冰纳米晶体热力学参量的尺度和维度效应

陆海鸣^{①②③*}, 韩源源^{①②③}, 孟祥康^{①②③}

① 南京大学现代工程与应用科学学院, 南京 210093;

② 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093;

③ 南京大学-南通材料工程技术研究院, 南京 210093

* 联系人, E-mail: haimlu@nju.edu.cn

2012-11-26 收稿, 2013-01-10 接受

国家自然科学基金(11174120)资助

摘要 虽然冰的熔化是最常见的相变过程, 但是对于(预)熔化和准液态表面层仍然存在许多争议, 而且关于冰纳米晶体热力学参量与其尺度和维度之间关系的研究也很少. 本文拓展建立了可描述氢键结合的冰纳米晶体熔化温度、预熔化温度和熔化焓的尺度和维度效应的理论模型. 根据模型, 上述热力学参量都随着尺度和维度的增加而增加, 同时还发现预熔化温度和熔化温度具有几乎相同的尺度效应. 模型对冰纳米粒子和纳米线的上述热力学参量尺度和维度效应的预测与相应的分子动力学模拟和实验结果相吻合, 从而可以从理论上确定准液态层厚度. 研究表明, 准液态层厚度并不是恒定不变而是随着尺度的增加而缓慢增大, 这也就是不同的研究报告中会出现不同准液态层厚度的原因.

关键词

冰
熔化
预熔化
熔化焓
准液态层
尺寸效应

冰的熔化是地球上最常见的相变过程, 并在我们的生物圈中扮演了非常关键的作用. 1850 年, 在英国皇家学会一次著名的周五讲座中, 法拉第^[1]提出即使在当温度低于 0℃ 时冰的表面也不是固态而是液态的. 尽管至今已经过去了 160 多年, 对于冰的预熔化和准液态层仍然存在很多争议, 并且已经成为近年来实验、分子动力学模拟和理论研究的热点^[1~14].

实验室中很难制备出无衬底的自由纳米冰晶体^[8]. 自从 20 世纪 90 年代圆柱形纳米孔材料的成功发明^[2], 人们开展了很多实验来研究包含在二氧化硅纳米孔中的冰纳米晶体的熔化过程^[2~7]. 然而考虑到冰纳米晶体和二氧化硅孔壁之间具有的交互作用, 上述研究并不能代表自由冰纳米晶体的熔化特征. 与实验研究不同, 40 年前就已经开展的计算机模拟则是非常有效地探索自由冰纳米晶体熔化过程的工具^[9,10]. 模拟技术中的核心问题是选择合适的可描述分子间交互作用的势能函数模型. 最近, Vega 等人^[11]

系统对比了 2009 年之前的各种势能函数模型, 指出迄今为止还没有一个势能函数模型能够给出非常令人满意的结果, 都或多或少存在一些缺陷.

众所周知, 表面曲率将会影响纳米晶体的熔化温度. 改进后的 Gibbs-Thomson 公式描述了熔化温度 T_m 与曲率半径 r 之间的线性关系^[3,4]:

$$T_m(r)/T_m(\infty) = 1 - \alpha V_s \gamma_{sl} / [H_m(r-t)], \quad (1)$$

其中 ∞ 代表块体材料, V_s 是冰的摩尔体积, γ_{sl} 和 H_m 分别表示大块冰晶体的固液界面能和熔化焓, 而 t 则是准液态层(QLL)的厚度, 它在最初的 Gibbs-Thomson 公式中并没有出现, α 是描述孔材料拓扑结构的常数. 对于球形孔, $\alpha=3$; 而对于圆柱形孔材料, $\alpha=2$ ^[3].

另一个关注的焦点则是表面预熔化和准液态层厚度. 然而, 据作者所知, 目前还没有可描述表面预熔化温度尺度效应的解析模型. 此外, 人们使用式(1)来拟合实验数据后所给出的准液态层厚度也并不是

引用格式: 陆海鸣, 韩源源, 孟祥康. 冰纳米晶体热力学参量的尺度和维度效应. 科学通报, 2013, 58: 1242–1247

Lu H M, Han Y Y, Meng X K. Size and dimensionality dependent thermodynamic properties of ice nanocrystals (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 1242–1247, doi: 10.1360/972012-1496

确定的常数,而是在 0.35~0.6 nm 之间波动^[5,12,13]. 截止到目前,采用理论方法确定准液态层厚度的研究也很少^[15-26].

