

均质形核结冰随机性及形核率的研究

曲凯阳 江 亿

(清华大学热能工程系 北京 100084)

(2000年3月30日收到 2000年6月11日收到修改稿)

从 Stanley 和 Teixeira 提出的水的微观结构连续模型出发推导了过冷水均质形核结冰概率与过冷水体积、时间和温度的关系,计算了过冷水均质形核率。计算避免了经典形核理论和密度函数法中对指前因子的求解,计算结果与实验结果符合较好。

关键词:过冷水结冰,均质形核,形核率

PACC:6470D, 6120

1 引 言

作为一种常见的液固相变过程,结冰过程得到了广泛的研究。一般认为^[1],结冰过程可以分为两个阶段:冰核形成阶段和新相生长阶段。在冰核形成阶段,过冷水中形成大于临界尺寸的可自发长大的冰核,这些冰核在新相生长阶段长大成为冰晶。过冷水中一旦有可自发长大的冰核形成,结冰过程必然开始。可自发长大的冰核的形成所具有的随机性决定了结冰发生的随机性。结冰发生的概率等于至少有一个可自发长大的冰核形成的概率。

形核阶段通常用形核率来描述。然而当结冰过程被用来储存能量或者需要被避免时,人们最关心的通常是结冰发生的随机性。结冰发生概率 R 与形核率 J 之间的关系为^[1,2]

$$J = \frac{1}{V\tau} \ln(1 - R), \quad (1)$$

式中 V 为过冷水的体积, τ 为时间。

最早计算形核率的理论是经典形核理论 (conditional nucleation theory, CNT)^[1-4]。该理论认为 $J = an_1 \exp(-\Delta G^*/kT) \Delta G^*$ 为临界核的形核功, k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, a 为指前因子, n_1 为系统中单个原子的个数。经典理论提出之后,许多学者提出了对它的修正,主要的修正方向在于改进临界核形核功的计算,譬如扩散界面理论 (diffuse interface theory, DIT)^[5-7] 将临界核形核功与临界核与母相液体之间界面的特征厚度联系了起来。

密度函数法 (density functional method, DFM)^[3,8-10] 是最新发展起来的一种形核理论。该理论沿用了 CNT 计算形核率的公式的形式,但从新的角度计算临界核形核功。DFM 较好地考虑了温度偏离平衡相变温度以及临界核表面曲率对临界核形核功的影响。

迄今为止,形核理论的发展主要在于改进临界核形核功的计算,但对于指前因子的计算仍然缺少有效的动力学方法^[3]。目前常用的计算指前因子的方法有两种,一种是假设指前因子等于液体分子扩散通过液体、临界核界面的速率进行计算,但没有证据能够证明这种方法的正确性^[2,7]。另一种是从实验测得的形核率数据根据形核理论进行反推,这种方法得到的指前因子不能用来预测形核率^[4]。

形核理论用于计算结冰过程均质形核率时, Granasy^[7] 的计算表明,如果不考虑水的结构特性,则 CNT 与 DIT 均不能给出令人满意的结果。如果根据 Ewing 模型由水的结构特性估算水、冰界面参数随温度的变化,将其用于计算过程,则 DIT 的计算结果与实验数据符合较好,而 CNT 的计算结果精度虽然有所提高,但仍不令人满意。DFM 比较复杂,尤其应用于液固相变时,需要较复杂形式的密度函数才能给出较准确的结果。目前尚未见到用于结冰过程的计算。

从 19 世纪末开始,人们开始对水的微观结构进行研究,提出了各种模型,但目前尚未见从过冷水的微观结构出发计算结冰过程的均质形核率。本文拟从过冷水的微观结构模型出发,研究过冷水发生结冰的随机性,然后计算结冰过程的均质形核率。本文

计算避免了 CNT 或 DFM 对指前因子的求解.

