

第 11 屆旺宏科學獎

成果報告書

參賽編號：SA11-009

作品名稱：冰珠上的奇異點

姓名：陳仕杰

關鍵字：奇異點、水結冰

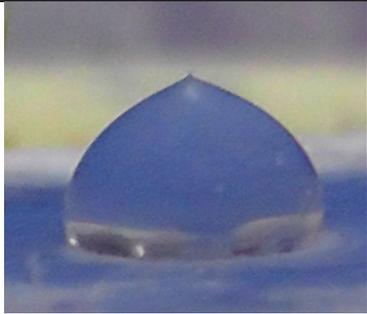
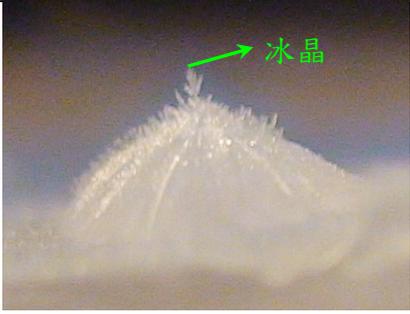
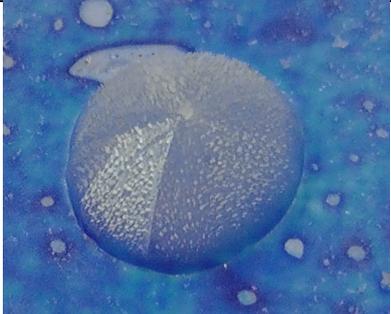
摘要

當一顆水滴被輕放在低溫的表面時，會形成一顆具有尖狀頂部的冰珠。此種奇異的形狀形成是由於水在結冰過程中的體積膨脹(密度變小)所導致的。本實驗中使用大小不同的水滴並改變水滴初始溫度、接觸面種類、接觸底座溫度、相對濕度及接觸面的傾斜角度，觀察不同條件下水滴結冰過程。實驗結果發現冰珠會因條件不同生成具有稜邊或圓滑的表面，並在冰珠上端生成尖頂。本文嘗試使用簡單的模型來解釋此種奇異點(singular point)形成機制及冰珠表面的幾何形狀。

冰珠上的奇異點

壹、研究動機

上物理課時，老師提到當水滴滴到不同的接觸面時，由於內聚力及附著力的影響，會形成不同的接觸角[1]。我們很好奇那水在冰上時，接觸角會如何變化呢？我們將水滴降溫，看到水滴形成冰珠的頂部出現了如洋蔥狀的尖頂(如圖 1-1a)，並在尖端部分長出樹枝狀般的冰晶(如圖 1-1b)；更奇怪的是有時水滴結冰後的冰珠表面呈現稜邊的分佈(如圖 1-1c)，這些奇特的現象引起我們強烈的好奇心，想要一探究竟。

		
圖 1-1a 冰珠上形成的尖頂照片	圖 1-1b 尖端部分生成樹枝狀般的冰晶	圖 1-1c 冰珠表面形成的稜邊分布

貳、研究目的

- 一、使用大小不同的水滴及不同接觸面，改變水滴的溫度、接觸底座的溫度、水滴週遭的空氣濕度與接觸面的傾斜角度，並紀錄它們在低溫下形成冰珠的過程。
- 二、觀察水滴結冰時的冰珠表面的特殊外觀及尖頂生成，並分析其產生的機制。

參、研究設備與器材

- 一、不同規格之針筒、滴管及微量分液器
- 二、致冷晶片、散熱風扇及 12V 電源供應器。
- 三、筆記型電腦及數位攝影機。
- 四、投影片、M 牌封口膜(parafilm)、聚丙烯塑膠袋等不同接觸面。
- 五、紅外線溫度計(-30°C-300°C)、濕度計。

肆、研究過程或方法

一、理論探討

1、水滴結冰過程探討

水滴結為冰珠後，頂部出現了如洋蔥狀的尖頂(奇異點)這種涉及表面張力達成平衡後形成的尖點，具有有限大小的曲率。眾所周知表面張力不喜歡尖銳之處，它是傾向於阻止這些尖點的形成。所以尖點結構的形成過程是複雜且需要較高能量的。

要對冰珠做一量化的模型分析，我們必須知道在結冰過程中，水冰接觸面完整形狀的變遷，而水冰接觸面被稱為冰前(ice front)。此變遷過程中牽涉到水滴的熱量轉換。除此之外，在三相(水、冰、水蒸氣)接觸線的動態變化也與本研究相關。

參考他人的模型[2]想法如圖 4-1 所示，此模型假設冰與水界面成水平分布，結冰過程沿著水與水蒸氣界面，以動態接觸角 θ 來決定。而以下討論可看出冰珠上的奇異點形成是由於水在由液態形成固態時的體膨脹所造成的。

以下是相關的模型描述：

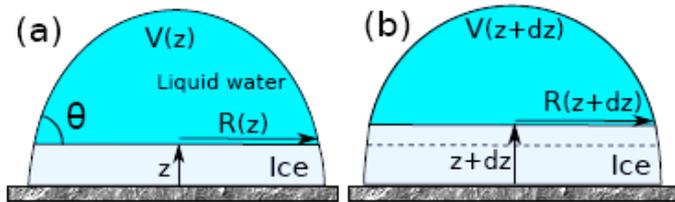


圖 4-1 水滴結冰的模型示意圖

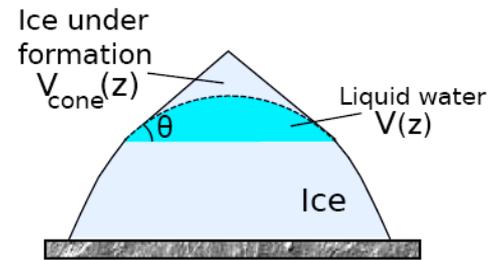


圖 4-2 水滴結冰末段過程中液態水與固態冰之分布示意圖

如圖 4-1 之水滴在接觸面上起始半徑為 R_0 ，而結冰過程中任一時刻，上方液態底部支半徑為 R ，上方液態體積為 V ，而水與冰界面形成的接觸角為 θ 。以上所有的物理量為冰層厚度 z 之函數。以毫米尺寸的水滴而言，水滴在接觸面上會形成圓帽狀。大顆的水滴會因重力影響變得較扁平。此處我們主要討論圓帽形的幾何分析。

$$\frac{V_{sc}}{R^3} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{\sin^3 \theta} \right) \text{----- (4-1)}$$

(1)式中 sc 的下標表示圓帽 (spherical cap)。

假設結冰過程只有沿著水和水蒸氣的界面，可以得到下式

$$dR = -\frac{dz}{\tan \theta} \quad \text{-----(4-2)}$$

依照質量守恆定律，由 4-1 圖可看出固態冰增加之質量 $\rho_s dV_s$ 應等於液態水減少的質量 $-\rho_l dV$ ，此處 ρ_s 及 ρ_l 分別代表固態及液態下的密度。

利用 $V_s = \pi R^2 dz$ 可獲得

$$dV = -\frac{\rho_s}{\rho_l} \pi R^2 dz \quad \text{-----(4-3)}$$

由(4-2)(4-3)二式整理可得出此系統中二個耦合的微分方程式

$$\frac{dR}{dz} = -\frac{1}{\tan \theta} \quad \text{-----(4-4)}$$

$$\frac{dV}{dz} = -v\pi R^2 \quad \text{-----(4-5)}$$

此處我們定義 $v = \frac{\rho_s}{\rho_l}$ -----(4-6) 為密度比

此處可將(4-1)、(4-4)、(4-5)式做微分運算，將其改寫為下列形式

$$\frac{d\theta}{dz} = -\frac{1}{R} [v - (1-v)(2 \cos \theta + \cos^2 \theta)] \quad (4-7)$$

因為本實驗使用的對象為水滴 $v = \frac{\rho_s}{\rho_l} = 0.9$

圓帽的體積在 θ 角甚小時，可近似為

$$\frac{V_{sc}}{R^3} \cong \frac{\pi}{4} \theta \rightarrow \frac{1}{\tan \theta} \cong \frac{\pi R^3}{4V} \quad \text{----- (4-8)}$$

此處再定義另一個參數 $y = z_0 - z$ ，可得出

$$\frac{dR}{dy} = \frac{\pi R^3}{4V} \quad \text{----- (4-9)}$$

$$\frac{dV}{dy} = v\pi R^2 \quad \text{----- (4-10)}$$

若利用指數律形式解，可令

$$R = Ay^\alpha, V = \pi By^\beta \quad \text{-----(4-11)}$$

若是圓錐型狀的解為 $\alpha = 1(\beta = 3)$ ，然而圓帽對應的情形為 $\alpha = \frac{1}{2}(\beta = 2)$ 。 α 、 β 之值可由

指數律(power law)形式解的關係式來決定：

$$\alpha Ay^{\alpha-1} = \frac{A^3}{4B} y^{3\alpha-\beta} \quad \text{-----(4-12)}$$

$$\beta B y^{\beta-1} = \nu A^2 y^{2\alpha} \quad \text{-----(4-13)}$$

由(4-12)、(4-13)式整理可得到 $2\alpha - \beta + 1 = 0 \quad \text{-----(4-14)}$

代回(4-12)、(4-13)式整理可得 $\frac{A^2}{B} = 4\alpha = \frac{\beta}{\nu} \quad \text{-----(4-15)}$

將(4-20)、(4-21) 2 式聯立求解可得到 $\alpha = \frac{1}{4\nu - 2}$, $\beta = \frac{4\nu}{4\nu - 2} \quad \text{-----(4-17)}$

當 $\nu = 0.9$ 時，而尖頂部分對應的曲率若為 κ ，則 $\kappa = \frac{R}{(1 + R^2)^{3/2}} \propto y^{1-2\alpha}$ 。

因此在頂端位置($y=0$)會於 $\frac{1}{2} < \alpha < 1$ 之範圍收斂，故這些球帽狀的水滴在結冰時所形成的尖端仍是有限的曲率。

2、致冷晶片的基本工作原理

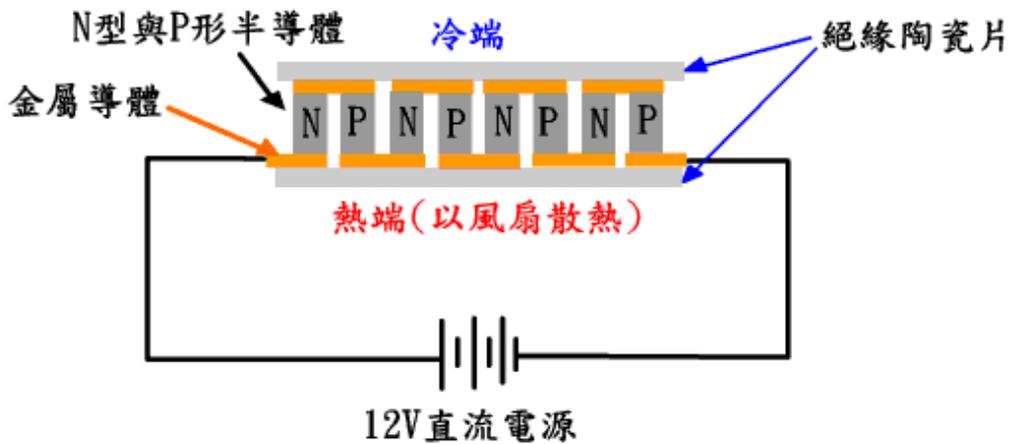


圖 4-3 致冷晶片的示意圖

電流由 N 型元件流向 P 型元件的接頭吸收熱量，成為冷端，電流由 P 型元件流向 N 型元件的接頭釋放熱量，成為熱端。本實驗後期以此裝置取代冰塊形成低溫表面。

3、冰晶的聚合(Ice Crystal Aggregation)

