

Відгук офіційного опонента
про дисертацію
Абизова Олександра Сергійовича
«Узагальнений підхід Гіббса у теорії нуклеації»
на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук
(спеціальність 01.04.02 – теоретична фізика,
напрям - фізико-математичні науки)

Робота О.С. Абизова присвячена розвитку нової теорії зародження нових фаз при фазових перетвореннях першого роду, яка усуває внутрішні протиріччя класичної теорії нуклеації і краще співвідноситься з експериментом.

«Нуклеація нової фази в надрах старої – це маленьке чудо, локальне тимчасове порушення другого закону термодинаміки (в макроскопічному сенсі) заради перемоги цього закону в глобальному масштабі» – зазвичай такими словами я починаю лекцію з нуклеації в курсі Термодинаміки і статистичної фізики. В галузі, в якій я традиційно працюю (кінетика дифузійно контрольованих процесів у фізиці матеріалів), характерні розміри критичних зародків – це нанометри і тому аж до останніх десятиліть вивчення нуклеаційних процесів відбувалось більше теоретично і порівнювалось із експериментом опосередковано – через ріст фаз ПСЛЯ нуклеації. Однак із початку цього століття розвиток можливостей, наприклад, атомної томографії, або спостереження *in situ* деталей реакції утворення силіцидів на точкових контактах нанодротинок нікелю і кремнію, дозволяє безпосередньо спостерігати особливості зародкоутворення. При цьому «інтимні деталі» зародкоутворення стають предметом спостереження і перевірки. Саме таким інтимним деталям, які призводять до цілком помітних макроскопічних наслідків у кінетиці фазових перетворень першого роду, у значній мірі присвячена дисертація Олександра Абизова. Загальноновизнаною теорією цих процесів вважається CNT (Classical Nucleation Theory) – КНТ (класична нуклеаційна теорія), започаткована в роботах Гіббса, Фольмера і розвинута далі в роботах Френкеля, Фаркаша, Зельдовича, Тернбула, та ін.

У той же час КНТ має цілий ряд фундаментальних недоліків і критичних невідповідностей із експериментальними даними. У роботі Олександра Абизова пропонується узагальнення КНТ, яке усуває більшість із згаданих недоліків.

У розділі/статті 1 автор розглядає термодинамічні та кінетичні аспекти зародження і спінодального розпаду з урахуванням пропорційності міжфазного поверхневого натягу квадрату різниці концентрацій кластера і оточуючої фази. Найцікавіший результат цього розділу полягає в тому, що найбільш імовірний еволюційний шлях успішного кластера включає спочатку різку зміну концентрації в майже постійному об'ємі, а вже потім зростання розмірів при малій зміні концентрацій. Цей результат отримується спочатку в межах постулату про слідування успішного (тобто того, що виживе і буде рости) кластера шляхом максимального градієнта через сідлову точку поверхні потенціалу Гіббса як функції кількості частинок кожного сорту в кластері. Врахування різних рухливостей атомів двох сортів (тобто коефіцієнтів дифузії в об'ємі або кінетичних коефіцієнтів приєднання до кластеру через його інтерфейс) призводить до деякої деформації цього шляху і зокрема до перетину гребня

поверхні потенціалу Гіббса з відхиленням від сідлової точки, але принципово поведінка залишається такою ж. Така поведінка нагадує спінодальний розпад із тією суттєвою відмінністю, що при спінодальному розпаді зміна концентрації призводить до зменшення потенціалу Гіббса, а при нуклеації – навпаки. Дуже цікавим вважаю також результат автора про існування широкого інтервалу концентрацій між бінодаллю і спінодаллю, на якому розмір критичного зародка залишається майже постійним.

Основні питання і зауваження до розділу 1:

