

Teoria Agregacji i Koagulacji

Warszawa, 28 marca 1987

Prace IPPT 41/1987

Dyfuzyjna teoria nukleacji (zarodkowania) przemian fazowych

Andrzej Ziabicki

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa

Koncepcja traktowania procesów nukleacji jako uogólnionej dyfuzji opiera się na dwóch przesłankach. Po pierwsze, reakcje pomiędzy rosnącym agregatem nowej fazy i pojedynczym elementem kinetycznym (atomem, cząsteczką) można często zapisać jako strumień dyfuzyjny w przestrzeni wymiarów rosnącego agregatu; w jednowymiarowej przestrzeni cząstek kulistych, których zmienną konfiguracyjną jest objętość, v , wydajność dwucząsteczkowej reakcji przyłączenia/odszczępienia

$$j(v) = k^+(v) \rho(v-\Delta v) \rho_1 \Delta v - k^-(v) \rho(v) \quad (1)$$

można zapisać jako strumień dyfuzyjny z potencjałem ΔF w jednowymiarowej przestrzeni objętości, v

$$j(v) = -D_{gr}(v) \left[\partial \rho / \partial v + \rho \partial (\Delta F / kT) / \partial v \right]. \quad (2)$$

k^+ , k^- , stanowią stałe szybkości reakcji addycji i dysocjacji, ρ - gęstość agregatów o objętości v , $\Delta F(v)$ - pełną zmianę energii swobodnej przy utworzeniu agregatu o objętości v z $i=v/\Delta v$ pojedynczych elementów kinetycznych o gęstości ρ_1 .

$$\Delta F = F_{c1}(v) - i F_1 - kT(i-1) \ln(\rho_1 n_1). \quad (3)$$

F_1 oznacza energię swobodną pojedynczego elementu kinetycznego a n_1 - ułamek takich elementów w układzie. Można wykazać, że współczynnik D_{gr} w równaniu (2) interpretowany jako "współczynnik szybkości dyfuzji wzrostu", wynosi

$$D_{gr} = k^-(\Delta v)^2 \quad (4)$$

gdzie Δv jest objętością pojedynczego elementu kinetycznego ulegającego przyłączeniu lub dysocjacji. Podobnie, jak stała szybkości reakcji dysocjacji, współczynnik "dyfuzji wzrostu" uwarunkowany jest barierą energii aktywacji zawierającej energię transportu pojedynczych elementów kinetycznych do i od powierzchni rosnącego agregatu i energię wiązania w agregacie.

Równania (1)-(4) można uogólnić na agregaty o dowolnych kształtach i strukturze. Opisując kształt agregatu wektorem r o N składowych - promieniach normalnych do ścian agregatu - otrzymujemy strumień dyfuzji w kierunku "i" w N -wymiarowej przestrzeni kształtów, r

$$j(r_i) = -D_{gr,i} \left[\partial \rho / \partial r_i + \rho \partial (\Delta F / kT) / \partial r_i \right] \quad (5)$$

Stałe dyfuzji wzrostu w różnych kierunkach "i" są na ogół

różne. Funkcja rozkładu agregatów, $\rho(r)$, jest teraz gęstością w N wymiarowej przestrzeni kształtów, a zmiana energii swobodnej, ΔF , i współczynniki dyfuzji wzrostu $D_{gr,i}$ są funkcjami wszystkich składowych r .

Kształt i wymiary agregatu (opisywane wektorem r) nie wyczerpują czynników wpływających na energię swobodną i mogących decydować o procesach nukleacji. Przy obecności zewnętrznych pól potencjalnych (elektrycznego, magnetycznego, grawitacyjnego, hydrodynamicznego itp.), energia swobodna nukleacji, ΔF , może zależeć również od położenia środka masy agregatu względem bieguna pola, x , i/lub jego orientacji względem pola orientującego, θ .

