

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ МИНЕРАЛОГИИ

---

УДК 548.5

## КВАТАРОННАЯ КОНЦЕПЦИЯ И ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ

**А.М. Асхабов**

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, xmin@geo.komisc.ru*

## QUATARON CONCEPT AND PROCESSES OF CRYSTAL FORMATION

**A.M. Askhabov**

*Institute of Geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia*

### Введение

В последние годы нами развивается комплекс научных идей и положений, касающихся процессов и механизмов кластерной самоорганизации вещества на наноуровне, получившей название «кватаронная концепция» (Асхабов, 2004, 2011). Ключевым положением этой концепции является существование в неравновесных условиях специфических кластеров нанометровых размеров – кватаронов. Как оказалось, с учётом этих кластеров наряду с решением целого ряда нанотехнологических задач удаётся принципиально по-иному интерпретировать процессы как зарождения (формирования нанокристаллов), так и роста макрокристаллов. В данной работе обсуждаются новые представления о процессах кристаллообразования, сложившиеся в рамках кватаронной концепции.

Фундаментальная проблема зарождения кристаллов вошла в научный оборот ещё в XIX веке как проблема зарождения новой фазы в процессе фазового перехода. Более или менее законченная теория сформировалась к началу 20-го века. Согласно классической молекулярно-кинетической теории фазообразования, зародыш новой фазы образуется в результате последовательного присоединения атомов друг к другу. При этом группировка атомов или молекул, которая достигает таких размеров, что может равновесно существовать в окружающей среде, называется критическим зародышем или центром кристаллизации. В этом собственно и заключается суть классической теории зародышеобразования.

В качестве альтернативы в рамках кватаронной концепции нами предложен двухступенчатый механизм зарождения кристаллов. Согласно ему, образованию зародышей предшествует стадия кластеризации вещества, которая ведёт к формированию в кристаллообразующих средах наноразмерных кластеров (кластеров «скрытой» фазы или кватаронов). Причём образование кластеров «скрытой» фазы происходит по механизму самоорганизации и связано со специфическим поведением вещества на наноуровне.

### Предзародышевые кластеры – кватароны

Формально подход к описанию процесса зарождения частиц новой фазы в кватаронной концепции практически не отличается от классического. Как и в классической теории, зарождение новой фазы рассматривается как процесс, требующий определённых энергетических затрат. При этом дополнительно принимается во внимание зависимость удельной поверхностной энергии от радиуса частицы.

Энергия образования кластера, состоящего из  $n$  частиц, обычно выражается следующим образом:

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

где  $S$  – поверхность кластера,  $\gamma$  – удельная поверхностная энергия,  $\epsilon$  – энергия, приходящаяся на одну частицу (энергия связи). Для сферического электрически нейтрального кластера с учётом зависимости  $\gamma$  от радиуса кривизны  $r$  выражение (1) приобретает вид:

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

где  $\gamma_0$  – удельная поверхностная энергия для плоской границы раздела фаз,  $N$  – число Авогадро,  $V_m$  – мольный объём, параметр  $\delta$  появляется при введении поправки на кривизну поверхности в удельной поверхностной энергии.

Как видно из выражения (2) для зависимости от  $r$  нами используется выражение

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right) \quad (3)$$

Это выражение близко по форме к тому, что было обосновано в работе Х. Райса (Reiss, 1960) в рамках теории масштабных единиц. Однако параметр  $\delta$  здесь толкуется как минимальное расстояние, на которое могут приблизиться атомы кластера и окружающей фазы без установления связей между ними. Он имеет величину, примерно равную диаметру кластерообразующих атомов (молекул или иных структурных единиц). Для неорганических соединений и минералов значение  $\delta$  обычно находится в пределах 0.22–0.36 нм.

Для критического кластера, определяемого из условия,  $d \Delta G/dr=0$ , имеем:

$$\varepsilon = \frac{2\gamma_0 V_m}{r N} \left(1 - \frac{\delta}{r}\right) \quad (4)$$

Отсюда следует, что  $\varepsilon > 0$  только при  $r > \delta$ . Частицы меньшего размера если и образуются, то тут же будут распадаться. Однако устойчивое их существование в равновесных условиях может быть обеспечено наличием на них заряда (Асхабов, 2004).

Подставив выражение (4) в (2), получим для энергии образования кластера:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^2 \gamma_0 \left(1 - \frac{4\delta}{r}\right) \quad (5)$$

Формула (5) отличается от классической формулы Гиббса тем, что допускает возможность безактивационного ( $\Delta G \leq 0$ ) образования кластеров, радиус которых  $r \leq 4\delta$ . Это и есть кластеры, которые мы назвали кластерами «скрытой» фазы или кватаронами. Классическая теория зародышеобразования не предусматривает образование таких кластеров.

