

PRACA HABILITACYJNA

Leszek Jarecki

**EFEKTY DYFUZJI W KINETYCE
ZARODKOWANIA KRYSZALIZACJI
W UKŁADACH CZĄSTEK ORIENTOWALNYCH**

26/1995

P. 269



WARSZAWA 1995

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 22 sierpnia 1995 r.



56580



Praca habilitacyjna
recenzent – Prof. dr hab. Stefan Zahorski

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
Nakład 100 egz. Ark. wyd. 2,5 Ark. druk. 3,5
Oddano do drukarni we wrześniu 1995 r.

Wydawnictwo Spółdzielcze sp. z o.o.
Warszawa, ul. Jasna 1

Leszek Jarecki
Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
Świętokrzyska 21, 00-049 Warszawa

EFEKTY DYFUZJI W KINETYCE ZARODKOWANIA KRYSZALIZACJI W UKŁADACH CZĄSTEK ORIENTOWALNYCH

Omówienie rozprawy habilitacyjnej

Streszczenie

Tematem podjętym w niniejszej rozprawie habilitacyjnej jest rola ograniczonej szybkości dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej pojedynczych elementów w kinetyce zarodkowania i krystalizacji w układach cząstek orientowalnych. Zagadnienie to dyskutowane jest dla przemian zachodzących w warunkach izotropowych oraz w zewnętrznych, potencjalnych polach sił orientujących.

Istotną cechą zastosowanego modelu jest asymetria molekularna i związane z tym ograniczenia kątowe procesu asocjacji i dysocjacji. Wynikający stąd kątowy przekrój czynny asocjacji prowadzi do ograniczenia zakresu położeń i orientacji elementów pojedynczych sprzyjających reakcji.

Sprzężenie między reakcją asocjacji-dysocjacji a skończoną szybkością transportu dyfuzyjnego elementów pojedynczych do podprzestrzeni położeń i orientacji w zakresie przekroju czynnego prowadzi do spowolnienia zarodkowania krystalizacji. Przedstawiony model przewiduje istotny wpływ skończonej szybkości dyfuzji w układach dużych cząstek asymetrycznych (wąski kątowy przekrój czynny) oraz dla szybkich reakcji (duże przechłodzenia).

Wyprowadzono wyrażenia na efektywne stałe kinetyczne asocjacji i dysocjacji oraz na czynnik redukujący szybkość zarodkowania krystalizacji. Czynnik ten ma charakter transportowy i nie modyfikuje krytycznej energii swobodnej zarodka.

Czynnik redukujący kinetykę procesu jest funkcją stosunku równowagowej stałej szybkości asocjacji do stałej szybkości kontrolowanej przez dyfuzję, k_g^+/k_g^{D+} . Dla dostatecznie powolnych procesów czynnik ten przyjmuje wartość jeden. Dla szybkich procesów asocjacji, powolnej dyfuzji translacyjnej i wąskich kątowych przekrojów czynnych reakcji redukcja jest najsilniejsza, a czynnik redukujący dąży asymptotycznie do stosunku stałej szybkości kontrolowanej przez dyfuzję do równowagowej stałej szybkości, k_g^{D+}/k_g^+ .

Spis treści

1. Wstęp	5
2. Stałe kinetyczne przyłączania i dysocjacji dla cząstek sferycznych	7
3. Stałe kinetyczne dla cząstek orientowalnych	8
4. Kątowy przekrój czynny i kąt tolerancji	11
5. Dyfuzyjny transport cząstek orientowalnych	13
5.1. Założenia modelowe	13
5.2. Sprzężenie dyfuzji i reakcji w układzie cząstek jednoosiowych	16
6. Kinetyka procesu bez pól orientujących	20
6.1. Proces stacjonarny	21
6.2. Częstość przyłączania i dysocjacji cząstek przez agregat	24
7. Częstość reakcji przyłączania i dysocjacji w polu orientującym	29
7.1. Częstość reakcji w polu orientującym	33
7.2. Efektywne stałe szybkości	34
8. Kinetyka zarodkowania i wzrostu kryształów	37
8.1. Kinetyka zarodkowania pierwotnego	37
8.2. Kinetyka wzrostu kryształów	40
9. Dyskusja wyników	41
10. Wnioski końcowe	47
11. Spis literatury	48
12. Prace wchodzące w zakres rozprawy habilitacyjnej	49

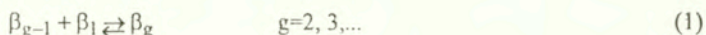
1. Wstęp

Własności mechaniczne włókien, folii i innych produktów polimerowych istotnie zależą od stopnia krystaliczności i orientacji kryształów. Zrozumienie mechanizmów rządzących strukturą krystaliczną ma duże znaczenie dla przewidywania i projektowania własności użytkowych polimerów.

W procesach formowania włókien i folii ze stopu lub roztworu polimeru zasadniczą rolę w kształtowaniu zorientowanej struktury krystalicznej odgrywa kinetyka zarodkowania kryształów i krystalizacji w warunkach orientacji molekularnej [1-4].

Kinetyczna teoria zarodkowania i krystalizacji w polimerach, zaproponowana w latach 60-tych przez Lauritzena, Hoffmana [5] oraz Franka, Tosi [6], sformułowana jest na gruncie modelu zarodkowania w układach skondensowanych Turnbulla, Fishera [7], właściwego dla układów cząsteczek kuliście symetrycznych. Adaptacja modelu Turnbulla, Fishera w teoriach [5,6] polega wyłącznie na modyfikacji geometrii i powierzchniowej energii swobodnej zarodka kryształu, bez uwzględnienia roli asymetrycznej budowy elementów w procesie asocjacji. W polimerach, pojedynczymi elementami kinetycznymi w procesie zarodkowania są asymetryczne segmenty łańcuchów. W konsekwencji, teorie [5,6] nie uwzględniają cech molekularnych istotnych w kinetyce formowania struktury krystalicznej w zorientowanych stopach i roztworach polimerów.

Podstawowym procesem kinetycznej teorii zarodkowania jest dwucząsteczkowa, odwracalna reakcja przyłączania pomiędzy agregatem ($g-1$) elementowym i pojedynczym elementem kinetycznym β_1 [5-7]



Sprzężony ciąg reakcji (1) wyznacza proces zarodkowania.

Kinetyka reakcji (1) jest kontrolowana przez szybkości przyłączania, k_{g-1}^+ , oraz dysocjacji, k_g^- , elementów pojedynczych, a rozkład wielkości agregatów jest kontrolowany przez strumienie wzrostu agregatów w układzie [5-7]:

$$j_g = k_{g-1}^+ n_{g-1} - k_g^- n_g \quad (2)$$

Strumienie j_g i rozkład wielkości agregatów n_g zdefiniowane są w przestrzeni rozmiarów agregatu. W teoriach [5-7] przyjmuje się, że rozkłady agregatów i elementów pojedynczych są jednorodnie w przestrzeni położenia.

W układzie elementów orientowalnych istotnego znaczenia nabiera wzajemna orientacja przyłączanego elementu i agregatu, oraz rozkład orientacji tych elementów w zewnętrznym polu orientującym. Teoria zarodkowania kryształów w układach cząsteczek orientowalnych, zaproponowana przez Ziabickiego [8,9], uwzględnia asymetrię

substratów reakcji (1) i przewiduje kątowe zróżnicowanie szybkości wzrostu zarodków w polu orientującym.

Kątowy rozkład strumienia wzrostu agregatów g-elementowych w modelu zarodkowania [8,9] ma postać:

$$j_g(\theta) = k_{g-1}^+(\theta) cH(\theta) n_{g-1}(\theta) - k_g^-(\theta) n_g(\theta) \quad (3)$$

gdzie θ jest kątem orientacji w r-wymiarowej przestrzeni kątów. Stałe szybkości przyłączania i dysocjacji, k_{g-1}^+ , k_g^- , zależą od orientacji w polu, c jest ułamkiem molowym elementów pojedynczych, H jest parametrem efektywności asocjacji zależnym od kąta orientacji agregatu w polu.

W modelu [8,9] pojawia się dodatkowo czynnik cH w członie asocjacji strumienia (3). Istotną nową cechą modelu [8,9] jest parametr $H(\theta) \leq 1$, definiujący efektywne stężenie elementów pojedynczych w reakcji przyłączania. Parametr ten wynika stąd, że część zderzeń elementów z agregatem nie jest efektywna i nie prowadzi do reakcji przyłączenia z powodu niesprzyjającej orientacji wzajemnej. Wynika to z ograniczonego kąтового przekroju czynnego dla reakcji przyłączania elementów do agregatu o uporządkowanej orientacji elementów.

Analiza kinetyki asocjacji, przeprowadzona w pracach [10,11] na gruncie mechaniki statystycznej, pozwoliła określić kątowy przekrój czynny Δ_θ/Ω_r dla reakcji asocjacji (1) orientowalnych, asymetrycznych elementów pojedynczych. Wtedy, parametr efektywności przyjmuje postać

$$H(\theta) = \int_{\Delta_\theta} w(\theta') d^r\theta' \quad (4)$$

gdzie Δ_θ jest zakresem kąta tolerancji, wynikającym z ograniczonego kąтового przekroju czynnego asocjacji, Ω_r jest miarą objętości r-wymiarowej przestrzeni orientacji, $w(\theta)$ jest znormalizowanym rozkładem orientacji elementów pojedynczych. W modelu [8,9], efektywne są wyłącznie zderzenia agregatu z elementami o orientacji w zakresie kąta tolerancji. Całkowanie funkcji rozkładu $w(\theta)$ we wzorze (4) zachodzi w zakresie kąta tolerancji.

Strumienie wzrostu (3) redukują się do strumieni (2) w przypadku nierozcieńczonych układów cząsteczek kulistych ($c=1$, $H=1$, $\Delta_\theta/\Omega_r=1$), gdzie kątowy rozkład strumieni wzrostu jest izotropowy.

Pierwszy człon strumienia (3) opisuje wzrost agregatów, a drugi ich dysocjację. Strumień wzrostu jest proporcjonalny do efektywnego stężenia cH elementów pojedynczych, tj. ułamka molowego elementów o korzystnej konfiguracji w zderzeniach z agregatem, w zakresie kąta tolerancji. W warunkach powolnej asocjacji elementów i dostatecznie szybkiej dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej elementów do agregatu, czynnik

cH można wyrazić przez kąt tolerancji i równowagową funkcję rozkładu orientacji elementów pojedynczych.

W przypadku polimerów mamy do czynienia z dużymi lepkościami i stosunkowo powolnymi procesami dyfuzji. Warunek zgodności orientacji elementów i agregatów w strumieniach wzrostu (3) może prowadzić do istotnych ograniczeń kinetycznych procesu, wynikających z ograniczonej szybkości dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej elementów, szczególnie dla małych kątów tolerancji, dużych lepkości i szybkich asocjacji.

Efekty skończonej szybkości transportu dyfuzyjnego elementów do agregatu mogą wystąpić również w roztworach cząstek sferycznie symetrycznych. Model zarodkowania Turnbulla, Fishera [7] nie uwzględnia efektów transportu dyfuzyjnego elementów w obszarze amorficznym, a jego autorzy piszą w pracy [7]: "Equation (18) was derived for nucleation process that do not require long-range diffusion. Δf^* (ϵ w niniejszej pracy; przyp. autora) is the free energy of activation for the short-range diffusion of atoms or molecules moving a fraction of an atomic distance across an interface to join a new lattice. However, long-range diffusion is to be expected in phase transformations that involve more than one component, since the new phase and the old are generally of different composition".

W modelu zarodkowania [8,9], w układach cząstek orientowalnych, występuje frakcja elementów korzystnie zorientowanych, cH, jako frakcja aktywna. Wtedy także układ nierozcieńczony rozpuszczalnikiem ma cechy roztworu, gdzie składnikiem podlegającym transformacji są elementy zorientowane zgodnie z agregatem, o stężeniu molowym cH. Podczas transformacji w układach cząstek orientowalnych należy spodziewać się efektów typu "long-range diffusion", wskazywanej przez Turnbulla i Fishera [7]. Oprócz efektów dyfuzji translacyjnej, pojawią się dodatkowo efekty ograniczonej szybkości dyfuzji rotacyjnej elementów. Efekty te prowadzą do spowolnienia procesu transformacji, szczególnie w układach o dużej lepkości.

Przedmiotem niniejszego opracowania jest modelowa analiza efektów ograniczonej szybkości dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej w kinetyce zarodkowania krystalizacji w układach cząstek orientowalnych.

2. Stałe kinetyczne przyłączenia i dysocjacji dla cząstek sferycznych

W ośrodkach o wysokiej lepkości (stopy i stężone roztwory polimerów) występują duże siły tarcia w przeskoku elementów pojedynczych przez barierę energii swobodnej na powierzchni agregatu. Wtedy stosują się stałe kinetyczne reakcji wyprowadzone przez Kramersa [14-16]. Mają one postać typową dla modelu stanu przejściowego [12], lecz z barierą energii swobodnej podwyższoną o energię aktywacji przeskoku przez granicę z agregatem, ϵ .

Kinetyczne teorie zarodkowania [5-7] przyjmują stałe kinetyczne reakcji przyłączenia i dysocjacji w postaci zgodnej z modelem stanu przejściowego [12]:

$$k_{g-1}^+ = \frac{kT}{h} C (g-1)^{2/3} \exp\left(-\frac{U_{g-1}^+}{kT}\right)$$

$$k_g^- = \frac{kT}{h} C g^{2/3} \exp\left(-\frac{U_g^-}{kT}\right) \quad (5)$$

gdzie bariery energetyczne U_{g-1}^+ , U_g^- wyrażają się przez energię aktywacji przeskoku ϵ przez granicę faza amorficzna-agregat oraz standartowy potencjał chemiczny reakcji przyłączania, $\delta\mu_g$. h jest stałą Plancka, C jest stałą geometryczną.

Energia aktywacji przeskoku ϵ wchodzi w równym stopniu do bariery przyłączania i dysocjacji, a podział potencjału chemicznego reakcji, $\delta\mu_g$, między te bariery jest różny w różnych modelach. Bariery te przyjmowane są jako sumy energii aktywacji przeskoku i liniowej funkcji potencjału chemicznego asocjacji:

$$U_{g-1}^+ = \epsilon + z \delta\mu_g$$

$$U_g^- = \epsilon - (z-1) \delta\mu_g \quad (6)$$

gdzie $0 \leq z \leq 1$ jest parametrem podziału.

W pracy [13] zaproponowano parametr podziału z zależny od znaku standartowego potencjału chemicznego asocjacji:

$$z(\delta\mu_g) = \frac{1}{2} [1 + \text{sign}(\delta\mu_g)] \quad (7)$$

przyjmujący wartość jeden dla dodatnich wartości $\delta\mu_g$ oraz zero dla wartości ujemnych. Przy takiej definicji parametru z , ujemne wartości $\delta\mu_g$ nie stanowią bariery wzrostu agregatu.

Turnbull, Fisher [7] przyjmując stałe kinetyczne w postaci (5,6) podkreślali, że ich model zarodkowania nie uwzględnia efektów dyfuzji "dalekozasięgowej", które wystąpią w układach o dużej lepkości.

3. Stałe kinetyczne dla cząstek orientowalnych

Kinetyka reakcji przyłączania i dysocjacji w układzie elementów orientowalnych, szczególnie w polach orientujących, rozpatrywana jest lokalnie w zależności od położenia i orientacji. W pracy [11] przeprowadzono analizę kinetyki odwracalnej reakcji

asocjacji pomiędzy asymetrycznym agregatem i asymetrycznym elementem pojedynczym:

$$\beta_{g-1}(\mathbf{x}, \theta) + \beta_1(\mathbf{x}', \theta') \rightleftharpoons \beta_g(\mathbf{x}, \theta) \quad (8)$$

znajdującymi się, odpowiednio, w punktach \mathbf{x} , \mathbf{x}' i zorientowanymi pod kątami θ , θ' .

