

# 不 凍 的 水

陳 正 平

國立台灣大學大氣科學系

(中華民國八十五年五月二日收稿；中華民國八十六年十二月九日定稿)

## 摘 要

本文介紹水在 0°C 以下而保持不凍的一些現象與基本原理。在熱力平衡狀態之下，水可因「壓力效應」及「溶質效應」降低其融點及維持液態，或形成「水合物」而不以冰晶的結構存在。由於冰晶形成時所涉及的能量障礙以及分子動力過程之限制，水還可以「過冷態」或「玻璃態」之「介穩定」狀態存在一段時間，其存在時間之長短受溫度及水中溶質之特性所控制。此外，在熱力平衡狀態之下，水還可以薄薄的一層準液態水存在於冰的表面。本文也列舉一些實例，說明這些不凍的特性造成大自然界中許多重要的現象，以及被生物及人類之應用。

關鍵詞：液態水、過冷、冰晶核化、玻璃化、復凍、準液態層。

## 一、前 言

「水」這個物質長久以來即為詩人、畫家、哲學家、作曲家靈感的泉源。然而由於它在自然界之普遍性，一般人，甚至科學家都會因為經常地接觸反而忽視了水的奧妙，直覺地認為它只是一種很普通的物質。但在與自然界其他物質相比較時，水便顯現其獨特之處。水分子 (H<sub>2</sub>O) 為氧原子 (O) 結合大自然中最豐富的原子 -- 氫 (H) -- 所形成。若與週期表中與氧同族 (O、S、Se、Te) 或同週期 (C、N、O、F) 的數個原子之氫化物相比較，便可發現水的融

點、沸點、蒸發熱等都有些脫序。例如，將融點由高至低地排列，其同族順序為 ( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{Te}$ 、 $\text{H}_2\text{Se}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ )，同週期順序為 ( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{CH}_4$ )；沸點之順序則為 ( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{Te}$ 、 $\text{H}_2\text{Se}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ ) 及 ( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$ )；蒸發熱順序為 ( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{Te}$ 、 $\text{H}_2\text{Se}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ ) 及 ( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$ )。在以上幾個特徵上，水不但脫序，而且都名列前茅。水的這些特異之處與生命的形成有密不可分的關連。例如，水的高融點與高沸點使得液態水得以在地球上大量凝結出來而形成孕育生命的海洋。此外水也是最好的溶劑，使得許多化學反應得以在其中發生，生命的變化得以進行。而水結冰會膨脹 (減低密度) 的特性，也使得河、海、湖之結冰自表面開始，形成其與空氣間的絕緣體，致使寒帶水生物得以屏障於其下而生存。

然而其他許多生物並沒有如此的天然屏障。由於長期氣候變化、季節變化、甚至日夜變化，地球上許多生物必須在其生命期或演變史中經歷  $0^\circ\text{C}$  以下的溫度。例如寒、溫帶地區的植物與昆蟲，不似溫血動物有維持體溫的功能，卻能安然度過寒冬。有些微生物甚至可在  $-35^\circ\text{C}$  的溫度下生存 (Douzou, 1977, p. 5)。由於冰的形成會破壞生物組織，改變體液之離子平衡、滲透平衡而造成無法復原的凍傷，這些耐寒生物顯然以某種方式避免了體內水分的結冰。根據簡單的熱力平衡觀念，一般人可能以為水在  $0^\circ\text{C}$  以下必須凍結成冰，故而  $0^\circ\text{C}$  也稱為冰點。但這些耐寒生物的存在顯然推翻了這個想法。事實上， $0^\circ\text{C}$  以下的液態水不但可能存在，而且還普遍存在。一個很好的例子就是雲中的過冷水，可維持不凍直至  $-40^\circ\text{C}$  左右的溫度。仔細想想，其實液態水還非得有一些過冷度才能結冰。光維持在  $0^\circ\text{C}$  是無法將水轉化成冰的。不過這些液態水是以一種“介穩定” (metastable) 的狀態存在，必須以突破宏觀的熱力平衡觀念加以描述 (見第三節)。可以確定的是，純的液態水其特性並不因為  $0^\circ\text{C}$  這個神奇數字而呈現任何的不連續。但並不是說水在  $0^\circ\text{C}$  以下若不結冰就必須以傳統所認知的“液態水”的型態存在。水之結冰，係以形成規則的晶體結構來定義之。除了以“介穩定”的過冷狀態存在外，水在  $0^\circ\text{C}$  以下仍可以其他許多不同的非晶體結構存在。故而本文通稱之為“不凍的水”，而非“ $0^\circ\text{C}$  以下的液態水”，以涵蓋  $0^\circ\text{C}$  以下所有不以一般結晶型態存在的水。

科學上對與“不凍的水”有關的研究可追溯至十九世紀初。Kaemtz 在 1820 年發表了低至  $-19^\circ\text{C}$  的液態水飽和蒸汽壓值，Ragnault 也在約 25 年後將其數據延伸至驚人的  $-32.8^\circ\text{C}$ ；而 Despretz 則在 1837 年研究液態水密度變化趨勢在  $4^\circ\text{C}$  處逆轉之現象時，測量了液態水密度至  $-9^\circ\text{C}$  的溫度 (見 Franks, 1982, p. 1)。然而在此後約一百年間，相關的研究幾乎沒有任何的進展。直到本世紀 40 年代中期，通用電器研究室 (General Electric Research Laboratories) 的諾貝爾化學獎得主 Irvin Langmuir 及其旗下的 Vincent Schaefer 與 Bernard Vonnegut 對人工降水研究的開拓，使得雲物理學開始蓬勃發展。其後的十年間，即有不少雲物理方面的研究是投注於找尋液態水過冷度的極限 (見第三節)。直至今日，對於水在  $0^\circ\text{C}$  以下抗結冰特性的研究除了在氣象上之外，還包括了一些生物、食品、醫藥，以及工業上多方面的應用。

本文即在介紹水在  $0^\circ\text{C}$  以下各種“不凍的水”的一些物理化學過程及其在自然界存在與應

用的實例，其中第二節介紹在熱力平衡狀態下形成不凍的水之各種機制，第三節介紹非熱力平衡之“介穩定”過冷水，第四節則談超越“介穩定”之“玻璃態”的形成，最後在第五節則介紹一些在“微觀狀態”下的“不凍的水”。

## 二、熱力平衡因素

談到水和冰的界限，大家很自然地就想到 0°C 這個一般所稱的“融點”或“冰點” ( $T_0$ )。然而 0°C 並不是液態與固態純水間的熱力平衡溫度。在一般大氣狀況下， $T_0$  比純水之三相點 (triple point,  $T_t = 273.16$  K) 要低了 0.0098°C。這個小小的偏移卻包含了影響熱力平衡的兩個最基本因素 -- 壓力效應及溶質效應，其中大氣的壓力效應貢獻了 0.0075°C，而空氣溶於水所造成之溶質效應貢獻了 0.0023°C。所以暴露在大氣中而與冰共存於 0°C 下的水已經屬於本文所談的“不凍的水”。不過這個“不凍的水”並不是過冷水，而是在一個新的熱力平衡狀態下的水。當然，上述大氣的效應並不十分顯著。自然界中尚有其他的例子更能凸顯這些壓力及溶質效應的作用。在列舉這些實例之前，讓我們先瞭解其熱力平衡的基本理論。

對一個系統內各種能量狀態之描述，常以化學位勢 (chemical potential)  $\mu$  之變化來表示。例如水之液態 (下標  $w$ ) 及固態 (下標  $i$ ) 的能量變化分別為：

$$d\mu_w = \alpha_w dP_w - s_w dT + RT d \ln a_w, \quad (1a)$$

$$d\mu_i = \alpha_i dP_i - s_i dT + RT d \ln a_i, \quad (1b)$$

其中  $\alpha$  為比容 (specific volume)， $s$  為比熵 (specific entropy)， $P$  為壓力， $T$  為溫度， $R$  為氣體常數 (gas constant)， $a$  為活性 (activity)。而“活性”的簡單定義為：水在某一相態中的“莫耳分量” (理想狀態) 或“有效莫耳分量” (非理想狀態)。若為純水，則  $a = 1$ ；若水中含有雜 (溶) 質，則  $0 < a < 1$ ；溶質效應愈高， $a$  愈趨近於 0。(1) 式說明了一個系統內的能量變化係受壓力、溫度、活性 (或溶質) 等三個因素之變化所決定。在水之液態與固態共存，並達熱力平衡時，兩相態之化學位勢必須相等，即  $\mu_w = \mu_i$ 。而若此一系統有了壓力、溫度、活性之任何變化，則欲建立一個新的液態與固態間之熱力平衡，必須要求兩個相態之化學位勢有相同之變化，即

$$d\mu_w = d\mu_i. \quad (2)$$

將 (1) 式代入 (2)，即可得到描述水的液態與固態間熱力平衡之基本方程：

$$\alpha_w dP_w - s_w dT + RT d \ln a_w = \alpha_i dP_i - s_i dT + RT d \ln a_i, \quad (3)$$

此時的  $P$ 、 $T$ 、 $a$  均為熱力平衡下之值。而液態水與冰之間熵的差異即為融化熱除以溫度 ( $s_w - s_i = l_f / T$ )，所以上式可改寫為

$$\alpha_w dP_w - \alpha_i dP_i - l_f \frac{dT}{T} + RT (d \ln a_w - d \ln a_i) = 0, \quad (4)$$

其中  $l_f$  為冰之融化熱 (或水之凍結熱)。當然，水的氣態/固態或氣態/液態間之熱力平衡也可以類似 (4) 的式子來表示，但本節討論將只限於 (4) 式所描述之液態/固態間熱力平衡。

### (一) 壓力效應

首先讓我們看看沒有溶質的情況，此時  $a_w = a_i = 1$ 。若液態/固態間的壓力相同 ( $P_w = P_i \equiv P$ )，那麼 (4) 式可簡化為 Clapeyron 公式：

$$d \ln T = \frac{\alpha_w - \alpha_i}{l_f} dP = \frac{\Delta \alpha}{l_f} dP \quad , \quad (5)$$

其中  $\Delta \alpha \equiv \alpha_w - \alpha_i$ ， $P$  為外在的壓力 (如大氣壓力)。假設  $l_f$  及  $\Delta \alpha$  為常數，則將上式自三相點 ( $P = 0$  時， $T = T_i$ ) 積分可得

$$T_m = T_i \exp\left(\frac{\Delta \alpha}{l_f} P\right) \quad . \quad (6)$$

此式說明了水的液態/固態間熱力平衡溫度  $T_m$  (即廣義的融點) 隨壓力的變化。而融點低抑 (melting point depression) 則定義為  $\Delta T_m \equiv T_i - T_m$ 。註：爾後將以  $T_m^\circ = T_i$  來表示任何純物質在無外界壓力時之融點 (三相點)，其上標 “ $\circ$ ” 代表純物質。由於在常態下水的比容較冰的比容為小， $\Delta \alpha$  項通常為負值，顯示了水的另一異常特性 -- 融點隨壓力之增加而降低 (即融點低抑  $\Delta T$  為正值)。前述之大氣壓力 ( $P = 1 \text{ atm}$ ) 所造成  $-0.0075^\circ\text{C}$  之融點低抑即由此而來。至此，可能有人會回想到過去所學的一個物理小常識，即冰刀之所以在冰上易滑係因為體重所造成的壓力使冰表面融化。不幸的是，這是一個錯誤的觀念。根據 (5) 式，一個重量為  $50 \text{ kg}$  的人在底面積約  $5 \text{ cm}^2$  的冰刀上對冰面所造成的平均壓力約為 10 個大氣壓，故其對融點之影響不足  $0.1^\circ\text{C}$ ，並不足以解釋在寒冬中冰凍湖面上滑冰人所享的樂趣。關於滑冰這個問題的較正確解釋將留待第五節中介紹。

自然界中除了大氣壓力外，還存在許多壓力影響融點的例子。例如海洋平均深度約為 4 公里，則海底壓力相當於 400 大氣壓，足以使融點降低  $3^\circ\text{C}$ 。故壓力效應能使兩極地區深海的海水存在於  $0^\circ\text{C}$  以下的溫度。當然，海水中所含的鹽分也能以“溶質效應”使融點降低，容後再加以介紹。另一個壓力影響融點的例子與第三節所將介紹的冰晶核化過程有關。在談論大氣中的粒子時，先前 (5) 式中  $P_w = P_i$  之壓力相同的假設便不再成立。其原因為粒子表面具有曲率，以致經由表面張力而造成了粒子內部的機械式壓力 (mechanical pressure)。這個壓力可由 Laplace 公式來表示：

$$P = \frac{2\sigma}{r} \quad , \quad (7)$$

其中  $\sigma$  為表面張力， $r$  為半徑。由上式可知，一個液滴半徑愈小，內部壓力愈大，融點也愈低。一個半徑  $1 \mu\text{m}$  的液滴，其內部壓力約為 1.5 個大氣壓，融點約為  $-0.01^\circ\text{C}$ 。而半徑  $0.1$ 、 $0.01$ 、 $0.001 \mu\text{m}$  的液滴之融點則分別為  $-0.12$ 、 $-1.2$ 、 $-13^\circ\text{C}$  左右。由以上的數據可

見，因曲率導致的壓力效應只對粒徑小於  $0.01 \mu\text{m}$  的粒子（相當於 *nuclei mode* 的氣懸粒子）造成顯著的融點低抑。然而當一個冰粒子在液態水內從無到有地形成時，其粒徑必須由極小而逐漸長大，所以一個初形成的冰胚必須承受極大的壓力效應與顯著的融點低抑。故而曲率效應（*curvature effect*）有抑制冰在水氣中或液態水中形成之作用。不過這並不是水之所以會有過冷現象的主要原因，因為其他物質之融點多隨壓力之增加而升高，卻比水有更高的過冷度（詳見第三節之介紹）。

由於  $l_f$  及  $\Delta\alpha$  並非常數，前面所估算融點隨壓力的變化其實並未完全考慮 (6) 式的複雜性。這裡只提出兩個極端狀況來討論：(一)  $\Delta\alpha = 0$ ，及 (二)  $l_f = 0$ 。前面曾提過，液態水的密度在  $4^\circ\text{C}$  為最高，在較低溫度下則隨溫度的降低而呈大幅度的下降；而冰的密度則是隨溫度的降低而緩慢增加（參見 Pruppacher and Klett, 1978, p. 86; Franks, 1982, p. 24）。若將現有數據加以外差，可發現液態水密度應在  $-45^\circ\text{C}$  左右便低於冰的密度，亦即  $\Delta\alpha$  將在  $T_a \sim -45^\circ\text{C}$  這個特性（*singularity*）溫度變換正負號。這意味著當溫度低於  $T_a$  時，壓力對融點影響將與在較高溫度時相反。可惜由於很難將純水降溫至  $-40^\circ\text{C}$  以下，現有之液態水密度之實驗數據僅達  $-35^\circ\text{C}$  左右，無法直接證實  $T_a$  這個特性溫度之存在。不過液態/固態水密度差之反轉不一定要在低溫下才存在，因為  $\Delta\alpha$  也是壓力的函數。圖 1 為水之融點對壓力 ( $T - P$ ) 之相態圖，顯示在壓力約 2000 bars 及溫度 251 K 處  $T_m$  有個轉折點。在壓力高於這個轉折點時，液態水之結冰不是以常態的第一類冰 (Ice I) 存在，而是形成結構及密度均不同的第三類冰 (Ice III)；若在較低溫度下還可以另一結構的第二類冰 (Ice II) 形式存在。由此圖可見，第三類冰之融點反而隨壓力而增加。如此應可推知在壓力大於約 2000 bars 時，水的密度小於冰 (Ice III)。

