

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
“ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

АБИЗОВ ОЛЕКСАНДР СЕРГІЙОВИЧ

УДК 538.9, 539.2, 536.421.48, 532.787, 532.782

УЗАГАЛЬНЕНИЙ ПІДХІД ГІББСА У ТЕОРІЇ НУКЛЕАЦІЇ

01.04.02 – Теоретична фізика

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Харків — 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті теоретичної фізики імені О.І. Ахієзера
ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор, академік
НАН України

Бакай Олександр Степанович

Інститут теоретичної фізики імені О.І. Ахієзера ННЦ
«Харківський фізико-технічний інститут» НАН України,
завідувач відділу теорії конденсованих середовищ і ядер-
ної матерії.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор

Гусак Андрій Михайлович

Черкаський національний університет імені Богда-
на Хмельницького МОН України, професор кафедри
фізики;

доктор фізико-математичних наук, професор

Львов Віктор Анатолійович

Київський національний університет імені Тараса Шев-
ченка МОН України, професор факультету радіофізики,
електроніки та комп'ютерних систем;

доктор фізико-математичних наук, професор

Яновський Володимир Володимирович

Інститут монокристалів НАН України, завідувач відділу
теорії конденсованого стану речовини.

Захист відбудеться «26» серпня 2021 р. о 15 годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 64.845.02 Національного наукового центру «Харківський фізико-
технічний інститут» НАН України за адресою: 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного наукового центру
«Харківський фізико-технічний інститут» НАН України за адресою: 61108, м. Хар-
ків, вул. Академічна, 1, та на офіційному сайті ННЦ ХФТІ.

Автореферат розісланий «20» липня 2021 р.

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради,

канд. фіз.-мат. наук

А.І. Кірдин

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. При інтерпретації експериментальних результатів з динаміки фазових переходів першого роду, починаючи з метастабільних початкових станів, досі застосовується переважно класична теорія нуклеації, що трактує відповідний процес з точки зору формування та зростання кластерів. Також часто припускається, що об'ємні властивості кластерів дуже схожі з властивостями макрофаз. Це або подібні припущення, що лежать в основі класичного підходу, підтримуються (принаймні, якщо аналізуються процеси формування конденсованих фаз) результатами класичної теорії Гіббса [1*] гетерогенних систем, яка застосовується до процесів формування критичного кластера. Розглядаючи кластери як дрібні частинки з властивостями нової макроскопічної фази, вважається, що процес росту і розчинення кластера відбувається в основному за рахунок додавання або випромінювання окремих одиниць (атомів, молекул). Як друге додаткове термодинамічне припущення передбачається, що в першому наближенні міжфазна енергія критичних кластерів дорівнює відповідному значенню для рівноважного співіснування обох фаз із плоскою границею. Альтернативна континуальна концепція опису термодинаміки гетерогенних систем, розроблена ван дер Ваальсом [2*], вперше була застосована до аналізу процесів нуклеації-зростання Хілертом, Каном і Хілліардом [3*–5*], які дійшли висновку, що параметри об'ємного стану критичних кластерів можуть значно відрізнятися від відповідних значень макрофаз, що передбачаються у теорії Гіббса. Крім того, згадані автори також розробили альтернативу теоретичному опису нуклеації – модель спінодального розпаду. Загальновизнано (маючи в основі класичний аналіз Гіббса), що модель нуклеації-зростання описує формування фаз, починаючи з метастабільних початкових станів, тоді як модель спінодального розпаду описує термодинамічно нестійкі стани. Як наслідок, виникає проблема, як один режим (нуклеація-зростання) переходить в альтернативний (спінодальний розпад), якщо стан фази навколишнього середовища безперервно змінюється від метастабільних до нестабільних станів, тобто поблизу класичної спінодальної кривої. Класичний підхід Гіббса тут передбачає певну сингулярну поведінку, яка, однак, не підтверджується описом Кана–Хілліарда, статистико-механічним аналізом моделі та експериментом.

Перша спроба усунути протиріччя в прогнозах двох усталених теорій була зроблена в моделі Шайла-Хобстеттера [6*, 7*] 1948-1952 років, яка, однак, не отримала розвитку в результаті появи незабаром теорії спінодального розпаду Кана–Хілліарда [4*, 5*]). Значно пізніше ці ідеї були відкриті заново за допомогою узагальнення класичного термодинамічного методу Гіббса в роботах [8*–11*] та були значно розвинені в публікаціях здобувача [1–10], що становлять основу дисертаційної роботи. Зокрема, результати такого узагальнення представлені для гомогенної та гетерогенної нуклеації нової фази на прикладі бінарного регулярного

розчину, рідини ван дер Ваальса, рідкої ртуті при адсорбуванні протонного пучка та створення пори у розтягнутому розплаві діопсиду. Показано, що концепція нуклеації – в модифікованій формі порівняно з класичною картиною – може також бути придатною для аналізу процесу утворення нової фази у нестабільному початковому стані, тобто, на відміну від класичної теорії нуклеації, узагальнений метод Гіббса дає опис формування нової фази як для бінодальної, так і для спінодальної ділянок фазової діаграми. Саме це коло досліджень, яке вже відоме у світовій літературі як **узагальнений підхід Гіббса** (Generalized Gibbs Approach, GGA) у теорії нуклеації [12*–14*], робить тему дисертації **актуальною**.

Мета і завдання дослідження. Основна мета дисертаційної праці полягає у виявленні специфічних особливостей процесів формування нової фази в *узагальненому підході Гіббса*.

Для досягнення поставленої мети було сформульовано такі завдання:

- побудувати *теорію нуклеації* в узагальненому підході Гіббса з урахуванням *різних коефіцієнтів дифузії* компонентів регулярного розчину, провести аналіз еволюції кластера нової фази за розміром та складом з урахуванням термодинамічних та кінетичних факторів;
- дослідити особливості та зв'язок між механізмами *нуклеації*, з одного боку, та *спінодального розпаду*, з іншого, на основі узагальненого методу Гіббса у моделі регулярного бінарного розчину;
- побудувати кінетичну теорію нуклеації для регулярного бінарного розчину, де термодинаміка утворення кластерів формулюється на основі узагальненого методу Гіббса;
- побудувати теорію *гетерогенної нуклеації* на плоскій твердій поверхні у моделях однокомпонентної рідини ван дер Ваальса та регулярного бінарного розчину з урахуванням залежності кута змочування від параметрів кластера;
- побудувати теорію *гетерогенної нуклеації на дефектах* твердої поверхні у моделях однокомпонентної рідини ван дер Ваальса та регулярного бінарного розчину з урахуванням залежності кута змочування від параметрів кластера;
- дослідити процес закипання ртуті в імпульсних джерелах нейтронів, що працюють на реакції сколювання (Spallation Neutron Source), при адсорбуванні протонного пучка на основі узагальненого методу Гіббса;
- провести теоретичний аналіз процесу зародження пори в малих зразках переохолодженої діопсидної рідини у процесі кристалізації поверхневого шару зразка на основі узагальненого методу Гіббса.

Об'єктом дослідження є процес формування нової фази у метастабільній або нестабільній (пересиченої, переохолодженої або перегрітої) системі.

Предметом дослідження є параметри процесу нуклеації нової фази: швидкість нуклеації, робота створювання, розмір та склад (густина) кластера критично-

го розміру, функція розподілу кластерів нової фази за розміром.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених у дисертації задач були використані загальноприйняті та добре перевірені методи теоретичної фізики: методи аналітичного та чисельного рішення нелінійних диференціальних рівнянь, метод найшвидшого спуску, чисельне рішення системи кінетичних рівнянь кластерної динаміки для функції розподілу кластерів за розміром.

Наукова новизна отриманих результатів. Побудована нова теорія нуклеації, *узагальнений метод Гіббса*, яка, на відміну від класичної теорії нуклеації, дає можливість аналізу процесу утворення нової фази не тільки поблизу бінодалі, але також у нестабільному початковому стані поблизу *класичної спінодалі*, в рамках якої здобуто наступні результати:

- показано, що нуклеація, тобто перша стадія формування кластера, починаючи з метастабільних початкових станів, виявляє властивості, що нагадують спінодальний розпад, хоча наявність активаційного бар'єру відрізняє процес нуклеації від справжнього спінодального розпаду;
- показано, що утворення фаз у нестабільних початкових станах поблизу *класичної спінодалі* може протікати через *активаційний бар'єр*, незважаючи на те, що у цьому випадку значення роботи формування критичного кластера, що відповідає сідловій точці термодинамічного потенціалу, дорівнює нулю;
- передбачено *ефект зменшення кута змочування*, і, таким чином, збільшення каталітичної активності поверхні у випадку *гетерогенної нуклеації* на плоскій твердій поверхні у моделях однокомпонентної рідини ван дер Ваальса та регулярного бінарного розчину; розвинуто теоретичний опис цього ефекту у випадку утворення кластерів нової фази на поверхні з низькою (контактний кут більше 90°) та високою змочуваністю (контактний кут менше 90°), показано, що гетерогенна спінодаль наближається до бінодалі, а область метастабільності звужується за рахунок розширення області нестабільності;
- вперше розглянуто ефекти *гетерогенної нуклеації на дефектах* твердої поверхні у моделях однокомпонентної рідини ван дер Ваальса та регулярного бінарного розчину, проведено порівняння результатів класичної теорії нуклеації із *узагальненим методом Гіббса*, отримано залежність параметрів критичного кластера та швидкості нуклеації від ступеня дефектності поверхні;
- вперше теоретично досліджено процес закипання рідкої у імпульсних джерелах нейтронів, що працюють на реакції сколювання (Spallation Neutron Source), при адсорбуванні протонного пучка, отримано залежність швидкості нуклеації від температури та тиску ртуті;
- вперше проведено теоретичний аналіз процесу зародження пори у малих зразках переохолодженої діоксидної рідини у процесі кристалізації поверхневого шару зразка, обчислена робота формування пори критичного розміру в залежності

від негативного тиску та час очікування першого критичного зародка (пори) в процесі зростання кристалічного шару на поверхні зразка, що дозволило пояснити походження внутрішньогранулярних пір, що утворюються при спіканні кераміки.

Практичне і наукове значення отриманих результатів полягає в тому, що результати досліджень доповнюють і розширюють існуючі уявлення про механізми фазових переходів першого роду. Вони визначають кінетику процесів самоструктурування речовини від нанорозмірних до галактичних розмірів із широким спектром застосувань як у фундаментальних, так і в прикладних дослідженнях (фізика, астрономія, хімія, біологія, метеорологія, медицина, матеріалознавство) та технології – конденсація та кипіння, сегрегація у твердих та рідких розчинах, або кристалізація та плавлення.

Особистий внесок здобувача. Наукові результати опубліковані у статтях [1–10], які становлять основу дисертації і доповідалися на наукових конференціях [11–22], також результати дисертації додатково відображені у статтях [23–33]. Постановка більшості задач, вирішених у дисертації, формулювання основних ідей та методів дослідження належить здобувачеві, а також він виконував усі розрахунки і брав участь у аналізі результатів.

У статті [1] здобувачем було запропоновано метод найшвидшого спуску на гіперповерхні термодинамічного потенціалу з урахуванням кінетичних факторів для дослідження нуклеації нової фази у моделі регулярного бінарного розчину. У [2] здобувачем було запропоновано і проведено аналіз впливу зміни параметрів стану навколишнього середовища на еволюцію кластера. У статтях [3] і [4] здобувачем було проведено чисельне моделювання на основі кластерної динаміки формування кластерів нової фази на основі узагальненого методу Гіббса для моделі регулярного бінарного розчину. Здобувачем була запропонована гіпотеза, що в узагальненому методі Гіббса контактний кут і каталітичний фактор (фактор зменшення роботи утворення кластера нової фази критичного розміру на твердій поверхні) гетерогенної нуклеації стають залежними від ступеня метастабільності рідини, яку було підтверджено у статті [5] для рідині ван дер Ваальса та у статті [6] для моделі регулярного бінарного розчину. У статтях [7] і [8] здобувачем було виконано теоретичні розрахунки гетерогенної нуклеації нової фази на дефектній твердій поверхні. У статті [9] здобувачем було теоретично досліджено процес закипання рідкої ртуті у імпульсних джерелах нейтронів, що працюють на реакції сколювання (Spallation Neutron Source). В статті [10] здобувачем було проведено теоретичний аналіз процесу зародження пори у зразках переохолодженої діопсидної рідини у процесі кристалізації поверхневого шару зразка.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на семінарах Інституту теоретичної фізики іме-

ні О. І. Ахієзера Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, а також на таких Міжнародних наукових конференціях та семінарах:

- Nucleation and Atmospheric Aerosols. 17th International Conference (August 13-17, 2007, National University of Ireland, Galway, Ireland),
- 4th international workshop “Diffusion and diffusional phase transformations in alloys (DIFTRANS-07)” (July 16-21, 2007, Sofiyivka (Uman) Cherkasy region, Ukraine).
- XIII.th, XVI.th, XVII.th and XVIII.th Research Workshop Nucleation Theory and Applications (Joint Institute of Nuclear Researches, April 1 – 30, 2009, 2012, 2013 and 2014, Dubna, Russia),
- 9-th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids (September 10 – 13, 2009, Foz do Iguaçu, PR, Brazil),
- 3rd International Conference on Quantum Electrodynamics and Statistical Physics (QEDSP2011) (August 29 – September 2, 2011, Kharkov, Ukraine),
- 11th Lähnwitzseminar on Calorimetry 2012 (June 11 - 14, Rostock-Warnemünde, Germany, 2012),
- Crystallization 2012. 10th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids (September 23 – 26, 2012, Goslar, Germany),
- Polymer Group Seminar, Institute of Physics, University of Rostock (February 12, 2013, Germany, Rostock),
- The Eighth International Conference on Material Technologies and Modeling (MMT-2014) (July 28 - August 01, 2014, Ariel University, Ariel, Israel).

Зв’язок праці з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана у відділі теорії конденсованих середовищ і ядерної матерії Інституту теоретичної фізики імені О. І. Ахієзера Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України. Вона є невід’ємною складовою таких проєктів:

- базова програма «Відомче замовлення НАН України на проведення наукових досліджень з атомної науки і техніки Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» на 2006-2010 рр. за темою: «Дифузійні процеси й електронні властивості конденсованих середовищ» (номер держреєстрації 080906UP0010, виконавець);
- базова програма «Відомче замовлення НАН України на проведення наукових досліджень з атомної науки і техніки Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» на 2011-2015 рр. за темою: «Фазові перетворення, явища переносу і електромагнітні процеси в гетерогенних конденсованих системах» (номер держреєстрації 0111U009545, виконавець);

- базова програма «Відомче замовлення НАН України на проведення наукових досліджень з атомної науки і техніки Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» на 2016-2020 рр. за темою: «Електрон-фононні процеси і фазові перетворення в класичних і квантових конденсованих середовищах» (номер держреєстрації 0116U007068, виконавець);
- цільова комплексна програма НАН України «Науково-технічний супровід розвитку ядерної енергетики та застосування радіаційних технологій у галузях економіки» за темою: “Моделювання кінетичних процесів в U-Pu паливі та в конструкційних матеріалах активної зони перспективних ядерних реакторів на швидких нейтронах” (номер державної реєстрації 0111U009547, термін виконання 2011 – 2012 рр., виконавець);
- цільова комплексна програма НАН України «Науково-технічний супровід розвитку ядерної енергетики та застосування радіаційних технологій у галузях економіки» за темою: “Розробка перехідних процесів у перспективному швидкому реакторі з хвилею ядерного горіння та в матеріалах активної зони реакторів четвертого покоління” (номер державної реєстрації 0113U003968, термін виконання 2013 – 2015 рр., виконавець);
- цільова комплексна програма НАН України «Наукове забезпечення розвитку ядерно-енергетичного комплексу та перспективних ядерних технологій» за темою: “Розвиток методів пасивного контролю та керування потужністю перспективного швидкого ядерного реактора з хвилею ядерного горіння та дослідження реакторних матеріалів перспективних ядерних установок” (номер державної реєстрації 0116U007071, термін виконання 2016 – 2018 рр., виконавець);
- цільова комплексна програма НАН України «Ядерні та радіаційні технології для енергетичного сектору і суспільних потреб» за темою: “Розробка методів регулювання потужності перспективного швидкого реактора з хвилею ядерного горіння та моделювання матеріалів для ядерної енергетики наступного покоління” (номер державної реєстрації 0119U101826, термін виконання 2019 – 2021 рр., виконавець);
- проект німецького науково-дослідницького співтовариства (Deutsche Forschungsgemeinschaft) “Nucleation-growth processes in multicomponent systems” (University of Rostock, Germany, 2002, 2003, 2005 – 2009);
- проект німецької служби академічних обмінів (DAAD) “First-order phase transformation in multicomponent finite domains” (Section 322, Code number A/05/24752, University of Rostock, Germany, 2005);
- спільний проект фундаментальних досліджень “ДФФД – БРФФД – 2009” “Кінетичні аспекти формування ансамблів наночастинок при піролізі краплі розчинів при зниженому тиску” (номер державної реєстрації Ф29/377 – 2009, термін виконання 2009 – 2010 рр.);

- проект німецької служби академічних обмінів (DAAD) “Generalized Gibbs’ approach to the thermodynamics of heterogeneous systems: applications to crystallization and cavitation processes in confined systems with non-conserved order parameter” (Section 322, Code number A/11/05260, University of Rostock, Germany, 2011).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 10 наукових статтях у фахових міжнародних виданнях першого та другого квартілю ¹, процитовані понад 230 разів, додаткові результати опубліковані у 8 наукових працях та у 3 главах в монографіях (процитовані понад 140 разів). Результати дисертації доповідалися на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях та семінарах.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, десяти розділів, висновків, та одного додатку. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 369 сторінок, обсяг основної частини складає 344 сторінки, з яких додаток займає 5 сторінок. Робота містить 120 рисунків, з яких 13 повністю займають площу сторінки, та 363 найменування використаних джерел. Дисертаційна робота підготовлена для захисту в формі *наукової доповіді*. Відповідно Наказу Міністерства освіти і науки України № 1220 від 23.09.2019, “за наявності не менше ніж десять публікацій, які розкривають основні наукові результати дисертації, у виданнях, віднесених до першого і другого квартилів (Q1 і Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports, захист може відбуватися у формі наукової доповіді. Під науковою доповіддю розуміють дисертацію, оформлену відповідно розділу II Вимог до оформлення дисертації, затверджених наказом Міністерства освіти і науки України 12 січня 2017 року № 40, зареєстрованих в Міністерстві юстиції України від 03 лютого 2017 року за № 155/30023. Розділами дисертації є публікації здобувача наукового ступеня” [19*].