W pracy [11] założono, że szybkość reakcji przyłączania zależy od aktualnej odległości $|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|$ i dezorientacji $|\theta-\theta'|$ substratów. Reakcja przyłączenia może nastąpić wtedy, gdy odległość i dezorientacja kątowa nie przekraczają pewnych skończonych wartości, odpowiednio, $|\mathbf{x}-\mathbf{x}'| \leq \Delta_x$, $|\theta-\theta'| \leq \Delta_\theta$. Zakres $\Delta_x \Delta_\theta$ w przestrzeni położeń i orientacji jest nośnikiem współczynnika szybkości asocjacji:

$$\hat{k}_{g-1}^+(\mathbf{x}, \theta, \mathbf{x}', \theta') = \begin{cases} \hat{k}_{g-1}^+(\mathbf{x}, \theta, \mathbf{x}', \theta') & \text{dla } |\mathbf{x}-\mathbf{x}'| \leq \Delta_x, |\theta-\theta'| \leq \Delta_\theta \\ 0 & \text{poza tym zakresem} \end{cases} \quad (9)$$

Warunkiem reakcji przyłączenia jest zgodność położeń i orientacji substratów w objętości $\Delta_x \Delta_\theta$, gdzie Δ_θ nazwane jest kątowym przekrojem czynnym asocjacji. Koncepcja kąтового przekroju czynnego w teorii zarodkowania była wprowadzona przez Ziabickiego [8] w postaci tzw. kąta tolerancji dezorientacji. Pierwsza próba wyznaczenia Δ_θ podjęta była w pracy [10], a następnie rozwinięta w pracy [11].

Dla reakcji odłączenia (dysocjacji) elementu przyjęto [11]:

$$\hat{k}_g^-(\mathbf{x}, \theta, \mathbf{x}', \theta') = \begin{cases} \hat{k}_g^-(\mathbf{x}, \theta, \mathbf{x}') & \text{dla } |\mathbf{x}-\mathbf{x}'| \leq \Delta_{col} \\ 0 & \text{poza tym zakresem} \end{cases} \quad (10)$$

Dysocjacja elementu następuje w wyniku niespecyficznego zderzenia z dowolną cząstką w układzie, o dowolnej orientacji. Nie występują tu żadne ograniczenia wzajemnej orientacji, a jedynie warunek zgodności położeń w zakresie zderzenia, Δ_{col} .

W układach cząstek orientowalnych, strumień wzrostu agregatów w dowolnym punkcie (\mathbf{x}, θ) przestrzeni położeń i r -wymiarowej przestrzeni orientacji wyraża się wzorem [11]:

$$\begin{aligned} j_g(\mathbf{x}, \theta) = & n_{g-1}(\mathbf{x}, \theta) \int_{\Delta_x} d^3 \mathbf{x}' \int_{\Delta_\theta} d^t \theta' \hat{k}_{g-1}^+(\mathbf{x}, \theta, \mathbf{x}', \theta') n_1(\mathbf{x}', \theta') / N - \\ & - n_g(\mathbf{x}, \theta) \int_{\Delta_{col}} d^3 \mathbf{x}' \hat{k}_g^-(\mathbf{x}, \theta, \mathbf{x}') \sum_j n_j(\mathbf{x}') / N \end{aligned} \quad (11)$$

$j_g(\mathbf{x}, \theta)$ jest gęstością strumienia wzrostu agregatów w przestrzeni położeń i kątów orientacji, $n_g(\mathbf{x}, \theta)$, $n_1(\mathbf{x}, \theta)$ są gęstościami rozkładu liczby agregatów g-elementowych i elementów pojedynczych w tej przestrzeni, N jest liczbą wszystkich cząsteczek w układzie. Współczynniki kinetyczne $\hat{k}_g^{+,-}$ są funkcjami położenia i orientacji substratów.

Dla cząstek sferycznych, kątowy przekrój czynny asocjacji jest pełną przestrzenią kątów orientacji, $\Delta\theta = \Omega_r$ i współczynniki kinetyczne nie zależą od orientacji. Strumień wzrostu (11) redukuje się w tym przypadku do postaci (2) ze stałymi szybkości $k_{g-1}^+ = \hat{k}_{g-1}^+ \Delta x / V$, $k_g^- = \hat{k}_g^- \Delta_{col} / V$. Stosunek tych stałych dla cząstek sferycznych jest kontrolowany przez standardowy potencjał chemiczny asocjacji $\delta\mu_g^0$:

$$\frac{k_{g-1}^+}{k_g^-} = \exp\left(-\frac{\delta\mu_g^0}{kT}\right) \quad (12)$$

gdzie $\delta\mu_g^0 = \mu_g^0 - \mu_{g-1}^0 - \mu_1^0$; μ_g^0 , μ_1^0 są standardowymi potencjałami chemicznymi sferycznego agregatu g-elementowego i sferycznego elementu pojedynczego.

Dla układów cząstek orientowalnych, w nieobecności zewnętrznych pól orientujących, przyjęto [11], że współczynniki kinetyczne są stałe w zakresie $\Delta_x \Delta_\theta$ oraz Δ_{col} i nie zależą od położenia i orientacji agregatu (\mathbf{x}, θ) . Wtedy strumienie wzrostu (11) również redukują się do postaci (2) z następującymi stałymi szybkości:

$$k_{g-1}^+ = k_{g-1}^{0+} \frac{\Delta\theta}{\Omega_r}, \quad k_g^- = k_g^{0-} \quad (13)$$

gdzie k_{g-1}^{0+} , k_g^{0-} są stałymi kinetycznymi reakcji bez ograniczeń kątowych. Efektem ograniczonego kąтового przekroju czynnego asocjacji jest redukcja stałej kinetycznej przyłączania.

Stosunek stałych szybkości przyłączania i dysocjacji cząstek orientowalnych wyraża się wzorem:

$$\frac{k_{g-1}^+}{k_g^-} = \frac{k_{g-1}^{0+}}{k_g^{0-}} \frac{\Delta\theta}{\Omega_r} = \exp\left(-\frac{\delta\mu_g^0}{kT}\right) \quad (14)$$

i jest kontrolowany przez standardowy potencjał chemiczny asocjacji [11]:

$$\delta\mu_g^0 = \delta\mu_g^0 - kT \ln\left(\frac{\Delta\theta}{\Omega_r}\right) \quad (15)$$

gdzie $\delta\mu_g^0$ jest standartowym potencjałem chemicznym asocjacji bez efektów asymetrii. Ograniczony kątowy przekrój czynny asocjacji redukuje potencjał chemicznego asocjacji o człon entropowy $kT \ln(\Delta_\theta/\Omega_r)$. Efekt ten ma wpływ na charakterystyki termodynamiczne krystalizacji, tj. na energię swobodną i równowagową temperaturę krystalizacji [11, 17], oraz na kinetykę procesu.

4. Kątowy przekrój czynny i kąt tolerancji

W pracy [11] wykazano, że asymetria molekularna prowadzi do zmniejszenia kąowego przekroju czynnego reakcji przyłączania. Wprowadzony do modelu zarodkowania kąt tolerancji wynika z kąowego przekroju czynnego asocjacji i jest wewnętrzną cechą cząsteczek asymetrycznych.

Kątowy przekrój czynny wyraża się przez stałą równowagi reakcji cząstek asymetrycznych, $K_{eq,g}$, oraz stałą równowagi w układzie idealnym, bez efektów asymetrii i oddziaływań międzycząsteczkowych, $K_{eq,g}^0$ [11]:

$$\frac{\Delta_\theta}{\Omega_r} = \frac{K_{eq,g}}{K_{eq,g}^0} \frac{\Delta_{col}}{\Delta_x} \frac{\xi_{g-1}}{\xi_g} \xi_1 \quad (16)$$

gdzie ξ_1 , ξ_g są współczynnikami aktywności pojedynczej cząstki i agregatu, wynikającymi z oddziaływań międzycząsteczkowych. W układzie idealnym cząstek asymetrycznych, $\xi_1 = \xi_g = 1$, $\Delta_{col}/\Delta_x = 1$.

Stałe równowagi $K_{eq,g}$, $K_{eq,g}^0$ wyrażają się przez funkcje partycji indywidualnych, nieoddziałujących substratów reakcji (1). Dla układu idealnego otrzymuje się [11]:

$$\frac{\Delta_\theta}{\Omega_r} = \frac{K_{eq,g}}{K_{eq,g}^0} = \left(\frac{f_g}{f_{g-1} f_1} \right) / \left(\frac{f_g^0}{f_{g-1}^0 f_1^0} \right) \quad (17)$$

gdzie f_1, f_g są funkcjami partycji asymetrycznego elementu pojedynczego i agregatu, f_1^0, f_g^0 funkcjami partycji z pominięciem asymetrii. f_g w układzie o objętości V i r -wymiarowej przestrzeni kątów orientacji, Ω_r , przyjmuje postać:

$$f_g = \frac{V \Omega_r \gamma_g^n}{\sigma_g} \left(\frac{2\pi m_g kT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{2\pi I_g kT}{h^2} \right)^{r/2} f_g^v f_g^c \quad (18)$$

gdzie zaniedbane są sprzężenia między translacyjnymi, rotacyjnymi, oscylacyjnymi i elektronowymi stopniami swobody. m_g jest masą, I_g średnim momentem obrotowym agregatu (elementu pojedynczego, $g=1$), γ_g^n jest jądrową liczbą degeneracji, σ_g liczbą

symetrii, $\Omega_r=1$ dla cząstek o symetrii sferycznej ($r=0$), $\Omega_r=4\pi$ dla symetrii jednoosiowej ($r=2$), $\Omega_r=8\pi^2$ dla trójosiowej ($r=3$). f_g^v, f_g^e są, odpowiednio, oscylacyjną i elektronową funkcją partycji:

$$f_g^v = \prod_{i=1}^{g v_i} \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \bar{v}_{gi}}{2kT} \right) \right]^{-1} v_i^{-g v_i} \frac{kT}{\hbar v_{gi}} \quad (19)$$

$$f_g^e \cong \gamma_g^e \exp \left(-\frac{E_{0g}}{kT} \right) \quad (20)$$

gdzie \bar{v}_{gi} , v_{gi} są częstościami normalnych drgań harmoniczných, odpowiednio, wiązań pierwszego rzędu (chemicznych) i drugiego rzędu (krystalicznych) w agregacie molekularnym. v_1, v_g jest liczbą oscylacyjnych stopni swobody, odpowiednio, w elemencie pojedynczym i w agregacie, γ_g^e jest liczbą degeneracji stanów elektronowych, E_{0g} jest podstawowym elektronowym poziomem energetycznym agregatu (elementu pojedynczego). W zwykłych temperaturach krystalizacji, częstość drgań wiązań wtórnych, tworzących się w procesie agregacji, spełnia warunek $\hbar v_{gi}/kT \ll 1$.

Asymetria cząsteczek w układach idealnych, bez oddziaływań międzycząsteczkowych, prowadzi do ograniczonego kąтового przekroju czynnego asocjacji:

$$\frac{\Delta_\theta}{\Omega_r} \cong \frac{\sigma_1}{\Omega_r} \left(\frac{kT}{2\pi v^2 I_1} \right)^{r/2} \quad (21)$$

gdzie v jest średnią częstością normalnych, harmoniczných drgań oscylacyjnych wiązań drugiego rzędu w agregacie molekularnym, σ_1 jest liczbą symetrii, I_1 średnim momentem bezwładności elementu pojedynczego. Wzór (21) jest przybliżeniem dla dużych agregatów, dla których stosunek momentów bezwładności (I_g/I_{g-1}) $\cong 1$. Założono [11], że w procesie wzrostu agregatu nie ulega zmianie wymiar przestrzeni kątów orientacji, liczba symetrii i degeneracji.

Dla cząstek cylindrycznych o długości l ($\sigma_1=2$, $r=2$, $\Omega_r=4\pi$, $I_1=m l^2/4$), kątowy przekrój czynny asocjacji (21) przyjmuje postać [11]:

$$\frac{\Delta_\theta}{4\pi} \cong \frac{3kT}{\pi^2 v^2 m l^2} = \frac{3kT \rho^{2/3}}{v^2 m^{5/3} (2\pi p)^{4/3}} \quad (22)$$

gdzie ρ jest gęstością stopu, p stosunkiem osiowym elementu pojedynczego (stosunek długości do średnicy). Kątowy przekrój czynny (21, 22) jest proporcjonalny do

temperatury (T), maleje ze wzrostem siły wiązań molekularnych w agregacie (v), masy cząsteczkowej (m) i stopnia asymetrii (p) pojedynczej cząstki.

Na przykład wzrost masy cząsteczkowej (mN_A) z 50 do 200 i stosunku osiowego elementu pojedynczego z 1 do 10 zmniejsza kątowny przekrój czynny o dwa rzędy wielkości, od wartości $\Delta\theta/4\pi \approx 10^{-1}$ do $3 \cdot 10^{-4}$. Obliczenia przeprowadzono dla temperatury 250 K, przyjmując $v=10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\rho=1$. Według obliczeń przeprowadzonych ze wzoru (22) dla n-parafin [11], kątowny przekrój asocjacji maleje ze wzrostem długości cząsteczki, przy ustalonej średnicy, od wartości $\Delta\theta/\Omega_T \approx 2 \cdot 10^{-1}$ dla propanu (C_3H_8) do $8 \cdot 10^{-3}$ dla oktanu (C_8H_{18}).

W pracy [11] dyskutowano także wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych z potencjałem Lennarda-Jonesa na przekrój czynny asocjacji. Dla elementów cylindrycznych, oddziaływania obniżają przekrój czynny ze wzrostem stosunku osiowego.

Efekty ograniczonego kątownego przekroju czynnego asocjacji w kinetyce agregacji i zarodkowania w układach cząsteczek orientowalnych w zewnętrznych polach orientujących (elektrycznym, magnetycznym, hydrodynamicznym) dyskutowane były w pracy [17].

5. Dyfuzyjny transport cząstek orientowalnych

W warunkach efektywnego wzrostu lub rozpadu agregatów występuje transport dyfuzyjny elementów pojedynczych do każdego lub od każdego z agregatów, indukowany gradientem koncentracji. W układach cząstek orientowalnych, oprócz fickowskiej dyfuzji translacyjnej wokół każdego agregatu, występuje dyfuzja rotacyjna elementów do kątownego zakresu konfiguracji $\Delta\theta$, w którym następuje reakcja, tak w polu orientującym jak i bez pola. Dyfuzja ta postępuje ze skończoną szybkością zależną od lepkości ośrodka. Takie sprzężenie dyfuzji fickowskiej, translacyjnej i rotacyjnej, z kątowną asocjacją na powierzchni agregatu odgrywa istotną rolę w kontrolowaniu kinetyki wzrostu agregatów i zarodkowania, szczególnie w układach o znacznej asymetrii molekularnej i znacznej lepkości.

5.1. Założenia modelowe

W procesie zarodkowania udział molowy agregatów w układzie jest znikomy w porównaniu z udziałem elementów pojedynczych, szczególnie w początkowej fazie procesu. Prawdopodobieństwo zderzenia agregat-agregat jest zaniedbywalne w porównaniu ze zderzeniem agregat-element pojedynczy. W kinetycznych teoriach zarodkowania reakcje pomiędzy agregatami są pominięte, podobnie jak reakcje wyższych rzędów (zderzenia potrójne i wyższe). Kinetyka zarodkowania kontrolowana jest przez barierę energii swobodnej tworzenia zarodka krytycznego, a przejście przez nią następuje w wyniku termicznych fluktuacji asocjacji, w których głównie biorą udział elementy

pojedyncze. Udział większych fragmentów w tych fluktuacjach, ze względu na znikome prawdopodobieństwo wystąpienia, nie ma istotnego znaczenia.