再看看 (6) 式中另一個極端狀況： $l_f = 0$ 。根據 Pruppacher and Klett (1978, p. 89) 所提供之經驗式，凍結潛熱  $l_f$  將在  $T_l = 167 \text{ K}$  ( $-106^\circ\text{C}$ ) 時等於零。由熱力學的觀點來看，此時水以固態存在並不比以液態存在為有利。當然，任何有關  $-40^\circ\text{C}$  以下純液態水性質之資料目前都是不存在的，所以  $T_l$  與前述的  $T_a$  一樣都是假想值。但  $T_l$  及其一些特性可能與隨後文中將介紹的其他幾個特性溫度有關，於此便僅簡單討論其在 (6) 式中的意義。由於  $\Delta\alpha$  的值有限，所以當  $l_f \sim 0$  時， $T_m$  將對壓力的變化極端敏感。如此的一個特性溫度在  $T - P$  相態圖中為一垂直線，其所代表的意義與圖 1 中 Ice I 與 Ice III 間呈垂直向的相態界線類似。因此， $l_f = 0$  之情況可能意味著當溫度等於  $T_l$  時，可以有兩種不同的冰態共存。事實上，冰在低溫 ( $T < 135 \text{ K}$ ) 下的確可以 hexagonal ice (Ice Ih) 及 cubic ice (Ice Ic) 兩種狀態存在。甚至如第四節將所介紹的，在約  $-100^\circ\text{C}$  以下之溫度，水還可以玻璃態存在。

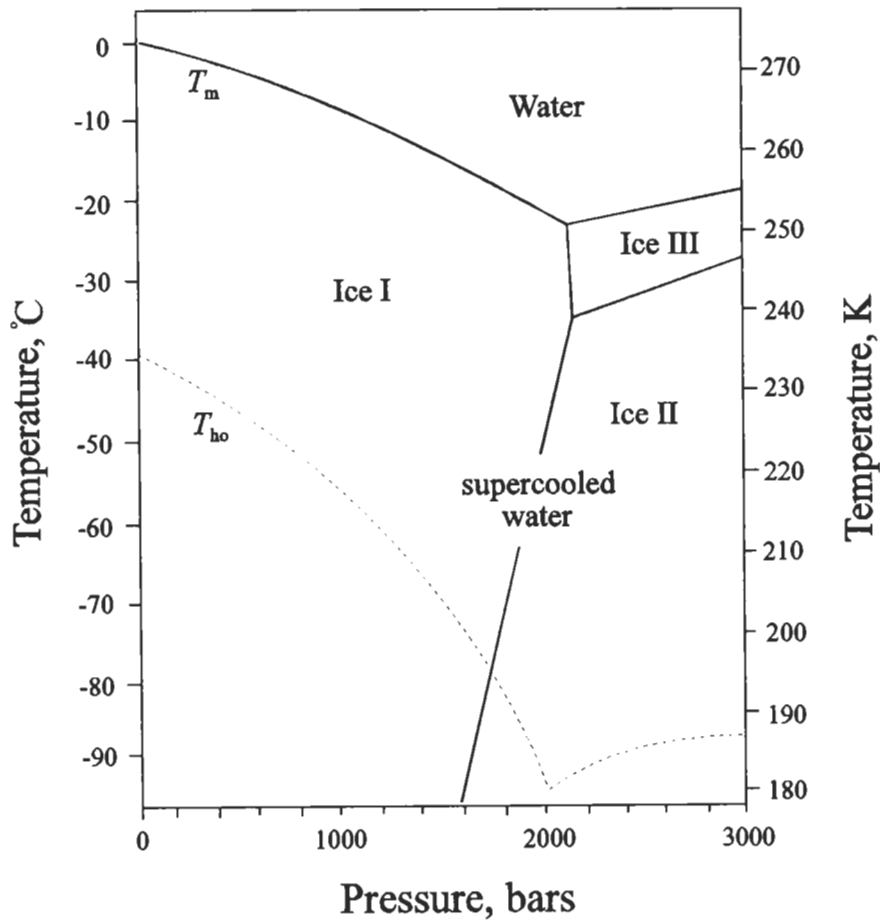


圖 1 水之《溫度—壓力》相圖，亦即融點隨壓力的變化。虛線為同質核化溫度隨壓力的變化。（摘自 Franks, 1982）

## (二) 溶質效應

在我們周遭的自然環境中，壓力效應不如 (4) 式中  $a_w$  及  $a_i$  所代表的溶質效應更能對融點造成廣泛及重要的影響。於此暫不考慮 (4) 式中的壓力效應。又由於在結冰過程中溶質通常絕大部分會被排除於冰晶結構之外 (Gross, 1968)，故在一般狀況下可先假設  $a_i = 0$ 。(4) 式便可化簡為

$$\frac{dT}{T^2} = \frac{R}{l_f} d \ln a_w, \quad (8)$$

此式稱為拉午耳公式 (Raoult equation)。若沒有任何溶質存在，則  $a_w = 1$ ，而融點即為正常的三相點  $T_i$ 。注意此處  $l_f$  不僅是溫度的函數，而且是濃度的函數，其意義也與先前有些不同，容

稍後再加介紹。但在有限的溫度及濃度範圍內， $l_f$  可假設為常數，則自  $T_m = T_m^\circ$  及  $a_w = 1$  將上式積分可得融點  $T_m$  隨  $a_w$  的變化：

$$\frac{T_m^\circ - T_m}{T_m T_m^\circ} = -\frac{R}{l_f} \ln a_w \quad (9)$$

在溶質之濃度不高時， $T_m T_m^\circ \sim (T_m^\circ)^2$ ，則上式可再化簡為

$$\Delta T_m \equiv T_m^\circ - T_m \approx -\frac{R}{l_f} (T_m^\circ)^2 \ln a_w \quad (10)$$

顯示溶質效應與其所造成的融點低抑  $\Delta T_m$  間約呈指數關係，且溶質之濃度愈高其所造成的融點低抑  $\Delta T_m$  也愈顯著。在理想狀況下，水的活性  $a_w$  與其在溶液中之莫耳分量  $x_w$  相等：

$$a_w = x_w = \frac{n_w}{n_w + i n_s} \quad (11)$$

其中  $n_w$  及  $n_s$  分別為液態水及溶質在溶液中之莫耳數，而  $i$  為凡得霍夫因子，代表溶質之解離度及非理想性。圖 2 為多種溶液之融點隨水之莫耳分量的變化，亦即溫度對濃度 ( $T - x_w$ ) 的相圖，所顯現的即為 (8) 式所描述的溶質效應（註：所使用的數據摘自 Washburn, 1926；由於原資料稀疏，而此處並未將之平滑，以致曲線具有明顯的轉折）。圖中這些溶液大致可分為兩個族群，其一為較靠近 (11) 式所描述的理想狀態（虛線）的 1、2、3、8 等弱電解質溶液，另一為具有更強溶質效應的 4、5、6、7、9 強電解質溶液。第二族群之所以具有更強溶質效應乃因為溶質之分解，如 NaCl 分解為  $\text{Na}^+$  及  $\text{Cl}^-$ ， $\text{HNO}_3$  分解為  $\text{H}_3\text{O}^+$  及  $\text{NO}_3^-$ ，使得溶質效應倍增。以 NaCl 為例，若將曲線 7 之 NaCl 莫耳數值加倍即可得屬於第一族群的曲線 10，顯示 NaCl 解離後其離子於水中形成相當接近理想之溶液，即其凡得霍夫因子相當接近於 2。不過由於不完全的解離以及溶質與水分子間的交互作用，使得其他溶液與理想狀態顯現較大的差異。如  $\text{NH}_3$ （曲線 8）可水解為  $\text{NH}_4^+$  及  $\text{OH}^-$ ，但在高濃度下其溶液具有高 pH 值，以致解離度極低 ( $i \sim 1$ )；而  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ （曲線 9）理論上可水解為  $\text{SO}_4^{2-}$  及兩個  $\text{NH}_4^+$  離子，但在高濃度下其凡得霍夫因子卻略小於 2。

圖 2 顯示只要溶質的莫耳分量 ( $x_s = 1 - x_w$ ) 達到 1/10 便可造成約  $\Delta T_m = 10^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ ，甚至更高的融點低抑。根據 Chen (1994, Fig. 4) 的計算，乾粒徑在  $0.1 \mu\text{m}$  以上的硫酸銨氣懸粒子在相對濕度  $< 90\%$  的環境下與水氣達平衡時，其溶質莫耳分量應在 0.1 以上。乾粒徑愈小或相對濕度愈低，氣懸粒子的溶質莫耳分量也愈高。由於這個溶質效應，使得氣懸粒子比純水滴具有更高的過冷度，得以在低溫下不致凍結。尤其是在平流層中，懸浮粒子所含硫酸、硝酸等溶質佔有相當高的莫耳分量。所以只有在極地冬天的平流層內，氣溫為攝氏零下八、九十度以下之時，這些粒子方能凍結成冰，進而形成與臭氧洞有極大關連的“極地平流層冰雲” (Toon et al., 1989)。若沒有硫酸、硝酸等物質所造成的溶質效應，極地平流層冰雲的出現頻率以及臭氧洞問題也可能與目前的狀況截然不同。

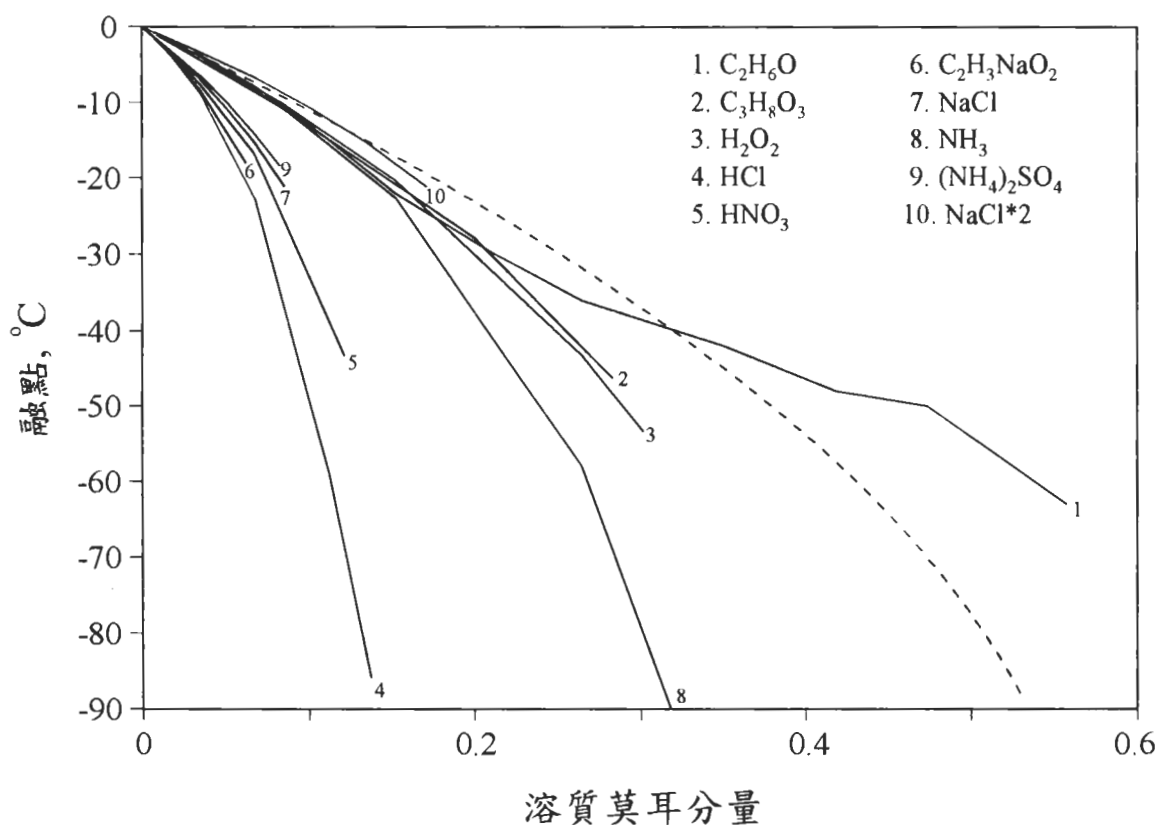


圖 2 各種水溶液之融點隨溶質濃度的變化，其中 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O 為乙醇(ethyl alcohol)，C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 為甘油(glycerol)，C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub> 為醋酸鈉(sodium acetate)。虛線代表 Raoult' Law 之理想溶液；曲線 10(NaCl\*2)為將曲線 7 之莫耳數值加倍而得。

當溫度低於 (8) 或 (9) 式所述的熱力平衡溫度  $T_m$  時，溶液之濃度低於平衡狀態下之濃度，結冰過程便可在溶液中發生。在固定溫度下，結冰過程所析取的水將使剩餘溶液的濃度升高而回到平衡狀態下之濃度。於是冰與剩餘溶液便可回到圖 2 中的平衡曲線上而達到熱力平衡。不過圖二並不是一個完整的相圖，因此圖只考慮了水的結晶 (crystallization)，而沒有考慮系統中另一物質 (溶質) 也可能會發生相態變化。許多溶質在水中的溶解度有限，在溫度降低或濃度升高時會沈澱出來形成結晶。這個沈澱結晶過程在本質上與水的結晶 (形成冰) 過程具有同樣的物理意義。一般本位主義的想法是把水當作溶劑而其他物質當作溶質。但若採取更廣泛的定義，則溶液中的所有物質皆可說是互為溶劑、互為溶質，其角色通常是相對的。以鹽水溶液的例子來看，鹽可以使水在低於其融點的溫度下以液態存在，水也可以使鹽在低於其融點的溫度下以液態存在 (溶解)。因此 (9) 式可以有更廣義的解釋，不但可以用來描述冰與溶液間的平衡，也可以用來描述系統內的另一物質與溶液間的平衡。將 (9) 式改為：

$$\frac{dT}{T^2} = \frac{R}{\Delta H_y} d \ln a_y, \quad (12)$$



其中  $y$  代表系統中的任一物質，而  $\Delta H_y$  為其固態物質溶於此溶液之溶解熱， $a_y$  為其活性 (activity)。假設系統內有兩種物質 A 與 B，其中 A 為水而 B 為某種鹽。當水的莫耳分量接近於 100% 時 (溶液接近於純水)， $\Delta H_B$  為一般定義的鹽溶於水之溶解熱，而  $\Delta H_A$  為“冰溶於水”之溶解熱，亦即融化潛熱  $l_f$ 。當水的莫耳分量接近於 0% 時 (溶液接近於純鹽)， $\Delta H_B$  為鹽之融化潛熱，而  $\Delta H_A$  則為“水溶於鹽”之溶解熱。在這兩個極端莫耳分量之間， $\Delta H_A$  與  $\Delta H_B$  之值則介於融化熱與一般定義的溶解熱之間，故而先前 (9) 式中的  $l_f$  不但是溫度的函數，也是濃度的函數。將 (12) 式分別對系統內兩種物質 A 與 B 繪出，便可得到像圖 3 這樣一個雙組份系統 (binary system) 的較完整相圖。此圖通常適用於固態 A 與 B 之互溶度較低的系統。圖中左邊的曲線即為圖 2 中的冰與溶液之熱力平衡溫度  $T_{m,A}$ ，右邊的曲線則代表物質 B 之固體與溶液間之熱力平衡溫度  $T_{m,B}$ 。此二曲線之相對性意味著溶液中的物質 A 與 B 互為溶劑、溶質。在  $y = A$  處 (最左端)  $T_{m,A} = T_{m,A}^\circ$  為純物質 A 的融點，而在  $y = B$  處 (最右端)  $T_{m,B} = T_{m,B}^\circ$  為純物質 B 的融點。兩條曲線的交點  $e$  稱為「共熔點」(eutectic point)，此點之溫度稱為「共熔溫度」(eutectic temperature)  $T_e$ ，此點之濃度稱為共熔濃度  $x_e$ 。(Elliott, 1983)。註：“eutectic”這個字源自希臘文，意為“最可溶的”(most fusible)。

