

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Бистренка Олексія Васильовича

**“Формування упорядкованих структур
у конденсованих системах”**,

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за
спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація О.В. Бистренка присвячена теоретичному вивченню процесів формування упорядкованих структур у конденсованих середовищах на просторових масштабах 0.1 — 100 мкм шляхом комп’ютерних моделювань атомістичними методами та на основі моделей, що ґрунтуються на фундаментальних принципах термодинаміки.

Актуальність теми дисертаційної роботи. Структура є однією з найважливіших характеристик, яка визначальним чином впливає на основні макроскопічні властивості конденсованих систем, такі як механічні та теплові характеристики, електромагнітні параметри, тощо. Тому вивчення структури, механізмів та закономірностей процесів структуроутворення постійно привертає увагу дослідників і є актуальним завданням фізики конденсованого стану. У дисертаційній роботі О. Бистренка досліджуються процеси структуроутворення та пов’язані явища у двох класах конденсованих систем — багаточастинкових системах з кулонівською взаємодією та евтектичних системах, які мають здатність до спонтанного формування упорядкованих структур на просторових масштабах порядку 0.1 — 100 мкм. Прикладами систем, властивості яких розглядаються у дисертаційній роботі, є кулонівські кристали в умовах геометричного конфайнменту, заряджені колоїдні кристали, заряджено-пилові структури у запорошеній плазмі, волокнисті структури, що утворюються у бінарних

евтектичних системах при спрямованій кристалізації. Вивчення процесів, пов'язаних з формуванням упорядкованих структур у цих системах, є важливим як для фундаментальної теорії, так і з огляду на практичні застосування. З точки зору теорії, дослідження явищ просторового упорядкування на основі максимально реалістичних атомістичних комп'ютерних моделювань та в рамках моделей, що ґрунтуються на основних принципах термодинаміки та статистичної фізики, дає змогу перевірити конкретні наближення та моделі, прояснити механізми структурних перетворень на атомному рівні та отримати достовірні передбачення щодо властивостей розглядуваних систем. Теоретичні питання, розглянуті у дисертації, такі як перевірка нелінійної теорії Пуассона-Больцмана атомістичними методами, вплив нелінійних ефектів та зарядової асиметрії на фазову діаграму заряджених колоїдних систем, залежність асимптотики екранованого потенціалу у нерівноважному плазмовому середовищі від розподілу джерел іонізації, кінетика контактних явищ та структура міжфазного інтерфейсу в бінарних евтектичних системах, та інші, є важливими для розуміння процесів та механізмів формування упорядкованих структур у цих системах. З іншого боку, отримані в дисертації результати мають і практичне значення з огляду на можливі застосування в нових технологіях з виготовлення та обробки матеріалів. Заряджені колоїдні кристали та упорядковані евтектичні структури привертають увагу дослідників останнім часом у зв'язку з їх використанням для виготовлення структурованих матеріалів для застосувань у оптоелектроніці. Вивчення властивостей заряджених пилових структур у плазмі важливе для вдосконалення та розвитку технологій плазмової обробки матеріалів, коли присутність пилової компоненти може суттєво впливати або використовуватись у технологічних процесах. Розуміння контактних явищ в евтектичних системах є важливим для розробки і вдосконалення технологій спікання для виготовлення композитних матеріалів. Тому обрана О. Бистренко тема дисертації є безумовно **актуальною**.

Дисертація складається зі вступу, одного оглядового розділу, шести оригінальних розділів, загальних висновків і переліку посилань.

У **вступі** обгрунтовано актуальність тематики досліджень, зв'язок з науковими темами та міжнародними грантами, визначено мету і завдання, об'єкт і предмет дослідження, методи дослідження, відзначено наукову новизну одержаних результатів, практичне значення, особистий внесок здобувача, подано інформацію про апробацію результатів дисертації, публікації, структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** подано стислий огляд методів комп'ютерної фізики, застосованих в роботі. Розглянуто атомістичні методи молекулярної та ланжевеніської динаміки, статистичних випробувань Монте Карло та континуальні кінетичні підходи — рівняння Фоккера-Планка і теорію фазових полів.