1. Результати першого розділу отримані для випадку, коли різниця між новою і старою фазою – лише в концентрації, а не в структурі. В більшості реальних систем при нуклеації змінюється і структура – що тоді буде з запропонованим автором узагальненим підходом Гіббса? Адже узагальнений підхід не зводиться лише до пропорційності міжфазного поверхневого натягу квадрату різниці концентрацій у фазах?
2. Питання 1 можу загострити таким чином: "Чи може запропонований автором метод відповісти на давнє питання кристалізації бінарних чи багатокомпонентних розчинів?: Припустимо у бінарному рідкому розчині з концентрацією компонента 0.10 (наприклад, рідкий розчин нікелю в алюмінії) йде зародження майже стехіометричної бінарної сполуки АВ. Який із чотирьох сценаріїв є більш реальним і від чого це залежить?
 - (1) спочатку гомофазна флуктуація від 10 до майже 50 процентів в малому об'ємі, а потім кристалізація з упорядкуванням у цьому об'ємі,
 - (2) спочатку флуктуаційне утворення кристалика з концентрацією майже 10 процентів, а потім "підтягування концентрації" в кристалику до майже стехіометрії,
 - (3) щось проміжне – наприклад, флуктуація до 30 процентів, потім кристалізація, потім "дотягування концентрації,
 - (4) щось інше проміжне – поступове збільшення в певній області параметру кристалічного порядку з одночасним наповненням концентрацією в фіксованому або в зростаючому об'ємі?"
3. Що таке, наприклад, у (1.9), у загальному випадку багатокомпонентних систем парціальний коефіцієнт дифузії? Це поняття введено в часи Даркена (кінець 40-х – початок 50-х років) для бінарних систем. Уже для потрійних систем це поняття не очевидно – адже досить рідко дифузія кожного компонента йде пропорційно до власного градієнта концентрацій (виключенням до певної міри є порівняно нещодавно відкриті високоентропійні сплави). Принаймні в системі відліку кристалічної гратки потоки в більшості випадків наближено пропорційні градієнтам власного хімічного потенціалу, а не концентрації (та й то при нехтуванні поправками Маннінга). У роботі я бачу конкретні приклади для бінарних систем, де поняття парціальних коефіцієнтів має право на існування. Але вже починаючи з потрійних систем основні кінетичні формули для частот приєднання різних сортів прийдеться модифікувати. Більше того, уже в потрійних системах виникають додаткові неоднозначності у виборі дифузійних шляхів у концентраційному трикутнику.
4. Ще одне питання пов'язане з нерівністю парціальних коефіцієнтів: Закон збереження речовини слугує фізичною в'яззю для потоків компонентів, сума яких у лабораторній системі відліку мусить бути рівна нулю. В умовах твердої

фази, вакансійного механізму дифузії та ефективно працюючих стоків і джерел вакансій потоки вирівнюються за рахунок течії всього матеріалу як цілого (відомий зсув Кіркендала за рахунок неконсервативного сходження дислокацій). При цьому автоматично виникає єдиний для обох компонентів коефіцієнт взаємної дифузії за Даркеном $D=CA*DB+CB*DA$. Якщо такої ефективної роботи стоків і джерел немає, то потоки вирівнюються або за рахунок виникаючого компенсуючого градієнта концентрації вакансій (Назаров-Гуров), або за рахунок виникаючого компенсуючого градієнта напруг (Бокштейн-Швіндлерман), або за рахунок інших виникаючих полів (електричного у випадку іонних кристалів). В усіх цих випадках автоматично виникає єдиний для обох компонентів коефіцієнт взаємної дифузії за Нернстом-Планком $D=DA*DB/(CA*DA+CB*DB)$, який контролюється повільнішим компонентом із двох. Саме цей коефіцієнт, наскільки я знаю, використовував Віталій Валентинович Сльозов у своїх роботах. Можливий вплив неефективної роботи стоків вакансій на ріст частинок, принаймні на стадіях зростання і коалесценції, ми розглядали в (Gusak, A. M., G. V. Lutsenko, and King-Ning Tu. "Ostwald ripening with non-equilibrium vacancies." *Acta materialia* 54.3 (2006): 785-791.) Вважаю, що тут є над чим попрацювати при подальшому вдосконаленні дійсно надзвичайно цікавої теорії автора.