圖 3 對理解各種“不凍的水”之形成極為重要。考慮圖中溶液自常溫下降溫的過程，其中  $a$ 、 $b$  兩點分別代表低於及高於  $x_e$  的兩種濃度。自  $a$  處降溫時，越過點 1 後即形成低於  $0^\circ\text{C}$  之“不凍的水”。若在定溫下於點 2 處置一冰塊於水溶液中，縱使此時溫度是在  $0^\circ\text{C}$  以下，這個冰塊仍會融化，並使水溶液內鹽的濃度降低而往點 6 處行進。若在點 2 處溫度繼續下降而達到點 3 時，冰便可以 (但不一定) 形成。若系統內具有有效冰核 (見第三節之介紹)，冰便得以此時出現，並且每降低一些溫度便多一些冰形成，使得剩餘溶液之濃度沿著  $T_{m,A}$  曲線而增加 (由 3 往 5、 $e$  方向進行)。若外界提供的降溫率不是太高，整個系統會是在接近熱力平衡的狀況下進行。不過由於潛熱的釋放，此時系統內的降溫率會較達到 3 之前為低。若系統中缺乏有效的冰核，則水溶液可以維持不結冰而由 3 往 4 進行，形成過冷的介穩定現象 (詳見第三節之介紹)。當水溶液中的某種物質可在 4 之溫度下成為有效冰核，則冰將於此時形成，使得剩餘溶液之濃度增加。但由於結冰瞬間大量潛熱的釋放，溶液在濃度增加的同時也伴隨著溫度的升高，即由 4 向 5 進行，使系統溫度回到  $T_{m,A}$  曲線。之後的降溫則使得剩餘溶液依前述熱力平衡路線由 5 往  $e$  方向進行。由  $b$  處降溫的情況與以上所述十分類似，只是水溶液內鹽的濃度變化恰恰相反。降溫的過程可有以下兩種途徑：(1) 經由點 7 至 8 而立即形成鹽之固體，然後沿著 10、 $e$  逐漸降低濃度及溫度；(2) 經由點 7、8 而過冷至 9，然後析出固體鹽而向 10 進行。相對於前述由點 2 往 6 的進行方向，若在定溫下於點 7 處置入鹽粒，縱使此時溫度是在鹽粒的正常融點以下，這個鹽粒仍將融化，而往 11 的方向前進。在以上的各種狀況下，只要溶液的濃度未超過共熔濃度  $x_e$ ，系統內必有“不凍的水”(溶液) 存在，直到溶液沿  $T_{m,A}$  曲線到達共熔點  $e$ 。在到達共熔點  $e$  後，系統的溫度會停留在  $T_e$ ，此現象稱共熔暫停 (eutectic halt)。事實上此時溶液的濃度也不會改變，剩餘溶液只是逐漸地轉變為濃度不變的共熔體，直到全部的溶液都消失之後，系統溫度才會開始下降。

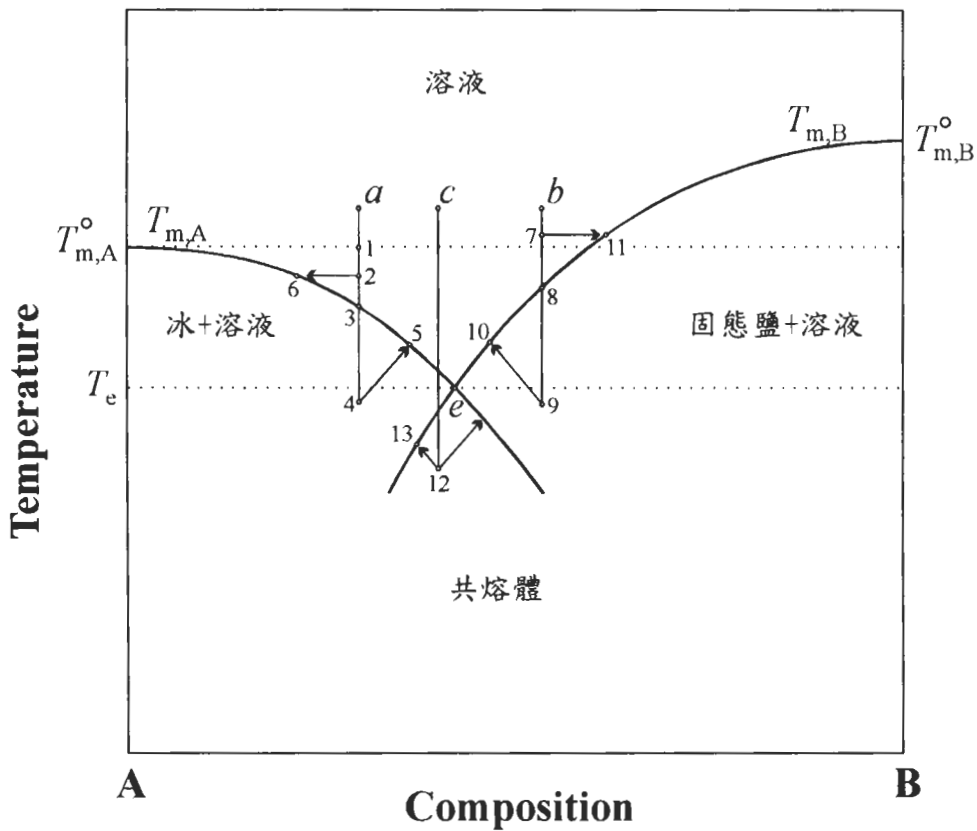


圖 3 水溶液之《溫度—濃度》相圖，亦即物質 A 與 B 之融點隨溶質濃度變化的示意圖。

圖 3 中另一路徑  $c$  之情況與  $a$ 、 $b$  不太一樣。當溶液濃度適中時，系統便可很容易地降溫至同時低於  $T_{m,A}$  及  $T_{m,B}$  曲線之點 12 的位置。當然此時系統溫度一定是低於共熔溫度  $T_e$ ，而所形成的固體將是一種“共熔體”。於是共熔體的形成及潛熱釋放使溶液維持濃度不變而自點 12 沿原路往回走，直至溫度達到其中一條  $T_m$  線，之後才沿著此線往  $e$  的方向前進。但注意共熔體的形成有時不見得以均勻混合的固體出現。某些溶液（例如 LiF 與  $\text{CaF}_2$  共熔系統）在低於共熔點的溫度下之固化常會造成兩種成分分離的狀況。若成長係以單一方向進行時，會交互出現而形成排列整齊的薄層，可稱為一種共熔晶體 (eutectic crystal) (Woodruff, 1973)。利用這種形成共熔晶體的技巧，可以製造出具有晶體的堅硬度但沒有晶體易碎特性的物質，最好的例子就是玻璃纖維強化塑膠。

圖 3 所描述的雙組份水溶液系統，在自然界有很重要的應用。由於溶質及前所提及的壓力效應，兩極冰洋的溫度經常維持在  $-1.85^\circ\text{C}$ ，這個溫度顯著地比一般動物血液所具有  $-0.5^\circ\text{C}$  的融點要低。當陸地上的生物經常承受季節及日夜的溫度變化，兩極冰洋之魚類卻能長期地生活在如此低溫的海水中。這是因為這些魚類利用了溶質效應，永久性地在其血液中製造了一種乙二醇蛋白 (glycoprotein) 來降低融點，因而適存於低溫下 (Franks, 1982, p. 327)。而在南極大

陸更有一種特殊的微生植物生存於南極的“唐璜池塘”(Don Juan Pond)中。池塘裡水溶液的成份為兩份水對一份氯化鈣( $\text{CaCl}_2$ )，融點約為 $-45^\circ\text{C}$ ，因而得以在酷寒下維持不凍(Goetz., 1990, p. 22:990)。所以這種生物將溶質效應應用得淋漓盡致，不但體內含有不凍的水，也利用了外在環境的不凍的水，使得體內的新陳代謝在低至 $-23^\circ\text{C}$ 以下的環境裡仍然得以進行。

人類當然不落其後，也廣泛地應用溶質效應的原理。例如在寒冷地區車輛常在洗窗水中加入甲醇(methyl alcohol)，或在散熱水箱中加入乙烯乙二醇(ethylene glycol)當做抗凍劑(antifreezer)以預防水箱及管線因結冰膨脹而凍裂。注意這些抗凍劑的包裝上多會註明添加份量的特定比例，有些甚至會提醒多加無益，其理由可以圖3來說明。在熱力平衡狀態下，一個水溶液系統所能維持不凍而達到的最低溫為共熔溫度 $T_c$ 。所以在水箱內添加抗凍劑時，濃度不宜太高或太低，如能調至共熔濃度 $x_c$ 。則可達到最高的不凍效果。當然，如果水箱內溫度低於

表一 一些常見水溶液之共熔溫度。

溶質	共熔溫度 $T_c$
Monosodium citrate	-2.0
Disodium citrate	> -12
Trisodium citrate	-6.9
Sodium chloride	-21.13
Sodium carbonate	-2.1
Sodium bicarbonate	-2.3
Sodium nitrate	-18.5
Sodium dihydrogen phosphate	-9.7
Sodium hydrogen phosphate	-0.5
Disodium maleate	-2.2
Dipotassium citrate	-15.6
Tripotassium citrate	< -40
Potassium bicarbonate	-6
Potassium carbonate	-36.5
Calcium chloride	-55
Magnesium chloride	-33.6
Hydrochloride acid	-86
Sucrose anhydrous	-13.95
D-Fructose dihydrate	-9.7
Glycerol	-46.5

\* 資料摘自 Franks, 1982, p. 354。

共熔溫度  $T_0$ ，那麼任何濃度的抗凍劑都將無效。抗凍劑不凍的效果可以其共熔溫度作為指標，而共熔溫度則與溶質的成分有很大的關係。如表一所示，不同物質的共熔溫度可以有相當大的差異。其中鹽酸 (HCl) 之  $T_0 = -86^\circ\text{C}$ ，具有很好的抗凍效果。但在實用上仍須考慮一個抗凍劑的安全性及其他的經濟因素。此外寒冷地區常使用食鹽 (NaCl) 來清除路上的積雪也是同樣應用溶質效應的原理，不過這時卻不是維持不凍，而是以固體 (食鹽) 使固體 (冰) 融化。由於食鹽只適用於氣溫高於其共熔溫度  $T_0 = -21.1^\circ\text{C}$  (見表一) 之時，所以在更低溫度下常用氯化鈣 ( $T_0 = -55^\circ\text{C}$ ) 為替代品。以食鹽清除路上積雪是一個接近恆溫 (isothermal) 的過程，所形成水溶液的濃度將由其在圖 3 中  $T_{m,A}$  線與當時氣溫之交點決定，因而在愈低的溫度下水溶液的濃度愈高，清除積雪所需食鹽的量也愈高。另一個利用食鹽的例子不是抗凍或融冰，而是土法製造冰淇淋時，藉由食鹽融冰時吸收潛熱的原理而達到降溫的效果。與清除積雪不一樣的是，此時希望造成一個絕熱過程，使系統降溫至  $-21.1^\circ\text{C}$  附近。而此時所形成水溶液的濃度也接近共熔濃度。當然，以上所介紹的原理並不限於水溶液系統。例如將融點為  $232^\circ\text{C}$  的錫與融點為  $327.5^\circ\text{C}$  的鉛以 2:1 的重量比混合即可製成融點為  $183^\circ\text{C}$  故而較易熔化的焊接劑。不過製造焊接劑時必須先將錫與鉛先加熱至超過其融點而使兩者皆融化後方得以使之混合，而冰與食鹽的互溶卻不需要加熱。事實上絕大部分的兩種固體放在一起，皆不會起互溶的現象。冰與鹽類的互溶也是由於水具有某種特殊性質，其原因與第五節所將介紹的「準液態層」有關。

### (三) 水合物

一般水溶液的相圖多如圖 3 所示，呈單純的對稱型態。例如圖 4 為  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (硫酸銨) 水溶液的相圖，顯示左右兩條相對的熱力平衡 (融點) 曲線，以及其相交於  $-18^\circ\text{C}$  處之共融點 (由於硫酸銨的融點  $T_{m,B}^0 = 235^\circ\text{C}$  過高，此圖  $T_{m,B}$  線之右半部並未完全畫出)。但圖 5 之氫氧化鈉 (NaOH) 及圖 6 之硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 水溶液的相圖卻極為複雜，這是由於系統內出現被稱為「水合物」(hydrate) 的新成分。許多溶質當其在水溶液中的濃度過高時，由於溶質分子或離子之間相互影響之逐見顯著，使得溶質傾向於局部而非永久性地結合一些水分子，稱為水合物。圖 5 即顯示在濃度逐漸增加時，氫氧化鈉先是結合 7 個水分子而形成  $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，然後在水分逐漸缺乏時依次形成  $\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  等水合物，最後才有純的 NaOH 出現。此系統的最低不凍溫度為最左方兩條曲線交點處的  $-27^\circ\text{C}$ 。若沒有這些水合物的形成，則圖 5 中便只剩最左及最右兩條曲線，而系統的最低不凍溫度將大為降低。硫酸水溶液的相圖 (圖 6) 也呈現類似的情形。請注意硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 其實是  $\text{SO}_3$  的水合物  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。下一節將會介紹，水合物這個現象與臭氧洞的形成息息相關。

如圖 5 及圖 6 所示，水合物的形成減少了水溶液在相圖中存在的區間。不過這並不是說冰晶形成的機會增加了。在這些水合物所佔的區間內，水是以一種所謂被“綁”(bound water) 的不可凍型態存在，並不是形成冰晶 (Meryman, 1966)。除了如 NaOH 等鹽類可以形成水合物外，許多有機物也可以綁住一些水分子。例如每一莫耳的 proline 可使三個莫耳的水免

