

Fizika snježnih kristala

Zlatko Vučić
Institut za fiziku, Zagreb
vucic@ifs.hr

Sažetak

Ovogodišnji i Festival znanosti i 24. ljetna škola mladih fizičara za središnju temu odabrali su vodu. Voda je važan resurs o kojem znanost ima još puno toga reći. Čak i u zemljama relativno bogatim vodom kao što je Hrvatska, i to iznimno čistom vodom, počinje briga i skrb o toj za život važnoj tvari.

Moj znanstveni interes je već neko vrijeme fokusiran na fiziku kristala. Točnije, zanimaju me temeljni fizikalni mikroskopski procesi koji upravljaju rastom kristala i odgovorni su za njihove oblike. Pokazuje se da baš kristali leda spadaju u grupu rijetkih materijala na kojem je moguće sustavno eksperimentalno istraživanje mehanizama rasta. Pregled svojstava kristala leda, eksperimenta u kojima se na kontroliran način rastu kristali leda, te tumačenja ostvarenih oblika logičan su postupak u kojem se znanstveni interes povezuje sa središnjom temom popularnih fizikalnih događanja – voda u, doduše, krutom agregatnom stanju. Pisati o tom aspektu vode i istodobno sažeti većinu relevantnih znanja o kristalima leda ostvarivo je fokusirate li se na najljepši prirodni artefakt vode u krutom stanju - snježnu pahuljicu.

SADRŽAJ

1 Uvod

- 1.1 Karakteristični oblici prirodnih snježnih pahuljica
- 1.2 Snježna pahuljica – što je to?
- 1.3 Fazni dijagram vode (koegzistencija, saturacija, supersaturacija)
- 1.4 Povijesni pregled istraživanja
- 1.5 Kristalna struktura leda
- 1.6 Zašto se istražuju snježne pahuljice
- 1.7 Kako se istražuju (rast u laboratoriju)

2 Dijagram oblika snježnih pahuljica (temperatura i vlažnost)

3 Rast kristala na mikroskopskoj razini (facete, terase, stepenice, kinkovi)

4 Kontrola rasta kristala strukturom površine:

hrapava površina,
facetiranje i 2D nukleacija,
kinetičko hrapavljenje

4.1 Površinsko taljenje kristala leda

5. Kontrola rasta kristala difuzijom molekula vode u zraku

5.1 Mullins-Sekerka nestabilnost i dendritski rast

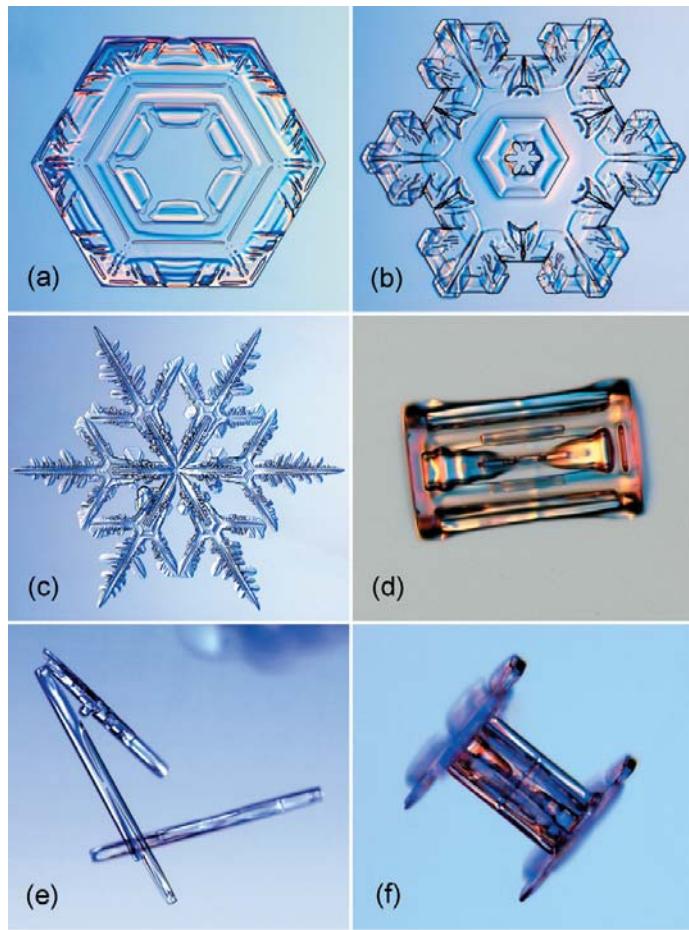
1. UVOD

Snijeg nikoga ne ostavlja ravnodušnim. Ni one koji moraju na put zamenitim cestama niti one koji isčekuju prvo sezonsko skijanje. Posebnu pak razdaranost donosi prvi godišnji snijeg. Rojevi pahuljica u tišini promiču ispred očiju zastirući pogled smirujućom bjelinom. Uhvatite li ih tren prije nego okopne, i ako ste dobrog vida, uočit ćete sićušne krhke skulpture – snježne pahuljice. Raznolikošću oblika nadilaze i najbujniju maštu.

1.1 Karakteristični oblici snježnih pahuljica

1.2

Neki od mnogobrojnih primjeraka snježnih pahuljica ljepota kojih mnogima oduzima dah prikazani su na **Slici 01.**(znatno više fotografija u kolekciji K. Libbrechta na web siteu SnowCrystals.com)



Slika 01. Karakteristični oblici snježnih pahuljica (snimke od K. Libbrechta)

- a) relativno jednostavna heksagonska prizma - pločica s nešto ukrasa (-15°C) ,
- b) kompleksnija pločica s početkom grananja (-15°C),
- c) zvjezdasti, dendritski kristal s puno izdanaka, pojačana vlažnost u odnosu na slučaj b,
- d) jednostavni heksagonska prizma - stupić sa (zaraslim) šupljinama (-8°C)
- e) igličasti kristali (uglavnom prošupljeni (rastu samo na -5°C))
- f) Stupičasti kristali s pločastim ili stelarnim kapicama (kompleksni rast)

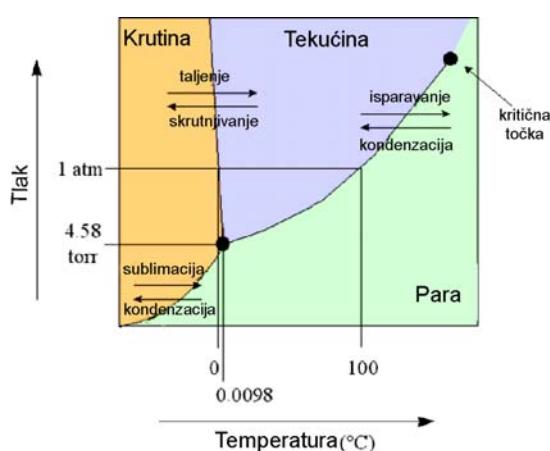
1.2 Što je zapravo snježna pahuljica?

Snježna pahuljica je kristal leda. U najvećem broju snježne pahuljice su nakupine ili sraslati monokristala leda. Rijetko, one znaju biti i samostalni monokristali. U dalnjem tekstu pod pojmom snježne pahuljice podrazumijevat će se samostojeći monokristal leda. Snježnu pahuljicu, iz općeg pojma 'monokristal leda', izdvaja svojstveni vanjski oblik i simetrija. Upravo u toj činjenici leži njena tajna i neosporna ljepota.

Snježne pahuljice nastaju u oblacima na temperaturama nižim od 0°C , no ne, kako se obično misli, smrzavanjem vode već isključivo izravno iz vodene pare prisutne u zraku. Na samom početku, da bi pahuljica uopće mogla rasti, uz određenu koncentraciju molekula vodene pare (vlažnost), mora postojati inicijalni kristalić leda. On je nukleus kojega čine desetak do par stotina molekula, a na koji se lako ugrađuju nadolazeće molekule vodene pare. Da bi se uopće formirao inicijalni kristalić leda nužno mora postojati jezgra nukleacije. Funkciju jezgre obavljaju vrlo fina zrnca prašine različitih izvora. Ako je pak temperatura iznad 0°C molekule vodene pare će kondenzirati u vodene kapljice, također na zrncima prašine. Svaka kišna kap, kao i svaka snježna pahuljica, sadrži barem jedno zrnce prašine [1].