2 模型的建立

最小可自发长大冰核是比临界冰核多一个分子的冰核. 由于任何可自发长大的冰核中必然包含最小可自发长大冰核, 因而过冷水发生结冰的概率等于过冷水中最小可自发长大冰核出现的概率.

水的微观结构模型主要分为两大类^[11,12], 第一类是双状态模型(two-state model)^[13-22], 第二类是连续模型(continuum model)^[23-28]. 两类模型都能够对水的奇异的物理性质作出较为满意的解释, 而且 X 射线衍射或质子散射技术测量到的水的结构特性在两种模型中都能够得到体现, 因而可以认为两类模型都能够反映水的微观结构, 其差别是由于着眼的角度不同而造成的. 本文研究以水的微观结构的连续模型为出发点.

连续模型认为水的瞬时微观结构可以描述为由氢键组成的随机网络. 氧原子位于网络的节点上, 每个氧原子最多有 4 根氢键与之相连. 网络无限连通. 网络的结构由于皮秒量级时间内的氢键的弯曲和重构而不断发生变化.

由于水的结构以及由结构而决定的性质并无时间效应, 一段时间以前的水与一段时间以后的水并无不同, 因而可以认为每次形成的氢键网络的结构具有独立性, 不受之前氢键网络结构的影响. 假设某一次形成的氢键网络中出现最小可自发长大冰核的概率为 Q , 用 R 表示系统在一段时间内出现最小可自发长大冰核的概率, 也即系统发生结冰的概率, 则

$$1 - R = (1 - Q)^h, \quad (2)$$

式中 h 为氢键网络变化的次数.

由于过冷水中形成的氢键与冰中形成的氢键并无不同, 最小可自发长大冰核在连续模型中应表现为含有分子数与最小可自发长大冰核中的分子数相同, 所有内部分子均与 4 根氢键相连的球形水分子集团.

Stanley 和 Teixeira^{(ST)^[25,26]}建立了一个二维网格来表示水的微观结构的瞬时拓扑结构, 见图 1. ST 网格中的节点与实际系统中的氧原子一一对应, 每个节点有 4 个最邻近节点. 假设网格中共有 N 个节点, 忽略边界效应, 则网格共有 $4N/2$ 个最邻近节点对. 氢键随机地放置在这些节点对的两个节点之间, 任一最邻近节点对被氢键连接起来的概率为 p_B .

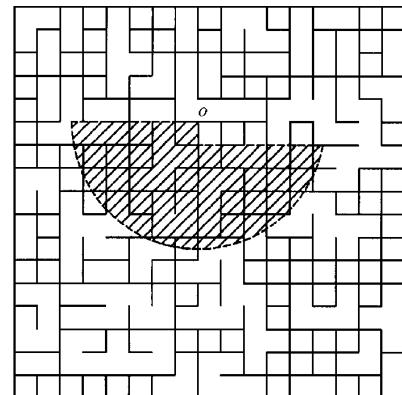


图 1 ST 水的微观结构模型示意图

根据形核理论, 在各向同性的系统中, 最小可自发长大冰核的形状为球形. 由于 ST 网格中节点与实际系统中的氧原子一一对应, 因而实际系统中任一三维形体都与 ST 网格中某一二维形状相对应, 而且在三维形体中位于表面的氧原子在所对应的二维形状中对应于位于边界上的节点, 在三维形体中位于内部的氧原子在二维形状中对应于位于内部的节点. 当总氧原子数一定时, 球体是三维形体中表面氧原子数与总氧原子数比值最小的形状, 当总节点数一定时, 圆是二维形状中边界节点数与总节点数比值最小的形状, 因而实际系统中的球对应于二维 ST 网格中圆. 因而最小可自发长大冰核对应于 ST 网格中含有相同节点数且各最邻近节点均以氢键相连接的圆, 称之为最小可自发长大圆.

将 ST 网格中含有节点数与最小可自发长大圆相同的圆称为候选圆. 候选圆中未必所有最邻近节点对均以氢键连接.