У **другому розділі** на основі атомістичних моделювань методом Монте Карло досліджено вплив планарного геометричного конфайнменту на структуру кулонівських кристалів в рамках моделі однокомпонентної плазми. Структура шаруватих кристалічних структур вивчена в термінах радіальних бінарних та орієнтаційних функцій розподілу та орієнтаційних параметрів порядку для різних типів симетрії. За результатами досліджень побудовано фазову діаграму та виконано порівняння з експериментом.

У **третьому розділі** вивчаються ефекти екранування макрочастинок з великим зарядом у рівноважних колоїдних системах. Розгляд ґрунтується на нелінійній теорії Пуассона-Больцмана та атомістичному моделюванні методом Монте Карло. Досліджено поведінку ефективного заряду, вплив нелінійних ефектів на структуру та фазову діаграму зарядово-асиметричних двокомпонентних кулонівських систем. Визначено умови на константи зв'язку та зарядову асиметрію, за яких можливе формування кристалічного стану.

У **четвертому розділі** викладено результати теоретичного вивчення процесів екранування макрочастинок у нерівноважному слабкоіонізованому газі.

Дослідження виконане в рамках дифузійно-дрейфового наближення та методом числових моделювань броунівською динамікою. Вивчено поведінку екранованого ефективного поля та ефективного заряду макрочастинки в залежності від розподілу плазмових джерел, розглянуто статистичні властивості флуктуацій заряду макрочастинки.

У **п'ятому розділі** на основі реалістичних моделювань броунівською динамікою досліджено утворення вихрових структур у замагнічених двокомпонентних кулонівських системах на прикладі електронно-діркової плазми у планарних напівпровідникових гетероструктурах. У моделюваннях продемонстровано можливість самоорганізації вихорів з початково неупорядкованого стану за умови нерівноважності, зумовленої процесами іонізації та рекомбінації, що супроводжується ефектом розшарування протилежних зарядів.

У **шостому розділі** викладено результати комп'ютерних моделювань структурних і термодинамічних властивостей бінарних евтектичних систем $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ та CuSi . В моделюваннях розглянуто процес формування впорядкованої волокнистої структури при спрямованій кристалізації, досліджено структурні властивості міжфазного інтерфейсу в процесі контактного плавлення на основі теорії фазових полів. На основі прямого обчислення функціоналу вільної енергії продемонстровано можливість існування рівноважних трифазних (тверда фаза — рідина — тверда фаза) станів, що описують повний розпад бінарної евтектики з рідким інтерфейсом; розглянуто вплив таких станів на фазову діаграму.

У **сьомому розділі** викладено результати моделювань молекулярною динамікою структурної кінетики при контактних явищах та руйнуванні кристалічних структур. Досліджено структурні і транспортні властивості зони контакту в бінарній системі AgCu в околі евтектичної температури, розглянуто питання щодо залежності контактних явищ від взаємної орієнтації ґраток

компонент. Для аналізу структурної кінетики при перетвореннях кристалічних структур запропоновано метод, що ґрунтується на відстеженні змін у топології мережі хімічних зв'язків між атомами. Застосування методу проілюстроване на прикладі руйнування ікосаедричного карбіду бору під дією навантажень.

