Conditions of the quataron formation and their characteristic properties are discussed. The relevance of experiments on direct observation of prenucleus clusters and other objects of the protomineral world is presented.

Key words: pre-nucleation clusters, quatarons, crystal formation.

Стройная картина кристаллообразования, созданная более чем за 100 лет, в последние годы стала подвергаться серьезным сомнениям. Эти сомнения коснулись фундаментальных идей, положенных в основу классических теорий. Началось все с проблем, которые возникли при интерпретации сложных случаев внешней формы кристаллов, их внутреннего строения, а усугубилась ситуация, когда исследователи столкнулись со специфическими особенностями биоминерализации и кристаллизации в экстремальных условиях. Все чаще авторы стали указывать на иные, более сложные механизмы кристаллообразования, чем были заложены в классической теории. Возродился интерес к кластерным и микро-наноблочным концепциям роста кристаллов, а также росту

кристаллов путем агрегирования и сращивания кристаллических частиц. Такие механизмы формирования кристаллов оказались чрезвычайно распространенными и получили название неклассических (Cölfen, Antonietti, 2008; Zhou, 2010; Greer et al., 2011; Askhabov, 2015; Федоров и др., 2015; Асхабов, 2016а). Особую популярность неклассические механизмы получили при интерпретации начальных стадий кристаллогенезиса (Цветков, 2007) или сложных случаев биоминерализации (Bergström, 2015). 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 альтернативных моделей неклассического зарождения кристаллов (Асхабов, Рязанов, 1998; Vekilov, 2004; 2010; Gebauer, Cölfen, 2011). Однако новые представления о неклассическом кристаллообразовании и в особенности о докристаллическом состоянии минерального вещества не получили еще широкого распространения.

В данной работе обсуждаются новые идеи в теории зародышеобразования, ставшие актуальными в связи с открытиями последних лет в области структуры кристаллообразующих сред. Рассмотрены важнейшие свойства предзародышевых образований, существование которых уже признается как доказанный факт, а также предложенные на этой основе неклассические механизмы зарождения кристаллов.

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Вначале кратко напомним основные положения теории образования частиц новой фазы в пересыщенных средах. 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 некоторого критического числа атомов (или радиуса) они становятся устойчивыми и увеличиваются в 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, связанных с их образованием энергетических затрат и т. д. Эти положения были сформулированы еще в 20-х и 30-х годах прошлого века в трудах Р. Беккера, В. Дёринга, М. Фольмера, А. Вебера и др. По этой проблеме имеется огромное количество публикаций, включая классические обзоры и специальные монографии (Странский, Каишев, 1939; Mutaftschiev, 1993; Kashchiev, 2000).

Многие положения и предсказания классической теории подтвердились экспериментальными данными как в плане самой возможности гомогенного зародышеобразования, так и их размеров и скорости образования. Это поразительно, поскольку в классических моделях обсуждаются достаточно общие положения, 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 остаются вопросы, в которых полной ясности нет. Так, согласно классической теории, образование зародыша является энергозатратным процессом, требующим преодоления активационного барьера. Величина этого барьера определяется следующим образом.

Энергия образования ΔG зародыша, состоящего из n частиц (атомов, молекул и т. д.), равна

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

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

Для зародыша сферической формы выражение (1) принимает вид:

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

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

Свойства критического зародыша определяются из условия $\partial \Delta G / \partial r = 0$. Тогда из (2) для ϵ получим

$$\epsilon = \frac{2\gamma V_m}{r_c N}, \quad (3)$$

где r_c — радиус критического зародыша.

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 (c/c_0), 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 неясно, 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 состоят из минимального числа атомов, необходимого для построения хотя бы одной элементарной ячейки кристалла.

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

1. А что если величина γ является размернозависимой?
2. Возможны ли ситуации, когда образование зародышей может быть самопроизвольным (безбарьерным)?
3. Что из себя представляют дозародышевые частицы ($r < r_c$)?
4. Могут ли они быть устойчивыми?