由于候选圆的大小远远小于整个网格, 因而在以下讨论忽略网格的边界效应.

假设位于候选圆中某一位置的节点为该候选圆的代表节点, 则 ST 网格中任一节点能且只能作为某一个候选圆的代表节点, 因而候选圆与 ST 网格中的节点一一对应.

将 ST 网格中的节点按如下规则排序 (1) 下面行上的节点总排在上面行上的节点的前面 (2) 同一行上, 左边的节点总排在左边的节点的前面.

将候选圆按其代表节点的顺序排序. 假设 S_i 为候选圆 i 在位于其前面的所有候选圆均不是最小可自发长大圆的条件下成为最小可自发长大圆的概率, 则

$$1 - Q = \prod_{i=1}^n (1 - S_i), \quad (3)$$

式中 n 为 ST 网格中节点总数. 由(2)和(3)式可得

$$1 - R = \left[\prod_{i=1}^n (1 - S_i) \right]^h. \quad (4)$$

当求解候选圆 i 成为最小可自发长大圆的概率时, 候选圆 i 前面所有的候选圆均不是最小可自发长大圆的条件等价于与候选圆 i 关联且在其前面的所有候选圆均不是最小可自发长大圆, 因而 S_i 与 i 无关, 即

$$S_i = S = \text{const}. \quad (5)$$

因而(4)式成为

$$1 - R = [(1 - S)^n]^h = \exp[-nh \ln(1 - S)]. \quad (6)$$

假设 o 是 ST 网格中任一远离边界的候选圆. 假设最小可自发长大圆中含有的氢键数目为 m , 当没有任何条件时, 候选圆 o 成为最小可自发长大圆的概率为 p_B^m . 显然, 前面所有的候选圆均不是最小可自发长大圆的条件减小了候选圆 o 成为最小可自发长大圆的概率, 因而

$$S < p_B^m. \quad (7)$$

定义集合 H 包含所有排在候选圆 o 之前且与之关联的候选圆. 定义事件 A 为候选圆 o 为最小可自发长大圆, 事件 B 为在集合 H 中至少有一最小可自发长大圆存在, 用 $P(X)$ 表示事件 X 的概率, 则

$$S = P(A/\bar{B}) = \frac{P(A\bar{B})}{P(\bar{B})} = \frac{P(A\bar{B})}{1 - P(B)}. \quad (8)$$

由于 $0 < P(B) < 1$, 因而

$$S > P(A\bar{B}). \quad (9)$$

定义集合 J 包含候选圆 o 和集合 H 中的所有候选圆. 在图 1 中, 集合 J 包含的所有候选圆的代表节点恰好为阴影部分所覆盖. 定义 $U_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 为集合 J 中候选圆 x_1, x_2, \dots, x_n 为最小可自发长大圆但 J 中其他候选圆均非最小可自发长大圆的概率, 定义 $V_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 为集合 J 中候选圆 x_1, x_2, \dots, x_n 为最小可自发长大圆的概率. 根据概率计算的容斥原理, 有

$$\begin{aligned} V_1(o) &= U_1(o) + \sum_{x_{i_1} \in H} U_2(o, x_{i_1}) \\ &\quad + \sum_{x_{i_1}, x_{i_2} \in H} U_3(o, x_{i_1}, x_{i_2}) + \dots \\ &\quad + \sum_{x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_{n-1}} \in H} U_n(o, x_{i_1}, x_{i_2}, x_{i_3}, \dots, x_{i_{n-1}}), \end{aligned}$$

$$\dots, x_{i_{n-1}}), \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \sum_{x_{i_1} \in H} V_2(o, x_{i_1}) &= \sum_{x_{i_1} \in H} U_2(o, x_{i_1}) \\ &\quad + 2 \sum_{x_{i_2}, x_{i_2} \in H} U_3(o, x_{i_1}, x_{i_2}) \\ &\quad + 3 \sum_{x_{i_2}, x_{i_2}, x_{i_2} \in H} U_4(o, x_{i_1}, x_{i_2}, x_{i_3}) + \dots \\ &\quad + (n-1) \sum_{x_{i_2}, \dots, x_{i_{n-1}} \in H} U_n(o, x_{i_1}, x_{i_2}, x_{i_3}, \dots, x_{i_{n-1}}), \end{aligned} \quad (11)$$