1.3 Fazni dijagram vode (koegzistencija, saturacija, supersaturacija)

Proces nastajanja pahuljica u načelu je fizikalno razumljiv u okviru termodinamike jednostavnim tumačenjem faznog dijagrama vode. U zraku, na nekoj udaljenosti od površine Zemlje (istoznačno tlaku zraka), u ograničenom prostoru oblaka, unutar određenog opsega temperature i vlažnosti, koegzistiraju (istodobno postoje) dva, a često i tri, agregatna stanja vode. Koegzistencija tekuće faze (kapljice vode kao suspenzija u zraku) i parovite faze (plin molekula vodene pare) je shvatljiva čim se pogleda ravnotežni fazni dijagram vode (**Slika 02**).



Slika 02: Ravnotežni fazni dijagram vode

Naime, bez obzira na temperaturu, no iznad trojne točke vode od 0.01°C , i bez obzira na tlak zraka, ravnotežni odnos tekuće i parovite faze vode određen je linijom koegzistencije u faznom dijagramu. To je linija koja razdvaja tekuću i parovitu fazu (Clausius-Clapeyronova (CC) relacija). Drugim riječima, tlak vodene pare jednoznačno je određen temperaturom vode odnosno vodenih kapljica. To je ujedno i tlak zasićene vodene pare.

Snizi li se temperatura ispod 0°C tekuća faza bi se trebala skrutnuti u led i opet bi promatrani sustav bio u skladu s faznim dijagramom, to jest postojale bi samo dvije faze, led i para. No to se rijetko događa. Puno češće kapljice vode ostaju u tekućem stanju, premda pothlađene. Pothlađene vodene kapljice, na površini kojih nema kemijskih i mehaničkih nečistoća, mogu održati tekuće stanje sve do -41°C , nakon koje temperature obvezno kristaliziraju u led. U stvarnosti, one se, upravo zbog nečistoća na površini, počinju smrzavati i na višim temperaturama od -41°C . Nečistoće na površini imaju jednaku ulogu kao i zrnca prašine kod inicijalne kristalizacije pahuljice – djeluju kao centri oko kojih počinje kristalizacija.

Stoga se smatra, a i eksperimentalno je pokazano [2], da u sustavu oblaka dovoljno dugo vrijede relativno stabilni uvjeti. Nema brzih promjena ni temperature niti vlažnosti. Nema ni drugih neravnotežnih procesa koji inače mogu izazvati, i izazivaju, promjene stanja, kao što su jaka strujanja zraka unutar oblaka, osunčavanja gornje površine oblaka, usisavanja svježe vlage izvana i slično. Oblak se smatra stabilnim izoliranim termodynamičkim sustavom.

Unutrašnjost oblaka teži stanju ravnoteže na način da se, ako je temperatura viša od 0°C , brzo uravnovežuje odnos količine vodenih kapljica i vodene pare. Parcijalni tlak vodene pare postaje **saturacijski** (zasićeni) i toj vlažnosti pripisujemo relativnu vlažnost od 100%. To je ujedno i zasićena vodena para. Ako se tlak vodene pare malo poveća (iznad 100%) počinje kondenzacija vodene pare natrag u vodu sve dok tlak opet ne postane saturacijski. Obrnuto, ako se tlak zbog nekog razloga snizi počinje isparavanje prisutnih kapljica da bi se sustav vratio u ravnotežu. U ravnoteži sustav ima minimalnu slobodnu energiju i na svaku perturbaciju sustav spontano reagira silama-energijskim gradijentima koji ga vraćaju u ravnotežu. Budući da saturacijski tlak para ovisi o veličini kapljica (za male kapljice) to se također izjednačuju kapljice po veličini (male kapljice isčezavaju na račun većih).

Riječ **ravnoteža** u slučaju tri faze ne treba shvaćati doslovno jer su kapljice pothlađene vode stalno u neravnoteži (metastabilna ravnoteža). Uostalom i sam proces rasta je neravnotežan.

Na temperaturama nižim od 0°C koegzistiraju sve tri faze: tekuća (pothlađena), parovita i kruta (kristalići leda – snježne pahuljice). Njihov količinski odnos ovisi o visini, odnosno temperaturi i tlaku zraka te o vlažnosti. Za pojavu i rast krute faze ili kristalića leda, uz uvjet inicijalne nukleacije, odgovorna je povećana vlažnost iznad zasićene, a nazivamo je prezasićenost ili supersaturacija

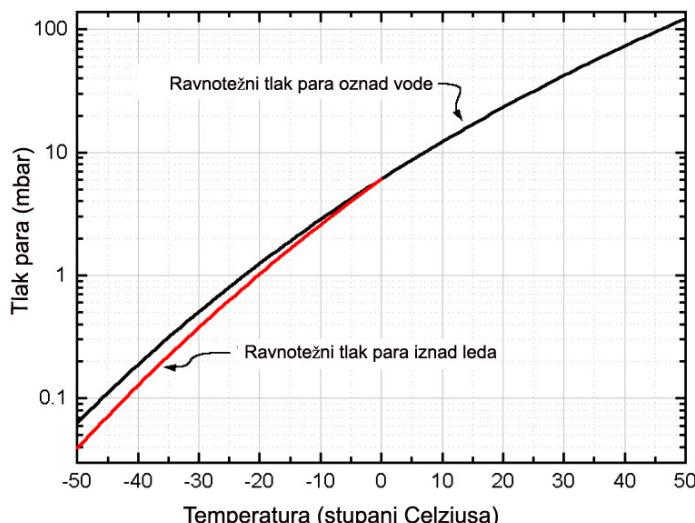
Saturacija (zasićenost) i supersaturacija (prezasićenost)

Saturacijski tlak vodene pare iznad vode je tlak zasićene vodene pare koja je u termodinamičkoj ravnoteži s tekućom fazom, u stvari, suspenzijom kapljica vode u zraku. Formalno je opisan CC relacijom. Svako povećanje/smanjenje tlaka vodene pare vodi na kondenzaciju/isparavanje. To su procesi koji čuvaju termodinamičku ravnotežu sustava. Kondenzacija je povezana s prijenosom molekula iz pare u vodu, točnije na površinu vode. Dakle, da bi se ostvario prijenos tvari iz parovite faze u kondenziranu (čvrstu ili tekuću) mora se povećati tlak ili koncentracija vodene pare iznad saturacijskih vrijednosti. Veličinu koja mjeri relativno odstupanje koncentracije ili (parcijalnog) tlaka vodene pare nazvat ćemo **supersaturacijom ili prezasićenjem**. Ona je, dakle, svako odstupanje tlaka ili koncentracije vodene pare od saturacijskog. Da bi bila veličina bez dimenzije nužno ju je normirati na saturacijski tlak. Ona je pokretačka sila za izmjenu tvari među fazama u oba smjera. Pojava supersaturacije je znak neravnoteže. Formalno se supersaturacija piše kao

$$\sigma = \frac{c_{povr} - c_{sat}}{c_{sat}} = \frac{p_{povr} - p_{sat}}{p_{sat}}$$

gdje su p_{povr} i c_{povr} stvarni, trenutni tlak i koncentracija vodene pare, dok su p_{sat} i c_{sat} saturacijski tlak i koncentracija, svi tik uz površinu kapljice. Sve navedene veličine su ovisne o temperaturi. U slučaju zasićene vlage odnosno saturacije $\sigma = 0$, a relativna vlažnost 100%. U stvarnosti u oblacima supersaturacija se može popeti do iznosa 1, odnosno relativna vlažnost do 200%.

Kako u oblaku dolazi do uspostave supersaturacije veće od 0? Stvarnost je sljedeća. Snizi li se temperatura oblaka snižava se parcijalni tlak vodene pare.

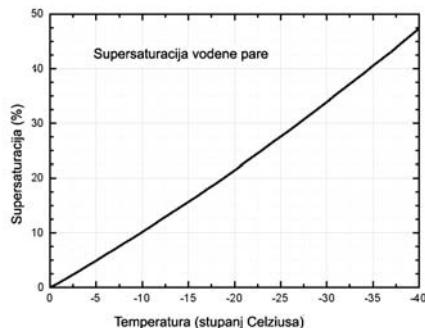


Slika 03: Saturacijski tlak vodene pare u ovisnosti o temperaturi

Istodobno ohlade se i kapljice vode. Kad će kapljice i koliko brzo kristalizirati ovisi o nečistoćama na njihovoj površini, o njihovoj veličini kao i o brzini snižavanja temperature.