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, основні задачі та методи досліджень, представлено положення і результати роботи, їхню наукову новизну і практичне значення. Наведено також дані про апробацію результатів дисертаційної роботи, вказано на особистий внесок здобувача і описано структуру дисертації.

У **першому розділі** узагальнений метод Гіббса розвинений для нуклеації нової фази у простій моделі регулярного бінарного розчину [1]. Розглядаючи нуклеацію для ізотермічного ($T = \text{const}$) і ізобаричного ($p = \text{const}$) процесів, зміна вільної енергії Гіббса ΔG , обумовлена утворенням одного кластера у фазі навколишнього середовища, згідно з узагальненим підходом Гіббса [1] у випадку

¹The Journal of Chemical Physics (2004, 2007, 2013, 2014, 2017), Journal of Non-Crystalline Solids (2010, 2011, 2014), European Physical Journal B (2011), Entropy (2019).

нестисливої кластерної фази може бути записана як

$$\Delta G = -n_\alpha \Delta \mu + \sigma A, \quad \Delta \mu = -k_B T f(x, x_\alpha) \quad (1)$$

$$f(x, x_\alpha) = (1 - x_\alpha) \left[\ln \left(\frac{1 - x_\alpha}{1 - x} \right) + 2 \left(\frac{T_c}{T} \right) (x_\alpha^2 - x^2) \right] + \quad (2)$$

$$+ x_\alpha \left\{ \ln \left(\frac{x_\alpha}{x} \right) + 2 \left(\frac{T_c}{T} \right) [(1 - x_\alpha)^2 - (1 - x)^2] \right\},$$

$$\sigma = \tilde{\sigma} (x_\alpha - x)^2, \quad n_\alpha \equiv n_{1,\alpha} + n_{2,\alpha}, \quad (3)$$

де k_B – константа Больцмана, T_c – критична температура розчину, $\tilde{\sigma}$ – параметр, що залежить тільки від температури [15*], $n_{1,2\alpha}$ – кількість частинок першого та другого компонентів у кластері, x_α і x – молярні частки другого компонента в кластері і у фазі навколишнього середовища, відповідно. У наступних обчисленнях будемо вважати, що температура в системі $T = 0.7, T_c$. Ліві бічні гілки бінодальної (x_b) і спінодальної (x_{sp}) кривих для цієї температури розташовані при $x_b \cong 0.0857$ і $x_{sp} \cong 0.2261$ (рис. 1).

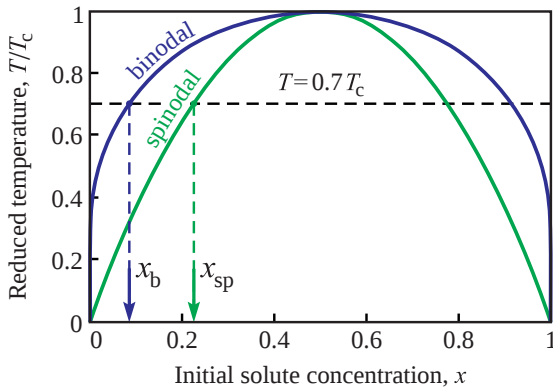


Рис. 1. Фазова діаграма бінарного регулярного розчину з бінодальними і спінодальними кривими

$n_{2,c}/(n_{1,c} + n_{2,c})$) визначаються сідловою точкою поверхні відповідного термодинамічного потенціалу (рис. 3b), що задається рівняннями

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_{i\alpha}} = 0, \quad i = 1, 2. \quad (4)$$

Залежність радіуса критичного кластера R_c , складу $x_{\alpha,c}$ та роботи його формування $\Delta G_c/k_B T$ від x показана на рис. 2.

Визначення траєкторії еволюції кластера в просторі параметрів термодинамічного стану. Основний постулат, сформульований у першому розділі, полягає в такому твердженні: *еволюція кластера повинна йти по долині характерного термодинамічного потенціалу, що йде шляхом найшвидшого спуску (англ. steepest descent) із сідлового пункту [1].*

Зазначена вище долина термодинамічного потенціалу визначається такими

Будемо вважати, що початкові концентрації в фазі навколишнього середовища мають значення в діапазоні $x_b \cong 0.0857 \leq x \leq x_{sp} \cong 0.2261$.

На відміну від класичної теорії нуклеації, коли об'ємні властивості кластера нової фази збігаються з такими для макрофази, тобто кластер однозначно визначається його розміром, в узагальненому підході Гіббса об'ємні властивості кластера нової фази залежать від її розміру, і параметри критичного кластера ($n_{1,c}$, $n_{2,c}$ або R_c , $x_{\alpha,c} =$

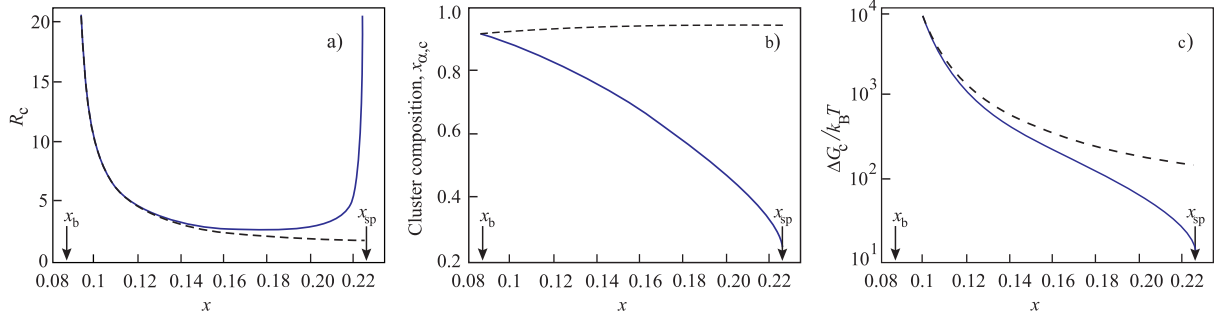


Рис. 2. Залежність критичного радіуса R_c (a), складу $x_{\alpha,c}$ (b), та роботі формування $\Delta G/k_B T$ (c) від x (суцільні криві); для порівняння штриховими кривими показано залежності, які одержано за допомогою класичного підходу Гіббса

міркуваннями: під дією різних незалежних кінетичних механізмів кількість частинок різних компонентів у кластері може змінюватися, що приводить до зміни його розміру і складу. Виходячи з основних припущень термодинаміки незворотних процесів, рушійна сила такої зміни стану пропорційна $\partial\Phi/\partial n_j$, і термодинамічно сприятливий шлях еволюції задається набором рівнянь

$$\frac{dn_{i\alpha}}{dt} = -D_i x_i \Theta \frac{\partial\Phi}{\partial n_{i\alpha}}, \quad \Phi = \frac{\Delta G}{\Delta G_c}, \quad (5)$$

функція Θ залежить від режиму росту кластера (дифузійного або кінетичного). Тут D_i – коефіцієнт часткової дифузії i -го компонента і x_i – його молярна частка в фазі навколишнього середовища. Отже, шлях еволюції кластера залежить не тільки від термодинамічних факторів, але й від коефіцієнтів дифузії різних компонентів.

Як видно з визначення найбільш ймовірного шляху, ми припускаємо, що еволюція кластерів відбувається вздовж траєкторії, що проходить через стан поблизу сідлової точки відповідного термодинамічного потенціалу. Таким чином, вирішується проблема визначення зміни властивостей кластера в процесі їх еволюції.

На рис. 3а показано залежність складу кластера $x_\alpha = n_{2\alpha}/(n_{1\alpha} + n_{2\alpha})$ від його розміру $r = R/R_c$ (R_c – критичний розмір кластера). На рис. 3б показана форма поверхні вільної енергії Гіббса і шлях еволюції кластера в $(n_1/n_c, n_2/n_c)$ -просторі. Тут n_1 і n_2 – кількість частинок першого та другого компонентів у кластері, n_c – загальна кількість частинок в критичному кластері (нижній індекс α опущено для зручності позначень, $x = 0,19$). Весь шлях еволюції кластера можна розділити на три різні частини. У першій частині траєкторії ($A-B$ на рис. 3) склад кластера залишається таким самим, як склад фази навколишнього середовища. Таким чином, уздовж цієї початкової траєкторії ΔG залишається рівним нулю. Цей результат легко зрозумілий з урахуванням того, що в даному інтервалі кластер не можна відрізнити від зовнішньої материнської фази. Отже, реальна еволюція кластера починається в точці B , де кластерний склад починає змінюватися. На наступному етапі $B-C$ склад кластера різко змінюється без істотної зміни його

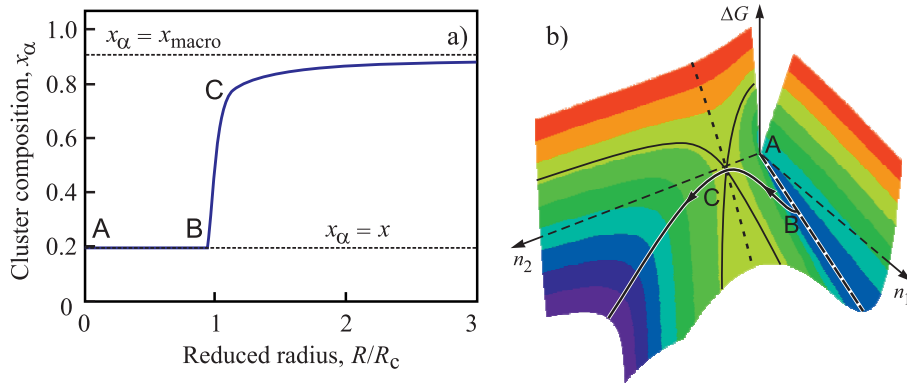


Рис. 3. а) залежність складу кластера $x_\alpha = n_{2\alpha}/(n_{1\alpha} + n_{2\alpha})$ від його розміру $r = R/R_c$; б) форма поверхні вільної енергії Гіббса і шлях еволюції кластера в $(n_1/n_c, n_2/n_c)$ -просторі

розміру. У точці C склад кластера майже відповідає складу нової макроскопічної фази. У третій частині еволюції, починаючи з точки C , кластер зростає ще більше за розміром, але вже з майже постійним складом.

На рис. 4 показана залежність складу кластера x_α від безрозмірного радіуса $r = R/R_c$. Розрахунки проведені для регулярного розчину для різних значень

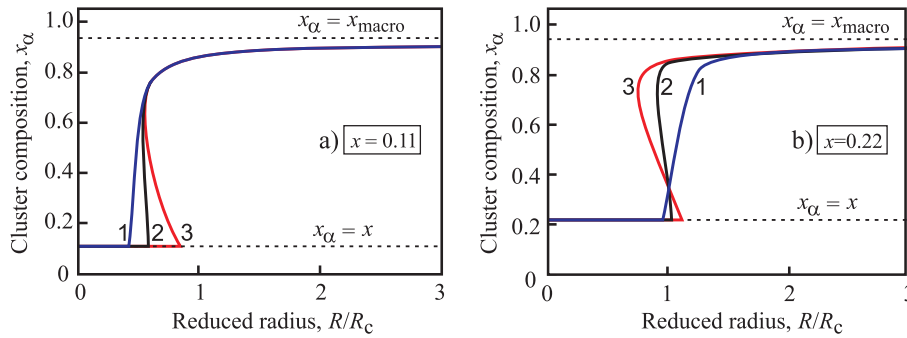


Рис. 4. Залежність складу кластера x_α від безрозмірного радіуса $r = R/R_c$; а) $x = 0.11$, б) $x = 0.22$; 1) $D_1/D_2 = 0.1$, 2) $D_1/D_2 = 1$, 3) $D_1/D_2 = 10$.

молярної частки x другого компонента (тобто $x_2 = x$, $x_1 = 1 - x$) в навколишньому середовищі: $x = 0.11, 0.15, 0.19$ і 0.22 і для різних значень співвідношення коефіцієнтів дифузії: 1) $D_1/D_2 = 0.1$, 2) $D_1/D_2 = 1$, 3) $D_1/D_2 = 10$. Зі збільшенням співвідношення D_1/D_2 положення точки B в траєкторії кластера (див. рис. 3) в просторі її змінних стану зміщується до більш високих значень співвідношення R/R_c . Як видно з рис. 4, найбільш ймовірний шлях еволюції кластера суттєво залежить від співвідношення коефіцієнтів дифузії компонентів розчину.

Схожість процесів нуклеації та спінодального розпаду. Зауважимо, що описана картина за своєю природою дуже схожа на картину Кана-Хілліарда на початковій стадії спінодального розпаду. Таким чином, слідуючи описаному тут узагальненому підходу Гіббса до нуклеації, робимо висновок, що зародкоутворення і спінодальний розпад не різні, але дуже схожі за своєю природою механізми

фазового перетворення. В обох випадках рушійна сила процесу пов'язана зі зміною концентрації в певній області навколишнього середовища. Тільки після того, як зміна складу кластера нової фази буде завершена, подальша еволюція визначається факторами, відомими з класичної теорії, де рушійна сила процесу пов'язана зі зміною розмірів кластерів. Основним результатом, що має практичне значення, є те, що робота утворення кластера критичного розміру в узагальненому методі Гіббса менша, ніж у класичній теорії нуклеації у капілярному наближенні, і зменшується до нуля на спінодалі.

У другому розділі аналізується вплив зміни параметрів стану навколишнього середовища на еволюцію кластера [2]. Такі ефекти мають значення як для аналізу формування нової фази в малих (нанорозмірних) системах, так і для розуміння еволюції ансамблів кластерів у великих (необмежених) системах.

Утворення кластера в бінарному розчині є результатом перерозподілу молекул, кластер нової фази є просторово-однорідною частиною області з складом, відмінним від навколишнього середовища. Молярні частки другого компонента в фазі навколишнього середовища (x_β) і кластері (x_α) визначаємо як $x_\beta = n_{2\beta}/(n_{1\beta} + n_{2\beta})$, $x_\alpha = n_{2\alpha}/(n_{1\alpha} + n_{2\alpha})$. Початковий стан є метастабільним або нестабільним гомогенним станом, $x_\alpha(0) = x_\beta(0) \equiv x$. Для простоти позначень об'єм частинки ω вважається однаковим для обох компонентів і незалежним від складу ($\omega_\alpha = \omega_\beta \equiv \omega$), тоді $(4\pi/3)R^3 = n_\alpha\omega$. Якщо припустити, що кластер радіуса R і складу x_α формується в сферичній області радіуса R_0 і початкового складу x , закони збереження для кількості частинок різних компонентів дають

$$x_\beta = \frac{nx - n_\alpha x_\alpha}{n - n_\alpha} = \frac{x - x_\alpha (R/R_0)^3}{1 - (R/R_0)^3}. \quad (6)$$

Зміна вільної енергії Гіббса ΔG , пов'язаної з утворенням одного кластера в початково однорідній фазі навколишнього середовища, може бути записана як

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = \frac{3}{2} n_\sigma^{1/3} n_\alpha^{2/3} (x_\alpha - x_\beta)^2 + n_\alpha f(x_\beta, x_\alpha) - n f(x_\beta, x), \quad (7)$$

де $f(x_\beta, x_\alpha)$ визначено рівнянням (2), $n_\sigma^{1/3} = (2\tilde{\sigma}/k_B T)(4\pi/3)^{1/3} \omega^{2/3}$, поверхневий натяг між двома макроскопічними фазами з складами x_α і x_β визначаємо відповідно Беккеру [15*] $\sigma = \tilde{\sigma} (x_\alpha - x_\beta)^2$.