宏觀的冰是多晶的分布，但在研究冰的晶體結構時使用的是單晶的冰晶。人們利用 X 光繞射對冰晶的結構進行一系列的探究，研究發現冰晶屬於六方晶系晶體，如示意圖 4-4 所示。如圖 4-4 冰晶結構示意圖所示，冰晶是由多層以六邊形網格狀排列的水分子組成的，其中每片單層冰晶都被稱作「基面」(basal plane)，冰晶基面的法線稱爲冰晶的「光軸」或「c 軸」。基面以垂直於光軸的方式疊加、結合。因爲同基面的水分子之間通過較強的氫鍵相連，而相鄰基面間的水分子則以較弱的凡得瓦力相連，所以不同基面間容易出現滑移。[3]

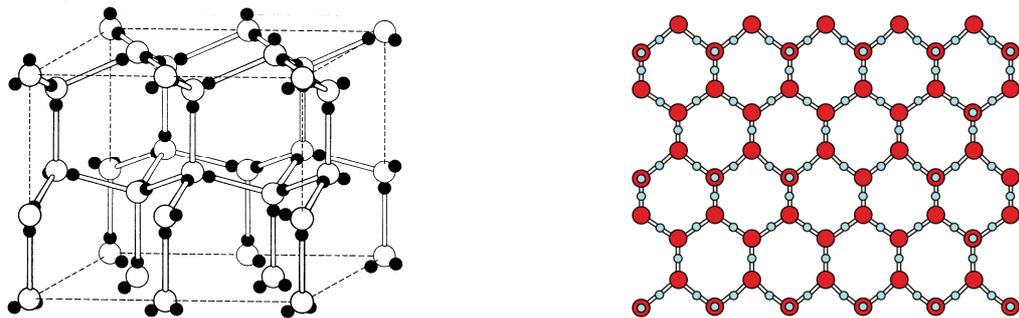


圖 4-4 冰晶結構示意圖 左：垂直於光軸觀測 右：平行於光軸觀測 圖片取自參考資料[3]

將一滴水冷卻至冰點以下，它可能不會結冰，因爲水滴裡的水分子不斷的熱運動會抑制水的凝固現象，使水滴在攝氏零下 10 度時仍呈現液態而不結冰(如圖 4-5)，稱爲過冷水 (super-cooling)[4]。過冷水現象在純淨水滴較常見，但在大氣層中的水滴，因爲有灰塵及其它粒子作爲結晶核，過冷水現象較少發生。小分子的團簇(cluster)排列後，當分子團簇的大小超過某臨界值時，就能繼續增大而形成初始的冰晶胚胎(結晶核)。

若冰晶在生長期間有充足的時間下，個別的冰晶會結合(coalesce)在一起形成長鏈狀的結構[5]，如圖 4-6 所示。但由單獨的冰晶聚合而成的鏈狀晶體，其光學性質是不同於個別冰晶的。

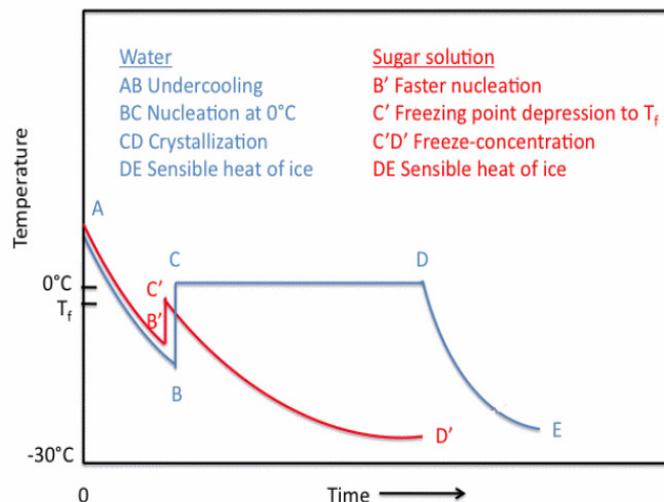


圖 4-5 水滴結冰形成過冷水之溫度-時間關係圖[4]

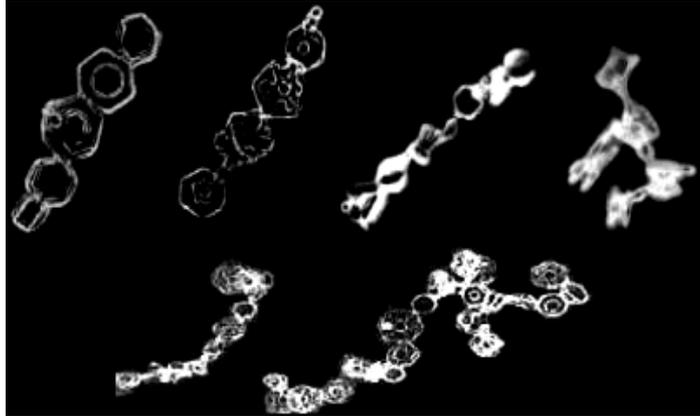
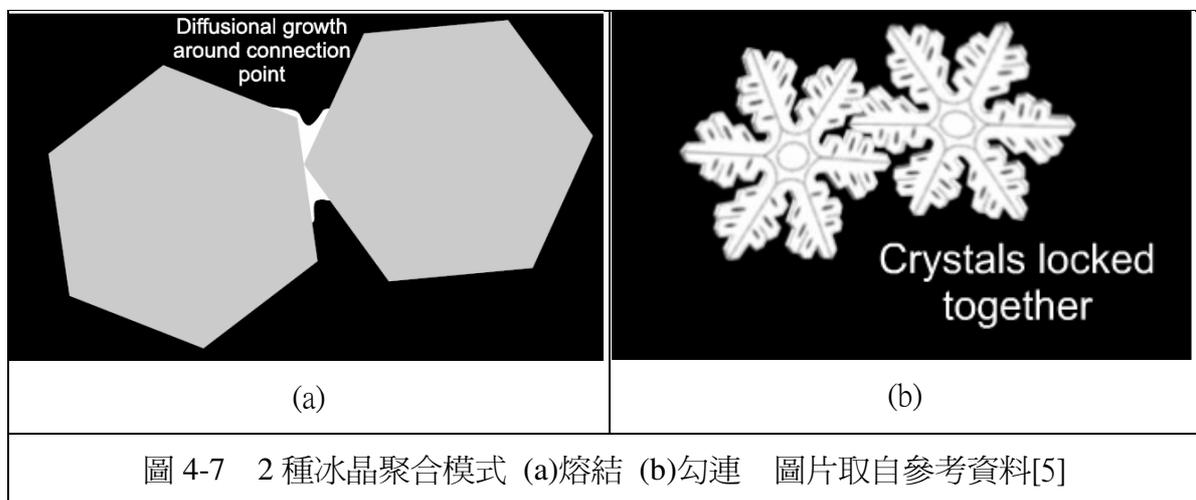


圖 4-6 30 - 50 μm 片狀(plate)的冰晶聚合後形成的鏈狀結構，圖片取自參考資料[5]

在大自然中使冰晶聚集的方式大約可分為 4 種[5]：

- (1)表面的吸附(Surface Adhesion)：此效應與溫度有關，在凝固點以下，溫度越高，冰晶越容易黏著於冰的表面。
- (2)熔結(Sintering)：當 2 冰晶接觸時，水蒸氣會擴散到此接觸點附近凝華，造成冰晶固結，如圖 4-7(a)所示。
- (3)勾連(interlocking)：當 2 冰晶碰撞時，會彼此扣合在一起，如圖 4-7(b)所示。
- (4)電場效應(electrical)：如雷電的影響。



二、實驗方法

一開始我們直接將水滴輕放在平整的冰塊上，但水滴很容易攤開成一片，無法清楚觀察水結冰過程中產生奇異點的行為。所以要設法找出可形成大接觸角的接觸表面，以便有效觀察水結冰過程中的奇異點生成現象。我們參考科展作品[6]找出接觸角較大的表面如投影片、M 牌封口膜(parafilm)、及聚丙烯塑膠袋三種。而體積同為 $20.0 \mu\text{l}$ 的水滴輕放在不同

表面上的照片及對應的接觸角如圖 4-8 所示。圖 4-8 中的藍色部份是爲了方便拍攝水滴結冰過程中的冰前位置，所以用藍色奇異筆畫在接觸面底部。清晰拍攝出結冰過程中液態與固態的界面，才能分析結冰過程中冰的上端半徑與結冰高度。我們嘗試了多種方法，都無法清楚拍到界面的分布，後來我們想到冰和水的透光與折射率不同，何不利用某種顏色的色光製造出不同顏色的層次分佈，藉以觀察出清晰的界面，結果以藍色奇異筆畫在接觸面底部的效果最好。

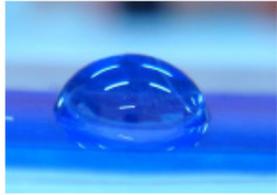
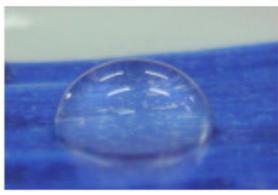
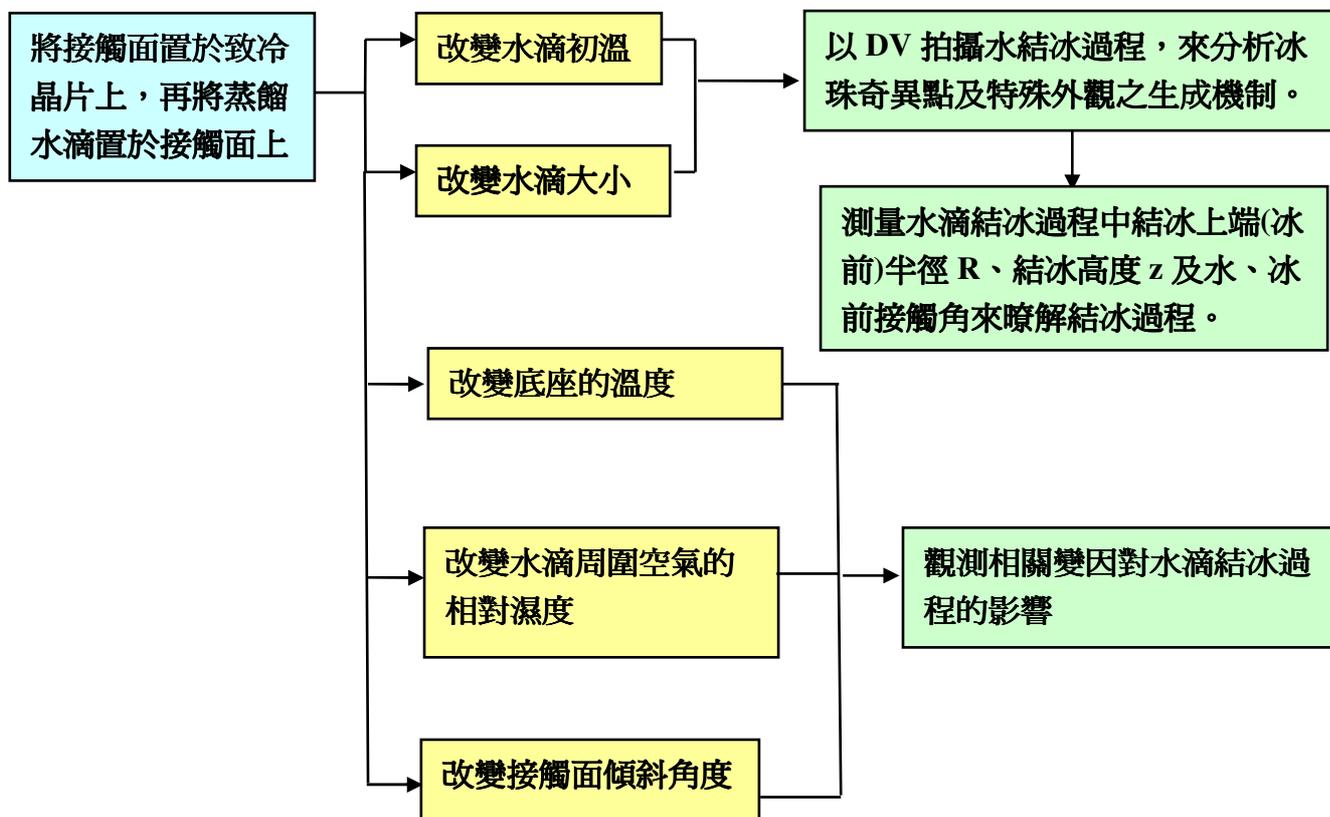
照片			
接觸角(度)	75.4	78.3	82.9
接觸面種類	投影片	M 牌封口蠟膜 (parafilm)	聚丙烯塑膠袋