Появление этих вопросов не случайно. Они инициированы бурным развитием новых представлений о свойствах наноразмерных частиц. Элементарные расчеты показывают, что дозародышевые образования — это не такие уж маленькие частицы, которые, уже образовавшись, могут так легко распадаться. Но что они из себя реально представляют, практически не обсуждается.

ПРЕДЗАРОДЫШЕВЫЕ КЛАСТЕРЫ И НЕКЛАССИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Существенные изменения в классическую схему формирования кристаллического зародыша вносит учет особенностей (свойств) и поведения наноразмерного вещества. Эти изменения приводят к модернизации теории зарождения кристаллов, что способствует более глубокому пониманию предшествующих зародышеобразованию процессов структуризации вещества. При таком подходе удастся решить вопрос существования предзародышевых кластеров, вокруг которого происходили наиболее бурные дискуссии, как в плане теоретического обоснования, так и экспериментального подтверждения. Работы в этом направлении начались еще в прошлом веке. В 80-х годах связанный характер вещества в пересыщенных растворах был установлен рамановской спектроскопией (Cerreta, Berglund, 1987; Rusli et al., 1989). В новом веке сообщения о жидких и аморфных предкристаллизационных прекурсорах стали регулярными (Gebauer et al., 2008; Pouget et al., 2010; Demichelis et al., 2011). Речь в этих работах шла уже не просто о структурированных ассоциатах, которые образуются и распадаются в пересыщенных растворах, но не могут превысить размеры кристаллического зародыша, а именно о кластерах — потенциальных критических зародышах, центрах кристаллизации. Их существование практически уже и не оспаривается, хотя целый ряд вопросов остается без ответов.

Современное состояние вопроса по кластеризации кристаллообразующих сред и предзародышевым кластерам достаточно полно представлено в недавно опубликованной коллективной монографии (New Perspectives., 2017). Работы в этой области можно теперь считать новым направлением кристаллогенетических исследований.

Однако полученные при этом результаты никак не укладываются в классическую теорию и попытки их интерпретации с неизбежностью приводят к пересмотру теории зародышеобразования. Согласно новым представлениям сначала образуется аморфная фаза, которую разные 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 закритического

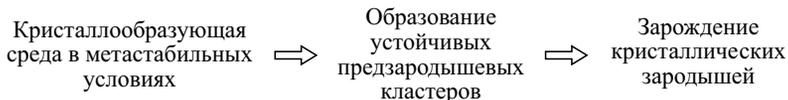


Рис. 1. Двухэтапная схема зародышеобразования.

Fig. 1. Two-stage nucleation scheme.

объема, внутри которых формируется кристаллический зародыш. В результате процесс образования зародышей распадается на два (или три) этапа (рис. 1). На втором этапе как раз происходит трансформация предзародыша в зародыш или его зарождение в аморфной фазе. Модели двухступенчатого зарождения кристалла через аморфную фазу (Vekilov, 2010; Gebauer, Gölfen, 2011) приобретают все большую популярность. Многочисленные экспериментальные данные, подтверждающие двухступенчатый характер зарождения кристаллов через аморфную фазу, приводятся в упомянутой выше монографии (New Perspectives..., 2017).

Надо заметить, что идея о возможном существовании промежуточной стадии при зарождении кристаллов не является уж совсем новой. Еще Р. О. Гриздейл (1968) высказал догадку, что некие жидкоподобные промежуточные комплексы могут сформироваться в кристаллообразующих средах и служить в качестве ростовых единиц. Правда тогда речь шла только о необходимости пересмотра существующих теорий роста кристаллов. Довольно определенно и настойчиво на роль ассоциации частиц перед кристаллизацией в процессах реального кристаллообразования из газовой фазы указывал также Н. Н. Шефталъ (1957).