5. Питання до параграфу 1.3 про порівняння результатів моделювання в моделі з міжфазною поверхневою енергією пропорційною квадрату різниці концентрацій у фазах з результатами класичної нуклеаційної теорії: при обчисленні критичного радіусу згідно КНТ яка концентрація в новій фазі береться? - та, що відповідає бінодалі (правій із двох точок дотику паралельної дотичної) чи та, що відповідає "правилу паралельних дотичних" (тобто коли нахил дотичної до кривої $g(X)$ для концентрації Хальфа такий же, як і нахил дотичної для концентрації X вихідного пересиченого розчину? Зокрема, як легко безпосередньо переконатись, для отримання справжнього мінімакса потрібно підставляти в рівняння 1.16 не концентрацію бінодалі замість концентрації в кластері, а дещо більшу концентрацію, яка визначається правилом паралельних дотичних: $df(X_{\alpha})/dX_{\alpha}=df(X)/dX$.
6. Як зазначає автор у параграфі 1.4, основна відмінність результатів нової теорії від КНТ відноситься до докритичних і білякритичних станів. Наскільки відомо з класичної роботи Я.Б. Зельдовича, частота виникнення життєздатних зародків мало залежить від докритичної історії і визначається в основному висотою нуклеаційного бар'єру та поведінкою поблизу сідлової точки (фактор Зельдовича). Питання – чи можна принаймні в деяких випадках в околі сідлової точки розглянути рівняння типу Фоккера-Планка, але не в просторі розмірів, як у Зельдовича, а в просторі концентрацій при майже постійному розмірі, і чи можна розвинути аналітичну теорію подібну до теорії Зельдовича? Чи таки потрібно розглядати аналог Фоккера-Планка у, як мінімум, двовимірному просторі як концентрації, так і розмірів, і розв'язувати його лише чисельно?
7. У теорії автора при прямуванні до спінодалі зменшується до нуля нуклеаційний бар'єр і одночасно росте критичний радіус. Наскільки я зрозумів, одночасно прямують до нуля рушійна сила на один атом кластера і поверхневий натяг, при цьому рушійна сила прямує до нуля швидше, ніж натяг (і тому радіус прямує до нескінченності), зате квадрат рушійної сили прямує

до нуля повільніше, ніж куб натягу (і тому бар'єр прямує до нуля). Це можна зрозуміти при квадратичній залежності натягу від різниці концентрацій, якщо ця різниця дійсно прямує до нуля. А от як «на пальцях» пояснити, що ця різниця прямує до нуля для критичного кластера при наближенні до спінодалі?

8. Формула Беккера для квадратичної залежності поверхневої енергії від перепаду концентрацій з сусідньою материнською фазою, очевидно, справедлива лише для когерентних границь. А якщо розглядати сценарій флукуаційного виникнення зародка як нового зерна на стику зерен із великокутовими межами? При цьому звичайно поверхневий натяг більше, зате облегшена кінетика доставки вздовж потрібних стиків меж зерен. Іншими словами, чи можна розширити узагальнений підхід Гіббса до рекристалізації з виникненням зерна нової фази зразу зі змінним складом? Наскільки мені відомо, професор Гвідо Шмітц (тоді університет Геттінгена, а нині університет Штутгарта) у 2000 році методом атомної томографії фіксував зародження нових зерен сплаву золото-мідь у контактній зоні золото-мідь замість поступового утворення гладкої концентраційної залежності при взаємній дифузії.

Розділ/стаття 2 в ідейному плані близький/а до розділу 1, там теж порівнюються нуклеація в метастабільних станах та спінодальний розпад у нестабільних станах. Підкреслюється, що згідно класичним підходам, на початкових стадіях спінодального розпаду в основному змінюється концентрація в більш-менш однакового розміру областях (які відповідають найбільш імовірному хвильовому числу і відповідно найбільш імовірній довжині хвилі в теорії Кана-Хіллларда), а на початкових стадіях класичної нуклеації, навпаки, розмір докритичного зародка зростає при майже постійній концентрації. Як уже відмічено в першому розділі, в узагальненому підході Гіббса, який розвивається автором спільно з Йорном Шмельцером із університету Росток, ця відмінність у значній мірі зникає – внаслідок, зокрема, залежності міжфазного натягу від квадрату різниці концентрацій, найбільш імовірним шляхом еволюції майбутнього життєздатного зародка виявляється спочатку різке наростання концентрації при майже постійному розмірі, близькому до критичного. (Звичайно, на відміну від спінодального механізму розпаду, при нуклеації потенціал Гіббса тимчасово збільшується аж до сідлової точки або її околу – ця відмінність нікуди не зникає.) Автор наголошує на глибокій відмінності між традиційним підходом Гіббса і підходом Ван-дер-Ваальса-Кана-Хіллларда особливо при підході до спінодалі і на тому, що ця відмінність зникає при заміні традиційного підходу Гіббса узагальненим підходом Гіббса. У другому розділі розглядаються ці питання для випадку обмежених систем (фактично – наносистем), у яких уже на стадії зародження можуть виявитись суттєвими ефекти збіднення материнської фази – математично це виражається рівнянням 2.4. Вплив розмірів на фазову діаграму і умови стабільності, метастабільності та нестабільності вперше мабуть розглянув ще Русанов у 60-х роках, потім ці питання ставились, а результати перевідкривались і при цьому уточнялись і розширялись, наприклад Йорном Шмельцером у 80-х роках і навіть нашою черкаською групою наприкінці 90-х і на початку нульових років. Зараз вони стали надзвичайно актуальними у зв'язку зі значним розширенням виробництва і використання наноматеріалів. Автор знову підходить до цієї проблеми, на цей раз із допомогою його узагальненого підходу