Układ traktowany jest jako zbiór izolowanych, nieoddziałujących ze sobą agregatów, zawieszonych w fazie amorficznej, w otoczeniu roztworu lub stopu pojedynczych cząstek. Cząstki te podlegają fickowskiej dyfuzji w obszarze amorficznym podczas reakcji przyłączania-dysocjacji zachodzącej na powierzchni każdego agregatu.

Oddziaływania między agregatem i elementami pojedynczymi występują w zderzeniach, gdzie zachodzi reakcja asocjacji w zakresie kąta tolerancji, prowadząca do włączania (lub dysocjacji) elementów do struktury agregatu o określonym uporządkowaniu orientacji elementów. Oddziaływania elementów z agregatem poza obszarem reakcji są pominięte.

Efektywna szybkość reakcji kontrolowana jest przez stałe szybkości przyłączania i dysocjacji, k_{g-1}^+ , k_g^- , mające charakter wewnętrznych stałych kinetycznych (intrinsic rate constants), oraz dyfuzję translacyjną i rotacyjną elementów względem każdego z agregatów. Ruchliwość dyfuzyjna elementów pojedynczych jest wyższa od ruchliwości agregatów i współczynniki dyfuzji względnej są przybliżone przez współczynniki dyfuzji pojedynczych cząstek.

Sprężenie procesu przyłączania-dysocjacji, kontrolowanego przez wewnętrznych stałe kinetyczne, z ograniczoną szybkością dyfuzji fickowskiej jest istotne w warunkach szybkich procesów zarodkowania, przy dużych przechłodzeniach. Sprężenie to będzie wyrażone przez efektywne stałe kinetyczne reakcji przyłączania i dysocjacji.

Strumień wzrostu agregatów w zewnętrznym polu orientującym, z efektami sprężenia dyfuzji i reakcji, wyrazi się przez efektywne stałe szybkości przyłączania i dysocjacji, k_{g-1}^{ef+} , k_g^{ef-} i równowagowy ułamek molowy elementów pojedynczych, c_{eq} , w układzie:

$$j_g(\theta) = k_{g-1}^{ef+}(\theta) c_{eq} n_{g-1}(\theta) - k_g^{ef-}(\theta) n_g(\theta) \quad (23)$$

gdzie $j_g(\theta)$, $n_g(\theta)$ są kątowymi rozkładami strumienia wzrostu i liczby agregatów g-elementowych w jednostce objętości układu. Efektywne stałe kinetyczne procesu zależą od kąta orientacji w polu. Przyjmuje się, że rozkład agregatów w przestrzeni położeń jest jednorodny.

Równania ruchu, przy zaniedbaniu sił inercyjnych (duże lepkości), prowadzą do następujących wyrażeń na prędkości ruchu translacyjnego, v , i rotacyjnego, ω , elementów pojedynczych w zewnętrznym, potencjalnym polu orientującym:

$$\begin{aligned} v &= -D^{tr} \nabla \ln n_1 \\ \omega &= -D^{rot} \mathcal{L} \left(\ln n_1 + \frac{U_1}{kT} \right) \end{aligned} \quad (24)$$

gdzie $n_1(\mathbf{r}, \theta, t)$ jest funkcją rozkładu elementów pojedynczych w przestrzeni położenia, \mathbf{r} , oraz kątów orientacji, θ , w otoczeniu agregatu, w chwili t . $U_1(\theta)$ jest energią potencjalną elementu zależną od orientacji w polu, \mathbf{D}^{tr} , \mathbf{D}^{rot} są tensorami dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej elementów. ∇ , ℓ są operatorami gradientów w przestrzeni położenia i kątów.

Równanie dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej elementów w polu orientującym przyjmuje postać [20]

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} - \mathbf{D}^{\text{tr}} \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{D}^{\text{tr}}}{D^{\text{tr}}} \nabla n_1 \right) - \mathbf{D}^{\text{rot}} \ell \cdot \frac{\mathbf{D}^{\text{rot}}}{D^{\text{rot}}} \left(\ell n_1 + n_1 \ell \frac{U_1}{kT} \right) = 0 \quad (25)$$

D^{tr} , D^{rot} są skalarnymi normami tensorów dyfuzji. Energia potencjalna elementu U_1 nie zależy od położenia \mathbf{r} .

Przyjmuje się, że równanie (25) kontroluje dyfuzję elementów w otoczeniu każdego agregatu w układzie. Agregat z otaczającymi go elementami tworzy podukład, w którym występują sprzężone procesy reakcji i dyfuzji. Przyjmuje się, że cały układ stanowi sumę prostą takich podukładów nieoddziałujących ze sobą, a sąsiednie agregaty nie wpływają istotnie na funkcję rozkładu elementów w podukładzie. Poprawność takiego założenia jest weryfikowana *a posteriori* przez określenie zasięgu zmian koncentracji elementów w wyniku reakcji na powierzchni agregatu. Z przeprowadzonych obliczeń [19] wynika, że zasięg ten, od powierzchni agregatu, praktycznie odpowiada liniowemu rozmiarowi agregatu.

Reakcja przyłączania i dysocjacji elementów na powierzchni agregatu w zakresie kąta tolerancji uwzględniona jest w warunku brzegowym, sformułowanym poniżej dla powierzchni granicznej z agregatem. Powierzchnia ta ogranicza przestrzeń, w której odbywa się dyfuzja od strony agregatu. W dużej odległości od agregatu przyjmuje się rozkład elementów niezaburzony przez reakcję. W pracy [20] jako rozkład niezaburzony przyjęto rozkład boltzmannowski:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} n_1(\mathbf{r}, \theta, t) = n_1^{\text{eq}} \frac{\exp \left[-\frac{U_1(\theta)}{kT} \right]}{Z_\theta \Omega_r} \quad (26)$$

gdzie

$$Z_\theta = \frac{1}{\Omega_r} \int_{\Omega_r} \exp \left[-\frac{U_1(\theta)}{kT} \right] d^r \theta \quad (27)$$

$$n_1^{\text{eq}} = \lim_{r \rightarrow \infty} \int_{\Omega_r} n_1(\mathbf{r}, \theta, t) d^r \theta \quad (28)$$

5.2. Sprzężenie dyfuzji i reakcji w układzie cząstek jednoosiowych

Szczegółowa analiza kinetyki procesu ze sprzężeniem dyfuzji i reakcji w niniejszym opracowaniu dotyczy elementów i agregatów o symetrii jednoosiowej. Orientację elementu w fazie amorficznej określa wektor jednostkowy \mathbf{e} , a orientację agregatu wektor jednostkowy \mathbf{e}_c , zgodny z kierunkiem uporządkowania orientacji elementów w agregacie. Wektor \mathbf{e}_c określa dla elementów pojedynczych wyróżniony kierunek orientacji w asocjacji. Zgodność orientacji elementu i agregatu w zakresie kąta tolerancji jest warunkiem koniecznym reakcji asocjacji w zderzeniu z agregatem. Reakcja asocjacji jest możliwa wtedy, gdy zderzenie elementu z agregatem następuje pod kątem ϑ między wektorami $(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c)$ nie przekraczającym kąta tolerancji $\Delta\vartheta$. Konfiguracja taka przedstawiona jest schematycznie na Rysunku 1. Zenitalny kąt tolerancji $\Delta\vartheta$ wynika z kąтового przekroju czynnego asocjacji elementów jednoosiowych przez agregat o symetrii jednoosiowej.

W celu uproszczenia obliczeń przyjmuje się, że elementy pojedyncze są hydrodynamicznie sferyczne. Prowadzi to do uproszczenia równania dyfuzji (25), gdzie w miejsce tensorów wystąpią stałe dyfuzji translacyjnej, D^{tr} , oraz rotacyjnej osi \mathbf{e} elementów pojedynczych, D^{rot} . Dyfuzja agregatów, w stosunku do dyfuzji elementów pojedynczych, jest zaniedbana ($D_g^{\text{tr}}/D^{\text{tr}} \ll 1$, $D_g^{\text{rot}}/D^{\text{rot}} \ll 1$).

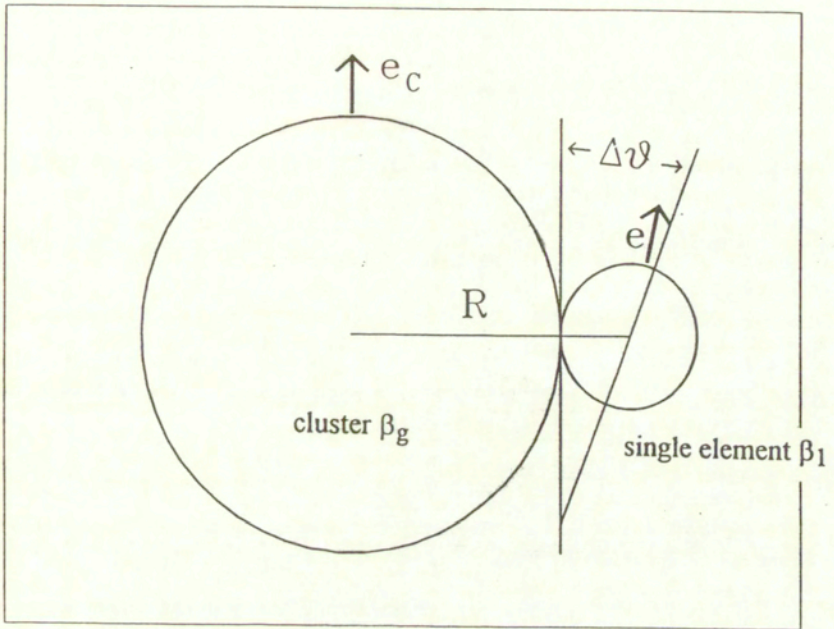
Upraszczającym założeniem jest też przyjęcie sferycznej powierzchni reaktywnej na granicy między agregatem i przestrzenią dyfuzji elementów. Powierzchnia ta charakteryzuje się jednorodną reaktywnością, lecz z ustalonym kierunkiem \mathbf{e}_c na całej powierzchni i kątem tolerancji $\Delta\vartheta$ względem kierunku \mathbf{e}_c .

Uproszczenia powyższe nie są krytyczne dla uzyskania wniosków dotyczących roli skończonej szybkości transportu dyfuzyjnego w układach cząstek orientowalnych, w warunkach kątowych ograniczeń asocjacji i zewnętrznych pól orientujących. Podstawowe cechy układu, takie jak asymetria i orientowalność elementów oraz ograniczenia kątowe asocjacji, są w tym modelu zachowane.

Warunek brzegowy na powierzchni granicznej z agregatem zakłada, że składowa normalna gęstości strumienia dyfuzji translacyjnej elementów przez tą powierzchnię jest równa strumieniowi reakcji przyłączania-dysocjacji na jednostkę powierzchni:

$$|\mathbf{r}| = R: \quad D^{\text{tr}} \frac{\mathbf{r}}{R} \cdot \nabla n_1(\mathbf{r}, \mathbf{e}, t) = k^+(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c) \nu n_1(\mathbf{r}, \mathbf{e}, t) - k^-(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c) \quad (29)$$

R jest promieniem powierzchni granicznej, $-\mathbf{r}/R$ jest wersorem normalnym do powierzchni w punkcie \mathbf{r} , ν jest objętością elementu pojedynczego w stopie, k^+ , k^- są współczynnikami szybkości przyłączania i dysocjacji na jednostkę powierzchni. Początek układu współrzędnych kartezjańskich jest związany ze środkiem masy agregatu.



Rys. 1. Element pojedynczy w zderzeniu z agregatem w konfiguracji w zakresie kąta tolerancji $\Delta\vartheta$.

Strumień dyfuzji rotacyjnej został pominięty w warunku brzegowym (29) jako zaniedbywalnie mały. Grubość warstwy, w której następuje reakcja jest rzędu odległości międzyatomowych. Strumień dyfuzji rotacyjnej wnoszący wkład do warunku brzegowego jest proporcjonalny do grubości tej warstwy i względem strumienia dyfuzji translacyjnej jest, z powodów geometrycznych, małą wyższego rzędu.

Współczynniki szybkości reakcji zależą od wzajemnej orientacji elementu i agregatu (\mathbf{e}, \mathbf{e}_c) oraz od orientacji elementu i agregatu w polu zewnętrznym.

Przyjmuje się następującą postać współczynników asocjacji w polu, zgodną z przedstawionym powyżej modelem kąтового przekroju czynnego [20]:

$$\begin{aligned} k^+ &= \hat{k}^+(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c) \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c) & \mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c &= \cos \vartheta \\ k^- &= \hat{k}^-(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c) \frac{\chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c)}{\int_{\Omega_r} \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c) d^2 \mathbf{e}} \end{aligned} \quad (30)$$

$\hat{k}^+(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c)$, $\hat{k}^-(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c)$ są stałymi szybkości przyłączania i dysocjacji na jednostkę powierzchni agregatu, bez ograniczeń kątowych reakcji. χ jest skokową funkcją charakterystyczną zakresu kąta tolerancji typu (0,1):

$$\chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c) = \begin{cases} 1 & \text{dla } 0 \leq \vartheta \leq \Delta\vartheta \text{ oraz } \pi - \Delta\vartheta \leq \vartheta \leq \pi \\ 0 & \text{poza} \end{cases} \quad (31)$$

Kątowy przekrój czynny jest wprowadzony do warunku brzegowego przez zastąpienie funkcji χ w postaci (31). Przyjmuje się, że ograniczenia kątowe reakcji są kontrolowane przez te same mechanizmy dla obydwu kierunków reakcji, przyłączania i dysocjacji, oraz, że pole zewnętrzne nie wpływa na kąt tolerancji $\Delta\vartheta$.

Powierzchniowe gęstości stałych szybkości $\hat{k}^+(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c)$, $\hat{k}^-(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c)$ we wzorze (30) mają sens szybkości asocjacji i dysocjacji bez ograniczeń kątowych w postaci [13,19,20]:

$$\begin{aligned} \hat{k}^+(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c) &= \eta_s \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \exp\left(-z \frac{\delta\mu_g^{0U}(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c)}{kT}\right) \\ \hat{k}^-(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c) &= \eta_s \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \exp\left((1-z) \frac{\delta\mu_g^{0U}(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c)}{kT}\right) \end{aligned} \quad (32)$$

gdzie η_s jest gęstością powierzchniową centrów reaktywnych.

$$\delta\mu_g^{0U}(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c) = \delta\mu_g^0 + U_g(\mathbf{e}_c) - U_{g-1}(\mathbf{e}_c) - U_1(\mathbf{e}) \quad (33)$$

jest standartowym potencjałem chemicznym reakcji przyłączania elementu w polu bez kątowych ograniczeń asocjacji. $\delta\mu_g^0$ jest standartowym potencjałem chemicznym asocjacji bez pola i bez ograniczeń kątowych. $U_1(\mathbf{e})$, $U_g(\mathbf{e}_c)$ są energiami potencjalnymi elementu i agregatu w polu. Parametr podziału z zdefiniowany jest wzorem (7) dla potencjału chemicznego reakcji (33).