因而

$$\begin{aligned} S &> P(A\bar{B}) \\ &= U_1(o) \\ &= V_1(o) - \sum_{x_{i_1} \in H} U_2(o, x_{i_1}) \\ &\quad - \sum_{x_{i_1}, x_{i_2} \in H} U_3(o, x_{i_1}, x_{i_2}) - \dots \\ &\quad - \sum_{x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_{n-1}} \in H} U_n(o, x_{i_1}, x_{i_2}, x_{i_3}, \dots, x_{i_{n-1}}) - \dots \\ &= V_1(o) - \sum_{x_{i_1} \in H} V_2(o, x_{i_1}) + \sum_{x_{i_1}, x_{i_2} \in H} U_3(o, x_{i_1}, x_{i_2}) \\ &\quad + 2 \sum_{x_{i_1}, x_{i_2}, x_{i_3} \in H} U_4(o, x_{i_1}, x_{i_2}, x_{i_3}) + \dots \\ &\quad + (n-2) \sum_{x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_{n-1}} \in H} U_n(o, x_{i_1}, x_{i_2}, x_{i_3}, \dots, x_{i_{n-1}}) \\ &> V_1(o) - \sum_{x_{i_1} \in H} V_2(o, x_{i_1}). \end{aligned} \quad (12)$$

(10)(11)(12)式中 $x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_n}$ 分别为 H 中任意但不相同的 n 个候选圆. (7)和(12)式分别确定了 S 的上、下限值, 整理为

$$V_1(o) - \sum_{x_{i_1} \in H} V_2(o, x_{i_1}) < S < p_B^m, \quad (13)$$

式中 $V_1(o)$ 和 $V_2(o, x_{i_1})$ 可以如下计算:

$$V_1(o) = p_B^m, \quad (14)$$

$$V_2(o, x_{i_1}) = p_B^{w_i}, \quad (15)$$

式中 w_i 代表候选圆 o 和 x_{i_1} 中含有的最邻近节点对的数目.

通常人们对体积或者时间等宏观参数更熟悉, 因而可以将(5)式整理成如下形式:

$$1 - R = \exp\left[\frac{V\tau}{V_0\tau_0} \ln(1 - S)\right], \quad (16)$$

式中 V 为水的体积, τ 为时间, V_0 为一个水分子的体积, τ_0 为氢键网络寿命.

3 计算过程及结果

3.1 临界冰核半径的计算

形核理论认为

$$r^* = -\frac{2\gamma_{i/w}}{\Delta G_V}, \quad (17)$$

式中 r^* 为临界冰核半径, $\gamma_{i/w}$ 为冰核与水之间单位表面积的界面能, ΔG_V 为水、冰单位体积自由能差.

$$\Delta G_V = (\Delta H - T\Delta S)/v_{mol}, \quad (18)$$

式中 $\Delta H = \Delta H_f + \int_{T_f}^T \Delta C_p dT$, $\Delta S = \Delta H_f/T_f$
 $+ \int_{T_f}^T \Delta C_p/T dT$, ΔH , ΔS , ΔH 分别为每摩尔水、冰之间的焓差、熵差以及比热差, T 为过冷水的温度, 下标 f 为平衡状态下的值, v_{mol} 为冰的摩尔体积.

由(17)(18)式可以计算过冷水中临界冰核的半径, 计算中所需参数的值列于表 1.

