

冰晶—— 從簡單到複雜

把水降溫得到冰，過程中會先產生冰晶。
冰晶背後的物理很簡單，冰晶的形貌卻很複雜。

■ 陳宣毅

水的三態變化是孩子們最早接觸到的相變現象。把水倒入製冰盒，放到冰箱的冷凍庫裡，幾小時後就可以得到冰塊，這是筆者兒時夏日的美妙經驗。筆者也曾經沒有耐性地過早打開冰箱，看見許多冰晶從製冰盒一個個方格的邊緣向中央伸入，雖然不是想要享用的冰塊，但細長的冰晶逐漸把方格包住，讓製冰盒變成一格格的寒冷宮殿，中間包著將轉為冰的冷水，這景象是如此引人注目。

後來筆者在美國讀書，冬天夜裡在住處看落雪也很有趣。比較小的雪片落在窗台上以後，可以看得出上面有一片片的冰晶。這些小小的東西有些像剪紙的雪花上，有些形狀卻像六角柱。基本上，冰晶的形狀十分多樣，一邊望著它們一邊喝咖啡，是那些夜裡難忘的回憶。

20世紀後半物理學家所熱中的物理問題，包括了冰晶成長的基本物理。而沿著這一方向研究所獲得的新觀念和新技術，後來用來探討自然界中更多樣的形態生成的原理，至今已成為複雜科學「工具箱」裡不可或缺的工具。其實，在這些物理理論裡，有一些並不那麼令人生畏，有一些甚至是中學生就接觸過的簡單觀念。複雜的現象源自簡單的原理，這正是科學的迷人之處。

比較小的雪片落在窗台上以後，可以看得出上面有一片片的冰晶。
這些小小的東西有些像剪紙的雪花，有些形狀卻像六角柱。

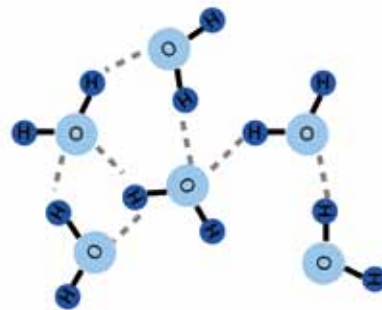


多樣的冰晶。由 Wilson Bentley (1865-1931) 拍攝，Bentley 是最早拍攝冰晶的攝影師之一。

從液態到固態

一大氣壓下，水會在攝氏零度結成冰。看似平淡無奇，但是，為什麼水不能和冰在一個溫度範圍內共存，然後冰的比率隨溫度下逐漸上升，最後取代所有的水，卻要讓一切的變化在無窮小的溫度範圍裡發生呢？水裡所有的分子能在剛好攝氏零度同時知道該凝結成冰，真是一件十分奇妙的事。

中學老師這樣告訴我們水結成冰的過程：在剛好零度時，水可以是液態也可以是固態。如果從零度以上降溫至剛好零度，水是不會結冰的，因為自由移動的水分子由彼此吸引而排成整齊的晶格時，水分子的會下降，放出來的能量必須以熱的形式散到環境中。這時繼續讓系統放熱，溫度不會下降，而水會逐漸凝結。從這裡可以推論出，成長中的冰晶表面的溫度必須比環境高，才能讓水分子在凝固的過程中釋放熱能。因此水結冰時，系統其實並

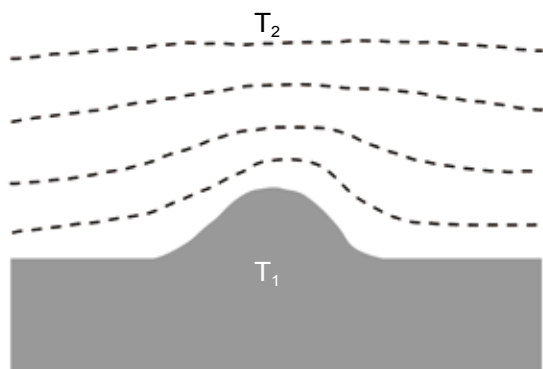


水分子間以氫鍵連結

不在等溫下，所謂凝固在零度時發生，是一個近似的敘述。

從分子的尺度來看，水分子由一個氧原子和兩個氫原子以化學鍵構成。由於氧原子的外層電子軌道還差兩個電子才能填滿，在氫氧結合形成水後，兩個氫原子的電子會比較接近氧的原子核，使得每一個水分子的兩個接近氫原子核的區域帶較多正電，而接近氧原子核的區域帶較多負電。

因此當兩個水分子接近時，帶不同電性的區域會互相吸引，降低彼此交互作用



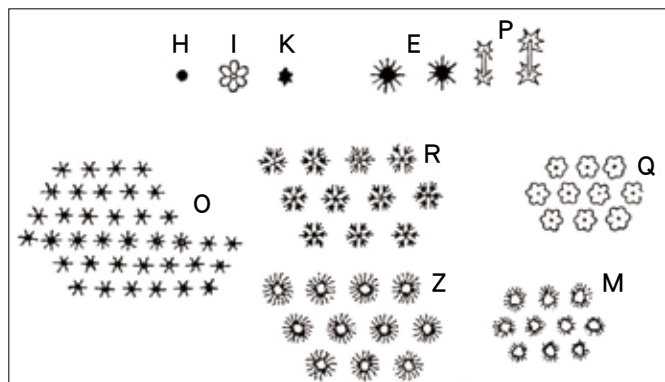
冰晶在凸出處的溫度梯度較大

的位能形成氫鍵，而原來的位能會轉為動能。如果這多餘的動能接下來藉由碰撞傳給鄰近其他水分子或其他分子，則氫鍵會漸趨穩定；若新的碰撞給了這對水分子更多動能，則氫鍵就容易斷裂。