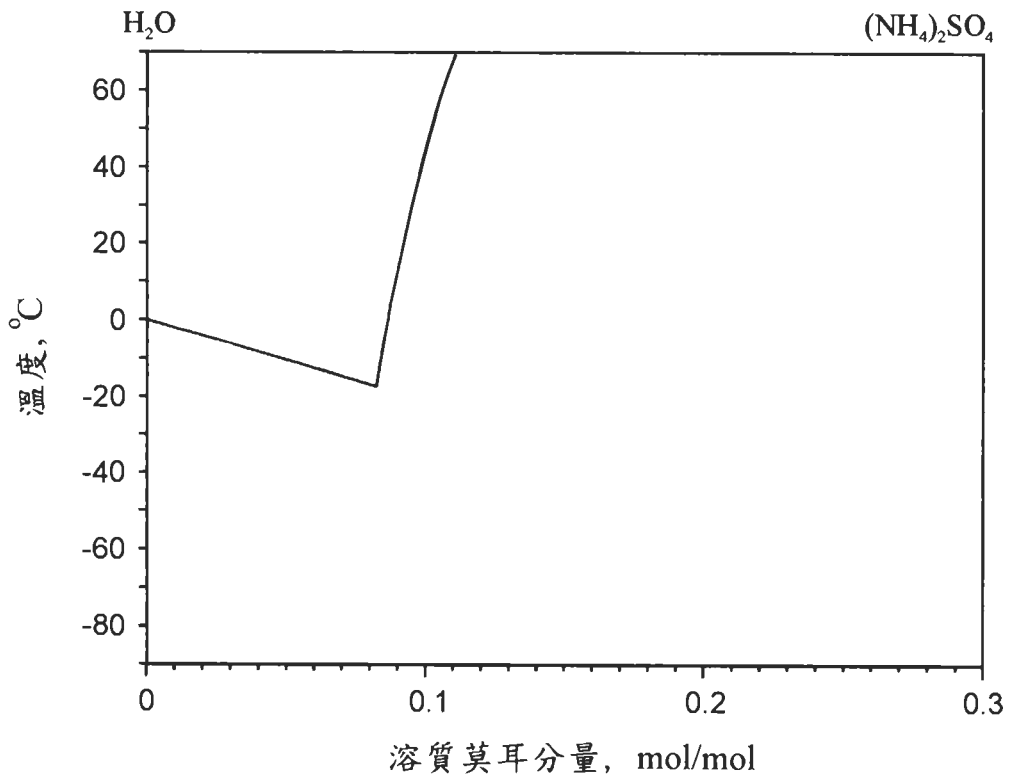


圖 4 硫酸氨水溶液之《溫度-濃度》相圖。(摘自 Chen,1994 )

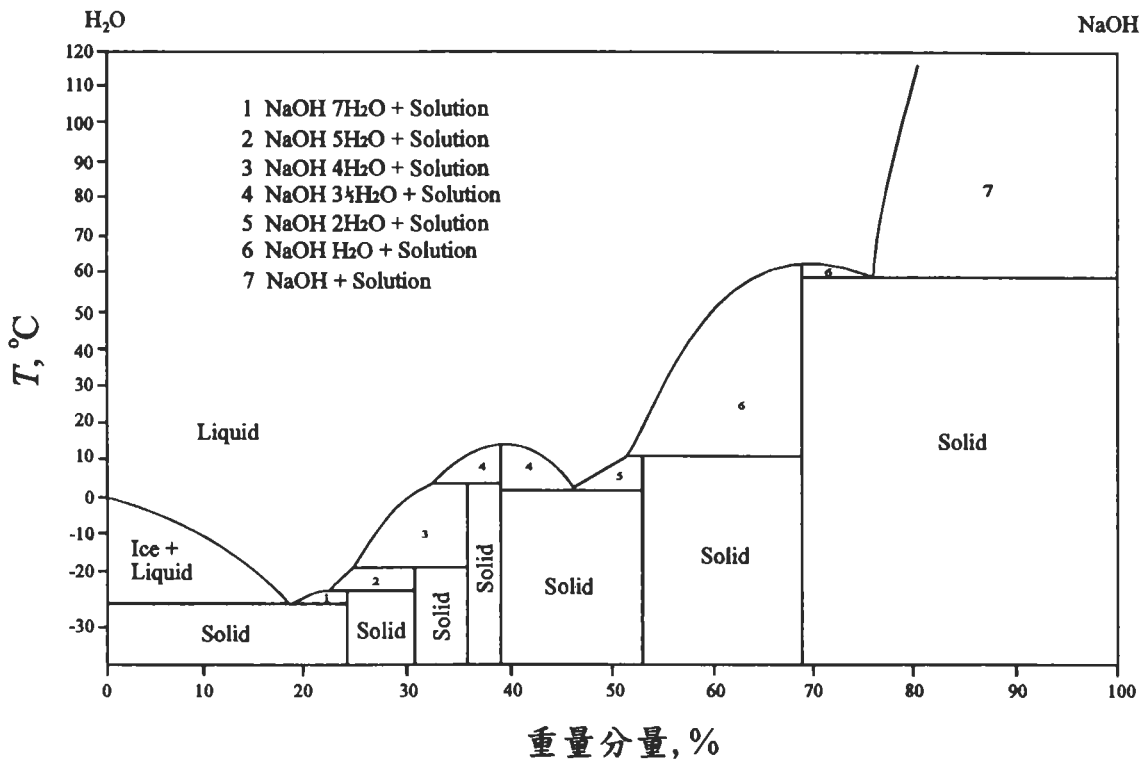


圖 5 氫氧化鈉水溶液之《溫度-濃度》相圖。(摘自 Knight,1967 )

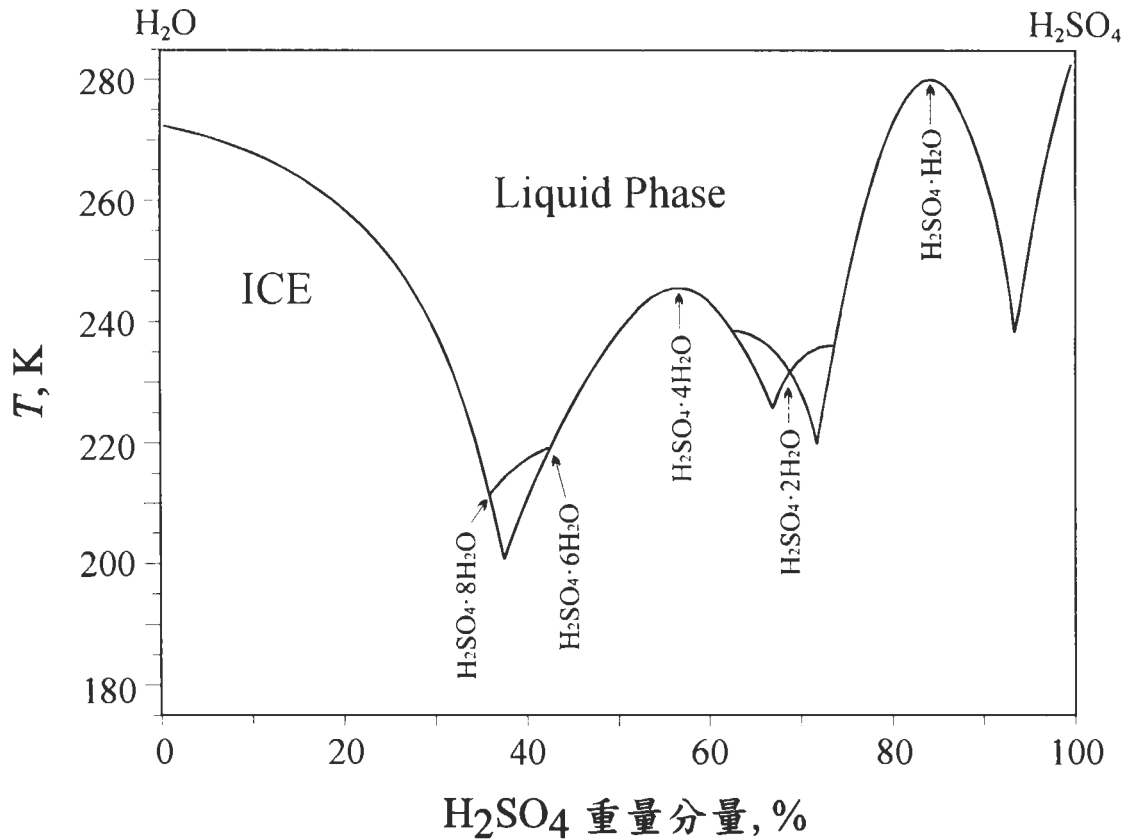


圖 6 硫酸水溶液之《溫度－濃度》相圖。(摘自 Luo et al., 1994)

於凍結。藉此，生物體可經 proline 或類似的氨基酸來保存細胞內的水分，以有效地節制由冰凍所造成的脫水狀態 (Frakns, 1982, p. 333)。由於水分對生命的重要性，這個種被綁的水是生物所具有的另一個忍凍術。另外，冰淇淋也是一個含有不凍的水的好例子。其內所含的蛋白質、脂肪、及糖各佔總成分(重量)的 10%~15%，剩下約 60% 左右才是水份 (Turnbow et al., 1947)。不過所有的水分中只有約 40% 是以冰晶的型態存在，其他則為糖的水溶液、懸浮於其中的蛋白質與脂肪之水合物、共熔體，以及第四節所將介紹的「玻璃體」等多種不凍的水。

### 三、過冷水

在前一節曾多次提到水在溫度低於其熱力平衡融點溫度  $T_m$  時不見得一定結冰，反倒是常常可以保持在一個過冷 (supercooling) 的狀態。這是因為由液態水轉變成冰的過程必須突破一個能量障礙。由於液態水具有比冰為高的熵值 (enthalpy)，結冰應該是一個釋放能量的有利過程。但在冰晶核化的過程中必須創造水與冰的界面，而這個界面 (表面) 也是一種能量，這可由

表面張力的單位為  $\text{J m}^{-2}$  (單位面積的能量) 看出。所以過冷水是處於一個介穩定 (metastable) 狀態，而界面的形成便是冰晶核化過程的能量障礙。於此先岔開而談一個謀殺案的問題。欲知一個受害者死亡的時間，可由其體溫下降的程度判斷之。有經驗的探長便知道瘦子的體溫降得比胖子快，其詳細的物理意義可參見 Bohren (1987, pp. 53-60)。但簡單地說，便是因為瘦子的「表面積/體積比」要較胖子的「表面積/體積比」為高。因為散熱與表面積成正比，而人體所儲存的可感熱與體積成正比，所以瘦子的體溫降得較快。同樣地，愈小的粒子其「表面積/體積比」便愈高，其表面積能與體積能之比也愈高。當水中一個“冰胚”(ice embryo) 初形成時，其「表面積/體積比」相當的大，而創造表面積的能量也遠高於由水轉變成冰所放出的“體積能”。這個冰晶核化能量的變化  $\Delta G_{wi}$  可以下式表示 (Franks, 1982, p. 223)：

$$\Delta G_{wi} = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{wi} \quad , \quad (13)$$

其中  $r$  為冰胚的半徑， $\Delta G_v$  為液態水轉變成冰的單位體積自由能， $\sigma_{wi}$  為液態水與冰之間的表面張力 (單位面積自由能)，而下標  $w$  與  $i$  分別代表液態水及冰。因液態水轉變成冰為一釋放能量過程， $\Delta G_v$  之值為負，並且是溫度的函數：

$$\Delta G_v = -\frac{l_f T}{T_m} \frac{\delta T}{T_m} \quad , \quad (14)$$

其中  $l_f$  為凍結潛熱， $T_m$  為融點， $\delta T (\equiv T_m - T)$  為過冷度。(13) 式顯示  $\Delta G_{wi}$  為半徑的函數，在  $r < r^{\otimes}$  ( $r^{\otimes} \equiv -3\sigma_{wi}/\Delta G_v$ ) 時為正值，不利於冰胚之形成，並在  $r = r^*$  ( $r^* \equiv -2\sigma_{wi}/\Delta G_v$ ) 處有一極大值

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{wi}^3}{3\Delta G_v^2} \propto \frac{1}{(l_f T \delta T)^2} \quad . \quad (15)$$

冰胚必須在大小超過  $r^*$  才能夠核化而真正地形成冰，但其形成勢必經歷半徑在 0 與  $r^{\otimes}$  之間的能量不利階段。不過這並不意味著冰胚永遠沒辦法形成。由於在微觀尺度下液態水分子的隨機運動所引起的密度變化，會造成不同大小的冰胚於瞬時之間存在。而大小為  $r$  的冰胚其瞬間之數量可由波茲曼 (Boltzmann) 方程來描述：

$$n(r) \sim n(r_1) \exp\left(\frac{-\Delta G_{wi}}{kT}\right) \quad , \quad (16)$$

其中  $r_1$  為單分子的半徑， $k$  為波茲曼常數。此式說明大小為  $r$  的冰胚之數量為單個水分子數量  $n(r_1)$  隨  $\Delta G_{wi}/kT$  呈指數遞減。故而達到臨界半徑  $r^*$  的冰胚其數量為

$$n(r^*) \sim n(r_1) \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad . \quad (17)$$

而冰晶的核化速率  $J$  (即在單位時間及單位體積的液態水內所產生的冰核數) 則決定於經過分子擴散而使得達臨界半徑的冰胚多獲得一個水分子的速率，可表示為

$$J \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G^*}{kT}\right), \quad (18)$$

其中  $\Delta G^*$  為與水的黏滯係數有關的分子擴散活化能。這個速率關係式說明冰晶核化為一動力 (kinetic) 過程，並非熱力平衡所能描述的。並且過冷的液態水可能保持短時間內不結冰，但時間久了終究是會凍結。

(15) 式顯示，在不是太低的溫度下， $\Delta G^*$  大致與過冷度  $\delta T$  之平方成反比。故由 (18) 式中兩個指數項可知，冰晶的核化速率為非常強的過冷度的度函數，過冷度愈高愈不易維持液態水之不凍。但究竟液態水可以存在於過冷狀態至多低的溫度？而更重要的問題是：能維持多久？在本世紀 40 及 50 年代，對液態水過冷度的研究因人工降水的熱潮而盛行。初期的研究多針對以上的第一個問題，希望知道液態水過冷度的極限。但結果不但隨研究方法而異，使用同樣的方法也常得到前後不一致的答案。早期的困難在於將水樣品加以純化，去除雜質。這是因為水中固態雜質可作為現成的冰胚，造成在較高的溫度下就以「異質成核」(heterogeneous nucleation) 的方式結冰。為了探測純液態水的最高過冷度，除去水中這些可做為冰核的雜質為實驗所必要的程序。由於任何體積內只要存在有一個有效冰胚，整個體積的水都會因而凍結，那麼愈小的樣品應含有愈少的雜質，也愈不容易發生異質成核。所以使用“少量樣品”(small sample) 便成為一種標準技巧。Bigg (1953) 將各個不同實驗所得的凍結溫度  $T_f$  與所用樣品的體積相對照，發現  $T_f$  的確隨體積的減少而降低，而其極限約在  $-40^\circ\text{C}$ 。這個  $-40^\circ\text{C}$  的溫度為理論上半徑約  $1 \mu\text{m}$  的液滴之「同質核化溫度」 $T_{ho}^\circ$ ，也常被用來稱為水的過冷度極限(註：上標“ $\circ$ ”代表純物質；爾後以  $T_{ho}$  表示在壓力或溶質效應下之同質核化溫度)。但必須提醒的是， $T_{ho}$  之值與時間尺度有關，稍後將再詳細說明，現在則暫時先假設  $T_{ho}$  是一個特定的溫度。