Гіббса. Крім повторення вже відомих результатів (при зменшенні розмірів всієї системи нуклеаційний бар'єр підвищується, а потім розпад взагалі стає неможливим, а початковий стан із метастабільного стає стабільним), автору вдалося знайти особливості, які не були помічені раніше в згаданих підходах попередників. Він розглядає задачу про ансамбль кластерів у макроскопічній системі, у якому на кожен кластер припадає малий (наприклад, нано-) об'єм. Для спрощення, автор чисельно розв'язує задачу про еволюцію трьох кластерів у малій системі, які взаємодіють лише через середнє поле, тобто через ефект збіднення матриці. Наприклад, якщо нанорозмірна система знаходиться в абсолютно нестабільному стані, так що в ній починається сепарація шляхом поступового наростання концентрацій, то, із-за ефекту збіднення, помітного в наночастинці вже на ранній стадії, система переходить у метастабільний стан і далі в стадію зростання деяких кластерів і коалесценції.

Основні питання і зауваження до розділу 2:

1. При аналізі нуклеації в наночастинці автор розглядає утворення кластера нової фази лише всередині частинок. В той же час цілком можлива інша ситуація, коли кластер з'являється на границі системи, яка таким чином стає «Янусо-подібною» (цей термін введений, а відповідний клас частинок нещодавно вивчений середньо-польовим кінетичним методом у «Taranovskyy, A., Tomán, J. J., Gajdics, B. D., & Erdélyi, Z. (2021). 3D phase diagrams and the thermal stability of two-component Janus nanoparticles: effects of size, average composition and temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(10), 6116-6127.»). Як при цьому зміняться результати узагальненого підходу?

2. Технічна помилка: Підписи до рисунків 2.4 і 2.6 переплутані між собою.

3. До параграфу 2.3 (про урахування нерівності парціальних коефіцієнтів дифузії) виникає таке ж питання, як і до першого розділу: як бути із законом збереження речовини? Якщо резонно припустити, що в моделі регулярного твердого розчину атомний об'єм V_{at} обох фаз однаковий, то рівняння неперервності потоків відносно рухомої межі кластера треба записувати одночасно для двох компонентів:

$$V_{at} \cdot J_{A\alpha} - X_{A\alpha} \cdot dR/dt = V_{at} \cdot J_{A\beta} - X_{A\beta} \cdot dR/dt$$

$$V_{at} \cdot J_{B\alpha} - X_{B\alpha} \cdot dR/dt = V_{at} \cdot J_{B\beta} - X_{B\beta} \cdot dR/dt$$

(Тут J_A і J_B – густини потоків компонентів в околі рухомої межі кластера, з боку кластера і з боку материнської фази, відносно центру сферичного кластера).

Додаючи два рівняння і враховуючи, що $X_A + X_B = 1$ в обох фазах, отримуємо $J_{A\alpha} + J_{B\alpha} = J_{A\beta} + J_{B\beta}$. Якщо всередині кластера потік нуль (в усякому разі автор нічого не говорить про потоки всередині кластерів), то очевидно, що і сума потоків в материнській фазі мусить бути нулем. Якщо потоки беруться як

$$-1/V_{at} \cdot D_A \cdot \nabla X_A \text{ і } -1/V_{at} \cdot D_B \cdot \nabla X_B = +1/V_{at} \cdot D_B \cdot \nabla X_A,$$

то при нерівних парціальних коефіцієнтах їх сума $1/V_{at} \cdot (D_B - D_A) \cdot \nabla X_A$ просто не може бути рівна нулю.

4. До речі, про потоки всередині кластера: Якщо по мірі утворення успішного кластера його концентрація змінюється, то нелогічно вважати концентрацію всередині кластера однорідною – там мусить бути градієнт вздовж радіального напрямку, а раз так, то і потоки всередині кластера. Але в узагальненому підході

Гіббса, як і в класичному, концентрація всередині кластері завжди приймається однорідною! Чи не є це внутрішнім протиріччям нової теорії?

