



Проблема строительных единиц при росте кристаллов и становление неклассических концепций кристаллообразования

А. М. Асхабов

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

На основе анализа драматической истории развития представлений о строительных единицах в росте кристаллов обсуждается становление неклассических концепций кристаллообразования. Показано, что в XXI веке конкурентное преимущество в теории роста кристаллов переходит к представлениям о более крупных, чем отдельные атомы и молекулы, строительных единицах. Новые экспериментальные данные, свидетельствующие об устойчивом существовании в кристаллообразующих средах предзародышевых кластеров-кватаронов или иных организованных групп атомов и их участии в росте кристаллов, равно как и уже образовавшихся кристаллических частиц, не только позволяют по-новому решить старую проблему «Коссель vs Баларев», но также обосновывают неклассические механизмы роста кристаллов.

Ключевые слова: неклассические механизмы кристаллообразования, зарождение и рост кристаллов, единицы роста, предзародышевые кластеры, кватароны.

Problem of building units in crystal growth and genesis of non-classical concepts of crystal formation

A. M. Askhabov

Institute of geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

On the basis of the analysis of dramatical history of development of the concepts of building units in crystal growth we discuss the genesis of non-classical concepts of crystal growth. We show that in the 21st century the competent advantage in the theory of crystal growth transits to notions about building units larger than individual atoms and molecules. New experimental data, testifying to a stable life of prenuclear clusters-quatarons or other organized groups of atoms in crystal-forming environments and their participation in crystal growth and also already formed crystalline particles, allow not only solving the old “Kossel vs. Balarev” problem, but also proving non-classical mechanisms of crystal growth.

Keywords: non-classical mechanisms of crystal growth, nucleation and growth of crystals, growing units, prenuclear clusters, quatarons.

На пути к неклассической концепции кристаллообразования

Казалось бы, простой вопрос — как растут кристаллы — в XX веке превратился в крупнейшую интеллектуальную задачу, которая до сих пор окончательно не решена. К началу 20-х годов прошлого века популярные ранее диффузионные и термодинамические теории роста кристалла показали свою ограниченность. Новые для тех лет рентгеноструктурные данные вызвали появление теоретических моделей роста кристалла, принимающих во внимание, с одной стороны, атомарную структуру кристаллов, с другой — блочное, мозаичное строение реальных кристаллов. Ожесточенная дискуссия разгорелась вокруг вопроса о строительных единицах, а по существу о механизмах роста кристаллов.

Почти целый век в конфронтации находились сформировавшиеся в те же 20-е годы две точки зрения. Одна была связана с именами Косселя, Странского и др. и предполагала, что рост кристаллов происходит за счет отдельных атомов, молекул или ионов. Другую,

которая утверждала, что строительными единицами являются готовые кристаллические частицы (микроблоки, кристаллиты), активно отстаивали Д. Баларев и ряд других минералогически ориентированных кристаллографов-ростовиков. Интересно, что появление этой точки зрения часто связывают с Е. С. Федоровым, опубликовавшим свою знаменитую статью «Процессы кристаллизации» в 1915 году. Надо отметить, что истоки подобных представлений уходят в XIX и даже в XVIII века. В частности, такие идеи были высказаны ещё в работах отечественных ученых М. В. Ерофеева и А. Н. Карножицкого.

После весьма бурных дискуссий в 30-х годах прошлого века вопрос решился в пользу первой, условно физической точки зрения и соответствующие представления о росте кристаллов стали называться классическими. Однако история на этом не закончилась, и сформировавшаяся тогда проблема «Коссель vs Баларев» до сих пор окончательно ещё не решена. В течение всего XX века эпизодически предпринимались попытки реабилитации взглядов Федорова — Баларева.

Для цитирования: Асхабов А. М. Проблема строительных единиц при росте кристаллов и становление неклассических концепций кристаллообразования // Вестник геонаук. 2022. 11(335). С. 20–24. DOI: 10.19110/geov.2022.11.3

For citation: Askhabov A. M. Problem of building units in crystal growth and genesis of non-classical concepts of crystal formation. Vestnik of Geosciences, 2022, 11(335), pp. 20–24, doi: 10.19110/geov.2022.11.3



Уже в конце 30-х годов О. М. Аншелес на основе экспериментальных наблюдений утверждал, что рост кристаллов происходит путем откладывания на гранях слоев, достигающих толщины в «несколько десятков или сотен тысяч молекулярных слоев» [1]. Далее подобные попытки возвращения баларевских идей предпринимались неоднократно (Леммлейн, Шефталь, Сунагава, Сэридж, Строителев и др.).