使用少量樣品是減少水中雜質很有效的技巧，其具體方式有三：(1) 微細管束 (capillary bundle) 法，(2) 乳膠 (emulsion) 法，(3) 雲室 (cloud chamber) 法。Wylie (1953) 曾使用第一法成功地消除水中絕大多數的雜質，但終其所能只能使微細玻璃試管內的水過冷至  $-30^\circ\text{C}$  左右。其最大限制便是來自容納純水樣品的玻璃試管。由於玻璃不是一種固體(見下一節之介紹)，其本身的成核作用並不高。但這些試管的管壁免不了含有一些雜質或結構上的缺陷可在低溫下成為有效冰核。Doufour 早在西元 1861 年便想到將水的樣品懸浮在一個比水輕及一個比水重的兩種不與水互溶的油質之間，形成一種懸浮膠體，免除了樣品與固體表面或表面所含的雜質相接觸，此即乳膠法 (Woodruff, 1973, p. 27; Franks, 1982, p. 4)。雲室法與乳膠法類似，也是將液滴懸浮而免除與固體表面的接觸，只不過此時的懸浮介質不再是兩層液體而是空氣。這個方法常用來模擬大氣中雲內過冷水滴的形成。無論是在雲室或在真實的雲內，懸浮在空氣中的雲滴若不含固態雜質則常可過冷至  $-40^\circ\text{C}$ 。

過冷並不是水所獨有的表現，事實上每一種液體都應該會呈現過冷的現象。表二對照多種純物質的融點  $T_m^\circ$ 、同質核化溫度  $T_{ho}^\circ$ 、最大過冷度  $\delta T_{ho}^\circ = T_m^\circ - T_{ho}^\circ$ 、以及過冷率  $\delta T_{ho}^\circ / T_m^\circ$ 。水



表二 純物質的融點  $T_m^\circ$ 、同質核化溫度  $T_{ho}^\circ$ 、最高過冷度  $\delta T_{ho}^\circ$  及過冷率  $\delta T_{ho}^\circ / T_m^\circ$ 。

物質	$T_m^\circ$ (K)	$T_{ho}^\circ$ (K) = $T_m^\circ - \delta T_{ho}^\circ$	$\delta T_{ho}^\circ$	$\delta T_{ho}^\circ / T_m^\circ$
CCl <sub>4</sub>	250.2	200.2 ±2	50	0.202
CBr <sub>4</sub>	363.3	281. ±5	82	0.226
CHCl <sub>3</sub>	209.7	157.2	52	0.33
CH <sub>3</sub> Cl	175.6	120. ±0.5	55	0.317
BrC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br	282.7	216.2 ±2	66	0.235
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	278.4	208.2 ±2	70	0.252
SO <sub>2</sub>	197.6	164.6	33	0.20
P <sub>4</sub>	317.5	201.9	116	0.364
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	179.7	144	35	0.25
NH <sub>3</sub>	195.5	155.2 ±1.5	40	0.206
H <sub>2</sub> O	273.2	232.7 ±1	40	0.148
CH <sub>3</sub> Br	179.4	155.0	24	0.16
Cyclopropane	145.8	128.0	17	0.14
BF <sub>3</sub>	144.5	126.7	18	0.14
Mercury	234.3	176.3	58	0.248
Gallium	303	227	76	0.251
Tin	505.7	400.7	105	0.208
Bismuth	544	454	90	0.165
Lead	600.7	520.7	80	0.133
Antimony	903	768	135	0.150
Aluminium	931.7	801.7	130	0.140
Germanium	1231.7	1004.7	227	0.184
Silver	1233.7	1006.7	227	0.184
Gold	1336	1106	230	0.172
Copper	1356	1120	236	0.174
Manganese	1493	1185	308	0.206
Nickel	1725	1406	319	0.185
Cobalt	1763	1433	330	0.187
Iron	1803	1508	295	0.164
Palladium	1828	1496	332	0.182
Platinum	2043	1673	370	0.181
Water	273.2	234.2	39	0.148

\* 資料摘自 Woodruff (1973, p. 28) 及 Franks (1982, p. 14)。

所顯現的  $\delta T_{ho}^{\circ} = 40^{\circ}\text{C}$  之過冷度及 0.148 之過冷率皆屬其中較低者，顯示水的獨特之處並非在於過冷，反而是不易過冷。水如此低的過冷度與其形成氫鍵的能力有關，因為氫鍵較一般分子間的凡得瓦爾力為強，使得冰的晶體結構較為容易形成。水的同質核化溫度  $T_{ho}$  如同水的融點  $T_m$ ，也受壓力的影響。早先圖一上方為  $T_m$  曲線，下方則為  $T_{ho}$ 。隨壓力的變化，顯示純水的最大過冷度為在約 2000 大氣壓時的  $92^{\circ}\text{C}$ ，這時水的過冷率為接近“正常液體”的 0.276。如同  $T_m$ ，同質核化溫度  $T_{ho}$  也會受溶質的影響。圖 7 為圖 4 加上  $T_{ho}$  之擴充，其左下方曲線即顯示水之  $T_{ho}$  在  $T - x$  相圖中的位置，其位置大致與其  $T_m$  平行。一般來說， $T_{ho}$  受溶質影響的程度約為  $T_m$  受溶質影響（即融點低抑）的 1.96 倍，即  $\Delta T_{ho} (= T_{ho} - T_{ho}^{\circ}) \approx 1.96 \Delta T_m$  (Franks, 1982, p. 249)。一般對流層中的雲滴其內溶質的濃度較低，故通常最多過冷至  $-40^{\circ}\text{C}$ 。但氣懸粒子因其內溶質的濃度相當高，致使其同質核化溫度  $T_{ho}$  明顯地降低。例如在相對濕度 95% 及 85% 下，成分為硫酸銨的氣懸粒子其溶質的濃度約為 2 M 及 5 M (莫耳/公升)，換算成溶質效應則為  $\Delta T_m = 9^{\circ}\text{C}$  及  $\Delta T_m = 24^{\circ}\text{C}$  (Chen, 1994)，則根據  $\Delta T_{ho} \approx 1.96 \Delta T_m$ ，其  $T_{ho}$  應為  $-58^{\circ}\text{C}$  與  $-88^{\circ}\text{C}$ 。因此，對流層中氣懸粒子只有在相當低溫且相對濕度高時方能凍結。在中緯度地區（例如美國的科羅拉多州）的山區所形成的波狀地形雲，許多即是因氣懸粒子的凍結而形成的卷雲 (Sassen and Dodd, 1989; Heymsfield and Miloshevish, 1993)。而在平流層中，氣懸粒子所含的溶質主要為硫酸，其濃度非常高，可佔整個粒子三分之一以上的質量。如圖 6 所示，硫酸最高可造成  $\Delta T_m > 60^{\circ}\text{C}$  的融點低抑，使  $T_{ho}$  可降至  $-160^{\circ}\text{C}$  以下。所以即使是暴露在兩極冬季平流層  $-90^{\circ}\text{C}$  以下的溫度，這些粒子也不易凍結，致使與臭氧洞之形成息息相關的「極地平流層冰雲」之不易形成。但由於硫酸可形成  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (sulfuric acid tetrahydrate, SAT) 之水合物，加上兩極冬季的平流層內溫度甚低，以至硝酸蒸汽亦可凝結出來形成  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (nitric acid trihydrate, NAT) 之水合物。如第二之(三)節所述，這些水合物的形成升高了水溶液之融點，故也提高了過冷水的同質核化溫度，使得極地平流層冰雲得以形成 (Toon et al., 1989)。圖 7 右下方之曲線顯示溶質也有其同質核化溫度，也稱為瞬時結晶 (spontaneous crystallization) 溫度，且水與溶質兩者之  $T_{ho}$  皆大致與其  $T_m$  平行。如同水之可以在溶液中呈過冷狀態 (supercooled)，溶質也可呈過冷狀態，不過通常稱為過飽和 (supersaturated) 狀態。

當一些科學家致力於在實驗室中取得最高的過冷度，另外一批則熱衷於使大自然中的過冷度減至最低。由於冰晶的成長較液滴為快，中緯度地區降水的形成主要是靠冷雲過程。若大氣中的冰核數量太少，則雲中凝結水多儲於終端速度不明顯的雲滴內，不易使之降至地面。人工降水的想法即將一些冰核引入雲中，以造成異質成核作用而催化雲內冰晶的形成。但不是所有的冰核都能在冰點以下的溫度起作用而成為有效冰核 (effective ice nuclei)。表三為一些物質的異質成核結冰溫度  $T_{ho}$ ，其中屬於自然界的冰核（如高嶺土、黃土、火山灰等地殼的成分）皆有較低之  $T_{ho}$ ，無法在雲頂溫度不夠低之狀況下發生效用。而碘化銀 (AgI) 在  $-4^{\circ}\text{C}$  左右的溫度便可成核，為目前對冷雲實施人工降水作業所常使用的一種材料。此外，許多有機化合物如變乙醛 metaldehyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ )<sub>4</sub>、膽固醇  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、甚至某些細菌的殘骸，具有  $-1^{\circ}\text{C}$  左右的  $T_{ho}$  (Fukuta, 1963; 1966)，但並未被廣泛使用於種雲作業。

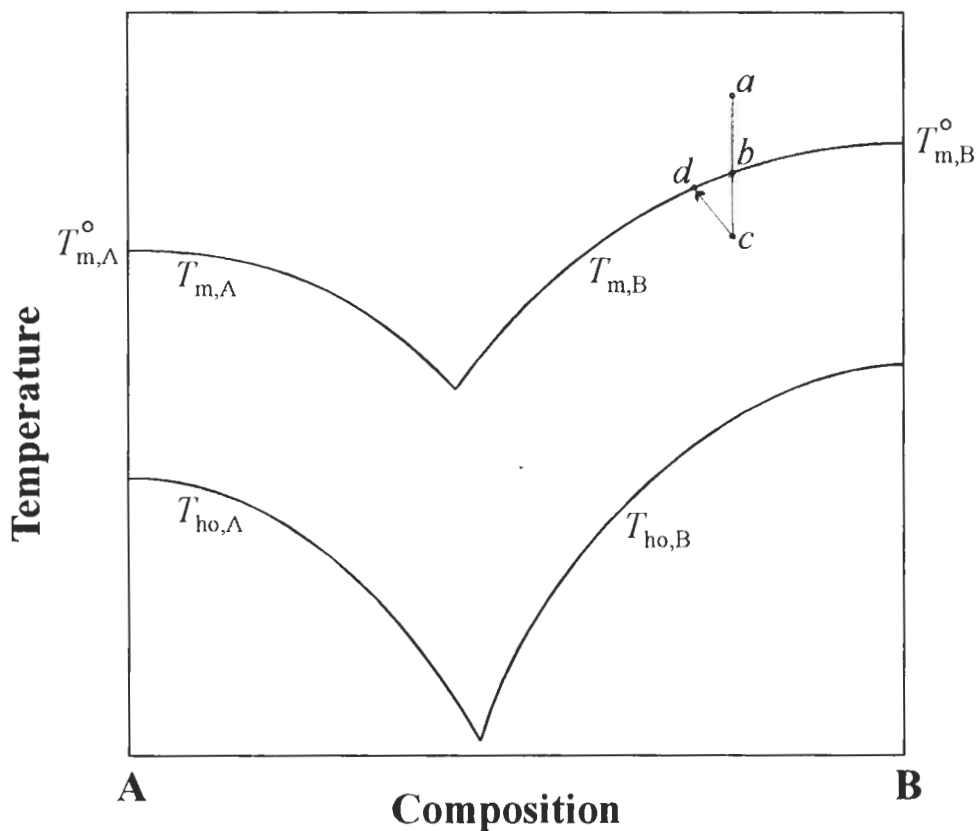


圖 7 同圖三，但加上物質 A 與 B 之同質核化溫度曲線  $T_{ho}$ 。

對過冷水這介穩定現象的應用，在自然界有也有不少例子。第二之(二)節中曾提到生物利用溶質效應之熱力平衡原理來抗凍，而許多寒帶植物更會利用“微細管束法”將水移至不易發生異質核化的組織細胞中以避免凍結及喪失水分，是為生物抗凍的另一法寶。人類更是會利用液體過冷的特性於商業用途上，製造出一種常為登山者所配備的“暖手包”(hand warmer)。這種可重複使用的暖手包係以醋酸鈉(sodium acetate)之水溶液密封於一物理及化學活性皆相當安定的塑膠質袋子中而製成。當有緊急取暖之需時便可將之取出，扳按其內的一個機鈕，立時可使水溶液之溫度升高至  $54^{\circ}\text{C}$  左右的溫度，並維持相當的暖度約達一個小時之久而不須藉助任何的燃料。這個現象類似第二之(二)節所介紹之圖 3 右半部點  $b$  處之降溫過程，現利用圖七來做說明。此時水溶液內成分 B 即為醋酸鈉，其融點  $T_{m,B}^{\circ}$  為  $324^{\circ}\text{C}$ 。先將溶液之溫度及濃度調為  $a$  處之值，使此處之融點  $T_{m,B}$  (即  $b$  處之溫度) 必須稍低於水之沸點(大約  $95^{\circ}\text{C}$  即可)。這時讓溶液自  $a$  處降溫。由於其外包裝材料具有極低的核化效果，溶液之溫度可低於  $b$  處之熱力平衡溫度，並降至代表外界氣溫之  $c$  處。暖手包內的機鈕本身也是以不利成核的材料製成，但在扳按之時所產生的震動使其附近之水溶液分子超越能量障礙而達到成核的功效。於是只要扳按這個機鈕，便可促使成核過程的進行，使醋酸鈉結晶出來並放出潛熱。溶液便由圖 7 之  $c$  處向  $d$  進行，而  $d$  處之溫度即為前面所提的  $54^{\circ}\text{C}$ 。在下一使用之前，只要將之放入沸水中約

表三 自然及人工物質之異質核化溫度。

物質	異質核化溫度 $T_{hc}$
腐葉 (leaf litter)	≈ -5
硫化銅 (covellite, CuS)	-6
高嶺土 (kaolinite, $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ )	-9
中國黃土 (loess)	-12
黑雲母 (biotite)	-14
火山灰 (volcanic ash)	-12 ~ -23
石膏 (gypsum, $CaCO_3$ )	-16
蒙脫石 (montmorillonite)	≈ -18
石英 (quartz, $SiO_2$ )	-19
碘化銀 (silver iodide, AgI)	≈ -4
碘化鉛 ( $PbI_2$ )	-6
雙氫氧基石油精 (1,5-dihydroxynaphthalene)	≈ -5
變乙醛 (metaldehyde)	≈ -1

\* 資料摘自 Mason (1971, p. 196, 214)、Fukuta (1967, p. 39) 及 Fukuta and Paik (1976)。

煮 20 分鐘使所有的醋酸鈉融化便可。先前溶液特定濃度之選取便是為了使之恰好可在沸水中融化，以方便重複使用。不過要注意的是，水溶液放久了仍會自行凍結，因為牽涉到下一節將會介紹的成核速率問題。

