

冰雪晶仿物尔印模技术及机理

王鹏飞 邱祖莲

(南京气象学院)

冰雪晶及冰雹块的结晶，在云雾物理的微观研究方面有重要意义。因为冰雪晶的形态是千变万化的，它们的基本形态与形成时大气环境的温度、湿度等有关。所以，人们可以据此逆推冰雪晶下降空间的温湿度情况。但是，要分析冰晶、雪晶的形态结构有种种困难。首先是在观测分析时，冰雪晶因温湿度条件的变化会继续发生升华、凝华以及融化等相变现象，从而改变其结晶形状，甚至破坏其在空中时的形态特征。这不仅会给分析造成假象，而且有时还会因融化成为液态，无法进行分析；其次，冰雪晶不易保存。如果在取到冰雪晶样本及冰雹切片时能够很快制成印模，上述困难就可迎刃而解。同时，在教学上有了印模，即使在夏季，也可给学生在显微镜下进行观测，不会融化，帮助学生增加对冰雪晶形状及结构的感性认识。

1946年，V.J. 夏费(Schaefer)曾利用仿物尔(Formvar)溶液对冰雪晶制作印模。这个技术在世界各国已广泛应用，但在我国尚未推广。这是因为此方法所制成的冰雪晶印模易出现假冰晶，使原样本和印模照片失真。如能进行技术方法的改进，不必增加设备，也能制出理想的冰雪晶印模。为此，我们进行了一系列试验，初步掌握了制出好印模的关键。同时，对于处理的机理也做了初步的探讨。

一、冰雪晶印模的配料

我们所用的原料主要是“仿物尔”、“氯仿”、“氯化钙”三种。

附表 氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液的重量百分率与冰点降低量

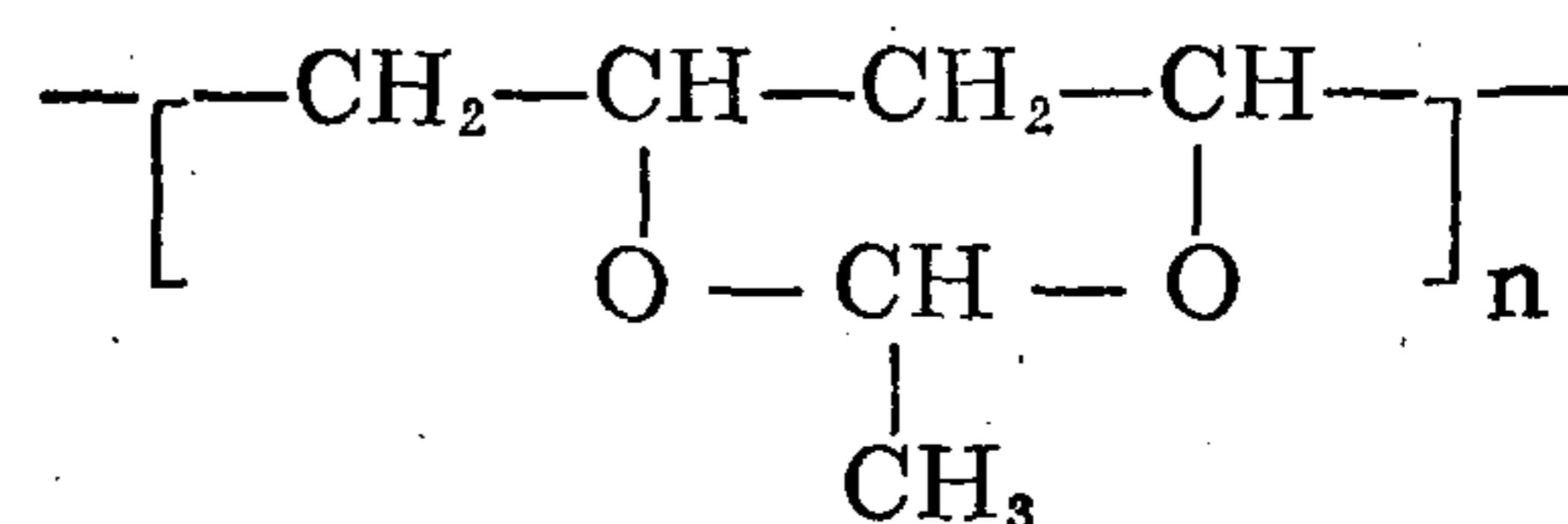
| 重量百分率(%) | 2.65 | 5.30 | 13.25 | 18.55 | 23.84 | 29.14 | 34.44 | 42.39 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 冰点降低量(°C) | -0.88 | -1.82 | -5.86 | -9.82 | -15.11 | -21.7 | -29.7 | -49.7 |