Особую роль в возрождении представлений о росте кристаллов путем присоединения уже сформировавшихся кристаллических частиц или срастания их между собой сыграл академик Н. П. Юшкин [10]. По его мнению, механизм роста кристаллов определяется природой и строением кристаллообразующих растворов, их гомогенным или гетерогенным характером. Н. П. Юшкин исходил из того, что кристаллизация из водных растворов трудно или вообще нерастворимых в воде минералов (в частности, образование хорошо ограненных кристаллов серы) не может быть объяснена в рамках классической концепции кристаллообразования. В подобных случаях рост кристаллов можно объяснить только агрегацией дисперсных частиц в гетерогенных растворах. И эти частицы являются своеобразными кристаллическими микроблоками. Соответственно, такой рост кристаллов им было предложено называть микроблочным. Важно, что именно после работы Н. П. Юшкина представления о росте кристаллов путем присоединения отдельных кристаллических частиц перестали быть маргинальными и приобрели широкий круг сторонников, и не только среди изначально отдававших им предпочтение минералогических кристаллографов.

Сформировавшаяся на новой основе концепция микроблочного роста дала толчок для развития и других идей в теории роста кристаллов. На передний план вышла следующая идея: если в окружающей среде образуются и существуют кристаллообразующие частицы различной природы, то они в том или ином виде могут участвовать в росте кристаллов. На этой основе сформировались различные модели роста кристаллов, принципиально отличные как от моделей атомарного косселевского роста, так и микроблочного роста по Д. Балареву или Н. П. Юшкину. В конечном счете уже в наше время эти идеи стали базисными для формирования популярных ныне концепций неклассического кристаллообразования.

Начало XXI века характеризуется особо активным возрождением интереса к механизмам, предполагающим участие или даже главную роль в росте кристаллов более крупных строительных единиц, чем отдельные атомы или молекулы. На передний план вышли различные кластерные, микро-, наноблочные и т. д. модели роста кристаллов, в том числе и новые варианты моделей, рассматривающих рост путем агрегирования и срастывания кристаллических частиц [3, 9]. Подобные механизмы оказались чрезвычайно распространенными. Соответствующие теоретические модели роста перестали быть аутсайдерами и приобрели доминирующий характер. Началось триумфальное шествие так называемых «неклассических» моделей кристаллообразования, которое сегодня, образно говоря, стало «кристаллогенетическим мейнстримом». Далее идет речь о современном состоянии вопроса о неклассическом кристаллообразовании. Но сначала — о тес-

но связанной с данным вопросом проблеме также неклассического зарождения кристаллов.

Неклассические модели зарождения кристаллов

В начале XXI века серьезные дискуссии разгорелись и вокруг, казалось бы, решенных вопросов зарождения кристаллов. При этом наиболее бурные дискуссии как в плане теоретического обоснования, так и экспериментального подтверждения происходили, как и ожидалось, вокруг проблемы существования предзародышевых кластеров. Так, уже в 80-х годах прошлого века о кластеризации в кристаллообразующих средах говорили как о вполне реальном факте. К этому времени связанный характер вещества в пересыщенных растворах был установлен методами рамановской спектроскопии [16]. В нашем веке существование предкристаллизационных прекурсоров и предзародышевых кластеров рассматривается как доказанный факт. На эту тему есть хорошие обзоры [5, 12]. На основе новых данных, которые никак не укладывались в классическую теорию зарождения кристаллов, сформировались новые представления и теоретические модели зародышеобразования. Их также стали называть неклассическими [14, 17].

Если в классической теории зарождение кристаллических зародышей происходит в одну стадию, без предварительного образования устойчивых кластеров, то согласно неклассическим моделям это происходит в два или более этапа. В соответствии с новыми представлениями сначала образуется аморфная фаза (или квазифазовые образования), которую разные авторы называют по-разному: жидкий дозародыш, предзародышевый кластер, нанокластер-прекурсор и т. д. В одних случаях речь идет об образовании докритических жидкоподобных кластеров. Их агрегация приводит к формированию закритических объемов, внутри которых формируется кристаллический зародыш [17, 18]. В других случаях имеет место прямая трансформация предзародыша в зародыш [2, 3, 6].