Pothlađene kapljice, bez obzira na 'pothlađenost', imaju 'ravnotežni' saturacijski tlak para koji naravno ovisi o temperaturi i opada sa sniženjem temperature, kao da se radi o običnoj vodi na temepraturama ispod 0°C . (**Slika 03**)

Saturacijski tlak pothlađene vode je, međutim, uvijek nešto veći nego što je saturacijski tlak para leda na istoj temperaturi. Tako pothlađene i mnogobrojne kapljice vode predstavljaju termodinamički spremnik materijala za događaj koji slijedi.



Slika 04: Ovisnost supersaturacije o temperaturi

To je proces formiranja sićušnih ledenih kristalića, nukleusa snježnih pahuljica, veličine nekoliko stotina molekula, na zrncima prašine. Stvaranje nukleusa, dakle hvatanje molekula vodene pare za površinu submikronskih zrnaca prašine, kao i daljnji rast (molekula po molekula) posljedica je uspostavljene stabilne supersaturacije. Naime, tlak para kristalića leda niži je od onog pothlađene vode na istoj temperaturi pa molekule vodene pare, ako nema neke prepreke – barijere, uvijek 'izabiru', to jest, tjerane su u niže energijsko stanje, a to je led (**vidi Sliku 04**). Na danoj temperaturi proces se zaustavlja kad nestanu, potroše se, kapljice vode.

Treba uočiti da je na **Slici 03** apscisa, os temperature orijentirana na uobičajen način tako da vrijednosti rastu u desno. Na **Slici 04**, pak, vrijednosti na osi temperature padaju u desno. Kako je taj naopaki način prikaza temperaturne skaleza fiziku snježnih pahuljica uobičajen, on će dalje sustavno biti korišten.

Daljnji tijek rasta, a to znači brzina rasta i oblici koje će kristal poprimiti tijekom rasta u oblaku, prije nego što, zbog težine, započne pad prema tlu, ovisit će o dvama čimbenicima:

- i) o mikroskopskoj strukturi površine kristalića leda i
- ii) o brzini difuzije molekula vodene pare kroz zrak na putu od pothlađenih kapljica vode iz najbližeg susjedstva do površine kristala.

Svaki od navedenih bit će posebno raspravljen. Prije toga pogledajmo tko sve je značajno pridonio onome što danas znamo o snježnim pahuljicama.

1.4 Povijesni pregled istraživanja snježnih pahuljica

Snježne pahuljice kao prirodna pojava, nekima osvježenje, a drugima životna realnost i često trajno okruženje, rano su privukle pažnju znanstvenika. Već 1611. godine



čuveni znanstvenik Johannes Kepler (na slici lijevo) u svojoj knjizi "A New Year's Gift of Hexagonal Snow" raspravlja o uočenoj šesterokutnoj pravilnosti oblika snježnih pahuljica. Tri stotine godine prije otkrića metode za određivanje kristalne strukture, difrakcije rendgenskih zraka na kristalnim ravninama, lucidno je zaključio da makroskopska simetričnost snježnih pahuljica mora biti povezana sa slaganjem kuglica u prostoru. Ideja koja se povezuje s njegovim čuvenim nagađanjem o najgušćem mogućem popunjavanju prostora kuglicama. Kepler je, očito pronicavo, prepoznao kristalnu simetriju kao važno znanstveno pitanje.

Četvrt stoljeća kasnije, 1635. godine, snježne pahuljice privukle su pažnju još jednog znanstvenog giganta, filozofa i matematičara Renéa Descartesa (na slici lijevo). On je zabilježio vrlo detaljne i nadasve dojmljive opise prostim okom vidljivih oblika pahuljica. Uočio je da su nalik pločicama leda, te da su šesterokutnog oblika, vrlo pravilne, najčešće sa šest jednakih krakova.



Prvi koji se dokopao, kako se voli reći, 'izuma trenutka' – optičkog mikroskopa bio je Robert Hook. Promatrane oblike snježnih pahuljica pažljivo je crtao rukom (na slici) te ih je zajedno s detaljnim opisima 1665. objavio u knjizi 'Micrographia'. Zahvaljujući njegovom radu očitom je postala kompleksnost strukture i istaknuta intrigantna simetrija snježnih pahuljica.



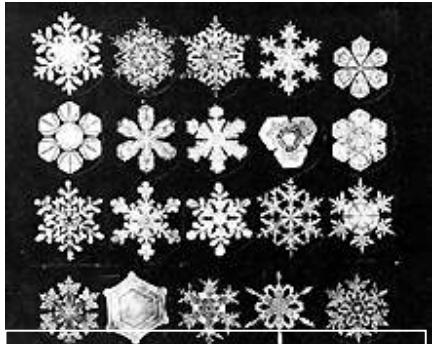
zarobio pogled na te lijepе i krhkе ledene skulpture.(Slika 05) Tijekom 50 godina



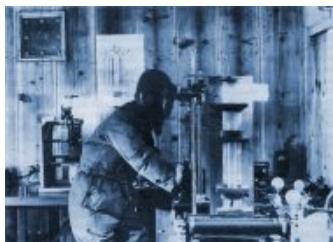
Krajem 19. stoljeća opet je novi tehnički izum, fotoaparat, omogućio jednom znatiželjniku i zaljubljeniku u snijeg da svoju strast pretvori u povijesno djelo – katalog oblika snježnih pahuljica. Vermontski farmer Wilson Bentley, živeći u okruženju koje je veći dio godine okovano snijegom, kao dvadesteogodišnjak, u siječnju 1885. započeo je s mikrofotografiranjem snježnih pahuljica. Zapisano je da ga je opčinio i vječno

prikupio je oko 5000 fotografija i to samo onih od skladnih i pravilnih (vidi sliku s primjercima mikrofotografija dolje). Oko 2000 najboljih objavljeno je 1931. u knjizi 'Snow Crystals'. Bentley se još i zapitao: Je li ikad nečija prošlost bila zapisana krhkijim i vilinskijim hijeroglifima?

Bentleyeve fotografije omogućile su meteorologima da ponešto od ponuđenog odgonetnu - da povežu oblike snježnih pahuljica s vrstama oblaka u kojima su nastale.

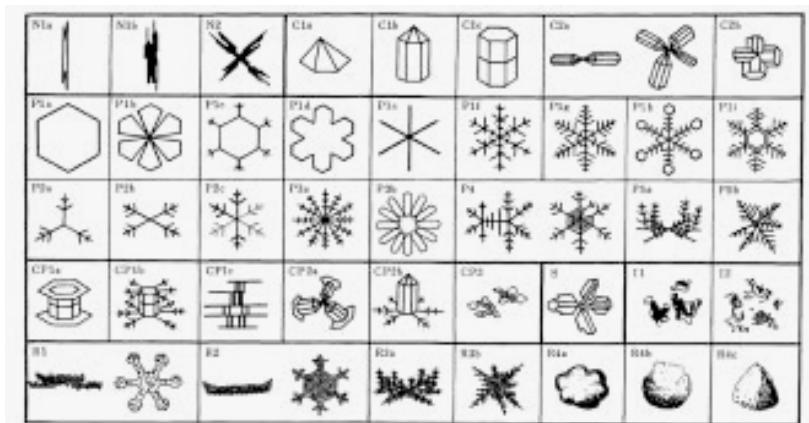


Slika 05: Bentleyeve snježne pahuljice



Gotovo istodobno s objavom knjige, na suprotnoj strani Zemlje, u Japanu, pojavio se znanstvenik, Ukichiro Nakaya (na slici niže lijevo), prvi koji je proveo sustavno istraživanje oblika snježnih kristala. Od 1932., radeći na sjeveru Japana, na otoku Hokaido, detaljno je dokumentirao zapažanja svih tipova smrznutih padalina, te ih je jasno identificirao i katalogizirao. Snimao je sve, a ne samo lijepе и складне као Bentley. Najviše je, pak, pridonio znanju i znanosti rastući, po prvi put, umjetne snježne kristale u laboratoriju u kontroliranim uvjetima. Na taj način dokazao je pretpostavku da su temperatura i vlažnost u atmosferi najodgovorniji za oblike snježnih pahuljica. To je bio ogroman napedak, začetak stvarnog znanstvenog istraživanja, iznimno važan ključ za razumijevanje fizike snježnih pahuljica. Većina znanstvenog opusa Nakaye objavljena je 1954. u knjizi pod naslovom '**Snow Crystals: Natural and Artificial**'.