Показано, що зі зменшенням розміру системи R_0 робота формування критичного кластера збільшується, а бінодаль і спінодаль переміщуються в область більших пересичень.

Аналіз стабільності кластерів нової фази в спінодальній області показує, що відхилення концентрації $(x_\alpha - x) \sim e^{\gamma(R)t}$ зростає з інкрементом

$$\gamma(k) = -K M k^2 \left[4 \frac{T_c}{T} - \frac{1}{(1-x)x} \right] \left\{ 1 - \frac{1}{k} \left[1 - \frac{k_0^3}{k^3} \right] \right\} \left[1 - \frac{k_0^3}{k^3} \right]^{-2}, \quad (8)$$

де $M = \Theta_0 x (1 - x) [xD_1 + (1 - x) D_2]$. Рівняння (8) подібне до інкременту зростання в класичній теорії Кана-Хіллларда для спінодального розпаду [4*, 5*].

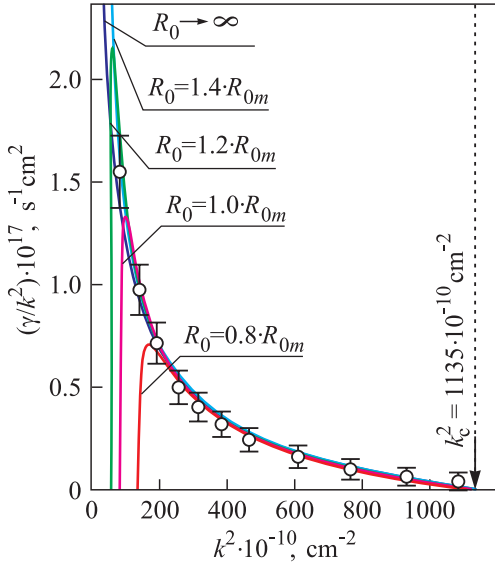


Рис. 5. Залежність $\gamma(k)/k^2$ vs k^2 (криві), символи – експериментальні дані для спінодального розпаду [16*]

На рис. 5 залежність $\gamma(k)/k^2$ vs k^2 (Cahn plot) показана для різних розмірів системи R_0 , а також представлені експериментальні дані для спінодального розпаду в склі $\text{SiO}_2 - 12.5\text{Na}_2\text{O}$ [16*]. Бачимо, що отримана залежність відрізняється за своєю формою від лінійної класичної залежності [4*, 5*], але краще описує експериментальні криві.

На рис. 6 показана еволюція системи трьох кластерів, вона починається за механізмом спінодального розпаду ($x = 0.3$), але через зростання кластерів пересичення зменшується, система стає метастабільною. Нарешті, пересичення зменшується настільки, що розчинення кластерів з меншими розмірами стає необхідною умовою для зростання кластерів більшого розміру, і починається стадія коалесценції в результаті якої залишається тільки один кластер.

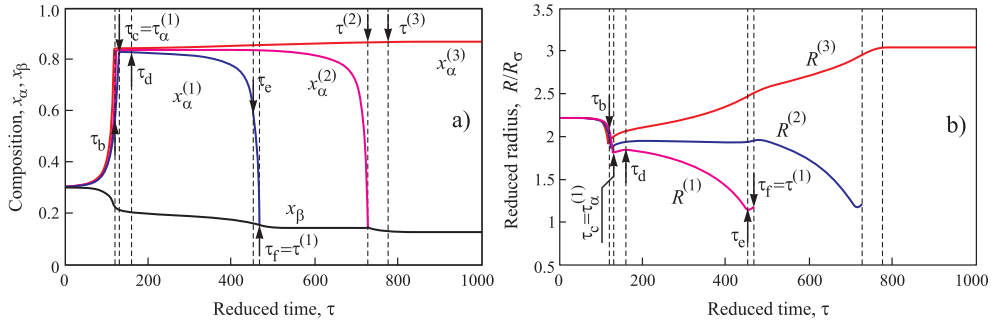


Рис. 6. Залежність складу $x_\alpha^{(i)}, x_\beta$ (a) та розміру $R^{(i)}$ (b) кластерів ($i = 1, 2, 3$) від часу

Таким чином, узагальнений підхід Гіббса дозволяє описати еволюцію системи від спінодального розпаду до стадії коалесценції.

У третьому розділі проаналізована еволюція функції розподілу кластерів за розміром та складом як для метастабільних (нуклеація), так і для нестабільних (спінодальний розпад) початкових станів за допомогою чисельного моделювання на основі кінетичної теорії нуклеації, термодинаміка формування кластерів аналізується на основі узагальненого методу Гіббса для моделі регулярного бінарного розчину [3]. У попередньому аналізі процесів нуклеації-росту в розчинах ми завжди припускали, що потік кластерів до нової фази проходить через сідлову точку характерного термодинамічного потенціалу. Такий сценарій можна вважати

доречним для початкових станів поблизу бінодальної кривої, де термодинамічний бар'єр для нуклеації відносно високий, а також в середній частині метастабільної області, де термодинамічний бар'єр відносно низький, але критичний радіус маленький. Але поблизу спінодальної кривої термодинамічний бар'єр є низьким, критичний радіус (обчислений за допомогою узагальненого підходу Гіббса) знову зростає, і для того, щоб перейти через сідлову точку, повинні бути сформовані дуже великі кластери нової фази. Такий шлях еволюції є несприятливим з кінетичної точки зору, і процесом керуватимуть не термодинамічні, а кінетичні фактори, і основний потік до нової фази проходить не сідло, а деяку точку термодинамічного потенціалу, що відповідає меншому розміру кластера.

Набір рівнянь, що визначає еволюцію функції розподілу кластерів $f(n_1, n_2)$, має вигляд

$$\frac{\partial f(n_1, n_2)}{\partial t} = \quad (9)$$

$$\begin{aligned} &= \omega_1^+(n_1, n_2) \left[f(n_1 + 1, n_2) \exp \left\{ \frac{\Delta g_1(n_1+1, n_2)}{k_B T} \right\} - f(n_1, n_2) \right] \\ &+ \omega_2^+(n_1, n_2) \left[f(n_1, n_2 + 1) \exp \left\{ \frac{\Delta g_2(n_1, n_2+1)}{k_B T} \right\} - f(n_1, n_2) \right] \\ &- \omega_1^+(n_1 - 1, n_2) \left[f(n_1, n_2) \exp \left\{ \frac{\Delta g_1(n_1, n_2)}{k_B T} \right\} - f(n_1 - 1, n_2) \right] \\ &- \omega_2^+(n_1, n_2 - 1) \left[f(n_1, n_2) \exp \left\{ \frac{\Delta g_2(n_1, n_2)}{k_B T} \right\} - f(n_1, n_2 - 1) \right], \end{aligned}$$

$$\omega_1^+(n_1, n_2) = D_1(1 - x)n^{1/3}, \quad \omega_2^+(n_1, n_2) = D_2 x n^{1/3}. \quad (10)$$

Загальний потік кластерів у просторі (n_1, n_2) можна записати у вигляді

$$\mathbf{J}(n_1, n_2, t) = \mathbf{J}_r(n_1, n_2, t) + \mathbf{J}_s(n_1, n_2, t), \quad (11)$$

де

$$J_{r,i}(n_1, n_2, t) = -\omega_i^+(n_1, n_2) \frac{f(n_1, n_2)}{k_B T} \frac{\partial \Delta G(n_1, n_2)}{\partial n_i} \quad (12)$$

регулярна частина потоку ($i = 1, 2$), і

$$J_{s,i}(n_1, n_2, t) = -\omega_i^+(n_1, n_2) \frac{\partial f(n_1, n_2)}{\partial n_i} \quad (13)$$

флуктуаційна частина потоку.

Рівняння (9) вирішено чисельно, показано, що для великих значень D_1/D_2 процес еволюціонує, проходячи через гребінь поверхні потенціалу Гіббса поблизу точки сідла, але зі зменшенням відношення D_1/D_2 точка перетину гребня $(n_{1,r}, n_{2,r})$ все більше і більше відхиляється від точки сідла $(n_{1,c}, n_{2,c})$, так що $n_{2,r} \approx n_{2,c}$, але $n_{1,r} < n_{1,c}$ і зменшується зі зменшенням відношення D_1/D_2 . Це трапляється тому, що при низькій рухливості атомів першого роду системі набагато легше подолати відносно більш високий потенційний бар'єр, але з кластерами, що складаються з меншої кількості частинок n_1 . Таким чином, показано, що максимум

потіку кластерів може проходити не тільки через сідлову точку, але також і через гребінь гіперповерхні термодинамічного потенціалу.

У четвертому розділі за допомогою чисельного моделювання на основі кінетичної теорії нуклеації у бінарному регулярному розчині, що було розвинуто у попередньому розділі, визначається найбільш вірогідний потік кластерів нової фази в просторі розмірів та проведено порівняння з класичною теорією нуклеації [4].

Систему кінетичних рівнянь (9) вирішено чисельно для різних значень міжфазного натягу. Показано, що лише для початкових станів поблизу бінодальної кривої траєкторія еволюції до нової фази протікає через сідлову точку термодинамічної поверхні потенціалу, а для початкових станів, що відповідають вищому пересиченню, потік через гребінь є широким і має максимум не в сідловій точці, а за її межами.

На рис. 7 робота формування критичного кластера показана залежно від пересичення для різних траєкторій еволюції кластерів. Для слабо метастабільних станів класична теорія (ΔG_{CNT}) та узагальнений метод Гіббса (ΔG_c , ΔG_j) призводять до однакових результатів. Для помірно метастабільних станів класична теорія призводить до занадто високих значень роботи утворення критичного кластера, і слід застосовувати термодинамічний аналіз в межах узагальненого підходу Гіббса (ΔG_c). У метастабільній області поблизу спінодальної кривої і в області термодинамічно нестійких початкових станів нуклеації протікає через гребінь, а не через сідлову точку, і справедливий лише кінетичний аналіз в межах узагальненого підходу Гіббса (ΔG_j).

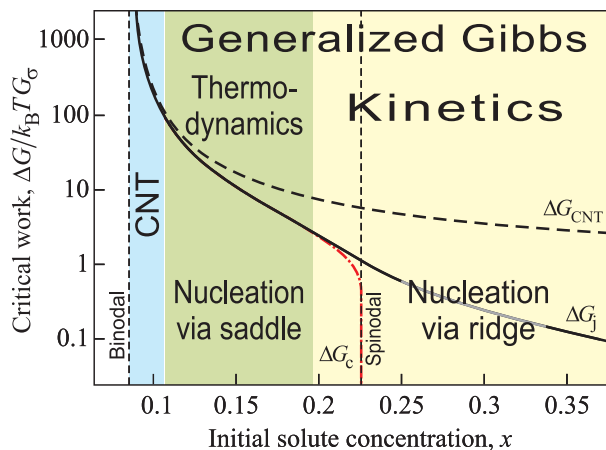


Рис. 7. Робота формування критичного кластера залежно від пересичення

Показано, що можна виділити три області залежно від ступеня нестабільності системи. В першій області, при малому значенні пересичення, результати класичної теорії нуклеації на основі капілярного наближення й узагальненого методу Гіббса майже ідентичні, максимум потоку кластерів нової фази в просторі розмірів проходить через сідлову точку. В другій області, при більшому значенні пересичення, робота створення кластера нової фази помітно менша, ніж в класичній теорії нуклеації, що призводить до істотно більш

високого значення швидкості нуклеації. Максимум потоку в просторі розмірів, як і в першій області, проходить переважно через сідло. У першій і другій областях можна використовувати для розрахунку швидкості нуклеації прості аналітичні вирази через активаційний бар'єр. У третій області, поблизу спінодалі, нуклеація

відбуватиметься не через сідлову точку, а траєкторією, що проходить через гребінь гіперповерхні термодинамічного потенціалу.

У п'ятому розділі узагальнений метод Гіббса розвинений для гетерогенної нуклеації нової фази (конденсації та кипіння) на плоскій твердій поверхні в моделі флюїду ван дер Ваальса [5].

При аналізі враховується той факт, що параметри стану (для однокомпонентної системи це густина) кластерів нової фази (пухирців або крапельок) можуть значно відрізнятися від їхнього значення для відповідних макроскопічних фаз. Тому з'являється додатковий порівняно із класичною схемою параметр, що впливає на поверхневий натяг і кути змочування, і, таким чином, на каталітичну активність поверхні.

Об'ємні властивості нової фази та навколишнього середовища, бінодаль і спінодаль. Для опису об'ємних властивостей навколишнього середовища та новоствореної фази використовується рівняння стану ван дер Ваальса

$$\Pi(\omega, \theta) = \frac{8\theta}{3\omega - 1} - \frac{3}{\omega^2}, \quad (14)$$

де $\Pi \equiv p/p_c$, $\omega \equiv v/v_c$, $\theta \equiv T/T_c$, v , p , і T – молярний об'єм, тиск і температура, v_c , p_c і T_c – значення тих самих параметрів у критичній точці. Хімічний потенціал газу ван дер Ваальса можна записати у вигляді

$$\mu(\omega, \theta) = -\frac{8\theta}{3} \ln(3\omega - 1) + \frac{8\theta\omega}{3\omega - 1} - \frac{6}{\omega}. \quad (15)$$

Положення *спінодалі*, границі між термодинамічно метастабільними та нестабільними станами за відсутності гетерогенних центрів нуклеації (далі будемо використовувати термін «об'ємна спінодаль»), визначається рівнянням $\frac{d}{d\omega}\Pi(\omega, \theta) = 0$. При будь-якому значенні температури нижче критичної ($\theta < \theta_c = 1$) це рівняння має два рішення, які збігаються в критичній точці. Розташування кривої *бінодалі* визначається умовами термодинамічної рівноваги пари (газу) і рідини на плоскій границі (рівність тиску і хімічного потенціалу), тобто вирішенням системи рівнянь

$$\Pi(\omega_{gas}, \theta) = \Pi(\omega_{liq}, \theta), \quad \mu(\omega_{gas}, \theta) = \mu(\omega_{liq}, \theta). \quad (16)$$

При $\theta < \theta_c = 1$ рівняння (16) має два розв'язки – для газу й для рідини. Ці два розв'язки збігаються в критичній точці.

Чисельні розрахунки виконані для температури $\theta = 0.7$. У цьому випадку рівноважні значення густини рідини $\rho_{l,0}$ і пари $\rho_{g,0}$ дорівнюють $\rho_{l,0} = 2.14$, $\rho_{g,0} = 0.128$, а густина рідини на спінодалі є $\rho_{l,sp} = 1.727$, $\rho_{g,sp} = 0.421$.