近年来,许多研究都指出式(1)也存在不足:当孔半径小于 1.5 nm 时,熔化温度与尺度之间的关系将不再是式(1)式所描述的线性关系^[2,14],这主要是因为此时 V_s , γ_{sl} 和 H_m 的温度效应不可忽略^[14]. Turnbull^[27]指出 $\gamma_{sl}/H_m = \delta/a_m$, 其中 δ 是常数, a_m 表示单个原子的表面积. 很显然, Gibbs-Thomson 公式中的由温度引起的 V_s , γ_{sl} 和 H_m 的温度效应几乎彼此抵消,这也是即使在过冷情况下使用室温情况下参数数值,而式(1)依然适用的原因.

另一方面,纳米晶体的熔化焓也具有尺度效应^[2,13,28-30]. 通过假定熔化焓的尺度效应仅与孔中心部分的固体有关,熔化焓的尺度效应可用下述表达式描述^[13]:

$$H_m(r)/H_m(\infty) = 1 - \chi/(r-t), \quad (2)$$

其中拟合参数 $\chi = 0.75 \pm 0.02$ nm, 而不同文献中则有不同准液态层厚度 t 数值的报道,例如 0.35 ± 0.04 , 0.38 ± 0.06 和 0.6 ± 0.01 nm^[5,12,13]. 因此,非常有必要建立可描述冰纳米晶体熔化焓尺度效应的热力学解析模型,从而加深对其本质的理解.

本文通过考虑组态熵的影响,拓展了原先适用于金属键结合的纳米晶体的模型,来描述氢键结合的冰纳米晶体的熔化温度、预熔化温度、熔化焓和准液态层厚度的尺度效应.

1 理论模型

基于原子热振动尺度效应和 Lindemann 熔化准则,纳米晶体的尺度和维度效应如式(3)所示^[31]:

$$\frac{T_m(r,d)}{T_m(\infty)} = \exp\left[-\frac{2S_{vib}}{3R} \frac{1}{r/r_0(d)-1}\right], \quad (3)$$

其中 R 和 S_{vib} 分别是理想气体常数和振动熵,临界半径 r_0 被定义为晶体内所有原子均位于表面时纳米晶体的尺寸, $r_0 = (3-d)h$ (d 和 h 分别是维度和最近邻原子或者分子间距^[32]). 由于室温时六方结构的冰晶体可被认为是呈完美六方排列的氧原子所在晶面的堆垛,而相邻 H_2O 分子的间距是 0.276 nm, 因此根据 h 定义,其数值可被确定为 0.276 nm.

通常,熔化焓(S_m)由 3 部分组成: 组态熵(S_{pos})、振动熵(S_{vib})和电子熵(S_{el}), 即 $S_m \approx S_{vib} + S_{el} + S_{pos}$, 而

$S_{pos} = -R \ln(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$, 式中 x_A 和 x_B 分别代表晶格点和空穴的摩尔浓度, $x_A + x_B = 1$ ^[32]. 如果在相变过程中结合键的类型不发生变化(比如金属和冰), 则 S_{el} 为零. 在熔化过程中, $x_A = 1/(1 + \Delta V/V_s)$, ΔV 是熔化过程中固液体积差的绝对值. 在金属的熔化过程中, 固液体积差很小, 其 S_{pos} 相比于 S_m 可以忽略, 因此金属的 S_m 主要是由 S_{vib} 组成, 即 $S_m \approx S_{vib}$ ^[31]. 但是对于冰晶体, 熔化前后体积差较大, S_{pos} 的影响不可被忽略, 所以有:

$$S_{vib} = S_m - S_{pos}. \quad (4)$$

根据经典热力学理论, $H_m = T_m S_m$. 当纳米晶体和块体材料具有相同的结构时, 上述表达式也可以被拓展到纳米尺度, 即 $H_m(r) = T_m(r) S_m(r)$. 结合式(3)和参考文献[31]中的熔化熵尺度效应表达式, 尺度和维度依赖的熔化焓 $H_m(r,d)$ 函数可被描述为

$$\frac{H_m(r,d)}{H_m(\infty)} = \left[1 - \frac{1}{r/r_0(d)-1}\right] \exp\left[-\frac{2S_{vib}}{3R} \frac{1}{r/r_0(d)-1}\right]. \quad (5)$$