Proces tworzenia agregatów może dopuszczać elementy kinetyczne, które różnią się własnościami lub sposobem przyłączenia; konfiguracja agregatu będzie wówczas obejmowała dodatkowo zmienne wewnętrzne opisujące kolejno przyłączone jednostki kinetyczne. Agregat składający się z p jednostek, z których każda scharakteryzowana jest q zmiennymi, wymaga $M = (p \cdot q)$ zmiennych σ_m do opisu struktury wewnętrznej. Zmienne te pojawiają się w energii swobodnej ΔF agregatu i wpływają na procesy nukleacji.

Składając charakterystyki kształtu, r , orientacji, θ , położenia, x , i struktury wewnętrznej, σ , otrzymujemy $(N+M+6)$ -wymiarowy wektor ξ opisujący agregat w przestrzeni konfiguracyjnej \mathcal{V}

$$\xi = (r, \theta, x, \sigma); \quad \xi \in \mathcal{V} \quad (6)$$

W klasycznej teorii nukleacji [1-3] tworzenie trwałych zarodków traktuje się jako wynik wzrostu małych, nietrwałych agregatów - *embrionów*. Istotnym elementem teorii dyfuzyjnej jest stwierdzenie, że osiągnięcie przez nietrwały embrion odpowiedniego stanu termodynamicznego może odbywać się nie tylko przez *wzrost* (w różnych kierunkach), lecz również *rotacje* (zmianę orientacji, θ , względem zewnętrznego pola orientującego), *translacje* środka masy, x , i *relaksacje struktury wewnętrznej* opisanej zmiennymi σ_m . Wszystkie te procesy wymagają aktywacji cieplnej (przeskoku przez bariery energetyczne) i mają charakter *dyfuzyjny*. Wprowadzając funkcję gęstości rozkładu agregatów, $\rho(\xi)$, w $(N+M+6)$ -wymiarowej przestrzeni konfiguracyjnej \mathcal{V} obejmującej kształt, położenie, orientację i wewnętrzną strukturę agregatów, uzyskuje się jednolity opis wszystkich procesów prowadzących do powstania trwałych zarodków.

Omówione wyżej dwa warunki - dyfuzyjny charakter wzrostu, i udział innych (też dyfuzyjnych) mechanizmów powstawania trwałych zarodków, stanowią podstawę *dyfuzyjnej teorii nukleacji* [4].

Dyfuzyjny charakter zmian rozkładu położzeń i orientacji cząstek zawieszonych w lepkim ośrodku nie budzi wątpliwości. Wiele procesów przebudowy struktury wewnętrznej (σ) ma również charakter dyfuzyjny. Do procesów takich należy m.in. eliminacja defektów powstałych w procesie agregacji (*healing*), relaksacja naprężeń wewnętrznych, zmiany konformacji łańcuchów polimeru podczas krystalizacji z roztworów i stopów, itp.

Aby wzrost agregatów można było opisać równaniem dyfuzji z

potencjałem (równaniem Fokkera-Plancka) konieczne jest ograniczenie zbioru reakcji agregacji/dysocjacji

$$\beta_k + \beta_m \neq \beta_{k+m} \quad (7)$$

do takich, w których przyłączają się lub odszczepiają tylko pojedyncze elementy kinetyczne, tzn. $m=1$. Ograniczenie takie jest uzasadnione wówczas, gdy stężenie w układzie agregatów β_m ($m > 1$) jest stosunkowo małe w porównaniu ze stężeniem pojedynczych jednostek kinetycznych β_1 . Warunek taki jest spełniony m.in. na początku przemiany. Przy małych stężeniach agregatów prawdopodobieństwo reakcji pomiędzy dwoma agregatami ($m > 1$, $k > 1$) jest dostatecznie małe, aby takie reakcje pominąć i ograniczyć się do rozważania wyłącznie reakcji pomiędzy agregatami i pojedynczymi elementami kinetycznymi ($m=1$, k dowolne). Prowadzi to do zależności przedstawionej w równ. (1). Warunek małych stężeń agregatów stanowi podstawowe ograniczenie dyfuzyjnej teorii nukleacji. Gdy stężenie to jest duże, teorię dyfuzyjną trzeba zastąpić pełnym układem równań kinetycznych agregacji (7).