Робота утворення критичного кластера. Припустимо, що система миттєво переходить у метастабільний стан між бінодаллю й спінодаллю, і після цього тиск і температура підтримуються постійними. Вираз для зміни термодинамічного потенціалу (вільна енергія Гіббса ΔG) для однокомпонентної системи за рахунок

утворення краплі розглянутої форми (сегмент сфери з радіусом R) у паровій фазі на плоскій твердій поверхні може бути записана як

$$\frac{\Delta g(r, \rho_g, \rho_l, \theta)}{k_B T} = \phi(\rho_g, \rho_l) \left[3(\rho_l - \rho_g)^\delta r^2 + 2f(\rho_g, \rho_l, \theta) r^3 \right], \quad (17)$$

де

$$\Delta g \equiv \frac{\Delta G}{G_\sigma}, \quad G_\sigma = \frac{16\pi}{3} \frac{1}{p_c^2 k_B T_c \theta} \Theta^3(\theta), \quad (18)$$

$$r \equiv \frac{R}{R_\sigma}, \quad R_\sigma = \frac{2}{p_c} \Theta(\theta), \quad \sigma_{lg} = \Theta(\theta) (\rho_l - \rho_g)^\delta, \quad \delta = 2.5,$$

Вираз для роботи утворення критичного кластера (17) відрізняється від такого для гомогенної нуклеації наявністю фактора каталітичної активності

$$\phi = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \gamma + (\cos \gamma)^3) = \frac{1}{4} (2 + \cos \gamma) (1 - \cos \gamma)^2, \quad (19)$$

що дорівнює одиниці у випадку гомогенної нуклеації. У межах узагальненого підходу Гіббса контактний кут γ стає залежним від розміру кластера нової фази. Функція f в (17) для нуклеації краплі (пухирця) в парі має вигляд

$$f(\rho_g, \rho_l, \theta) = \Pi(\rho_{l(g)}, \theta) - \Pi(\rho_{g(l)}, \theta) + \rho_{l(g)} \left(\frac{\mu(\rho_{g(l)}, \theta) - \mu(\rho_{l(g)}, \theta)}{p_c v_c} \right), \quad (20)$$

$$\mu(\rho, \theta) = -\frac{8\theta}{3} \ln \left(\frac{3}{\rho} - 1 \right) + \frac{8\theta}{3 - \rho} - 6\rho. \quad (21)$$

Параметри критичного кластера – розмір r_{cr} і густина ρ_{cr} визначаються розв'язанням системи рівнянь $\partial \Delta g / \partial r = 0$, $\partial \Delta g / \partial \rho_{l(g)} = 0$.

Контактний кут і фактор каталітичної активності для плоскої поверхні.

За термінологією, яка використовується для опису процесів у воді, поверхня називається гідрофільною, якщо контактний кут менше 90° , і гідрофобною, якщо контактний кут більше 90° . Таку термінологію ми використаємо й для процесів конденсації та кипіння в газі (рідини) ван дер Ваальса.

Контактний кут визначається виразом

$$\cos \gamma(\rho_g, \rho_l) = \cos \gamma_0 \left(\frac{\rho_{l,0} - \rho_{g,0}}{\rho_l - \rho_g} \right)^{\delta-1}, \quad \cos \gamma_0 = \frac{\sigma_{gs,0} - \sigma_{ls,0}}{\sigma_{lg,0}}, \quad (22)$$

де індексом 0 позначені рівноважні значення величин. Подальші розрахунки проведені при $\gamma_0 = 67^\circ$ для гідрофільної й $\gamma_0 = (180^\circ - 67^\circ) = 113^\circ$ для гідрофобної поверхонь. Зазначимо, що перший множник у (22) такий самий, як і при класичному описі гетерогенної нуклеації, у той час як другий співмножник є наслідком залежності контактного кута від густини рідкої та парової фаз.

Контактний кут буде в інтервалі $0 < \theta < \pi$ за умови виконання нерівності

$$\rho_l > \rho_{lm} \equiv \rho_g + |\cos \gamma_0|^{1/(\delta-1)} (\rho_{l,0} - \rho_{g,0}) , \quad (23)$$

$$\rho_g < \rho_{gm} \equiv \rho_l - |\cos \gamma_0|^{1/(\delta-1)} (\rho_{l,0} - \rho_{g,0}) . \quad (24)$$

Конденсація пари на гідрофільній поверхні. При деякому помірному пересиченні (початкові значення поблизу бінодалі $\rho_{g,0} = 0.128$) профіль вільної енергії Гіббса в (r, ρ) -просторі поблизу критичного зародка має характерну форму сідла (рис. 8а, $\theta = 0.7$, $\rho_g = 0.18$).

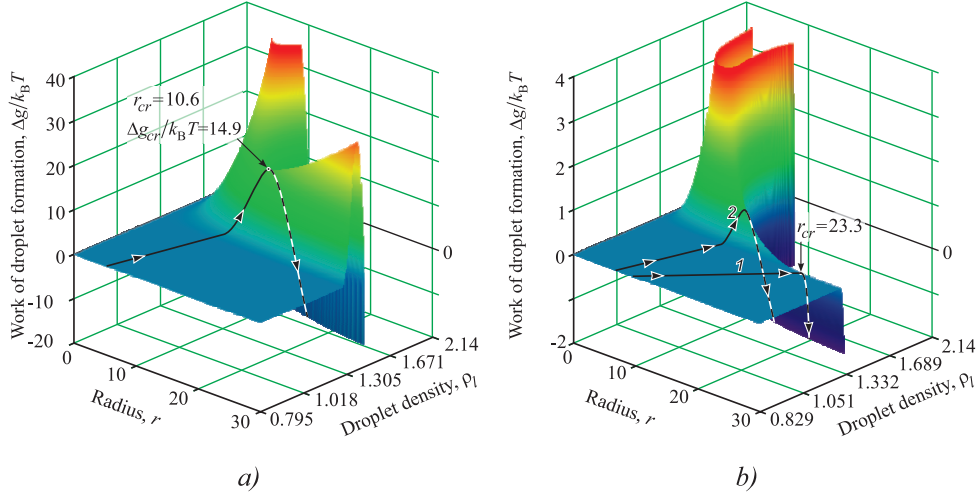


Рис. 8. Профіль вільної енергії Гіббса утворення краплі залежно від параметрів стану краплі для а) метастабільного стану з початковою густиною газу $\rho_g = 0.18$, б) нестабільного стану з $\rho_g = 0.20$

Таке поведіння системи характерно для густини парів аж до значення $\rho_{g,sh} = 0.191$, яке будемо називати *поверхневою спінодаллю* для відмінності від об'ємної спінодалі. Для більших значень густини $\rho_g > \rho_{g,sh}$ існує шлях еволюції до нової фази без активаційного бар'єра (траєкторія 1 на рис. 8, $\theta = 0.7$, $\rho_g = 0.20$). Критичне значення густини, $\rho_{g,sh}$, визначається рішенням рівняння

$$\rho_{lm}(\rho_{g,sh}) = \rho_{cr}(\rho_{g,sh}) , \quad (25)$$

де ρ_{lm} визначається рівнянням (23) і ρ_{cr} – густина критичного кластера (краплі в розглянутому випадку). Густина критичного зародка при $\rho_g > \rho_{g,sh}$ дорівнює $\rho_{lm}(\rho_g)$, і при $\rho_g < \rho_{g,sh}$ дорівнює $\rho_{cr}(\rho_g)$. Залежність параметрів зародка критичного розміру від густини газу представлена на рис. 9а – густина зародка, рис. 9б – критичний радіус, рис. 9с – робота утворення. Зі збільшенням густини пари від значення на бінодалі густина крапельки критичного розміру спадає й порівнюється із густиною навколишньої пари при $\rho_g = \rho_{g,sh}$. Формально при подальшому збільшенні густини пари $\rho_g > \rho_{g,sh}$ густина критичної крапельки також зростає (рис. 9а та рівняння (23)), однак поняття критичної краплі в цій області вже не має фізичного змісту, оскільки її густина не відрізняється від густини пари, а розмір дорівнює нулю. Відповідно до класичної картини, розмір критичної крапельки

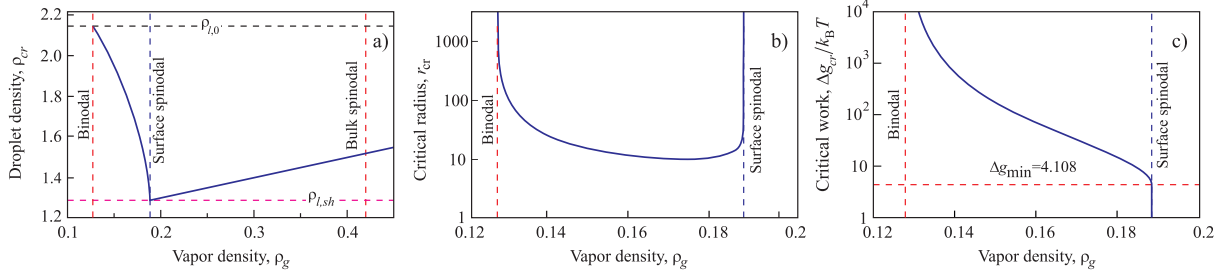


Рис. 9. Залежність параметрів критичної краплі від густини пари при конденсації на гідрофільній поверхні: а) густина, б) розмір, с) робота утворення.

прагне до нескінченності поблизу бінодалі (рис. 9б), і зі збільшенням густини пари, ρ_g , критичний розмір спочатку спадає, однак, на відміну від класичної картини, при подальшому збільшенні густини пари критичний розмір знову починає зростати, прагнучи до нескінченності при $\rho_g = \rho_{g,sh}$. Робота утворення критичного кластера спадає монотонно від нескінченності на бінодалі до деякого кінцевого значення $\Delta g_{cr}/k_B T|_{\rho_g=\rho_{g,sh}} = \Delta g_{min}/k_B T = 4.108$ при $\rho_g = \rho_{g,sh}$ (рис. 9с). Однак для $\rho_g > \rho_{g,sh}$ робота утворення критичного кластера дорівнює нулю, тому в цій точці існує розрив функції $\Delta g_{cr}(\rho_g)$.

Таким чином, можливо зробити висновок, що існування гетерогенних центрів нуклеації приводить до зсуву спінодалі щодо обчисленого термодинамічно значення для гомогенної системи до значення $\rho_g = \rho_{g,sh}$, що залежить від властивостей центрів нуклеації. Тому можна розглядати стан системи в області $\rho_{l,0} < \rho_g < \rho_{g,sh}$ як метастабільний стосовно гетерогенної нуклеації, в області $\rho_g > \rho_{g,sh}$ – як термодинамічно нестабільний, а значення $\rho_g = \rho_{g,sh}$ вважати частиною спінодальної кривої для гетерогенної нуклеації або “поверхневою” спінодаллю. Таким чином, урахування залежності контактного кута від густини рідини в краплі, що зароджується, в узагальненій моделі Гіббса фактично приводить до помітного зсуву спінодалі в область менших пересичень.

Кипіння на гідрофобній поверхні. Для випадку кипіння, каталізованого плоскою твердою поверхнею, аналіз проводиться аналогічно випадку конденсації, тільки при зростанні ступеня метастабільності густини ρ_l знижується, тобто рідина розтягується. Для гідрофобної поверхні ($\gamma_0 = 113^\circ$) в інтервалі між бінодаллю $\rho_{l,0} = 2.14$ і деяким меншим значенням густини $\rho_{l,sh} = 2.01$ профіль вільної енергії Гіббса поблизу критичного зародка має форму сідла в (r, ρ) -просторі. Для $\rho \leq \rho_{l,sh}$ існує безактиваційний шлях еволюції. Граничне значення густини рідини $\rho_{l,sh}$ визначається рішенням рівняння

$$\rho_{gm}(\rho_{l,sh}) = \rho_{cr}(\rho_{l,sh}), \quad (26)$$

де ρ_{gm} визначається (24). Густина критичного пухирця дорівнює $\rho_{gm}(\rho_l)$ при $\rho_l < \rho_{l,sh}$ та $\rho_{cr}(\rho_l)$ при $\rho_l > \rho_{l,sh}$.

Залежність параметрів пухирця критичного розміру від густини рідини

представлена на рис. 10: а) густина пухирця, б) критичний радіус, с) робота утворення. Як можна помітити, графіки рис. 10 значною мірою є дзеркальним відбиттям графіків рис. 9, так що у цьому випадку можуть бути застосовані висновки стосовно конденсації на гідрофільній поверхні.

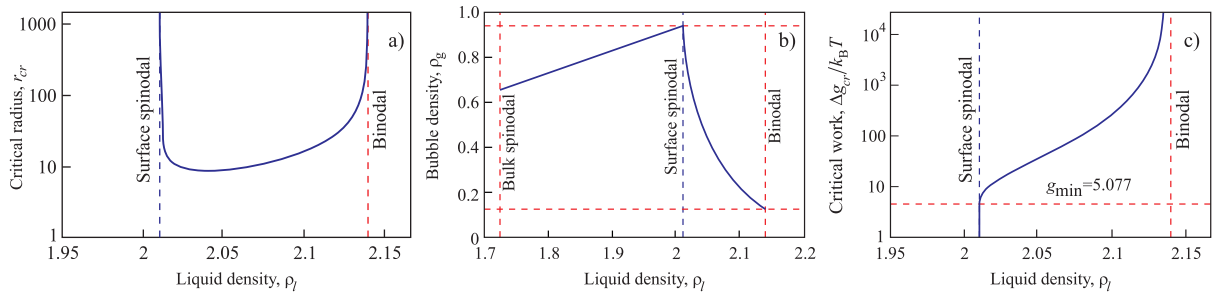


Рис. 10. Залежність параметрів критичного пухирця від густини рідини при кипінні на гідрофобній поверхні: а) густина, б) розмір, с) робота утворення

Еволюція через сідлову точку та через гребінь. З кінетичних причин для системи може виявитися вигідніше вибрати траєкторію еволюції, що переборює невеликий потенційний бар'єр, навіть якщо існує безактиваційний шлях. Подібну поведінку можна чекати й у випадку конденсації та кипіння в гомогенній системі поблизу класичної спінодалі, а також у випадку розглянутої у даному розділі гетерогенної нуклеації поблизу “гетерогенної” спінодалі. При конденсації пари на гідрофільній поверхні еволюція буде проходити, як правило, не через сідлову точку (див. рис. 8b, шлях 1), але через гребінь поверхні термодинамічного потенціалу (шлях 2).

Таким чином, урахування залежності контактного кута від густини зародка в узагальненій моделі Гіббса у випадку нуклеації краплі з пари на гідрофільній каталітичній поверхні й у випадку нуклеації пухирця на гідрофобній поверхні дає в цілому однаковий результат: відбувається зсув спінодалі (порівняно з гомогенною нуклеацією) в область менших значень метастабільності, тобто область нестабільності розширюється за рахунок зменшення області метастабільності. При цьому зберігаються такі особливості процесу, як дивергенція критичного радіуса на новій, гетерогенній спінодалі й можливість нуклеації через гребінь потенціалу, отримані для гомогенної нуклеації.

Підкреслимо, що узагальнений підхід Гіббса дає такі ж результати, як і класична теорія нуклеації, поблизу бінодалі, але помітно відрізняється при досить великому ступені метастабільності, тобто поблизу спінодалі. Тому розглянутий підхід актуальний саме для кавітаційних процесів, які відбуваються переважно при великому ступені метастабільності.

У шостому розділі в узагальненому підході Гіббса проведений теоретичний аналіз гетерогенної нуклеації в бінарному регулярному розчині на плоскій твердій поверхні [6] аналогічно тому, як це було зроблено для газу ван дер Ваальса у п'ятому розділі. Однак, як уже було зазначено вище, R є радіусом кривизни

поверхні кластера, що граничить із вихідним розчином, і може набувати позитивних та нескінченних значень. Тому зручніше як незалежні змінні для опису стану кластера замість (r, x) використовувати кількість атомів у кластері, (n_1, n_2) .

Висока змочуваність. Якщо поверхня гідрофільна, то для помірного пересичення гіперповерхня, що моделює роботу формування кластерів нової фази, має типову форму сідла у (n_1, n_2) -просторі поблизу стану, що відповідає параметрам критичного кластера (n_1 та n_2 – кількість атомів першого та другого сорту у кластері).

Приклад такої гіперповерхні показаний на рис. 11а для макроскопічного рівноважного контактного кута $\gamma_0 = 90^\circ$ ($T/T_c = 0,7$, $x = 0,17$). У цьому випадку профіль потенціалу Гіббса відповідає тому, що отриманий для випадку гомогенної нуклеації, помноженому на коефіцієнт 0,5 (оскільки кластер – це півсфера, то він має вдвічі менший об'єм і роботу формування), з долиною при $x_\alpha = x = 0,17$ і сідлом у точці, що відповідає критичному кластера.