众所周知, 熔化或者表面熔化的发生意味着芯部原子或者表面原子的结合键遭到了破坏. 根据 Lindemann 熔化准则, 熔化温度与芯部原子的结合能成正比的线性关系^[33], 那么预熔化温度应该也与表面原子的结合能成正比的线性关系. 预熔化温度之所以比熔化温度低, 主要是因为相比于芯部原子, 表面原子存在配位键的缺失^[34]. 表面原子和芯部原子之间的能量差通常被定义为界面能, 而界面能与芯部原子的结合能成线性正比关系^[28]. 综上所述, 可以推断: 纳米晶体的预熔化温度应与纳米晶体的熔化温度具有几乎相同的尺度和维度效应, 即

$$\frac{T_p(r,d)}{T_p(\infty)} \approx \frac{T_m(r,d)}{T_m(\infty)} = \exp\left[-\frac{2S_{vib}}{3R} \frac{1}{r/r_0(d)-1}\right]. \quad (6)$$

2 结果与讨论

图 1(a)中的实线是根据式(3)预测的冰纳米线熔化温度的尺度效应. 由图可见冰纳米线的熔化温度随着尺寸的减小而降低, 且当其半径低于 3 nm 时下降的幅度明显加快. 由于 H_2O 分子间的交互作用主要是氢键, 且其氢键强度较大, 因此冰纳米晶体的熔化温度和熔化焓都与其网络体系中氢键的平均断键数密切相关^[22,24]. 既然氢键强度随着晶体尺寸的减小而变弱^[22], 那么与氢键强度成正比的冰纳米线的熔化温度也将随着尺寸的减小而降低. 作为比较, 在

图1 归一化的熔化温度函数 $T_m(r)/T_m(\infty)$

(a) 冰纳米线, (b) 冰纳米粒子 $S_m \approx 7.35 \text{ J/g-atom K}^{[11]}$, $\Delta V/V_s \approx 8.2\%^{[11]}$, 根据(4)式可得到 $S_{\text{vib}} \approx 4.99 \text{ J/g-atom K}$

图中还列出了分子动力学模拟结果^[12,16]和实验数据^[4-7], 显然两者和式(3)的理论预测相当吻合. 需要指出的是, 图中数据^[4-7,12]对应的都是冰纳米线限域在二氧化硅孔纳米材料中的情况. 而在式(3)中并没有考虑二氧化硅孔壁与冰纳米线的交互作用, 所以图1(a)中所展现出来的吻合表明两者之间的交互作用对于冰纳米线熔化温度的衰减影响很小, 甚至作为一级近似可以忽略不计. 事实上, 由于二氧化硅孔壁处键合的氢-氧键密度仅占冰纳米晶体表面的1/10, 因此冰纳米晶体表面的大多数原子与二氧化硅孔壁之间是没有交互作用的^[17,18]. 此外, 参考文献[4]中的实验数据对应的是分别被羧酸、磷酸和磺酸改性过的SBA-15型二氧化硅纳米孔, 而图1(a)中所展现出来的实验数据和式(3)理论预测的吻合也表明二氧化硅孔壁处的改性对于冰纳米晶体熔化温度的衰减并没有太大的影响.

图1(b)比较了根据式(3)所预测的冰纳米粒子的熔化温度与相应的分子动力学模拟结果^[19], 由图可见两者之间吻合得很好. 由于在实验室中很难制备出自由纳米粒子, 因此在图中并没有给出理论预测与相应实验数据的比较. 对比图1(a)和(b)可以发现, 在相同尺寸时, 零维冰纳米粒子的熔化温度比一维冰纳米线的熔化温度要低, 这说明尺度效应在零维的纳米粒子中更加显著. 此外, 图1(a)和(b)中所展现出来的理论预测与实验以及分子动力学模拟结果的吻合也表明原先用来描述金属键结合的金属纳米晶体的熔化模型也可被拓展来描述氢键结合的冰纳米

晶体的熔化.