另一個不凍的水的現象倒是與冰晶核化之後的過程有關。上面暖手包的例子說明了在結冰的過程中，潛熱的釋放可使系統內所有水分的溫度上升至其融點。這是因為所釋放的潛熱足以提供將水及冰被加熱至融點溫度所需的可感熱。若這個系統是完全與外隔絕，或是散熱的能力很差，那麼有一部份的水分將無法凍結。雲內冰雹在收集雲滴而成長時即可能因無法將所釋放出的潛熱及時散發至空氣中，致使其表面累積了暫時無法凍結的液態水 (Ludlam, 1950)。當雲內過冷水量很高時，冰雹甚至會有洩滴 (shedding) 的現象，將過多的水分甩離其表面。圖 8 顯示在不同溫度下，過冷水在核化成冰的瞬間，水分維持不凍的比率。由於溫度愈低則將水及冰加熱至融點溫度所需的可感熱愈多，再加上凍結潛熱  $l_f$  之值隨溫度降低而減少，致使殘留不凍的水在愈低溫下愈少。若所使用凍結潛熱  $l_f$  之公式 (Pruppacher and Klett, 1978, p. 89) 可適用於低溫的話，那麼過冷水在  $-72^\circ\text{C}$  以上的溫度凍結時必會暫時留下一些來不及凍結的水。一個與上述這種暫時不凍的水有關的例子為生長於肯亞山 (Mount Kenya) 的山坡上一種名為

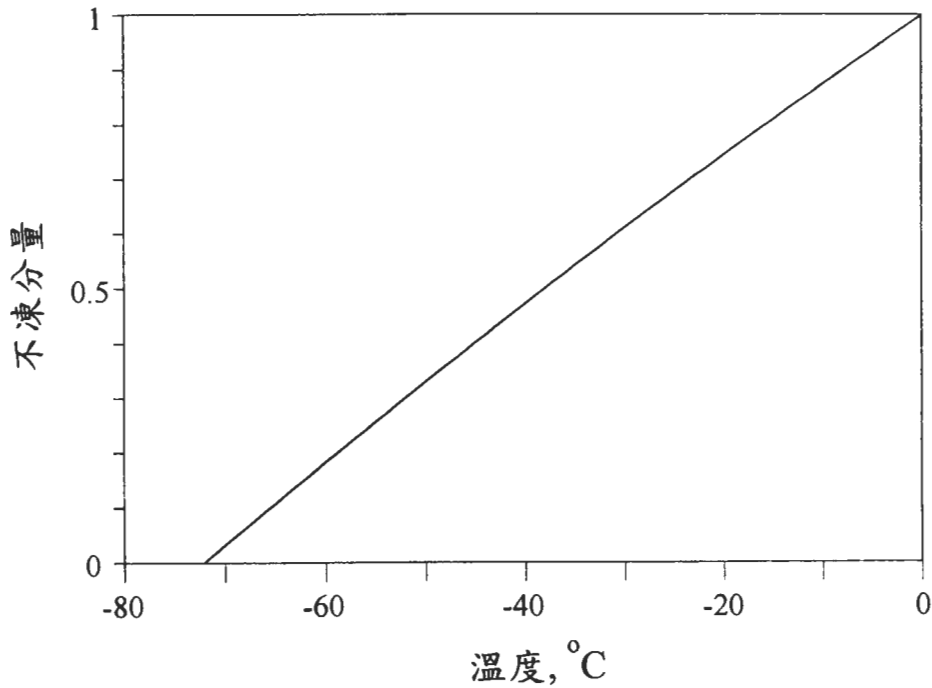


圖 8 過冷水在絕熱狀況下結冰之瞬間水分維持不凍的分量。

*Lobelia teleki* 的植物。這種植物必須忍受日間為  $10^{\circ}\text{C}$  而夜間為  $-10^{\circ}\text{C}$  的溫度變化。前面所提的各種抗寒術會使生物進入類似“冬眠”的狀態而無法成長。但 *Lobelia teleki* 必須在快速的溫度變化下成長，無法利用前述的各種抗寒術。於是它便反其道而行，在體液內產生一種極佳的冰核，以在夜間氣溫降至零下時激發核化而凍結一部份的水分，以利用潛熱釋放使其體溫維持在  $0^{\circ}\text{C}$  附近並保持其他部份的不凍 (Franks, 1982, p. 326)。

#### 四、玻璃狀態

上一節內 (18) 式說明了同質核化是一個動力過程，意即同質核化並不是發生在某一個特定溫度下 (如  $-40^{\circ}\text{C}$ )，而是在每一個溫度下都有機會。利用 (18) 式推算可得在  $-35^{\circ}\text{C}$ 、 $-40^{\circ}\text{C}$ 、 $-45^{\circ}\text{C}$  時的核化速率各為  $J(-35^{\circ}\text{C}) = 5.1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $J(-40^{\circ}\text{C}) = 5.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $J(-45^{\circ}\text{C}) = 4.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。例如一個半徑為  $10 \mu\text{m}$  的液滴，其體積約為  $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$ ，則此液滴在  $-35^{\circ}\text{C}$ 、 $-40^{\circ}\text{C}$ 、 $-45^{\circ}\text{C}$  的溫度下同質核化各需要  $5 \times 10^7$  秒、43 秒、 $5.7 \times 10^{-2}$  秒。液滴在這三個差距不算太大的溫度下卻具有顯著不同的“特性時間”。也就是說，若要觀察這個液滴在  $-35^{\circ}\text{C}$  的溫度下進行同質核化而凍結須等上 1 年 7 個月，嚴重考驗做實驗者的耐性；而在  $-45^{\circ}\text{C}$  下只有不到 0.1 秒的時間，也嚴重考驗做實驗者的眼力。 $-40^{\circ}\text{C}$  附近的溫度之所以常被稱為水的同質核化溫度，可說是因為此時同質核化過程對人類來說具有較佳的可觀察度，只須

等上一分鐘。所以同質核化溫度的定義其實是相對的。

不過由於 (18) 式中  $\Delta G^*$  及  $\Delta G^\circ$  並非常數，所以核化速率  $J$  並不是一直隨溫度之降低而無限制增加。其中  $\Delta G^*$  為與水的黏滯係數有關的分子擴散活化能，而水的黏滯係數  $\eta$  可由 Vogel-Tammann-Fulcher 公式加以描述 (Franks, 1982, p. 19)：

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_\eta}\right), \quad (19)$$

其中  $A$  與  $B$  為常數，而  $T_\eta \sim 149$  K 為一臨界溫度。由上式可知，當溫度接近  $T_\eta$  時，水的黏滯係數趨近於無窮大， $\Delta G^*$  也趨近於無窮大。此外， $\Delta G^*$  項之變化可經由對 (15) 式中  $\Delta G^* \propto 1/(I_f T \delta T)^2$  之關係加以分析而得知。第三節中曾經提及，在不是太低的溫度下， $T$  之變化不大，則  $\Delta G^*$  大致與過冷度  $\delta T$  之平方成反比。但在較低的溫度下  $T$  之變化大於  $\delta T$  之變化。此外，第二之(一)節中也曾提及凍結潛熱  $I_f$  約在  $T = T_l = 167$  K (-106°C) 時等於零，此時由液態轉變為固態並無能量上之優勢。因而  $\Delta G^*$  在低溫下也如同  $\Delta G^\circ$  一樣會趨近於無窮大。故  $\Delta G^*$  及  $\Delta G^\circ$  兩個因素均使得核化速率  $J$  在極低溫時反而降至極小。也就是說，核化速率  $J$  自 0°C 時之無窮小隨溫度的降低而逐漸增加而達到極大值 (令此時溫度為  $T_{ho}^*$ )，然後又逐漸降低而在溫度趨近於  $T_\eta$  或  $T_l$  時再度降至無窮小。

如果過冷水能經由某種方式而存在於遠低於  $T_{ho}^*$  的溫度下 (如  $T_\eta$  或  $T_l$ )，那麼就有可能因為極低的核化速率而維持長久不凍。不過此時過冷水雖不會凍結，但由於其極大的黏滯性，所以不會明顯地流動，此現象稱為玻璃化 (vitrification)，此時的溫度稱為玻璃化溫度 (glassy temperature)  $T_g$  (Luyet, 1969)。自然界的固體一般而言可分為五類：金屬、晶體、有機聚合物 (如木質、塑膠)、共熔體、以及分子排列呈現某種不重複的規律之「假晶體」(quasi-crystal) (有關假晶體之介紹可參見 Yacamán and Torres, 1993)，而玻璃並不包括在內。原因是玻璃 ( $\text{SiO}_2$ ) 的分子間沒有固定或規律的結構，實際上是一種黏滯性極高的流體。例如古老教堂窗子所鑲的玻璃，便會呈現上薄下厚的狀況，就是因為玻璃會因重力而緩慢向下流動，但必須在較長的時間尺度下才能以肉眼察覺。此處所討論的極低溫度下的過冷水便是處於這種玻璃態 (glassy state)，其核化過程如同其流動現象，均具有很長的特性時間。

此處以同質核化的特性時間  $\tau_{ho}$  來說明過冷水玻璃化的過程較為清楚。這個同質核化的特性時間  $\tau_{ho}$  與核化速率成反比，所以如圖 9 中粗線所示， $\tau_{ho}$  在融點處為無窮大，並隨溫度的降低而逐漸減小，直至溫度為  $T_{ho}^*$  時達其最低值，然後又逐漸升高至溫度趨近於  $T_h$  或  $T_l$  時達無窮大。當然，如同  $T_{ho}^*$  一樣， $T_g$  並不是一個固定的溫度。不過根據一般的定義，只要黏滯係數  $\eta$  達到  $10^{15}$  poise (1 poise =  $0.1 \text{ N s m}^{-2}$ ) 便可稱為達到玻璃態，此時分子移動與本身同樣長度的距離約需  $10^5$  秒，但在室溫下則只需  $10^{-12}$  秒。依此定義，Miller (1969) 以 (19) 式推算出  $T_g$  應為 162 K。圖 9 中 a、b、c 三個路徑代表三種不同的冷卻狀態，其斜率即為冷卻率，而核化所需的時間即為此三路線達到  $\tau_{ho}$  這個曲線所需的時間。路徑 a 為一恆溫過程，其所代表的即為前述液滴在恆溫下之核化。只要溫度高於  $T_{ho}^*$ ，則路徑 a 起點之溫度愈低，到達  $\tau_{ho}$  曲線所需的時間 (即核化時間) 也愈少。所以前述液滴在 -35°C 下所需的核化時間較在

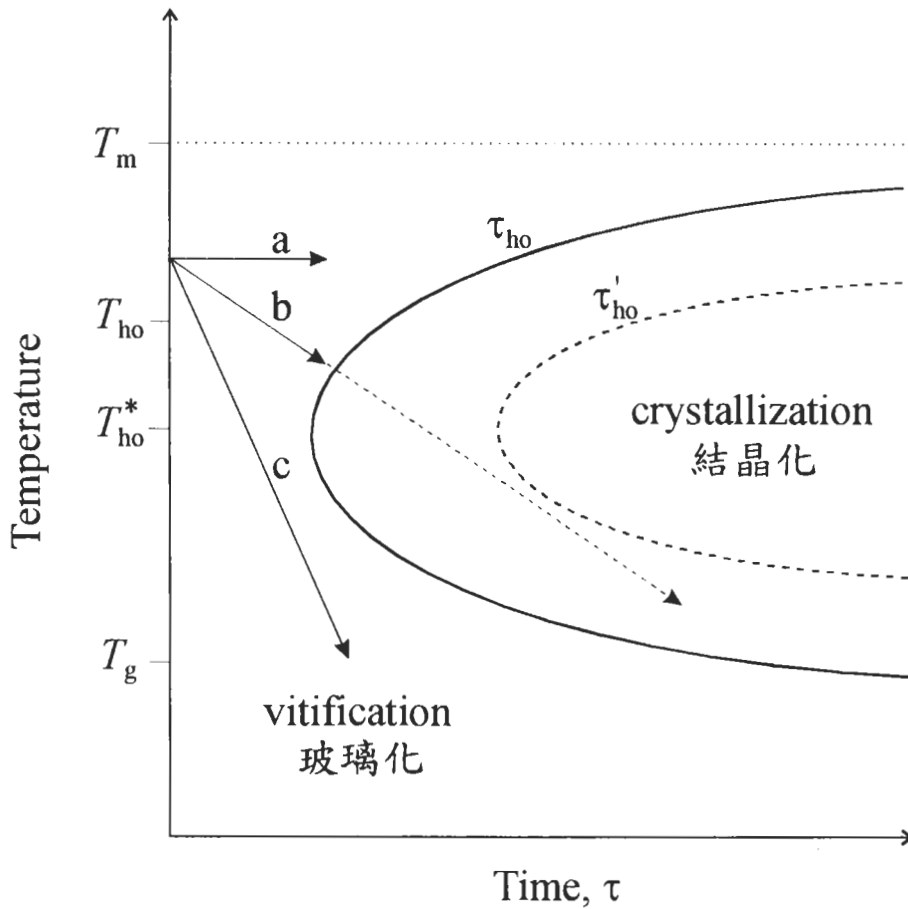


圖 9 同質核化之特性時間，以及不同的冷卻過程示意圖。

-40°C、-45°C 時為長，且其  $\tau_{ho}$  之變化如圖 9 所示為非線性。路徑 b 則為一緩慢之冷卻過程，其冷卻率可在大自然或一般實驗室內達成。這個路徑必會與  $\tau_{ho}$  曲線相交，因此逃不出核化的命運。但當冷卻率極高時，便可能如路徑 c 所示與  $\tau_{ho}$  曲線無交點，因而迴避了核化過程，得以進入  $\tau_{ho}$  為極大之「玻璃態」。其實一般的玻璃 ( $\text{SiO}_2$ ) 也是以過冷狀態存在，其達到玻璃態所需的冷卻率只要  $2 \times 10^{-4} \text{ K s}^{-1}$  便可 (Franks, 1982, p. 286)。但對純水而言，冷卻率必須達到  $10^7 \text{ K s}^{-1}$  方可形成玻璃態，顯示水遠較一般的玻璃容易核化。如此高的冷卻率不易在自然界中出現。而實驗室中常以凍結溫度為 63 K 之液態氮來達成驟冷 (quenching) 的效果，但此法僅可造成  $2000 \text{ K s}^{-1}$  之冷卻率。由於不易製造更高的冷卻率，水之玻璃化似乎只能在想像中發生。不過由於溶質可降低水的活性以及增加水的黏滯性，以致水溶液形成玻璃態所需的冷卻率大為減低。圖 9 中的虛線  $\tau'_{ho}$  代表某特定濃度水溶液的核化特性時間，其值在任何溫度下皆較純水的核化特性時間  $\tau_{ho}$  為高，亦即其核化速率較低。故而先前代表緩慢冷卻過程的路徑 b 會閃過此  $\tau'_{ho}$  曲線，使水溶液得以進入玻璃態。水溶液之濃度愈高， $\tau'_{ho}$  曲線愈往右移， $T_g$  值也愈高。冰淇淋的原料即為一種高濃度的水溶液，所以其內便含有這種玻璃態的不凍的水。

Luyet (1969)、Rasmussen and Luyet (1969, 1970) 及 Rasmussen and MacKenzie (1972) 等即利用溶質降低核化速率之特性，測量了在不同濃度下之  $T_g$  值，並將之外插而得純水的  $T_g$  約為 140 K。此值較先前 Miller 所推算的 162 K 為低。圖 10 為典型的  $T_g$  隨濃度之變化圖，顯示在高濃度下  $T_g$  可以比  $T_{ho}$  更高，甚至接近  $T_m$ 。不過玻璃態的形成也不一定得完全避免核化的發生，因為即使核化已經發生，也不意味著所有液體立即結冰。冰晶自核化點向外成長仍須一段時間才能使整個系統凍結，所以有可能只有部份的水來得及結晶，而其餘部份仍形成玻璃態。但若能以急速冷凍而形成玻璃態則可使冰凍保存時溶質不被析出，在生物學及醫學上對保存器官、細胞組織，以及冰凍切片、冰凍手術等具有相當的實用性。