圖 4-8 相同大小的水滴($20.0 \mu\ell$)在不同接觸面照片

以下是我們進行實驗的流程簡圖



伍、實驗結果

(一)、不同接觸面的大小水滴的結冰過程

我們取 2 顆大小不同的水滴，其體積分別為 $20.0\ \mu\text{l}$ 、 $10.0\ \mu\text{l}$ 放在不同的接觸面(下方置有冰塊)觀察水滴結冰的情形(底座溫度為 -18.5°C ，水滴起始溫度 20.0°C)。照片中箭頭指示為冰前位置，結冰過程中冰前逐漸延法線方向往上移動。

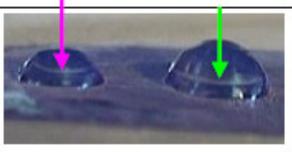
照片				
時間 (s)	0	22	40	85

圖 5-1 a 大小水滴置於投影片上在結冰過程中不同時刻的照片

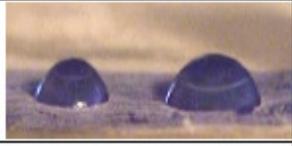
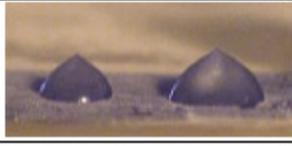
照片				
時間 (s)	0	20	40	78

圖 5-1 b 大小水滴置於 parafilm 上於結冰過程中不同時刻的照片

照片				
時間 (s)	0	20	40	80

圖 5-1 c 大小水滴置於聚丙烯塑膠袋上的結冰過程在不同時刻的照片

(二)、不同初溫的水滴在接觸面上的結冰過程

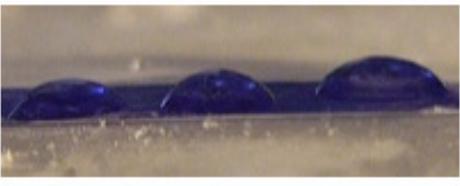
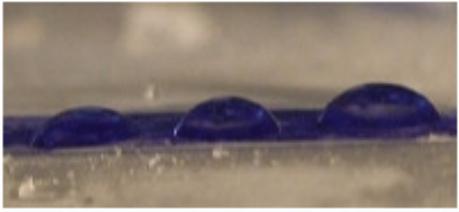
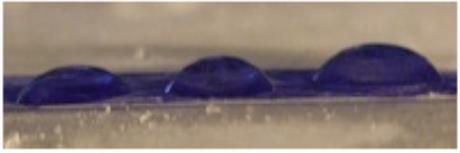
照片		
時間(s)	3	22
照片		
時間(s)	40	64

圖 5-2a 不同初溫水滴於結冰過程不同時刻的照片
(水滴由左至右起始溫度分別為 60°C 、 20°C 、 0°C ，接觸面：投影片底座，底座溫度為 -18.5°C)

照片		
時間(s)	0	20
照片		
時間(s)	40	80

圖 5-2b 不同初溫水滴於結冰過程不同時刻的照片
(水滴由左至右起始溫度分別為 60°C 、 20°C 、 0°C ，接觸面：塑膠袋，底座溫度為 -18.5°C)

(三)、不同底座溫度下的冰珠照片(室溫 27°C、水滴大小 40 μl 、相對濕度 50%)

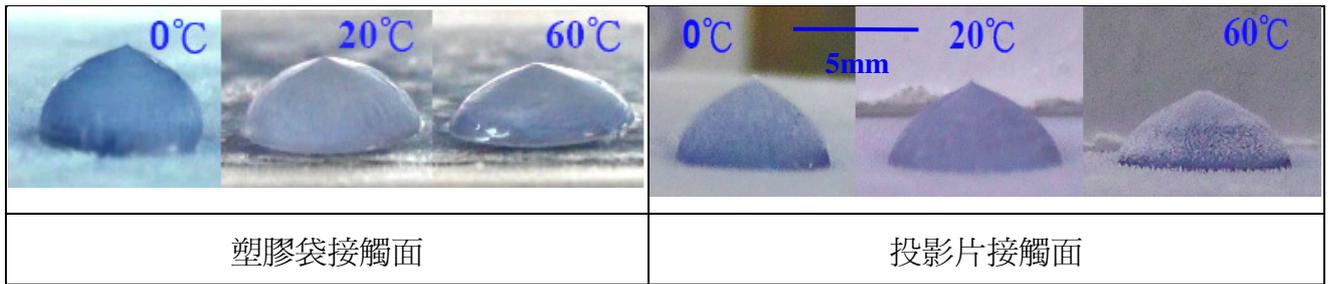
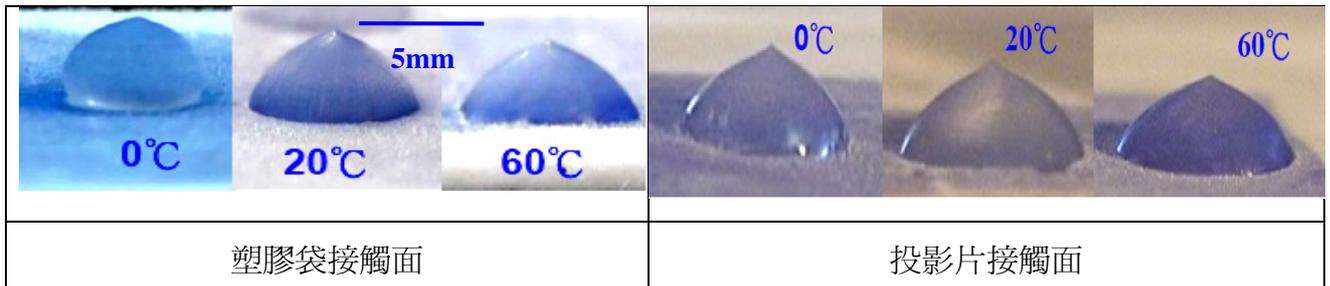


圖 5-3a 水滴於**底座溫度為-30°C** 所形成的冰珠照片



5-3b 水滴於**底座溫度為-20°C** 所形成的冰珠照片

(四)、不同相對濕度下的冰珠照片(室溫 27°C、水滴大小 40 μl ，底座溫度為-20°C)

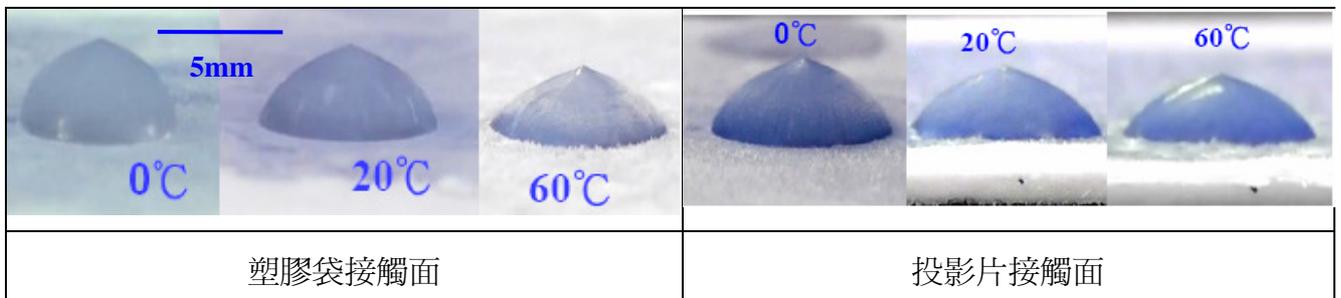


圖 5-4a 3 種初始溫度的水滴於**相對濕度 65%**所形成的冰珠照片(冰珠表面具有稜邊)

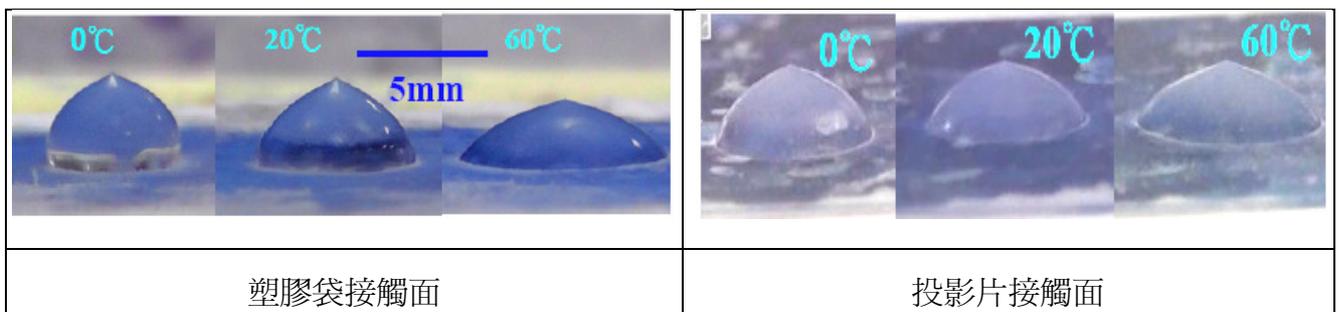


圖 5-4b 3 種初始溫度的水滴於**相對濕度 38%**所形成的冰珠照片(冰珠表面圓滑)

(五)、大小水滴在接觸面上以不同傾斜角下的的結冰過程(水滴起始溫度 20°C)