根据数学近似, 当 y 足够小的时候(例如 $y < 0.1$), 存在如下数学关系 $\exp(-y) \approx 1-y$. 因此, 式(3)可以简化为

$$T_m(r, d)/T_m(\infty) \approx 1 - (6 - 2d)S_{\text{vib}}h/(3Rr). \quad (7)$$

由式(7)可以看出, 熔化温度随着尺寸和维度的减小而降低. 考虑到 d 只能从0变化到2, 而 r 可以从几个纳米变化到几十个纳米, 可以推断, 在熔化温度的尺度和维度效应中, 尺度效应应该是第一位的, 而维度效应则是次要的. 此外, 当尺寸大于 $5r_0$ 时, 根据式(7)可知, 在相同半径时纳米粒子熔化温度的衰减幅度与纳米线熔化温度的衰减幅度之比是3:2, 该结果和式(1)的预测结果完全一致^[3]. 尽管冰晶体的最近邻分子间距 h 与金属的最紧邻原子间距差别不大, 但是冰纳米晶体的振动熵仅有 $0.6R$, 而金属的振动熵则有 $1.1R$, 因此根据式(7)明显可见金属纳米晶体的熔化温度随尺度变化的趋势远比冰纳米晶体的变化趋势要大的多.

图2比较了根据式(6)所预测的冰纳米粒子的预熔化温度尺度效应和分子动力学模拟的结果^[19], 明显可见两者较为吻合, 这也说明冰的预熔化温度和其熔化温度具有几乎一样的尺度效应.

图3中的实线表示由式(5)预测的冰纳米线的熔化焓. 从图中可以看到, 当纳米线的半径大于 2.5 nm 时, 冰纳米线的熔化焓几乎与其半径的倒数呈现线性关系, 这与仅考虑表面原子的影响时任何热力学参量的尺度效应均与尺度的倒数成正比相吻合^[35].

图2 式(6)预测的冰纳米粒子归一化预熔化温度 $T_p(r)/T_p(\infty)$ 与相应分子动力学模拟数据^[19]的比较

图3 式(5)预测的冰纳米线归一化熔化焓 $H_m(r)/H_m(\infty)$ 与相应的分子动力学模拟结果^[12]和实验数据^[2,13]的比较

然而,随着尺寸的进一步减小,根据式(5)所预测的熔化焓衰减幅度将大于上述线性关系,这主要是由于此时除了表面原子,芯部原子对熔化焓的变化也有不容忽视的影响.图3中的实心符号表示的分别是分子动力学模拟结果^[12]和实验数据^[2,13],显然这些结果也与式(5)的理论预测相吻合.

在实验中人们发现,当圆柱形纳米孔材料的尺寸足够小时,冰纳米材料熔化/凝固的迟滞现象将会消失^[13],这说明只有当孔径大于临界尺寸时,作为一级相变的冰纳米晶体的熔化和凝固才可能发生.根据式(5),当半径等于 $2r_0$ 时,冰纳米线的熔化焓等于零.因此对于冰纳米线而言,其对应的最小的圆柱形孔径应为 $4h$ (~ 1.1 nm),这与现象学理论所预测的 1.2 nm 相吻合^[20],但明显小于差示扫描量热仪测量得到的 1.4 ± 0.05 nm^[13].

理论模型预测与相应的分子动力学模拟和实验结果的吻合表明式(5)也可以被用来描述冰纳米晶体熔化焓的尺度效应(图3).既然式(2)也被认为能够描述冰纳米线熔化焓的尺度效应,那么将这两个公式联立,就可以确定式(2)中待定参数 t ,即

$$t(r) = r - \chi / \left[1 - \left(1 - \frac{1}{r/r_0 - 1} \right) \exp \left(-\frac{2S_{\text{vib}}}{3R} \frac{1}{r/r_0 - 1} \right) \right]. \quad (8)$$