Таким образом, ключевая идея новых представлений о зарождении кристаллов — это предшествующая зарождению кластеризация в кристаллообразующих средах и устойчивое существование тех или иных форм кластеризации. По сути, это фазовый переход через промежуточное некристаллическое состояние. Схематически новая модель зародышеобразования представлена на рис. 1.

К настоящему времени предложено несколько моделей неклассического зародышеобразования.

Двухступенчатая модель [18]. По этой модели в кристаллообразующей среде сначала образуются устойчивые жидкие или аморфные предзародышевые образования. Затем они агрегируются с формированием аморфной фазы, жидких «капель», внутри которых зарождается кристаллический зародыш.

Кватаронная модель [2, 3, 6]. Модель предусматривает самопроизвольное образование особых кластеров «скрытой фазы» (кватаронов) и их последующую кристаллизацию на втором этапе с формированием критических зародышей.

Модель матричной сборки [7, 8 и др.]. По этой модели образование и рост кристаллов также связано

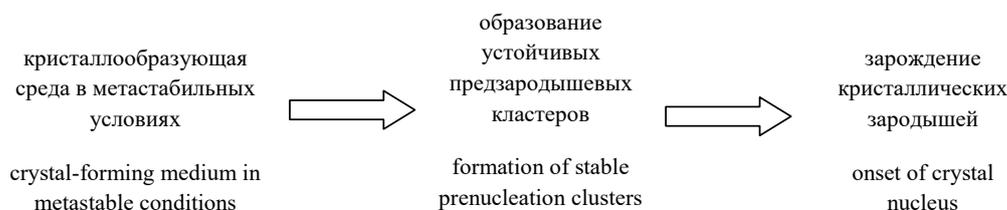


Рис. 1. Неклассическая схема зарождения кристаллов

Fig. 1. Non-classical scheme of crystal nucleation

с существованием в кристаллообразующей среде структурных элементов (блоков) или полиэдрических кластеров-прекурсоров, из которых формируется кристаллический зародыш и сам кристалл по принципу максимального заполнения пространства и максимальной степени комплементарности при их связывании.

Каждая из этих моделей достаточно обоснована, и возможная их реализация не вызывает особых сомнений. Вопрос лишь в наличии и полноте убедительных экспериментальных доказательств. Очевидно и то, что такие доказательства должны быть получены на основе прямых наблюдений, выполненных с соответствующим пространственно-временным разрешением, что, к сожалению, в настоящее время невозможно.

Неклассический рост кристаллов

Легко понять, что факт устойчивого существования предзародышевых кластеров не только обосновывает неклассическое зародышеобразование, но делает неизбежным и неклассический рост кристаллов, как рост, происходящий с участием соответствующих предзародышевых кластеров или структурно оформленных полиэдрических кластеров-прекурсоров. Более того, рост кристаллов путем присоединения более крупных, чем отдельные атомы, частиц становится даже более обоснованным, чем атомарный рост. И это, пожалуй, главный результат эволюции теоретических представлений о зарождении и росте кристаллов в последние годы.

В связи с этим сейчас особую актуальность приобретает вопрос о природе и свойствах предзародышевых кластеров, конкретно кватаронов, как основных строительных единиц, формирующих кристалл. Прямых экспериментальных данных по этому вопросу в настоящее время, как мы уже отмечали, недостаточно. Тем не менее имеющиеся косвенные факты дают основания рассматривать кватароны как особые нанобъекты, обладающие рядом необычных свойств, что делает их идеальными объектами в плане как зарождения, так и роста кристаллов [6].

Не только для зарождения, но и для роста кристаллов важно, что кватароны обладают динамической структурой. Они, как правило, не отличаются от кристалла по составу, легко перестраиваются и топологически близки к структурным модулям кристалла. При этом происходящая уже на поверхности кристалла адаптация структуры кватаронов к структуре кристалла облегчена в силу динамичности их структуры.