Warunek brzegowy (29) na granicy z agregatem przyjmuje postać [20]

$$|\mathbf{r}|=R: \quad D^{\text{tr}} \frac{\mathbf{r}}{R} \cdot \nabla n_1(\mathbf{r}, \mathbf{e}, t) = \left[\hat{k}^+(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c) v n_1(\mathbf{r}, \mathbf{e}, t) - \frac{\hat{k}^-(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c)}{\int_{\Omega_r} \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c) d^2 \mathbf{e}} \right] \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c) \quad (34)$$

Dla układu bez kątowych ograniczeń reakcji ($\Delta\vartheta=\pi/2$) i bez zewnętrznych pól orientujących rozkład orientacji elementów jest izotropowy, $n_1(\mathbf{r}, \mathbf{e}) = n_1(\mathbf{r}) / 4\pi$. Wtedy warunek brzegowy (34) redukuje się do postaci:

$$|\mathbf{r}|=R: \quad D^{\text{tr}} \frac{\mathbf{r}}{R} \cdot \nabla n_1(\mathbf{r}) = \hat{k}^+ v n_1(\mathbf{r}) - \hat{k}^- \quad (35)$$

gdzie współczynniki \hat{k}^+ , \hat{k}^- są gęstościami powierzchniowymi stałych szybkości przyłączania i dysocjacji cząstek sferycznych.

Dla reakcji nieodwracalnych ($\hat{k}^-=0$), warunek brzegowy (35) przyjmuje postać warunku zapostulowanego przez Collinsa, Kimballa [21] dla nieodwracalnych reakcji asocjacji cząstek sferycznych.

Efekty ograniczonego kąta tolerancji i skończonej szybkości dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej cząstek wyznaczone są na gruncie tego modelu bez pól zewnętrznych.

Rola zewnętrznego pola orientującego jest omawiana w następnej kolejności, po wyodrębnieniu efektów asymetrii molekularnej i kąta tolerancji w warunkach bez pól zewnętrznych. Zakłada się, że pole zewnętrzne nie wpływa na kąt tolerancji.

6. Kinetyka procesu bez pól orientujących

Równanie dyfuzji (25), przy braku zewnętrznych pól orientujących, redukuje się do postaci bezwymiarowej:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} - \nabla_{\rho}^2 \psi - \frac{D^{\text{rot}} R^2}{D^{\text{tr}}} \mathcal{L}^2 \psi = 0 \quad (36)$$

gdzie $\tau = D^{\text{tr}} t / R^2$ jest bezwymiarowym czasem, ∇_{ρ}^2 , \mathcal{L}^2 są operatorami Laplace'a w bezwymiarowej przestrzeni położeń $\rho = r/R$ i przestrzeni Riemanna orientacji wersora \mathbf{e} , będącej powierzchnią jednostkowej kuli. Bezwymiarowa funkcja rozkładu elementów ψ w przestrzeni położeń i orientacji zdefiniowana jest wzorem:

$$n_1(\rho, \mathbf{e}, \tau) = \frac{n_1^{\text{eq}}}{4\pi} \psi(\rho, \mathbf{e}, \tau) \quad (37)$$

$n_1^{\text{eq}}/4\pi$ jest izotropowym rozkładem orientacji elementów, niezaburzonym przez reakcję, w dostatecznie dużej odległości od agregatu.

Warunki brzegowe (26, 34) dla funkcji ψ przyjmują postać:

– na powierzchni granicznej z agregatem

$$\rho = 1: \quad \frac{\partial \psi}{\partial \rho} = \frac{\hat{k}^+ v R}{D^{\text{tr}}} \frac{\Delta \theta}{4\pi} \left[\psi - \frac{\hat{k}^- 4\pi}{\hat{k}^+ \Delta \theta c_{\text{eq}}} \right] \frac{4\pi \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c)}{\int_{\Omega_{\tau}} \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c) d^2 \mathbf{e}} \quad (38)$$

gdzie $c_{\text{eq}} = v n_1^{\text{eq}}$ jest niezaburzonym ułamkiem molowym elementów pojedynczych równym jego wartości równowagowej,

– w obszarze niezaburzonym, w dalekiej odległości od agregatu

$$\rho \rightarrow \infty: \quad \lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega_{\tau}} \psi(\rho, \mathbf{e}, \tau) d^2 \mathbf{e} = 1 \quad (39)$$

Kątowy przekrój czynny w warunku (38) wyraża się wzorem

$$\frac{\Delta \theta}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega_{\tau}} \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c) d^2 \mathbf{e} = 1 - \cos(\Delta \theta) \quad (40)$$

Dla małych kątów tolerancji:

$$\frac{\Delta\theta}{4\pi} \cong \frac{1}{2}(\Delta\vartheta)^2 \quad (41)$$

Dyskusja dotyczy stacjonarnego procesu zarodkowania przy stacjonarnym rozkładzie elementów pojedynczych, $\partial\psi/\partial\tau=0$, oraz stacjonarnym rozkładzie agregatów w układzie, $\partial n_p/\partial\tau=0$.

6.1. Proces stacjonarny

Stacjonarna funkcja rozkładu $\psi^{\text{st}}(\rho, \mathbf{e})$ jest sferycznie symetryczna w przestrzeni położeń, ρ , i osiowo symetryczna względem kierunku agregatu \mathbf{e}_c w przestrzeni orientacji wektorów \mathbf{e} . Wynika to z symetrii warunku brzegowego (38), gdzie reakcja kontrolowana jest przez funkcję $\chi(\mathbf{e}\cdot\mathbf{e}_c)$ o symetrii jednoosiowej. Stacjonarny rozkład elementów pojedynczych jest funkcją odległości ρ od środka agregatu oraz kąta ϑ między osiami elementu i agregatu, gdzie $\cos \vartheta = \mathbf{e}\cdot\mathbf{e}_c$.

Równanie dyfuzji redukuje się do postaci:

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \psi^{\text{st}} + \beta \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \psi^{\text{st}} = 0 \quad (42)$$

z warunkiem brzegowym dla powierzchni reaktywnej:

$$\rho=1: \quad \frac{\partial \psi^{\text{st}}}{\partial \rho} = \alpha^+ \left[\psi^{\text{st}} - \exp \left(\frac{\delta f_g}{kT} \right) \right] \frac{4\pi \chi(\mathbf{e}\cdot\mathbf{e}_c)}{\int_{\Omega_r} \chi(\mathbf{e}\cdot\mathbf{e}_c) d^2\mathbf{e}} \quad (43)$$

oraz warunkiem (39) przyjmującym rozkład niezaburzony w nieskończoności.

Równania (42, 43) kontrolowane są przez następujące bezwymiarowe parametry kinetyczne

$$\beta = \frac{D^{\text{rot}} R^2}{D^{\text{tr}}} \quad (44)$$

$$\alpha^+ = \frac{\hat{k}^+ v \Delta\theta R}{D^{\text{tr}} 4\pi} \quad (45)$$

wiążące stałe dyfuzji translacyjnej, rotacyjnej, stałą kinetyczną asocjacji, kąt tolerancji asocjacji i rozmiar agregatu.

W warunku brzegowym (43) występuje parametr termodynamiczny δf_g stanowiący siłę napędową procesu i wynikający ze stosunku stałych kinetycznych k^-/k^+ , równowagowej koncentracji elementów i ograniczonego kąta tolerancji:

$$\delta f_g = \delta \mu_g^0 - kT \ln \left(c_{\text{eq}} \frac{\Delta \theta}{4\pi} \right) \quad (46)$$

gdzie $\Delta \theta / 4\pi = 1 - \cos(\Delta \theta)$.

Funkcja rozkładu z warunkami brzegowymi (39, 43) przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} \psi^{\text{st}}(\rho, \vartheta) = & 1 - \frac{\alpha^+}{\rho} \left[1 - \exp \left(\frac{\delta f_g}{kT} \right) \right] \times \\ & \times \sum_{j=0} a_{2j} \exp \left[-(2j(2j+1)\beta)^{1/2} (\rho-1) \right] \frac{Y_{2j}(\vartheta)}{Y_0} \end{aligned} \quad (47)$$

gdzie współczynniki $a_{2j} = a_{2j}(\alpha^+, \beta, \Delta \theta)$ są funkcjami zredukowanej, bezwymiarowej szybkości asocjacji, parametru β i kąta tolerancji.

Współczynniki a_{2j} są rozwiązaniami układu równań algebraicznych:

$$\sum_{j=0} B_{ij} a_j = \frac{X_{i0}}{X_{00}} \quad (48)$$

gdzie

$$B_{ij} = \left[1 + (j(j+1)\beta)^{1/2} \right] \delta_{ij} + \alpha^+ \frac{X_{ij}}{X_{00}} \quad (49)$$

$$X_{ij}(\Delta \theta) = 2\pi \int_0^\pi Y_i(\vartheta) \chi(\vartheta) Y_j(\vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta \quad (50)$$

$Y_i(\vartheta)$ są harmonikami sferycznymi.

Rozwiązanie układu równań (48–50) w postaci analitycznej otrzymuje się dla następujących przypadków asymptotycznych:

$$\beta \ll 1: \quad a_{2j} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha^+ 4\pi}{\Delta\theta}} \frac{X_{2j,0}}{X_{00}} \quad (51)$$

$$\beta \gg 1: \quad a_{2j} = \frac{1}{1 + \alpha^+} \delta_{j0} \quad (52)$$

$$\alpha^+ \ll 1: \quad a_{2j} = \left[1 + (2j(2j+1)\beta)^{1/2} \right]^{-1} \frac{X_{2j,0}}{X_{00}} \quad (53)$$

Dla pośrednich wartości parametrów β , α^+ , współczynniki a_{2j} wyznacza się numerycznie.

Funkcja kąтового rozkładu elementów na powierzchni granicznej $\rho=1$ przyjmuje postać:

$$\psi^{\text{st}}(\rho=1, \vartheta) = 1 - \alpha^+ \left[1 - \exp\left(\frac{\delta f_g}{kT}\right) \right] \sum_{j=0} a_{2j}(\alpha^+, \beta, \Delta\theta) \frac{Y_{2j}(\vartheta)}{Y_0} \quad (54)$$

Odchylenie funkcji rozkładu elementów na powierzchni granicznej $\rho=1$ od rozkładu niezaburzonego, $\psi^{\text{st}}(\rho=1, \vartheta) - 1$, przedstawiono na Rys.3 a,b,c w pracy [19], obliczone przykładowo dla kilku wartości parametru β między zerem i nieskończonością. Odchylenie to rośnie ze wzrostem parametru kinetycznego asocjacji α^+ i parametru β .

Dla hipotetycznego stanu całkowicie zahamowanej dyfuzji rotacyjnej, $\beta=0$, otrzymuje się skokową funkcję rozkładu kąowego na powierzchni granicznej $\rho=1$:

$$\psi^{\text{st}}(\rho=1, \vartheta) = 1 - \left[1 - \exp\left(\frac{\delta f_g}{kT}\right) \right] \frac{\alpha^+ 4\pi / \Delta\theta}{1 + \alpha^+ 4\pi / \Delta\theta} \chi(\vartheta) \quad (55)$$

Skokowy rozkład orientacji elementów wynika z postaci funkcji $\chi(\vartheta)$. W tym przypadku elementy będące w zakresie kąta tolerancji wchodzą w reakcję z agregatem, a elementy spoza tego zakresu nie wchodzą w reakcję ponieważ nie podlegają reorientacji dyfuzyjnej.

W zakresie kąta tolerancji, stacjonarne stężenie elementów jest niższe lub wyższe od stężenia niezaburzonego, w zależności od znaku czynnika termodynamicznego $[1 - \exp(\delta f_g / kT)]$. Dla termodynamicznie uprzywilejowanej reakcji asocjacji, $\delta f_g < 0$, następuje obniżenie koncentracji elementów pojedynczych, a dla uprzywilejowanej dysocjacji, $\delta f_g > 0$, podwyższenie. Odchylenie od rozkładu niezaburzonego zależy też od

zakresu kąta tolerancji i szybkości asocjacji. W stanie równowagi reakcji przyłączenia i dysocjacji, $\delta f_g = 0$, otrzymuje się rozkład niezaburzony, $\psi^{st} = 1$.

Dla dużych wartości parametru $\beta \gg 0$ otrzymuje się izotropowy rozkład orientacji elementów na granicy $\rho = 1$:

$$\psi^{st}(\rho=1, \vartheta) = 1 - \left[1 - \exp\left(\frac{\delta f_g}{kT}\right) \right] \frac{\alpha^+}{1 + \alpha^+} \quad (56)$$

W rozkładzie izotropowym (56), kąt tolerancji występuje w napędowej sile termodynamicznej procesu δf_g i parametrze asocjacji α^+ . Duże wartości parametru β eliminują efekty sprzężenia dyfuzji rotacyjnej z ograniczonym kątem tolerancji. Pozostają jednak efekty dyfuzji translacyjnej, sprzężone z kinetyką reakcji.

Z obliczeń numerycznych przeprowadzonych w szerokim zakresie wartości parametrów α^+ , β wynika, że zasadnicze zmiany funkcji rozkładu cząstek występują w zakresie odległości rzędu średnicy agregatu od powierzchni reaktywnej.

6.2. Częstość przyłączenia i dysocjacji cząstek przez agregat

Częstość netto reakcji przyłączenia-dysocjacji przez agregat wyznaczona jest przez całkowity strumień cząstek przez powierzchnię graniczną między matrycą amorficzną i agregatem. Dla agregatu g-elementowego, strumień ten wyraża się wzorem:

$$\begin{aligned} J_g &= \iint D^{tr} \nabla_{|\rho=1} n_1(\rho, \mathbf{e}) \cdot d\sigma d^2\mathbf{e} = \\ &= \iint \left[\hat{\mathbf{k}}^+ v n_1(\rho=1, \mathbf{e}) - \frac{\hat{\mathbf{k}}^-}{\int_{\Omega_r} \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c) d^2\mathbf{e}} \right] \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c) d\sigma d^2\mathbf{e} \end{aligned} \quad (57)$$

Strumień (57) otrzymuje się przez całkowanie warunku brzegowego (34) w pełnym zakresie kątów orientacji i po całej powierzchni granicznej.

Dla rozkładu stacjonarnego otrzymuje się [19]:

$$J_g = 4\pi R^2 \hat{\mathbf{k}}^+ \frac{\Delta\theta}{4\pi} c_{eq} \left[1 - \exp\left(\frac{\delta f_g}{kT}\right) \right] a_0 \quad (58)$$

gdzie w wyniku całkowania po powierzchni pojawia się czynnik $4\pi R^2$, $\hat{\mathbf{k}}^+$ jest stałą szybkości asocjacji na jednostkę powierzchni bez ograniczeń kątowych. W wyniku

całkowania po pełnym zakresie kątów pozostaje we wzorze (58) tylko człon z współczynnikiem a_0 , który zgodnie ze wzorami (51–53) przyjmuje następujące postaci asymptotyczne:

$$\beta \ll 1: \quad a_0 = \frac{1}{1 + \frac{\alpha^+ 4\pi}{\Delta\theta}} \quad (59)$$

$$\beta \gg 1: \quad a_0 = \frac{1}{1 + \alpha^+} \quad (60)$$

$$\alpha^+ \ll 1: \quad a_0 = 1 \quad (61)$$

Dla pośrednich wartości parametrów β , α^+ , czynnik a_0 wyznaczany jest numerycznie z układu równań (48). Obliczane wartości czynnika a_0 bardzo dobrze aproksymowane są wzorem [19]:

$$a_0(\alpha^+, \beta, \Delta\theta) = \frac{1}{1 + \frac{\alpha^+}{A(\beta, \Delta\theta)}} \quad (62)$$

w całym zakresie parametrów β , α^+ , oraz kąta tolerancji. Czynnik A jest następującą funkcją:

$$\frac{1}{A(\beta, \Delta\theta)} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{X_{2i,0}^2(\Delta\theta) / X_{00}^2(\Delta\theta)}{1 + [2i(2i+1)\beta]^{1/2}} \quad (63)$$

Ze wzorów rekurencyjnych dla wielomianów Legendre'a otrzymuje się:

$$\frac{X_{2i,0}^2}{X_{00}^2} = (4i+1) \kappa_{2i}^2(\Delta\theta) \quad (64)$$

gdzie κ_{2i} są funkcjami kąta tolerancji i obliczane są ze wzorów rekurencyjnych:

$$\kappa_0 = 1$$

$$\kappa_{2i} = \frac{(i-1)(2i-1)}{i(2i+1)} \kappa_{2(i-1)} + \frac{(4i-1)}{2i(2i+1)} [1 + \cos(\Delta\theta)] P_{2i-1}(\cos(\Delta\theta)) \quad (65)$$

Czynnik A wynika ze sprzężenia dyfuzji rotacyjnej elementów z kątem tolerancji asocjacji i wystąpi poniżej w efektywnych szybkościach przyłączania i dysocjacji. Dla parametru $\beta \rightarrow 0$ (zahamowana dyfuzja rotacyjna), czynnik $A \rightarrow \Delta\theta/4\pi = 1 - \cos(\Delta\theta)$ i przyjmuje swoją najmniejszą wartość równą ułamkowi bryłowego kąta tolerancji $\Delta\theta$ w pełnym kącie bryłowym, 4π . Dla $\beta \rightarrow \infty$ (duże agregaty), $A \rightarrow 1$. Dla pośrednich wartości β , czynnik A przyjmuje wartości między $\Delta\theta/4\pi$ i jednością.

