成冰核作用机制及人工影响过冷云雾

赵 柏 林

（北京大学地球物理系）

冰相对于过冷云雾的胶性稳定度有着重要的影响，在云、雾、降水过程的預告和人工影响中，对它的作用均很注意。

早在二十世紀初叶北极考察中就发現了过冷雾在很低的温度下仍不晶化。当时人們認为过冷雾之所以不晶化是因为在过冷雾中缺乏升华核的緣故，升华核应当是冰晶等形态晶，类似于石英的一类物質。

冰晶生成的机制显然是重要的，此后經历几十年的探索，澄清了某些方面，也遺留下若干問題。

一

我們首先討論过冷雾的无核晶化过程。实驗指出，清洁的过冷雾晶化要在－40℃附近。这也就是所謂的“－40℃門坎”。过冷雾晶化的过程是什么？一直是个疑問。究竟是升华过程还是冻結过程？显然雾滴冻結成冰現象是存在的，从水滴冻結实驗看来，純洁的小水滴（直径～10^{-4}—1 厘米）在温度－33——40℃ 附近冻結。是否存在有过冷水汽直接升华成冰現象？而且为什么有“－40℃門坎”。

关于过冷雾的无核晶化机制曾經有如下的几种学說：

首先是从能量的观点研究相变的机率，在母相中形成新的胚胎需要一定的能量，只有在这个能量具备时才有相变的可能。因此研究該能量在母相中出現的机率，用它代表着胚胎生成的可能。从計算的結果看来，若母相是水汽，在温度高于 －100℃ 时，从水汽直接升华成冰的机率远小于从水汽相变成水滴的机率。由此看来，过冷雾无核晶化时，由水汽直接升华成冰要困难些。清洁的过冷雾晶化时，液相可能是必經的阶段。小水滴冻結时在小水滴（半径$<10^{-2}$厘米）內出現冰晶胚胎后到完全冻結历时尙不及 10^{-1}秒。一般可以認为水滴中出現冰晶胚胎和水滴冻結是同步的。冰晶胚胎出現的机率取决于胚胎在过冷水中生成的机会与存在的可能。由于温度降低时在过冷水中成活的冰晶胚胎的临界尺度变小，再者，生成小的冰晶胚胎需要能量小，它在过冷水中易于滿足。因此在过冷水中出現冰晶胚胎的机率随着温度的降低而迅速加大。麦森[1]認为原始冰晶胚胎是六方晶（取冰水界面的表面张力系数为 17.2 尔格/厘米^2，水的活化能为 4.8×10^{-13} 尔格），計算过冷水滴冻結的机率和实驗的結果很好地符合。从計算的結果看来，冰晶胚胎出現的机率在 －40℃ 附近陡然加大使过冷的小

水滴迅速冻結。再者对于較大水滴冻結温度的計算也是和实驗符合的。看来从能量的观点解释"－40℃門坎"和小水滴冻結温度似乎是圓滿的。但是上述計算中有一个缺点，在計算中取的参量（水的活化能和表面张力）是一个常数，实际上它們都随温度变化着。当上述参量加入温度影响的訂正后，結果失去了上述的和实驗記录的良好一致性而是有較大的偏离。由此看来，用能量的观点闡述成冰机制尚待推敲。自然，冰晶增长中不断地变形，推断原始冰晶形状甚是不易，并且表面张力不好直接测量，它的精确度又要求很高，这給我們目前討論带来不少困难。

其次，近年来提出了水分子絡合物$(H_2O)_n$在低温时起冰晶种子作用的假說，由于水汽分子分子力的作用，在水汽中出現多分子水。这些水分子絡合物在－40℃附近分子間的构造和冰晶相似，它能起冰晶种子的作用。这也就說明了"－40℃門坎"存在的原因。至于为什么过冷雾在高于－40℃温度下也观测到若干冰晶出現？按尼坎德罗夫[2]的解释，認为水分子絡合物中分子結构和温度的关系是統計的結果，会有少数的水分子絡合物在高于－40℃温度时已經近于冰晶結构了，于是它起了冰晶种子的作用。