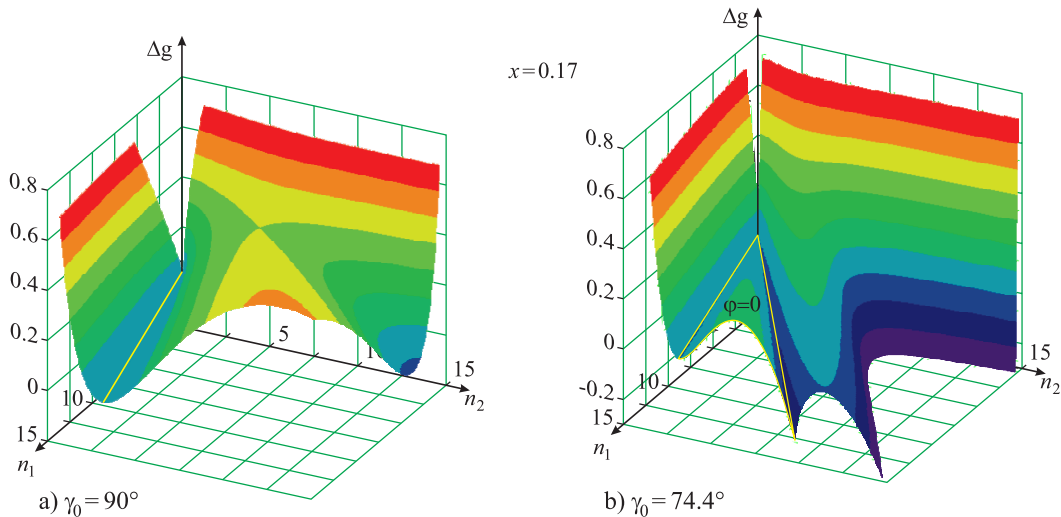


Рис. 11. Профіль потенціалу Гіббса утворення кластера для різних значень контактного кута γ_0 : а) $\gamma_0 = 90^\circ$, б) $\gamma_0 = 74.4^\circ$. Температура $T/T_c = 0.7$, $x = 0.17$. Виділено діапазон зі значенням коефіцієнта каталітичної активності $\varphi = 0$

Ситуація суттєво змінюється, коли γ_0 зменшується. Ця зміна типу поведінки проілюстрована на рис. 11б, який показує профіль потенціалу Гіббса утворення кластера для $\gamma_0 = 74.4^\circ$.

Коли контактний кут зменшується, зменшується робота створення критичного кластера, також з'являється область $x < x_\alpha < x_{\alpha,0}$, де коефіцієнт каталітичної активності $\varphi = 0$. Такий тип поведінки показаний на рис. 11б для $\gamma_0 = 74.4^\circ$. Межа цієї області, тобто значення $x_{\alpha,0}$, визначається рівнянням

$$x_{\alpha,0} = (x_b^{(r)} - x_b^{(l)}) \cos \gamma_0 + x. \quad (27)$$

Область $\varphi = 0$ розширюється зі зменшенням значення параметра γ_0 . У цьому діапазоні внесок міжфазної границі у вільну енергію Гіббса дорівнює нулю, і

робота формування кластера визначається тут виключно об'ємним внеском.

У разі, якщо склад оточуючої фази наближається до значення $x = x_{ss}^{(hw)}(\gamma_0)$ (верхній індекс hw означає високу змочуваність), робота формування критичного кластера при $x_\alpha = x_{\alpha,0}$ стає рівною нулю (для даного значення $x = 0.17$ це має місце при $\gamma_0 = 76.228^\circ$). Тут $x_{ss}^{(hw)}(\gamma_0)$ – корінь рівняння

$$x_{\alpha,0} \left(x_{ss}^{(hw)}(\gamma_0), \gamma_0 \right) = x_{\alpha,ll} \left(x_{ss}^{(hw)}(\gamma_0) \right), \quad (28)$$

$x_{\alpha,0}$ визначається (27) та $x_{\alpha,ll}$ рівнянням $f(x_{\alpha,ll}, x) = 0$ (див. рівняння (2)).

Для ще менших значень рівноважного контактного кута еволюція кластерів із композиціями, близькими до $x_{\alpha,0}$, може тривати без необхідності подолання потенційного бар'єра, тобто за сценарієм утворення фаз, подібним до спінодального розпаду (рис. 11b). Для цих кластерів зі складом $x_\alpha \approx x_{\alpha,0}$ контактний кут дуже малий або дорівнює нулю. У області $x_{\alpha,ll} < x_\alpha \leq x_{\alpha,0}$, де зникає контактний кут, змочування ідеальне, і кластери нової фази більш доцільно трактувати як плоскі островці, а не як сферичні сегменти, що формуються в діапазоні $x_\alpha > x_{\alpha,0}$.

Параметри критичного кластера залежно від початкового пересичення проілюстровані на рис. 12 (а – склад критичного кластера $x_{\alpha,cr}$, б – критичний розмір, n_{cr} , с – робота створення критичного кластера Δg_{cr}) для різних значень контактного кута $\gamma_0 = 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ, 90^\circ$, та 180° (останнє значення відповідає випадку гомогенної нуклеації). Зі збільшенням пересичення, починаючи з початкових станів, близьких до бінодальної кривої, концентрація атомів другого компонента в критичному кластері $x_{\alpha,cr}$ спочатку зменшується і досягає свого мінімуму (пунктирна крива на рис. 12а), при $x = x_{ss}^{(hw)}(\gamma_0)$, подальшим збільшенням пересичення $x_{\alpha,cr}$ лінійно зростає.

Відповідно до класичної картини розмір критичного кластера прямує до нескінченності для початкових станів навколишньої фази поблизу бінодалі, і при збільшенні пересичення критичний розмір спочатку зменшується. Однак, на відміну від класичної картини, у підході до граничного значення $x = x_{ss}^{(hw)}$ критичний розмір кластера починає знову збільшуватися і сягає нескінченності на $x = x_{ss}^{(hw)}$.

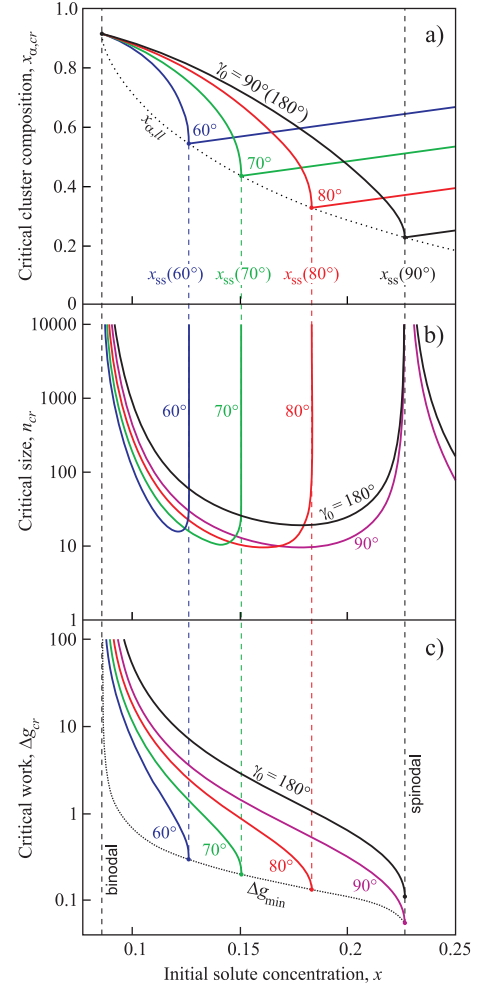


Рис. 12. Параметри критичного кластера в залежності від початкового пересичення: а) склад $x_{\alpha,cr}$, б) розмір n_{cr} , с) робота формування Δg_{cr}

При $x > x_{ss}^{(hw)}$ критичного кластера в класичному розумінні не існує. Термодинамічна еволюція кластера починається з $n = 0$ (або фізично з однієї структурної одиниці) і проходить через долину в $x = x_{\alpha,0}$ (див. рис. 11f). Ця долина відокремлена від кінцевого стану деяким бар'єром. Виходячи з цієї картини, ми можемо очікувати, що фазовий перехід відбуватиметься в таких станах у два етапи: по-перше, шляхом утворення плоскої острівної фази, а потім другої стадії – формування стану кінцевої фази із кластерами у формі сферичних сегментів. Деталі такого шляху еволюції можуть бути отримані на основі рішення відповідного набору кінетичних рівнянь, використовуючи узагальнений підхід Гіббса для термодинамічного опису. Для розглянутих варіантів складу навколишньої фази робота формування критичного кластера монотонно зменшується від нескінченності (для початкових станів на бінодальній кривій) до $x = x_{ss}^{(hw)}$, де він виявляє розрив. Він має кінцеве значення $\Delta g_{cr}(x_{ss}^{(hw)}) = \Delta g_{min}$ (пунктирна крива на рис. 12с) при $x = x_{ss}^{(hw)}$, однак при будь-яких значеннях $x > x_{ss}^{(hw)}$ робота формування критичного кластера однаково дорівнює нулю, тобто $\Delta g_{cr}|_{x > x_{ss}^{(hw)}} = 0$. Мінімальні значення, $x_{\alpha,0}$ та Δg_{min} , показані пунктирними кривими на рис. 12а і с, не мають реального фізичного значення. Вони відповідають кластерам нескінченного розміру, які неможливо реалізувати в системі. Замість формування дуже великого (критичного) кластера для метастабільних та нестабільних початкових станів поблизу спінодальної кривої еволюція до нової фази, як правило, буде проходити через хребет відповідного рельєфу термодинамічного потенціалу, а не через сідлову точку.

Зауважимо також, що гетерогенна нуклеація при $\gamma_0 = 90^\circ$ протікає аналогічно гомогенній нуклеації, що характеризується $\gamma_0 = 180^\circ$. Дійсно, в цьому випадку контактний кут не залежить від параметрів (складу) кластера, $\gamma = \gamma_0 = 90^\circ$, залежності $x_{\alpha,cr}(x)$ однакові як для гетерогенної, так і для гомогенної нуклеації, але робота формування критичного кластера та його розмір n_{cr} , у два рази менше, ніж для гомогенної нуклеації.

Аналогічна поведінка спостерігалася при аналізі конденсації та кипіння у рідині ван дер Ваальса на плоских поверхнях (див. рис. 8 і 9). Отже, можемо зробити висновок, при гетерогенній нуклеації може відбуватися зсув спінодальної кривої від значення для гомогенної системи ($x = x_{sp}^{(l)}$, як показано на рис. 1), до значення $x = x_{ss}^{(hw)} \leq x_{sp}^{(l)}$, на яке додатково впливають властивості твердої поверхні. Тому ми можемо розглядати інтервал пересичення $x_b^{(l)} < x < x_{ss}^{(hw)}$ щодо гетерогенної нуклеації як метастабільну область, а інтервал $x > x_{ss}^{(hw)}$ – як область термодинамічно нестабільних станів. Значення складу навколишньої фази $x = x_{ss}^{(hw)}$ слід розглядати як частину спінодальної кривої щодо гетерогенної нуклеації. Повні спінодальні криві $x_{ss}^{(hw)}(T)$ представлені в лівій частині рис. ?? для різних значень рівноважного макроскопічного контактного кута $\gamma_0 = 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ$ та 90° .

Таким чином, в узагальненому підході Гіббса існування плоскої твердої поверхні призводить ефективно до значного зсуву спінодалі, так що метастабільна область зменшується, а нестабільна збільшується порівняно з випадком гомогенної нуклеації. Однак зберігаються усі основні особливості, знайдені для гомогенної нуклеації, такі як розбіжність радіуса критичного кластера або зменшення до нуля роботи формування критичного кластера поблизу спінодальної кривої.

Мала змочуваність. Аналіз проведено для різних значень контактного кута $\gamma_0 = 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ, 120^\circ$, а також для гомогенної нуклеації, $\gamma_0 = 180^\circ$. Для $x_b^{(l)} < x < x_{ss}^{(lw)}$ границя гетерогенної нуклеації $x_{ss}^{(lw)}$ визначається подібно (28) як корінь рівняння $x_{\alpha,\pi} \left(x_{ss}^{(lw)}(\gamma_0), \gamma_0 \right) = x_{\alpha,cr}^{(hom)} \left(x_{ss}^{(lw)}(\gamma_0) \right)$, нуклеація відбувається гетерогенно, розмір і робота утворення критичного кластера менше, ніж для гомогенної нуклеації. Тут $x_{\alpha,\pi} = - \left(x_b^{(r)} - x_b^{(l)} \right) \cos \gamma_0 + x$, і $x_{\alpha,cr}^{(hom)}$ – це склад критичного кластера у випадку гомогенної нуклеації, тобто для $\varphi = 1$, індекс lw означає низьку змочуваність (low wettability). У даному випадку вплив гетерогенності на нуклеацію набагато менше, ніж у випадку високої змочуваності.

Швидкість нуклеації можна записати як $J = J_0 \exp(-\Delta G_{cr}/k_B T)$, де $J_0 = \beta Z C_0$ (β – швидкість приєднання мономерів (атомів, молекул) газу до критичного газового кластера, C_0 – концентрація цих мономерів у навколишній фазі й Z – фактор Зельдовича). На рис. 13 порівнюються відносні швидкості нуклеації, J/J_0 , які визначено за допомогою узагальненого підходу Гіббса (суцільні криві), та класичного підходу Гіббса у капілярному наближенні (пунктирні криві) для різних значень контактного кута, $\gamma_0 = 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ$ та 90° . Розрахунки проводились для $T_c = 1143$ К, $T = 0.7T_c$, $a = 3.65 \cdot 10^{-10}$ м, $\sigma_{\alpha\beta,0} = 0.08$ Дж/м², $G_\sigma = 61.6 k_B T$ та $R_\sigma = 3.087 a$. Як бачимо, швидкості нуклеації, визначені відповідно до узагальненого підходу Гіббса, зростають із пересиченням і досягають свого максимального значення J_0 при $x \geq x_{ss}^{(hw)}(\gamma_0)$. Швидкості нуклеації у класичному підході значно менші для всіх значень контактного кута.

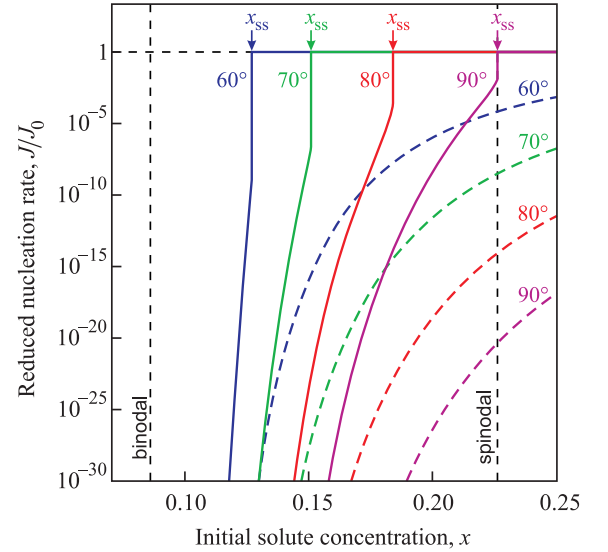


Рис. 13. Порівняння швидкостей нуклеації J/J_0 , які визначено за допомогою узагальненого підходу Гіббса (суцільні криві) та класичного підходу Гіббса у капілярному наближенні (пунктирні криві)

із пересиченням і досягають свого максимального значення J_0 при $x \geq x_{ss}^{(hw)}(\gamma_0)$. Швидкості нуклеації у класичному підході значно менші для всіх значень контактного кута.

У цьому розділі розглянуто гетерогенна нуклеація крапельки рідини в пересиченій парі в кінчній порі в межах узагальненого підходу Гіббса [7]. Рівняння ван дер Ваальса (14) обране як модельне для аналізу основних

кількісних характеристик процесу, аналогічно тому, як це було зроблено для

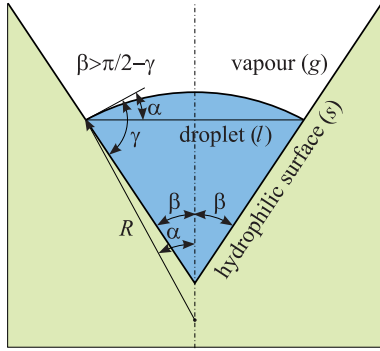


Рис. 14. Гетерогенна нуклеація краплі в конусній порі на гідрофільній твердій поверхні

гомогенної нуклеації. Як і в останньому випадку, при аналізі враховується той факт, що параметри стану (для однокомпонентної системи це густина) кластерів нової фази (крапельок) можуть значно відрізнятися від їхнього значення для відповідних макроскопічних фаз.

Визначимо параметри краплі критичного розміру, що сформувалася в конусній порі на гідрофільній твердій поверхні (див. рис. 14). Вираз для зміни термодинамічного потенціалу ΔG для однокомпонентної системи за рахунок утворення краплі розглянутої форми у паровій

фазі як у класичному, так і в узагальненому підходах Гіббса можуть бути записані як (17), але фактор каталітичної активності ϕ визначається не через контактний кут γ (див. (19), (23)), а через кут α (див. рис. 14) і через кут конуса β :

$$\frac{\Delta g(r, \rho_g, \rho_l, \theta)}{k_B T} = \phi(\gamma, \beta) \left[3(\rho_l - \rho_g)^\delta r^2 + 2f(\rho_g, \rho_l, \theta) r^3 \right], \quad (29)$$

$$\phi(\gamma, \beta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha + \operatorname{ctg} \beta \cdot \sin \alpha), \quad \alpha = \gamma + \beta - \frac{\pi}{2}. \quad (30)$$

Для плоскої поверхні ($\beta = 90^\circ$) $\alpha = \gamma$ і вираз (30) збігається з (22).