由表中可以看出：在氯化钙溶液中，如氯化钙含量较多，溶液的凝固点就较低。例如：当溶液中所含氯化钙重量百分率达29%时，即使温度低到-20°C，溶液仍保持液态，不会冻结。

我们的配料方法如下：

1. “仿物尔溶液”的配制方法 先称好氯仿的重量为x克，如要配浓度为z%的仿物尔溶液，可将此x值乘以 $\frac{z}{100-z}$ ，即称 $\frac{xz}{100-z}$ 克“仿物尔”，将它慢慢地加到氯仿中，用玻璃棒搅拌到“仿物尔”全部溶解在氯仿里为止。例如已称出氯仿9.9克，为配制浓度为1%的“仿物尔溶液”，可称“仿物尔” $\frac{9.9 \times 1}{100-1}$ 克

1. 仿物尔 为粉粒状化学树脂。是“聚乙烯醇缩甲醛”的商品名。它是制作冰雪晶塑料印模的主要材料。易溶于氯仿(CHCl_3)及二氯化乙烯[(CH_2Cl)₂]，难溶于水，吸水率约1%。比重为1.2。其分子结构式如下：



2. 氯仿 即三氯甲烷。化学式为 CHCl_3 。是制作冰雪晶印模的主要溶剂。能溶解“仿物尔”而形成“仿物尔溶液”。氯仿有毒性，易挥发，凝固点为-63.5°C。氯仿还有将仿物尔的高分子链联结的作用，所以当“仿物尔溶液”中的氯仿挥发掉后，“仿物尔”就形成透明塑料薄膜，而不是原来的粉末状。氯仿的比重为1.49。其对光线的折射率约为1.446。微溶于水。我们所用的氯仿含水0.05%。

3. 氯化钙 化学式为 CaCl_2 。不溶于氯仿，但易溶于水。其溶解度随温度的升高而增大。以其二水化合物($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)来说，每百克水中能溶解的溶质在20°C时为74.5克，在100°C时可增至159克，氯化钙易在空气中潮解，在本试验中，用它为脱水剂。氯化钙饱和溶液为无色透明的。其饱和水汽压低于纯水。它的冰点远低于0°C，具体低多少，视所含的氯化钙多少而定(参见附表)。

即0.1克；如要配制浓度为0.5%的溶液，可称仿物尔 $\frac{9.9 \times 0.5}{100 - 0.5}$ 克，即约0.05克。

2. 含有氯化钙的仿物尔溶液的配制方法 若仿物尔溶液重量为y克，则称氯化钙的二水化合物($\frac{y}{10}$)克，加入溶液中，轻轻摇动约5—10分钟，然后将剩余的固体氯化钙过滤，此时即得含氯化钙溶液的无色透明的“仿物尔溶液”。