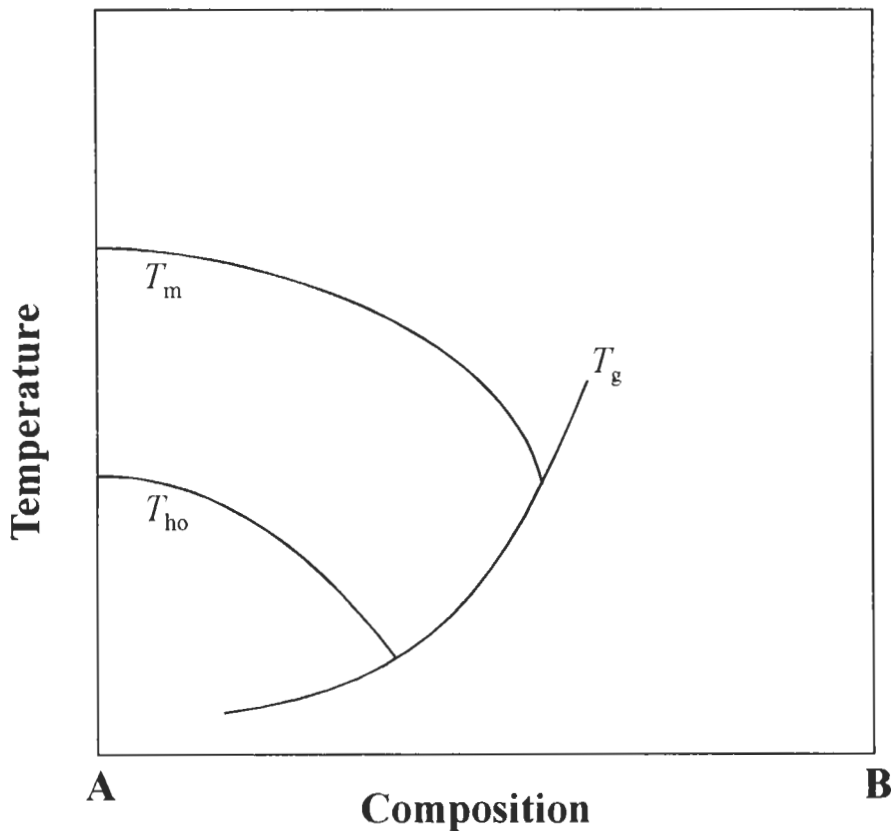


圖 10 水溶液之融點  $T_m$ 、同質核化溫度  $T_{ho}$  及玻璃化溫度  $T_g$  隨濃度變化之示意圖。

回到圖 9，當過冷水或其溶液已達玻璃態時，再將溫度升高，則路徑 c 將往右上方進行。這意味著它將與  $\tau_{ho}$  曲線會合，因而進行核化。這是一個溫度增高時反而結冰的有趣現象，此過程稱為「復結晶」(recrystallization) 或「反玻璃化」(devitrification)，而所發生的溫度稱為「復結晶溫度」 $T_r$  (Luyet and Rapatz, 1958)。不過「復結晶」也可能發生在恆溫或降溫過程。例如冰淇淋的製作過程使用較低的降溫率，所以仍有部份的水分得以凍結成冰晶。由於製作過



程中的持續攪拌，這些冰晶會以數毫米至數百毫米大小不等的顆粒存在 (Arbuckle, 1966, p. 59)。在製造完成到出售前的這段冷凍庫存期間，來不及凍結的玻璃態水分可慢慢地經分子擴散而成長在這些既有的冰粒上。此外，由於小的冰晶具有較高的表面能量而較不穩定，其水分也會逐漸經擴散而遷移至較大的冰晶上 (Luyet and Rapatz, 1969)。這些都稱為「遷移性」的復結晶過程 (migratory recrystallization)。冰淇淋若存放過久便會發生這種「遷移性」的復結冰現象，使得其所含冰晶顆粒不斷變粗，致使口感變差。

## 五、準液態層

前數節介紹了多種不凍的水，其所呈現的不凍現象 (如過冷、玻璃態) 多是其他物質也具有的性質。但水的某些特性是相當獨特的，只有極少數其他物質具有相同的特徵。例如冰在高壓下或是與食鹽相接觸都會造成融化的現象，似乎水比較不喜歡以固體的型態存在而偏好不凍。此外，即使是在固態，水的許多表現也有異於其他固體。例如寒帶樹枝上的積雪或是夏日的聖品刨冰，其冰粒很容易堆積在一起而不散開。這個堆積的效應在打雪球仗或做雪人的時候更為明顯，只要稍加拍打便可使原本鬆散的粒子形成結實的整體。但為何結構一樣是晶體的鹽粒、糖粒或砂粒就無法集結成一個球而不散落？這絕不是因為雪花具有分枝的結構所以彼此勾纏在一起。這點可由在飲料杯中的冰塊來進一步驗證。這些冰塊表面平滑而沒有分枝，卻會在沒有明顯外力的狀況下相黏在一起，而造成所謂「復凍」(regelation) 的現象。事實上，兩極冰帽或冰河裏堅實的冰塊也就是經由鬆散積雪之「復凍」而形成。

除了上述的「復凍」現象之外，冰塊還具有可被無傷穿透 (peneration) 的特異功能。例如，若將鐵絲掛在冰塊上並於其兩端加些重量，則鐵絲會緩慢通過冰塊卻不將之切為兩半。而冰河也在通過狹窄的谷道時進行微觀結構的碎裂以適應新的空間，然後又因復凍而結合，以致在宏觀結構上不會呈現不連續 (Tyndall and Huxley, 1857; Tyndall, 1859)。其實無傷穿透也就是「復凍」現象的一種。許多教科書引用 J. Thomson (1849) 及 W. Thomson (1850) (即 Lord Kelvin) 兄弟的解釋，認為鐵絲穿冰是因為重量造成的壓力使冰塊融化，而鐵絲已穿過的部份則因壓力解除而立即恢復凍結。事實上，這個想法與第二節中所提及“冰刀之所以能在冰上滑溜是因為壓力效應而使冰融化”的說法同樣地謬誤。簡單的實驗可證明鐵絲兩端不必加上太多的重量便可在  $-11^{\circ}\text{C}$  下仍能穿過冰塊，但在此溫度下使冰融化所需的壓力為 1500 大氣壓，遠超過鐵絲所加予冰塊的壓力。至於滑冰的問題，有人可能認為摩擦所產生的熱量足以使冰融化。Walker (1977, p. 56) 倒是認為滑雪時所顯現的滑溜性 (slipperiness) 是因摩擦生熱效應，而滑冰卻是因為壓力效應。當然，這是基於雪橇板面積太大而分散了重量，所以無法以壓力效應解釋；而冰刀面積小散熱快，所以無法以摩擦生熱造成融化來解釋。雖說摩擦生熱及壓力效應對冰面的滑溜性都有幫助，但卻非主要的原因。事實上，冰刀鞋或雪橇板並不需加上人的重量便可在冰上順暢地滑行。這些「復凍」、「穿透」及「滑溜」現象其實皆是由於冰的表面存在

一種微觀的「不凍的水」所造成。

法拉第 (Faraday, 1850, 1859) 可能是首位對「復凍」現象仔細思考進行實驗的科學家。他的其中一個實驗是將兩塊冰置於溫度為  $0^{\circ}\text{C}$  以上的環境中，冰塊的溫度則恰是  $0^{\circ}\text{C}$ ，並開始融化。但是將之並置時，這兩塊冰的接面竟不再融化，反而凍結在一起。前述飲料中的冰塊之相黏結其實是一樣的物理現象。現代人夏天消暑解渴的同時，已在重複法拉第的這個實驗。法拉第經由這類的實驗對「復凍」的現象提解釋，認為即使是在  $0^{\circ}\text{C}$  以下的溫度，冰的表面也存在著薄薄的一層液態水。這個液態薄膜在冰的表面是絕對穩定地存在，但處於兩層冰的中間便會結晶而連結成整塊冰。如此革命性的理論受到當時 Thomson 兄弟及 Helmholtz 等名科學家的鞭撻，認為壓力效應才是正確的解答 (參見 Jellinek, 1967 之介紹)。雖然法拉第以及 Tyndall (1859) 提出相當合理的解釋以及實驗證據，壓力效應說卻較受一般科學界之青睞，以致進入了教科書，並一直沿用至今。

而後在西元 1951 年 Weyl 才提出更具體的理論。基於最低能量的考慮，他認為冰晶表面的水分子會有不同於冰晶內部的結構。由於水分子本身為一有方向性的電偶極 (dipole)，使得裸露在外的水分子因喪失了另一面的鍵結而傾向以電場順向的方式並列，並使負極 (即氧原子) 朝外，才能使表面處於最低能量之狀況。註：後來 Fletcher (1968) 做了修正，認為應是正極 (即氫原子) 朝外。一般的鹽類晶體的最表層也會形成類似的電雙層 (electrical double layer) 結構，但僅限於最表面的一層。由於氫鍵稍弱於一般鹽類的離子鍵，因此冰表面此種結構的扭曲能影響至較深層的冰晶結構。所以冰的表面存在有如此一個結構的過渡層 (transition layer)，其性質介於固態及液態水之間，且為非均勻性而沒有固定的結構，故而也常被稱為「準液態層」(quasi-liquid layer)。Weyl 估計這個過渡層的厚度在接近融點的溫度可達數百埃 ( $\text{\AA}$ )。Nakaya and Matumoto (1953) 認同 Weyl 的理論，並為證實這個「準液態層」之存在設計了一個實驗，將兩個約數厘米大小以細線懸吊如鐘擺的冰球相接觸。當上方細線被往兩旁拉開時，兩冰球並不隨著細線之移動而分離，反而呈現黏合的現象而維持接觸，直到兩細線間夾角大於某一特定值  $q$  後才分開。不但如此，兩冰球在即將分離之前還會呈現滑動或互相打轉的現象。他們認為兩冰球相接觸時，其間的準液態水不再是裸露在外，兩面正常的鍵結得以恢復，因此得以轉變為結晶，形成復凍現象。當兩細線間夾角接近  $q$  時，冰球之重力足以破壞其接觸點的鍵結。但由於其間準液態層所形成之表面張力的維繫，使得兩冰球還不至於立即分離，而形成滑動打轉的現象。這些現象很難以壓力效應來解釋。Hosler et al. (1957) 更對這個實驗做了更精確的定量分析，發現分離角度  $q$  隨溫度的降低而呈規律性的減小。他們也發現冰球黏合的現象至少維持至  $-25^{\circ}\text{C}$  的溫度。Telford and Turner (1963) 則對鐵線割冰的現象做了定量的分析，以一直徑  $0.45\text{ mm}$  的鐵線加掛了  $2.1\text{ kg}$  的重量，以測量其在  $1\text{ cm}$  寬的冰塊內之前進速度隨溫度的變化。在  $-3.5^{\circ}\text{C}$  至  $-0.7^{\circ}\text{C}$  之間，鐵線進行速度由  $10^{-7}\text{ cm s}^{-1}$  穩定增加至  $10^{-6}\text{ cm s}^{-1}$ ；但在  $-0.5^{\circ}\text{C}$  附近，前進速度猛增約 200 倍。此鐵線所加予冰塊的壓力約為 45 大氣壓，換算為融點低抑恰為  $0.5^{\circ}\text{C}$  左右。也就是說，鐵線割冰現象在  $-0.5^{\circ}\text{C}$  以上的溫度是受壓力效應所主控，但在低於  $-0.5^{\circ}\text{C}$  的溫度下則完全是因為準液態層之存在。

Fletcher (1962, 1968, 1973) 則是第一位以理論定量分析準液態層之存在及性質者。他從熱力及統計的角度詳細地分析冰晶表面分子間能量如何達到最穩定狀態 (即最低能量狀態)，並據以估算出這個過渡層的厚度  $h$  為  $\delta T = T_m^\circ - T$  之函數：

$$h \approx 28 \cdot \ln \left( \frac{40}{\delta T} - 0.4 \right) \quad [\text{\AA}] \quad (20)$$

此式顯示  $h$  在  $-0.1^\circ\text{C}$ 、 $-1^\circ\text{C}$ 、 $-10^\circ\text{C}$  時分別為 168、103、36  $\text{\AA}$ ，並且在  $-29^\circ\text{C}$  時完全消失。Golecki and Jaccard (1978) 則以中子反散射 (proton backscattering) 技術測量並驗證了這個過渡層的存在，但他們所測得的厚度較 Fletcher 的估計約高了一個尺度，且在  $-55^\circ\text{C}$  時才完全消失。此外尚有許多其他實驗證據顯示準液態層之存在，且其厚度隨溫度之降低而減小，但其消失的溫度則有頗為不同的看法。無論如何，復冰現象及冰之穿透性或滑溜性皆不能維持至太低的溫度。其實理論上任何固體均可能具有此存在於表面的準液態層，只不過多數都是在非常接近其融點的溫度下才產生，不似水這個物質能在溫度低於融點有相當的程度下還能維持這種表面的不凍的水。

準液態層的現象也常被稱為表面預融 (surface premelting)，意即冰的溫度未達融點卻有部份提前融化的現象。事實上，準液態層也還真的與冰的融化密切相關。在第三節中曾介紹：一個新的相態的形成必須克服“形成一個新表面”所造成的能量障礙，以致液態水有過冷的現象。而理論上冰之融化成水也須先形成一個相對於冰胚的“液胚” (liquid embryo) 而造成新的表面，所以也應有能量障礙。可是卻很少聽說冰會有「過熱」 (superheating) 的現象。Tammann (1910) 及 Stranski (1942) 即據此而推論，至少在非常接近其融點的溫度下，任何固體表面均存在有一準液態層。此準液態層即可作為現成的液胚，使核化之能量障礙降為零，所以固體之融化也通常是由表面開始 (Frenkel, 1955)。不過冰的確會有「過熱」的現象，只是必須是由冰的內部 (如利用電磁輻射) 進行加熱 (Käss and Magun, 1961)，所以並非非常態。第二之(二)節中也提到，冰與鹽類共置會造成互融的作用。此過程即因為準液態層得以先行溶解鹽分，形成水溶液；此水溶液又因溶質效應而降低冰的融點，可進而再將冰融化。如此交互影響最後造成冰或鹽分其中之一完全溶解為止。在不是非常接近其融點的溫度下，其他固體因沒有顯著的準液態層，所以不會有自發性的互融現象。不過冰與鹽類的互融無法在很低的溫度下進行。這不一定是因為準液態層之消失，而可能是由於溫度先達到了共熔溫度  $T_c$  而形成固態的共熔體。

準液態層之存在對自然界許多過程相當重要，例如冰的結晶成長過程與習性 (growth habit) 便會受其影響 (Lacmann and Stranski, 1972; Kuroda and Lacmann, 1982)。而前面提過的冰河、積雪，甚至雪崩等過程也與準液態層有關。Baker and Dash (1994) 則認為雲內帶電過程與冰晶粒子碰撞時電荷藉由準液態層之傳送有關。此外，準液態層也使得微量化學物質之質量傳遞或化學反應得以在冰晶表面快速進行 (Bales et al., 1987; Conklin, 1993)，進而對雲及其內冰粒子的生命期造成影響 (Chen and Crutzen, 1994)。而在人類活動上，準液態層造成冰面的滑溜性，也成為交通或娛樂活動 (如滑冰、滑雪) 上的一個重要考慮因素。