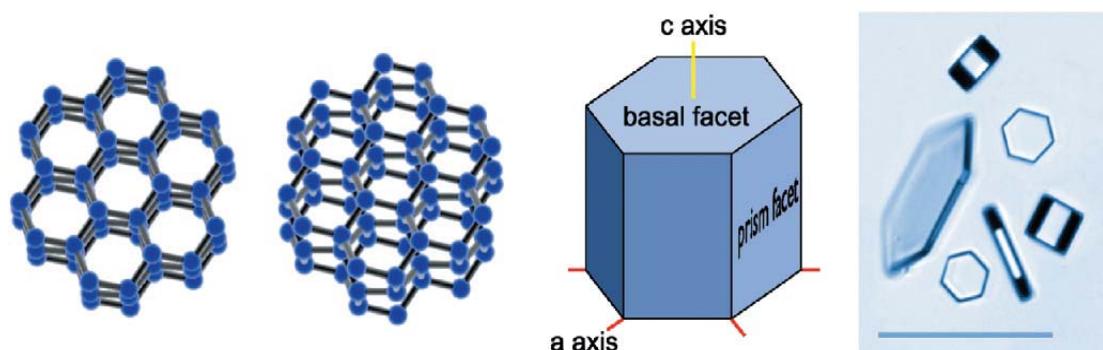
Rezultati Nakayinog istraživanja objedinjeni su u morfološkom dijagramu (dijagram oblika u ovisnosti o temperaturi i vlažnosti) iz kojeg je moguće iščitati meteorološke informacije 'zapisane' u oblicima snježnih pahuljica. Nakaya ih je volio zvati 'pismima s neba'. Na **Slici 06** su prikazane skice u laboratoriju narašlih snježnih kristala.



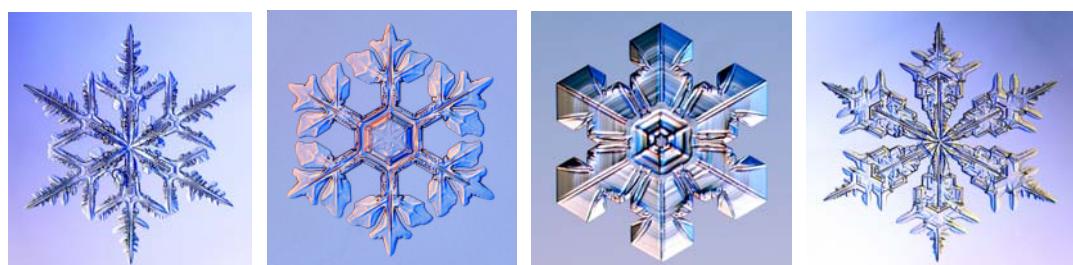
Slika 06: Dijagram oblika snježnih pahuljica narašlih u laboratoriju (U. Nakaya)

1.5 Kristalna struktura leda

Simetrija je prva činjenica koja upada u oči, bez obzira na raznolikost oblika snježnih pahuljica. Ona je i glavna komponenta njihove ljepote. I to šesterokutna, šesterokraka (heksagonska) simetrija. Već je Nakaya pokazao da, ako se rast odvija pri malim supersaturacijama, makroskopski oblik pahuljica uvijek je heksagonska prizma. Ovisno o temperaturi rasta (od 0°C do -40°C) prizma mijenja omjer bočne visine i promjera baze, a prizma poprima oblike pločica, pa stupića pa opet pločica. S povećanjem supersaturacije



Slika 07: 3D molekulska struktura kristala leda: a) pogled duž heksagonske osi c b) duž osi a (okomito na c), c) osnovni makroskopski oblik kristala leda – heksagonska prizma, d) prirodne temperaturne varijacije osnovnog oblika narslih pri niskoj supersaturaciji



Slika 08: Primjeri snježnih pahuljica složenijih oblika narslih pri povećanoj supersaturaciji

povećava se brzina rasta kristala, a s tim i dosegnuta veličina, a što je najupečatljivije, makroskopski im oblik postaje izrazito kompleksan, razgranat u nezamislivim varijacijama. Iako je krajnji oblik zamršen, heksagonska simetrija u cijelosti je sačuvana (vidi Sliku 08).

Zametak heksagonske simetrije makroskopskih oblika leži u mikroskopskoj kistalnoj strukturi, to jest, u građi elementarne ćelije kristala leda. Strukturu kristala leda određuje međusobni prostorni odnos molekula vode. Struktura leda je pomoću rendgenskih zraka određena je još 1922. godine i nosi oznaku I_h (ili $6/m, m, m$ u Laueovoj

klasifikaciji). Svaki kisikov atom u rešetki leda okružen je s 4 druga kisikova atoma u tetraedarskoj koordinaciji i udaljen 0.275 nm. Radi vizualizacije treba zamisliti kisikov atom u centru kocke i 4 druga u 8 vrhova tako da su razdvojeni plošnim dijagonalama. Između kisika u centru i onih na vrhovima nalazi se po jedan vodikov atom. Dva vodika su bliže smještena domicilnom kisikovom atomu na 0.098 nm skoro kao u slobodnoj molekuli vode. Molekula vode H_2O u kristalnoj rešetki leda je stoga prepoznatljiva. Os simetrija 6 reda okomita je na baznu ravninu a zakret oko osi za 60° ponavlja jednaku konfiguraciju molekula. Najjednostavniji makroskopski oblik proporcionalan mikroskopskoj strukturi je prizma s dvije paralelne hekasgonske plohe i šest bočnih pravokutnih ploha (**na Slici 07, c i d**).

Ono što nije odmah jasno jest kako se simetrija, ustanovljena energijski optimalnim prostornim odnosom kemijski povezanih molekula vode, dakle, s nanometarskim dimenzija, prenese na strukturu velikih snježnih kristala. Odgovor je jednostavan – **facetiranjem***, a objašnjenje je kompleksno. Ono uključuje poznavanje fundamentalnih zakonitosti fizike površine u ravnoteži i izvan nje. Kao što je već spomenuto, način rasta površine kristala, izložene plinu molekula vodene pare i zraka, određuje specifični mikroskopski ustroj same površine, ali i difuzivnost molekula vodene pare u zraku. Slično objašnjenje vrijedi kad snježni kristal poprimi druge oblike kao što su pupanje, grananje ili pak dendritske oblike. Odgovor leži u detaljima uvjeta rasta koje ćemo u osnovnim crtama upoznati u nastavku ovog napisa.

***(pojmovi : faceta i facetiranje bit će objašnjeni kasnije. Uvodno, facetiranje je proces u kojem kristal poprima oblik poliedra inače karakterističnog za oblike na niskim temperaturama. Polieder je oblik je za koji je slobodna energija minimalna na $T = 0\text{ K}$, a specifičnost je i odraz simetrije svakog kristala)**

1.6 Zašto se snježne pahuljice istražuju?

Postoji u ljudi trajno prisutna **znatiželja** i zanimanje za prirodu i prirodne pojave. Pogotovo ako one bitno utječu na život. Snježne pahuljice su, kao što smo vidjeli, često znale privući pažnju i znatiželjnika i znanstvenika. Bez obzira što je ubličilo ono što nam donese zimska padalina, svi se slažu da pahuljica nosi zapis odnosno informaciju s mesta odakle je došla. **Meteorologija** je jedna od znanstvenih disciplina u okviru koje se trajno iskazuje pojačan interes. Brojna su istraživanja s ciljem povezivanja oblika pahuljica i uvjeta u oblacima u kojima je narasla, i obrnuto, utjecaja snježnih pahuljica na svojstva hladnih oblaka. Pahuljice su dakle jedan od instrumenata za razumijevanje fizike oblaka. Odmah uz nju, a posebno zadnjih desetak godina, **ekologija** pokazuje poseban interes za pahuljice. Pokazalo se naime da o svojstvima površine snježnih kristala ovise neki kemijski procesi koji se odvijaju u visokim oblacima. Prije svih to je sezonsko osiromašenje ozonskog sloja odnosno širenje ozonske rupe iznad Južnog pola. Većina kemijskih procesa u atmosferi moguća je i odvija se isključivo na površini snježnih kristala tako da oni djeluju kao procesni katalizatori. Spomenimo i električna polja koja se javljaju u olujnim oblacima kao posljedica međusobnih sudara kristalića leda. Ona bi mogla biti odgovorna i za specifični rast, ali i za intenziviranje kemijskih reakcija, pogotovo kad se u oblacima nađu neželjene kemikalije.