При малому значенні контактного кута $\gamma < \pi/2 - \beta$ кривизна й поверхнева складова вільної енергії негативні ($\alpha < 0$), і нуклеація неможлива, тому будемо розглядати тільки випадок $\gamma > \pi/2 - \beta$, представлений на рис. 14.

З (30) одержуємо

$$\cos \alpha = \sqrt{1 - \cos^2 \gamma} \cdot \cos \beta + \sin \beta \cdot \cos \gamma. \quad (31)$$

$$\sin \alpha = -\cos \beta \cdot \cos \gamma + \sqrt{1 - \cos^2 \gamma} \cdot \sin \beta, \quad (32)$$

де $\cos \gamma$ як функція ρ_g, ρ_l визначається (22). Кут α буде більше нуля тільки при $\rho_l > \rho_{lm}$, де ρ_{lm} визначається виразом

$$\rho_{lm} = \rho_g + (\rho_{l,0} - \rho_{g,0}) \left| \frac{\cos \gamma_0}{\sin \beta} \right|^{\frac{1}{\delta-1}}. \quad (33)$$

Поверхнева спінодаль $\rho_{g,sh}$, як і раніше, визначається рішенням рівняння (25) $\rho_{gm}(\rho_{l,sh}) = \rho_{cr}(\rho_{l,sh})$, де ρ_{lm} визначається (33), ρ_{cr} — густина рідини в краплі критичного розміру.

Аналіз виразу (29) для плоскої поверхні ($\beta = 90^\circ$) і конусної пори ($\beta = 60^\circ$) показує, що при деякому помірному пересиченні (початкові значення поблизу бінодалі $\rho_{g,0} = 0,128$) профіль вільної енергії Гіббса в (r, ρ) -просторі поблизу критичного зародка має характерну форму сідла. Така поведінка системи

характерна для густини парів аж до значення поверхневої спінодалі $\rho_{g,sh}$, для обраних параметрів розрахунку ($\theta = 0,7$, $\gamma_0 = 0,67^\circ$) $\rho_{g,sh} = 0,191$ при $\beta = 90^\circ$ і $\rho_{g,sh} = 0,178$ при $\beta = 60^\circ$. Для більших значень густини, $\rho = \rho_{g,sh}$ існує шлях еволюції до нової фази без активаційного бар'єра.

Густина критичного зародка при $\rho_g > \rho_{g,sh}$ дорівнює $\rho_{lm}(\rho_g)$ і при $\rho_g < \rho_{g,sh}$ дорівнює $\rho_{cr}(\rho_g)$. Залежність параметрів зародка критичного розміру від густини газу представлена на рис. 15: а) густина зародка, б) критичний розмір, с) робота утворення. Зі збільшенням густини пари від значення на бінодалі густина

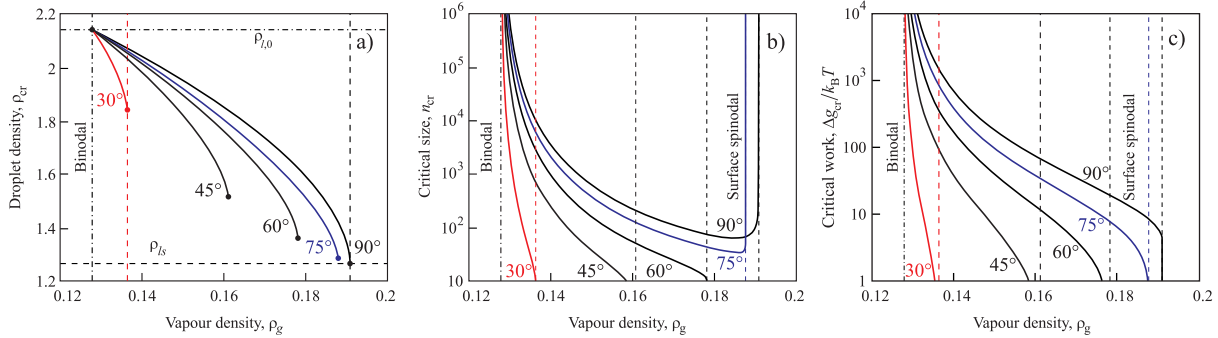


Рис. 15. Залежність параметрів критичної краплі від густин пари при конденсації на гідрофільній поверхні: а) густина, б) розміру, с) робота утворення

крапельки критичного розміру зменшується аж до $\rho_g = \rho_{g,sh}$. Формально при подальшому збільшенні густини пари $\rho_g \geq \rho_{g,sh}$ густина критичної крапельки також лінійно зростає (див. рис. 15а та рівняння (33)). Відповідно до класичної картини розмір критичної крапельки прямує до нескінченності поблизу бінодалі (рис. 15б), та зі збільшенням густини пари ρ_g критичний розмір зменшується, а при $\rho_g \geq \rho_{g,sh}$ критичний розмір дорівнює нулю. Однак зазначимо, що радіус кривизни краплі прямує до нескінченності при збільшенні густини пари до значення $\rho_g = \rho_{g,sh}$. Робота утворення критичного кластера зменшується від нескінченності на бінодалі до нуля при $\rho_g = \rho_{g,sh}$ (рис. 15с).

Отже, можемо зробити висновок, що існування гетерогенних центрів нуклеації приводить до зсуву спінодалі щодо обчисленого термодинамічно значення у разі гомогенної системи до значення $\rho_g = \rho_{g,sh}$, яке залежить від властивостей центрів нуклеації.

У розглянутому випадку конусоподібної пори $\rho_{g,sh}$ зменшується зі зменшенням кута конуса β до значення ρ_{g0} при $\beta = \pi/2 - \gamma_0$ (див. рис. 16). Тому можна розглядати стан системи в області $\rho_{l,0} < \rho_g < \rho_{g,sh}$ як метастабільний стосовно гетерогенної нуклеації, в області $\rho_g > \rho_{g,sh}$ — як термодинамічно нестабільний, а значення $\rho_g = \rho_{g,sh}$ вважати частиною

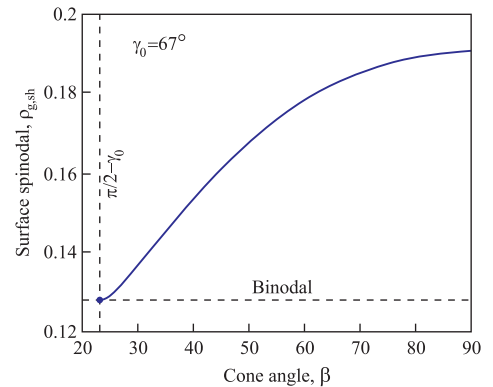


Рис. 16. Залежність положення гетерогенної спінодалі $\rho_{g,sh}$ від кута конуса β

Рис. 16. Залежність положення гетерогенної спінодалі $\rho_{g,sh}$ від кута конуса β

спінодальної кривої для гетерогенної нуклеації.

Таким чином, урахування залежності контактного кута від густини рідини в краплі, що зароджується, в узагальненій моделі Гіббса фактично призводить до помітного зсуву спінодалі в область менших пересичень, тобто область нестабільності розширюється за рахунок зменшення області метастабільності. В міру зменшення кута конуса пори гетерогенна спінодаль також наближається до бінодалі, і область метастабільності звужується, а область нестабільності розширюється. При цьому зберігаються такі особливості процесу, як дивергенція критичного радіуса на новій, гетерогенній спінодалі й можливість нуклеації через гребінь потенціалу, отримані для випадку гомогенної нуклеації в попередніх розділах.

У восьмому розділі в узагальненому підході Гіббса проведений теоретичний аналіз гетерогенної нуклеації в бінарному регулярному розчині на дефектній твердій поверхні (конічна пора, див. рис. 14) [8], аналогічно тому, як це було зроблено для газу ван дер Ваальса у сьомому розділі. Показано, що узагальнений підхід Гіббса до опису сегрегації в бінарному регулярному розчині на дефектній твердій поверхні дає в цілому результат, подібний тому, що й отриманий в попередньому розділі при аналізі гетерогенного зародкоутворення в однокомпонентній рідині ван дер Ваальса: наявність гетерогенних центрів нуклеації призводить до значного зсуву спінодалі порівняно з гетерогенною нуклеацією на планарній поверхні. Зі зменшенням кута конуса пори гетерогенна спінодаль наближається до бінодалі, і область метастабільності звужується за рахунок розширення області нестабільності, показано також, що існує граничний кут конуса пори, менше якого формування нової фази проходить безбар'єрно. Це означає, що діапазон спочатку метастабільних станів зменшується за рахунок збільшення області нестійкості, що приводить до збільшення швидкості зародкоутворення. Цей ефект підсилюється в міру зменшення кута конуса пори й зменшення рівноважного контактного кута.

У дев'ятому розділі на прикладі ртуті наводяться результати дослідження гомогенної нуклеації пухирців у металевому теплоносії на основі модифікованого підходу Гіббса і порівнюється з класичною теорією нуклеації [9]. Опромінення рідких металів (зазвичай ртуті) протонними пучками є одним з найбільш відомих способів отримання високоінтенсивних багатоцільових нейтронних пучків. Цей метод використовувався в різних існуючих об'єктах, а також планується використовувати його у імпульсних джерелах нейтронів, що працюють на реакції сколювання (Spallation Neutron Source). На жаль, при адсорбції протонного пучка високої інтенсивності в рідині нейтрони не єдині випромінювані частинки; з області адсорбції також буде випромінюватися хвиля тепла і тиску. Збільшення температури і зниження тиску (в негативному періоді хвилі тиску) може викликати кавітацію в рідині. Потім бульбашки металевих парів протікають з рідиною, а при

досягненні областей високого тиску і низьких температур вони руйнуються, що може призводити до серйозних пошкоджень сусідніх твердих структур. Це явище називається кавітаційною ерозією і є одним з основних факторів, що може значно скоротити термін служби конструкційних матеріалів.

Для опису ртуті (Hg) як у рідкій, так і в газоподібній фазах використано модифіковане рівняння стану важкого рідкого металу Редліха та Квонга (Redlich and Kwong), яке в безрозмірних змінних набуває вигляду

$$\Pi(\theta, \omega) = \frac{\theta}{\chi_c(\omega - \beta)} - \frac{\alpha(\theta)}{\omega(\omega + \xi)}, \quad (34)$$

де $\chi_c = p_c v_c / RT_c$ – приведена критична стискальність і

$$K(\theta) = 1.106697 - 0.106697 \cdot \exp\left(\frac{\theta - 1}{0.17026}\right), \quad (35)$$

$$\alpha(\theta) = \frac{a_c \theta^n}{p_c v_c^2} = \alpha \theta^n, \quad \beta = \frac{b}{v_c}, \quad \xi = \frac{c}{v_c}, \quad (36)$$

$\alpha = 2.5272$, $\beta = 0.3952$, $\xi = -0.16567$, $n = -0.0284127$, $v_c = 1.797 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, $\rho_c = 5566 \text{ кг/м}^3$, $p_c = 158 \cdot 10^6 \text{ Па}$, $T_c = 1762 \text{ К}$.

Ізотерми ртуті для рівняння стану (34) для різних значень температури $\theta = 0.4, 0.65, 0.8, 0.891, 0.95$ і 1 представлені на рис. 17, пунктирна й штрихпунктирна лінії позначають бінодаль і спінодаль, відповідно.

З рис. 17 бачимо, що існують два класи ізотерм: для першого $\theta > \theta_s$ тиск позитивний $p > 0$, у той час як для другого класу $\theta < \theta_s$ тиск може бути як позитивним, так і негативним. Параметр θ_s визначається розв'язком рівняння $\Pi_l(\omega_{sp}(\theta_s), \theta_s) = 0$, $\theta_s \approx 0.891$.

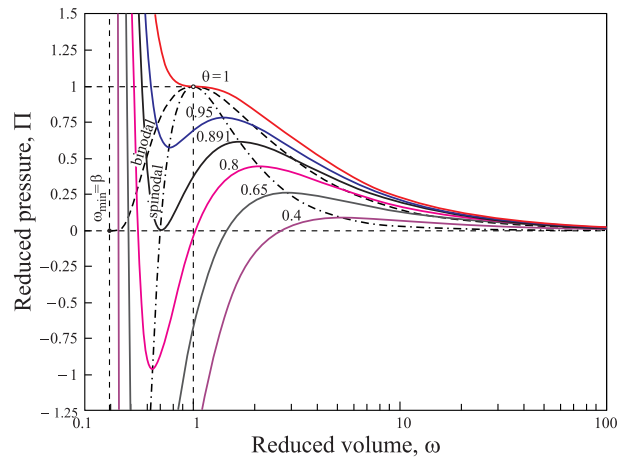


Рис. 17. Положення бінодалі й спінодалі та ізотерми ртуті (34)

Робота утворення критичного кластера. Припустимо, що система миттєво переводиться в метастабільний стан між бінодаллю й спінодаллю з боку рідини. Тоді в рідині можуть виникати і збільшуватись пухирці, визначимо параметри кластера (пухирця) критичного розміру. Загальний вираз для зміни термодинамічного потенціалу (вільної енергії Гіббса) ΔG однокомпонентної системи при утворенні сферичного пухирця радіуса R визначаються (17), (20).

На рис. 18 показана залежність швидкості нуклеації від температури для різних значень тиску $p = -5, 0, 2, 5$ та 10 бар (використано значення предекспоненційного фактора $J_0 = 10^{41} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$).

Бачимо, що у цьому випадку гомогенна нуклеація можлива тільки при високій температурі близько 1570K, але також слід зауважити, що гетерогенна нуклеація пухирців можлива при менших температурах.

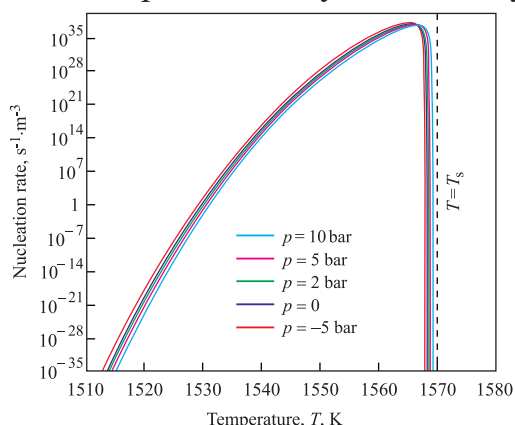


Рис. 18. Залежність швидкості нуклеації від температури для різних значень тиску $p = -5, 0, 2, 5$ та 10 бар

існує способу боротьби з тепловим ударом. Тому у даному підрозділі аналіз орієнтований на розрахунок ступеня підвищення температури, роботи критичного кластера і швидкості нуклеації. Показано, що швидкість гомогенної нуклеації, розрахована за узагальненої моделі Гіббса, на кілька порядків вище, ніж прогнозує класична теорія, але при розглянутих умовах процесу низька навіть після адсорбції декількох імпульсів протонів, тому ймовірність кавітаційних процесів незначна.

У **десятому розділі** проведено теоретичний аналіз нуклеації пори у процесі кристалізації невеликого зразка переохолодженої діопсидної рідини [10]. Основним механізмом передбачається такий: через невідповідність густини кристалічної та рідкої фаз зростання кристалічного шару на поверхні зразка призводить до рівномірного розтягування інкапсульованої рідини і, подібно до кавітації в простих рідинах, до нуклеації однієї пори (див. рис. 19).

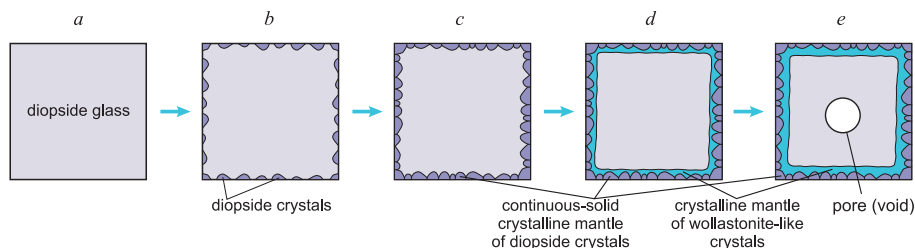


Рис. 19. Схема експерименту [18*]: а) кубічний зразок діопсидного скла; б) утворення кристалів діопсиду на поверхні зразка; в) утворення суцільного твердого кристалічного шару; г) утворення воластонітоподібного кристалічного шару; е) зростання воластонітоподібної фази та утворення пори.