В результате перестройки структуры кватарона на растущей грани кристалла образуется двумерный зародыш. Соответственно, решается основная проблема послойного роста совершенных кристаллов — форми-

рование нового источника ступеней по грани. Таким образом, фундаментальное значение идеи кватаронов для развития теории роста кристаллов заключается в том, что она решает не только дискуссионный вопрос о природе и размерах кристаллообразующих частиц, но также объясняет появление новых центров, необходимых для продолжения послойного роста бездислокационных кристаллов.

Итак, согласно нашей модели, строительные единицы при росте кристаллов — это не отдельные атомы, как предполагалось в концепции Косселя — Странского, и не кристаллические блоки, как это утверждалось в концепции Федорова – Баларева. Рост кристаллов действительно осуществляют частицы более крупные, чем отдельные атомы, ионы или молекулы, но они не являются кристаллическими частицами. Это предзародышевые кластеры (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 в неизменном виде кватаронов (бесформенных или квазисферических по форме). В отличие от атомарного или микроблочного механизма роста, кватаронный рост кристаллов включает стадию трансформации кватарона, его приспособления к структуре кристалла на самой растущей грани.

Взаимосвязь разных механизмов кристаллообразования с участием различных типов строительных единиц схематически представлена на рис. 2. Из данной схемы следует несколько важных кристаллогенетических выводов:

1. Возможен иной неклассический путь к кристаллу, предусматривающий промежуточный этап, который связан с устойчивым существованием предкристаллизационных кластеров-кватаронов.

2. Можно построить теорию роста кристаллов, где главную роль в росте кристаллов играют именно предзародышевые кластеры.

3. Описываемый в рамках косселевской концепции атомарный рост кристаллов и микроблочный рост по Балареву могут быть интерпретированы в терминах кватаронного роста. В этом случае атомарный рост может иметь место, если происходит распад кватаронов на отдельные атомы на растущей грани, а микроблочный рост — когда на грань поступают достигшие определенных размеров кристаллические блоки, сформировавшиеся в объеме кристаллообразующей среды после кристаллизации кватаронов.

4. Рост кристаллов, по всей вероятности, представляет собой многомаршрутный процесс, в котором могут реализовываться различные варианты (атомарный рост, нанокластерный (кватаронный) рост, микроблочный рост и т. д.).



The quataron concept in generalized scheme of crystal formation processes

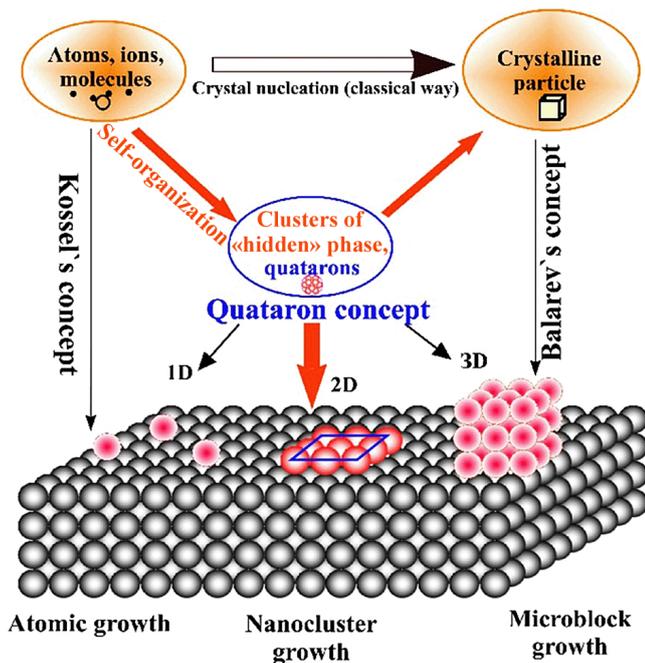


Рис. 2. Обобщенная схема взаимосвязей концепций зарождения и роста кристаллов

Fig. 2. General scheme of interrelations of concepts of nucleation and growth of crystals

Кристаллогенетическая повестка на ближайшую перспективу

Таким образом, острая конкуренция идей (концепций) Косселя и Баларева, продолжавшаяся почти сто лет, завершается появлением новой альтернативной идеи (кватаронной концепции), согласно которой в роли строительных единиц выступают наноразмерные предкристаллизационные частицы, названные кластерами «скрытой» фазы, или кватаронами. Именно эти частицы в наши дни оказались в первых рядах кристаллогенетической повестки и требуют к себе пристального внимания.