图4 式(8)预测的冰纳米线准液态层厚度的尺度效应

根据式(8)预测的冰纳米线的准液态层厚度 t 随其半径 r 变化的趋势如图4所示.从图中可以看到,准液态层厚度 t 随着 r 的增加而缓慢增加,其斜率只有 ~ 0.02 .根据式(8),冰纳米线的准液态层厚度最小值 $t_{\text{min}} = t(r \rightarrow 2r_0) \approx 2r_0 - \chi = 0.35$ nm.通常在模拟和实验研究冰纳米线熔化时,其圆柱形孔径大多是 $1.1 \sim 10$ nm,根据公式计算得到的准液态层厚度处于 $0.35 \sim 0.57$ nm,这与文献报道的 0.35 ± 0.04 , 0.38 ± 0.06 , 和 0.6 ± 0.01 nm^[5,12,13]相吻合.

3 结论

通过考虑组态熵的影响,建立了可描述氢键结合的冰纳米晶体尺度和维度依赖的熔化温度、预熔化温度和熔化焓热力学模型.根据模型,上述3个热力学参量都是随着尺度和维度的增加而增加,其中尺度是最主要的影响因素,而维度则是相对次要的影响因素.模型对冰纳米晶体熔化温度、预熔化温度和熔化焓尺度和维度效应的预测与分子动力学模拟和实验结果相吻合,这也使得我们可以进而从理论上确定准液态层厚度的尺度效应.研究表明,准液态层厚度并不是恒定不变,而是随着尺寸的增加而增加的(尽管斜率仅有 0.02),这可能也是不同文献中有不同准液态层厚度数值报道出来的原因.

参考文献

- 1 Faraday M. Faraday's Diary. London: Bell and Sons, 1933
- 2 Kittaka S, Ishimaru S, Kuranishi M, et al. Enthalpy and interfacial free energy changes of water capillary condensed in mesoporous silica, MCM-41 and SBA-15. Phys Chem Chem Phys, 2006, 8: 3223-3231