Funkcję gęstości rozkładu agregatów w przestrzeni konfiguracyjnej uzyskuje się z równania ciągłości (zachowania liczby cząstek)

$$(1/N_0) \partial(N_0 \rho) / \partial t + \text{div } j(\xi) = 0 \quad (8)$$

gdzie j oznacza pełny strumień agregatów w przestrzeni konfiguracyjnej, opisany jako strumień dyfuzyjny

$$j(\xi) = -D [\text{grad } \rho + \rho \text{ grad } \Delta F/kT] \quad (9)$$

hiperpowierzchnią $\mathcal{V}^* \subset \mathcal{V}$. Szybkość, z jaką powstają w układzie trwałe zarodki, (szybkość nukleacji), określa szybkość zmian liczby agregatów w obszarze zarodków, V^*

$$dN_{nuc}/dt = (d/dt) \int \int \int_{V^*} N_0 \rho(\xi, t) d\xi \quad (12)$$

Różniczkowaniu podlega zarówno funkcja podcałkowa ($N_0 \rho$), jak i obszar całkowania w przestrzeni konfiguracyjnej, V^* , który może zmieniać się na skutek zmiany warunków zewnętrznych.

Różniczkowanie funkcji podcałkowej prowadzi do wyrażenia na tzw. nukleację termiczną związaną ze zmianami funkcji rozkładu ρ na skutek ruchu (dyfuzji) agregatów w przestrzeni konfiguracyjnej

$$N_{th} = \int \int \int_{V^*} \partial(N_0 \rho) / \partial t d\xi \quad (13)$$

Drugi wyraz (nukleacja atermiczna) opisuje całka z funkcji rozkładu na hiperpowierzchni krytycznej \mathcal{V}^* w warunkach, gdy jej promień wodzący, \mathcal{R}^* ulega zmianie

$$N_{ath} = - \int \int \int_{\mathcal{V}^*} N_0 \rho (d\mathcal{R}^* / dt) \cdot dS \quad (14)$$

\mathcal{R}^* zmienia się w czasie na skutek zmiany parametrów stanu: temperatury, ciśnienia, pól zewnętrznych, itp.

$$d\mathcal{R}^* / dt = (\partial \mathcal{R}^* / \partial T) (dT/dt) + (\partial \mathcal{R}^* / \partial p) (dp/dT) + \dots \quad (15)$$

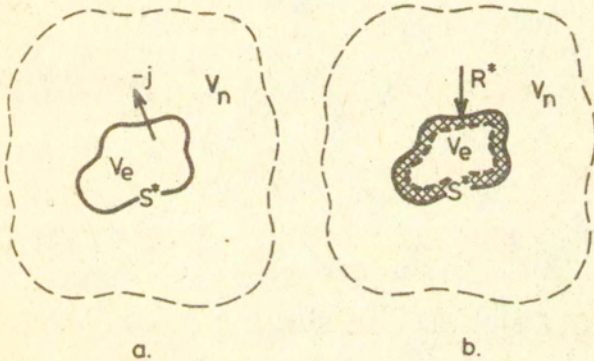
Szybkość nukleacji atermicznej jest więc proporcjonalna do szybkości zmian, jakie zachodzą w stanie układu: temperatury, dT/dt , ciśnienia, dp/dt , itd. Pojęcie nukleacji atermicznej wprowadzone zostało przez Fishera, Hollomona i Turnbulla [6] do opisu procesów przemiany w warunkach zmiennej temperatury. Przytoczone wyżej wzory stanowią uogólnienie nukleacji atermicznej [7] na efekty zmian dowolnego parametru stanu, który wpływa na trwałość zarodka (równ.11) i ulega zmianie w czasie.