Кроме того, в последние годы параллельно развиваются и другие представления о формировании кристаллов, где существенную роль играют исходные частицы (различные структурные единицы, кластеры-предшественники), из которых затем собирается кристалл (кристаллическая структура). Так С. В. Кривовичев с соавторами (2007) предложил микроскопическую модель кристаллогенезиса в водных растворах (на примере селената уранила), в которой, исходя из структуры атомно-молекулярных комплексов, особенностей их самоорганизации и преемственности строится кристалл и прослеживается формирование переходных метастабильных структур. В основе модели лежит представление о структурных блоках, как первичных строительных единицах и образуемых ими вторичных структурных блоках (преднуклеационных единицах).

Близкий вариант неклассической схемы образования кристалла предлагается в работе Г. Д. Илюшина (2003). 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 (Илюшин, Блатов, 2017).

Очевидно, что все модели, предусматривающие образование структурно-оформленных (полиэдрических) кластеров-предшественников, требуют весьма тщательного изучения разными методами процессов их образования и

существования в кристаллообразующих средах. Интересно, что недавно были опубликованы работы (Kovalchuk et al., 2016; Дьякова и др., 2017), в которых показано, что кластеры-прекурсоры представляют собой 3D-фрагменты макрокристаллической структуры. Эти данные были получены с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей растворами. На примере растворов дигидрофосфата калия удалось согласовать экспериментальные данные с результатами комбинаторно-топологического моделирования (Ковальчук и др., 2019). При этом оказалось, что кластеры-прекурсоры для дигидрофосфата калия близки к димерам.

Особое место среди неклассических моделей занимает предложенная нами кватаронная модель (Асхабов, Рязанов, 1998; Асхабов, 2004, 2011, 2016). Согласно этой модели, в кристаллообразующей среде при ее переходе в пересыщенное (переохлажденное для расплавов) состояние образуются особые кластеры промежуточной фазы, названные кластерами «скрытой» фазы или кватаронами (Асхабов, Рязанов, 1998). Эти кластеры при определенных условиях трансформируются в кристаллические зародыши. Таким образом, кватаронная модель также предполагает существование предзародышевых кластеров.

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. Рейса с соавторами (Reiss et al., 1960) 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 это расстояние полагается равным диаметру кластерообразующих частиц. В некоторых работах (Трейвус, 2002) предполагается более сложный характер зависимости $\gamma(r)$, но ее точный вид не известен. Мы оставляем также за скобками вопросы, которые связаны с неоднозначностью определения поверхностной энергии для наночастиц.

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

И следовательно

$$n_s/n = 2\delta/r. \quad (7)$$

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

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

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 (Асхабов, Рязанов, 1998), 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 $r \rightarrow 4\delta$, но и частиц с радиусом $r \rightarrow \delta$. Таким образом, интервал размеров новых частиц (кватаронов) изменяется от δ до 4δ . Соответственно, эти размеры варьируют от нескольких до сотен атомов. При $r \gg \delta$ формулы (8) и (9) совпадают с формулами классической теории.

Итак, главные отличия классической и неклассической схем зарождения кристаллов сводятся к следующим.

1. В классической схеме на промежуточной стадии существуют только неустойчивые зародыши (димеры, тримеры и т. д.). На этой стадии устойчивых зародышевых образований (кластеров) нет. Зародыш кристалла формируется в одну стадию.

2. Для неклассических схем характерно наличие промежуточной стадии, на которой образуются устойчивые аморфные или жидкие кластеры-прекурсоры. Их агрегация приводит к формированию аморфной фазы за критического объема, внутри которого зарождается кристаллический зародыш. При другом варианте в кристаллообразующей среде образуются особые кластеры — кватароны, которые при достижении некоторых критических размеров трансформируются в кристаллические зародыши.

3. Ряд неклассических моделей построен в предположении о существовании неких полиэдрических кластеров-прекурсоров или предзародышевых структурных блоков как сборочных элементов для образования кристалла. Самосборка кристаллических структур осуществляется по принципу максимального заполнения пространства и максимальной степени комплементарности при их связывании.