照片中箭頭指示為冰前位置，結冰過程中冰前也是逐漸延法線方向生長。

照片				
時間 (s)	8	13	24	31

圖 5-5a 大小水滴於結冰過程不同時刻的照片(接觸面投影片，傾斜角=60 度，底座溫度為-20.0°C)

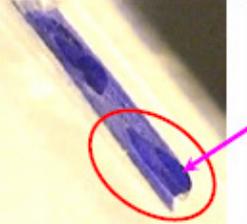
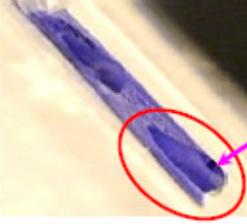
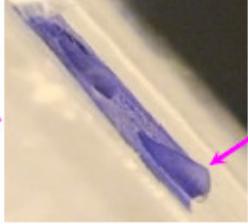
照片				
時間 (s)	10	30	40	55

圖 5-5b 大小水滴於結冰過程不同時刻的照片(接觸面：投影片，接觸面傾斜角=45 度，底座溫度為-20.0°C)

陸、研究分析與討論

實驗過程中，我們碰到幾天溼度很高(86%-92%)的日子，結果水滴都不太能結冰。所以空氣中的溼度(水蒸氣含量)會影響水滴結冰的現象。我們推測濕度過大造成不易結冰是由於水蒸氣含量過高時，容易增加水滴表面水氣的凝結效率，因而抑制了水滴結冰的凝固效率。所以水滴結冰過程除了溫度的影響外，水、冰、水氣的 3 相分布也對水滴結冰現象造成重大的影響。

另外因為我們使用的紅外線溫度計無法測量出水滴結冰過程中上方區域的液態溫度，所以無法定量分析出結冰過程中固態上端半徑 R 與高度 z 與冰、水間溫差的關係。以下是我們針對實驗結果，做出的討論。

一、水滴在不同條件下的結冰情形

(一)、大小水滴在 3 種接觸面的結冰情形

由前面圖 5-1 系列的照片可看出，水滴結冰形成的界面似乎是與接觸面平行的，而結冰是沿著與接觸面垂直的法線方向往上進行。但我們在大顆水滴結冰過程時將上方尚未結冰的水吸走，發現到**冰前其實是些微下凹(concave)**，呈現類似火山口的造型(如圖 6-1a 所示)，並非完全平行接觸面的，但本實驗所用水滴，下凹狀況較不明顯。這代表**水滴結冰時，水滴表面的結冰速率較中心處來得快**。初步觀察發現不論何種接觸面，小水滴結冰速率均較大水滴來得快。為了仔細探討水滴大小對結冰過程的影響，我們先對大小 2 種水滴($10.0\ \mu\text{l}$; $20.0\ \mu\text{l}$)，初溫均為室溫(20°C)時，於 3 種不同接觸面(投影片、封口蠟膜、聚丙烯塑膠袋)上拍攝影片每 2 秒取 1 張照片測量不同時刻 t 下，固態上方的半徑 R 、冰的高度 z 及接觸角 θ (如圖 6-1b)。將 $R-t$ 、 $z-t$ 、 $\theta-t$ 分別做圖得到圖 6-2、6-3 及 6-4 的關係圖。

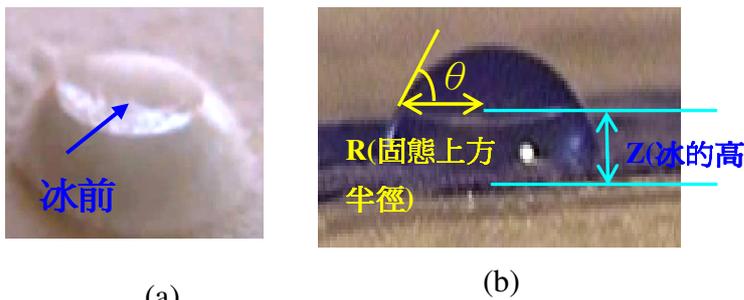


圖 6-1 (a)下凹的冰前照片 (b)水滴結冰過程中固態部分高度 z 、半徑 R 及接觸角 θ 示意圖

另外我們也將 $40.0\ \mu\text{l}$ 水滴結冰前後的外型作成 6-2 圖，由圖中可看出水滴結冰時主要是沿 z 方向產生膨脹。

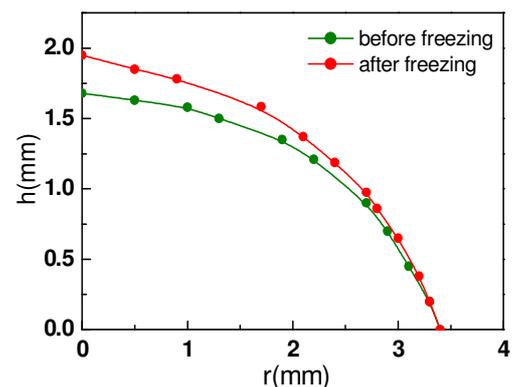


圖 6-2 水滴結冰前後外型變化關係

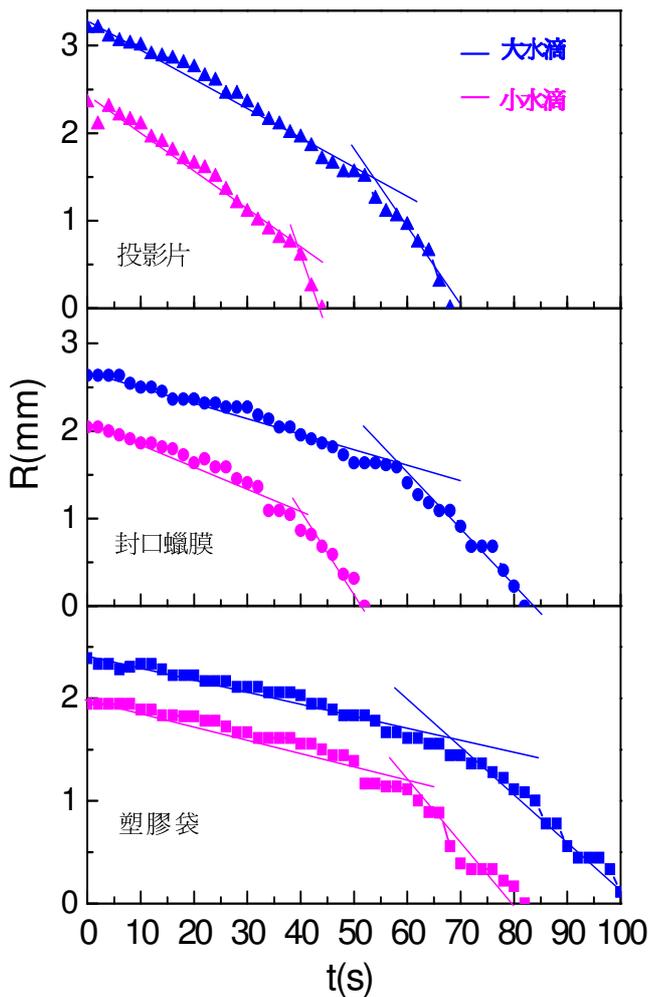


圖 6-3-1 3 種不同接觸面上，大小水滴結冰上端半徑 R 與時間 t 關係圖

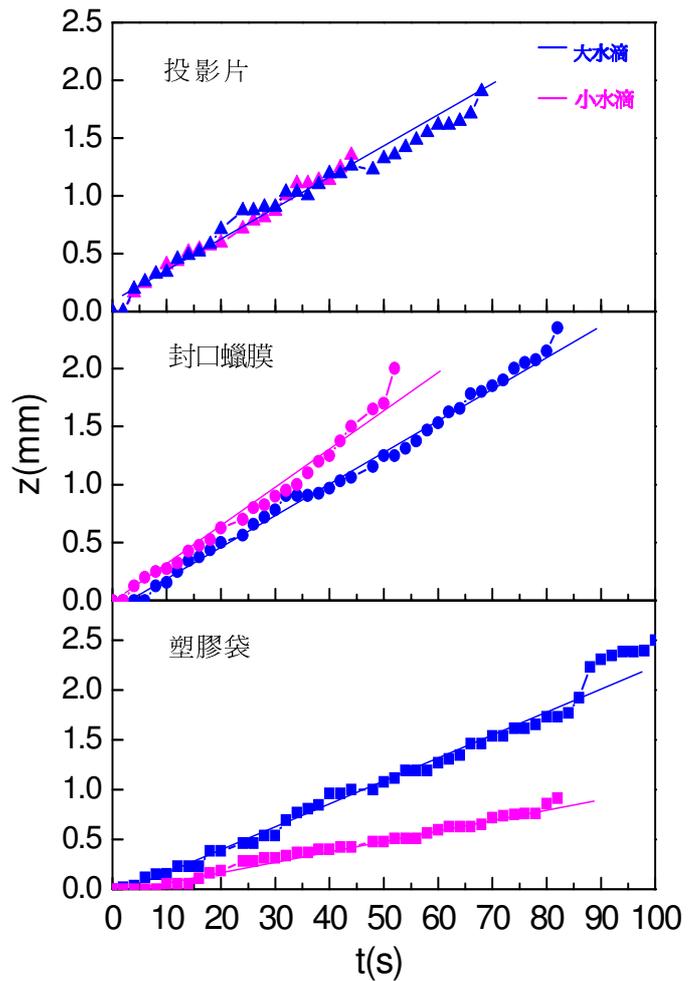


圖 6-3-2 3 種不同接觸面上，大小水滴結冰高度 z 與時間 t 關係圖

由圖 6-3-1 可看出不論何種接觸面，小水滴結冰速率均比大水滴來得迅速。而不管何種接觸面，結冰過程前大段時間固態上方半徑 R 隨時間呈現緩慢減少；但結冰末期 R 會隨時間產生驟降的現象。

而由圖 6-3-2 可看出在投影片的接觸面上，大小水滴結冰過程中在冰的高度 z 會隨時間近似線性的增加，且大小水滴中冰的高度 z 隨時間變化的情形非常接近。但在聚丙烯塑膠袋於開始 15 秒內、封口蠟膜的接觸面於開始 5 秒內，在 z 高度方向上幾乎沒有結冰的現象，而後結冰高度對時間呈近似線性的結果。

封口蠟膜上小水滴的 $\frac{dz}{dt}$ 較大水滴快，但聚丙烯塑膠袋上小水滴的 $\frac{dz}{dt}$ 較大水滴慢。所以大小水滴其 z-t 圖形會因接觸面改變就呈現不同的分布。而不論大小水滴在 3 種接觸面上的結冰速率都是投影片>封口蠟膜>塑膠袋。

我們推測結冰過程中，冰的高度 z 隨時間近似線性的變化，可能是因近似穩定的熱傳導過程所造成的。而結冰末期，固態冰在 R (半徑)方向的迅速減少及 z 方向的穩定增加可看出冰珠上方會有產生尖端的趨勢。

圖 6-4 顯示在相同的接觸面及初溫下，大水滴的接觸角幾乎都較小水滴來得大。但因接觸角會受到溫度、水滴大小、接觸面等變因的影響，而降溫過程中因無法測出冰珠上方尚未結冰的水溫，所以在此沒有比較大小水滴在不同溫度的接觸角。