Наукова новизна основних результатів, представлених у дисертації, полягає в наступному:

1. на основі атомістичних моделювань методом Монте Карло дано кількісний теоретичний опис експериментів з кулонівськими структурами в іонних системах в пастках Пеннінга в умовах планарного геометричного конфайнменту. Пояснено серію структурних переходів між фазами з квадратною (об'ємоцентричною кубічною) і гексагональною (гранецентрованою кубічною або гексагональною щільноупакованою) симетрією, що чергуються зі збільшенням ширини потенціальної ями. Побудовано відповідну фазову діаграму, яка цілком узгоджується з експериментом;
2. атомістичним методом Монте Карло обґрунтовано застосовність нелінійної теорії Пуассона-Больцмана та досліджено вплив зарядової асиметрії та нелінійних ефектів в екрануванні макрорядів на кристалізацію кулонівських структур у заряджених колоїдах. Показано, що зі збільшенням константи зв'язку відбувається конденсація плазмових зарядів на поверхні сферичних макрочастинок, в результаті чого при гранично малих розмірах макроіонів відбувається повне екранування. Досліджено вплив нелінійності екранування на фазову діаграму колоїдних систем на основі моделі з потенціалом Юкави та показано, що існує гранична мінімальна зарядова асиметрія, нижче якої кристалізація кулонівських структур у колоїдних системах неможлива;

3. в рамках дифузійно-дрейфової моделі та методом броунівської динаміки показано, що процеси зарядки плазовими струмами макрочастинки, зануреної у плазове середовище зі зіткненнями, призводять до якісних змін у асимптотичній поведінці екранованого поля в порівнянні з термодинамічно рівноважним випадком макрочастинки з фіксованим постійним зарядом. Показано, що у випадку, коли джерела плазми розташовані на нескінченності, на великих відстанях екрановане поле має кулонівську асимптотику, яка відповідає певному ефективному заряду, а ефект екранування проявляється в зменшенні цього ефективного заряду в порівнянні з початковим «власним» зарядом макрочастинки. У випадку, коли джерела іонізації розподілені рівномірно по об'єму, існує скінченна довжина екранування порядку 10-50 радіусів Дебая. При цьому стаціонарний заряд макрочастинки, як і електричне поле всередині приповерхневого шару (близько 10 радіусів Дебая) не залежать від розподілу джерел іонізації. В рамках методу броунівської динаміки показано, що величина відносної дисперсії заряду макрочастинки, що виникає внаслідок флуктуацій у сильнозіткнувальному плазовому середовищі, залежить тільки від співвідношення коефіцієнтів дифузій позитивної і негативної компонент, а її величина має порядок одиниці;
4. у реалістичних числових експериментах броунівською динамікою показано, що нерівноважні процеси рекомбінації та генерації зарядів здатні ініціювати у замагнічених планарних двокомпонентних кулонівських системах самоорганізацію впорядкованих дрейфових вихрових структур з чітким просторовим розшаруванням зарядів, які перебувають у стані, далекому від термодинамічної рівноваги;

5. в рамках теорії фазових полів досліджено кінетику структуроутворення у бінарних евтектичних системах на прикладі кристалізації борид-боридної евтектики $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$. В моделюваннях відтворюється процес формування упорядкованих волокнистих структур при спрямованій кристалізації і характер залежності просторового параметра структури, що утворюється, від швидкості. Продemonстровано, що волокнисті структури утворюються в певному діапазоні швидкостей кристалізації;
6. для аналізу кінетики структуроутворення в рамках теорії фазових полів запропоновано метод прямого обрахунку функціоналу вільної енергії. На основі цього методу показана можливість існування рівноважних трифазних (тверда речовина- рідина- тверда речовина) станів поблизу евтектичної точки, які описують повний розпад з рідким інтерфейсом;
7. у числових експериментах методом молекулярної динаміки досліджена кінетика контактних явищ в бінарній евтектиці AgCu . Показано, що контакт ідеальних кристалічних фаз є термодинамічно нестійким, а релаксація до рівноваги у твердій фазі супроводжується утворенням стаціонарної розупорядкованої зони на межі між кристалічними фазами. Її ширина збільшується з ростом температури і досягає кількох періодів ґратки поблизу точки контактного плавлення. Продemonстровано залежність температури контактного плавлення від взаємної орієнтації кристалічних ґраток. Показано, що зона інтерфейсу поблизу евтектичної температури характеризується зростанням амплітуди атомних коливань і збільшенням коефіцієнтів дифузії компонентів до значень, характерних для рідкої фази;
8. дано пояснення експериментальним дослідженням контактних явищ у бінарній евтектиці AlSi , де методами рентгенографічного аналізу показане зростання амплітуди коливань атомів у зоні інтерфейсу при наближенні до евтектичної температури. Запропоновано інтерпретацію рівноважним