二、冰、雪、霜晶、云雾滴谱等仿物尔印模的制法

1. 冰雪及霜晶印模制法：

(1) 工具设备 黑色兔毛皮(或黑色丝绒布)；

干毛笔(或小毛刷);在-5℃左右环境下预冷的浓度为0.5%的仿物尔溶液(含氯化钙,下同);在零度以下预冷10分钟以上的载玻片;家用冰箱一个。

(2) 制作完整的典型雪晶印模步骤 先将黑色兔毛皮水平铺开,暴露于降雪的环境下。待皮毛上承受到空中飘落的雪花时,将其中形状典型的完整雪晶用干毛笔刷入事先涂有上述仿物尔溶液的预冷载玻片上,让仿物尔溶液自动复盖雪晶。再将载玻片放到干冷的冰箱内,待其中的氯仿挥发后,取出。当干涸的仿物尔印模内雪晶升华或融化蒸发以后,即可得到典型的美丽的雪晶印模。

(3) 制作雪晶谱印模步骤 把预冷好的玻璃片放在低温的仿物尔溶液里浸约30秒左右,取出直接暴露在有降雪的环境里,计时。待雪花均匀降落在玻片上后,遮蔽上方继续下降的雪花,将玻片收回置于干冷的冰箱内约30分钟。待复盖雪晶的仿物尔溶液中氯仿挥发后,取出,雪晶升华或融化蒸发后,可得自然的雪晶谱印模。

(4) 制作霜晶印模步骤 在初春或晚秋的晴夜,在可能有霜出现的条件下,将玻璃片直接暴露于最易凝霜的露天里,使其表面在夜里结霜。为保证结霜,亦可在其周围的地面洒些水,为局地结霜提供水汽。在玻片上出现霜晶后,轻轻地用滴管将浓度为0.5%到0.8%的预冷仿物尔溶液滴于霜晶上,然后按制作冰雪晶印模的方法,即可得到霜晶的印模。

2. 云雾滴谱印模制法:

把预冷好的载玻片放入低温的仿物尔溶液里浸约30秒左右,然后取出对云雾滴取样(可通过碰撞法或沉降法取样),计时。暴露时间一到,立即终止取样,并将玻片置于冰箱内约15分钟,待氯仿挥发后取出,即得到云雾滴谱的仿物尔印模。这里要说明的是云雾滴取样的大小与仿物尔溶液在载玻片上的厚度有关,具体数字需多次实践方能取得。

3. 霜块切片印模制法:

(1) 工具设备 冰箱,电热丝锯,泡沫塑料块,黑丝绒,载玻片,毛巾,脸盆,预冷的浓度为1.5%的仿物尔溶液(内含氯化钙),吸水纸等。

(2) “电热丝锯”制法 把直径为0.2毫米(或0.3毫米)电阻率16欧/米的康铜丝作为弓弦,张于竹弓上即成。

(3) 霜块切法 对所制的康铜电热丝锯两端通以直流电,然后调节电压到康铜丝发生微红的程度,即可对收集到的霜块进行切片,要求锯出的冰霜薄片通过霜胚,厚度以3—5毫米为宜,锯出的薄片应与霜块分离,以免重新冻连。可先在泡沫塑料块上洒些水,将薄片放置其上,使之与塑料块冻连,这样在取霜块切片时,可手持塑料块,避免接触霜片而影响结晶。

(4) 霜块印模制法 将带有霜片之塑料块放入冰箱,保持温度在0℃以下约10分钟,取出后将霜片在黑丝绒布上轻轻磨平,使霜面光滑发亮,再用吸水纸将融化的水吸干,放在冰箱中约20分钟,冰箱内须保持干冷,以免出现假冰晶。然后将浓度为1.5%的含有氯化钙的仿物尔溶液均匀地涂于已磨平的霜切片

表面,再保持干冷(可向箱内吹以干冷风),待复盖霜片的溶液里的氯仿挥发后,即可将霜片取出,用小刀轻轻将霜面“仿物尔”膜周围割开,然后将霜片放入脸盆的水内,等到霜片溶化,仿物尔印模即会在水面漂浮。此时可将印模徐徐全部移置于载玻片上。为利于保存,可在上面再复盖一块同样大小的干净玻璃片,保存时应先放在湿度较大的环境中一段时间,以免印模因骤然干燥而猛烈收缩,导致印模变形。