表 1 计算临界冰核尺寸所需参数表

$T_f = 273.15 \text{ K}$
$\Delta H_f = 6019 \text{ J/mol}$
$\rho_{ice} = (0.83821 + 8.0785 \times 10^{-4} T - 1.9091 \times 10^{-6} T^2) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
$\Delta C_p = 205400.1 - 3124.679 T + 17.85156 T^2 - 4.53811 \times 10^{-2} T^3 + 4.33084 \times 10^{-5} T^4 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$
$\gamma_f = 0.0237 \text{ J/m}^2$
$\gamma_{i/w}/\gamma_f = -3.928 + 3.220 \times 10^{-2} T - 5.190 \times 10^{-5} T^2$

注: γ_f 为平衡状态下水、冰之间的界面能.

$\gamma_{i/w}$ 的值不能由实验测量直接得到, 目前文献中给出的值多是从实验测得的形核率根据某种形核理论反推得到的, 而且各文献中给出的 $\gamma_{i/w}$ 与温度之间的关系各不相同. 为了能够与其他形核理论的结果进行比较, 本文采用了 Granasy^[7] 从过冷水的微观结构数据根据 Ewing 的模型推导出来的 $\gamma_{i/w}$ 值.

$\Delta C_p(T)$ 由用多项式拟合实验测得的水以及冰的比热^[7] 得到. 冰的密度与温度的关系 $\rho_{ice}(T)$ 由用多项式拟合实验测得的各温度下冰的密度^[1] 得到, 由 $\rho_{ice}(T)$ 可以计算 $v_{mol}(T)$.

3.2 τ_0, p_B 值的计算

根据文献[23—28], τ_0 随温度变化不明显, 可取为 1 ps. 根据 ST 的模型^[26], $p_B = 1.8 - 0.004 T$.

3.3 S 上、下限值的计算

由临界冰核半径 r^* 可以计算出临界冰核以及最小可自发长大冰核中含有的分子数, 然后可以计算最小可自发长大圆的半径以及其中含有的氢键的数目 m , 因而 S 的上限值可以由(13)式计算得到.

候选圆 o 与集合 H 中任一候选圆 x_i 的相对位置是确定的, 因而候选圆 o 与候选圆 x_i 中含有的最邻近节点对的数目, 即(15)式中的 w_i 值可以计算出来, 因而可由(14)(15)两式计算(13)式中 S 的下限值.

表 2 列出计算得到的 $\log_{10}S$ 的上、下限值.

表 2 $\log_{10}S$, $\log_{10}J$ 的上、下限值

T/C	$\log_{10}S$ 下限值	$\log_{10}S$ 上限值	$\log_{10}J$ 下限值	$\log_{10}J$ 上限值
241.000	-39.990	-39.989	-5.466	-5.465
240.000	-35.486	-35.484	-0.962	-0.960
239.000	-31.641	-31.638	2.883	2.886
238.000	-28.357	-28.352	6.167	6.172
237.000	-25.552	-25.545	8.972	8.979
236.000	-23.158	-23.148	11.366	11.376
235.000	-20.619	-20.604	13.905	13.920
234.000	-18.386	-18.365	16.139	16.159
233.000	-16.418	-16.390	18.106	18.134
232.000	-14.682	-14.644	19.842	19.800
231.000	-13.149	-13.098	21.375	21.426
230.000	-11.794	-11.726	22.730	22.798
229.000	-10.597	-10.507	23.928	24.067

3.4 R 与 J 的上、下限值的计算

表 2 表明, 即使在接近于亚稳均相极限线的温度上, $\log_{10}S$ 的上、下限值也都非常接近于零. 因而根据

$$\lim_{S \rightarrow 0} \left(-\frac{S}{\ln(1-S)} \right) = 1,$$

(16)式可以写成

$$1-R = \exp \left(-\frac{V\tau}{V_0\tau_0} S \right). \quad (19)$$

根据(19)式, 可以由 S 值的上、下限值计算得到 $(1-R)$ 的上、下限值, 再由(1)式可以计算得到形核率 J 的上、下限值. 表 2 列出 $\log_{10}J$ 的上、下限值.