трифазним станам повного розпаду в бінарній евтектиці, які передбачаються теорією фазових полів. Останні можна розглядати як прояв явища контактного «передплавлення», яке локалізоване в деякому інтервалі поблизу евтектичної температури. При цьому розупорядкована зона інтерфейсу з підвищеними коефіцієнтами дифузії описується в термінах фазової змінної як рідкий стан;

9. для аналізу структурної кінетики кристалічних тіл в процесі структурних перетворень запропоновано підхід, що ґрунтується на дослідженні поведінки топології мережі хімічних зв'язків і застосуванні відповідних деформаційно-незалежних структурних функцій, які відіграють роль параметрів порядку. На основі моделювань молекулярною динамікою виконано теоретичне дослідження кінетики зв'язків в процесі деформації та руйнування кристалу на прикладі ікосаедричного карбіду бору B_4C при інтенсивних навантаженнях уздовж вуглецевих ланцюжків. Показано, що процес руйнування ініціюється переважно розривом внутрішньоікосаедричних зв'язків, а міжікосаедричні зв'язки руйнуються значно менше і з запізненням.

Фундаментальне та практичне значення результатів. Сформульовані в дисертаційній роботі теоретичні результати мають фундаменальне значення і можуть служити основою для пояснення, вивчення та передбачення структурних властивостей конденсованих систем; запропоновані методи дослідження можуть бути використані для аналізу явищ структуроутворення у числових комп'ютерних моделюваннях. Практичне значення отриманих результатів пов'язане з розробкою і вдосконаленням технологічних процесів отримання нових структурованих матеріалів, в тому числі композитних, та з вдосконаленням плазмових технологій обробки матеріалів.

Достовірність отриманих в дисертації результатів забезпечена застосуванням в дослідженнях реалістичних атомістичних методів моделювань

багаточастинкових систем, використанням моделей, що ґрунтуються на фундаментальних принципах класичної статистичної фізики і термодинаміки; узгодженістю результатів, отриманих в рамках дисертаційної роботи різними методами, виконанням значної кількості фізичних тестів; узгодженістю результатів з відомими експериментальними даними та результатами інших досліджень.

Дисертація виконана на високому науковому рівні, містить оригінальні результати, які добре обґрунтовані та апробовані на міжнародних конференціях. Основні результати дисертації опубліковані у 41 праці, у тому числі 18 статей у провідних фахових виданнях (Physical Review E, Physics Letters A, Physica Scripta, Journal of Alloys and Compounds, Materials Research Express, Computational Materials Science, Condensed Matter Physics, Ukrainian Journal of Physics, та ін.), які індексуються наукометричною базою даних Scopus; із них 12 — в журналах, що відносяться до першого та другого квартилів Q1-Q2 згідно класифікації SCImago Journal and Country Rank.

В цілому робота добре ілюстрована, матеріал викладено доступно і логічно. Автореферат і публікації за матеріалами роботи правильно відображають зміст та структуру дисертації.

Зауваження та запитання до дисертаційної роботи:

1. Бажано було б розширити список умовних позначень або більш чітко дати визначення у тексті деяким величинам. Наприклад, у тексті використовується δ -функція без пояснення (стор. 48; 166) і той же символ δ використовується без пояснень для варіації заряду (стор. 155-159), а також у формулі (6.4) (стор. 198) δ є модельним параметром, що визначає товщину інтерфейсу рідина-тверде тіло; для ефективного потенціалу спочатку використано позначення ϕ (стор. 99-109), а далі, без зауваження, — ϕ (стор. 110-112).