三、印模制作情况与注意事项

在1981年冬季以前,我们所用的仿物尔溶液是未加氯化钙的,所以印模虽然具有冰雪晶大体外形及结构,但边缘粗厚发白,结构不很明显。照出的相片上冰雪晶印模表面也不很清楚。还有少许印模刚制成时尚好,但一经干燥,就起皱纹,破坏了印模外形。因此,我们在1981年冬季改进了制作技术,要求是:

1. 在仿物尔溶液内加上氯化钙,以防止假冰晶出现(但仿物尔溶液务须在-5℃到-8℃的环境中保存备用)。

2. 仿物尔溶液中氯仿挥发时的环境应保持干冷,且通风良好。目的也是防止出现假冰晶,并加速氯仿的挥发,使印模及早成形。

3. 当印模所包围的冰雪晶已蒸发后,应将印模暂时保持在稍潮的环境中,使印模中水分均匀蒸发,避免印模因干湿不匀而发皱。

现将我们试制的印模照片摘选刊出(见封二、封三)。其中对比了加氯化钙与不加氯化钙的结果。可以看出,加了氯化钙,改进了制作技术后,印模质量就好得多。

图1和图2是同一雪晶,图1是自然雪晶取样后直接拍摄的(显微放大),图2是此雪晶用0.5%浓度的仿物尔溶液(内含氯化钙)制取印模后的显微摄影。它们都是两个雪晶的重合体。从照片可清楚地看到:直接摄影的雪晶和仿物尔印模摄影下来的雪晶基本相似。

图3和图4是不同的雪晶用不同配方的仿物尔溶液制取的印模照片。图3是用浓度为0.5%的仿物尔溶液(内加氯化钙),因为溶液已脱水,所以无假冰晶现象,故制取的印模图象清晰,雪晶的外形结构能完整地保留下来。图4是用未加氯化钙的0.5%浓度的仿物尔溶液制取的雪晶印模照片,在制作印模的过程中产生了假冰晶现象,使印模粗厚发白,看上去毛茸茸的一片,而且雪晶的原结构不明显,有失真现象。此雪晶是1982年2月11日南京降雪时取样,相片放大约15倍左右。

图5和图6是霜晶的印模,图5是1981年1月24日用0.5%浓度的仿物尔溶液(加氯化钙)制取的自然霜晶印模,霜晶的原结构都清晰可见,而图6是用未加氯化钙的0.5%浓度的仿物尔溶液制取的霜晶印模,由于假冰晶现象,霜晶的外形结构也只能模糊可见。由于印模较厚且不均匀,所以显微放大比较困难。

图7、8、9是对图5里的一片霜晶进行显微放大(约放大150倍左右)后拍摄的,霜晶里的小冰晶结构清晰可见,由于摄影光源不一样,故摄影效果也有差异。

图10是图5的霜晶印模放置15个月之后拍摄的，霜晶的外形和内部结构宛然如初，图7、8、9也均是霜晶印模放置15个月后显微摄影的，可见用这样的方法制得的印模可以长时间保存。

为了研究是否可用仿物尔溶液制作液滴印模，我们也作了一些试验。图11、12是1982年5月3日在实验室制取的人造雾滴谱的印模照片（放大约50倍左右）。从照片上看雾滴清晰可见，这样的印模可以长期保存，需要时立即可取，这对云雾谱资料的分析和研究很有价值。这方面工作做得还不多，尚需多实践，进一步掌握技术关键。

四、机理讨论

1. 仿物尔在形成冰雪晶印模中的机理：

(1) 仿物尔粉末在光的漫反射下呈现白色，一旦溶于氯仿中后，仿物尔的各链节在溶剂中能自由活动，从而就能有机会将许多各自分散的链节互相链合。由于氯仿的凝固点为 -63.5°C ，所以“仿物尔溶液”在零下温度时，仍保持液态。这有助于它在冰雪晶上形成薄复盖层。前已指出，仿物尔比重为1.2，而氯仿比重为1.5左右，所以形成的仿物尔溶液其比重大于水及冰晶。冰雪晶在仿物尔溶液中应是上浮的，但由于仿物尔溶液与冰雪晶表面有较大的附着力，在毛细管作用下，就有使仿物尔溶液向冰雪晶表面上爬的现象，从而使仿物尔溶液盖过冰雪晶表面，形成复盖层。一旦氯仿挥发，所余的仿物尔，由于其链已互相结合，形成的将不是原来的粉末状固体，而是一大张密合体，内部均匀，折射率均一，成为一层非常透明的薄膜。