Wykorzystując równanie ciągłości (8) oraz twierdzenie Stokesa, również wyraz termiczny można przedstawić jako całkę po hiperpowierzchni \mathcal{J}^* i wyrazić sumaryczną szybkość nukleacji w postaci

$$dN_{nuc}/dt = - N_0 \left[\int_{\mathcal{J}^*} \int j \cdot dS + \int_{\mathcal{J}^*} \int \rho (d\mathcal{R}^*/dt) \cdot dS \right] \quad (16)$$

Rys 1. ilustruje obydwie procesy nukleacji. Nukleacja termiczna (Rys. 1a) przedstawia dyfuzyjny strumień agregatów w przestrzeni konfiguracyjnej przechodzący przez stałą hiperpowierzchnię krytyczną \mathcal{J}^* z obszaru nietrwałych embrionów do obszaru zarodków. Składowe strumienia $j(\xi)$ obejmują różne mechanizmy fizyczne realizujące trwałość agregatu: wzrost, translację i rotację w polu potencjalnym oraz zmiany struktury wewnętrznej utworzonej w momencie agregacji. Wszystkie te procesy (w granicach przyjętych założeń) są aktywowane termicznie i dają się opisać równaniami Fokkera-Plancka.

Nukleacja atermiczna (Rys. 1b) odpowiada szybkości, z jaką pod wpływem zmian warunków zewnętrznych przesuwa się hiperpowierzchnia \mathcal{J}^* włączając nietrwałe agregaty w obszar trwałych zarodków. Proces ten odbywa się bez zmian funkcji rozkładu ρ i polega na *przedefiniowaniu niektórych embrionów jako trwałych zarodków*. Proces ten na ogół nie ma charakteru dyfuzyjnego, a jego szybkość zależy od szybkości zmian warunków zewnętrznych (chłodzenie, dekompresja, zmiany przyłożonego pola elektrycznego lub magnetycznego).



Rys. 1

Schemat procesów zarodkowania

a) zarodkowanie termiczne

b) zarodkowanie atermiczne

Nukleacji dyfuzyjnej nie należy mylić z procesami *uwarunkowanymi dyfuzyjnym transportem masy* (diffusion-limited processes). W ujęciu naszej teorii *nukleacja termiczna* nie tyle jest *uwarunkowana dyfuzją* (w wąskim znaczeniu tego terminu obejmującym dyfuzję translacyjną lub rotacyjną), lecz stanowi *dyfuzję agregatów w przestrzeni konfiguracyjnej* obejmującą, obok położenia i orientacji, również wymiary agregatów (dyfuzja wzrostu) i ich strukturę wewnętrzną (dyfuzyjne procesy relaksacji).

Dyfuzyjny opis nukleacji przemian fazowych (i innych procesów, jak powstawanie mikroszczelin z wakansji w sieci krystalicznej) ma wiele zastosowań praktycznych. Dziedziną, w której występują wszystkie wymienione zjawiska jest *krystalizacja polimerów syntetycznych i biopolimerów*. Asymetria jednostek kinetycznych, z jakich zbudowane są kryształy (cząsteczki biopolimerów, segmenty giętkich makrocząsteczek łańcuchowych) powoduje, że proces przemiany jest niezwykle czuły na zewnętrzne pola orientujące. Pole takie może być wynikiem przepływu krystalizującego roztworu, zawiesiny, czy stopu. Warunek termodynamiczny wymagający, aby gęstość energii swobodnej wzrostu agregatu (kryształu), $\Delta F/v$, była nie większa od zera, wyznacza *krytyczną temperaturę przemiany*, T_{cr}

$$T = T_{cr} : \quad \lim_{v \rightarrow \infty} \Delta F(\xi; T) / v = 0 \quad (17)$$