2. Хотілось би також відмітити, що термін “рідина” в роботі вживається в значенні англійського терміну “fluid”, а не “liquid” якому власне відповідає термін “рідина”, як агрегатний стан речовини. Термін “fluid” є більш загальним і означає одночасно, як рідину так і газ, як агрегатні стани. Останнім часом в українській літературі термін “fluid” перекладають терміном “плин”, що є більш загальним терміном, ніж “рідина”.
3. Деякі моменти у дисертації сформульовані не досить чітко. У розділі 1 (стор. 51) про нормувальну константу C сказано лише, що вона має розмірність $1/V^{3M}$. Доцільно було б навести явний вигляд цієї константи. У розділі 5 (стор. 173) краще було б більш конкретно визначити, як саме обчислювалась спектральна густина $S(\omega)$. У розділі 6 (стор. 206), перед тим, як розглядати модифіковану задачу Стефана, варто було б пояснити, у чому полягає суть класичної задачі Стефана.
4. У розділі 2 усі результати моделювань і порівняння з експериментом наводяться у безрозмірних змінних, - константа зв'язку Γ та параметр ширини h . Для кращого сприйняття матеріалу доцільно було б надати більше інформації про експерименти з пастками Пеннінга, особливо, щодо параметрів впорядкованих ґраток, що утворюються. Чи застосовна при цих параметрах класична статистична механіка, яка використовується в моделюваннях Монте Карло?
5. У розділі 3 на основі порівняння моделі Юкави та мікроскопічної моделі двокомпонентної асиметричної двокомпонентної плазми зроблено важливий висновок про існування мінімальної зарядової асиметрії, як необхідної умови для утворення кристалічного стану. Цікаво, чи можна таким же чином

отримати аналогічні висновки у випадку трикомпонентної асиметричної системи, тобто, коли поряд з колоїдними частинками у системі присутні як позитивні, так і негативні плазмові частинки (іони)?

6. Для зручності варто було б викласти, у додатках до дисертації, суть методу стрільби, який використовувався для розв'язання крайових задач Пуассона-Больцмана, та алгоритма Метрополіса, на який у тексті є часті посилання.
7. Робота написана добре і добре вичитана. Проте автору не вдалось уникнути деяких описок, що напевно і неможливо в такій фундаментальній дисертації. Серед описок, які мені вдалось знайти “ті” замість “та” в підписі до рис.2.11 (стор. 90); “марочастинки” замість “макрочастинки” на стор. 154; позначення параграфу 7.3 замість 7.4 на стор. 263.

Ці зауваження не є принциповими і не знижують наукової цінності дисертаційної роботи Бистренка О.В. Отримані оригінальні результати є суттєвим внеском у теорію структуроутворення в конденсованих системах, стимулюють нові напрями досліджень.

На підставі вищевикладеного, вважаю, що дисертаційна робота Бистренка О.В. є завершеним науковим дослідженням, яке в сукупності розв'язує важливу наукову проблему формування упорядкованих структур в конденсованих системах. За актуальністю, новизною отриманих результатів, обсягом проведених досліджень, кількістю і рівнем публікацій, представлена дисертаційна робота повністю відповідає всім вимогам пп. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 (зі змінами внесеними постановами Кабінету Міністрів України № 656, від 19.08.2015 р., №1159 від 30.12.2015 р. та №567 від 27.07.2016 р., №943 від

20.11.2019 р., №607 від 15.07.2020 р.), які висуваються до докторських дисертацій, а її автор, Бистренко Олексій Васильович, безумовно заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор,
головний науковий співробітник відділу теорії м'якої речовини
Інституту фізики конденсованих систем НАН України

М.Ф. Головка

Підпис М.Ф. Головка засвідчую:
Вчений секретар ІФКС НАН України
канд. фіз.-мат. наук

І.С. Бзовська

15 квітня 2021 р.