## 六、結 論

水這個在地球上相當尋常的物質卻具有相當不尋常的物理性質，其特異與複雜之處在低溫下更能夠顯現出來。由於許多熱力及動力因素，自然界中的水可以多種不同的型態存在於三相點以下的溫度而不形成冰晶。例如水的冰點之所以有異於其三相點便是由於空氣所造成的壓力效應與溶質效應。而壓力所造成降低融點的作用則在極小的液滴上因表面張力，或深海中因海水的重量而更為明顯。溶質效應的影響則處處皆是，因為大自然中的水免不了含有雜質。此外水中溶質也可能結合一些水分子而形成水合物，將水“綁住”而使之不結冰。由於能量障礙的因素，水也可以有過冷的現象，雲內的液滴便常因此而能保持不凍至  $-40^{\circ}\text{C}$  的溫度。甚至在急速冷凍的過程中，液態水可迴避核化結晶過程至更低的溫度而形成玻璃態。過冷態及玻璃態皆可因溶質的存在而更容易發生。肉眼所看不到的不凍的水還可以在冰的表面穩定地存在，是為準液態層，對冰的滑溜性、穿透性及復凍現象皆極為重要。不凍的水還有許多文中尚未提及的特性，例如它可以形成一種以二十個分子為一單位球殼形的「水格」(clathrate)，對冰晶的核化過程有一定的影響 (Pruppacher and Klett, 1978, p. 170)。

水對自然界的一些物理、化學及生命過程扮演著極重要的角色。由於地球表面有顯著的比例是常處於  $0^{\circ}\text{C}$  以下，而大氣更是有超過一半的質量是處於此可結冰的溫度下，所以這些不凍的水的地位便不可忽視。許多生物之得以生存於低溫環境下便是有製造或利用不凍的水的能力，如製造抗凍劑 (溶質效應)、將水移至不易發生凍結的組織細胞以避免異質核化 (過冷水)、及激發異質核化以潛熱釋放使體內其他部位維持不凍。平流層中的雲一則以過冷度，二則以溶質效應，三則以曲率效應而常以液態存在於極低的溫度下。冰淇淋則是含有因溶質效應而降低融點的水、水合物所綁住的水、以及玻璃態的水。有如這些例子所示，不凍的水在大氣科學、生物學、化學、醫學、食品科學以及工商業產品上皆有十分重要的應用，但吾人對其瞭解其實還十分淺薄。尤其是玻璃態的水及準液態水，其實際特性仍有值得爭辯之處。而對水及大多數的水溶液而言，除了  $T_i$ 、 $T_0$ 、 $T_m$ 、 $T_e$ 、 $T_{he}$ 、 $T_{ho}$ 、 $T_{ho}^*$ 、 $T_g$ 、 $T_r$ 、 $T_l$ 、 $T_{\alpha}$ 、 $T_{\eta}$  等等本文中所曾提及之特性溫度之外，仍缺乏許多重要的數據與資料。相信不凍的水尚有更多不為人知的特性亟待探索。

地球自然界中不凍的水最常發生在兩種地方：高緯度地區與高層大氣。因此，在自然科學項目中，有關不凍的水的未來研究方向應仍是偏重在極地、凍原物理學與雲物理學。其中比較新鮮且具有潛在重要性的課題，當屬有關準液態層的“表面物理”與“表面化學”過程。這些“表面過程”之影響，在極地、凍原物理方面有土地風化、冰河流動、雪崩等過程，在雲物理及大氣化學方面則有雷電、臭氧洞之形成，以及氣候變遷等，詳見 Chen and Crutzen (1994, 1996) 與 Dash et al. (1995) 之介紹。此外，在生物、食品、醫藥、工業，以及各種跨領域的應用更是不勝枚舉，也亟待更進一步的研究。

不過，與不凍的水有關的許多現象與過程相當複雜。其所牽涉的空間尺度極小，時間尺度則變化極大，因此實驗上數據之獲得相當困難。例如準液態層厚度及其它熱力性質之確實狀況仍沒有一個肯定的答案，實因其尺度可能只有數十至數百埃 (Å)，難以直接測量。而水之同質核化發生的溫度與時機，除了發生的尺度太小外，其隨機性更是難以預測。事實上，自然界裡水之凍結多以異質核化的型態為起始。也就是說，水之凍結過程不僅需反應水本身的性質，同時也受其所接觸異物之化學成分、晶體結構、晶體缺陷等性質所控制。這種多元性更增加了這些過程的複雜度。此外，實驗數據之不足也常常影響了理論的進展。因此，不凍的水這個課題在理論與實驗方面均仍有相當大的發展空間。而現代儀器技術與電腦設備、數值方法之精進，及跨領域科學之發展，當對這些問題之突破有很大幫助。

## 致 謝

本研究在國科會計畫 NSC85-2621-P-002-023 之資助下完成。作者並感謝郭鴻基教授及李清勝教授之鼓勵將此文付梓，以及徐慧美小姐及黃明悅小姐之協助製圖與打字。

## 參考文獻

- Arbuckle, W. S., 1966: *Ice Cream*. AVI Publishing, 403 pp.
- Baker, M., and J. G. Dash, 1994: Mechanism of charge transfer between colliding ice particles in thunderstorms. *J. Geophys. Res.*, **99**, 10621-10626.
- Bigg, E. K., 1953: The supercooling of water. *Proc. Phys. Soc.*, **B66**, 688-703.
- Bales, R. C., M. P. Valdez, and G. A. Dawson, 1987: Gaseous deposition to snow: 2. Physical-chemical model for SO<sub>2</sub> deposition. *J. Geophys. Res.*, **92D**, 9789-9799.
- Bohren, C. F., 1987: *Clouds in a Glass of Beer*. Wiley, 195 pp.
- Chen, J.-P., 1994: Theory of deliquescence and modified Köhler curves. *J. Atmos. Sci.*, **51**, 3505-3516.
- Chen, J. P., and P. J. Crutzen, 1994: Solute effects on the evaporation of ice particles. *J. Geophys. Res.*, **99**, 18847-18859.
- Chen, J.-P. and P. J. Crutzen, 1996: Reply to Comment on "Solute effects on the evaporation of ice particles." *J. Geophys. Res.*, in print.
- Conklin, M. H., R. A. Sommerfeld, S. K. Laird, and J. E. Villinski, 1993: Sulfur dioxide reactions on ice surfaces: Implications for dry deposition to snow. *Atmos. Environ.*, **27A**, 159-166.
- Dash, J. G., H. Fu, and J. S. Wettlaufer, 1995: The premelting of ice and its environmental consequences. *Reports on Progress in Physics*, **58**, 115-167.
- Douzou, P., 1977: *Cryobiochemistry, An Introduction*. Academic Press, 286 pp.

- Elliott, E., 1983: *Eutectic Solidification Processing*. Butterworths, 370 pp.
- Faraday, M., 1850: *Lecture before the Royal Institution*, reported in *The Athenaeum*, no. 1181, 640-641.
- Faraday, M., 1859: On regelation, and on the conservation of force. *Phil. Mag.*, **17**, 162-169.
- Fletcher, N. H., 1962: Surface structure of water and ice. *Phil. Mag.*, **7**, 255-269.
- Fletcher, N. H., 1968: Surface structure of water and ice, II, A revised model. *Phil. Mag.*, **18**, 1287-1300.
- Fletcher, N. H., 1973: The surface of ice. In *Physics and Chemistry of Ice*, edited by E. Whalley, S. J. Jones, and L. W. Gold, pp. 132-136, Roy. Soc. Canada, Ottawa.
- Franks, F., 1982: *Water, A Comprehensive Treatise*, Vol. 7. Plenum, 484 pp.
- Frenkel, J., 1955: *Kinetic Theory of Liquids*. Dover Publications, 488 pp.
- Fukuta, N., 1963: Ice nucleation by meteldahyde. *Nature*, **199**, 475-476.
- Fukuta, N., 1966: Experimental studies of organic ice nuclei. *J. Atmos. Sci.*, **23**, 191-196.
- Fukuta, N., 1967: Review of physics of ice nucleation and its application to weather modification. *Report MR167*, Bureau of Reclamation, Office of Atmospheric Water Resources, Denver, CO, 100 pp.
- Fukuta, N., and Y. Paik, 1976: A supersonic expansion method of ice nuclei generation for weather modification. *J. Appl. Meteorol.*, **15**, 996-1003.
- Goetz, P. W., 1990: *Encyclopaedia Britannica*, 15th ed., Vol. 22.
- Golecki, I., and C. Jaccard, 1978: Intrinsic surface disorder in ice near the melting point, *J. Phys., C*, **11**, 4229-4237.
- Gross, G. W., 1968: Some effects of trace inorganics on the ice/water system. In: *Trace Inorganics in Water*, edited by R. A. Baker, *Adv. Chem. Ser.*, **73**, 27-97.
- Heymsfield, A. J., and L. M. Miloshevich, 1993: Homogeneous ice nucleation and supercooled liquid water in orographic wave clouds. *J. Atmos. Sci.*, **50**, 2335-2353.
- Hosler, C. L., D. C. Jensen, and L. Goldshlak, 1957: On the aggregation of ice crystals to form snow. *J. Meteorol.*, **14**, 415-420.
- Jellinek, H. H. G., 1967: Liquid-like (transition) layer on ice, *J. Collid. Interface Sci.*, **25**, 192-205.
- Käss, M., and S. Magun, 1961: Zur Überhitzung am Phasenubergang fest-flüssig. *Z. Kristallogr.*, **116**, 354-370.
- Knight, C. A., 1967: *The Freezing of Supercooled Liquids*. Princeton, N. J., Von Nostrand, 141 pp.
- Kuroda, T., and R. Lacmann, 1982: Growth kinetics of ice from the vapour phase and its growth forms. *J. Crystal Growth*, **56**, 189-205.
- Lacmann, R., and I. N. Stranski, 1972: The growth of snow crystals. *J. Crystal Growth*, **13/14**, 236-240.
- Ludlam, F. H., 1950: The composition of coagulation-elements in cumulonimbus. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, **76**, 52-58.
- Luo B., T. Peter, and P. Crutzen, 1994: Freezing of stratospheric aerosol droplets. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 1447-1450.
- Luyet, B. J., 1969: On the amount of water remaining amorphous in frozen aqueous solution.

- Biodynamica*, 10, no. 218, 277-291.
- Luyet, B. J., and G. Rapatz, 1958: Patterns of ice formation in some aqueous solutions. *Biodynamica*, 8, no. 156, 1-68.
- Luyet, B. J., and G. Rapatz, 1969: Mode of distribution of the ice and of the nonfrozen phase in frozen aqueous solutions. *Biodynamica*, 10, no. 219, 293-317.
- Mason, D. J., 1971: *The Physics of Clouds*. Clarendon Press, 671 pp.
- Meryman, H. T., 1966: Review of biological freezing. In H. T. Meryman (ed.): *Cryobiology*. Academic Press, pp. 1-114.
- Nakaya, U., and A. Matsumoto, 1953: Simple experiment showing the existence of "liquid water" film on the ice surface. *J. Colloid Sci.*, 9, 41-49.
- Pruppacher, H. R., and J. D. Klett, 1978: *Microphysics of clouds and precipitation*. D Reidel, 714 pp.
- Rasmussen, D. H., and B. J. Luyet, 1969: Complementary study of some non-equilibrium phase transitions in frozen solutions of glycerol, ethylene glycol, glucose and sucrose. *Biodynamica*, 10, no. 220, 319-331.
- Rasmussen, D. H., and B. J. Luyet, 1970: Contribution to the establishment of the temperature-concentration curves of homogeneous nucleation in solutions of some cryoprotective agents. *Biodynamica*, 11, no. 225, 33-44.
- Rasmussen, D. H., and A. P. MacKenzie, 1972: Effect of solutes on ice-solution interfacial free energy; Calculation from measured homogeneous nucleation temperatures. In H. H. G. Jellinek (ed.): *Water Structure at the Water-polymer Interface*. Plenum, pp. 126-145.
- Sassen, K., and G. C. Dodd, 1989: Haze particle nucleation simulations in cirrus clouds, and applications for numerical and lidar studies. *J. Atmos. Sci.*, 46, 3005-3014.
- Stranski, I. N., 1942: *Die Naturwissenschaften*, 28, 425-430.
- Tammann, G., 1910: *Z. Physik Chemie*, 68, 205-208.
- Telford, J. W., and J. S. Turner, 1963: The motion of a wire through ice. *Phil. Mag.*, 8, 527.
- Thomson, J., 1849: Theoretical considerations on the effect of pressure in lowering the freezing point of water. *Trans. R. Soc. Edinb.*, 16, 575-580.
- Thomson, W., 1850: The effect of pressure in lowering the freezing-point of water experimentally demonstrated. *Phil. Mag.*, 37, 123-127.
- Toon, O. B., R. P. Turco, J. Jordan, J. Goodman, and G. Ferry, 1989: Physical processes in polar stratospheric ice clouds. *J. Geophys. Res.*, 94, 11359-11380.
- Turnbow, G. D., P. H. Tracy, and L. A. Raffetto, 1947: *The Ice Cream Industry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 654 pp.
- Tyndall, J., 1859: On the physical phenomena of glaciers Part I. Observations on the Mer de Glace. *Phil. Trans. R. Soc.*, 149, 261-278.
- Tyndall, J., and T. H. Huxley, 1857: On the structure and motion of glaciers. *Phil. Trans. R. Soc.*, 147, 327-246.
- Walker, J., 1977: *The Flying Circus of Physics*. Wiley, 295 pp.
- Washburn, E. W., Ed., 1926: *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*. McGraw-Hill.
- Weyl, W. A., 1951: Surface structure of water and some of its physical and chemical manifestations. *J. Colloid Sci.*, 6, 389-405.

- Woodruff, D. P., 1973: *The Solid-Liquid Interface*. Cambridge University Press, 182 pp.
- Wylie, R. G., 1953: The freezing of supercooled water in glass. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **66**, 241-254.
- Yacamán, M. J., and M. Torres (eds.), 1993: *Crystal-Quasicrystal Transitions*. North-Holland, 237 pp.

## Water at Subzero Temperatures

Jen-Ping Chen

Department of Atmospheric Sciences, National Taiwan University

### ABSTRACT

This paper reviews the phenomena and principles involved in the formation of liquid water at subzero temperatures. Under thermodynamic equilibrium conditions, water may remain in a liquid state as a result of either pressure effect or solute effect. At the presence of specific solutes, water may appear as hydrates instead of forming ice crystals. Due to the energy barrier and the kinetic limitations of ice nucleation, water can be supercooled and exist in a metastable state. With a fast cooling rate, water can even bypass the homogeneous nucleation process and reaches a glassy state, which is also a metastable state, at very low temperatures. The lifetimes of water at these metastable states are controlled by not only the temperature but also the properties and concentration of solutes in the solution. Furthermore, a quasi-liquid layer can exist on the surface of ice under thermodynamic equilibrium conditions, which is responsible of the phenomenon of regelation. Examples are given to describe the properties of the various forms of liquid water at subzero temperatures, as well as their applications in nature and by human.

**Key words:** Liquid water, Supercooling, ice nucleation, Vitrification, Regelation, Quasi-liquid layer.