4 讨论

表 2 表明, 在一直到接近于亚稳均相极限线的温

度上 $\log_{10}J$ 的上、下限值都非常接近,因而可以以其上限值或下限值代表其真值而不会造成太大误差。

图 2 示出本文计算结果与实验结果以及 CNT 计算结果的比较。图 2 中,本文计算得到的 $\log_{10}J$ 的上、下限值不能区分。图 2 表明,本文的计算结果与实验结果基本符合。当温度较低时,本文的计算结果略显正偏差,当温度较高时,本文的计算结果略显负偏差。本文的计算结果与实验结果的符合程度明显好于 CNT。

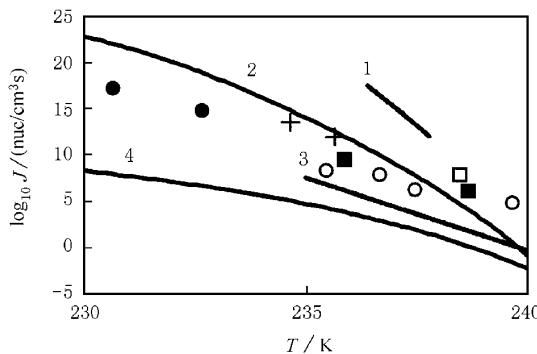


图 2 本文计算的形核率与文献值的比较 曲线 1 为 Wood 和 Walton^[2]根据实验数据拟合的曲线;曲线 2 为本文的计算结果 ($\log_{10}J$ 的上、下限值不能区分);曲线 3 为 Taborek^[29]根据实验数据拟合的曲线;曲线 4 为 CNT 的计算结果^[4];●为 Hagen 等人^[30]的实验数据;+为 Hagen 等人^[30]外推数据;○为 Demott 和 Rogers^[31]的实验数据;□为 Bertolini^[32]的实验数据;■为 Sassen 和 Dodd^[33]的实验数据

本文提出的研究过冷水结冰随机性和形核率的方法其研究路线与 CNT 或者密度函数理论不同。后两者从过冷水处于热力学亚稳态、系统熵极小或者密度函数极大出发,由此计算过冷水中临界核的数目,然后计算临界核再获得一个分子的速率,由此计算形核率^[3]。本文的模型直接从水的微观结构模型出发求过冷水中出现大于临界尺寸的冰核出现的概率,认为此概率即等于过冷水发生结冰的概率,然后由此求得形核率。

在 CNT 或密度函数理论中,由于临界核再获一个分子的动力学机制尚不完全明了,因而指前因子难以准确确定。本文模型中,避免了指前因子的求解。

作者所见的文献中所提供的过冷水与冰核之间的界面能数据并不一致,本文所选数据可能具有较大误差,将会影响到本文模型最终的计算精度。

本文从过冷水微观结构的连续模型出发推导形

核率,也许也可以从双状态模型出发推导形核率。由过冷水的微观结构推导形核率,其结果与实验的符合程度应可以作为验证过冷水微观结构模型正确性的指标之一。

5 结 论

本文从 ST 提出的水的微观结构模型出发,研究了过冷水均质形核结冰的随机性,推导出了过冷水均质形核结冰概率与过冷水体积、时间和温度的关系,并由此计算了过冷水均质形核率。本文推得的均质形核率与实验结果符合较好。