Rysunek 2 ilustruje zależność czynnika A od kąta tolerancji dla parametru $\beta=0$, $\beta=1$, oraz $\beta \rightarrow \infty$. Wyniki obliczeń wskazują, że czynnik A przyjmuje wartości najmniejsze dla małych kątów tolerancji.

Współczynnik a_0 wyrażony wzorem (62) wykazuje zachowanie asymptotyczne zgodne z rozwiązaniami asymptotycznymi (59)–(61) i bardzo dobrze aproksymuje wyniki obliczeń numerycznych w pełnym zakresie parametrów. Odchylenia wartości a_0 , numerycznie wyznaczonych z układu równań (48), od wzoru (62) są bardzo małe [19].

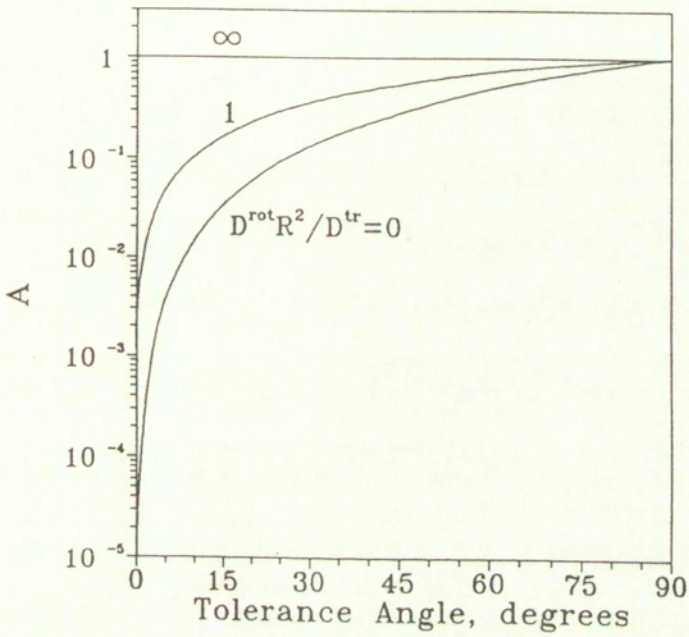
Częstość reakcji przyłączania-dysocjacji elementów przez agregat, ze współczynnikiem a_0 w postaci (62), wyraża się wzorem:

$$J_g = \frac{4\pi R^2 \hat{k}^+}{1 + \alpha^+ / A} \frac{\Delta\theta}{4\pi} c_{eq} - \frac{4\pi R^2 \hat{k}^-}{1 + \alpha^+ / A} = k_g^{ef+} c_{eq} - k_g^{ef-} \quad (66)$$

gdzie $c_{eq} = v n_1^{eq}$ jest niezaburzonym przez reakcję, równowagowym ułamkiem molowym elementów pojedynczych, k_g^{ef+} , k_g^{ef-} są efektywnymi stałymi szybkości przyłączania i dysocjacji:

$$\begin{aligned} k_g^{ef+} &= \frac{4\pi R^2 \hat{k}^+}{1 + \alpha^+ / A} \frac{\Delta\theta}{4\pi} \\ k_g^{ef-} &= \frac{4\pi R^2 \hat{k}^-}{1 + \alpha^+ / A} \end{aligned} \quad (67)$$

gdzie $4\pi R^2 \hat{k}^+$, $4\pi R^2 \hat{k}^-$ są stałymi szybkości przyłączania i dysocjacji dla całej powierzchni agregatu, bez efektów ograniczonego kąta tolerancji i skończonej szybkości dyfuzji.



Rys. 2. Czynniki $A(D^{\text{rot}}R^2/D^{\text{tr}}, \Delta\theta)$ w funkcji kąta tolerancji $\Delta\theta$ dla $D^{\text{rot}}R^2/D^{\text{tr}}=0, 1, \infty$

Ograniczony kąt tolerancji prowadzi do redukcji stałej szybkości reakcji przyłączania przez czynnik $\Delta\theta/4\pi=1-\cos(\Delta\theta)$. Obydwie stałe kinetyczne są ponadto jednakowo zredukowane przez czynnik kinetyczny $(1+\alpha^+/A)^{-1}$, który jest konsekwencją skończonej szybkości dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej elementów oraz asymetrii molekularnej, która prowadzi do ograniczonego kąta tolerancji.

Stosunek efektywnych stałych kinetycznych (67) nie zależy od efektów dyfuzyjnych i równy jest stosunkowi wewnętrznych stałych kinetycznych reakcji, zredukowanych przez kątowy przekrój czynnicy asocjacji:

$$\frac{k_g^{ef+}}{k_g^{ef-}} = \frac{\hat{k}^+}{\hat{k}^-} \frac{\Delta\theta}{4\pi} \quad (68)$$

Dla dostatecznie powolnych reakcji, spełniających warunek $\alpha^+/A \ll 1$, efektywne stałe kinetyczne przyłączania i dysocjacji (67) redukują się do postaci równowagowych:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha^+}{A} \ll 1 : \quad k_g^{ef+} &\rightarrow k_g^+ = 4\pi R^2 \hat{k}^+ \frac{\Delta\theta}{4\pi} \\ k_g^{ef-} &\rightarrow k_g^- = 4\pi R^2 \hat{k}^- \end{aligned} \quad (69)$$

Efekty dyfuzji fickowskiej w tym przypadku nie występują.

Dla szybkich reakcji, $\alpha^+/A \gg 1$, efektywne stałe kinetyczne (67) przyjmują następujące postaci asymptotyczne:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha^+}{A} \gg 1 : \quad k_g^{ef+} &\rightarrow k_g^{D+} = 4\pi R(g) D^{tr} A(\beta, \Delta\theta) / v \\ k_g^{ef-} &\rightarrow k_g^{D-} = 4\pi R(g) D^{tr} A(\beta, \Delta\theta) \frac{\hat{k}^-}{v \hat{k}^+ \Delta\theta / 4\pi} \end{aligned} \quad (70)$$

W granicy szybkich reakcji, stałe efektywne są kontrolowane przez dyfuzję fickowską.

W przypadku szybkich reakcji nieodwracalnych, $\hat{k}_g^- = 0$, gdzie występuje tylko asocjacja elementów, częstość asocjacji przez agregat wyraża się wzorem:

$$J_g = 4\pi R(g) D^{tr} A(\beta, \Delta\theta) n_1^{eq} \quad (71)$$

W procesach kontrolowanych przez dyfuzję (wzory 70, 71), czynnik $A < 1$ redukuje rolę dyfuzji translacyjnej w procesie tym bardziej, im węższy jest kąt tolerancji i im silniej zahamowana jest dyfuzja rotacyjna.

W przypadku $\delta \rightarrow \infty$ lub $\Delta_0/4\pi \rightarrow 1$, parametr A dąży do jedności i częstość asocjacji (71) redukuje się do znanego wzoru Smoluchowskiego [22] dla reakcji kontrolowanych przez dyfuzję (diffusion limited aggregation (DLA)):

$$J_g = 4\pi R(g) D^{tr} n_1^{eq} \quad (72)$$

Człon α^+/A w efektywnych stałych kinetycznych (67) można wyrazić przez asymptotyczne postaci efektywnych stałych kinetycznych dla powolnych i szybkich procesów asocjacji (69,70):

$$\frac{\alpha^+}{A} = \frac{k_g^+}{k_g^{D+}} \quad (73)$$

Wtedy efektywne stałe kinetyczne wyrażają się przez równowagowe stałe szybkości przyłączania i dysocjacji, k_g^+ , k_g^- , oraz przez stałą szybkości asocjacji kontrolowaną przez dyfuzję, k_g^{D+} :

$$k_g^{ef+} = \frac{k_g^+}{1 + k_g^+/k_g^{D+}} \quad (74)$$

$$k_g^{ef-} = \frac{k_g^-}{1 + k_g^+/k_g^{D+}}$$

W przypadku reakcji nieodwracalnej oraz elementów sferycznych, efektywna stała szybkości asocjacji (74) redukuje się do postaci proponowanej przez Bailey'a i in. [23]:

$$k_g^{ef+} = \frac{k_g^+}{1 + k_g^+ \nu / (4\pi R D^{tr})} \quad (75)$$

7. Częstość reakcji przyłączania i dysocjacji w polu orientującym

Kierunek pola określa wektor \mathbf{e}_U , a orientację elementu pojedynczego i agregatu wektory \mathbf{e} i \mathbf{e}_c . Równanie dyfuzji (25) dla rozkładu stacjonarnego elementów w zewnętrznym polu potencjalnym przyjmuje postać:

$$\nabla_{\rho}^2 \psi^{\text{st}} - \beta \left[\ell^2 \psi^{\text{st}} + \ell \psi^{\text{st}} \cdot \ell \frac{U_1(\mathbf{e})}{kT} \right] = 0 \quad (76)$$

gdzie $\psi^{\text{st}}(\rho, \mathbf{e})$ jest bezwymiarową funkcją rozkładu:

$$n_1(\rho, \mathbf{e}) = n_1^{\text{cq}} w_1^{\text{cq}}(\mathbf{e}) \psi^{\text{st}}(\rho, \mathbf{e}) \quad (77)$$

w_1^{cq} jest znormalizowanym, niezaburzonym rozkładem orientacji elementów w polu:

$$w_1^{\text{cq}}(\mathbf{e}) = (4\pi Z_{\theta})^{-1} \exp \left[-\frac{U_1(\mathbf{e})}{kT} \right] \quad (78)$$

Warunek brzegowy na granicy z agregatem przyjmuje postać

$$\rho = 1: \quad \frac{\partial \psi^{\text{st}}}{\partial \rho} = \frac{\hat{\mathbf{k}}^+(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c) \nu R \Delta_{\theta}}{D^{\text{tr}} 4\pi} \left[\psi^{\text{st}} - \frac{\hat{\mathbf{k}}^-(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c)}{\hat{\mathbf{k}}^+(\mathbf{e}, \mathbf{e}_c) \Delta_{\theta} c_{\text{cq}} w_1^{\text{cq}}(\mathbf{e})} \right] \frac{4\pi \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c)}{\int_{\Omega_r} \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c) d^2 \mathbf{e}} \quad (79)$$

W stosunku do warunku brzegowego bez pola (38), warunek (79) zawiera boltmanowski rozkład orientacji elementów oraz współczynniki kinetyczne przyłączania i dysocjacji zależne od orientacji elementu i agregatu względem siebie i w polu.

Warunek w nieskończoności ma postać:

$$\rho \rightarrow \infty: \quad \lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_{\Omega_r} \psi^{\text{st}}(\rho, \mathbf{e}) w_1^{\text{cq}}(\mathbf{e}) d^2 \mathbf{e} = 1 \quad (80)$$

Funkcja rozkładu $\psi^{\text{st}}(\rho, \mathbf{e})$ jest sferycznie symetryczna w przestrzeni położeń i jest funkcją odległości ρ oraz orientacji \mathbf{e} elementu.

Wprowadzając mały parametr: energię potencjalną elementu zredukowaną przez kT ,

$$\epsilon = \frac{\sup |U_1(\mathbf{e})|}{kT} \ll 1 \quad (81)$$

rozwiązanie równania dyfuzji (76) przedstawione jest w postaci rozwinięcia względem małego parametru:

$$\psi^{st}(\rho, \mathbf{e}) = \sum_{i=0} \in^i \psi_i^{st}(\rho, \mathbf{e}) \quad (82)$$

gdzie funkcje $\psi_i^{st}(\rho, \mathbf{e})$ spełniają układ równań:

$$\begin{aligned} i=0: & \quad (\nabla^2 + \beta \ell^2) \psi_0 = 0 \\ i \geq 1: & \quad (\nabla^2 + \beta \ell^2) \psi_i = \beta \ell \psi_{i-1} \cdot \ell \mathcal{U} \end{aligned} \quad (83)$$

Warunki brzegowe dla pierwszych dwu poprawek ψ_i^{st} mają postać:

$$\begin{aligned} \rho=1: \quad \frac{\partial \psi_0^{st}}{\partial \rho} &= \frac{\hat{k}^{0+} \nu R}{D^{tr}} \frac{\Delta \theta}{4\pi} \left[\psi_0^{st} - \frac{\hat{k}^{0-} 4\pi}{\hat{k}^{0+} \Delta \theta c_{cq}} \right] \frac{4\pi \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c)}{\int_{\Omega_r} \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c) d^2 \mathbf{e}} \\ \frac{\partial \psi_1^{st}}{\partial \rho} &= \frac{\hat{k}^{0+} \nu R}{D^{tr}} \frac{\Delta \theta}{4\pi} \left[\psi_1^{st} - \delta \mathcal{U}_g(\mathbf{e}_c) \psi_0^{st} \right] \frac{4\pi \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c)}{\int_{\Omega_r} \chi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c) d^2 \mathbf{e}} + \\ &+ \left[z^0 \mathcal{U}_1(\mathbf{e}) + (1-z^0) \delta \mathcal{U}_g(\mathbf{e}_c) \right] \frac{\partial \psi_0^{st}}{\partial \rho} \end{aligned} \quad (84)$$

$$\rho \rightarrow \infty: \quad \lim_{\rho \rightarrow \infty} \psi_i^{st} = \delta_{i0} \quad (85)$$

gdzie \hat{k}^{0+} , \hat{k}^{0-} są powierzchniowymi gęstościami stałych szybkości przyłączenia i dysocjacji bez pola i bez ograniczeń kątowych asocjacji, z^0 jest czynnikiem podziału (7) potencjału chemicznego asocjacji bez pola, $\mathcal{U}_1(\mathbf{e}) = U_1(\mathbf{e}) / \text{sup}|U_1|$ oraz $\delta \mathcal{U}_g(\mathbf{e}_c) = [U_g(\mathbf{e}_c) - U_{g-1}(\mathbf{e}_c)] / \text{sup}|U_1|$ jest energią potencjalną elementu pojedynczego oraz zmianą energii potencjalnej agregatu po przyłączeniu elementu, zredukowanymi przez najwyższą wartość energii potencjalnej elementu.