而由圖 6-4 可看出結冰過程中，接觸角會隨時變化的，稱為動態接觸角。此動態接觸角在結冰過程中呈現逐漸減少的現象，同時也有近似階梯狀的分佈。這代表接觸角雖隨時間改變，但在某些時段內可視為固定的接觸角。

為了更清楚看出接觸角階梯狀的變化，我們以聚丙烯塑膠袋上的小水滴為例，將其接觸角 θ 對結冰高度 h 做圖得到圖 6-5 (a)的圖形，並對其結冰後的冰珠照片加以比對發現冰珠的幾何外緣近似由 3 段線段組成，所以會有 3 層階梯狀分布的接觸角如圖 6-5 (b)所示。

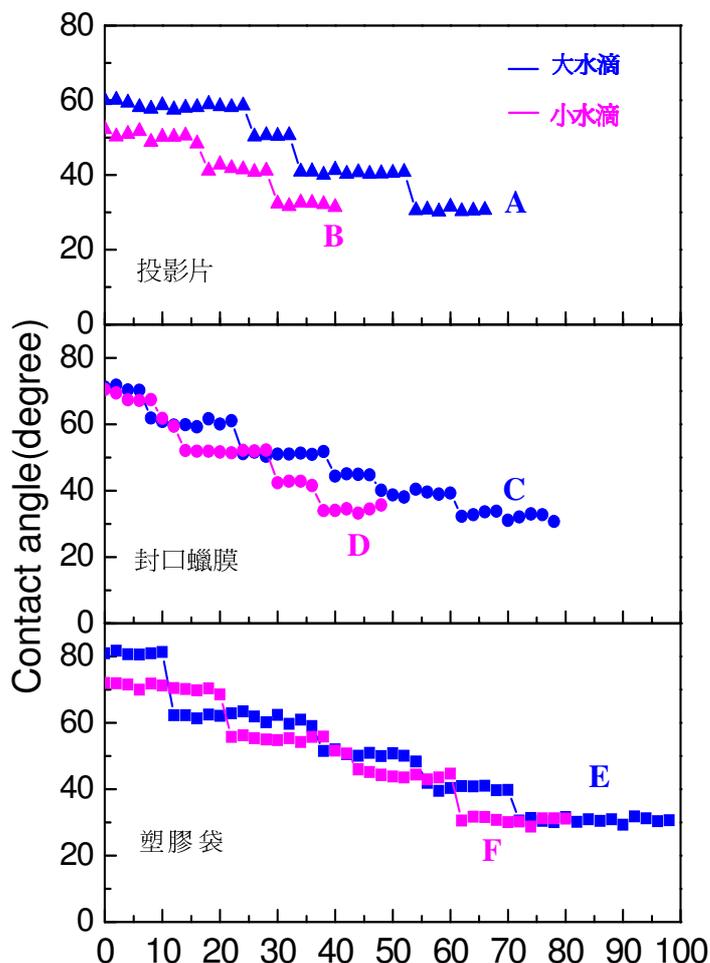


圖 6-4 3 種不同接觸面上，大小水滴接觸角 θ 與時間 t 關係圖

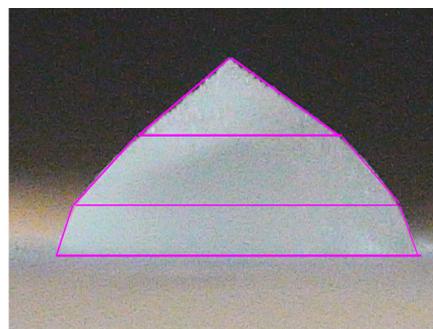
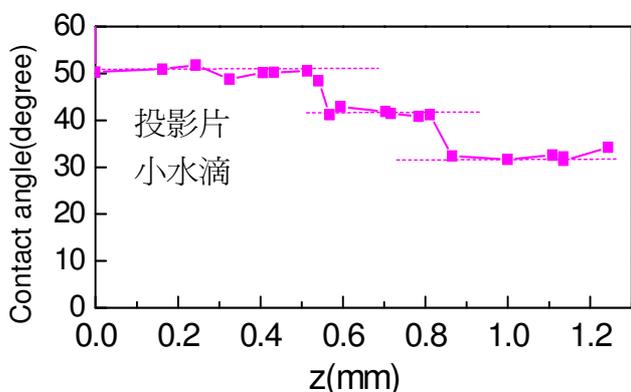


圖 6-5 (a)投影片上小水滴接觸角 θ 與結冰高度 z 關係圖 (b)冰珠外緣的層狀分布

此種階梯狀分布的形成原因我們並不清楚，初步推測可能和水結冰時，一方面水的表面張力維持上方的球帽狀，下方凝固的冰產生的體膨脹以及水蒸氣分子的凝華，3種作用平衡的結果造成如圖 6-5(b)中冰珠表面近似數段的直線分布，而非一種連續變化的弧線，這也就是圖 1-1c 中冰珠表面形成稜邊分布。

接著我們將圖 6-4 中測量到的 6 顆冰珠的分層式接觸角，做出如表 6-1 所示的分布結果。

冰珠 編號	A	B	C	D	E	F
第 1 段 接觸角	$61.0 \pm 2.0^\circ$	$51.5 \pm 1.8^\circ$	$70.0 \pm 1.5^\circ$	$71.0 \pm 2.5^\circ$	$80.5 \pm 1.5^\circ$	$70.0 \pm 2.2^\circ$
第 2 段 接觸角	$50.0 \pm 1.4^\circ$	$42.0 \pm 1.7^\circ$	$60.5 \pm 2.3^\circ$	$50.0 \pm 1.8^\circ$	$61.5 \pm 2.3^\circ$	$55.0 \pm 1.6^\circ$
第 3 段 接觸角	$41.0 \pm 2.0^\circ$	$31.5 \pm 1.2^\circ$	$51.5 \pm 1.6^\circ$	$41.0 \pm 1.5^\circ$	$52.0 \pm 1.7^\circ$	$40.5 \pm 2.0^\circ$
第 4 段 接觸角	$30.5 \pm 2.1^\circ$		$42.0 \pm 1.4^\circ$	$33.5 \pm 3.2^\circ$	$38.0 \pm 1.5^\circ$	$31.5 \pm 1.5^\circ$
第 5 段 接觸角			$32.0 \pm 2.5^\circ$		$30.0 \pm 2.1^\circ$	

表 6-1 6 顆冰珠分層式接觸角的分布結果

由表 6-1 可看出除了紅色部分標示外，大多數的分段式接觸角都是以接近 30° 、 40° 、 50° 、 60° 、 70° 、 80° 的不連續角度呈現。若考慮表面張力及水結冰時的體膨脹現象會造成階梯狀的接觸角分佈，但體膨脹形成的微觀機制是因液態水分子原來可以較自由的運動，但溫度下降，水分子間藉由氫鍵沿特定方向排列凝固成固體。分子是奈米級尺寸，但水滴結冰是毫米級尺寸，數量級相差太大，所以我們認為要由微米級的冰晶聚合機制來討論稜邊生成的原因，後面我們會對此特殊現象做出較詳細的分析。

(二)、不同初溫的水滴在 2 種接觸面的結冰情形

爲了探討溫差對結冰過程的影響，將不同接觸面(投影片、聚丙烯塑膠袋)上不同起始溫度(0°C、20°C、60°C)的水滴(40.0 μl)分別作其對應的 R-t(圖 6-6a)、z-t 圖(圖 6-6b)及 θ -t 圖(圖 6-6c)去觀察它們隨時間變化的關係，此時底座溫度爲-18.5°C，室溫 22°C，相對溼度 46%。在此我們沒有做封口蠟膜的接觸面探討，是因爲在實驗中發現當 60°C 的水滴置於封口蠟膜，會造成接觸面熔化變得不平整。

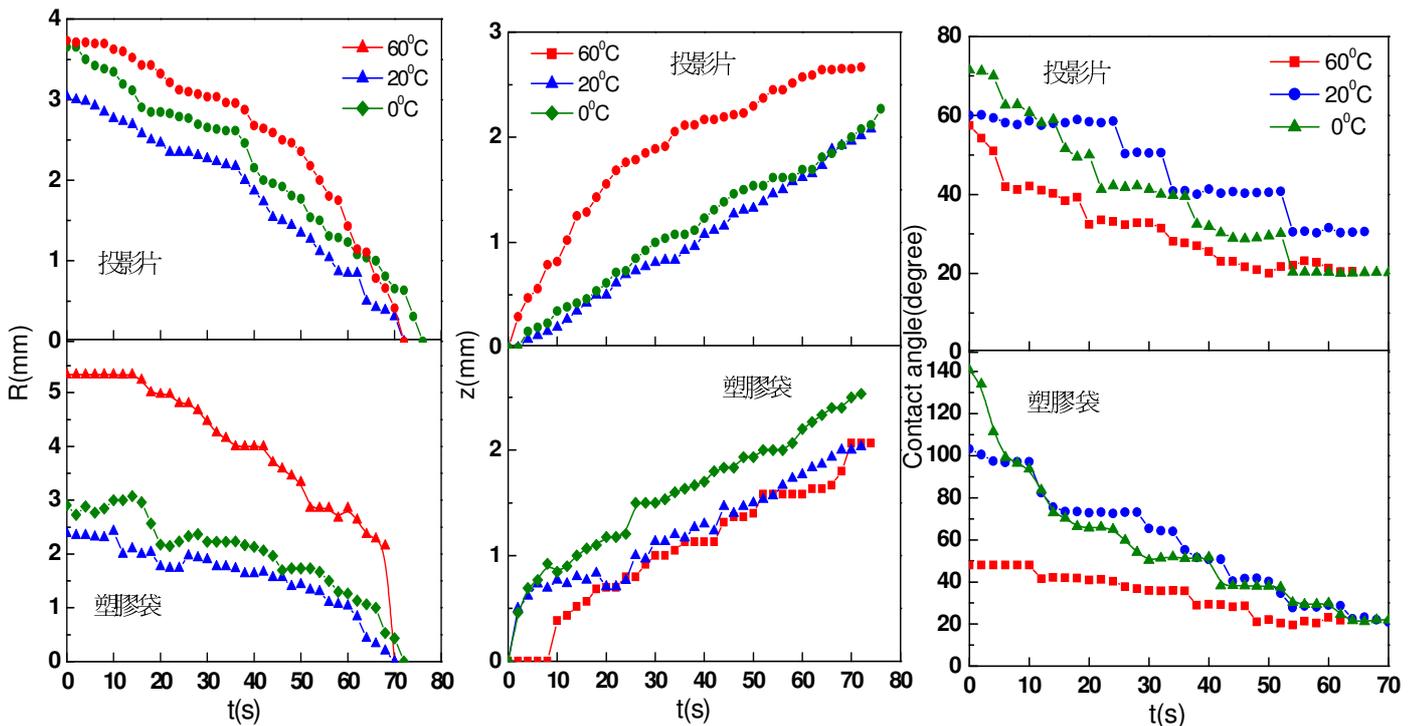


圖 6-6 3 種初始溫度的水滴在 2 種不同接觸面上，左：冰前半徑 R-t ；中：結冰高度 z-t ；右：水與冰前之接觸角 θ -t 之關係圖。

由圖 6-6 左看起來投影片、聚丙烯塑膠袋 2 種接觸面，R(半徑)方向的結冰速率都是 60°C 較快完成結冰。而塑膠袋上 0°C 的水滴初始接觸角爲鈍角，所以冰前的半徑會先增加再減少。而由圖 6-6 中可看出溫差對 z(高度)方向的結冰影響，在投影片上不同初溫的水滴之 $\frac{dz}{dt}$ 在 0°C、20°C 近似相等，但在 60°C 時的結冰前期， $\frac{dz}{dt}$ 要較 0°C 及 20°C 來得快，但後半期的 $\frac{dz}{dt}$ 就又要和 0°C、20°C 的接近。而塑膠袋上水滴結冰速率 $\frac{dz}{dt}$ 在結冰初期 9 秒內時以 0°C 最快；但之後三者的 $\frac{dz}{dt}$ 接近。