СВОЙСТВА ПРЕДЗАРОДЫШЕВЫХ КЛАСТЕРОВ-КВАТАРОНОВ

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 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 квата-

ронов $r = 4\delta$ 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 (Галиулин, 1984). 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 в них будут 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 (~ 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.). Возможные варианты структурно-химической эволюции кватаронов представлены на рис. 2, из которой виден базисный характер кватаронов в мире наноразмерных частиц.

Обратим внимание, что образование кристалла — это лишь один из возможных путей эволюции кватаронов. Он реализуется при соблюдении определенных условий (Асхабов, 2004, 2011, 2016): при $r > 4\delta$, заполненных внутренних оболочках, нефрактальной структуре. Интересно, что согласно тео-



Рис. 2 Кватароны как первичные частицы в протоминеральном мире.

Fig. 2. Quatarons as primary particles in the protomineral world.

реме С. В. Кривовичева (1999), 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: $R\{x\} \leq \text{diam}F_g$. Но как быстро кватарон превращается в кристаллический зародыш пока невозможно установить. Прямые наблюдения с соответствующим пространственно-временным разрешением отсутствуют. Предполагается, что такие наблюдения будут осуществлены на европейском рентгеновском лазере на свободных электронах в Шенефельде (Германия).

Жесткие структуры, которые формируются на основе полых кватаронов, называются фуллеренами. В этом смысле кватароны — предшественники фуллеренов. Соответствующий механизм образования фуллеренов на основе кватаронов был предложен в работе (Асхабов, 2005). Можно так же предположить, что на основе кватаронов формируются и полиэдрические кластеры — прекурсоры кристаллических структур в теории Г. Д. Илюшина (2003).

Совокупность меняющихся с изменением их размера свойств кватаронов такова, что их трудно описать в терминах известных агрегатных состояний вещества; применимы лишь такие характеристики, как «квазижидкие» или «квазитвердые». В связи с этим возникает вопрос — возможно ли слияние «квазижидких» кватаронов с образованием более крупных объектов? Оказалось (Askhabov, 2005), 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. Динамический характер структуры предзародышевых образований уже

установлен экспериментально и отражен в одном из вариантов их названия «доллоп» (Dynamically Ordered Liquid-Like Oxyanion Polymer, DOLLOP), предложенном в статье (Gebauer, Gölfen, 2011). Ряд свойств предзародышевых кластеров еще ждет подтверждения экспериментальными данными. Тем не менее, сам факт их существования — это источник новых идей в теории образования кристаллов и объективная основа для построения теорий неклассического кристаллообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим, что из признания факта предкристаллизационного структурирования вещества следует ряд очень важных кристаллогенетических и минералогических следствий общего характера. 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 Коссея—Странского, и не готовые кристаллические частицы, как это предусмотрено в концепции так называемого микроблочного (наноблочного) роста Федорова—Баларева, а специфические предзародышевые кластеры «скрытой фазы» — кватароны. Концепция такого роста изложена в серии работ (Асхабов, 2016; Askhabov, 2018). Нет сомнений, что ключевые положения этой концепции в ближайшее время найдут экспериментальное подтверждение.

В плане развития учения об онтогении минералов (Григорьев, 1961) мы выдвигаем и развиваем новую идею, согласно которой между отдельными атомами и молекулами, с одной стороны, и кристаллами (минералами), с другой стороны, существует мир новых объектов, предшествующих миру минералов (Асхабов, 2017, 2018). Этот протоминеральный мир (мир творения минералов) и есть сегодня по терминологии В. Оствальда (1923) новый «мир обойденных 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 надежную основу для обсуждаемых сейчас неклассических концепций как зарождения, так и роста кристаллов.

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

Список литературы

Асхабов А. М. Кластерная (кватаронная) самоорганизация вещества на наноуровне и образование кристаллических и некристаллических материалов // ЗВМО. 2004. Т. 133. № 4. С. 108—123.