5. Наступний коментар, на мій погляд, добре демонструє евристичну цінність роботи Олександра Абизова. Розмірковуючи над його першими двома розділами і згадуючи, що впроваджена в наукову спільноту (нашою черкаською групою спільно з групою П'єра Дезре і Фікірі Одажа з Гренобля) теорія про вплив градієнтів концентрації в контактній зоні на нуклеаційний бар'єр і пригнічення проміжних фаз має чимало спільного з впливом розміру наносистеми на нуклеацію і стабільність, я приходжу до наступної ідеї для теоретиків і до відповідної постановки задачі для експериментаторів, які вивчають дифузійну взаємодію між елементами з обмеженою розчинністю: Якщо сформуувати дифузійну пару з двох матеріалів з однаковою решіткою і обмеженою розчинністю (тобто при температурі нижче вершини купола розпаду), то початковий дифузійний профіль має/може утворитись зі стрибком концентрацій не від лівої до правої бінодалі, а від лівої до правої спінодалі, тобто з утворення двох сусідніх метастабільних областей – неоднорідного метастабільного розчину А в В і неоднорідного метастабільного розчину В в А. Можливо, за певних умов (повільної взаємної дифузії і низького нуклеаційного бар'єру якраз поблизу спінодалі) метастабільна область може зникати не за рахунок плавного розвитку дифузійного профілю в дифузійній парі, а за рахунок преципітації зародків нових фаз і нових зерен в контактній зоні??? Чи не могло б це бути одним із можливих пояснень «квантових концентраційних стрибків» при взаємній дифузії, помічених Гвідо Шмітцем?
6. Питання до опису кінетики одночасного зародження і еволюції кількох кластерів згідно системі рівнянь 2.48, 2.49: Нагадую, що еволюція вздовж певних траєкторій для докритичних кластерів – це дуже сильне спрощення, оскільки насправді йдеться про флуктуаційний процес. У розділі 1 використання рівнянь типу 2.48 і 2.49 обґрунтовується для випадку одного успішного кластера як рівнянь для найбільш імовірного шляху його еволюції (рівняння 1.7-1.10). Чи такі міркування можна застосувати для МНОЖИНИ ВЗАЄМОДІЮЧИХ ЧЕРЕЗ ЗБІДНЕННЯ кластерів – я особисто не переконаний. Чи може автор мене переконати? Адже принципи типу 1.7-1.10 зазвичай обґрунтовуються оборотністю і детермінованим спуском із сідлової точки або з гребня в обидва боки. Якщо ж преципітатів кілька, і вони можуть зникати, то чи можна подібні міркування використовувати в цьому випадку?

В розділі/статті 3 автор переходить до більш загального розгляду кінетики нуклеації із введенням і чисельним розв'язком кінетичних рівнянь для розподілів кластерів за розмірами і концентраціями (точніше, за кількостями атомів кожного сорту). Розглядається еволюція розподілів, починаючи як із метастабільних станів, так і з нестабільних. Це достатньо громіздкі чисельні розрахунки і великі масиви отриманих даних. При цьому наближені результати попередніх розділів підтверджуються і уточнюються. Зокрема, стає дійсно зрозуміло, що навіть у спінодальній області (власне, поблизу спінодалі) активаційний характер еволюції може конкурувати із класичною еволюцією Кана-Хілліарда.

Основні питання і зауваження до розділу 3:

1. Перше питання цілком «наївне» – до основного кінетичного рівняння (3.14): Що власне означає приєднання до кластеру атома (мономера) першого або другого сорту у випадку регулярного твердого розчину з обмінним або вакансійним механізмом дифузії? – нехай атом сорту 1 «перескочив» через границю кластера і опинився всередині кластера. – Тоді що він залишив на тому місці, де був – вакансію? Чи атом сорту В натомість вийшов із кластера? Чи атом сорту 1 залишився на місці, а пересунулась межа кластера? Таке уявлення може працювати для великокутової міжзеренної границі, але його важко сприйняти для випадку когерентної межі кластера.
2. Дуже добре, що автори намагаються усунути нефізичні артефакти, пов'язані з необмеженим «ростом» кластера з концентрацією, рівною концентрації материнської фази. Для цього вони вводять певний мінімальний рівень відхилення концентрації кластера від оточуючої фази – вони приймають 10 відсотків від концентрації материнської фази. Продовжимо приклад автора з концентрацією материнської фази 0.20, так що кластер вважається новою фазою, якщо в ньому концентрація 0.22. Розглянемо кубічний кластер $10 \times 10 \times 10 = 100$ атомів, з яких у материнській фазі 200 мають сорт В. Тоді кластер вважається кластером нової фази, якщо в ньому на 20 атомів більше. Це значить, що на одну грань куба із $10 \times 10 = 100$ атомів 20 атомів мають сорт В в материнській фазі, а з боку кластера – 22 атома, тобто на межі 10×10 додатково розміщені 2 атоми В в самих різних можливих конфігураціях. Чи достатньо цього для формального застосування формули Беккера з квадратичною залежністю натягу від різниці концентрацій? Чи не буде вся різниця «захмарена» флуктуаціями?