依照水分子絡化物成冰的假說，在低于－40℃的雾中就不应当观测到水滴，这是和实驗結果相抵触的。在該假說中沒有討論到成冰机率的問題，定量地考核这个假說还不行。水分子絡合物是很小的，在云雾中要湿度的过飽合度在 9—10 左右的条件下才能生存，但是米尔揚諾夫[3]对于低于－40℃时成冰的实驗指出，出現冰晶的湿度比上述限定的条件要低得多，似乎冰晶胚胎还是比較大的。

二

在过冷雾中含有自然成冰核或人造成冰核将影响它的晶化温度。成冰核对于过冷雾成冰过程的作用，在云雾物理中是一个重要的課題。近几十年来对于升华核学說观点进行考核，似乎沒有获得相应的支持。随着时代的发展，对于等形态晶有了进一步的了解。某物質的等形态晶是两个物理、化学性質很相接近，而且能成为混合晶。显然石英不是冰晶的等形态晶。在云雾室內实驗，发現石英并不具备良好的成冰能力。为了鑒定有核的成冰机制——冻結或升华过程，将云雾室內維持冰面的飽和水汽压力（它低于水面的飽和水汽压力），如果是升华成冰，即成冰时无須經过水相，因此在此湿度下有成冰的可能；若冻結成冰，水相是必經阶段，在此湿度下不可能成冰，只有湿度提高到水面飽和态才可能生成冰晶。在云雾室內实驗的結果，无論是自然成冰核或人造成冰核在冰面飽和湿度下均沒有发現冰晶。而只有在水面的飽和湿度下冰晶才可能較丰沛地出現。由此可見，冰晶生成是冻結成冰过程。但是在实驗中常常发現冰晶出現于高于冰面飽和低于水面飽和的湿度条件下，据威克曼[4]的意見，这也不足以推翻上述結論。他認为所以有上述的現象可能是由以下的两个原因引起的：（1）成冰核面上有凹面和毛細孔，若直径为 100 Å 的凹面，由于曲率的作用，凹面內的飽和湿度只有平面上飽和湿度的 90％。因此可能外界环境是未飽和的湿度，而在凹面和毛細孔內是飽和的；（2）成冰核可能是可溶性盐（如$AgNO_3$），成冰核可能吸附水汽使核面成为盐溶液，按盐溶液面飽和湿度低于純水飽和湿度的原理，因此外界环境是未飽和的，在

核面上可能是飽和的。所以威克曼認为初始的冰晶胚胎要經过水相由冻結而生成的。

这样的解释目前看来还有若干疑难之处。从麦森等[5]的实驗可知，一些人造成冰核（如 AgJ、PbJ_2、CuS 等），它們的成冰机制可以划分为两个区間，在高温范围成冰于水的飽和态，在低温范围成冰湿度处于冰水飽和湿度之間。同是一种物質在不同的温度下成冰湿度不相同，似乎不能用核面上凹面和毛細孔現象来解释，而且这些物質是不易溶于水的。再者可溶性盐核的成冰机制是很复杂的，如 NH_4F 等核，这些物質的粒子只有处于冰水飽和湿度之間的条件下才活跃，但是这些粒子在水飽和的湿度下反而失去了活性。从目前的实驗看来，升华核成冰似乎还是可能的，一些成冰核（如 AgI、PbI_2 等）有強烈的吸附水汽的能力，要否定升华核的存在似乎还需更強有力的証据才行。但是从一些实驗中看来，成冰核成冰只有等于或大于水面飽和湿度才会丰沛，在冰水飽和湿度間成冰的核只是少数而已。

就冰晶冻結生成而論，它的过程可能有两种方式：一种是先有水滴，然后成冰核与水滴相遇促使水滴冻結。另一种是成冰核吸附水汽先凝結成水滴再冻結。前者成冰核只起成冰的作用而已，后者成冰核不但起成冰的作用，而且还要起凝結核的作用，即所謂的凝华核。从实驗中看来，这两种过程都是存在的。那一种过程在云雾晶化起主导的作用目前还有分歧。按普拉烏吉[6]的实驗，在过冷雾中，人造成冰核（如 AgI）可能起凝华核的作用是主导的。

三

为了提高过冷雾成冰的温度，人們在寻找良好催化剂方面作了不少努力。关于催化剂作用的机制也作了一些探索。綜合实驗的結果，催化剂（不可溶性盐类）之所以有良好的成冰性能，大抵归咎于两个方面：（1）催化剂結晶的构造；（2）催化剂表面电的特性。