由圖 6-6 中可看出在結冰初期 9 秒內同樣 60°C 的水滴在塑膠袋上完全沒有結冰，但

在投影片上結冰速率很快，由此可看出 2 種接觸面對於水滴在 60°C 下導熱性的差別。但整體而言不論是投影片或塑膠袋，都是 60°C 最先完成結冰。此點讓我們驚訝，因為直觀認定 0°C 結冰應最快，可是卻是 60°C 最快。為何呢？

由熱傳導關係式 $\frac{dQ}{dt} = -kA \frac{dT}{dz}$ (6-1) Q：熱量；t：時間；k：熱導係數；A：面積；

$\frac{dT}{dz}$ ：溫度梯度。

由此式可看出在 60°C 下，水滴與接觸面間的**溫度梯度最大**，且 60°C 的水滴和接觸表面的接觸角都是最小的，也就是水滴越扁平，**A 值越大**，所以雖然初溫最高，結冰卻最迅速。

由圖 6-6 右也可看出 3 種初始溫度的水滴不論在何種接觸面，均是**溫度越低，初始接觸角越大**。條件相同的水滴在塑膠袋的接觸角要較投影片來得大。

在不同接觸面上不論何中初溫的水滴，其內液態水與固態冰間的接觸角隨時間緩步下降，但其中仍有近似階梯狀的分佈。但塑膠袋上 0°C、20°C 的水滴其接觸角是鈍角(如圖 6-7)，10 秒內水與冰前接觸角迅速下降成為銳角。但 10 秒後仍呈現近似階梯狀的分佈

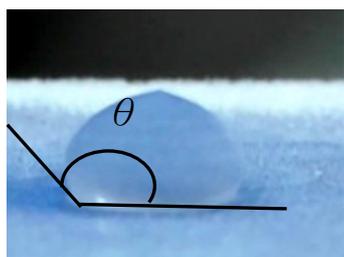


圖 6-7 初溫 0°C 的水滴置於塑膠袋上接觸角為鈍角之圖片

(三)、底座溫度對水滴結冰的影響

為了解底座溫度對水滴結冰的影響，我們觀察底座為 -20°C 與 -30°C 的 40 μl 水滴結冰情形(室溫均為 28.0°C，相對溼度約為 50%)。

1. 底座 -30°C 的水滴結冰情形

實驗中拍攝 2 種接觸面在不同的低溫下的結冰過程是有所不同的。在**投影片**上的不同起始溫度(0°C、20°C、60°C) 3 種水滴與塑膠袋上的 60°C 的水滴結成的冰珠，如圖 5-3-a 及 5-3-b 在底座 -30°C 的結冰情形與實驗結果(二)的情形類似，**最後也是形成了具有稜邊與尖頂的冰珠**，在此不再詳細討論。但在塑膠袋上的 0°C、20°C 的冰珠則呈現光滑的表面，並無明顯稜線生成。以下我們特別對圓滑表面的冰珠結冰過程加以說明。

圖 6-8-1 為初溫 0°C 的水滴置於 -30°C 的**塑膠袋**接觸面上的結冰情形。在放置到接觸面 19 秒內，冰前逐漸上升，但在 19 秒時上方剩餘液態表面瞬間結了一層薄冰，而後內部的水再逐漸往上結冰。圖 6-8-2 為初溫 20°C 的大水滴置於 -30°C 的塑膠袋接觸面上的結冰情形。在放置到接觸面 28 秒內，水滴完全沒有結冰的現象，但在 29 秒時水滴表面瞬間結

了一層薄冰，而後內部的水再逐漸往上結冰。此種狀態下最後結成的冰珠雖然最後還是形成了尖頂，但冰珠表面較無明顯稜邊生成，表面接近原來水滴的球帽狀。球帽狀外型的冰珠，在結冰中冰前與水間的接觸角隨高度變化的關係是一個連續的分布(如圖 6-9)，而不是之前圖 6-5(a)中近似階梯狀的分布，圖 6-9 中圖形中平緩的部份是接近尖頂生成位置。

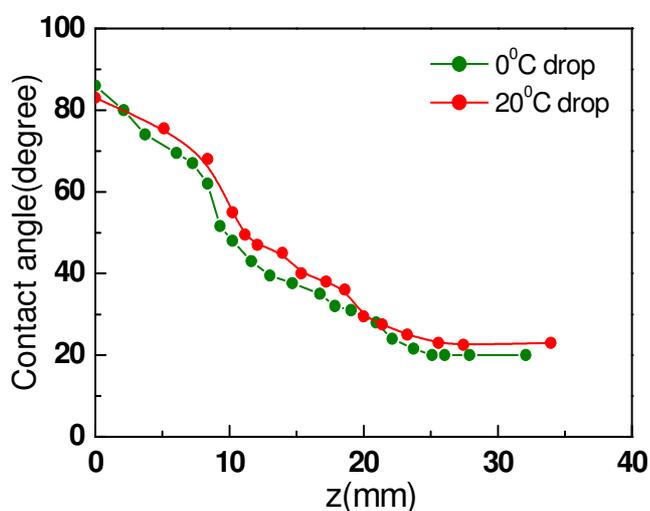
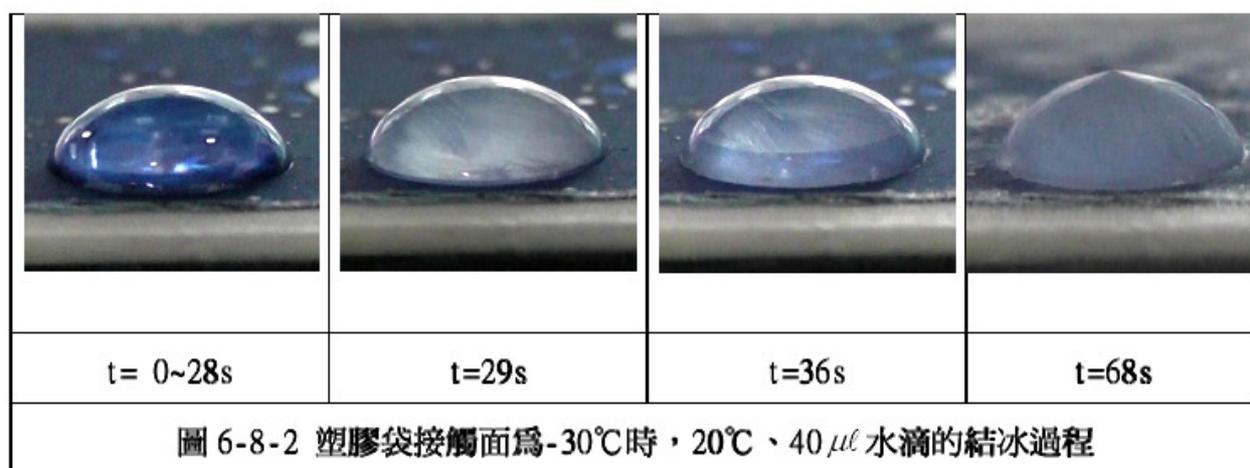
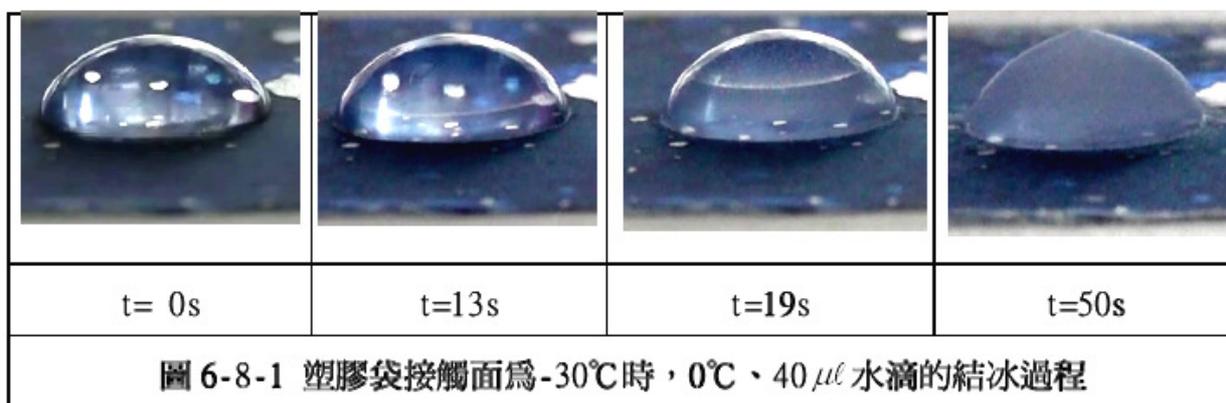


圖 6-9 0°C、20°C 水滴於-30°C 的塑膠袋接觸底座，其結冰高度與接觸角之關係圖。

2. 底座-20°C的水滴結冰情形

不論**投影片**或**塑膠袋**上 3 種初始溫度(0°C、20°C、60°C)的水滴在**-20°C 底座結冰時，最後形成的冰珠都是表面具有稜邊與尖頂的**。(如圖 5-3b)所示。此處我們將 2 種不同底座溫度、2 種接觸面、3 種初始溫度的水滴完成結冰過程所需的時間，做出表 6-2，可進一步比較底座溫度對結冰時間的影響。由表 6-2 中可看出**底座溫度越低，結冰越迅速**。而條件相同下，**塑膠袋的結冰時間較投影片短**。根據觀察，**底座溫度對水滴初始接觸角影響甚小**。

接觸面		塑膠袋			投影片		
水滴初溫		0°C	20°C	60°C	0°C	20°C	60°C
底座溫度	-30°C	21.0s	30.2s	25.1s	46.0s	79.0s	44.0s
	-20°C	45.2s	49.6s	44.6s	48.6s	95.3s	87.0s

表 6-2 2 種底座溫度下各種水滴結冰完成所需之時間。

由表 6-2 可看出底座溫度越低，因此時溫度梯度較大，造成結冰時間越短。而水滴周遭空氣溫度較低，氣態水分子的動能較少，氣態水分子擴散至水滴表面時易與冰晶熔結，所以結冰較迅速，甚至會造成水滴形成過冷水後，表面會突然結出一層薄冰。而水滴在底座-20°C及-30°C結冰時只要表面沒有形成薄冰，都會形成明顯的稜邊。水滴不論何種情況都是在投影片結冰較慢，可能因投影片較厚導熱較差有關。

(四)、水滴周圍**空氣相對濕度**對水滴結冰的影響

爲了解**週遭的空氣濕度**對水滴結冰的影響，我們觀察相對溼度爲 38%與 65%的水滴結冰情形(室溫均爲 28.0°C)。實驗中拍攝接觸面在不同的濕度下的結冰過程是有所不同的。