С учётом выражения (3) претерпевает изменения и формула, связывающая пересыщение с радиусом кластера. Модифицированная формула Гиббса-Томсона, к примеру, для растворов имеет вид:

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma_0 V_m}{RT r} \left(1 - \frac{\delta}{r}\right) \quad (6)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура. Аналогичный множитель в скобках появляется и в соответствующих формулах для пересыщенных паров и переохлажденных расплавов.

Из этой формулы, в частности, следует принципиально важное следствие – даже в условиях нулевого пересыщения в растворах возможно образование кластеров с радиусом  $r = \delta$ , которые содержат небольшое число атомов. В предельном кватароне радиусом  $4\delta$  может содержаться уже несколько сотен атомов. Таким образом, в размерном отношении кватароны или кластеры «скрытой фазы» – это частицы в интервале размеров от  $\delta$  до  $4\delta$ , которые самопроизвольно образуются в пересыщенной среде.

## Свойства кватаронов

При выводе формул (5) и (6) мы не делали никаких предположений о природе образующихся кластеров. Они рассматривались лишь как группа связанных атомов или молекул. На самом деле это весьма специфические объекты. Кватароны представляют собой кластеры переходного состояния вещества, отличного от традиционных агрегатных состояний. Такое состояние вещества характерно только для наномира. По существу, мы имеем дело с особым (кватаронным) состоянием вещества – новой формой атомно-молекулярной организации (Асхабов, 2011).

Кватароны как неравновесные объекты способны к самоорганизации и саморазвитию. При полной реализации валентности (ковалентных взаимодействиях между образующими кватароны атомами) они могут превратиться в большие молекулы, а при установлении трехмерной упорядоченности (расположении атомов по законам решетки) – в кристаллические наночастицы. При полной структуре кватаронов после установления химических связей между атомами образуются фуллерены (Асхабов, 2005).

При минимизации энергии и оптимизации их геометрии на основе кватаронов формируются всевозможные равновесные кластерные структуры, начиная от обычных тетра- или октаэдрических группировок до фуллеренов либо плотных додекаэдрических или икосаэдрических кластеров, а при их агрегации – иерархические коллоидные частицы и фрактальные образования.

В каждый момент времени кватароны могут иметь достаточно непредсказуемую геометрическую конфигурацию. Но в любом случае форма их близка к сферической, а в полиэдрической интерпретации – это обычно икосаэдрические или подобные им, но динамические структуры, которые в первом приближении аппроксимируются сферой.

Что касается связей между частицами в кватаронах, то, несмотря на переменчивость, сохраняется их преимущественно вандерваальсовый («дохимический») характер. Кватароны отличаются повышенными энергиями, что делает их похожими на «возбужденные молекулярные комплексы или ассоциаты», «активированные комплексы». Это связано с тем, что часть энергии, которая могла выделиться при их образовании согласно формуле (5), остаётся в них как запасённая энергия. Кроме того, для кватаронов важны не только парные, но и многочастичные взаимодействия. В них длины связей и углы между частицами меняются в значительных пределах. Все это делает кватароны объектами повышенной реакционной способности и структурной мобильности.

К сожалению, наши представления о топологии и динамике структуры кватаронов несут в значительной степени умозрительный характер. Избавиться от этого можно будет с развитием методов прямого наблюдения временной эволюции внутренней структуры кластеров. В этом плане заслуживают внимания отмеченные Нобелевской премией пионерские исследования А. Зивейла (Zewail, 2000), в которой фиксировались переходные состояния при образовании небольших молекул из отдельных атомов.

Физическая возможность существования объектов, подобных кватаронам, следует из недавно опубликованной работы (Voigtberger, 2014), где приводятся экспериментальные данные по пространственной структуре кластеров гелия, демонстрирующие отсутствие у них определённой структуры. Атомы в этих кластерах образуют хаотическое облако и распределены внутри сферического объёма с одинаковой вероятностью.

## Кватаронный механизм образования и роста кристаллов

Проблема зарождения кристалла легко решается при геометрической интерпретации кватаронов в терминах систем Делоне, или  $(R, r)$  систем (Асхабов, 1999). Действительно, расположение атомов в кватаронах не фиксировано. Однако атомы в таком кластере-кватароне не могут удаляться на значительные расстояния друг от друга (расстояние  $R$  в системе Делоне) и приближаться друг к другу ближе некоторого расстояния (расстояние  $r$ ). Таким образом, кватароны могут рассматриваться как конечные куски системы Делоне, так же как кристаллические зародыши – это конечные куски бесконечных кристаллических структур (правильных систем).