Naravno, najčešće spominjani razlog istraživanja potječe iz svijeta **industrije**, proizvodnja kojih se temelji i ovisi o znanju o morfologiji i rastu kristala. To su u pravilu vodeće svjetske industrije, a proizvodi su: poluvodički kristali odnosno elektroničke komponente visoke integracije, optički kristali koji se koriste u proizvodnji lasera i u telekomunikacijama. Tu su i druge industrije među kojima je industrija prahova (kristala) za površinsku obradu materijala.

Proučavajući fizikalne zakonitosti kojima su podvrgnuti oblici i rast snježnih pahuljica mi učimo o procesima ugradnje molekula u kristale. Stečeno fundamentalno znanje primjenjivo je i na druge kristale jednostavno zbog univerzalnosti problema. Osobito važan razlog za proučavanje oblika i načina rasta snježnih kristala je bolje **razumijevanje** uvjeta i načina kristalne samogradnje. U prirodi često se susreću primjeri i uzorci samogradnje. To su na primjer stanice koje rastući i dijeleći se grade složene organizme. Čak i krajnje sofisticirana računala (mozak živih bića) gardena su na taj način. DNK ne sadrži ni blizu dovoljno informacija da bi vodila proces smještaja svake stanice u organizmu. Većina poznatih struktura formira se spontano tijekom rasta organizma slijedeći slabo razumljiva pravila. Biolojska samogradnja je krajnje složen proces i na žalost ne razumijemo kako on djeluje na fundamentalnoj razini.

Snježne pahuljice su vrlo jednostavan primjer **samogradnje**. Ne postoji ni matrica niti generički kod koji upravlja rastom pahuljice. Ipak, pojavljuju se čudesno složene strukture, doslovno iz rijetkog zraka. Što bolje upoznajemo pahuljicu to više saznajemo o samogradnji. To je proces koji igra sve veću ulogu u nanoelektronici, u gradnji uređaja nanometarskih dimenzija. I konačno, svako stečeno temeljno znanje, pokazalo se, ubrzo nađe primjenu tamo gdje to čovjek najmanje očekuje. Postoji zanimljiva fizika, kemija kao i znanost o materijalima umotana u rast snježnih pahuljica pa nije čudo što se istraživanjem priproste pahuljice može puno toga naučiti.

Često motivacija znanstvenika ne dolazi od praktične primjene. Nije im cilj proizvesti bolji umjetni snijeg, bolji snijeg za natjecateljsko skijanje, veće i bolje dijamante, brža računala, niti bilo što drugo od moguće koristi. Goni ih čista znatiželja, želja da razumiju kako priroda djeluje. Snježne pahuljice idealan su predložak za takav pristup. One su predivni uzorci koje priroda proizvedi u svom laboratoriju. Oblicima su toliko nezamislivo raznovrsni da se stječe utisak da su zabilježili svaki utjecaj okoline kojem su izloženi tijekom nekoliko sati boravka u oblacima.

Ne samo da su predložak za znatiželju već su pravi modelni sustav za istraživanje fizike kristala. Pripadaju inače malobrojnima koji ispunjavaju uvjete za tu laskavu titulu. Jeftini su, sveprisutni, kemijski čisti, lako dobavljni, i nije ih posebno teško rasti u laboratorijskim uvjetima.

Prije nego opišemo uređaje koji se koriste pri rastu umjetnih pahuljica rezimirajmo motivaciju znanstvenika–znatiželjnika rječima čovjeka koji je doprinosim znanju o morfologiji i rastu snježnih pahuljica obilježio prijelaz iz 20. u 21. stoljeće. On je također zaslužan za intenzivan porast popularnosti snježne pahuljice i prave pomamme za svim što je povezano s njom. Riječ je **Kennethu G. Libbrechtu, profesoru fizike na Caltech i pročelniku fizičkog odsjeka i dobitniku niza nacionalnih (SAD) i internacionalnih nagrada**. On kaže da je u istraživanje krenuo ustanovivši da postoji opće nerazumijevanje zašto pahuljice pokazuju tako raznolike i čudovišne oblike kakvi se nalaze u prirodi. Odlučio je shvatiti fizikalnu pozadinu opaženih pojava. Štoviše odlučio je razjasniti temeljne principe kako se molekule utiskuju, ugrađuju u mjesto na površini

kristala i kako se to brzo događa. Kako taj događaj ovisi o temperaturi. Na kraju dodaje: 'Morali bismo moći razumjeti kako se oblikuju te prelijepi i neobične strukture, koje jednostavno padaju s neba'.

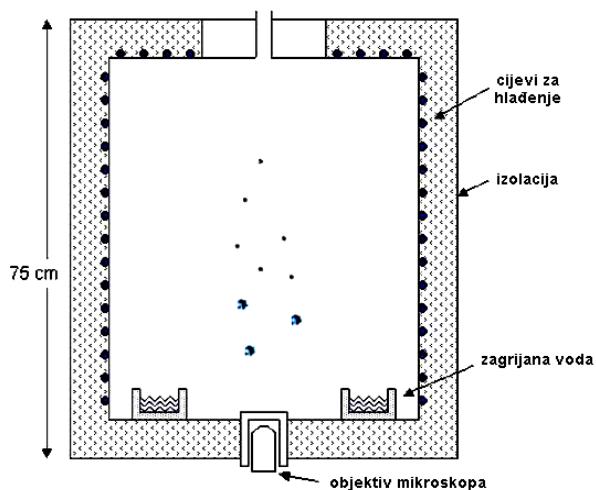
Prof Libbrecht je eksperimentalni fizičar koji zajedno sa svojim suradnicima već petnaestak godina u laboratoriju u kontroliranim uvjetima raste i snima snježne pahuljice.

1.7 Kako rastu snježne pahuljice u laboratorijskim uvjetima?

Umjetno narasli kristali i općenito eksperimenti rasta u kontroliranim uvjetima su nužni da se ustanovi samosuglasna fenomenološka slika procesa rasta. Ona se onda može rabiti kao vodič za teorijsko modeliranje.

Glavni parametri koji se mogu pouzdano kontrolirati tijekom rasta su temperatura i vlažnost, odnosno supersaturacija, a precizno se mjeri brzina rasta kristala kao cjeline i/ili pojedinih dijelova njegove površine. Prvi je korak proizvesti stabilnu i održivu vlagom prezasićenu okolinu, ili vlagu veću od 100%. Jedan od popularnih načina je rasti kristal na podlozi – substratu temperature T_1 , a vodenu paru proizvoditi u bliskom spremniku leda s grijačem kojemu je temperatura T_2 viša od T_1 . Ova metoda koristi se u uvjetima vrlo niskog tlaka zraka. Supersaturaciju je lako podesiti mijenjajući T_2 . Moguće je također rasti kristale u izotermnim uvjetima ako se umjesto spremnika s ledom uzme vodena otopina kuhinjske soli. Promjenom koncentracije soli mijenja se i parcijalni tlak vodene pare, a time i supersaturacija. Druga popularna metoda za kontrolu supersaturacije u izotermnim uvjetima je proizvodnja magle koja se sastoji od kapljica pothlađene vode, kao što se to događa u oblacima. Varirati supersaturaciju moguće je ako kapljice pothlađene vode sadrže otopljeni soli. Umjetni oblaci u komorama sačinjeni su od magle vodenih kapljica, a naročito su pogodni za uvjete kad je tlak zraka blizak atmosferskom.