1. 相對溼度爲 65%的水滴結冰情形

在圖 5-4a 拍出在-20°C，**相對溼度爲 65%的低溫表面結冰後所形成的冰珠表面幾乎都有明顯稜邊的生成**。

2. 相對溼度爲 38%的水滴結冰情形

圖 5-4-b 一系列的冰珠照片是由體積均爲 40.0 μl 的水滴，相對溼度爲 38%下，接觸表面爲-20°C的表面結冰後所形成。由圖 5-4-b 系列可看出相同體積，溫度越低的水滴，其與

接觸面的接觸角越大，而 0°C 時的接觸角約為 143° 的鈍角。初溫 0°C 的大水滴置於 -20°C 的投影片接觸面上的結冰情形也是在水滴表面瞬間結了一層薄冰，而後內部的水再逐漸往上結冰。由圖 5-4-b 可看出在 -20°C，**相對溼度為 38% 的低溫表面結冰後所形成的冰珠表面幾乎都是球帽狀的圓滑外型，並無明顯稜邊的生成。**因為此時水滴表面容易先形成一層薄冰，所以不易形成明顯稜邊。其餘沒有先結出一層薄冰的水滴也因周圍水蒸氣不足，不易與表面之冰晶聚合成稜邊，故冰珠表面較圓滑。

此處我們也將 2 種不同相對溼度、2 種接觸面、3 種初始溫度的水滴完成結冰過程所需的時間，做出表 6-3，及各種狀態下水滴的初始接觸角做出表 6-4，可進一步比較相對溼度對結冰時間的影響。

接觸面		塑膠袋			投影片		
水滴初溫		0°C	20°C	60°C	0°C	20°C	60°C
相對溼度	38%	48.0s	26.0s	29.5s	75.2s	107.6s	90.3s
	65%	36.2s	27.0s	28s	48.6s	95.3s	87.5s

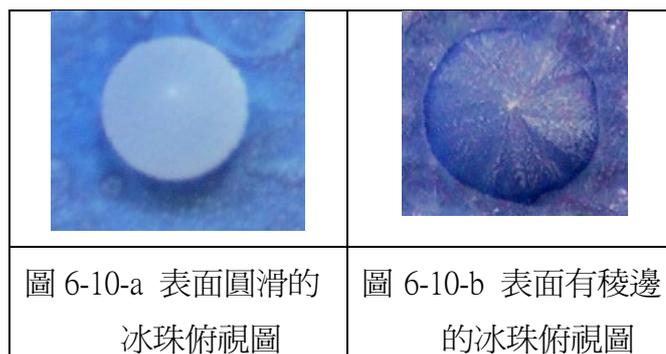
表 6-3 2 種相對溼度下各種水滴結冰完成所需之時間。

接觸面		塑膠袋			投影片		
水滴初溫		0°C	20°C	60°C	0°C	20°C	60°C
相對溼度	38%	143.2°	101.5°	64.5°	74.6°	65.0°	58.3°
	65%	134.6°	94.3°	61.1°	71.3°	61.2°	53.4°

表 6-4 2 種相對溼度下各種水滴之初始接觸角

由表 6-3 及 6-4 可得知在相對溼度越小，結冰時間越久，根據觀察相對溼度變大時的水滴初始接觸角會變小，底部的接觸面積會擴大，高度變少，會讓結冰時間縮短，尤其是以 0°C 的水滴接觸角隨溼度的變化最明顯，所以 2 種溼度結冰時間的差別最大。且相對溼度越小氣態水分子欲保持原有狀態，較少氣態水分子可參與凝華作用，液態水分子也較不

趨向固化，故較不利於結冰進行。在相對溼度較低(38%)時，水滴表面較容易先結一層薄冰，且缺乏水蒸氣分子的熔結作用，導致形成的冰珠表面較圓滑(如圖 6-10-a)。但在相對溼度較高(65%)時，水滴結冰過程是冰前逐步上升，冰晶有較充分的時間聚合，且水蒸氣分子較能與表面的冰晶熔結，並在冰珠表面形成稜邊。



(五)、接觸面的傾斜角對結冰過程的影響

由前面圖 5-5 系列的照片可看出，水滴落在傾斜的接觸面上，其形狀無法維持球帽狀而變成了如圖 6-11a 的形狀。由圖 6-11a 可看出水滴受到重力、表面張力及黏滯力的影響，部份高處的水往低處堆積，造成較高一側的水面呈現近似直線的分布，而低處的水面呈曲面分布。接著由圖 6-11b 可看出水滴結冰形成的界面仍是與接觸面平行的，所以結冰還是沿著與接觸面垂直的法線方向(溫度梯度方向)進行。為了探討接觸面傾斜角對結冰過程的影響，我們對 2 種傾斜角，在水滴初溫均為室溫下，投影片接觸面上拍攝相關的結冰過程如圖 5-5 系列。

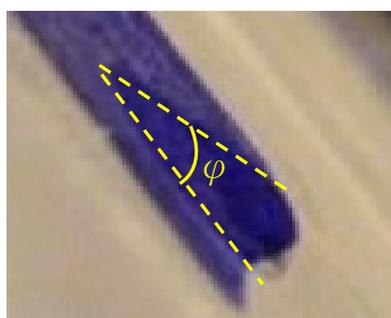


圖 6-11a 水滴置於傾斜的接觸面所形成的形狀

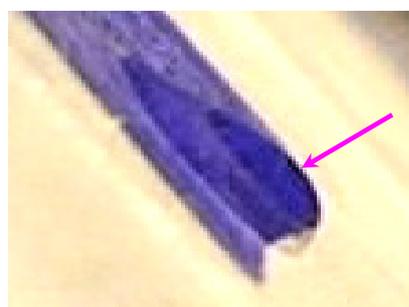


圖 6-11b 水滴置於傾斜的接觸面結冰的情形

比較 45° 及 60° 2 種傾斜角下的結冰過程，如圖 6-11a 中在傾斜角 60° ($\phi = 25.0^\circ$) 要較傾斜角 45° ($\phi = 27.5^\circ$) 時來的小。那是因為重力沿著斜面向下的分力較大所造成的。另外傾斜角 60° 的時結冰速率較快，這是由於此時水滴下方拉長後擴展到較大接觸範圍，並使水滴高度減小讓結冰過程加快。

二、冰珠特殊的幾何外型(接觸角不連續分布)

本實驗中觀察到的冰珠外型有 2 大類：冰珠表面有稜邊分布及圓滑近似球帽狀的。但不論哪一類冰珠都有尖頂(奇異點)的生成。以下是對這 2 大類不同外型的冰珠形成機制的分析。

(一)、表面有稜邊分布的冰珠形成機制

我們由參考資料[2]得知當水滴結冰過程若為固定的接觸角時，當初始接觸角 ϕ_0 ，結冰過程中固-氣界面則維持為固定斜率的直線。此種結冰過程中液-氣界面始終為球面，且固-液間的接觸角均保持 ϕ_0 ，但隨時間演進，上方液體體積逐漸減少。待結冰過程結束後，冰珠會形成直線的外觀，如圖 6-12 所示。

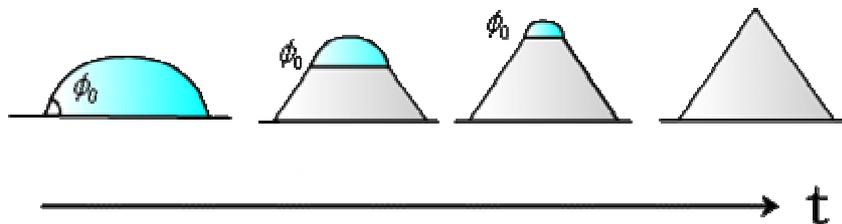


圖 6-12 水滴結冰過程為固定的接觸角之變化示意圖

一開始我們對上述的說法有所存疑，因為圓帽狀的水滴結冰後會形成三角形的外觀實在難以置信。但後來我們拍到了一顆初始接觸角約為 30° 的水滴結冰後形成近似四面體的結構，如圖 6-13 所示，證實了水滴結冰在某些情況下，水與冰前間的接觸角可以近似為固定的。

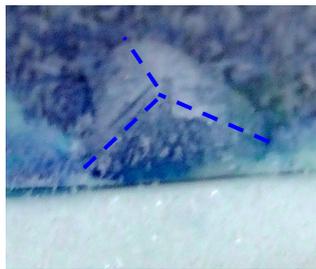


圖 6-13 近似四面體的冰珠照片

本實驗水滴結冰過程因為沒有電場，且水滴靜置在低溫表面上，形成冰晶後產生碰撞的機率應當不高，所以本實驗中冰晶聚合的過程主要應考慮吸附及燒結 2 種過程。初步推想水滴結冰時，在水滴內部冰前上端的液態水分子當溫度下降形成冰晶後會吸附在冰前的表面上，使結冰過程持續進行，造成冰前逐步上升，如圖 5-1 所示。而在水滴表面與空氣交界處，冰晶的聚合方式應以燒結、吸附為主。而本實驗中在水滴結冰過程較平緩時，冰珠表面較易形成稜邊，所以稜邊的生成應與冰晶的聚合方式有密切關聯。

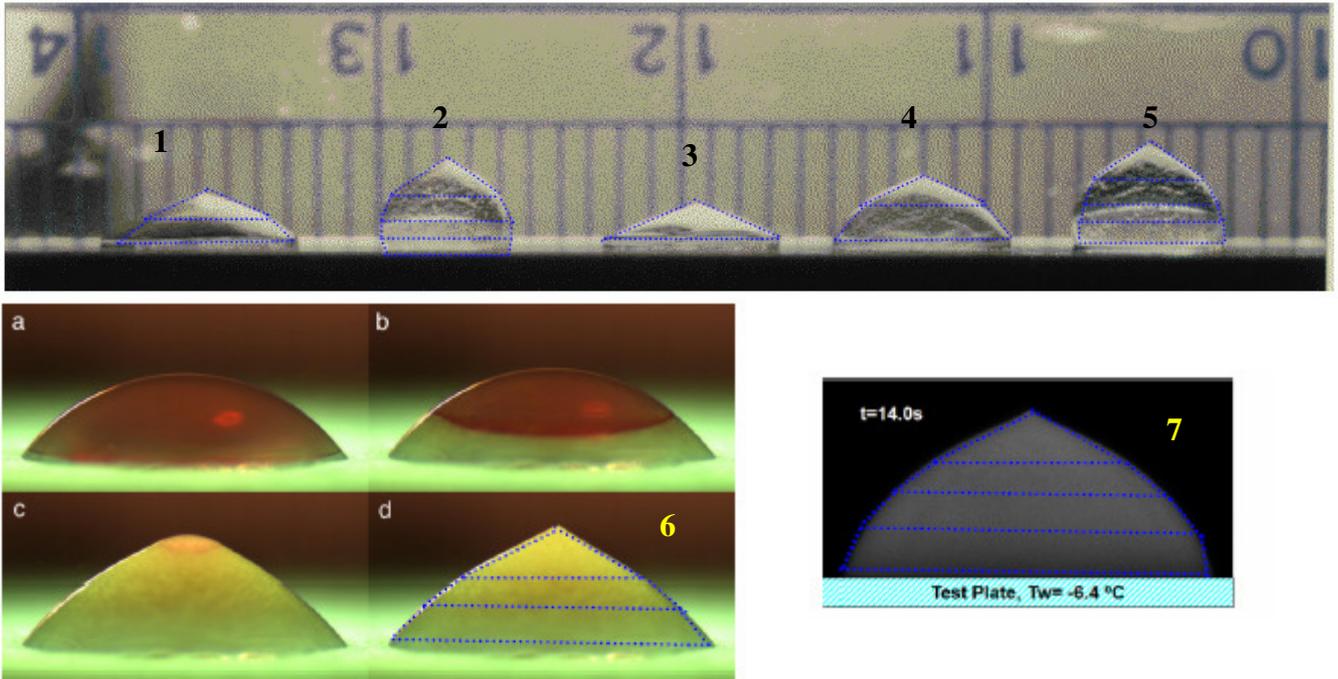


圖 6-14 他人研究中分段式的固定接觸角分佈冰珠照片。
照片來源：上[6]、左下[7]、右下[8]