W pracy [20] ograniczono się do członu liniowego rozwinięcia (82). Wtedy:

$$\psi^{st}(\rho, \mathbf{e}) = \psi_0^{st}(\rho, \mathbf{e}) + \in \psi_1^{st}(\rho, \mathbf{e}) + \dots \quad (86)$$

gdzie

$$\psi_0^{\text{st}}(\rho, \mathbf{e}) = \sum_{j=0} b_{2j}(\rho) \frac{Y_{2j}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c)}{Y_0}$$

$$\psi_1^{\text{st}}(\rho, \mathbf{e}) = \sum_{j=0} \sum_{m=-j}^j b_{jm}(\rho) \frac{Y_j^m(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_c, \varphi)}{Y_0} \quad (87)$$

Człon ψ_0^{st} ma postać (47) z termodynamiczną siłą napędową asocjacji dla cząstek orientowalnych w roztworze:

$$\delta f_g = \delta \mu_g^0 - kT \ln \left(\frac{c_{\text{eq}}}{Z_\theta} \frac{\Delta \theta}{\Omega_r} \right) \quad (88)$$

oraz z parametrem kinetycznym asocjacji:

$$\alpha^+ = \frac{\hat{k}^{0+} \nu R(g)}{D^{\text{tr}}} \frac{\Delta \theta}{4\pi} \quad (89)$$

gdzie $\Delta \theta / 4\pi = 1 - \cos(\Delta \theta)$. Parametry β , $\Delta \theta$ nie zależą od natężenia pola.

Poprawka ψ_1^{st} wyraża się w postaci rozwinięcia (87) w stowarzyszone harmoniki sferyczne, ze współczynnikami $b_{jm}(\rho; \mathbf{e}_c \cdot \mathbf{e}_U)$ jako funkcjami odległości ρ i kąta orientacji agregatu w polu. Współczynniki te spełniają układ równań:

$$\frac{d^2 b_{jm}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{db_{jm}}{d\rho} - \beta j(j+1) = \beta \sum_{i=1} \mathcal{U}_1^{(i)} f_{jm}^{(i)}(\rho) Y_i^{*m}(\mathbf{e}_c \cdot \mathbf{e}_U, \Phi) \quad (90)$$

$$j=0, 1, 2, \dots; \quad m=-j, -j+1, \dots, j-1, j$$

gdzie energia potencjalna elementu przyjęta jest w postaci rozwinięcia w harmoniki sferyczne:

$$U_1(\mathbf{e}) = \sum_{i=1} U_1^{(i)} Y_i(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_U) \quad (91)$$

$u_1^{(i)} = U_1^{(i)} / \text{sup}|U_1|$ w równaniach (90) są zredukowanymi współczynnikami rozwinięcia energii potencjalnej (91). Funkcje $f_{jm}^{(i)}(\rho)$ są podane w pracy [20] (Appendix, wzory A1–A9) dla pierwszych dwóch członów rozwinięcia energii potencjalnej, typu Y_1 i Y_2 . Iloczyn $e_c \cdot e_U = \cos\theta$; (θ, Φ) są sferycznymi kątami orientacji agregatu względem kierunku pola e_U .

Z równania (90), współczynniki b_{jm} przyjmują postać:

$$b_{jm} = C_{jm} \frac{\alpha^+}{\rho} \exp \left[(j(j+1)\beta)^{1/2} (\rho-1) \right] + \alpha^+ \left[1 - \exp \left(\frac{\delta f_g}{kT} \right) \right] \sum_{i=1} u_1^{(i)} g_{jm}^{(i)}(\rho) Y_i^{*m}(\theta, \Phi) \quad (92)$$

gdzie funkcje $g_{jm}^{(i)}$ są przedstawione w pracy [20] (Appendix, wzory A10–A18) dla dwóch pierwszych członów energii potencjalnej, $i=1,2$. Stałe C_{jm} wyznacza się z warunku brzegowego dla $\rho=1$. Stałe C_{jm} spełniają równania (44)–(48) w pracy [20] i wyznaczane są numerycznie dla energii potencjalnej elementu wyrażonej przez dwie pierwsze harmoniki sferyczne.

7.1. Częstość reakcji w polu orientującym

Efektywna częstość reakcji z agregatem wyraża się przez strumień elementów przez całą powierzchnię graniczną i jest funkcją orientacji agregatu w polu [20]:

$$J_g(e_c) = 4\pi R(g) D^{\text{tr}} n_1^{c_q} \int_{\Omega_r} w_1^{c_q}(e) \frac{\partial \Psi^{\text{st}}}{\partial \rho} \Big|_{\rho=1} d^2e = J_{g,0} + \sum_{i=1}^i J_{g,i}(e_c) \quad (93)$$

Człon główny $J_{g,0}$ nie zależy od orientacji agregatu i ma postać [20]:

$$J_{g,0} = 4\pi R^2 \hat{k}^{0+} \frac{\Delta\theta}{4\pi} \frac{c_{eq}}{Z_\theta} \left[1 - \exp \left(\frac{\delta f_g}{kT} \right) \right] a_0 \quad (94)$$

gdzie a_0 dany jest wzorem (62), a termodynamiczna siła napędowa procesu, δf_g , wzorem (88).

Poprawka pierwszego rzędu strumienia (93), liniowa względem energii potencjalnej elementów, ma postać [20]:

$$J_{g,1}(\theta) = -4\pi R^2 \hat{k}^{0+} \frac{\Delta\theta}{4\pi} \frac{c_{eq}}{Z_\theta} C_{00}(\theta) \quad (95)$$

gdzie $C_{00}(\theta)$ jest funkcją kąta orientacji agregatu w polu:

$$C_{00}(\theta) = \left[1 - \exp\left(\frac{\delta f_g}{kT}\right) \right] \left[d_0 z^0 \delta U_g(\theta) + (a_{00}^{(2)} - z^0 d_{00}^{(2)}) u_1^{(2)} Y_2(\theta) \right] + \exp\left(\frac{\delta f_g}{kT}\right) a_0 \delta U_g(\theta) \quad (96)$$

Współczynniki d_0 , $a_{00}^{(2)}$, $d_{00}^{(2)}$ były obliczane numerycznie z układu równań (46-48) w pracy [20]. Z obliczeń przeprowadzonych w szerokim zakresie parametrów wynika, że współczynniki te można aproksymować wzorami [20]:

$$\begin{aligned} d_0 &\cong d_{00}^{(2)} \cong a_0^2 \\ a_{00}^{(2)} &\cong a_0 (1 - \alpha^+ a_0) \end{aligned} \quad (97)$$

Częstość netto reakcji z agregatem wyznaczono w przybliżeniu liniowym względem energii potencjalnej elementu, tzn. z dokładnością do członów $J_{g,0}$, $J_{g,1}$.

7.2. Efektywne stałe szybkości

Częstość J_g reakcji agregatu w polu orientującym (93) wyraża się przez zależne od orientacji agregatu efektywne stałe szybkości przyłączania i dysocjacji [20]:

$$J_g(\theta) = k_g^{cf+}(\theta) c_{cq} - k_g^{cf-}(\theta) \quad (98)$$

gdzie

$$\begin{aligned} k_g^{cf+}(\theta) &= \frac{4\pi R^2 \hat{k}^{0+}}{1 + \alpha^+ / A} \frac{\Delta_\theta}{4\pi Z_\theta} [1 - \xi(\theta) + \dots] \\ k_g^{cf-}(\theta) &= \frac{4\pi R^2 \hat{k}^{0-}}{1 + \alpha^+ / A} \left[1 - \xi(\theta) + \frac{\delta U_g(\theta)}{kT} + \dots \right] \end{aligned} \quad (99)$$

Funkcja $\xi(\theta)$ jest liniową poprawką względem energii potencjalnej elementu pojedynczego:

$$\xi(\theta) = \frac{U_1^{(2)} Y_2(\theta)}{kT} \left(1 - \frac{\alpha^+ / A}{1 + \alpha^+ / A} A \right) + z^0 \frac{\delta U_g(\theta) - U_1^{(2)} Y_2(\theta)}{kT} \left(1 - \frac{\alpha^+ / A}{1 + \alpha^+ / A} \right) \quad (100)$$

Czynnik podziału bariery, z^0 , odpowiada potencjałowi chemicznemu asocjacji bez pola.

Efektywny strumień reakcji (98), ze stałymi kinetycznymi (99), wskazuje, że pierwszy człon rozwinięcia energii potencjalnej elementu pojedynczego, $U_1^{(1)} Y_1$, nie wpływa na kątowy rozkład strumienia reakcji (98). Jest to konsekwencją symetrii kąta tolerancji, zapostulowanej przez funkcję χ (wzór (31)). Taka symetria kąta tolerancji odpowiada agregatom i zarodkom fazy niepolarnej w cieczach polarnych, gdzie elementy o orientacji równoległej i antyrównoległej względem agregatu wchodzą w reakcję w jednakowym stopniu. Zależność szybkości reakcji od orientacji agregatu wynika z tylko z drugiego członu rozwinięcia energii, wyrażonego przez $Y_2(\theta)$, oraz z energii potencjalnej agregatu w polu.

Wniosek ten jest zgodny z obserwacjami doświadczalnymi kinetyki krystalizacji fazy niepolarnej w stopie polifluorku winylidenu w polu elektrycznym [24,25]. Orientacja trwałych dipoli elektrycznych fazy amorficznej w polu elektrostatycznym nie prowadzi do takiej kątowej anizotropii zarodkowania krystalizacji, jaka wynikałaby z energii potencjalnej trwałych dipoli w fazie amorficznej. Energia potencjalna dipola w polu elektrycznym wyraża się przez pierwszą harmonikę sferyczną i nie wpływa na kątowe zróżnicowanie kinetyki procesu, zgodnie z wzorami (99,100).

Dla dostatecznie powolnych asocjacji, $\alpha^+ / A \ll 1$, efektywne stałe szybkości (99) przyjmują postać stałych równowagowych, kontrolowanych termodynamicznie [20]:

$$k_g^{cf+} \rightarrow k_g^+(\theta) = 4\pi R^2 \hat{k}^+ \frac{\Delta\theta}{4\pi} \left[1 - \frac{U_1^{(2)} Y_2(\theta)}{kT} - z^0 \frac{\delta U_g(\theta) - U_1^{(2)} Y_2(\theta)}{kT} + \dots \right] \frac{1}{Z_\theta} \quad (101)$$

$$k_g^{cf-} \rightarrow k_g^-(\theta) = 4\pi R^2 \hat{k}^- \left[1 + (1 - z^0) \frac{\delta U_g(\theta) - U_1^{(2)} Y_2(\theta)}{kT} + \dots \right]$$

Dla szybkich reakcji, $\alpha^+ / A \gg 1$, stałe efektywne przyjmują postaci asymptotyczne, kontrolowane przez dyfuzję [20]:

$$\begin{aligned}
 k_g^{ef+} \rightarrow k_g^{D+}(\theta) &= 4\pi R D^{tr} A \left[1 - (1-A) \frac{U_1^{(2)} Y_2(\theta)}{kT} + \dots \right] \frac{1}{v Z_\theta} \\
 k_g^{ef-} \rightarrow k_g^{D-}(\theta) &= 4\pi R D^{tr} A \left[1 - (1-A) \frac{U_1^{(2)} Y_2(\theta)}{kT} + \frac{\delta U_g(\theta)}{kT} + \dots \right] \frac{\hat{k}^{0-}}{v \hat{k}^{0+} \Delta\theta / 4\pi}
 \end{aligned} \tag{102}$$

Dla czynnika $A=1$ (brak ograniczeń kątowych asocjacji) stała szybkości przyłączania (102), kontrolowana przez dyfuzję, nie zależy od orientacji agregatu w polu. Stała dysocjacji (102) zależy od orientacji tylko w przypadku, gdy zmiana energii potencjalnej agregatu przy jego wroście, δU_g , jest funkcją kąta orientacji θ .

Dla szybkich procesów nieodwracalnych ($\hat{k}^{0-}=0$) w polu orientującym, bez ograniczeń kątowych asocjacji ($A=1$), stała szybkości przyłączania kontrolowana przez dyfuzję (102) redukuje się do postaci:

$$k_g^{D+}(\theta) = 4\pi R D^{tr} \frac{1}{v Z_\theta} \tag{103}$$

Dla szybkiej reakcji nieodwracalnych, bez ograniczeń kątowych asocjacji i w nieobecności pola ($Z_\theta=1$), stała asocjacji (102) redukuje się do wzoru Smoluchowskiego dla procesów DLA.

Łatwo sprawdzić, że efektywne stałe szybkości (99) w polu wyrażają się przez stałą równowagowe (101) i stałą szybkości asocjacji kontrolowaną przez dyfuzję (102) [20]:

$$\begin{aligned}
 k_g^{ef+}(\theta) &= \frac{k_g^+(\theta)}{1 + k_g^+(\theta)/k_g^{D+}(\theta)} \\
 k_g^{ef-}(\theta) &= \frac{k_g^-(\theta)}{1 + k_g^+(\theta)/k_g^{D+}(\theta)}
 \end{aligned} \tag{104}$$

Podobne wyrażenia otrzymano dla efektywnych stałych szybkości [74] bez pola, gdzie równowagowe stałe szybkości oraz stała asocjacji kontrolowana przez dyfuzję nie zależały od orientacji agregatu. Przy braku pola orientującego, efektywne stałe szybkości (104) redukują się do efektywnych stałych szybkości (74), podobnie jak równowagowe i kontrolowane przez dyfuzję stałe kinetyczne przyłączania i dysocjacji.

8. Kinetyka zarodkowania i wzrostu kryształów

Kinetyczne teorie zarodkowania i wzrostu kryształów zakładają proces jednokrokowy, polegający na przyłączaniu lub dysocjacji elementu pojedynczego. W takim procesie objętość agregatu może rosnąć (lub maleć) krokowo co jeden element. W temperaturach poniżej równowagowej temperatury krystalizacji, w zakresie rozmiarów podkrytycznych, agregaty mają termodynamiczną tendencję do rozpadu. Wzrost może następować jedynie w wyniku fluktuacji termicznych, prowadzących sporadycznie do przekroczenia rozmiaru krytycznego. Powyżej rozmiaru krytycznego wzrost agregatu jest termodynamicznie korzystny. Szybkość zarodkowania określona jest przez strumień netto wzrostu agregatów w przestrzeni rozmiaru agregatów, w punkcie krytycznym.

Kinetyka wzrostu kryształów kontrolowana jest przez podobny proces jednokrokowy, zachodzący na powierzchni kryształu i mający charakter zarodkowania powierzchniowego.

Częstość asocjacji elementów przez agregat g-elementowy określona jest przez człon $k_g^{ef+} c^{eq}$, a częstość rozpadu przez efektywną stałą szybkości dysocjacji, k_g^{ef-} . Ograniczone szybkości dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej elementów oraz ograniczony kąt tolerancji wchodzą do kinetycznej teorii zarodkowania w postaci efektywnych stałych szybkości. Ograniczony kątowy przekrój czynny asocjacji wnosi do termodynamicznej siły napędowej procesu człon entropowy $-kT \ln(c^{eq} \Delta\theta/4\pi)$, określony przez ułamek molowy elementów zorientowanych w zakresie kąta tolerancji.

