

Spis treści

Rozdział 1. Wstęp	9
Rozdział 2. Podstawy kinetycznej teorii nukleacji	15
2.1. Założenia klasycznej teorii nukleacji	15
2.1.1. Kinetyka nukleacji homogenicznej w parach przesyconych	17
2.1.2. Kinetyka nukleacji homogenicznej w fazach skondensowanych	25
2.1.3. Klasyczna teoria nukleacji a specyfika procesu w układach cząsteczek orientowalnych	30
2.2. Kinetyka nukleacji w układzie cząsteczek orientowalnych	33
Rozdział 3. Kąt tolerancji w procesie asocjacji	41
3.1. Kąt tolerancji jako przekrój czynny asocjacji	41
3.1.1. Funkcja partycji cząsteczek asymetrycznych	42
3.1.2. Współczynniki aktywności	43
3.2. Kąt tolerancji cząsteczek jednoosiowych	45
3.3. Kąt tolerancji w termodynamice i kinetyce nukleacji	46
Rozdział 4. Funkcja rozkładu agregatów	49
4.1. Kinetyka asocjacji – dysocjacji cząsteczek asymetrycznych	49
4.2. Równanie ciągłości rozkładu agregatów	51
Rozdział 5. Charakterystyki termodynamiczne wzrostu agregatów	53
5.1. Energia swobodna	53
5.2. Temperatura krytyczna i przechłodzenie	54
5.3. Krytyczna energia swobodna i objętość zarodków	55
Rozdział 6. Strumień wzrostu agregatów w procesie stacjonarnym	57
6.1. Strumień wzrostu ze zmienną dyskretną	57
6.2. Strumień wzrostu w zmiennej uciągłonej	59
6.3. Stałe kinetyczne w procesie stacjonarnym	62
Rozdział 7. Stałe kinetyczne przyłączania i dysocjacji	65
7.1. Bariery energetyczne przyłączania i dysocjacji	65
7.2. Stałe kinetyczne w układzie cząsteczek asymetrycznych	67
7.3. Efekty dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej cząsteczek	68

Rozdział 8. Efektywne częstości przyłączania i dysocjacji	71
8.1. Efektywne stałe kinetyczne w układzie cząsteczek sferycznych	71
8.2. Efektywne stałe kinetyczne w układzie cząsteczek asymetrycznych	73
8.2.1. Równanie dyfuzji rotacyjnej elementów pojedynczych	73
8.2.2. Warunek brzegowy z kątem tolerancji	75
8.2.3. Rozkład elementów pojedynczych w otoczeniu agregatu	76
8.2.4. Efektywne częstości asocjacji i dysocjacji cząsteczek asymetrycznych	81
8.2.5. Sformułowanie efektywnych stałych kinetycznych	87
8.3. Efekty dyfuzji elementów pojedynczych w kinetyce nukleacji	90
Rozdział 9. Efektywne stałe kinetyczne w polu orientującym	93
9.1. Równanie dyfuzji elementów pojedynczych w polu orientującym	93
9.2. Efektywna częstość przyłączania – dysocjacji w polu orientującym	96
9.3. Efektywne stałe kinetyczne	100
Rozdział 10. Kinetyka nukleacji w polu orientującym z efektami dyfuzji cząsteczek	105
10.1. Równanie ciągłości rozkładu agregatów w polu orientującym	105
10.2. Kinetyka nukleacji bez efektów dyfuzji rotacyjnej zarodków	106
Rozdział 11. Efekty dyfuzji rotacyjnej agregatów w polu orientującym	111
11.1. Stacjonarny rozkład agregatów	112
11.2. Stacjonarny strumień wzrostu i rotacji agregatów	113
11.3. Szybkość nukleacji z mechanizmami wzrostu i rotacji	114
Rozdział 12. Efekty niestacjonarności rozkładu orientacji cząsteczek i agregatów	117
12.1. Równanie ciągłości rozkładu masy cząsteczek i agregatów	117
12.2. Rozkład orientacji cząsteczek kontrolowany dyfuzją rotacyjną	121
12.3. Rozkład orientacji cząsteczek kontrolowany przez kinetykę transformacji	127
12.4. Orientacja fazy krystalicznej w zależności od orientacji amorficznej	132
12.4.1. Czynniki orientacji amorficznej i krystalicznej przy małym prze-	
chłodzeniu	134
12.4.2. Czynniki orientacji amorficznej i krystalicznej przy dużym prze-	
chłodzeniu	135
Rozdział 13. Kinetyka nukleacji w polu elektrycznym	143
13.1. Modele kinetyki nukleacji w ujęciu teorii dielektryków	144
13.2. Model molekularny cieczy polarnej	147
13.2.1. Orientacja molekularna cieczy polarnej	147
13.2.2. Efektywna polarność cząsteczki	151
13.3. Faza krystaliczna w polu elektrycznym	153
13.4. Energia swobodna agregacji	154
13.5. Temperatura krytyczna	157
13.6. Mechanizmy nukleacji	160
13.7. Objętość krytyczna zarodków w zależności od orientacji	161
13.8. Kątowy rozkład strumienia nukleacji	164