Асхабов А. М. Кватаронная модель образования фуллеренов // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 6. С. 1147—1150.

Асхабов А. М., Рязанов М. А. Кластеры «скрытой» фазы — кватароны и зародышеобразование // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 630—633.

Асхабов А. М. Кватаронная концепция: основные идеи и некоторые приложения // Известия Коми науч. центра УрО РАН. **2011.** № 3(7). С. 70—77.

Асхабов А. М. Кватаронные модели зарождения и роста кристаллов // ЗРМО. **2016.** № 5. С. 17—24.

Асхабов А. М. Микро- и наноблочный рост кристаллов // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. **2016.** № 5(257). С. 13—18.

Асхабов А. М. Новый этап минералогического вторжения в «мир обойденных величин»: открытие протоминерального мира / Материалы Юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». СПб.: ЛЕМА, **2017.** Т. 2. С. 3—5.

Асхабов А. М. Минералогия в «мире обойденных величин» / Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2018) / Мат. минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. **2018.** С. 7—8.

Галушин Р. В. Кристаллографическая геометрия. М., Наука, **1984.** 135 с.

Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Львов: Изд-во Львовского ун-та, **1961.** 284 с.

Гриздейл Р. О. Рост кристаллов из молекулярных комплексов // Теория и практика выращивания кристаллов. **1968.** С. 176—189.

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.

Илюшин Г. Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, **2003.** 376 с.

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.

Ковальчук М. В., Алексеева О. А., Благов А. Е. и др. Исследование структуры кристаллообразующих растворов дигидрофосфата калия $K(H_2PO_4)$ (тип KDP) на основе моделирования кластеров-прекурсоров и по данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей // Кристаллография. **2019.** Т. 64. № 1. С. 10—14.

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.

Кривовичев С. В., Гуржий В. В., Тананаев И. Г., Мясоедов Б. Ф. Микроскопическая модель кристаллогенезиса из водных растворов селенита уранила // ЗРМО. Спец. выпуск: «Кристаллогенезис и минералогия». **2007.** С. 91—114.

Оствальд В. Мир обойденных величин. Введение в современную коллоидную химию с обзором ее приложений. М.: Мир, **1923.** 228 с.

Странский И. Н., Каишев Р. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей // Успехи физических наук. **1939.** Т. 21. № 4. С. 408—465.

Трейвус Е. Б. К термодинамике гомогенного зарождения кристаллов // Кристаллография. **2002.** Т. 47. № 6. С. 1144—1148.

Федоров П. П., Иванов В. К., Осико В. В. Основные закономерности и сценарии роста кристаллов по механизму ориентированного сращивания наночастиц // Докл. РАН. **2015.** Т. 465. № 3. С. 290—292.

Цветков Е. Г., Кидяров Б. И. Наноразмерные стадии кристаллогенезиса из жидкой фазы // ЗРМО. Спец. выпуск «Кристаллогенезис и минералогия». **2007.** С. 66—76.

Шефталъ Н. Н. К вопросу о реальном кристаллообразовании / Рост кристаллов. Доклады на первом совещании по росту кристаллов. М.: АН СССР, **1957.** С. 5—31.

References

Askhabov A. M. Cluster (quatarone) self-organization of matter at the nanoscale level and the formation of crystalline and non-crystalline materials. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2004.** Vol. 133. No. 4. P. 108—123 (in Russian).

Askhabov A. M. Aggregation of quatarons as a formation mechanism of amorphous spherical particles. *Doklady Earth Sci.* **2005.** Vol. 400. No. 1. P. 937—940.

Askhabov A. M. Quatarone model of the formation of fullerenes. *Phys. Solid.* **2005.** Vol. 47. No. 6. P. 1147—1150 (in Russian).

Askhabov A. M. Quataron concept: main ideas, some applications. *Proc. Komi Science Center UB RAS.* **2011.** No. 3(7). P. 70—77 (in Russian).

