

А. М. Асхабов

**ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КВАТАРОНОВ —
ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ КЛАСТЕРОВ «СКРЫТОЙ» ПЕРЕХОДНОЙ ФАЗЫ В
КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИХ СРЕДАХ**

A. M. Askhabov

**GEOMETRICAL INTERPRETATION OF QUATARONS — PRECRYSTALLIZATION
CLUSTERS OF «LATENT» TRANSITIONAL PHASE IN CRYSTAL-FORMATING
ENVIRONMENTS**

Clusters of «latent» transitional phase (quatarons) have been interpreted as the final pieces of the Delone's system. The limiting size of the quatarons is an area in which they reached the local correctness of the system and crystallization occurs. The quatarons don't have translation symmetry and they are characterized by dynamical structure.

В теории роста кристаллов [1, 7, 8, 11] развивается две альтернативные концепции. Согласно первой, строительными единицами являются отдельные атомы (ионы) или молекулы. Вторая концепция предполагает рост кристаллов путем присоединения готовых кристаллических блоков. Высказывались [6] также предположения об участии в росте кристаллов в той или иной форме промежуточных образований (молекулярных комплексов, ассоциатов, кластеров и т. д.). В пользу последних указывают результаты многочисленных экспериментальных исследований пересыщенных сред, свидетельствующие об их микрогетерогенном строении даже вблизи равновесия. В частности, такие данные были получены с использованием рамановской спектроскопии и поляризационных оптических методов. Однако, эти факты находятся в прямом противоречии с классической теорией зародышеобразования, которая допускает лишь возможность существования вблизи равновесия кластеров бесконечного радиуса. В связи с этим нами [3] была предложена новая модель зародышеобразования в процессе конденсации и кристаллизации, в которой впервые было дано термодинамическое обоснование образования и устойчивого существования наноразмерных кластеров. Ансамбль таких кластеров образует особую переходную фазу, называемую «скрытой». Энергия образования кластера «скрытой» фазы с радиусом r в отсутствие заряда на его поверхности определяется следующим выражением:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma_0 \left(1 - \frac{4\delta}{r} \right),$$

где σ_0 — удельная поверхностная энергия для плоской границы раздела, параметр δ имеет смысл межфазной толщины. В расчетах для водных растворов и водяного пара ее полагают равной 0.3 нм, что примерно соответствует расстоянию между протонами в молекуле воды. Для кластеров «скрытой» фазы, радиус которых $r \leq 4\delta$, энергия образования $\Delta G \leq 0$. Равновесной формой таких кластеров является шар, и они названы нами кватаронами.

При $r = 4\delta$ происходит фазовый переход и кватароны становятся центрами кристаллизации, кватарон трансформируется в кристаллический зародыш. Отсюда следует, что предельный кватарон образован минимальной совокупностью атомов или молекул, необходимых для образования элементарного кристалла. Другая альтернатива связана с уменьшением радиуса кватарона с удвоением поверхности (формированием фуллереноподобных кластеров), что также ведет к кристаллизации, по крайней мере на поверхности. При росте кристалла предельный размер кватарона достигается на растущей грани за счет включения в него атомов решетки кристалла. Таким образом, конечность размеров кватаронов в кристаллообразующих средах несет ответственность за существование конечной границы метастабильной области — предельного пересыщения растворов или предельного переохлаждения расплавов — и обеспечивает

возможность двумерного зародышеобразования на поверхности растущих кристаллов даже при малых отклонениях от равновесия.

Совершенно очевидно, что феномен существования предельных размеров кластеров «скрытой» фазы — кватаронов — должен иметь геометрический смысл. Проблема интерпретации предельных размеров кватаронов (параметр 4δ) в рамках теории идеального кристалла приобретает особую актуальность в связи с появлением геометрической теории кристаллообразования [5], вскрывающей фундаментальные закономерности формирования кристаллов и, к сожалению, никаким образом еще не состыкованной с физическими теориями зарождения и роста кристаллов.

Как оказалось, кватароны легко интерпретируются в терминах системы Делоне. Как и любое атомное образование, кватарон должен удовлетворять следующим условиям, определяющим (R, r) системы — системы Делоне [4]:

1. Условие дискретности — кратчайшее расстояние между точками системы должно быть больше или равно некоторому фиксированному расстоянию — r (радиус дискретности).

2. Условие покрытия — расстояние от любой точки пространства до ближайшей к ней точки системы должно быть меньше или равно некоторому фиксированному расстоянию — R (радиус покрытия).

Очевидно, что кристаллы — это частный случай системы Делоне, выделяемый аксиомой правильности — система Делоне правильна, если каждая ее точка равно окружена другими точками этой системы.

В теории идеального кристалла [4] доказана теорема (локальная теорема), согласно которой для образования правильной системы (кристаллизации) достаточна лишь локальная правильность в пределах области, которая в случае плоских систем Делоне равна шару $4R$. Существуют также предположения, что для трехмерного пространства эта область определяется размером $6R$ [4, 9].