- 3 Liu X X, Wang Q, Huang X F, et al. Liquid solid transition of confined water in silica-based mesopores. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 4145–4150
- 4 Findenegg G H, Jähnert S, Akcakayiran D, et al. Freezing and melting of water confined in silica nanopores. *Chem Phys Chem*, 2008, 9: 2651–2659
- 5 Schreiber A, Ketelsen I, Findenegg G H. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, 3: 1185–1195
- 6 Lang X Y, Zhu Y F, Jiang Q. Nature of solidification of nanoconfined organic liquid layers. *Langmuir*, 2007, 23: 1000–1003
- 7 Deschamps J, Audonnet F, Brodie-Linder N, et al. Thermodynamic limit of the melting/freezing processes of water under strongly hydrophobic nanoscopic confinement. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 1440–1443
- 8 Hock C, Schmidt M, Kuhnen R, et al. Observation of the melting of free water nanoparticles at cryogenic temperatures. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 073401–073404
- 9 Barker J A, Watts R O. Structure of water: A monte carlo calculation. *Chem Phys Lett*, 1969, 3: 144–145
- 10 Rahman A, Stillinger F H. Molecular dynamics study of liquid water. *J Chem Phys*, 1971, 55: 3336–3359
- 11 Vega C, Absacal J L F, Conde M M, et al. What ice can teach us about water interactions: A critical comparison of the performance of different water model? *Faraday Discuss*, 2009, 141: 251–276
- 12 Moore E B, de la Llave E, Welke K S, et al. Freezing, melting and structure of ice in a hydrophilic nanopore. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 4124–4134
- 13 Jähnert S, Chavez F V, Schaumann G E, et al. Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 6039–6051
- 14 Tombari E, Salvetti G, Ferrari C. Thermodynamic functions of water and ice confined to 2 nm radius pores. *J Chem Phys*, 2005, 122: 104712–104720
- 15 Dosch H, Lied A, Bilgram J H. Disruption of the hydrogen-bonding network at the surface of I_h ice near surface premelting. *Surf Sci*, 1996, 366: 43–50
- 16 Pereyra R G, Carignano M A. Ice nanocolumns: A molecular dynamics study. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 12699–12705
- 17 Jiang Q, Liang L H, Zhao M. Modelling of the melting temperature of nano-ice in MCM-41 pores. *J Phys-Condens Mater*, 2001, 13: 397–401
- 18 Hansen E W, Stöcker M, Schmidt R. Low-temperature phase transition of water confined in mesopores probed by NMR. Influence on pore size distribution. *J Chem Phys*, 1996, 100: 2195–2200
- 19 Pan D, Liu L M, Slater B, et al. Melting the ice: On the relation between melting temperature and size for nanoscale ice crystal. *ACS Nano*, 2011, 5: 4562–4569
- 20 Denoyel R, Pellenq R J M. Simple phenomenological models for phase transitions in a confined geometry. I. Melting and solidification in a cylindrical pore. *Langmuir*, 2008, 18: 2710–2716
- 21 Johari G P. Thermodynamics of water-cubic ice and other liquid-solid coexistence in nanometer-size particles. *J Chem Phys*, 1998, 109: 1070–1073
- 22 Ludwig R. Water: From clusters to bulk. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1808–1827
- 23 Richardson H H, Thomas A C, Carlson M T, et al. Thermo-optical responses of nanoparticles: Melting of ice and nanocalorimetry approach. *J Electro Mater*, 2007, 36: 1587–1593
- 24 Fernández-Serra M. Viewpoint: Melting the world's smallest raindrop. *Physics*, 2009, 2: 67
- 25 Levitas V I, Samani K. Size and mechanics effects in surface-induced melting of nanoparticles. *Nat Commun*, 2011, 2: 284–289
- 26 Guisbiers G. Review on the analytical models describing melting at the nanoscale. *J Nanosci Lett*, 2012, 2: 8–17
- 27 Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals. *J Appl Phys*, 1950, 21: 1022–1028
- 28 Jiang Q, Lu H M. Size dependent interface energy and its applications. *Surf Sci Rep*, 2008, 63: 427–464
- 29 Liang L H, Zhao M, Jiang Q. Melting enthalpy depression of nanocrystals based on surface effect. *J Mater Sci Lett*, 2002, 21: 1843–1845
- 30 Guisbiers G, Buchaillot L. Modeling the melting enthalpy of nanomaterials. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 3566–3568
- 31 Jiang Q, Tong H Y, Hsu D T, et al. Thermal stability of crystalline thin films. *Thin Solid Films*, 1998, 312: 357–361
- 32 Regel' A R, Glazov V M. Entropy of melting of semiconductors. *Semiconductors*, 1995, 29: 405–417
- 33 Tateno J. An empirical relation on melting temperature of some ionic-crystals. *Solid State Commun*, 1972, 10: 61–62
- 34 Shidpour R, Delavari H H, Vossoughi M. Analytic model based on cohesive energy to indicate the edge and corner effects on melting temperature of metallic nanoparticles. *J Chem Phys*, 2010, 132: 14–18
- 35 Zhu Y F, Lian J S, Jiang Q. Modeling of the melting point, debye temperature, thermal expansion coefficient, and the specific heat of nanostructured materials. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 16896–16900

Size and dimensionality dependent thermodynamic properties of ice nanocrystals

LU HaiMing^{1,2,3}, HAN YuanYuan^{1,2,3} & MENG XiangKang^{1,2,3}

¹ College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

² National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

³ Institute of Materials Engineering, Nanjing University Nanjing 210093, China

Although the melting of ice is the most ubiquitous phase transition, (pre)melting and quasi-liquid layer remain unclear and little is known about the relationship between the thermodynamic properties of ice nanocrystals and its size and dimensionality. Here, we model the size and dimensionality dependences of melting temperature, premelting temperature and melting enthalpy for hydrogen-bonded ice nanocrystals. These three thermodynamic parameters are found to increase with increasing size and dimensionality and the size dependence of premelting temperature almost follows the same trend as that of melting temperature. The models predictions are in agreements with available experimental and molecular dynamic simulation results of ice nanoparticles and nanowires. These agreements enable us to determine theoretically the quasi-liquid layer thickness, which is found to be not constant but slightly increase with increasing size and thus accounts for the occurrence of different reported thickness of quasi-liquid layer.

ice, melting, premelting, melting enthalpy, quasi-liquid layer, size dependence

doi: 10.1360/972012-1496