К сожалению, мы до сих пор не имеем возможности заглянуть внутрь кватаронов, осуществлять прямые наблюдения за процессами их образования и эволюции. Не появились еще и результаты многообещающих экспериментов из Шенефельда (Германия), где построен и введен в действие лазер на свободных электронах, одной из целей которого было заявлено изучение взаимодействия атомов в процессе образования молекул. Отсюда и следующий очевидный шаг — изучение процессов образования и более крупных организованных структур из атомов и молекул типа кватаронов. Тем не менее, несмотря на отсутствие прямых наблюдений за процессами образования и эволюции кватаронов, мы достаточно много уже знаем о них [14], а благодаря им и о процессах кристаллообразования, и в целом о неизведанном мире до минералов.

В связи с необходимостью дальнейшего развития кватаронной концепции и с учетом сложившейся ситуации с затянувшимся признанием новых идей в те-

ории зарождения и роста кристаллов, а также бурным распространением представлений о неклассических механизмах кристаллообразования нами была сформулирована кристаллогенетическая повестка на ближайшую перспективу, включающая проведение программных исследований в следующих основных направлениях:

1) прямой регистрации и изучении свойств кватаронов и других форм структурной организации вещества на наноуровне (программа «протоминеральный мир»);

2) *in situ*-исследованиях образования, эволюции и кристаллизации кватаронов (программа «онтогенез кватаронов»);

3) наблюдении за ростом кристаллов с соответствующим пространственно-временным разрешением (программа «атомарное кино» кристаллообразования).

Эта повестка направлена в конечном счете если не на окончательное, то на достаточно глубокое решение вопроса о механизмах зарождения и роста кристаллов. Тогда, естественно, и проблема строительных единиц в росте кристаллов — проблема «Коссель vs Баларев», сыгравшая важнейшую роль на пути к современным неклассическим концепциям кристаллообразования, будет закрыта.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геологии Коми НЦ УрО РАН (ГР № АААА-А17-117121270 036-7).

Литература

1. Аншелес О. М. Рост кристаллов за счёт возникающих около них зародышей // Учен. зап. ЛГУ. Сер. геол.-почв. 1937. № 16.
2. Асхабов А. М. Кластерная (кватаронная) самоорганизация вещества на наноуровне и образование кристаллических и некристаллических материалов // Зап. ВМО. 2004. Ч. 83. № 4. С. 108—123.
3. Асхабов А. М. Микро- и наноблочный рост кристаллов // Вестник Института геологии Коми науч. центра УрО РАН. 2016. № 5 (257). С. 13—18.
4. Асхабов А. М. Кватаронные модели зарождения и роста кристаллов // Зап. РМО. 2016. Ч. CXLV. № 5. С. 17—24.
5. Асхабов А. М. Новые идеи в теории образования кристаллических зародышей (обзор) // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 2(38). С. 51—60.
6. Асхабов А. М. Предзародышевые кластеры и неклассическое кристаллообразование // Зап. РМО. 2019. № 6. С. 1—13.
7. Илюшин Г. Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.
8. Кривовичев С. В., Гуржий В. В., Тананаев И. Г., Мясоедов Б. Ф. Микроскопическая модель кристаллогенезиса из водных растворов селената уранила // Зап. РМО. Спец. выпуск: Кристаллогенезис и минералогия. СПб.: Наука, 2007. С. 91—114.
9. Федоров П. П., Иванов В. К., Осико В. В. Основные закономерности и сценарии роста кристаллов по механизму ориентированного сращивания наночастиц // Доклады АН. 2015. Т. 465. №3. С. 290—292.
10. Юшкин Н. П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар. 1971. 52 с.

11. Баларев Д. Строеж на реалнокристалните системи. София: Наука и изкуство. 1964. 266 с.

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. Askhabov A. M. New cluster concept of crystal formation // *Crystallography Reports*. 2018. V. 63. № 7. P. 1195–1199.