Gdy krystalizacja asymetrycznych cząstek przebiega w zewnętrznym polu orientującym (np. w przepływie), wyznaczona z równ.(17) temperatura krytyczna T_{cr} staje się funkcją kąta

orientacji kryształu, θ , względem kierunku pola. W najprostszym wypadku, gdy potencjał jednoosiowego, rozciągającego pola hydrodynamicznego jest typu $\sin^2\theta$, graniczna gęstość energii swobodnej wzrostu przybiera postać

$$\Delta F/v \rightarrow \Delta F_0/v + kT A^2 (f_\infty - 1) \sin^2\theta - kT \ln(\rho_1 n_1) \quad (18)$$

A^2 oznacza zredukowane (niezależne od temperatury) natężenie pola hydrodynamicznego, f_∞ jest czynnikiem kształtu, a gęstość, ρ_1 , jest funkcją kąta θ i temperatury T . Po podstawieniu równowagowego (Boltzmannowskiego) rozkładu orientacji [8]

$$\rho_1(\theta) = (A/2W) \exp(-A^2 \sin^2\theta/kT) \quad (19)$$

gdzie W oznacza funkcję

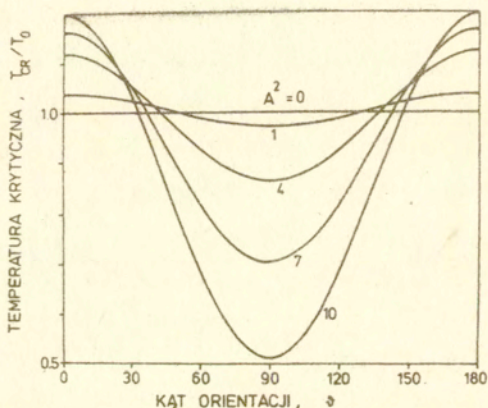
$$W(A) = \exp(-A^2) \int_0^A \exp(t^2) dt \quad (20)$$

warunek krytyczny (17) daje temperaturę krytyczną T_{cr} jako funkcję kąta θ

$$T_0/T_{cr}(\theta; A) = 1 + \zeta [A^2 f_\infty \sin^2\theta + \ln(2n_1 W/A)] \quad (21)$$

T_0 oznacza temperaturę odniesienia, tzn. temperaturę krytyczną przemiany odpowiadającą układowi niezorientowanych elementów ($A=0$) o stężeniu $n_1=1$, a $\zeta = \Delta h/kT_0$, (zredukowane ciepło krystalizacji) jest stałą materiałową. W równaniu (21) pojawia się jako parametr natężenie pola, A .

Rys. 2. przedstawia zależność krytycznej temperatury krystalizacji od kąta orientacji, przy różnych wartościach λ . Naturalnie zależność od kąta zanika, gdy $\lambda=0$.



Rys. 2

Zależność temperatury krytycznej krystalizacji, T_{cr} , od kąta orientacji kryształu polimerowego względem pola przepływu, θ . Natężenie pola, λ , wskazano obok krzywych.

Temperatury krytycznej, T_{cr} , nie należy utożsamiać z temperaturą równowagi fazowej, T_m . T_{cr} obliczone z warunku (17) jest funkcją mikroskopowej konfiguracji agregatów, ξ , w danym wypadku kąta orientacji, θ . Opisuje ona krytyczne warunki przemiany dla danej mikroskopowej klasy agregatów. W polu orientującym, λ , i w temperaturze T krystalizują (tzn.

nieograniczenie rosną) tylko te agregaty, których orientacja θ spełnia warunek: $T_{cr}(\theta; A) > T$. krzywej krytycznej ($T < T_{cr}$). Dopuszczenie dyfuzji rotacyjnej powoduje jednak, że również inne agregaty w układzie, których orientacja, θ , nie spełnia warunku (17), mogą ulegać krystalizacji *po uprzedniej reorientacji*. Zależność T_{cr} od kąta orientacji ma duże znaczenie dla tekstury krystalizujących polimerów. Kryształy równoległe zorientowane względem pola orientującego powstają w wyższych temperaturach i ze znacznie większą szybkością niż kryształy ustawione poprzecznie. Prowadzi to do powstania tekstur zależnych od warunków krystalizacji i silnie wpływających na fizyczne własności materiału.