Strumień netto wzrostu agregatów w przestrzeni ich rozmiarów, między stanem g-1 i g, wyrażony jest przez efektywne stałe szybkości przyłączania i dysocjacji:

$$j_g(t) = k_{g-1}^{ef+} c^{eq} n_{g-1}(t) - k_g^{ef-} n_g(t) \quad (105)$$

gdzie n_g jest dyskretnym rozkładem agregatów w przestrzeni objętości g, w ogólności zależnym od czasu t. Równanie ciągłości dla rozkładu n_g przyjmuje postać:

$$\frac{\partial n_g}{\partial t} = -(j_g - j_{g-1}) \quad (106)$$

8.1. Kinetyka zarodkowania pierwotnego

Stosując formalizm kinetycznej teorii zarodkowania Franka, Tosi [6] dla procesu stacjonarnego, $\partial n_g / \partial t = 0$, z efektywnymi stałymi przyłączania i dysocjacji (74), stacjonarny rozkład wielkości agregatów przyjmuje postać:

$$n_g = n_1^{c_q} \exp\left(-\frac{\Delta F_g}{kT}\right) - j \exp\left(-\frac{\Delta F_g}{kT}\right) \sum_{i=1}^{g-1} \frac{1 + k_i^+ / k_i^{D+}}{k_i^+} \exp\left(-\frac{\Delta F_i}{kT}\right) \quad (107)$$

j jest stacjonarnym strumieniem zarodkowania ($j_2=j_3=\dots=j_g=j_{g+1}=\dots=j$):

$$j = \frac{n_1^{eq}}{\sum_{g=1}^{\infty} \frac{1 + k_g^+ / k_g^{D+}}{k_g^+} \exp\left(-\frac{\Delta F_g}{kT}\right)} \quad (108)$$

gdzie

$$\Delta F_g = \sum_{i=1}^g \left(\delta \mu_i^0 - kT \ln \left(\frac{\Delta \theta}{4\pi} c_{eq} \right) \right) \quad (109)$$

jest energią swobodną tworzenia agregatu g -elementowego z g elementów pojedynczych w układzie, znormalizowaną do zera dla $g=1$.

Ze wzoru (108) otrzymuje się, metodą standartową [6], szybkość zarodkowania pierwotnego, zredukowaną przez sprzężone efekty dyfuzji i asocjacji [18]:

$$\dot{N} = \left(1 + \frac{k_g^+}{k_g^{D+}} \right)^{-1} \dot{N}_0 \quad (110)$$

Stacjonarną szybkość zarodkowania pierwotnego tradycyjnie oznacza się przez \dot{N} i takiego oznaczenia używa się w miejsce strumienia j . \dot{N}_0 oznacza szybkość zarodkowania przewidywaną przez klasyczną teorię bez efektów dyfuzji. k_g^+ , k_g^{D+} są stałymi szybkości asocjacji, równowagową i kontrolowaną przez dyfuzję, dla agregatu krytycznego o promieniu R^* .

Szybkość zarodkowania bez efektów dyfuzji ma postać [6,10]:

$$\dot{N}_0 = \frac{kT}{h} (g^{2/3})^* n_1^{c_q} c_{eq} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \quad (111)$$

gdzie $(g^{2/3})^*$ jest czynnikiem proporcjonalnym do powierzchni zarodka krytycznego [6,10,26], ΔF^* jest energią swobodną tworzenia zarodka krytycznego [8-10].

Czynnik redukujący szybkość zarodkowania ma postać:

$$\left(1 + \frac{k_g^+}{k_g^{D+}}\right)^{-1} = \left[1 + \frac{\hat{k}^{*+} \nu R^* \Delta\theta}{D^{tr} A \ 4\pi}\right]^{-1} \quad (112)$$

i wynika ze sprzężenia skończonej szybkości dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej elementów z kątowymi ograniczeniami asocjacji. Czynniki te występują w wyrażeniu na szybkość zarodkowania (110,111) jako czynniki przed-eksponencjalne i mają charakter transportowy.

Czynnik (112) jest bliski jedności w przypadku odpowiednio powolnych procesów asocjacji, $k_g^{*+}/k_g^{D+} \ll 1$.

W przypadku szybkich procesów i wąskich kątów tolerancji, $k_g^{*+}/k_g^{D+} \gg 1$, $A \ll 1$:

$$\left(1 + \frac{k_g^+}{k_g^{D+}}\right)^{-1} \cong \frac{D^{tr} A \ 4\pi}{\hat{k}^{*+} \nu R^* \Delta\theta} \ll 1 \quad (113)$$

Czynnik redukujący (112) nie zależy od potencjału chemicznego asocjacji ponieważ stała podziału potencjału chemicznego asocjacji dla zarodka krytycznego $z=0$. Wtedy stała kinetyczna k_g^{*+} i jej gęstość powierzchniowa \hat{k}^{*+} nie zależą od potencjału chemicznego asocjacji, a jedynie od energii aktywacji przeskoku, ϵ , przez powierzchnię graniczną. Czynniki te mają charakter kinetyczny.

Dla układów w zewnętrznym polu orientującym, zastosowanie formalizmu Franka, Tosi z efektywnymi stałymi przyłączenia i dysocjacji (104) prowadzi do kąтового rozkładu szybkości zarodkowania [10,18]:

$$\dot{N}(\theta) = \left(1 + \frac{k_g^+(\theta)}{k_g^{D+}(\theta)}\right)^{-1} \dot{N}_0(\theta) \quad (114)$$

gdzie $\dot{N}_0(\theta)$ jest kątowym rozkładem zarodkowania w polu bez efektów dyfuzji [10,18]:

$$\dot{N}_0(\theta) = \frac{kT}{h} \left(g^{2/3}(\theta)\right)^* n_l^{c,q} c_{eq} w_{eq}(\theta) \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F^*(\theta)}{kT}\right) \quad (115)$$

Rozmiar krytyczny i krytyczna energia swobodna zarodka zależą od kąta orientacji w polu, θ [10,18]:

$$\Delta F^*(\theta) = \mu_g^* - g^* \mu_1 + U_c^*(\theta) - U_1(\theta) - (g^* - 1) kT \ln \left(\frac{c_{eq}}{Z_0} \right) \quad (116)$$

gdzie U_c^* , U_1 są zależnymi od orientacji energiami potencjalnymi agregatu krytycznego i elementu.

Efekty skończonej szybkości dyfuzji w polu prowadzą do redukcji szybkości zarodkowania i występują w wyrażeniach na szybkość zarodkowania w postaci czynnika zależnego od kąta orientacji zarodka (ze wzorów 101,102):

$$\left(1 + \frac{k_g^+(\theta)}{k_g^{D+}(\theta)} \right)^{-1} = \left[1 + \frac{(\hat{k}^{0+})^* v R^*}{D^{tr} A} \frac{\Delta\theta}{4\pi} \zeta(\theta) \right]^{-1} \quad (117)$$

gdzie

$$\zeta(\theta) = 1 - A \frac{U_1^{(2)} Y_2(\theta)}{kT} + \dots \quad (118)$$

$(\hat{k}^{0+})^*$ jest częstością przyłączania elementów na jednostkę powierzchni zarodka krytycznego bez pola.

Przy braku pola lub w przypadku silnych ograniczeniach kątowych asocjacji ($A \ll 1$), funkcja $\zeta(\theta) \cong 1$ i wtedy czynnik redukujący (117) sprowadza się do postaci (112) bez pola. Oznacza to, że silne ograniczenia kątowe asocjacji redukują do zera rolę pola orientującego wobec konieczności transportu dyfuzyjnego elementów do wąskiego zakresu kąta tolerancji. Można więc przyjąć, że w przypadku niezbyt silnych pól orientujących lub cząstek o znacznej asymetrii i masie, czynnik redukujący szybkość zarodkowania ma w przybliżeniu taką samą postać dla procesów w polu i bez pola, daną wzorem (112).

8.2. Kinetyka wzrostu kryształów

W modelu Lauritzena, Hoffmana [5] oraz Franka, Tosi [6] powierzchniowego zarodkowania wzrostu kryształu przyjmuje się, że stałe szybkości przyłączania są jednakowe, poza stałą przyłączania pierwszego elementu, $k_0^+ \neq k_1^+ = k_2^+ = \dots = k^+$. Stałe szybkości dysocjacji są jednakowe, poza stałą dysocjacji pierwszego elementu, $k_1^- \neq k_2^- = k_3^- = \dots = k^-$.

Procedura Franka, Tosi [6] z takim zespołem stałych kinetycznych, wziętych formalnie w postaci stałych efektywnych (104), prowadzi do szybkości zarodkowania wzrostu kryształu zależnej od kąta orientacji [18]:

$$G(\theta) = \left[1 + \frac{\hat{k}_0^+ v R}{D^{\text{tr}} A} \frac{\Delta\theta}{4\pi} \zeta(\theta) \right]^{-1} G_0(\theta) \quad (119)$$

gdzie czynnik $\zeta(\theta)$ dany jest wzorem (118), \hat{k}_0^+ jest gęstością powierzchniową stałej szybkości asocjacji, R promieniem rosnącego agregatu krystalicznego, G_0 szybkością zarodkowania wzrostu w polu bez efektów dyfuzji. W przypadku elementów o znacznej asymetrii ($A \ll 1$) i niezbyt silnych pól, funkcja $\zeta(\theta) \cong 1$.

Podobnie jak w przypadku zarodkowania pierwotnego, efekty dyfuzji mają charakter kinetyczny, a czynniki redukujące szybkość zarodkowania mają podobną postać dla zarodkowania pierwotnego i wtórnego.

9. Dyskusja wyników

Rysunki 3 i 4 ilustrują zależność dyfuzyjnego czynnika redukującego (112) od zredukowanej stałej dyfuzji rotacyjnej elementów, $D^{\text{rot}}R^2/D^{\text{tr}}$, oraz kąta tolerancji $\Delta\theta$, dla różnych szybkości asocjacji, $\hat{k}^+ v R \Delta\theta / 4\pi D^{\text{tr}}$. Z przedstawionych zależności wnioskuje się, że zahamowanie dyfuzji rotacyjnej prowadzi do redukcji szybkości zarodkowania o kilka rzędów wielkości, zależnie od (wewnętrznej) stałej szybkości asocjacji, stałej dyfuzji translacyjnej elementów, rozmiaru zarodka i kąta tolerancji (asymetrii molekularnej).

Przykładowo, dla kąta tolerancji $\Delta\theta = 5^\circ$ oraz $\hat{k}^+ v R \Delta\theta / 4\pi D^{\text{tr}} = 10^2$ Rysunek 3 przewiduje czynnik redukujący szybkość zarodkowania rzędu 10^{-3} dla $D^{\text{rot}}R^2/D^{\text{tr}}$ rzędu jedności. Znaczna redukcja szybkości zarodkowania, wynikająca z wąskich kątów tolerancji, może być częściowo kompensowana przez duże wartości parametru $D^{\text{rot}}R^2/D^{\text{tr}}$, co ma znaczenie dla większych zarodków.

Dla powolnych procesów, $\hat{k}^+ v R \Delta\theta / 4\pi D^{\text{tr}} = 10^{-2}$, czynnik redukujący jest bliski jedności i dyfuzyjna redukcja szybkości zarodkowania praktycznie nie występuje.

Rysunek 4 wskazuje, że dyfuzyjna redukcja szybkości zarodkowania jest silniejsza przy mniejszych kątach tolerancji. Zmniejszenie kąta tolerancji z pełnego zakresu do kilku stopni redukuje szybkość zarodkowania o czynnik rzędu 10^{-2} . Dla powolnych asocjacji, efekty ograniczonego kąta tolerancji są niewielkie, a czynnik redukujący jest bliski jedności. Jedyne bardzo wąskie kąty tolerancji mogą doprowadzić do znacznej redukcji kinetyki procesu.

Również przy braku ograniczeń kątowych asocjacji, dyfuzyjny czynnik redukujący przyjmuje wartości mniejsze od jedności, malejące ze wzrostem szybkości asocjacji. W tym przypadku czynnikiem ograniczającym szybkość zarodkowania jest skończona

szybkość dyfuzji translacyjnej, podczas gdy dyfuzja rotacyjna elementów nie ma wpływu na kinetykę procesu.

Niniejszy model przewiduje redukcję szybkości zarodkowania także w układach elementów sferycznych, wynikającą ze skończonej szybkości dyfuzji translacyjnej. Asymetria molekularna i ograniczony kąt tolerancji oraz skończona szybkość dyfuzji rotacyjnej elementów dodatkowo redukują szybkość zarodkowania, nawet o kilka rzędów wielkości, w zależności od zakresu kąta tolerancji.

Hoffman, Lauritzen i in. [27,28], analizując dane doświadczalne kinetyki wzrostu kryształów w polimerach, zwrócili uwagę na to, że w przypadku polimerów o dużych lepkościach następuje znaczna redukcja szybkości wzrostu kryształów. Redukcja ta sięga rzędu 10^{-2} – 10^{-4} . Efektu tego nie przewiduje kinetyczna teoria zarodkowania, posługująca się stałymi szybkości przyłączenia i dysocjacji z energią aktywacji przeskoku przez granicę agregatu, bez efektów dyfuzji fickowskiej.

W związku z tym, Hoffman, Lauritzen i in. [27,28] wprowadzili do stałych szybkości przyłączenia i dysocjacji empiryczny czynnik korekcyjny J_1 [29]:

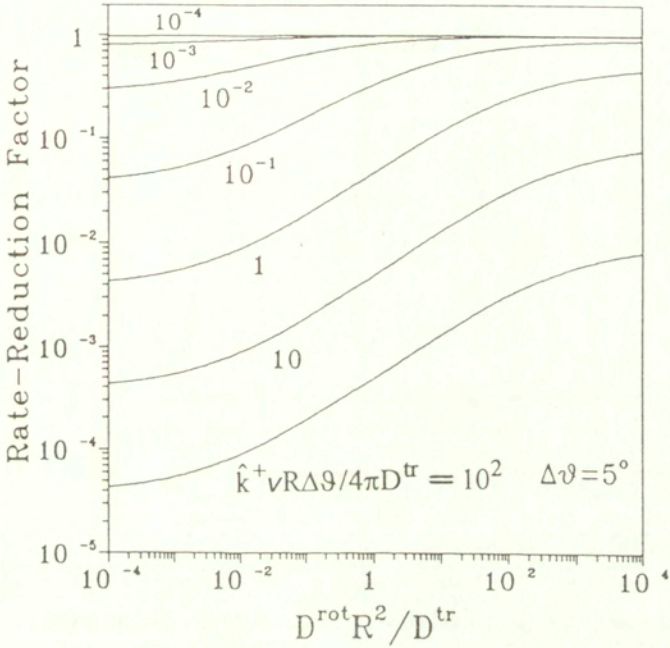
$$\begin{aligned} \bar{k}_g^+ &= J_1 k_g^+ \\ \bar{k}_g^- &= J_1 k_g^- \end{aligned} \quad (120)$$

gdzie k_g^+ , k_g^- są klasycznymi, równowagowymi stałymi szybkości reakcji przyłączenia i dysocjacji. W takim ujęciu, skorygowane empirycznie stałe kinetyczne Hoffmana [29] odpowiadają efektywnym stałym szybkości (74).