爲了確認近似分段式的固定接觸角分佈是普遍存在於冰珠中，我們搜尋到了一些他人的研究成果[6-8]發現，此種現象是普遍存在的，但他人的研究中卻未曾提到冰珠中這種階梯狀的接觸角分佈。我們將搜尋到具有稜邊分布的冰珠照片呈列在圖 6-14 中。並將這些冰珠編號，將其各段的接觸角羅列於表 6-5 中。

冰珠編號	1	2	3	4	5	6	7
第 1 段接觸角	25.5 ⁰	32.0 ⁰	20.5 ⁰	22.5 ⁰	31.5 ⁰	30.6	30.2 ⁰
第 2 段接觸角	41.0 ⁰	61.3 ⁰		47.8 ⁰	57.8 ⁰	41.0 ⁰	48.5 ⁰
第 3 段接觸角		90.0 ⁰			81.3 ⁰	49.3 ⁰	57.5 ⁰
第 4 段接觸角		109.2 ⁰			92.5 ⁰		70.5 ⁰

表 6-5 他人研究的冰珠對應的分段式接觸角分布結果

由表 6-5 可看出，他人拍攝的冰珠除了紅色部分外，同樣也是呈現近似 20° 、 30° 、 40° 、 50° 、 60° 、 70° 、 80° 、 90° 等不連續的接觸角，所以代表這是一種普遍性存在的現象。但為何結冰過程會在冰的表面某部份形成固定的斜率呢？水結冰時，先前理論探討提過水會先降到凝固點以下的溫度(如 -10°C)的過冷水再升高到冰點(如 0°C)，本實驗中因為沒有合適的測量裝置所以無法量測，但我們推測此種過程可能會與階梯狀的接觸角分佈有關。

根據搜尋到的雲物理資料[4,6]發現，不同溫溼度區間內冰晶形狀並不相同(如圖 6-15)，**冰晶的形狀主要是受溫度的影響**。在某種溫溼度區間下相似晶形的結晶核(nucleus)在冰珠表面聚合時，若生長時間充分，應以前面提到的黏著及熔結的方式結合，較易順著相同的方向排列呈長鏈狀，便會造成冰珠表面呈現同一角度的外觀；但當溫度變化造成結晶核外型有較大差異時，不同種類的冰晶在冰珠表面結合時，仍然利用黏附及熔結的方式，但須調整結合的位置與角度造成表面形成另一段不同斜率的線段。但為何這些稜邊與接觸面會呈現 30° 、 40° 、 50° 、 60° 、 70° 、 80° 、 90° 等特定的夾角分布，我們就不清楚了。

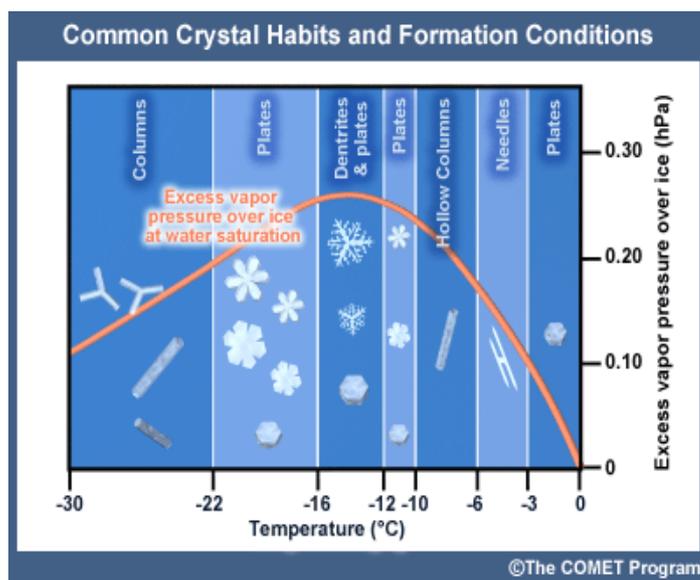


圖 6-15 不同溫濕度下的冰晶種類分布[4]

(二)、表面圓滑近似球帽的冰珠形成機制

之前提到圖 6-10 的冰珠是表面圓滑近似球帽的分布，而在另一篇期刊中[8]，我們也發現超疏水性表面上以液態氮降溫，此時水滴快速結冰，冰珠表面為近似球狀(如圖 6-16)，而沒有明顯稜邊分布。

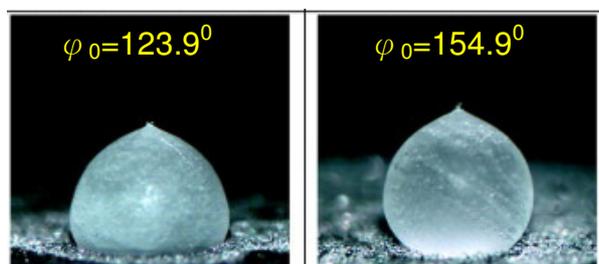


圖 6-16 超疏水性表面上水滴快速結冰形成的圓滑冰珠[8]

什麼原因造成稜邊無法在表面生成呢？根據我們的實驗觀察及他人的實驗影片顯示有 3 種情形會造成冰珠表面圓滑較無稜邊生成。

- 1、當水滴結冰過程過於迅速時，冰珠表面較無法形成稜邊。
- 2、因水滴表面較內部易結冰，當水滴結冰是表面先結一層薄冰後，內部的水再接再著結冰，冰珠表面沒有明顯稜邊的生成。
- 3、水蒸氣含量不足(相對溼度小)，冰珠表面也無明顯稜邊生成

我們推測結冰過程過於迅速時，冰晶還來不及順著某特定方向排列，就和鄰近的冰晶固結，所以冰珠表面的形狀就和原先水滴的外表十分接近，形成近似圓帽狀的冰珠。而若水滴表面先結一層薄冰，剩下的水結冰時就像在一固定外型的容器內結冰，冰珠當然也是形成近似圓滑的外觀。而水滴周圍的水蒸氣若不足，較少水蒸氣分子能擴散到水滴表面和其表面的冰晶熔結，所以在冰珠表面也無法形成明顯的稜邊。但不論冰珠表面如何圓滑，其上端還是有尖頂生成，因為水結冰的體膨脹是絕對存在的事實。

三、冰珠尖端的產生和冰晶的生成

水滴結為冰珠後，頂部出現了如洋蔥狀的尖頂(奇異點)是由於水在結冰後，因為密度減少、體積膨脹所造成。當結冰快接近頂部時，表面張力的作用雖然仍欲維持頂部成球帽狀，但因膨脹後增加的體積只能往上分布，所以造成了尖端形成。根據先前的理論分析，此尖端雖然有較大的曲率，但仍為有限值。根據我們拍到及搜尋到他人的冰珠，冰珠尖頂所張的角度均介於 135° 至 145° 間，也就是冰珠的尖頂並不如想像中那麼尖銳。

尖端上方出現樹狀的冰晶，是由於周遭水蒸氣凝華形成的。但為何容易在尖端形成？那是由於水蒸氣濃度的分布梯度在尖端位置最強烈(如圖 6-16)，容易聚集水氣分子在此堆積長出樹狀結晶。

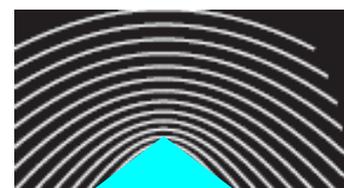


圖 6-16 冰珠尖端周遭水蒸氣濃度分布示意圖[7]

柒、結論與應用

由以上的分析，我們歸納出下列的結論。

- 1.水滴結為冰珠後，表面頂部定會出現了如洋蔥狀的尖頂(奇異點)是由於水結冰後的體膨脹所造成。尖端上方出現樹狀的冰晶，是由於水蒸氣濃度梯度在尖端位置最大。
- 2.結冰過程較穩定且濕度適中時，水冰界面的接觸角會隨時間漸減，並呈現階梯狀的分布，也就是冰珠表面的稜邊；結冰過程迅速或水滴表面先結成一層薄冰時，冰珠表面圓滑沒有明顯稜邊。
- 3.實驗中水滴不論在何種接觸面，均是初始溫度低、水滴大，接觸角較大。而相同情況的水滴，初始接觸角都是 投影片<封口蠟膜<塑膠袋。

4. 高溫水滴的結冰速率較低溫來得快時可能是因為具有較大的溫度梯度、較小接觸角。
5. 接觸底座溫度越低，溫差大，結冰越迅速；相對溼度較小時，因水滴初始接觸角較大，較慢結冰。
6. 底座溫度低、相對溼度低時較易造成水滴經一段時間後，表面先結成一層薄冰。
7. 不論接觸面的傾斜角度為何，冰前均近似平行接觸面，冰前是沿著與接觸面垂直的法線方向成長。

雖然台灣很少有雪，也沒有冰風暴，但是在寒冷的國家以及在空中飛行的飛機，怎麼讓表面不結冰是很重要的問題。一般的方式有利用對表面加熱或是利用甘油、鹽等物質來除冰，這些方法不是耗能就是會造成環境污染。研究不同的表面怎麼影響熱傳導跟水滴的結冰過程，或許可以用在汽車或是飛機上來控制結冰的程度。

捌、參考資料

1. 林明瑞等著，高中物質科學物理篇(二)，第 10 章，南一書局。P.329-338
2. D.M. Anderson, M. Grae Worster, S.H. Davis, Journal of Crystal Growth 163 (1996)
3. <http://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E5%86%B0%E6%99%B6>
4. <http://www.foodsci.uoguelph.ca/dairyedu/freetheor.html>
5. <http://data.cas.manchester.ac.uk/micc/ice%20crystal%20aggregation.htm#ice:32crystal:32aggregation:32fig:322>
6. 科展得獎作品 <http://activity.ntsec.gov.tw/activity/race-1/50/pdf/040112.pdf>
7. O. R. Enríquez, Á. G. Marín, K. G. Winkels, and J. H. Snoeijer, Phys. of Fluids 24, 091102 (2012)
8. Z. Jin, Q. Dong, S. Jin, and Z. Yang, 2012 International Conference on Fluid Dynamics and Thermodynamics Technologies.
9. http://stream2.cma.gov.cn/pub/comet/WinterWeather/oceansnowcase/comet/norlat/snow/microice/1.1.crystal_growth.htm