Temperaturę równowagi, T_m , określa najwyższa wartość temperatury krytycznej

$$T_m = \sup T_{cr}(\xi) \quad (22)$$

W przypadku krystalizacji w polu orientującym z potencjałem typu $\sin^2\theta$ odpowiada to kryształom zorientowanym wzdłuż pola ($\theta=0$). Ze wzoru (21) wynika wówczas

$$T_o/T_m(A) = 1 + \zeta \ln[2n_1 W(A)/A] \quad (23)$$

Tak wyznaczona temperatura równowagi określa warunki kiedy w danym polu zewnętrznym A przemiana fazowa przestaje być możliwa do zrealizowania.

Powyższe rozważania dotyczące wpływu orientacji można również zastosować do przemian fazowych w polu o liniowym

gradientie (np. polu elektrostatycznym, grawitacyjnym). Rolę kąta orientacji θ przyjmuje wówczas położenie rosnącego agregatu względem bieguna pola, x . Przykłady takich procesów dyskutowano w pracy [4].

Ważnym polem zastosowań dyfuzyjnej teorii zarodkowania są *przemiany wewnętrznej struktury agregatów*. Agregaty (zarodki, małe cząstki lub domeny nowej fazy) mogą mieć w momencie powstania strukturę odbiegającą od struktury termodynamicznie najtrwalszej. Dotyczy to rozmaitych defektów, naprężeń wewnętrznych itp., które następnie mogą ulegać przegrupowaniu. Uwzględnienie takich efektów w krystalizacji metali i szkielek ma duże znaczenie praktyczne. Krystalizacja *polimerów łańcuchowych* dostarcza innego przykładu. Segmenty długich łańcuchów polimeru (znacznie dłuższych od wymiarów kryształów) mogą w różny sposób wbudowywać się w strukturę sieci krystalicznej. Typowe są zwłaszcza dwa takie sposoby

- łańcuch polimeru przechodzi przez wiele kryształów i jego segmenty stanowią elementy zarówno fazy krystalicznej, jak i amorficznej (bundle-like crystallization, krystalizacja wiązkowa).

- łańcuch polimeru ulega regularnemu sfałdowaniu i wielokrotnie przechodzi przez ten sam kryształ (folded-chain crystallization, krystalizacja ze sfałdowaniem łańcucha).

Powstawanie zarodków krystalicznych i ich dalszy wzrost różnią się w obu wymienionych wyżej sytuacjach. Ponadto, wbudowanie jednego segmentu do agregatu (kryształu) może następować przy różnej konformacji niezakryształizowanej części łańcucha, z czym wiąże się różna energia swobodna. Opisanie

krystalizacji polimeru jako procesu wieloskładnikowego ze zmieniającą się strukturą wewnętrzną, powinno doprowadzić do ustalenia niezmiernie ważnych dla praktyki relacji pomiędzy warunkami krystalizacji i wynikającą z nich budową morfologiczną.

Praca niniejsza realizowana była w ramach programu CPBP 02.02 koordynowanego przez Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie.

Literatura

1. D. Turnbull i J.C. Fisher, *J.Chem.Phys.* 17, 71, (1949)
2. J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, London, 1946
3. F.C. Frank i M. Tosi, *Proc.Roy.Soc.(London)*, A 263, 323, (1961)
4. A. Ziabicki, *J.Chem.Phys.*, 85, 3042, (1986)
5. A. Ziabicki, *J. Crystal Growth*, (submitted)
6. J.C. Fisher, J.H. Hollomon i D. Turnbull, *J.Appl.Phys.*, 19, 775, (1949)
7. A. Ziabicki, *J.Chem.Phys.*, 48, 4368, (1968)
8. A. Ziabicki i L.Jarecki, *Nucleation of Phase Transitions in Systems of Asymmetric Particles, Prace IPPT PAN*, Nr 1 (1982)