Кристаллы, как известно, являются частным случаем  $(R, r)$  систем, для их образования необходима и достаточна локальная правильность в пределах области равной шару диаметром  $4R$  (локальная

теорема) (Галиулин, 1984). В некоторых работах (Engel, 1986) утверждается, что радиус этой области равен  $6R$ . Поскольку параметр  $\delta$  практически тождественен расстоянию  $R$  в кватароне (максимальное расстояние, на которое могут удалиться друг от друга атомы кластера, сохраняя его целостность), то величина  $4\delta \approx 4R$  определяет область, в которой должна достигаться локальная правильность системы. Когда это произойдет, кватарон трансформируется в кристаллический зародыш. При этом, несмотря на необходимость выполнения ряда условий (критический размер  $4\delta$ , заполненность внутренних оболочек, нефрактальность, симметричные особенности и т.д.), вероятность кристаллизации кватарона достаточно велика, поскольку по мере приближения радиуса кватарона к  $4\delta$  его структура становится все более близкой к структуре кристалла. Динамическая и относительно нежесткая структура кватарона рано или поздно попадает в симметричную «ловушку» кристалла.

В результате схема образования кристалла выглядит следующим образом: сначала в кристаллообразующей среде формируются кватароны, которые при достижении ими определённых размеров и при соблюдении не очень жёстких условий могут трансформироваться в кристаллические зародыши. Эта схема зарождения кристаллов принципиально отличается от классического механизма формирования критического зародыша, происходящего путём последовательного присоединения атомов (молекул) к дозародышевым частицам (рис. 1). Такая схема двухступенчатого зарождения кристаллов в последнее время приобретает все большую популярность (Vekilov, 2010).

Очевидно, если значительная часть вещества в кристаллообразующей среде связана в описываемые здесь кластеры (факт предкристаллизационной кластеризации теперь уже практически не оспаривается и подтверждается многочисленными экспериментами (Gebauer, 2014), то они в той или иной мере будут участвовать в росте кристаллов. Их присоединение к кристаллу облегчается тем, что они топологически близки к структурным модулям кристалла. Полная адаптация структуры кластера к структуре кристалла происходит на растущей грани (Асхабов, 2004, Askhabov, 2015). Естественно, в этом процессе активную роль играет и сам кристалл, который собственно и определяет направление и скорость перестройки кватарона на его поверхности. В результате на грани образуется «двумерный» зародыш, и тем самым решается главная проблема послойного роста кристаллов – формирование источника ступеней на растущей грани (рис. 2).

Таким образом, фундаментальное значение идеи кватаронов для развития теории роста кристаллов заключается в том, что она позволяет решать ряд дискуссионных вопросов в теории роста кристаллов: об источнике ступеней роста, о природе и размерах кристаллообразующих частиц и др. Согласно нашей модели, основные строительные единицы – это не отдельные атомы, как в концепции Косселя-Странского, и не готовые 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. Основные строительные единицы – это кластеры «скрытой» фазы (кватароны), которые по своим фундаментальным свойствам идеально подходят на эту роль.

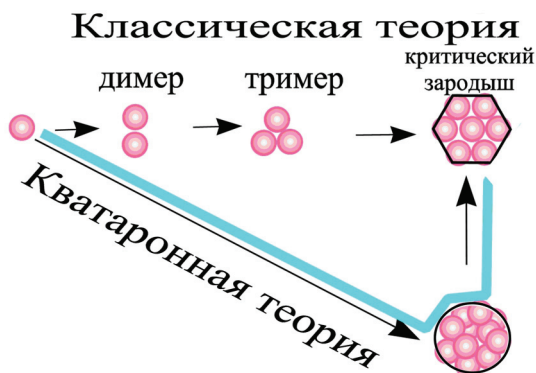


Рис. 1. Схема зарождения кристаллов.

К числу преимуществ рассматриваемой модели роста кристаллов относится и то, что только она оперирует неравновесными динамическими структурными единицами при описании процесса, происходящего, в свою очередь, также только в неравновесных условиях. В этой модели синтезируются важнейшие идеи существующих теоретических моделей роста кристаллов и, что важно, физико-химические подходы согласуются с собственно кристаллографическими.

Значение кватаронной концепции выходит далеко за пределы проблем собственно роста кристаллов. В частности, эта концепция расширяет также наши представления об образовании аморфного состояния вещества и надмолекулярных кристаллов. Если по каким-либо

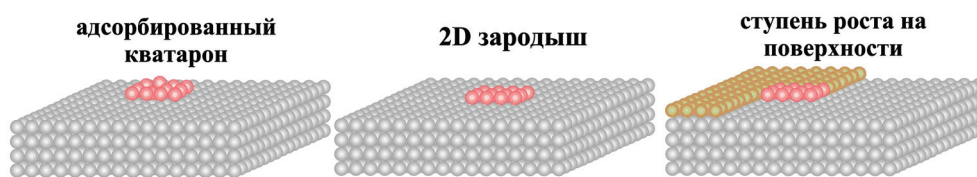


Рис. 2. Схема послойного роста кристаллов.