Rozdział 14. Kinetyka nukleacji w polimerach przy zmiennej orientacji molekularnej	173
14.1. Ewolucja funkcji rozkładu makrocząsteczek w przepływie rozciągającym	175
14.2. Energia swobodna makrocząsteczek i rozkład orientacji segmentów	181
14.3. Energia swobodna agregacji w rozciąganiu. Temperatura i objętość krytyczna	185
14.4. Ewolucja rozkładu agregatów w przepływie rozciągającym z efektami relaksacji	188
14.5. Kinetyka nukleacji quasi-stacjonarnej w warunkach zmiennej deformacji molekularnej	191
Bibliografia	197

W tym rozdziale, z wyjątkiem związków z nukleacją fizyczną, tak rozumianą, jak kondensacja par i gazów, krystalizacja ciekła, rozciąganie i cięcie stałych, parowanie, powstawanie szkieł i twardnienie, destrukcyjna kondensacja elektronów w ciekłach stałych, erupcja wulkanów, powstawanie gwiazd w przestrzeni kosmicznej, itd. Szczególnym zainteresowaniem, ze względów poznawczych i praktycznych, cieszy się nukleacja przejściowa w cieczach i ciekłach stałych; chociaż początki zainteresowania tym procesem dotyczyły par i gazów. Polega on na tworzeniu się zarodków nowej fazy w mikroskopowych obszarach fazy macierzystej w stanie przechłodzenia, przesywienia lub przegrzania.

Zarodki nowej fazy mogą powstawać homogenicznie w jednorodnych obszarach fazy wyjściowej lub heterogenicznie na cząsteczkach zanieczyszczeń, jonach, powierzchniach defektów. Nukleacja stanowi ważny etap przemiany fazowej, który poprzedza dalszy wzrost zarodków prowadzący do powstania domów nowej fazy oraz ich aglomerację. Ze względu na trudność kontrolowania stanu układu (temperaturę, ciśnienie, napięcie, itp.) i słabością poznania zależności kinetyki nukleacji od tych parametrów stała ona dość znaczącą rolę w kształtowaniu się struktury materiałów.

Wczesne badania, które zapoczątkowały zainteresowanie kinetyką nukleacji, dotyczyły występowania stanu przechłodzenia wody, kwasu azotowego i tlenku oraz powstawania kryształów wodnych i soli. Kolejne badania doprowadziły do wniosku, że przechłodzenie czy przegrzanie są zjawiskami ogólnymi i mają charakter podobny do przesywienia par, gazów czy rozwarów. Połączono zostały aspekty termodynamicznego kryterium niestabilności faz przechłodzonych, przegrzanych czy przesywanych. Chyba [26] z aspektami kinetycznymi teorii nukleacji sformułowały przy FARRARA [20], VOLMERA [24, 10], BECKERA i DÖRINGA [5], TURNBULLA i FISHERA [54], FRENKLA [23, 24] i ZELPOWICZA [102]. Stwierdzono, że występowanie stanów metastabilnych i labilnych jest wyrazem kinetycznego charakteru nukleacji w układach termodynamicznie niestabilnych.

Przejście od stanów metastabilnych do labilnych, występujące w warunkach przesywienia czy przechłodzenia, związane jest z szybkim zarodkowaniem i ma na charakterze punktu termodynamicznego. Kinetyczne cechy powstania zarodków znajdują swój wyraz również w występowaniu maksymalnej szybkości zarodkowa-