在液態時溫度比較高，代表每一個水分子平均的動能比較高，氫鍵就時連時斷，不足以固定水分子之間的相對位置。如果把製冰盒放入一個可以自由調整溫度的冷凍庫，然後溫度從室溫逐漸下降，低於攝氏零度時，製冰盒裡的水分子雖然可以形成氫鍵，但多餘的動能一旦釋出，就升高了周遭溫度。除非這熱能可以很快散出，否則接下來的碰撞很容易就把能量傳回來打斷氫鍵，使得結晶無法繼續。實際的情形是，熱能從製冰盒往外散出，因此冰晶總是從方格的邊緣往內部生長。

分叉的生成

關於冰晶的成長還有一個問題：為什麼冰不會從製冰盒表面均勻地向方格中央成長，反而時常長成細長的凸出狀？這是



笛卡兒的冰晶素描

所有晶體成長的共通現象，背後的原理也和散熱的速度有關。

在分子尺度下，冰晶表面水分子和附近液態水分子形成新的氫鍵，使得冰晶得以成長。由於新的氫鍵形成會提高附近的溫度，要等到這多餘的熱能傳出去以後才能讓冰晶繼續成長，於是在散熱快的區域，冰晶成長也快。

考慮一個溫度是 T_1 的冰晶朝溫度是 T_2 的液態成長， T_1 比 T_2 高。我們可以畫出冰晶附近液態的等溫線。如果冰晶表面因為不規則的分子運動而長出一個小凸起，等溫線在凸起的附近會比較密集（通常會說這區域的溫度梯度比較大），代表在這凸起的尖端處，因為溫度梯度比較大，冰晶表面遇到動能較低的水分子的機會比其他地方多，因此這區域的冰晶表面散熱比較快，冰晶的成長也會比較快。

當然，伸長了的凸起兩側也是平坦的，因此這兩側平坦處可以有新的凸起生出。這個機制使得冰晶成長時傾向生出分支，而不會保持平坦。現在可以了解為何冰晶通常有許多分叉了。

冰晶的成長除了製造分叉的機制之外，還有另一個機制抑制分叉，而千變萬化的冰晶形態，可能就是這兩種機制相互競爭的結果。

早在數百年前，人們就著迷於冰晶的美麗形狀。克卜勒曾猜測冰晶的六角對稱和冰的基本組成成分的形狀有關，笛卡兒也留下了他對各種冰晶形狀的素描。攝影技術發達之後，更可以輕易地為各形各狀的冰晶留下紀錄。現在只要在網路搜尋引擎輸入相關詞句，便可以找到許多人所拍攝的冰晶。

小心的讀者看到這些冰晶的照片，會立刻發現冰晶並不總是分叉，有些冰晶表面還相當平坦呢！這表示冰晶的成長除了製造分叉的機制之外，還有另一個機制抑制分叉，而千變萬化的冰晶形態，可能就是這兩種機制相互競爭的結果。

表面張力

抑制分叉的機制並不特別，正是我們耳熟能詳的表面張力。

在分子尺度下，成長的冰晶表面一旦形成凸出，除了附近溫度的梯度變大外，每個凸出兩側的冰晶表面都是向內凹的。這時如果突出尖端的水分子移往凹處區域，可以增加氫鍵的數目，在熱能散出以後降低系統能量。巨觀來看，尖端水分子移到凹入的區域會減少冰 / 水界面的面積，可知冰 / 水界面越大，系統能量越高，有一個力會使系統傾向減少冰 / 水界面的面積，這就是表面張力。

由於冰晶在成長的過程中，有表面張力抑制凸起的形成，溫度梯度誘發分支的

效應必須大過表面張力的影響，才能長出有分支的冰晶。而冰的結晶形狀使它的表面自由能有六十度旋轉對稱，因此冰晶的分叉總是具有六角形的對稱，而非隨機成長。

從簡單到複雜

在室外，雪片上的冰晶也以類似的機制成長。每一片冰晶成長時，環境的溫度並不相同，因此有些冰晶沒有分支，有些冰晶分支較多。另外，冰晶成長時飄浮在大氣中，環境的溫度不斷地改變，造成冰晶成長時而分叉時而生出平坦表面。從冰晶的中心往外緣看，具有六角對稱、疏密不一的分支，正記錄著每一片冰晶的成長環境溫度史。

水分子間的氫鍵和水分子的動能在小尺度下運作，在大尺度以液體凝固時的潛熱和固體的表面張力操控著冰晶的成長，最後長出的冰晶因成長環境各異而生出各不相同的形狀。這麼多樣的冰晶，背後的基本原理是簡單的。同樣的信念，讓物理科學的疆界在過去三十年走出傳統的範疇，和生態學、經濟學、系統生物學對話。這些對話產生的智慧火花，加速了我們探索世界的進展。

陳宣毅

中央大學物理系 / 國家理論科學中心物理組

中央研究院物理研究所