Відповідно до принципу Ле Шательє-Брауна пора формуються, щоб принаймні частково компенсувати пружні деформації, спричинені різницею густини

між скляною та кристалічною фазами. Після утворення пора швидко зростає, що значно зменшує величину пружних напружень, і таким чином усуває передумову нуклеації нових пор. Перший теоретичний аналіз нуклеації пор таких зразків проводився в [17*] з точки зору класичного підходу Гіббса. У цій главі показано, що узагальнений підхід Гіббса забезпечує більш адекватний опис процесу нуклеації пор порівняно з класичною теорією нуклеації.

Експеримент. Кубічні зразки діопсидного скла зі сторонами розміром a близько 2, 3 та 4 мм піддавались термообробці при $T = 870^\circ\text{C}$, і на поверхні зразка утворювалися кристали діопсиду. Зазначимо, що спочатку кристали діопсиду не формують суцільну тверду кристалічну мантию на поверхні зразка: між кристалітами діопсиду є проміжки (див. рис. 19b), і лише через деякий час, завдяки коалесценції відокремлених кристалів діопсиду, утворився суцільний твердий кристалічний шар. Цей кристалічний шар, як горіхова шкаралупа, не дозволяє напругам повністю релаксувати, і в такій системі зростає енергія пружного розтягнення, що призводить до “перемикання” процесу кристалізації з діопсиду на фазу, подібну до воластоніту (див. 19c). Перехід до воластонітоподібної фази в подальшому процесі кристалізації дає менші значення енергії напружень порівняно з діопсидом (густина воластонітоподібної фази значно нижча, ніж у кристалів діопсиду, а отже, і невідповідність густини та результуючий ефект напруження для воластонітоподібної фази в процесі кристалізації нижчий, ніж для кристалів діопсиду). Таким чином, можна припустити, що зростання шару діопсиду припиняється майже відразу після завершення формування суцільного твердого шару, а середня товщина шару діопсиду залежить головним чином від типової відстані між кристалами діопсиду. У процесі подальшого розвитку воластонітоподібного кристалічного шару залишковий розплав рівномірно розтягується (див. рис. 19d), в результаті чого виникає пора.

Для характеристики стану нуклеації пори використано безрозмірний параметр

$$X = \frac{a - 2H}{a}, \quad (37)$$

де H – товщина кристалічного шару. Для зразка розміром $2 \times 2 \times 2 \text{ мм}^3$, виміряна залежність X від часу відпалу показана на рис. 20, чорні трикутники представляють експерименти, які закінчилися без утворення пори, білі – з утворенням пори. Пори завжди формувалися при $t = t^*$ і $X = X^*$.

Як *рівняння стану* діопсиду використано рівняння ван дер Ваальса (14) з критичними параметрами $p_c =$

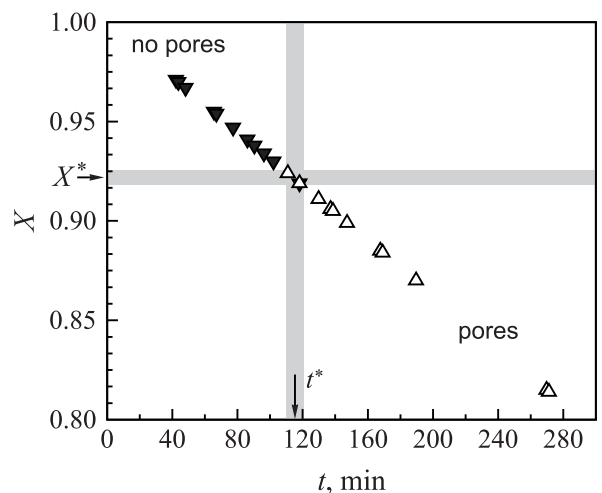


Рис. 20. Залежність вимірних значень X від часу t . Сірі смуги ділять регіони без та з утворенням пори

102 МПа, $\rho_c = 971 \text{ kg/m}^3$, $v_c = 1.03 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, $T_c = 3590 \text{ K}$, розрахунки виконані для температури $T = 870^\circ\text{C}$, що відповідає $\theta = 0,318$. Положення бінодальних кривих визначається $\omega_b^{(\text{left})} = 0,373$ і $\omega_b^{(\text{right})} = 1663$, відповідні частини спінодальних кривих розташовані на $\omega_{sp}^{(\text{left})} = 0,445$, і $\omega_{sp}^{(\text{right})} = 6,343$, відповідно. Таким чином, ми розглядаємо початкові стани, розташовані між лівими бічними гілками спінодальної та бінодальної кривих відповідно, тобто початкові стани в діапазоні $\omega_b^{(\text{left})} < \omega < \omega_{sp}^{(\text{left})}$, що відповідає інтервалу напружень при розтягуванні $p_{sp} < p < p_b$ ($p_{sp} \approx -769 \text{ МПа}$, $p_b \approx -0.06 \text{ МПа}$).

Визначення роботи формування пори. Для поверхневого натягу вибираємо рівняння виду:

$$\sigma(\omega_g, \omega_m, \theta) = \Theta(\theta) \left(\frac{1}{\omega_m} - \frac{1}{\omega_g} \right)^\delta, \quad \Theta(\theta) = A \left(\frac{1}{\omega_b^{(\text{left})}} - \frac{1}{\omega_b^{(\text{right})}} \right)^{4-\delta}. \quad (38)$$

Тут $\delta = 2$, $A = 0.0333 \text{ J/m}^2$, що відповідає експериментальному значенню поверхневої енергії $\sigma = 0.377 \text{ J/m}^2$.

Робота формування пори, ΔG , має вигляд

$$\frac{\Delta g(r, \omega_g, \omega_m, \theta)}{k_B T} = 3 \left(\frac{1}{\omega_m} - \frac{1}{\omega_g} \right)^\delta r^2 + 2f(\omega_g, \omega_m, \theta)r^3, \quad (39)$$

$$f(\omega_g, \omega_m, \theta) = \Pi(\omega_g, \theta) - \Pi(\omega_m, \theta) + \frac{1}{\omega_g} \frac{\mu(\omega_m, \theta) - \mu(\omega_g, \theta)}{p_c v_c}, \quad (40)$$

$$\Delta g \equiv \frac{\Delta G}{\Omega_1}, \quad \Omega_1 = \frac{16\pi}{3} \frac{1}{p_c^2 k_B \theta T_c} \Theta(\theta)^3, \quad (41)$$

$$r \equiv \frac{R}{R_\sigma}, \quad R_\sigma = \frac{2}{p_c} \Theta(\theta). \quad (42)$$

Швидкість нуклеації пори визначається рівнянням

$$J = J_0 \frac{h}{4l^3} \frac{1}{\eta} \exp \left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T} \right). \quad (43)$$

Тут h – постійна Планка, $\eta = 10^{-4.27 + \frac{3961.2}{T-750.9}}$ – в'язкість розплаву, $l \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ – характерний розмір структурних одиниць (молекул), $J_0 = 10^{41} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$. Кількість пор, зароджених у розтягнутому розплаві за певний проміжок часу, t , має вигляд

$$N(t) = \int_0^t J(t') V(t') dt', \quad (44)$$

де V – об'єм розтягнутого розплаву. Пору з'являється в момент часу $t = t^*$, який визначається рівнянням $N(t^*) = 1$, йому відповідає значення $X^* = (a - 2Ut^*)/a$, де $U = 0.672 \text{ мкм/с}$ – швидкість зростання кристалічного шару [18*].

На рис. 21 показані результати розрахунку залежності від параметра X тиску, необхідного для утворення пори при значенні $X^* = 0,925$, яке отримано в експерименті, для узагальненого підходу Гіббса (лінія 1) та класичної теорії нуклеації (лінія 2), лінія 3 представляє розрахунок, зроблений на основі теорії пружності [17*].

Бачимо, що класична теорія нуклеації завищує роботу утворення бульбашок, а узагальнений підхід Гіббса її оцінює майже точно (пори створюються при трохи меншому значенні негативного тиску). Таким чином, показано, що узагальнений підхід Гіббса призводить до кількісно правильного опису процесу нуклеації пори у переохолодженій діопсидній рідині.

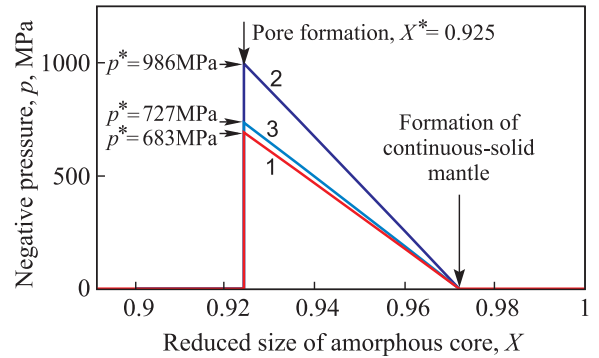


Рис. 21. Залежність негативного тиску від X . 1 – залежність $p(X)$, як це потрібно для нуклеації пори за узагальненим підходом Гіббса, 2 – згідно з класичною теорією нуклеації, 3 – розрахунок $p(X)$ на основі теорії пружності [17*]

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі побудована нова теорію нуклеації, *узагальнений метод Гіббса*. Основні результати дисертаційної роботи сформульовано в таких пунктах.

1. Показано, що нуклеація, тобто перша стадія формування кластерів нової фази, починаючи з метастабільних початкових станів, виявляє властивості, що нагадують спінодальний розпад, хоча наявність активаційного бар'єра відрізняє процес нуклеації від класичного спінодального розпаду.

2. Показано, що утворення фаз у нестабільних початкових станах поблизу *класичної спінодали* може протікати через деякий *активаційний бар'єр*, незважаючи на те, що для нестабільних початкових станів значення роботи формування критичного кластера, що відповідає сідловій точці термодинамічного потенціалу, дорівнює нулю.

3. Досліджено *гетерогенну нуклеацію* на планарній твердій поверхні у моделі однокомпонентної рідини ван дер Ваальса. Показано, що контактний кут і каталітичний фактор (фактор зменшення роботи утворення кластера нової фази критичного розміру на твердій поверхні) гетерогенної нуклеації стають залежними від ступеня метастабільності (переохолодження або перегрівання) рідини. У випадку утворення крапельки в перенасиченій парі на гідрофобній поверхні та утворення бульбашок у рідині на гідрофільній поверхні ефект гетерогенності незначний. В альтернативних випадках конденсації крапельки на гідрофільній поверхні та утворення бульбашок у рідині на гідрофобній поверхні нуклеація значно посилюється. Фактично, у цьому випадку існування твердої поверхні

призводить до значного зміщення спінодалі до менших значень пересичення порівняно з гомогенною нуклеацією, тобто гетерогенна спінодаль наближається до бінодалі, а область метастабільності звужується за рахунок розширення області нестабільності.

4. Вперше досліджено *гетерогенну нуклеацію* на планарній твердій поверхні у моделі регулярного бінарного розчину. *Показано*, що у випадку утворення кластерів нової фази на поверхні з низькою змочуваністю (контактний кут більше 90°) каталітична активність твердої поверхні мала. В альтернативному випадку високої змочуваності (контактний кут менше 90°) інтенсивність нуклеації значно посилюється твердою поверхнею. Таким чином, у цьому випадку, як і у рідині ван дер Ваальса, гетерогенна спінодаль наближається до бінодалі, а область метастабільності звужується за рахунок розширення області нестабільності.

5. Розглянуто ефекти *гетерогенної нуклеації на конічній пори* у моделі однокомпонентної рідини ван дер Ваальса та у моделі регулярного бінарного розчину. *Показано*, що контактний кут та каталітичний фактор для нуклеації на дефектній поверхні залежать від ступеня метастабільності (переохолодження, перегрівання або пересичення розчину). У разі утворення кластерів нової фази на гідрофільній поверхні конічної пори швидкість нуклеації значно збільшується порівняно з випадком планарній поверхні. Наявність дефекту на гідрофільній поверхні призводить до значного зсуву спінодалі – зі зменшенням кута конуса пори гетерогенна спінодаль наближається до бінодалі, і область метастабільності звужується за рахунок розширення області нестабільності. Показано, що існує *граничний кут конуса пори*, менше якого формування нової фази проходить безбар'єрно.

6. Теоретично досліджено процес закипання рідкої ртуті в імпульсних джерелах нейтронів, що працюють на реакції сколювання (Spallation Neutron Source), при адсорбуванні протонного пучка; обчислено роботу формування критичних кластерів (мікробульбашок пари ртуті) та швидкість їх зародження. *Показано*, що швидкість гомогенного зародження, розрахована за узагальненої моделі Гіббса на кілька порядків вище, ніж прогнозує класична теорія, але при розглянутих умовах процесу низька навіть після адсорбції декількох імпульсів протонів, тому ймовірність кавітаційних процесів незначна.

7. Проведено теоретичний аналіз процесу зародження пори у малих зразках переохолодженої діюксидної рідини у процесі кристалізації поверхневого шару зразка. Аналіз цього процесу з точки зору класичної теорії нуклеації дає якісно правильний результат, однак кількісно теоретичні оцінки та експериментальні дані відрізняються. Показано, що *узагальнений підхід Гіббса призводить до кількісно правильного опису* процесу зародження пори у переохолодженій діюксидній рідині та дозволив пояснити походження внутрішньогранулярних пір, що утворюються при спіканні кераміки.

Таким чином, усі поставлені завдання виконані, і мета дисертаційної роботи досягнута.

Результати досліджень доповнюють і розширюють наявні уявлення про механізми фазових переходів першого роду. Вони визначають кінетику процесів самоструктурування речовини від нанорозмірних до галактичних розмірів із широким спектром застосувань як у фундаментальних, так і в прикладних дослідженнях (фізика, астрономія, хімія, біологія, метеорологія, медицина, матеріалознавство) та технології – конденсація та кипіння, сегрегація у твердих та рідких розчинах, або кристалізація та плавлення. Дослідження, проведені в дисертації, є актуальними та мають як фундаментальне, так і прикладне значення.

СПИСОК РОБІТ, В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Schmelzer J., Abyzov A. S. and Möller J. Nucleation versus spinodal decomposition in phase formation processes in multicomponent solutions. *J. Chem. Physics*. 2004. Vol. 121. P. 6900-6917. [Квартиль Q1](#) (2004).
2. Abyzov A. S., Schmelzer J. Nucleation versus spinodal decomposition in confined binary solutions. *J. Chem. Physics*. 2007. Vol. 127. P. 114504. [Квартиль Q1](#) (2007).
3. Abyzov A. S., Schmelzer J., Kovalchuk A. A. and Slezov V. V. Evolution of cluster size-distributions in nucleation-growth and spinodal decomposition processes in a regular solution. *J. Non-Cryst. Solids*. 2010. Vol. 356. P. 2915-2955. [Квартиль Q1-Q2](#) (2010).
4. Abyzov A. S., Schmelzer J. Kinetics of segregation processes in solutions: Saddle point versus ridge crossing of the thermodynamic potential barrier. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. Vol. 384. P. 8-14. [Квартиль Q1-Q2](#) (2014).
5. Abyzov A. S., Schmelzer J. Generalized Gibbs' approach in heterogeneous nucleation. *J. Chem. Physics*. 2013. Vol. 138, P. 164504. [Квартиль Q1](#) (2013).
6. Abyzov A. S., Schmelzer J. Heterogeneous nucleation in solutions: Generalized Gibbs' approach. *J. Chem. Physics*. 2014. Vol. 140. P. 244706. [Квартиль Q1](#) (2014).
7. Abyzov A. S., Schmelzer J. and Davydov L. N. Heterogeneous nucleation on rough surfaces: Generalized Gibbs' approach. *J. Chem. Physics*. 2017. Vol. 147. P. 214705. [Квартиль Q1](#) (2017).
8. Abyzov A. S., Davydov L. N. and Schmelzer J. Heterogeneous nucleation in solutions on rough solid surfaces: Generalized Gibbs Approach. *Entropy*. 2019. Vol. 21. P. 782. [Квартиль Q2](#) (2019).
9. Imre A. R., Abyzov A. S., Barna I. F. and Schmelzer J. Homogeneous bubble nucleation limit of mercury under the normal working conditions of the planned

European Spallation Neutron Source. *Eur. Phys. J. B.* 2011. Vol. 79. P. 101-113.
Квартиль Q1 (2011).

10. Abyzov A. S., Schmelzer J. and Fokin V. M. Theory of pore formation in glass under tensile stress: Generalized Gibbs approach. *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. Vol. 357. P. 3474–3479. Квартиль Q1-Q2 (2011).