В розділі/статті 4 автор розглядає дуже схожу на розділ 3 модель і рівняння, але наголос робиться не на розподілах, а на потоках у просторі (n_1, n_2) і у визначенні найбільш імовірних шляхів еволюції (вздовж напрямів найбільших потоків). Як видно з рисунку 4.2, потік життєздатних зародків, як і передбачає КНТ, спочатку збільшується з часом, а потім виходить на стаціонар. Однак, у порівнянні з КНТ, вихід на стаціонар займає суттєво більше часу, зате і стаціонарне значення потоку виявляється значно вище за прогноз КНТ. Уточнюється також область початкових станів, для яких властива еволюція через сідлову точку (це стани далеко від спінодалі) і область початкових станів, для яких властива еволюція через гребінь (в околі спінодалі і всередині спінодальної області).

Основні питання і зауваження до розділу 4:

1. Питання до двох рівнянь (4.13): чи там у другому рівнянні опечатка у степені, чи дійсно розглядається випадок, коли приєднання атомів першого сорту контролюється дифузією, а приєднання атомів другого сорту – реакцією на межі кластера??? В усякому разі, судячи з рівнянь (4.18), обидва процеси контролюються дифузією в материнській фазі.
2. Вертаюсь до одного з питань до першого розділу: Чи існують режими, коли в околі критичного стану можна вважати, що змінюється лише склад зародка при постійному розмірі? Тоді цікаво було би спробувати отримати аналітичний опис випадкових блукань в просторі концентрацій, де один крок блукання – це заміна атома А на В або навпаки у кластері постійного розміру.

Починаючи з розділу/статті 5, автор переходить до проблем гетерогенної нуклеації. Конкретно, в розділі 5 розглядається конденсація однокомпонентного пересиченого пару на твердій поверхні і утворення бульбашок у перерозтягнутій однокомпонентній рідині теж на твердій поверхні. Обидві фази описуються єдиним наближеним рівнянням стану Ван дер Ваальса (рівняння 5.1-5.3 і рис. 5.1 для фазової діаграми «температура-густина» стабільних, метастабільних і нестабільних об'ємних станів у відсутності твердої поверхні). При цьому роль головного параметра стану замість концентрації (атомної частки компонента 2 у розчині) відіграє густина. Саме цей параметр, згідно узагальненому підходу Гіббса, крім розміру, змінюється в процесі нуклеації і поверхнева енергія кластера з парою, пропорційна різниці густини кластера і густини пара в степені 2.5. Оскільки рівняння рівноваги Юнга для краєвого кута визначається комбінацією трьох поверхневих натягів, два з яких (кластер-газ і кластер-тверда поверхня) залежать від густини кластера, а ця густина змінюється в процесі еволюції кластера, то і сам краєвий кут мусить змінюватись у процесі формування кластера. Зокрема, ця залежність може призвести або до повного змочування (гідрофільні поверхня) або до повного незмочування (гідрофобна поверхня) за межами рівноважної спінодалі, тобто область абсолютної нестабільної нестабільності при гетерогенній нуклеації розширюється і наближається до бінодалі. Звичайно, це призводить до зменшення нуклеаційного бар'єру і відповідно до зміни так званої каталітичної активності (рівняння 5.18). Аналогічно розглядається обернена задача – утворення бульбашки на твердій поверхні із перерозтягнутої рідини.

Основні питання і зауваження до розділу 5:

1. Чи логічно, що залежність від густини кластера поверхневої енергії «кластер-газ» нелінійна (ступінь 2.5 для різниці густини кластера і густини газу – див. 5.18 і 5.31), а поверхневої енергії «кластер-тверда поверхня» – лінійна (див. 5.27)?
2. Питання: якщо густина кластера неперервно змінюється від густини пари до реальної рідини, то чи реалістично говорити про якісь сили і їх рівновагу і відповідно про формулу Юнга на стадії, коли густина кластера рівна, наприклад, одному відсотку рівноважної густини об'ємної рідини (або менше) і атоми знаходяться на відстанях у десятках ангстрем один від одного?