Prof. Librecht je dobar dio svojih eksperimenata ostvario u **vertikalnoj difuzijskoj komori** u kojoj je supersaturciju moguće povećati do $\sigma = 1$ (odnosno relativnu vlagu do 200%), pa čak i više. U komori postoji vertikalni temperaturni gradijent koji pruža mogućnost rasta kristala na različitim temperaturama. Komora nužno uključuje zrak ili neki drugi plin kod skoro atmosferskog tlaka. Ona je veličine metra; ni priližno dimenzije oblaka. Ipak, dovoljno je velika da kristali lebdeći oko 2 minute narastu na veličinu 10 – 100 μm nakon koje vrlo sporo padaju prema dnu gdje ih je moguće fotografirati. Komora je efikasno hlađena i dobro termički izolirana. Na dnu



Slika 09: Konvekcijska komora za rast kristala u slobodnom padu



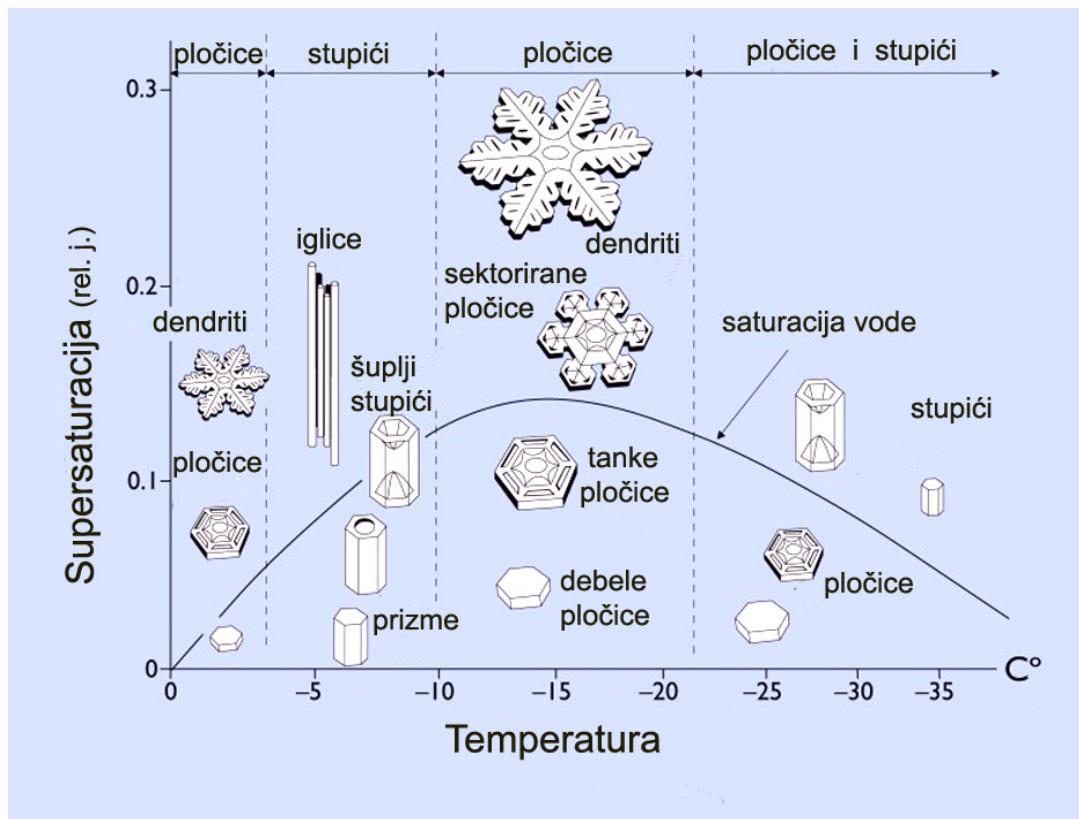
Slika 10: Laboratorij s konvekcijskom komorom

komore nalaze se spremnici s grijачima za proizvodnju vodene pare. Konvekcijom vodena para miješa se s hladnim zrakom stvarajući vlagom prezasićeni (supersaturirani) zrak potreban za rast kristalića. U tom trenutku nužno je stvoriti inicijalne nanometarske kristaliće, odnosno pomoći da se preskoči barijera za rast, odnosno nukleacijom započeti rast. Naime, kemijski i mehanički čiste kapljice vode spontano se ne smrzavaju sve dok temperatura ne padne ispod -35°C , temperatura koji osim toga ovisi i o veličini kapljica (B.J.Mason). Nukleacija se može ostvariti na brojne načine, ali samo ako je supersaturacija veća od neke kritične vrijednosti. Najčešći načini su: ubacivanje raspršenog praha suhog leda (zaleđeni CO_2 – ohladi okolni zrak na -60°C), dimne čestice od srebro jodida ili brza ekspanzija male količine hladnog komprimiranog zraka. Nukleirani kristalići nastavljaju rasti i vrlo brzo narastu u uvjetima prije stvorene supersaturacije. Čak i mali (manji od $100 \mu\text{m}$) dovoljno su veliki za mjerjenja, a i ostvareni oblici pokazuju raznolikost jednaku onoj kod prirodnih kristalića.

Osim konvekcijske komore za koju je karakterističan rast pri slobodnom padu razvijene su i rabe se i druge metode rasta. Metoda koja daje kristale oblikom najbliže prirodnima je rast u uvjetima verikalne struje stupca zraka koja sprječava pad kristala. Kristal se stabilno održava na određenoj visini gdje raste oko 30 minuta. Metoda koju je koristio Nakaya je rast na niti koja se nalazi u konvekcijskoj komori. Uvjete rasta moguće je dobro kontrolirati kao i izrasti kristale velikih dimenzija. Nakaya je kao nit koristio razne prirodne materijale (kosu, paukovu mrežu, vunu, perje) a najviše uspjeha imao je sa zećjom dlakom. Jedino na njoj uspijevalo je rasti izolirane kristale jer su se, čini se, 'htjeli' nukleirati samo na jednom mjestu uzduž (vjerojatno nesavršene) dlake. Osim spomenutih metoda rasta, tu su još i komora s difuzijom vodene pare (konceptualno suprotna konvekcijskoj komori), zatim rast na substratu, rast elektrodinamički levitiranih kristala, rast na kristalnim ledenim iglicama i još poneki neobičnih znacajki.

2. Dijagram oblika snježnih pahuljica ili morfolozijski dijagam

Najvažniji rezultat obimnih laboratorijski izvedenih procesa rasta jest uvođenje parametarskog koordinatnog sustava u kojem se svakom obliku pahuljice pripisuju dvije temeljne koordinate-parametra koje određuju glavne uvjete rasta: temperatura i supersaturacija.



Slika 11: Morfolozijski dijagram ili dijagram oblika [3].

Na slici su prikazani karakteristični oblici najzastupljeniji u skupini umjetno dobivenih pahuljica. Osnovne karakteristike dijagrama se mogu izreći u par zaključaka. Prvi je da se jednostavniji oblici, prizme u obliku pločice ili stupića, dobivaju na svim temperaturama, ali isključivo kod niskih supersaturacija. Brzina rasta kristala mijenja se od malih vrijednosti, za temperature odmah ispod 0°C , do maksimalne na oko -15°C . Daljnje sniženje temperature smanjuje brzinu rasta, da bi ispod -40°C postala izraziti niska.

Porast supersaturacije prije svega povećava brzinu rasta, pa stoga i veličinu pahuljica (vidi oblike na oko -15°C za supersaturaciju veću od 0.15) Još važnije je da oblici postaju kompleksni, ali uvjek s jasno očuvanom heksagonalnom simetrijom. Za najviše supersaturacije i za srednje niske temperature dobivaju se najkompleksniji takozvani dendritski oblici. Odmah treba istaći jednu od najvećih bizarnosti dijagrama, tajnu koja još uvjek nije u cijelosti razotkrivena. Naime, u vrlo uskom temperaturnom

intervalu (-5°C do -10°C), pri umjerenim supersaturacijama, oblik kristala se iz pločaste prizme naglo promijeni u stupičaste i igličaste kristale i jednako naglo natrag za još niže temperature.