14. Askhabov A. M. On the properties of prenucleation (protomineral) clusters // *Doklady Physical Chemistry*. 2019. V. 487. № 2. P. 103–105.

15. Cölfen H., Antoinette M. *Mesocrystals and nonclassical crystallization* // Wiley. 2008. Chichester.

16. 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.

17. Gebauer D., Cölfen H. Prenucleation clusters and non-classical nucleation // *Nano Today*. 2011. № 6. P. 564–584

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

References

1. Ansheles O. M. *Rost kristallov za schot vznikayushchikh okolo nikh zarodyshey* (Growth of crystals due to nuclei arising near them). *Proceedings of LSU. Geol. soil series*, 1937, No. 16.

2. Askhabov A. M. *Klasternaya (kvataronnaya) samoorganizatsiya veshchestva na nanourovne i obrazovaniye kristallicheskikh i nekristillicheskikh materialov* (Cluster (quataron) self-organization of matter at the nanolevel and the formation of crystalline and non-crystalline materials). *Proceedings of RMS*, 2004, 83, No. 4, pp. 108–123.

3. Askhabov A. M. *Mikro- i nanoblochnyy rost kristallov* (Micro- and nanoblock growth of crystals). *Vestnik of the Institute of Geology Komi SC UB RAS*, 2016, No. 5 (257), pp. 13–18.

4. Askhabov A. M. *Kvataronnyye modeli zarozhdeniya i rosta kristallov* (Quataron models of nucleation and growth of crystals). *Proceedings of RMS*, 2016, Ch. CXLV, No. 5, pp. 17–24.

5. Askhabov A. M. *Novyye idei v teorii obrazovaniya kristallicheskikh zarodyshey (obzor)* (New ideas in the theory of formation of crystalline nuclei (review)). *Proceedings of the Komi SC UB RAS*, 2019, No. 2 (38), pp. 51–60.

6. Askhabov A. M. *Predzarodyshevyye klastery i neklassicheskoye kristallobrazovaniye* (Pre-nucleation clusters and

non-classical crystal formation). *Proceedings of RMS*, 2019, No. 6, pp. 1–13.

7. Ilyushin G. D. *Modelirovaniye protsessov samoorganizatsii v kristallobrazuyushchikh sistemakh* (Modeling of self-organization processes in crystal-forming systems). Moscow: Editorial URSS, 2003, 376 p.

8. Krivovichev S. V., Gurzhiy V. V., Tananaev I. G., Myasoedov B. F. *Mikroskopicheskaya model' kristallogenezisa iz vodnykh rastvorov selenita uranila* (Microscopic model of crystallogenesis from aqueous solutions of uranyl selenite). *Proceedings of RMS, spec. issue: «Crystalgenesis and Mineralogy»*. St. Petersburg: Nauka, 2007, pp. 91–114.

9. Fedorov P. P., Ivanov V. K., Osiko V. V. *Osnovnyye zakonomernosti i stsenarii rosta kristallov po mekhanizmu orientirovannogo srashchivaniya nanochastits* (Main regularities and scenarios of crystal growth by the mechanism of oriented splicing of nanoparticles). *Doklady Academy of Sciences*, 2015, V. 465, No. 3, pp. 290–292.

10. Yushkin N. P. *Teoriya mikroblochnogo rosta kristallov v prirodnykh geterogennykh rastvorakh* (Theory of microblock growth of crystals in natural heterogeneous solutions). *Syktvykar*, 1971, 52 p.

11. Balarev D. *Stroyezh na realnokristalnite sistemi*. Sofia: Science and Art, 1964, 266 p.

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. Askhabov A. M. New cluster concept of crystal formation. *Crystallography Reports*, 2018, V. 63, No. 7, pp. 1195–1199.

14. Askhabov A. M. On the properties of prenucleation (protomineral) clusters. *Doklady Physical Chemistry*, 2019, V. 487, No. 2, pp. 103–105.

15. Cölfen H., Antoinette M. *Mesocrystals and nonclassical crystallization*. Wiley, 2008, Chichester.

16. 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), pp. 577–588.

17. Gebauer D., Cölfen H. Prenucleation clusters and non-classical nucleation. *Nano Today*, 2011, No. 6, pp. 564–584.

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

Received / Поступила в редакцию 26.10.2022