(2) 由于仿物尔溶液在附着力作用下，是沿冰雪晶表面渐渐复盖的，它仅有几个分子的厚度。当冰雪晶表面有凹凸时，仿物尔溶液也就随之而作凹凸的漫移，从而在氯仿挥发后，遗留下来的仿物尔塑料膜也具有冰雪晶表面的凹凸形势。一旦内部冰雪晶升华或融解汽化后，塑料膜就会形成与原始冰雪晶外形起伏一致的薄层。在侧射光或透射光的照射下，由于凹凸表面的不同部位出现不同的荫影，所以显微放大观察或显微照片上就呈现出一定的立体结构，再现了原冰雪晶表面的结构和形态。

2. 不加氯化钙的仿物尔印模，会出现假冰晶现象的机理：

(1) 形成假冰晶的水分来源大体有以下几个方面：①我们所用的氯仿，虽然仅微溶于水，但其中毕竟仍含有少量的水分，随着氯仿的蒸发，这些水分汽化后在冰雪晶表面将会形成假冰晶（这是冰面饱和水汽压小于同温度的水面饱和水汽压的蒸凝过程所导致的）。而且氯仿挥发要发生降温，这又会使附近空气的相对湿度增大，有利于冰雪晶表面假冰晶的形成。②由于冰箱中温度低，相对湿度往往较大。箱内水汽易凝华到冰雪晶上形成假冰晶。冰箱内有时常因降温而出现过饱和状态，在箱壁出现凝结现象。某些凝结水也可因蒸凝过程在冰雪晶表面造成假冰晶。③冰雪晶表面在 0°C 以上环境中，可发生局部融解，这些融解液水也可转移到未融部分，形成假冰晶。

(2) 假冰晶是在下面的场合下形成的：当冰雪晶掉到仿物尔溶液表面时，仿物尔溶液靠附着力爬上冰雪晶表面进行完全复盖，必然需要一定时间。在此时间内，我们已将玻璃片拿到冰箱中，同时氯仿的挥发也在进行中，而且在未进冰箱时，冰雪晶可能已有一部分融化，这就使冰箱中仿物尔溶液尚未全部复盖冰雪晶时，在冰雪晶表面，出现了假冰晶现象。这些假冰晶的产生部位，以冰晶表面的晶阶附近及晶体边缘最为容易，这是因为水汽分子在那里的密度梯度最大，而且晶阶处对水汽分子之吸引力也较大，但这样一来就扰乱了原冰雪晶表面的凹凸结构，损坏了原冰雪晶的边界形态。

(3) 这些假冰晶在原冰雪晶表面形成时往往呈霜凇的样子，毛茸茸地向各方伸展。显微观测好像刺猬，进一步破坏了原冰雪晶的表面结构。

(4) 仿物尔溶液在冰雪晶表面上爬行时，遇到这些假冰晶，也和对真冰晶一样复盖，这就使氯仿挥发后的仿物尔薄膜表面，既难以显示原冰晶的边缘及结构的细节，又由于表面起伏不光滑而形成对光线的漫反射，突出了假冰晶的毛茸茸现象。此外，由于假冰晶上刺芒纷纭，可能出现仿物尔溶液尚未遍濡某一刺芒前就已被另一刺芒附着，这就使薄膜对假冰晶的表面状况的模拟也有失真，从而出现薄膜的皱摺现象。一旦内部原冰雪晶及假冰晶均蒸发后，薄膜不仅不能反映原冰雪晶结构及形态，而且由于皱摺现象的产生，使假冰晶现象也出现模糊的景象。