В розділі/статті 6, автор продовжує розгляд проблем гетерогенної нуклеації, але для іншої моделі – бінарного розчину. Менше з тим, результати якісно схожі на результати розділу 5: контактний кут залежить від ступеня пересичення і може ставати нульовим (повне змочування, тобто втрата стабільності), а область абсолютної нестабільності розширюється.

Основні питання і зауваження до розділу 6:

1. Автор говорить про нуклеацію в розчині, але не уточнює – твердий чи рідкий розчин. Чи маєтся на увазі обидва випадки? Спочатку я думав, що розчин твердий, бо звик термін «регулярний» застосовувати до твердих розчинів. Але параграф 6.3.2 називається «Specific energy of the **solid-liquid** interface». Мислимі три випадки, альфа і бета фази обидві рідкі або обидві тверді або одна з них тверда, а одна рідка (цей третій випадок найцікавіший - але тоді це кристалізація або плавлення одночасно з сегрегацією і натяг мусить залежати уже не лише від концентрації кластера, але й від ступеня кристалічності, який поки що не дуже зрозуміло як вводити). То як насправді?

В розділі/статті 7 автор продовжує розгляд проблем гетерогенної нуклеації, але тепер не на плоскій поверхні. Аналізується, з використанням основних положень узагальненого підходу Гіббса, нуклеація ван-дер-ваальсової рідини всередині конічної впадини. Для мене одне з підтверджень правильності теорії – це передбачення критичного кута розхилу впадини, вужче якого перехід стає безбар'єрним – це аналогічно результатам, отриманим нами з Фікірі Одажем методами КНТ для критичного кута розхилу канавки, нижче якого відбувається перехід до одновимірного розтікання вздовж канавки і нуклеаційний бар'єр стає нульовим (Liashenko, O. Y., Gusak, A., & Hodaj, F. (2015). Spectrum of heterogeneous nucleation modes in crystallization of Sn-0.7 wt% Cu solder: experimental results versus theoretical model calculations. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(11), 8464-8477. Hodaj, F., Gusak, A. M., & Liashenko, O. (2013). Possibility of a shape phase transition for solidification of tin at scallop-like surfaces of Cu₆Sn₅. *Philosophical magazine letters*, 93(3), 166-173). Відповідно інтенсивність нуклеації помітно збільшується на конічній впадині у порівнянні з плоскою поверхнею.

Основні питання і зауваження до розділу 7:

1. Автор розглядає кластер, який повністю поміщається у конічній впадині. А якщо впадина зовсім мала, так що ще до досягнення критичного розміру не вміщається у впадині і частково «вилазить» на оточуючу плоску поверхню (геометрія кнопки)?

У розділі/статті 8, автор продовжує розглядати гетерогенну нуклеацію в конічній впадині, але на цей раз не конденсацію ван-дер-ваальсівської рідини, а сегрегацію в бінарному розчині. Результати аналогічні розділу 7.

Основні питання і зауваження до розділу 8:

1. Питання, яке можна було задати ще до розділу 6: при розгляді кінетики гетерогенної нуклеації, принаймні, за умови дифузійного контролю процесу слід мати на увазі: Сферичної симетрії об'ємних потоків вже не існує, і прості формули для частот приєднання вже не працюють (я не впевнений, що частота буде просто пропорційна кількості частинок у кластері в степені одна третя, а якщо і буде, то з якимось додатковим коефіцієнтом).
2. З'являється ще один (часто легший) механізм доставки атомів при сегрегації до кластера – вздовж інтерфейсу з твердою поверхнею – а для цього випадку залежність концентрації від відстані до центру кластера взагалі може змінитись із обернено пропорційної до логарифмічної – відповідно, зміняться і вирази для потоків, і для частот приєднання.

У розділі/статті 9 автор розглядає дуже специфічну систему і специфічний процес – індукована опромінюванням кавітація у ртуті – зародження бульбашок у ртуті в результаті різких змін температури і тиску при опромінюванні протонним пучком. Величина цих стрибків теж оцінюється в розділі/статті 9. Ртуть, звичайно, уже не можна описати рівнянням Ван-дер Ваальса. Замість нього використовується більш реалістичне рівняння стану 9.1-9.2, яке зрештою доводиться до рівня явних виразів для хімічного потенціалу. Поверхнева енергія вибирається аналогічно до ван-дер-ваальсівського флюїду – пропорційно степені два з половиною від різниці обернених мольних об'ємів. Застосування базових положень узагальненого підходу Гіббса дозволяє показати, що інтенсивність

нуклеації бульбашок суттєво вище, ніж згідно КНТ, але при даних параметрах реальних установок все одно низька.