причинам, к примеру, из-за фрактальной структуры или икосаэдрической симметрии, кристаллизации кластеров не происходит, то возможна их агрегация и формирование некристаллических стекло- или опалоподобных материалов.

Кватароны, как уже отмечалось, могут рассматриваться как кластеры – предшественники фуллеренов. Для образования фуллереноподобных частиц достаточно установления жёстких (ковалентных) связей между атомами в полых кватаронах. Легко интерпретируется также формирование нанотрубок. Механизм образования нанотрубок аналогичен известному механизму образования нитевидных кристаллов – механизму «пар – жидкость – кристалл». Только на конце нанотрубки вместо обычной жидкой фазы находится кватарон («капелька» кватаронной фазы).

### Заключение

Таким образом, в рамках кватаронной концепции сформулированы основные положения альтернативных моделей зарождения и роста кристаллов. Центральным положением кватаронной концепции является существование в неравновесных условиях в кристаллообразующей среде особых наноразмерных кластеров – кластеров «скрытой» фазы или кватаронов – уникальных объектов, не имеющих макроскопических аналогов.

Размеры безактивационно образующихся кластеров ограничены сверху значением  $4\delta$ , где параметр  $\delta$  равен диаметру кластерообразующих атомов, молекул или иных структурных единиц. Такие кластеры, если их размеры превосходят  $4\delta$ , по новой схеме зародышеобразования при соблюдении определённых условий становятся центрами кристаллизации.

Кластеры меньших размеров (кватароны) представляют собой неравновесные аморфные частицы с динамической структурой. Именно они по ряду своих свойств идеально подходят на роль основных единиц роста кристаллов. Кватароны, оказавшись на поверхности растущего кристалла, формируют двумерные зародыши и тем самым решают проблему источника ступеней при послойном росте кристаллов. Более того, в терминах кватаронной концепции могут интерпретироваться и все остальные варианты роста кристаллов. Косселевский атомарный рост реализуется, если происходит распад кватаронов на растущей поверхности. Микроблочный рост, по сути, есть не что иное, как рост, происходящий за счёт частиц, образовавшихся в объёме среды после кристаллизации кватаронов.

Следовательно, предлагаемая нами модель кватаронного роста кристаллов не отрицает в целом многомаршрутный и комбинированный характер ростового процесса с участием строительных единиц разной природы, в т.ч. и представления в матричной сборке кристаллов из субструктурных кластерных единиц (Илюшин, 2002) или возрождающиеся в последние годы идеи формирования кристаллов путём сращивания отдельных кристаллитов (Иванов, 2014).

*Работы по развитию кластерных концепций кристаллообразования поддержаны РФФИ (проект № 14-05-00592-а) и НШ-4795.2014.5.*

### Литература

- Асхабов А.М. Геометрическая интерпретация предкристаллизационных кластеров «скрытой» фазы (кватаронов) // Урал. минералог. сборник № 9. Миасс: ИМин УрО РАН. 1999. С. 22–26.
- Асхабов А.М. Кластерная (кватаронная) самоорганизация вещества на наноуровне и образование кристаллических и некристаллических материалов // Зап. ВМО. 2004. № 4. С. 108–123.
- Асхабов А.М. Кватаронная модель образования фуллеренов // Физика твёрдого тела. 2005. Т. 47. № 6. С. 1147–1150.

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

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

*Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В.* Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов // Успехи химии. М., 2014. № 83 (12). С. 1204–1222.

*Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н.* Модель матричной сборки кристаллических структур // Физика кристаллизации. М., 2002. С. 82–169.

*Askhabov A.M.* Quataron nature of the nonclassical mechanism of crystal nucleation and growth // Bull. Inst. of Geology Komi Sci. Center Ural Branch RAS. N 4. 2015. P. 3–7.

*Engel P.* Geometric Crystallography an Axiomatic Introduction to Crystallography / D. Reidel Publishing Company. Dordrecht–Boston–Lancaster–Tokyo, 1986. 266 p.

*Gebauer D., Kellermeier M., Gale J.D., Bergetröm L. and Gölfen H.* Prenucleation clusters as solute precursors in crystallization. Chem. Soc. Rev., 2014/ N 43. P. 2348–2371.

*Reiss H., Frish H.L., Hefland E., Lebowitz J.L.* Aspects of the statistical thermodynamic of real fluids // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 1. P. 119–124.

*Vekilov P.G.* The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution // Nanoscale, 2010. V. 2. P. 2346–2357.

*Voigtberger J., Zeller S., Becht J. et al.* Imaging the structure of the trimmer systems  $^4\text{He}_3$  and  $^3\text{He}_2$  // Nature communications. 2014 (Dec.); 5:5765doi:10.1038/ncomms6765.

*Zewail A.N.* Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond // J. Phys. Chem. 2000. V. 4. № 1.