在 20 年前，AgI 被发現具有良好的成冰能力，随后又发現了 PbI_2 也具有良好的性能。AgI、PbI_2 和冰晶一样都是六方晶系而且結晶晶格常数和冰晶十分相近。后来又发現立方晶系的 AgJ 也具有良好的成冰能力，虽然它的晶形和冰晶不同，但是結晶晶格常数和冰晶是相近的。人們設想可能結晶晶格常数和冰晶接近是一个指标。从大量的实驗証明，这个指标是正确的。例如施吉等[7]的实驗，在 44 种良好的成冰物質（＞－18℃ 成冰者）中有50％的晶格常数和冰晶晶格常数之差小于 7％。

为什么同方性晶具有良好的成冰性能呢？按特恩毕魯等[8]的解释是这样：冰晶胚胎生成时需要依附一个面，它要和冰晶十分相似。但是冰晶胚胎和核面的結构終归是不相同的，在成冰时两者必須強迫适应。因此在結晶时必須要付出一定核面和冰晶胚胎界面上的強迫适应能。而这部分能量要被相变自由能所平衡。自然若核面和冰晶的晶格常数有較小的差异，这个強迫适应能也不太大，付出这部分能量无需太大的过冷却就可以滿足，因此这样的成冰核可以在較高的温度下成冰。

在核面上生成冰晶胚胎具有統計的性質，同是一种成冰核尺度較大，則提供較大的核面积成冰的机率大些，可以在較高的温度下成冰。較小的核只能在較低的温度下成冰。这一点也肯定地被实驗所証明。因此同

样是一种物质，由于发生方法不同，产生的核粒尺度也不同，在过冷雾中将有不同的成冰温度。

从实驗中看出，只用結晶格子作为良好成冰核的指标是不能圓滿地解释成冰核的机制。譬如，HgTe 結晶晶格常数比 AgI 的晶格常数更与冰晶接近，但是 HgTe 的成冰能力較 AgI 为差。从实驗中发現不少物质，它們具有良好的成冰能力，但是它們的結构并无和冰晶相似之处。从郝斯勒及施吉等[7,9]实驗記录看来，大部分良好的成冰物質都是高度极化性盐类。人們試图用核面电的特性闡述成冰核上的成冰机制。为什么良好的成冰核大抵都是高度极化性物質呢？人們設想成冰核和食盐一样，在核表面有双层电的現象，負电在外部，正电在內部。水滴表面也有双层电的現象，負电在外部，正电在內部。因此只有高度极化的結晶表面才会校正水滴表面上电的排列，使水滴在核面上附着，依附着核面成冰。的确，核的湿潤度是和核面电的特性有关，无疑的，良好的成冰核应該是亲水性物質（即湿潤度較大的）。按毕尔斯汀[10]的实驗，这些高度极化性盐类（如 AgJ、PbJ_2）是有強烈地吸附水汽的能力。由于表面电力作用，水汽有向表面聚集的現象，能吸附水汽成冰。表面电的結构一旦破坏，即刻失去上述的优良品質，变成非活性核。例如在紫外光照耀下，AgI 粒子失去活性就是这样。紫外光使 AgI 四围的空气游离，游离电子被 Ag^+ 捕获变成 Ag 原子，在核面上結成小疙疸，于是失去了原来良好电的特性，变成非活性成冰核。由此可見，成冰核电的特性对于成冰作用可能是主要的，只有液体水，或汽体水在核面上依附和聚集，其他的因子才会起作用。

弗萊靑[11]綜合上述观点研究了冰晶胚胎在成冰核上成冰的机制。假設冰晶胚胎是呈圓冠状附着在核面上形成，用能量的观点研究它在核面上生成的机率。規定所謂的成冰温度是在該温度下于核上一秒內有一个冰晶胚胎生成。根据弗萊靑計算的結果，成功地說明了若干成冰的性質：

（1）在成冰核上生成冰晶，冻結及升华过程均有可能发生，在高温时成冰常是冻結，升华过程只在較低的温度。

（2）良好的成冰核必須是亲水性的物質，具有較大的湿潤度，水分子易于在其上附着，用較小的能量成冰。一般湿潤度大成冰温度要高些。

（3）良好的成冰核大半是不溶于水的，因为核面結晶是对于成冰过程有影响的。不溶于水的核良好的成冰性能才能維持。核的結晶格子要和冰晶結晶相近，这样成冰时冰晶与核面間的适应能不大，它能在較高的温度下成冰。