- Askhabov A. M. Quataron nature of the nonclassical mechanism of crystal nucleation and growth. *Vestnik IG Komi UB RAS*. **2015**. No. 4. P. 3—7.
- Askhabov A. M. Micro- and nanoblock crystal growth. *Vestnik IG Komi SC UD RAS*. **2016**. No. 5(257), P. 13—18 (in Russian).
- Askhabov A. M. Quataron models of nucleation and growth of crystals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2016**. No. 5. P. 17—24 (in Russian).
- Askhabov A. M. A new stage of the mineralogical invasion of the «world of neglected values»: the discovery of the protomineral world. In: *Proc. Jubilee Congr. Russian Miner. Society «200th Anniversary of the Russian Mineralogical Society»*. Saint Petersburg: LEMA, **2017**. Vol. 2. P. 3—5 (in Russian).
- Askhabov A. M. Mineralogy in the «world of neglected values». In: *Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin readings — 2018)*. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, **2018**. P. 7—8 (in Russian).
- Askhabov A. M. New cluster concept of crystal formation. *Crystallogr. Rep.* **2018**. Vol. 63. No. 7. P. 1195—1199.
- Askhabov A. M., Ryazanov M. A. Clusters of «hidden» phase — quatarons and nucleation. *Doklady Earth Sci.* **1998**. Vol. 362, No. 5. P. 630—633 (in Russian).
- Bergström L., Sturm E. V., Salazar-Alvarez G. Mesocrystals in biominerals and colloidal arrays. *Ace. Chem. Res.* **2015**. Vol. 48. P. 1391—1402.
- Cerreta M. K., Berglund K. A. The structure of aqueous solutions of some dihydrogen orthophosphates by laser Raman spectroscopy. *J. Crystal Growth*. **1987**. Vol. 84. P. 577—588.
- Cölfen H., Antonietti M. Mesocrystals and nonclassical crystallization. Chichester: Wiley, **2008**. 296 p.
- Demichelis R., Raiteri P., Gale Y. D., Quigley D., Gebauer D. Stable prenucleation mineral clusters are liquid-like ionic polymers. *Nature Communications*. **2011**. Vol. 2. P. 590.
- Dyakova Yu. A., Ilina K. B., Konarev P. V. et al. Investigation of the conditions for the formation of protein crystal growth units in lysozyme solutions by small-angle X-ray scattering. *Cryst. Rep.* **2017**. Vol. 62. No. 3. P. 364—369.
- Fedorov P. P., Ivanov V. K., Osiko V. V. The main laws and scenarios of crystal growth by the mechanism of oriented nanoparticle splicing. *Doklady Earth Sci.* **2015**. Vol. 465. No. 3. P. 290—292 (in Russian).
- Galiulin R. V. Crystallographic geometry. Moscow: Nauka, **1984**. 135 p. (in Russian).
- Gebauer D., Gölfen H. Prenucleation clusters and non-classical nucleation. *Nano Today*. **2011**. No. 6. P. 564—584.
- Gebauer D., Völkel A., Gölfen H. Stable prenucleation calcium carbonate clusters. *Science*. **2008**. Vol. 322. P. 1819—1822.
- Greer Heather F., Yu Fend Jiao, Zhou Wu Zong. Early stages of non-classic crystal growth. *Sci. China. Chemistry*. **2011**. Vol. 54. No. 12. P. 1867—1876.
- Grigoriev D. P. Ontogeny of minerals. Lviv: Lviv University, **1961**. 284 p. (in Russian).
- Grizdale R. O. Crystal growth from molecular complexes. Theory and practice of growing crystals. **1968**. P. 176—190 (in Russian).
- Ilyushin G. D. Simulation of self-organization processes in crystal-forming systems. Moscow: Editorial URSS, **2003**. 376 p. (in Russian).
- Ilyushin G. D., Blatov V. A. Symmetry and topological code of cluster self-assembly of frame mt-structures of $\text{AlPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (metavariscite and variscite) aluminophosphates and $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (APC). *Cryst. Rep.* **2017**. Vol. 62. No. 2. P. 174—184.
- Kashchiev D. Nucleation: Basic theory with applications. Oxford: Butterworth-Heinemann, **2000**. 530 p.
- Kovalchuk M. V., 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. No. 4. P. 1792—1797.
- Kovalchuk M. V., Alekseeva O. A., Blagov A. E., Ilyushin G. D., Ilina K. B., Konarev P. V., Lomonov V. A., Pisarevsky Yu. V., Peters G. S. Investigation of the structure of crystal-forming solutions of potassium dihydrophosphate $\text{K}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (type KDP) on the basis of modeling cluster precursors and according to small-angle X-ray scattering data. *Cryst. Rep.* **2019**. Vol. 64. No. 1. P. 6—10.
- Krivovichev S. V. Theory of regular systems of points and partitions of space. On the R-properties of regular systems of points. *Cryst. Rep.* **1999**. Vol. 44. No. 2. P. 165—171.
- Krivovichev S. V., Gurzhiy V. V., Tananaev I. G., Myasoedov B. F. Microscopic model of crystallogenesis from aqueous solutions of uranyl selenite. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. *Spec. Issue «Crystallogenesis and mineralogy»*. **2007**. P. 91—114 (in Russian).