Основні питання і зауваження до розділу 9:

1. У спрощеному виразі для частоти успішних зароджень в одиниці об'єму в одиницю часу $J=J_0 \cdot \exp(-\Delta G/kT)$ передекспоненційний вираз береться як $10^{41} (1/(c \cdot m^3))$. Бажано обґрунтувати. Чи це підгонка?

У розділі/статті 10 автор розв'язує надзвичайно цікаву задачу утворення пори при кристалізації переохолодженої рідини у фіксованих межах, які фіксуються кристалізованим корком. Тоді внаслідок зменшення мольного об'єму при кристалізації всередині утворюється і росте пора. Результати узагальненого підходу набагато краще відповідають експерименту, ніж результати КНТ.

Основні питання і зауваження до розділу 10:

1. Автор обґрунтовує, що зародження першої пори фактично повністю пригнічує можливість зародження інших пор. Невже в системі розміру кілька міліметрів виникнення докритичної пори розміром може десь у нанометр так сильно зменшити величину напруг, що інші пори не спробують зародитись? Може все ж зароджуються кілька або й багато пор, але коалесцюють дуже швидко ще на ранній стадії? Тоді питання: починаючи з якого розміру системи (при фіксованій товщині закристалізованих поверхонь) стає можливим одночасне зародження кількох чи багатьох пор із одночасною або подальшою коалесценцією?
2. Якщо таке можливо, то цікаво, як описується коалесценція пор, коли кінетика їх росту чи зменшення визначається (якраз у цьому випадку) не потоками вакансій, а в'язкістю?

На мій погляд, здобуття докторського наукового ступеня, як і розпад сплаву, може відбуватись двома шляхами – через подолання нуклеаційного бар'єру або через спінодальний розпад. У першому випадку, претендент на цей ступінь уже досяг відповідного рівня кваліфікації, але наукова спільнота про це ще не дуже знає – тому треба їздити, доповідати, переконувати ключових фахівців галузі. У другому («спінодальному») випадку всім давно ясно, що претендент працює на докторському рівні, але з якихось причин оформлення цього факту відкладалось. У мене враження, що в даному випадку ми маємо другий сценарій: Олександр Сергійович Абизов вже не один рік працює на рівні доктора наук, і тому присудження йому відповідного наукового ступеня буде просто встановленням справедливості. Мої численні питання і зауваження лише підтверджують це твердження: по-перше, його теорія реально не проста і потребує значних зусиль для повного розуміння; по-друге, питання означають, що результати автора не є просто шліфівкою завершених положень, а в першу чергу стимулом і допомогою для подальшого наукового пошуку.

При цьому результати роботи одночасно є цінними для розвитку зразу кількох пріоритетних напрямів науки в Україні (6-нові речовини і матеріали, 3-енергетика та енергоефективність, 1-фундаментальні наукові дослідження...). Я особисто вже використовую їх у дослідженнях конкуренції проміжних фаз у твердофазних реакціях в матеріалах мікроелектроніки. Вважаю, що запропонований узагальнений підхід має велике майбутнє, якщо вдасться розповсюдити його на інтерфейси зі стрибком інших (крім концентрації і густини) параметрів порядку.

Таким чином, робота Олександра Абизова актуальна, отримані результати науково обгрунтовані, мають фундаментальну цінність і загалом утворюють нову теорію гомогенного та гетерогенного зародження фаз різної природи у широкій області параметрів метастабільних станів від бінодалі до спінодалі, і навіть всередині області нестабільних станів. В той же час створена автором теорія ставить питання про її розповсюдження на актуальну проблему зародження в конденсованих фазах із одночасною зміною не лише концентрації і розміру, але й структури кластерів. Таким чином, теорія автора не є просто завершенням певного наукового напрямку (термодинаміки і кінетики нуклеації), а навпаки, відкриває в цьому напрямі нові перспективи і нові фундаментальні задачі.

Автор давно і плідно працює в галузі теорії та моделювання процесів нуклеації, має заслужене міжнародне визнання, значну кількість публікацій у авторитетних міжнародних журналах. Він беззаперечно заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук.

Доктор фізико-математичних наук,
професор кафедри фізики
Черкаського національного університету



Гусак А.М.

підпис *Гусак А. М.*
ЗАСВІДЧУЮ
Черкаський національний
університет
імені Богдана Хмельницького
Міс. Кадрів, відділу кадрів
Гусак А. М.
12 вересня 20*21* р.