（4）成冰温度和核粒大小有关系，較大的核粒提供較大的成冰核面积，以致在較高的温度下成冰。同是一种核随着核粒的加大成冰温度有所提高，逐漸趋近于一个极限的成冰温度值。这是和佐野[12]实驗的結果很相一致的。

尽管弗萊靑的討論尚有不少不足之处，对于寻找良好的催化剂而言，不乏实践的指导意义。作为良好的成冰核常常具备上述的若干特点。譬如 AgI 是完全合于上述的規律。首先 AgI 的两种結晶均和冰晶的結构相似，六方晶系的 AgI 有两个面和冰晶相似，立方晶系的 AgI 和冰晶的一个晶面相似。其次，AgI 是不易溶于水的，它的良好結晶构造能維持不被破坏。并且 AgI 是高度极化性

盐，是亲水性物質，对于水的湿潤度很大（湿潤角 $\theta = 10° \pm 2°$，湿潤度 $m = \cos\theta = 0.984 \pm 0.006$），水分子易于在 AgI 晶面上附着成冰，对于水汽分子也有強烈的吸附能力。目前 AgI 是經过考驗的良好成冰物質。但是遺憾的是，当它曝露在太阳光下迅速丧失活性。近年来发現 NH_3 具有保护 AgI 免于受紫外光的摧殘，在 AgI 烟中适当地混入氨气，在实驗室內及野外試驗均取得良好的效果。

应当指出，在成冰核上成冰过程是很复杂的，近年来发現核面結晶的不完整性对于成冰性能有影响。麦森[13]实驗指出，核面結晶錯位处常常是良好的成冰部位。弗莱靑[14]从实驗及理論上均預示核面上晶阶、晶角的地方易于成冰，可以在較低的湿度，甚至低于飽和态的湿度情况下形成冰晶。

四

在自然界大气中存在有自然成冰核。实驗指出，自然成冰核随着温度降低活性核浓度指数的增多。按芬达逊等实驗的結果，在地面上空气內活性成冰核随着温度下降冰晶浓度稳定地增加着。在 -12℃ 时空气中冰晶浓度为 1 个/米^3，在 -20℃时冰晶浓度为 100 个/米^3，在 -30℃ 时增至 1,000 个/米^3。在成冰核活性核随温度变化的曲綫上，有两个显著增加的区域，芬达逊訊为这个現象是由于在大气中存在有两类成冰核引起的。第一类从 -12℃ 附近开始起作用的，第二类在 -32℃ 附近起作用。按麦森的意見低于 -32℃ 之第二类成冰核的成冰过程可能是过冷雾无核自发晶化的結果。高于 -32℃ 的自然成冰核之活化核可能是大气中的核心构成的。熊井基[15]对于雪花的观测指出，每个雪花中都有一个巨大的核，它們是土壤、尘粒、吸水核、炭黑等等，这些都是大气中的質杂。錫芬[16]分析了大气中的杂質，如尘粒、胶泥、灰烬等均有一定的成冰能力。麦森[13]的实驗指出，炭黑、高岭土具有优秀的成冰能力。上述这些物質可能构成大气中的自然成冰核。大气中自然成冰核的浓度及成冰温度的譜分布有很大的变化。但是从高空观测上看，沒有看到成冰核的浓度随高度上有显著的差异，甚至在对流层頂附近也沒有看到层上、层下有明显的不同。若地面是大气成冰核唯一的来源，应当成冰核的浓度服从大气湍流传輸規律，随高度递減。观测中沒有証实这种設想。无可否訊，地面会提供一部分大气成冰核的，是不是还有其它的来源呢？

沃汶[17]分析了地球上降水和流星雨的資料，发現地球上強大的降水和流星雨的出現有很好的相关。在流星雨后 30 天地面上常有強烈的降水，从卷云出現的頻率上看也发現有同样的相关。因此他訊为流雨星的余烬提供了大气中的成冰核，增加了地面上的降水。