3. 加氯化钙为何能够避免假冰晶现象，而取得较不失真的印模：

(1) 氯化钙是易溶于水的化合物，由于其溶液凝固温度很低，所以，将它加入仿物尔溶液中，不致影响仿物尔溶液在低温下的液态特性，而且更重要的是将它加入仿物尔溶液中后，由于它对水分子的强烈吸引作用，原在氯仿中所含的微量液水就成为氯化钙饱和溶液，这是一种无色透明的溶液。既不影响仿物尔溶液的颜色，又可以防止水分汽化，减少因氯仿挥发后水分无所依附而蒸发并立刻凝华造成假冰晶的可能。

(2) 氯化钙溶液的冰点下降，虽视溶入水内氯化钙的重量百分率而异，但其冰点总要比纯水冰点为低，这一点十分重要，因为它是避免出现假冰晶的重要依据。如果没有氯化钙溶液，水汽就必然要在原来的冰雪晶上发生凝华。有了氯化钙溶液，由于其表面水汽压低于冰雪晶表面的水汽压，所以在氯化钙表面与冰雪晶表面上就出现了饱和水汽压梯度。这个梯度造成了冰雪晶表面水汽密度大于氯化钙溶液的密度。于是，水汽就有从冰雪晶表面扩散到氯化钙表面之趋势，从而减少了冰雪晶表面的水汽压，使冰雪晶表面变得不饱和。这样不仅能减少假冰晶的形成，而且还有加快冰雪晶升华的作用。同时，水汽凝到氯化钙溶液中，还可以减少氯化钙溶液的浓度，使氯化钙更不会发生结晶，仍为无色透明的溶液。

(3) 氯化钙溶液是强吸湿性化合物，在冰箱中即使是过饱和或相对湿度很大的环境，其水汽仍能被

氯化钙溶液吸收，使氯化钙溶液浓度变淡，减少冰雪晶在未被仿物尔溶液包围时在晶阶及凹凸处产生假冰晶的可能。

(4) 氯化钙溶液比重是随其浓度而异的，浓度愈小，比重也愈小。最初在仿物尔溶液中加入氯化钙时形成的是氯化钙饱和溶液，其比重近乎或大于仿物尔溶液(估计当时仿物尔溶液比重为1.3—1.4左右，而氯化钙饱和溶液约在1.4或以上)。因此当仿物尔溶液上爬到冰雪晶表面时，氯化钙溶液并不能很顺利地上爬，大多数留在冰雪晶周边，这就有利于使覆盖冰雪晶的仿物尔溶液较为纯洁。以后氯化钙溶液由于吸收空中及冰雪晶水分而渐渐变稀，其比重也就渐小，甚至可以小到低于仿物尔溶液的比重(1.2)，于是它就能浮到冰雪晶周围的仿物尔膜上方，但因氯化钙溶液在较潮湿的环境下是透明的液态，故并不影响仿物尔印模的观测。

(5) 有了氯化钙溶液，一方面可以加速冰雪晶

的升华，另一方面在湿润的环境下有利于水分充填在印模中，使印模具有一定的均匀膨压。并在以后水分汽化时，水汽可以均匀泄出，以保证薄膜的挺括，不致因皱摺而变形走样。

五、结语

根据几年来的试验、研究和比较，我们认为用内含氯化钙的仿物尔溶液来复制冰雪晶等样品的印模，操作简单易行，药品的成本低，使用的辅助设备少，成效高。由于仿物尔的热变形温度在65—75°C之间，软化点在190°C左右，所以在荫处盒内放置印模，即使在夏季也不会变形，可以长期保存，这给云物理的研究工作提供了许多方便。

冰雪晶仿物尔印模技术的试验及机理的探讨是很必要的，过去认为仿物尔印模会产生假冰晶的现象，主要是我们在技术上掌握不好，并对其机理研究不深入的缘故。