Если параметр δ (толщину межфазной области) интерпретировать как расстояние до ближайшего атома, что вполне естественно, то геометрический смысл величины 4δ становится совершенно прозрачным. Это область, в которой достигается локальная правильность системы. Из геометрической трактовки предельного кватарона следует важный вывод о характере расположения атомов в его структуре. Он должен быть достаточно близким к расположению атомов в кристаллах, хотя бы на топологическом уровне. Еще одна геометрическая теорема (теорема М. И. Штогрин) утверждает, что, если локально-правильная система обладает осью симметрии, то ее порядок не превышает 6 [4, 5]. Следовательно, как только кватарон достигает размера 4δ , и он становится локально-правильной системой, то порядок осей симметрии в нем снижается до 6. На кватароны, размеры которых меньше 4δ , симметричных ограничений не накладывается.

В кватаронах, в отличие от кристаллических зародышей, атомы не занимают фиксированных позиций и их «мгновенная» структура непрерывно изменяется. Момент кристаллизации как раз и соответствует условию совпадения структур кватарона и кристалла. «Расплывчатость» структуры кватаронов заставляет нас быть очень осторожными при интерпретации экспериментальных (рентгеновских, спектральных и т. д.) данных по атомному их строению (ближнему порядку). С этим связаны и исторически сложившиеся два различных подхода в исследовании аморфных материалов. Первый ведет к их интерпретации как неупорядоченных (жидких) тел, а второй — к интерпретации как совокупности весьма малых кристаллических частиц (кристаллитов).

Следует особо отметить еще одну фундаментальную особенность кватаронов, имеющую значение для развития математической теории их строения. Реальные кристаллы, как известно, представляют из себя конечные куски бесконечной структуры (правильной системы). В этом смысле кватароны — это ни что иное, как конечные куски системы Делоне. Конечный кристалл может образоваться только из конечного куска системы Делоне. В противном случае, в соответствии с локальной теоремой, кристаллизовался бы весь объем (система стала бы правильной во всем бесконечном объеме).

В результате картина образования кристалла на геометрическом уровне выглядит следующим образом. В системе Делоне, описывающей хаос [5], сначала выделяются некоторые куски (кватароны). Распределение кватаронов в пространстве продолжает удовлетворять требованиям к системе Делоне. Размеры этих локальных областей ограничены сверху локальной теоремой. При некотором их размере (радиус 4δ в кватаронной или $4R$ в геометрической теориях) создаются

условия для кристаллизации, возникают локальные области кристаллического упорядочения. Эти центры уже способны к самостоятельному росту при сохранении движущей силы.

Вещества, в которых кватароны, в силу каких-либо причин, потеряли способность к увеличению своих размеров или к динамическим перестройкам в структуре, навсегда останутся аморфными. Это по существу кластерные (кватаронные) материалы — кватариты [2]. В этом смысле, если кристалл диоксида кремния — это кварц, то кватарит диоксида кремния — это опал.

В кватаритах возможны варианты плотной упаковки кластеров или их агрегатов с формированием структуры, достаточно близкой к решетке. Но это уже будет не классическая кристаллическая, а особая кватаритовая структура (пример — фуллерит). Такие структуры способны даже формировать внешне симметричные конечные объекты, но без внутренней трансляционной симметрии. Пример таких объектов для B_6O с икосаэдрической внешней симметрией описан недавно в работе [10]. Кватаронную структуру имеют также многие рентгеноаморфные минеральные образования. В процессе кристаллизации в кватаронных материалах часто образуются кластеры с фрактальной структурой. В некоторых случаях кристаллизация кватаронов в аморфных материалах происходит с самоускорением, что вызывает так называемую взрывную кристаллизацию.

Таким образом, предложенная кватаронная модель образования и роста кристаллов позволяет состыковать между собой физические и геометрические теории кристаллообразования. Она будет полезной и для интерпретации многих особенностей строения и формирования кристаллов и некристаллических материалов, их внешней морфологии и особенностей кристаллизации.

Автор благодарен Р. В. Галиулину за полезное обсуждение геометрических аспектов кватаронизации кристаллообразующих сред.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 99-05-64883.

Литература

1. *Асхабов А. М.* Процессы и механизмы кристаллогенезиса. Л.: Наука, 1984. 168 с.
2. *Асхабов А. М.* От кластерного механизма роста кристаллов к кластерным материалам — кластеритам // Вестник Ин-та геологии Коми научн. центра УрО РАН. Сыктывкар, 1997. № 12. С. 3—5.
3. *Асхабов А. М., Рязанов М. А.* Кластеры скрытой фазы (кватароны) и зародышеобразование // Докл. РАН. 1998. Т. 362, № 5. С. 630—633.
4. *Галиулин Р. В.* Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 135 с.
5. *Галиулин Р. В.* Геометрическая теория кристаллообразования // Кристаллография, 1998. Т. 43. № 2. С. 3—12.
6. *Строителев С. А.* Кристаллохимический аспект технологии полупроводников. Новосибирск: Наука, 1976. 189 с.
7. *Чернов А. А.* Образование кристаллов. М.: 1980. Т. 3. С. 7—232.
8. *Юшкин Н. П.* Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах (сер. препринтов «Научные доклады», Вып. 1), Сыктывкар, 1971. 52 с.
9. *Engel P.* Geometrical crystallography. Dordrecht, 1985. 266 p.
10. *Hubert H., Devouard B., Laurence A. J. et al.* Icosahedral packing of B_{12} icosahedra in boron suboxide (B_6O) // Nature. V. 391. 22 January 1998. P. 376—379.
11. *Ohara M., Reid R. C.* Modeling Crystal growth Rates from Solution. New York, 1973. P. 272.