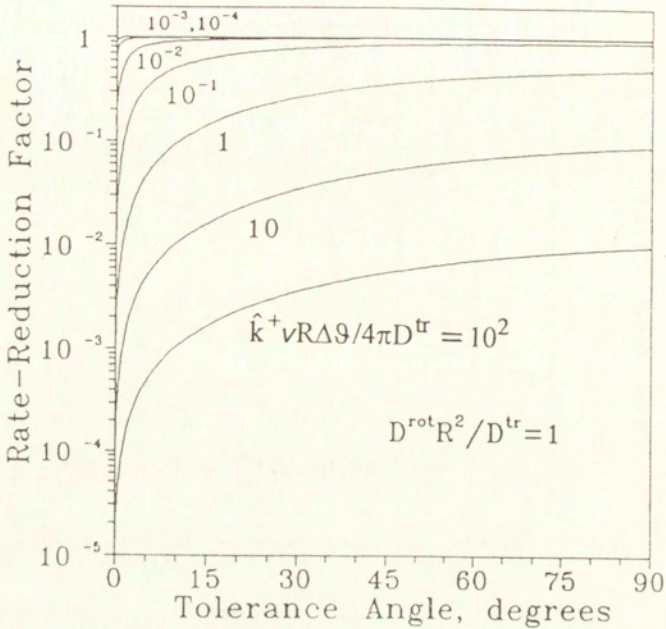
Hoffman, Lauritzen i in. w pracy [28] piszą: "The factor J_1 is inserted into Eq.(28) to allow for any barriers not explicitly accounted for by $\exp[-U^*/R(T-T_\infty)]$. In general, we would expect J_1 to be 10^{-2} to perhaps 10^{-5} . Compared to $\exp[-U^*/R(T-T_\infty)]$, the temperature dependence of J_1 is small, so J_1 will generally act as a preexponential factor that simply reduces β "

W cytacie U^* jest energią aktywacji przeskoku przez powierzchnię graniczną czynnik $\beta=(kT/h)J_1 \exp[-U^*/R(T-T_\infty)]$ jest pełnym czynnikiem transportowym w stałych szybkości w modelu [27,28], gdzie dla stopów polimeru uwzględniona jest temperatura zeszklenia, $T_\infty = T_g - C$, jako granica ruchów termicznych cząstek.

Z powyższego wynika, że dyfuzyjny czynnik redukujący szybkość zarodkowania (74) może odpowiadać empirycznemu parametrowi J_1 w modelu Hoffmana, Lauritzena. Z analizy danych doświadczalnych Hoffman, Lauritzen wnioskuje, że czynnik ten odgrywa istotną rolę w stopach polimerów o wyższej masie cząsteczkowej, prowadząc do znacznej redukcji szybkości zarodkowania. Z analizy danych doświadczalnych wynika, że redukcja ta nie ma charakteru termodynamicznego [28].



Rys. 3. Dyfuzyjny czynnik redukujący stałe kinetyczne oraz kinetykę zarodkowania i wzrostu kryształu, $(1 + \hat{k}^+ \nu R \Delta \vartheta / 4\pi D^{\text{tr}})^{-1}$, w funkcji $D^{\text{rot}} R^2 / D^{\text{tr}}$ dla kilku różnych wartości parametru kinetycznego $\hat{k}^+ \nu R \Delta \vartheta / 4\pi D^{\text{tr}}$ i ustalonego kąta tolerancji $\Delta \vartheta = 5^\circ$.



Rys. 4. Dyfuzyjny czynnik redukujący stałe kinetyczne oraz kinetykę zarodkowania i wzrostu kryształu, $(1 + \hat{k}^+ v R \Delta \theta / 4 \pi D^{tr} A)^{-1}$, w funkcji kąta tolerancji $\Delta \theta$ dla kilku różnych wartości parametru kinetycznego $\hat{k}^+ v R \Delta \theta / 4 \pi D^{tr}$ i ustalonego parametru $D^{rot} R^2 / D^{tr} = 1$.

Przedstawiony model zarodkowania, z uwzględnieniem sprzężenia fickowskiej dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej elementów oraz asymetrii molekularnej, pozwala sądzić o naturze obserwowanej doświadczalnie redukcji szybkości wzrostu kryształów w polimerach. Przeprowadzona analiza modelowa wskazuje, że redukcja ta może mieć charakter kinetyczny, transportowy.

Zaproponowany model pozwala na jakościową analizę roli takich czynników jak stałe dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej elementów, wewnętrzne (intrinsic) stałe szybkości przyłączania i dysocjacji, asymetria molekularna (kął tolerancji) i rozmiar zarodka.

Efekty skończonej szybkości dyfuzji mogą odgrywać istotną rolę w kształtowaniu struktury i własności włókien formowanych ze stopu polimeru. Tekstylne własności włókien, takie jak wytrzymałość na zerwanie, wydłużenie, moduł mechaniczny, kureczliwość zależą od orientacji molekularnej w fazie amorficznej, stopnia krystaliczności i orientacji kryształów.

W warunkach szybkiego formowania włókien ze stopów czy roztworów polimeru, szybkości zarodkowania i krystalizacji są duże na skutek znacznej orientacji molekularnej, nawet w polimerach wolno krystalizujących. Redukcja kinetyki zarodkowania i krystalizacji, wynikająca ze skończonej szybkości dyfuzji i szybkiego procesu przemiany, istotnie ogranicza postęp krystalizacji w czasie formowania włókien z dużą szybkością.

Teoretyczna analiza stanu orientacji molekularnej przeprowadzona w pracy [4] dla szybkich krystalizacji, takich jakie występują w szybkim przedzeniu włókien, wykazała współzależność między czynnikiem orientacji amorficznej i krystalicznej. Wyprowadzony w pracy [4] związek między czynnikiem orientacji amorficznej, f_a , i krystalicznej, f_c , przy dowolnym stopniu krystaliczności X , przyjmuje następującą postać dla szybkich procesów krystalizacji i zahamowanej dyfuzji rotacyjnej elementów:

$$(1 - X) f_a(X) + X f_c(X) = f_a(X=0) \quad (121)$$

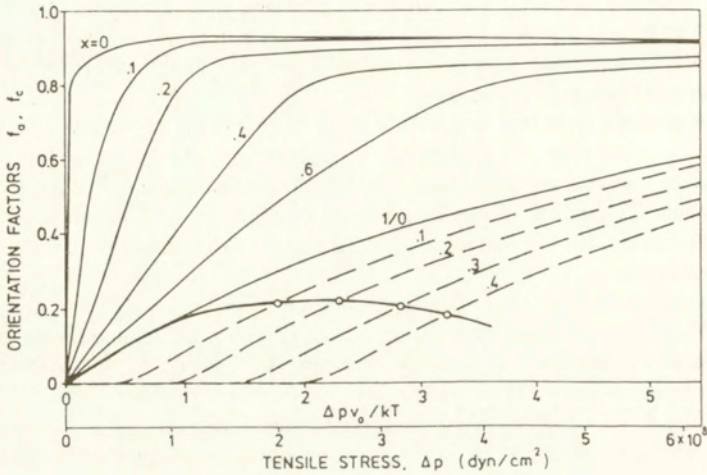
gdzie $f_a(X=0)$ jest wyjściowym czynnikiem orientacji molekularnej w stopie w momencie rozpoczęcia krystalizacji.

Z obliczeń przeprowadzonych w pracy [4] dla jednoosiowego procesu formowania włókien wynika, że dla niskich stopni transformacji, $X \ll 1$, orientacja molekularna w obszarach amorficznych i krystalicznych jest najwyższa.

Rysunek 5 ilustruje obliczone w pracy [4] zależności czynnika orientacji amorficznej (krzywe przerywane) i krystalicznej (krzywe ciągłe) od naprężenia rozciągającego formowanej strugi polimeru, które wykazują spadek ze wzrostem stopnia krystaliczności.

Spadek orientacji molekularnej, szczególnie w obszarach amorficznych, jest niekorzystny dla własności użytkowych włókien. Dyfuzyjny mechanizm redukcji kinetyki przemiany, przewidziany w omawianym modelu dla szybkich krystalizacji, prowadzi do niższego końcowego stopnia krystaliczności włókien, a zatem do wyższych stopni orientacji molekularnej w obszarach amorficznych oraz krystalicznych włókien. Orientacja molekularna w pracy [4] we włóknach szybko krystalizujących wyrażona jest

w funkcji stopnia krystaliczności, X . Efekty dyfuzyjne spowalniają krystalizację prowadząc do niższych stopni krystaliczności i wnoszą do modelu orientacji molekularnej [4] niższe stopnie przemiany. Prowadzi to do wyższych czynników orientacji amorficznej i krystalicznej.



Rys. 5. Czynniki orientacji molekularnej kryształów, f_c (linie ciągłe), i fazy amorficznej, f_a (linie przerywane) w funkcji naprężenia rozciągającego, obliczone dla politereftalanu etylenowego w temperaturze krystalizacji 200°C z modelu szybkiej krystalizacji (zahamowanej dyfuzji rotacyjnej elementów). Stopnie krystaliczności X wskazane. Zależność oznaczona 1/0 opisuje równocześnie czynnik orientacji kryształów dla $X=1$ i czynnik orientacji amorficznej dla $X=0$. Punkty doświadczalne i pogrubiona linia przedstawiają przebieg obserwowanych zmian orientacji amorficznej na drodze przędzenia włókna.

Dyfuzyjne czynniki redukujące kinetykę zarodkowania, zaproponowane w omawianym modelu, stanowią istotne uzupełnienie modelu [4] orientacji molekularnej we włóknach formowanych z dużymi prędkościami.

Ograniczenia dyfuzyjne kinetyki asocjacji i zarodkowania mogą istotnie wpływać na formowanie niejednorodnej struktury morfologicznej kryształów polimeru w stopach i stężonych roztworach. Struktura ta charakteryzuje się występowaniem nieregularnie pofałdowanych łańcuchów, z bezpośrednim lub dalszym powrotem do obszaru kryształu, występowaniem nieregularnych pętli tworzonych przez fragmenty łańcuchów na powierzchni kryształu, występowaniem łańcuchów bez fałdowania, wiszących końców, itp.. Struktura taka jest uwarunkowana ograniczeniami kinetycznymi i analiza kinetyczna jej formowania powinna uwzględniać efekty dyfuzyjne, które w przypadku układów skoncentrowanych, o dużej lepkości, mogą odgrywać istotną rolę. Zagadnienie mieszanej morfologii kryształów polimerów jest ciągle otwarte i wymaga sformułowania modelowego.

10. Wnioski końcowe

Na podstawie przedstawionego modelu wyprowadza się następujące wnioski:

- 1) Ograniczone szybkości dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej, w sprzężeniu z kątowym ograniczeniem asocjacji, prowadzą do redukcji szybkości asocjacji i dysocjacji elementów w układach cząsteczek orientowalnych, oraz do redukcji szybkości zarodkowania pierwotnego i wtórnego.
- 2) Efekty dyfuzji i asymetrii molekularnej nie wpływają na swobodną energię krytyczną zarodka i krystalizacji i reprezentowane są przez przed-exponencjalny czynnik redukujący (112).
- 3) Dyfuzyjny czynnik redukujący wyraża się przez stosunek równowagowej stałej szybkości asocjacji do stałej szybkości asocjacji kontrolowanej przez dyfuzję, zarówno dla procesów bez pola, jak też w polu orientującym:

$$\left[1 + \frac{k_g^+}{k_g^{D+}} \right]^{-1} \quad (122)$$

W polu orientującym stałe szybkości we wzorze (122) są funkcjami kąta orientacji.

- 4) Dla dostatecznie powolnych asocjacji i dużych kątów tolerancji dyfuzyjny czynnik redukujący przyjmuje wartość bliską jedności.

5) Dla szybkich procesów asocjacji, powolnej dyfuzji translacyjnej (duża lepkość), wąskich kątów tolerancji (asymetria molekularna, duża masa cząsteczkowa) i małych zarodków redukcja kinetyki zarodkowania jest najsilniejsza. Wtedy czynnik redukujący zbiega asymptotycznie do postaci:

$$\frac{D^{tr} A}{\hat{k}^* + \nu R} \frac{4\pi}{\Delta\theta} \ll 1$$

6) Znaczna redukcja szybkości wzrostu kryształów, obserwowana w stopach polimerów o dużej lepkości, może być tłumaczona przez niniejszy model jako efekt sprzężenia transportu dyfuzyjnego elementów w fazie amorficznej z reakcją asocjacji.

7) Dla niezbyt silnych pól orientujących (w stosunku do kT) lub małych kątów tolerancji dyfuzyjny czynnik redukujący (117) jest zbliżony do czynnika bez pola (74). Ogólnie jednak czynnik ten zależy od kąta orientacji.

11. Spis literatury

- [1] Krigbaum W.R., Roe R.J., *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4391 (1964)
- [2] Ziabicki A., Jarecki L., *Colloid Polymer Sci.*, **256**, 332 (1978)
- [3] Hashimoto T., Ishido S., Kawai H., Ziabicki A., *Macromolecules*, **11**, 1210 (1978)
- [4] Ziabicki A., Jarecki L., "High-Speed Fiber Spinning: Science and Engineering Aspects", pod red. Ziabicki A., Kawai H., J.Wiley, 1985, str. 225-269
- [5] Lauritzen J.I., Hoffman J.D., *J. Res. Nat. Bureau Stand.*, **64A**, 73 (1960)
- [6] Frank F.C., Tosi F.R.S., *Proc. Royal Soc.*, **A263**, 323 (1961)
- [7] Turnbull D., Fisher J.C., *J. Chem. Phys.*, **101**, 2267 (1949)
- [8] Ziabicki A., *J. Chem. Phys.*, **66**, 1638 (1977)
- [9] Ziabicki A., *J. Chem. Phys.*, **85**, 3042 (1986)
- [10] Ziabicki A., Jarecki L., *Prace IPPT*, 20/1981; 1/1982
- [11] Ziabicki A., Jarecki L., *J. Chem. Phys.*, **101**, 2267 (1994)
- [12] Glasstone S., Ledler K.J., Eyring H., "The theory of rate processes", McGraw-Hill, New York, 1941.
- [13] Ziabicki A., Jarecki L., *J. Chem. Phys.*, **80**, 5751 (1984)
- [14] Sanchez I.C., *Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, **C10**, 113 (1974)
- [15] Kramers H.A., *Physica*, **7**, 284 (1940)
- [16] Chandrasekhar S., *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 1 (1943)
- [17] Ziabicki A., Jarecki L., *Macromol. Chem. Phys. Macromol.Symp.*, **90**, 31 (1995)
- [18] Jarecki L., *Colloid Polymer Sci.*, **269**, 11 (1991)
- [19] Jarecki L., *Colloid Polymer Sci.*, **272**, 784 (1994)
- [20] Jarecki L., *Colloid Polymer Sci.*, **273**, 138 (1995)
- [21] Collins F.C., Kimball G.E., *J. Colloid Sci.*, **4**, 425 (1949)
- [22] Smoluchowski M.W., *Z. Physik Chemie*, **29**, 129 (1917)

- [23] Bailey R.T., North A.M., Pethrick R.A., "Molecular Motion in High Polymers", Clarendon Press, 1981, str. 376
- [24] Marand, Stein, J. Polymer Sci., Polymer Phys., **26**, 1361 (1988); **27**, 1089 (1989)
- [25] Sajkiewicz P., J. Polymer Sci., Polymer Phys., **32**, 313 (1994)
- [26] Ziabicki A., J. Chem. Phys., **48**, 4368 (1968)
- [27] Lauritzen J.I., Hoffman J.D., J. Appl. Phys., **44**, 4340 (1973)
- [28] Hoffman J.D., Davis G.T., Lauritzen J.I., "Treatise on Solid State Chemistry", Hannay N.B., Plenum Press 1976
- [29] Hoffman J.D., Soc. Plastics Eng. Trans., **4**, 315 (1964)

12. Prace wchodzące w zakres rozprawy habilitacyjnej

1. Jarecki Leszek, "Diffusion of single elements and steric limitations in kinetic theory of nucleation and crystallization", Colloid Polymer Sci., **269**, str. 11-27 (1991).
2. Jarecki Leszek, "Effects of translational and rotational diffusion on the association in kinetic model of nucleation", Colloid Polymer Sci., **272**, str. 784-796 (1994).
3. Jarecki Leszek, "Effects of diffusion-controlled association in kinetic model of nucleation in external orienting field", Colloid Polymer Sci., **273**, str. 138-149 (1995).



56580