本文提出的方法避免了 CNT 或密度函数理论中对指前因子的求解。

- [1] P. V. Hobbs, *Ice Physics*(Clarendon Press, Oxford, 1974).
- [2] G. R. Wood, A. G. Walton, *J. Appl. Phys.*, **A1**(1970), 3027.
- [3] D. W. Oxtoby *J. Phys.: Condens. Matter*, **A**(1992), 7627.
- [4] H. R. Pruppacher *J. Atmos. Sci.*, **52**(1995), 1924.
- [5] L. Granssy *J. Non-Crystalline Solids*, **162**(1993), 301.
- [6] L. Granssy, I. Egyi, L. Ratke, D. M. Herlach, *Scripta Metallurgica*, **30**(1994), 621.
- [7] L. Granssy *J. Phys. Chem.*, **99**(1995), 14182.
- [8] P. Harrowell, D. W. Oxtoby *J. Chem. Phys.*, **80**(1984), 1639.
- [9] Y. C. Shen, D. W. Oxtoby *J. Chem. Phys.*, **105**(1996), 6517.
- [10] Y. C. Shen, D. W. Oxtoby *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996), 3585.
- [11] F. Franks, *A Comprehensive Treatise*(Plenum Press, New York, 1972).
- [12] C. A. Angell, *Ann. Rev. Phys.*, **34**(1983), 593.
- [13] A. Rich, N. Davidson, *Structural Chemistry and Molecular Biology*(W. H. Freeman San Francisco, 1968).
- [14] C. M. Davis, T. A. Litovitz *J. Chem. Phys.*, **A2**(1964), 2563.
- [15] G. D. Arrigo, *Nuovo Cimento*, **B61**(1981), 123.
- [16] L. S. Bartell *J. Phys. Chem.*, **B101**(1997), 7573.
- [17] C. H. Cho, S. Singh, G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.*, **107**(1997), 7979.
- [18] C. H. Cho, S. Singh, G. W. Robinson, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996), 1651.
- [19] J. Urquidi, S. Singh, C. H. Cho, G. W. Robinson, *Phys. Rev. Lett.*, **83**(1999), 2348.
- [20] M. Vedamuthu, S. Singh, G. W. Robinson, *J. Phys. Chem.*, **98**(1994), 2222.
- [21] M. Vedamuthu, S. Singh, G. W. Robinson, *J. Phys. Chem.*, **98**(1994), 8591.
- [22] G. W. Robinson, C. H. Cho, J. Urquidi, *J. Chem. Phys.*, **111**(1999), 698.
- [23] R. Alben, P. Boutron, *Science*, **187**(1975), 430.
- [24] M. G. Sceat, M. Stavola, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 3927.

- [25] H. Eugene Stanley , *J. Phys. A :Math. Gen.* , **12**(1979), L329.
- [26] H. Eugene Stanley , J. Teixeira , *J. Chem. Phys.* , **73**(1980), 3404.
- [27] F. H. Stillinger , *Science* , **209**(1980) ,A51.
- [28] F. Sciortino , P. H. Poole , H. E. Stanley , S. Havlin , *Phys. Rev. Lett.* , **64**(1990) ,1686.
- [29] P. Taborek , *Phys. Rev. B* , **32**(1985) ,5902.
- [30] D. E. Hagen , R. J. Anderson , J. L. Kassner , *J. Atmos. Sci.* , **38**(1981) ,1236.
- [31] P. J. Demott , D. C. Rogers , *J. Atmos. Sci.* , **47**(1988) ,1056.
- [32] D. Bertolini , M. Cassettari , G. Salvetti , *Phys. Scripta* , **38**(1988) ,404.
- [33] K. Sassen , *J. Atmos. Sci.* , **45**(1988) ,1357.

STUDIES ON RANDOMNESS AND NUCLEATION RATE OF SUPERCOOLED WATER FREEZING FROM HOMOGENEOUS NUCLEATION

QU KAI-YANG JIANG YI

(Department of Thermal Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 30 March 2000 ; revised manuscript received 11 June 2000)

ABSTRACT

The dependence of the probability of the supercooled water freezing from homogeneous nucleation on the volume , time and temperature was deduced based on the “ continuum ” model of water structure put forward by Stanley and Teixeira. The homogeneous nucleation rate of supercooled water freezing was then calculated. The results agreed with the experimental measurements. The calculation of the pre-exponential factor , which is a key for the classical nucleation theory and the density functional method , is not needed for this method.

Keywords : freezing of supercooled water , homogeneous nucleation , nucleation rate

PACC : 6470D , 6120