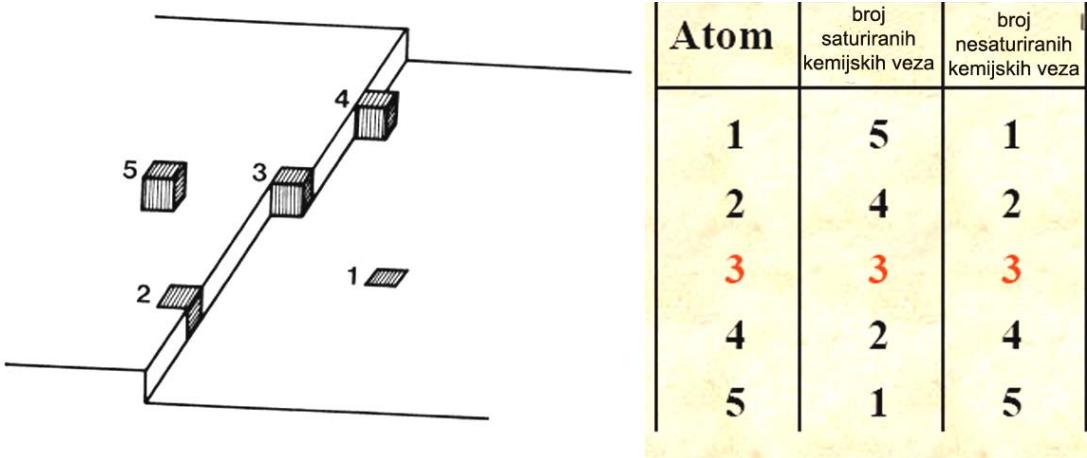
Općenito govoreći, iznimno raznoliki oblici viđeni u snježnim kristalima posljedica su uglavnom njihove zamršene temperaturne ovisnosti brzine rasta. Taj fenomen je uočen pred više od 78 godina, ali je ostao neobjašnjen do današnjih dana.

U nastavku teksta bit će predstavljeni i opisani osnovni procesi za koje je dokazano da dominiraju rastom snježnih kristala. Imajući na umu uvjete pod kojima djeluju, a i vidljive posljedice kako djeluju, moguće je razumjeti na kvalitativnoj razini većinu oblika koji su prikazani u dijagramu oblika. Modelni računi, matematički opis i proračuni rasta nadrastaju okvir ovog napisa i mogu se naći u revijalnom članku vodećeg fizičara u ovom području prof. Librechta [1].

3. Rast kristala na mikroskopskoj razini (facete, terase, stepenice, kinkovi)?

Rast kristala odvija na njegovoj površini tako da molekula po molekula prelaze iz parovite faze i ugrađuju se u kristal. Proces bi se u uvjetima koegzistencije kristalića leda i vodene pare trebao odvijati spontano jer je u načelu energija molekule niža u kristalu nego u pari. No energijski argument ne mora biti ispunjen za cijelu površinu kristala. Detalji strukture površine također sudjeluju u proračunu energijske jednadžbe. Na proizvoljno orijentiranoj, cjelovito strukturiranoj površini svakog kristala pa tako i snježnog mogu se naći sljedeći strukturni oblici. Prvo, tu su **facete** (ravne, glatke površine paralelne jednoj od kristalnih ravnina koje sadrže visoku površinsku gustoću atoma). Nadalje tu je i najvažniji objekt, **stepenica**, postojanje kojeg omogućuje rast kristala. **Stepenica** čini rub facete ili prijelaz iz jedne paralelne ravnine (terase) u drugu jednoatomskim visinskim razmakom. Na kraju imamo i **kinkove**. To su jednoatomni lomovi na stepenici na koje nailazimo krećući se duž stepenice. Stepenicama su inače premrežene sve zakrivljene plohe, površina između stepenica naziva se terasa.

Postoji 5 različitih mesta na površini kristala, na mikroskopskoj razini, koja su dostupna molekulama iz pare [4,5,6]. Razlikuju se po energijama potrebnim da se molekula s određenog mesta odvoji od površine kristala i prebaci u paru. Lako je uočiti da molekula na tom mjestu ostvaruje različit broj kemijskih veza s molekulama u kristalu koji čine najbliže susjedstvo. Energija mesta proporcionalna je sumi produkata broja prvih, drugih, ..., susjeda i jakosti odgovarajuće (za pojedine susjede) kemijske veze. Na slici, za slučaj jednostavne kubične rešetke, najslabije je vezan atom u položaju 5 (inače adatom na faceti ili terasi daleko od stepenice). Tijekom rasta takvih adatoma moguće je u svakom trenutku naći u velikom broju na facetama i terasama. Pri malim brzinama rasta njihov utjecaj je zanemariv jer zbog nestabilnosti nisu objekti koji omogućuju nastavak rasta. Na površini provode vrlo kratko vrijeme i ne ugrađuju se u nju. Adatom (5) ostvaruje samo jednu vezu s atomom u kristalu ispod njega i ima 5 nerealiziranih veza.



Slika 12: Energijski različita mjesta za ugradnju molekula na površini kristala proizvoljne orijentacije [4,5,6]

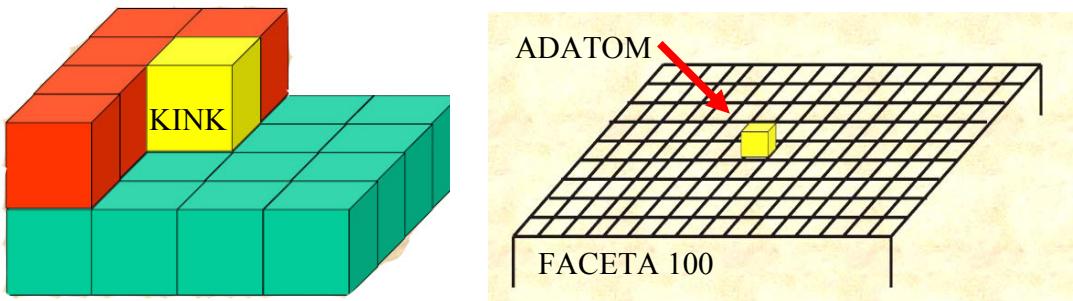
Potpuno suprotna situacija je s položajem broj 1 u kojem je atom najjače vezan za krstal, dakle ima najnižu energiju (5 kemijski saturiranih veza i jedna nesaturirana). Pri rastu taj položaj također ima malo utjecaja na brzinu rasta jer broj takvih mesta iznimno malen.

Atom na položaju broj 2, inače adatom stepenice, iako češći pri rastu nego adatom facete (broj 5), također je nebitan u globalnom rastu kristala. Njegova energija niža je od energije 'broja 5' (jače je vezan: 2 realizirane i 4 nezasićene veze). Komplement mu je atom u položaju broj 4 (rupa u stepenici ili vakancija) s 4 zasićene i 2 nezasićene veze. I taj položaj zbog malog broja nije ključan pri rastu kristala.

Najznačajniji za kontinuirani rast kristala je pložaj broj 3 ili KINK položaj. U tom položaju atom ima tri zasićene i tri nezasićene veze. Najvažnije jest da atom koji se ugradi u kink položaj ne mijenja površinu kristala i ne mijenja broj kinkova. Naime, efikasnost rasta ekvivalenta je energiji potrebnoj da se ugradnjom atoma izgradi nova površina: kod položaja s brojem 5 to je $5/6$ 'površine' atoma, kod 4 to je $4/6$, kod kinka to je $1/2$, kod 2 to je $1/3$, i kod 1 to je $1/6$.

Povećanje broja nezasićenih veza proporcionalno je povećanju površine kristala, pa tako i povećanju površinske energije. Kod svih položaja, osim položaja broja 3 (kinka), ugradnja atoma iz pare na kristal proizvodi promjenu broja nezasićenih veza, odnosno energije površine. Atom na broju 5 nema vezanjem dovoljno oslobođene energije da stvori novu površinu ($5/6$ 'površine' atoma), pa je taj proces malo vjerojatan. To ne znači da nije u svakom trenutku moguće 'vidjeti' mnoge pojedinačne atome na površini koji tu provedu kako kratko vrijeme da bi se ponovo vratili u paru. Slučaj broja 1 se može zanemariti jer je broj takvih mesta jako mali u normalnim okolnostima. Pri vrzim procesima rasta oni postaju zančajniji.

Dakle, u dobroj aproksimaciji, možemo reći da se proces rasta odvija preko **kinkova** koji ne mijenjaju površinsku energiju. Površinska energija mijenja se na većoj skali. Prvo pri formiranju jednoatomne stepenice te u nastavku pri svakom povećanju duljine stepenice sve dok novostvoreni sloj u cijelosti ne pokrije stari sloj.