这个論点曾經引起了广泛的爭論，有些新的分析支持这个論点，也有不少的分析得到否定的結果。

沃汶的假說是可疑的。沃汶訊为流星灰烬經过 30 天后从高空落进对流层內起成冰核的作用。从大气光学测量流星的灰烬是广譜的分布（半径 1～1,000 微米），而今我們还很难理解为什么这些粒子从 80 公里高落进对流层內要 30 天。按庸根[8]的估計，粒子从 80 公里高空落进对流层历 30 天，粒子的半径必須限定在 4.6—6 微米的范围，这个限定是与观测結果不一致的。为了鉴定流星灰烬的成冰能力，錫芬[8]把組成隕石的物質（主要是鉄、鎳等）在云雾室內进行試驗，直至 -25℃ 尚沒有观测到它具有成冰的能力。磯

野[8]用电子显微鏡在雪花中寻找流星灰烬的物质也沒有被观测到。

自然成冰核的观测是較复杂的，目前在地面及高空中累积的資料还很少，而且它的变化又是很大的，所以成冰核浓度分布和它的結构状况还需进一步的研究。

五

冰晶出現后，云雾过程进入一个新的阶段，它对云雾物理过程发展有重要的影响，因此研究自然成冰核和人造成冰核对于云雾人工影响工作是很重要的。

目前的人工影响局部天气主要是对于自然云雾进行催化，引导它向人类有益的方向发展，以达到人工控制的目的。利用自然云雾过程中的机巧，进行人工催化，影响云雾过程的发展。譬如促进云雾过程的发展，促进云雾胶性稳定态的破坏或者減慢与調节云雾过程的发展、減慢云雾胶性稳定态的破坏或增加稳定性。由此达到消雾、消云、消雹、人工降水、积云的調节及消除雷电等目的。

貝吉龙分析了影响过冷云胶性稳定性的因子，发現在云层中出現冰水同存的状况是很重要的一項。例如，破坏云层的胶性稳定态过程，由于冰面飽和水汽压力低于水面的飽和水汽压力，在冰水同存时，云中常常是处于这样的状况：冰晶是处于过飽和的升华状态，水滴是未飽和的蒸发状态。因而云中的冰晶胚胎不断地吸取水滴蒸发出来的水分及空中留有的水分长大，化为降水落了下来，导致云层胶性稳定度的破坏。貝吉龙学說肯定地被中高緯度降水云层的观测所証实。由此冰晶对于云雾过程发展預告的一个指标，也是人工影响云雾的一个途径。

鉴于此点，利用适当的机宜在过冷云层中引入一定量的成冰核（或利用于冰），以期达到人工影响的目的，是合理的。有很多云雾物理过程，常常由于成冰核欠缺，它的进展阻滞不前。不乏观测到拥有丰沛水分的过冷云由于成冰核不足而沒有降水；这些云中的水分，若不及时地利用它将扩散到云外化为烏有。所以有效地利用机宜，人为地提高降水效率还是必要的。

[1] Mason B. J., Physics of Clouds, Oxford Univ. Press., 126—167 (1957).

[2] 尼坎德罗夫 В. Я., 人工影响云雾，科学出版社，1—84(1962)。

[3] Мержанов К. М., *Изв. АН СССР, сер. Геоф.*, 1852—1861 (1961).

[4] Weickmann H. K., *Arch. Meteoro. Geophys. Bioklim*, A. 4, 309 (1951).

[5] Mason B. J., *Proc. Phys. Soc.* **74**, 744 (1959).

[6] Плауде Н. О., *Труды ЦАО*, **44**, 70 (1962).

[7] Pruppacher H. R., Sage R., *ZAMP*, **6**, 407, 485 (1955).

[8] Weickmann H. K., Artificial Stimulation of Rain, Pergamm Press, 1—404 (1957).

[9] Hosler C. L., *J. Meteoro*, **8**, 326 (1951).

[10] Birstein S. J., *J. Meteoro.* **12**, 324—331 (1955).

[11] Fletcher N. H., The Physics of Rainclouds, Cambridge Univ. Press. 197—282 (1962).

[12] Sano I., J. *Meteoro. Soc. Japan*, **34**, 54 (1956).

[13] Weickmann H. K., Physics of Precipitation, Am. Geophys. Union, 225 (1960).

[14] Fletcher N. H., *Aust. J. Physics*, **13**, 408 (1960).

[15] Kumai M., *J. Meteoro*, 151 (1951).

[16] Scheafer V., *Chem. Rev.*, **44**, 391 (1949).

[17] Bowen E. G., *Aust. J. Physics*, **6**, 490 (1953).