对结冰过程中临界冰核的探测

刘忠范

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

Probing the Critical Nucleus for Ice Formation

Zhongfan Liu

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Email: zfliu@pku.edu.cn.

Published online: January 9, 2020.

石墨烯纳米片表面冰成核自由能垒与冰核体积的关系。

低温下水结冰是自然界中广泛存在的现象,在低温生物学、工业、材料科学等领域十分重要,如生物组织冷冻保存,飞机、高铁、风力发电机等关键部位防冰、除冰,输电线路防冰冻灾害等。水结冰是典型的结晶过程,形成晶核是其中的关键步¹⁻⁵。吉布斯(Gibbs)等人近百年前从热力学理论出发提出“经典成核理论”(classical nucleation theory),认为只有当偶然形成的晶核尺寸超过临界尺寸以后,晶体的生长才是自由能降低的自发过程。近几十年来,大量研究工作已经证实了经典成核理论的许多推论,但是对其核心概念“临界核”的认识长期停留在理论阶段,始终没有直接的实验证据。近期,中国科学院化学研究所王健君研究员与中国科学院大学周昕教授等合作,使用准确控制尺寸的氧化石墨烯纳米片探测水结冰过程中随机形成的、瞬间存在的纳米尺寸临界冰核,首

次获得存在临界冰核的实验证据,并测量了不同过冷度下临界冰核的尺寸。

该研究工作发现,不同尺寸氧化石墨烯纳米片对结冰过程的影响有显著差别。将平均横向尺寸分别为3、8、11、21、50 nm的纳米片分散于水滴中,观测水滴的结冰过程。随着纳米片尺寸增加,水滴的平均冰成核温度 T_{IN} 和冰成核延迟时间 t_D 会在特定点($L \cdot \Delta T \approx 200 \text{ nm} \cdot \text{K}$)发生突变, L 是纳米片尺寸, ΔT 是过冷度。当 $L \cdot \Delta T > 200 \text{ nm} \cdot \text{K}$ 时, T_{IN} 和 t_D 均发生突变。这个突变的原因是冰核在纳米片边缘处的锚定效应。进一步理论分析发现当纳米片尺寸与临界冰核尺寸相当时,成核理论预测的成核能垒与纳米片锚定效应产生的能垒相当。在 $\Delta T \approx 200/L \cdot \text{K}$ 时,可自发产生宏观冰晶。由此,可用尺寸纳米片作为“尺子”量临界冰核的尺寸。该研究工作首次发现了水结冰过程中存在临

界核的直接实验证据, 测量得到了临界冰核尺寸, 澄清了近几十年来关于经典成核理论在描述原子尺度临界核的有效性方面的普遍疑虑。同时, 该研究工作表明, 通过设计与临界冰核尺寸相当的表面图案, 可以高效调控表面冰晶形成过程, 这种策略可以直接指导防覆冰涂层材料的设计。

因为这种探测临界冰核尺寸的方法主要依赖于晶核在纳米片边缘处的锚定效应, 与所用纳米片材料性质无直接关系, 预期这种方法可以普遍应用于其它相变成核过程中临界核的探测, 可能改变对整个相变成核领域的认识。上述研究工作发表在近期的*Nature*杂志上⁶。

References

- (1) Sosso, G. C.; Chen, J.; Cox, S. J.; Fitzner, M.; Pedevilla, P.; Zen, A.; Michaelides, A. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (12), 7078. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00744
- (2) Gallo, P.; Amann-Winkel, K.; Angell, C. A.; Anisimov, M. A.; Caupin, F.; Chakravarty, C.; Lascaris, E.; Loerting, T.; Panagiotopoulos, A. Z.; Russo, J.; *et al.* *Chem. Rev.* **2016**, 116 (13), 7463. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00750
- (3) Zhang, Z.; Liu, X. Y. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47 (18), 7116. doi: 10.1039/c8cs00626a
- (4) Kiselev, A.; Bachmann, F.; Pedevilla, P.; Cox, S. J.; Michaelides, A.; Gerthsen, D.; Leisner, T. *Science* **2017**, 355 (6323), 367. doi: 10.1126/science.aai8034
- (5) He, Z.; Liu, K.; Wang, J. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51 (5), 1082. doi: 10.1021/acs.accounts.7b00528
- (6) Bai, G.; Gao, D.; Liu, Z.; Zhou, X.; Wang, J. *Nature* **2019**, 576 (7787), 437. doi: 10.1038/s41586-019-1827-6