СПИСОК ДОПОВІДЕЙ НА НАУКОВИХ КОНФЕРЕНЦІЯХ ЯКІ ЗАСВІДЧУЮТЬ АПРОБАЦІЮ МАТЕРІАЛІВ ДИСЕРТАЦІЇ

11. Abyzov A. S., Schmelzer J. Nucleation versus spinodal decomposition in confined binary solutions. *17th International Conference "Nucleation and Atmospheric Aerosols"*: Book of abstracts (August 13-17, 2007, National University of Ireland. Editors C. D. O'Dowd and P. Wagner). Galway, Ireland, 2007. P. 278-281.
12. Abyzov A. S., Kovalchuk A. A., Schmelzer J., Slezov V. V. Evolution of cluster size distributions in phase formation processes in multi-component solutions: nucleation and spinodal decomposition. *XIIIth Research Workshop Nucleation Theory and Applications* (JINR, April 1 – 30, 2009). Dubna, Russia, 2009.
13. Abyzov A. S., Schmelzer J., Kovalchuk A. A. and Slezov V. V. Evolution of cluster size-distributions in nucleation and spinodal decomposition in regular solutions. *9-th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids* (September 10 – 13, 2009, Foz do Iguaçu, PR). Brazil, 2009.
14. Abyzov A. S., Schmelzer J. Kinetics of Segregation Processes: Classical versus generalized Gibbs approaches. *XVIth Research Workshop Nucleation Theory and Applications* (JINR, April 1 – 30, 2012). Dubna, Russia, 2012.
15. Abyzov A. S., Schmelzer J. Kinetics of segregation processes: Classical versus generalized Gibbs approaches. *Diffusion and diffusional phase transformations (DSSR-2012)* (1-7 June, 2012). Cherkassy, Ukraine, 2012.
16. Abyzov A. S., Schmelzer J. Kinetics of nucleation: Classical versus generalized Gibbs approaches. *11th Lähnwitzseminar on Calorimetry 2012 in Rostock*. Germany, 2012.
17. Schmelzer J., Abyzov A. S. Some comments on the thermodynamic analysis of nucleation in confined spaces. *Crystallization 2012. 10th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids* (September 23 – 26, 2012). Goslar, Germany, 2012.
18. Abyzov A. S., Schmelzer J. Kinetics of segregation processes: Classical versus generalized Gibbs approaches. *Crystallization 2012. 10th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids* (September 23 – 26, 2012). Goslar, Germany, 2012.

19. Abyzov A. S., Schmelzer J. Generalized Gibbs's approach in heterogeneous nucleation. *XVIIth Research Workshop Nucleation Theory and Applications* (JINR, April 1 – 30, 2013). Dubna, Russia, 2013.
20. Schmelzer J., Abyzov A. S. Kinetics of phase transitions: some new results. *Polymer Group Seminar; University of Rostock, Institute of Physics* (February 12). Rostock, Germany, 2013.
21. Abyzov A. S., Schmelzer J. Generalized Gibbs' approach in nucleation: Application to heterogeneous nucleation. *The Eighth International Conference on Material Technologies and Modeling (MMT-2014)* (Ariel University. July 28 - August 01, 2014) Ariel, Israel, 2014.
22. Schmelzer J., Abyzov A. S. Generalized Gibbs approach in nucleation: Basic ideas and results. *The Eighth International Conference on Material Technologies and Modeling (MMT-2014)* (Ariel University. July 28 - August 01, 2014) Ariel, Israel, 2014.

СПИСОК РОБІТ, ЯКІ ДОДАТКОВО ВІДОБРАЖАЮТЬ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

23. Schmelzer J., Slezov V. V. and Abyzov A. S. A new method of determination of the coefficients of emission in nucleation theory. *Nucleation Theory and Applications* (Editor J. Schmelzer, Viley-VCH). 2006. P. 39-73.
24. Schmelzer J., Abyzov A. S. Generalized Gibbs' Approach to the thermodynamics of heterogeneous systems and the kinetics of first-order phase transitions. *J. Engineering Thermophysics*. 2007. Vol. 16. P. 119-129.
25. Schmelzer J., Abyzov A. S. Thermodynamic analysis of nucleation in confined space: Generalized Gibbs approach. *J. Chem. Physics*. 2011. Vol. 134. P. 054511. Квартиль Q1 (2011).
26. Schmelzer J., Abyzov A. S. Comment on "Minimum free-energy pathway of nucleation" [J. Chem. Phys. 135, 134508 (2011)] *J. Chem. Physics*. 2012. Vol. 136. P. 107101. Квартиль Q1 (2011).
27. Schmelzer J., Abyzov A. S. Comments on the thermodynamic analysis of nucleation in confined space. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. Vol. 384. P. 2-7. Квартиль Q1-Q2 (2014).
28. Schmelzer J., Fokin V. M., Abyzov A. S., Zanutto E. and Gutzow I. S. How do crystals form and grow in glass-forming liquids: Ostwald's rule of stages and beyond. *Int. J. Appl. Glass Sci*. 2010. Vol. 1. P. 16-26. Квартиль Q2 (2011).

29. Schmelzer J., Abyzov A. S. Crystallization of glass-forming liquids: Thermodynamic driving force. *J. Non-Cryst. Solids*. 2016. Vol. 449. P. 41-49. Квартиль Q1-Q2 (2016).
30. Schmelzer J., Abyzov A. S. How do crystals nucleate and grow: Ostwald's rule of stages and beyond. *Thermal Physics and Thermal Analysis* (Editors: J. Šesták, P. Hubík, J. Mareš, Springer). 2017. P. 195-211.
31. Schmelzer J., Abyzov A. S. Crystallization of glass-forming melts: New answers to old questions. *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. Vol. 501. P. 11-20. Квартиль Q1-Q2 (2018).
32. Fokin V. M., Karamanov A., Abyzov A. S., Schmelzer J. and Zanotto E. D. Stress-induced pore formation and phase selection in a crystallizing stretched glass. *Glass. Selected Properties and Crystallization* (Editor J. Schmelzer, De Gruyter). 2014. P. 441–479.
33. Abyzov A. S., Schmelzer J., Davydov L. N. and Slezov V. V. Homogeneous bubble nucleation limit of lead. *Problems of atomic science and technology. Series: Nuclear Physics Investigations*. 2012. Vol. 57. P. 283-287. Квартиль Q3 (2012).

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ В АВТОРЕФЕРАТІ ЛІТЕРАТУРИ

- 1*. Gibbs J. W. The Collected Works, vol. 1, Thermodynamics, New York: Longmans Green, 1928.
- 2*. van der Waals J. D. and Kohnstamm Ph. Lehrbuch der Thermodynamik. Leipzig und Amsterdam: Johann-Ambrosius-Barth Verlag, 1908.
- 3*. Hillert M. A theory of nucleation of solid metallic solutions, Sc.D. Thesis, Mass. In. Tech. (1956).
- 4*. Cahn J. W. and Hilliard J. E. Free energy of a non-uniform system. I. Interfacial free energy. *J. Chem. Phys.* 1958. Vol. 28. P. 258–267.
- 5*. Cahn J. W. and Hilliard J. E. Energy of a non-uniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid. *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 31. P. 688–699.
- 6*. Hobstetter J. N. Copper and copper alloys - stable transformation nuclei in solids. *Metals Tech.* 1948. TP 2447.
- 7*. Scheil E. Bemerkung die Konzentration von Keimen bei ihrer Ausscheidung aus überstättigen Mischkristallen. *Z. Metallk.* 1952. Vol. 43. P. 40.
- 8*. Schmelzer J. W. P., Schmelzer J., Jr., and Gutzow I. Reconciling Gibbs and van der Waals: A new approach to nucleation theory. *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 112. P. 3820–3831.

- 9*. Schmelzer J. W. P. and Baidakov V. G. Nucleation versus spinodal decomposition in phase formation processes in multicomponent solutions. *J. Phys. Chem.* 2001. Vol. 105. P. 11595.
- 10*. Schmelzer J. W. P., Baidakov V. G. and Boltachev G. Sh. Kinetics of boiling in binary liquid–gas solutions: Comparison of different approaches. *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 119. P. 6166.
- 11*. Schmelzer J. W. P., Gokhman A. R., and Fokin V. M. Dynamics of first-order phase transitions in multicomponent systems: a new theoretical approach. *J. Colloid Interface Science.* 2004. Vol. 272. P. 109.
- 12*. Cormier L. Nucleation in glasses – new experimental findings and recent theories. *Procedia Materials Science.* 2004. Vol. 7. P. 60–71 (2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior, SumGLASS 2013).
- 13*. Allix M., Cormier L. Crystallization and glass-ceramics. *Springer Handbook of Glass. Springer Handbooks* (Editors Musgraves J.D., Hu J., Calvez L.). Springer, Cham. 2019. P. 113-167.
- 14*. Minji Ha et al. Multicomponent plasmonic nanoparticles: from heterostructured nanoparticles to colloidal composite nanostructures. *Chemical Reviews.* 2021. Vol. 119. P. 12208–12278.
- 15*. Becker R. Die Keimbildung bei der Ausscheidung in metallischen Mischkristallen. *Ann. Phys.* 1938. Vol. 32. P. 128-140.
- 16*. Andreev N. S., Boiko G. G. and Bokov N. A. Small-angle scattering and scattering of visible light by sodium-silicate glasses at phase separation. *J. Non-Cryst. Solids.* 1970. Vol. 5. P. 41-54.
- 17*. Abyzov A. S., Schmelzer J. and Fokin V. M. Elastic stresses in crystallization processes in finite domains. *J. Non-Cryst. Solids.* 2010. Vol. 356. P. 1670-1678.
- 18*. Fokin V. M., Abyzov A. S., Schmelzer J., and Zanotto E. D. Stress induced pore formation and phase selection in a crystallizing stretched glass. *J. Non-Cryst. Solids.* 2010. Vol. 356. P. 1679-1688.
- 19*. Наказ Міністерства освіти і науки України № 1220 від 23.09.2019.

АНОТАЦІЇ

Абизов О. С. Узагальнений підхід Гіббса у теорії нуклеації. — На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 «Теоретична фізика» (104 – Фізика та астрономія). – Інститут теоретичної фізики імені О. І. Ахієзера, Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Харків, 2021.

У дисертаційній роботі побудовано нову теорію нуклеації, *узагальнений метод Гіббса*, у межах якої досліджено гомогенну та гетерогенну нуклеацію нової фази на прикладі бінарного регулярного розчину, рідини ван дер Ваальса, рідкої ртуті при адсорбуванні протонного пучка та створення пори при кристалізації розплаву діопсиду. Показано, що нуклеація, тобто перша стадія формування кластера, починаючи з метастабільних початкових станів, виявляє властивості, що нагадують спінодальний розпад: спочатку розмір кластера залишається майже постійним, а його склад змінюється, і тільки після того, як склад кластера досягне деякого критичного значення, його розмір починає зростати, хоча наявність активаційного бар'єра відрізняє процес нуклеації від справжнього спінодального розпаду. Крім того, показано, що утворення фаз як у метастабільних, так і нестабільних початкових станах поблизу класичної спінодалі може протікати через проходження хребта термодинамічного потенціалу, тобто через деякий активаційний бар'єр, незважаючи на те, що для нестабільних початкових станів значення роботи формування критичного кластера, що відповідає сідлової точці термодинамічного потенціалу, дорівнює нулю. Таким чином, показано, що концепція нуклеації – в модифікованій формі порівняно з класичною картиною – може також бути придатною для аналізу процесу утворення нової фази у нестабільному початковому стані, тобто, на відміну від класичного підходу Гіббса, узагальнений метод Гіббса дає опис формування нової фази як для бінодальної, так і для спінодальної ділянок фазової діаграми. Також показано, що при аналізі гетерогенній нуклеації нової фази в узагальненому підході Гіббса контактний кут і каталітичний фактор (фактор зменшення роботи утворення кластера критичного розміру за рахунок твердої поверхні) стають залежними від ступеня метастабільності (пересичення, переохолодження або перегрівання) системи.

Ключові слова: нуклеація; теорія Гіббса; гетерогенна нуклеація; термодинаміка нуклеації; спінодальний розпад; загальна теорія та комп'ютерне моделювання нуклеації; загальна теорія фазових переходів; шорстка поверхня; поверхневий натяг.

Абызов А. С. Обобщенный подход Гиббса в теории нуклеации. — На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.02 «Теоретическая физика» (104 – Физика и астрономия). — Институт теоретической физики имени А. И. Ахиезера, Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины, Харьков, 2021.

В диссертационной работе построена новая теория нуклеации, *обобщенный метод Гиббса*, в рамках которой исследованы гомогенная и гетерогенная нуклеация новой фазы на примере бинарного регулярного раствора, жидкости ван дер Ваальса, жидкой ртути при адсорбировании протонного пучка и создания поры при кристаллизации расплава диоксида. Показано, что зарождение, то есть первая стадия формирования кластера, начиная с метастабильных начальных состояний, проявляет свойства, напоминающие спинодальный распад: сначала размер кластера остается почти постоянным, а его состав меняется, и только после того, как состав кластера достигнет некоторого критического значения, его размер начинает расти, хотя наличие активационного барьера отличает процесс зарождения от настоящего спинодального распада. Кроме того, показано, что образование фаз как в метастабильных, так и нестабильных начальных состояниях вблизи классической спинодали может проходить через барьер термодинамического потенциала, то есть активационным образом, несмотря на то, что для нестабильных начальных состояний работа формирования критического кластера, соответствующая седловой точке термодинамического потенциала, равна нулю. Таким образом, показано, что концепция нуклеации – в модифицированной форме по сравнению с классической картиной – может также быть пригодной для анализа процесса образования новой фазы в нестабильном начальном состоянии, то есть, в отличие от классического подхода Гиббса, обобщенный метод Гиббса дает описание формирования новой фазы как для бинарного, так и для спинодального участков фазовой диаграммы. Также показано, что при анализе гетерогенной нуклеации новой фазы в обобщенном подходе Гиббса контактный угол и каталитический фактор (фактор уменьшения работы образования кластера критического размера за счет твердой поверхности) становятся зависимыми от степени метастабильности (пресыщения, переохлаждения или перегрева) системы.

Ключевые слова: нуклеация; теория Гиббса; гетерогенная нуклеация; термодинамика нуклеации; спинодальный распад; общая теория и компьютерное моделирование нуклеации; общая теория фазовых переходов; шероховатая поверхность; поверхностное натяжение.

Abyzov A. S. Generalised Gibbs' approach in nucleation theory. — Manuscript copyright.

Thesis for a Doctoral Degree in Physics and Mathematics: Specialty 01.04.02 “Theoretical physics” (104 – Physics and Astronomy). — Akhiezer Institute for Theoretical Physics, National Science Center “Kharkiv Institute of Physics and Technology” NAS of Ukraine, Kharkiv, 2021.

In the dissertation work, a new theory of nucleation, *generalized Gibbs approach*, was developed, within the framework of which the homogeneous and heterogeneous nucleation of a new phase was studied using the example of a binary regular solution, van der Waals liquid, liquid mercury upon adsorbing a proton beam and creating a pore upon crystallization of a diopside melt. According to this analysis, size and composition of the clusters of the newly evolving phase change in an unexpected way which is qualitatively different as compared to the classical picture of nucleation-growth processes. As shown, nucleation (i.e., the first stage of cluster formation starting from metastable initial states) exhibits properties resembling spinodal decomposition (the size remains nearly constant while the composition changes) although the presence of an activation barrier distinguishes the nucleation process from true spinodal decomposition. In addition, it is shown that phase formation both in metastable and unstable initial states near the classical spinodal may proceed via a passage of a ridge of the thermodynamic potential with a finite work of the activation barrier even though (for unstable initial states) the value of the work of critical cluster formation (corresponding to the saddle point of the thermodynamic potential) is zero. This way, it turns out that nucleation concepts – in a modified form as compared with the classical picture – may govern also phase formation processes starting from unstable initial states. In contrast to the classical Gibbs' approach, the generalized Gibbs' method provides a description of phase changes both in binodal and spinodal regions of the phase diagram and confirms the point of view assuming a continuity of the basic features of the phase transformation kinetics in the vicinity of the classical spinodal curve. It is shown as well that, employing the generalized Gibbs approach, contact angle and catalytic activity factor for heterogeneous nucleation (factor of decreasing the work of formation of a cluster of critical size due to the solid surface) become dependent on the degree of metastability (supersaturation, undercooling or superheating) of the solution.

Key words: nucleation; Gibbs theory; heterogeneous nucleation; thermodynamics of nucleation; spinodal decomposition; general theory and computer simulations of nucleation; general theory of phase transitions; rough surface; surface tension.