- Mutaftshiev B. Nucleation. In: *Handbook of Crystal Growth*. Hurle D. T. J. (Ed.) Amsterdam: Elsevier, **1993**. 1218 p.
- New Perspectives* on mineral nucleation and growth. From solution precursors to solid materials / E. S. Alexander, V. Driessche, M. Kellermeier, L. G. Benning, D. Gebauer (Eds). Springer, **2017**. 380 p.
- Ostwald W. Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Dresden and Leipzig: Theodor Steinkopff, **1927**. 219 s.
- Pouget E. M., Bomans P. H. H., Dey A. et. al. The initial stages of template-controlled CaCO₃ formation revealed by Cryo-TEM. *Science*. **2010**. Vol. 323. P. 1455—1458.
- Reiss H., Frisch H., Hefland E., Lebowitz L. Aspects of the statistical thermodynamic of read fluids. *J. Chem. Phys.* **1960**. Vol. 32. No. 1. P. 119—124.
- Rusli T. T., Frisch H. L., Hefland E., Lebowitz J. L. Raman spectroscopic study of NaNO₃ solution system — solution clustering in supersaturated solution. *J. Crystal Growth*. **1989**. Vol. 97. P. 345—351.
- Sheftal N.N. On the issue of real crystal formation. In: *Crystal growth. Reports at the first meeting on the growth of crystals*. Moscow: USSR Acad. Sci, **1957**. P. 5—31 (in Russian).
- Stransky I. N., Kaishev R. Theory of crystal growth and the formation of crystalline nuclei. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. **1939**. Vol. 21. No. 4. P. 408—465 (in Russian).
- Treivus E. B. Thermodynamics of homogeneous nucleation of crystals. *Cryst. Rep.* **2002**. Vol. 47. No. 6. P. 1072—1076.
- Tsvetkov E. G., Kidyarov B. I. Nanoscale crystallogenesi stages from the liquid phase. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). Spec. issue «Crystallogenesi and mineralogy»*. **2007**. P. 66—76 (in Russian).
- Vekilov P. G. Dense liquid precursor for the nucleation of ordered solid phases from solution. *Cryst. Growth Des.* **2004**. Vol. 4. P. 671—685.
- Vekilov P. G. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution. *Nanoscale*. **2010**. Vol. 2. P. 2346—2357.
- Zhou W. Z. Reversed crystal growth: Implications for crystal engineering. *Adv. Mater.* **2010**. Vol. 22. P. 3086—3092.

Поступила в редакцию
22 апреля 2019 г.