Slika 13: a) kink - mjesto na površini kristala koje ugradnjom molekule ne mijenja energiju površine kristala, b) glatka faceta i energijski nepovoljno mjesto za ugradnju molekule

4. Kontrola rasta kristala strukturu površine: hrapava površina, facetiranje i 2D nukleacija, kinetičko hrapavljenje)

Podsjetimo se da tijek rasta, a to znači brzina rasta i oblici koje će kristal poprimiti rastom u oblaku, prije nego što, zbog težine, započne pad prema tlu, dominantno će ovisiti o dvama čimbenicima:

- a) o mikroskopskoj strukturi površine kristalića leda i
- b) o brzini difuzije molekula vodene pare kroz zrak na putu od pothlađenih kapljica vode iz najbližeg susjedstva do površine kristala.

Raspravimo prvo kako izgled površine na atomsko/molekularni razini utječe na brzinu rasta i konačne oblike kristala

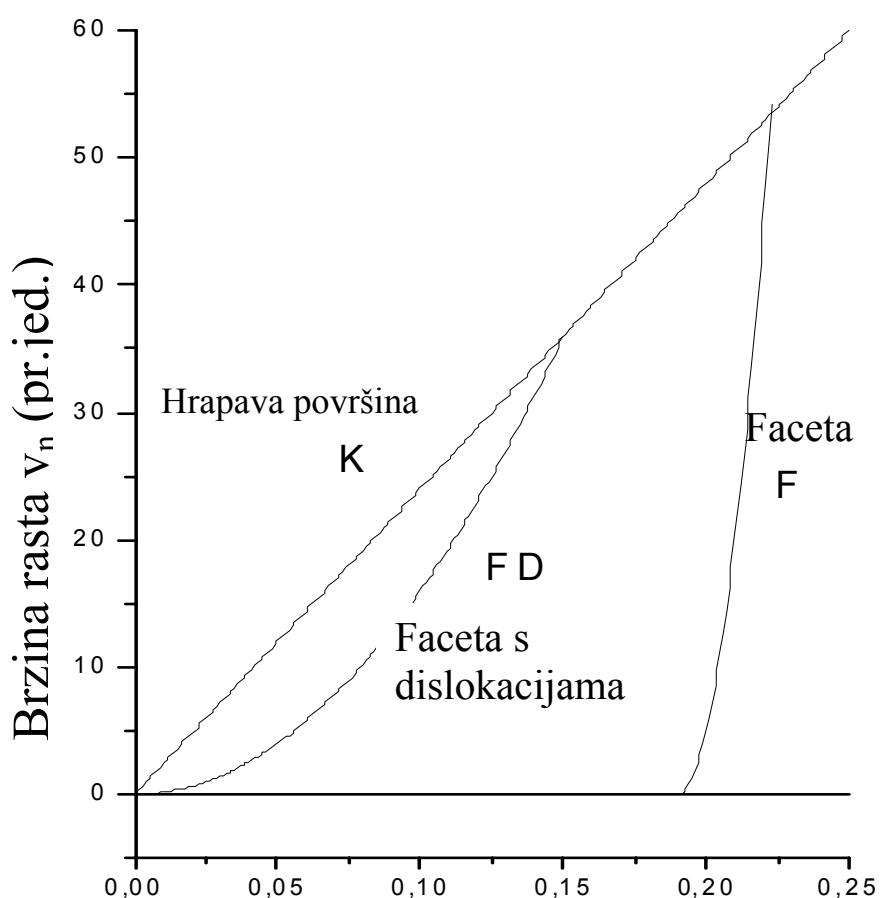
U sažetku prethodne kratke rasprave treba podvući da kristal, da bi monotono rastao, mora imati jako velik broj kink - položaja kako bi u svakom trenutku mogao primiti svaki pristigli atom ili molekulu. Naravno to vrijedi za umjereno jake struje dolazećih molekula na površinu kristala iz okoline. Smještanjem molekula u kink položaje broj kinkova se ne mijenja. Inače broj kinkova ovisi o temperaturi i to samo za niske temeperature. Dovoljno daleko od temeperature taljenja broj kinkova je saturiran i maksimalan, pa tako praktički neovisan o temperaturi. Opisanu površinu kristala sa stepenicama i kinkovima zovemo **hrapavom**.

Ako je pak površina glatka, a to znači bez stepenica i kinkova, kristal može rasti samo kad se ispune određeni uvjeti. Takvu površinu zovemo **facetom**. Da bismo potaknuli rast potpuno facetiranog kristala nužno je na faceti formirati stepenicu (zapravo otočić od jednog sloja atoma rub kojega predstavlja stepenicu), na kojem se, zbog relativno visoke temeperature i dinamike, spontano formiraju kinkovi. Kinkovi pa čak i jača meandriranja stepenica su fluktuacije oblika, karakteristične i imanente kristalima. Proces stvaranja otočića naziv se **dvodimenzionalna (2D) nukleacija**, a rast se smatra **aktivacijskim**. To je inače pojava koja se kod rasta kristala još uvijek istražuje, fizikalni principi koje nisu do kraja poznati

U opisanim uvjetima rast će se odvijati samo ako postoji sila koja gura molekule iz jedne faze u drugu. Ta sila je supersaturacija u osnovi ovisna o nadtlaku ili nadkoncentraciji u odnosu na ravnotežne veličine. Brzina rasta kristala se definira kao prirast linearne dimenzije voluminoznog kristala u jedinici vremena. Može se mijenjati od točke do točke na površini, a za naše potrebe uzima se kao brzina rasta normalna na površinu i označava kao v_n . Ona je linearno proporcionalna supersaturaciji (σ) ako je površina **hrapava**.

$$v_n = k \cdot \sigma$$

Ako je pak površina glatka rast se neće odvijati (ili će biti krajnje spor) sve dok supersaturacija ne dosegne neku kritičnu vrijednost dovoljnu za formiranje stabilne stepenice (otočića), da bi zatim rast fizikalno postao skoro kao da se radi o hrapavoj površini. To traje dok sloj ne izraste u cijelosti. Nakon tog potreban je opet novi otok.

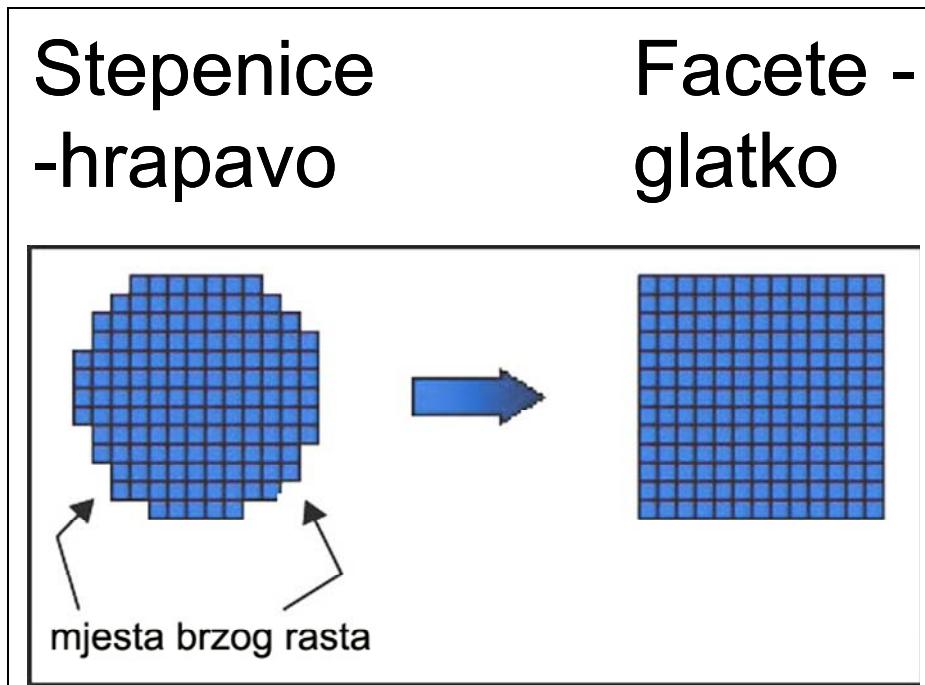


Slika 14: Brzina rasta v_n u funkciji supersaturacije σ za tri različita stanja - strukture površine [1]

Kao da se radi o preskakanju barijere pa se proces smatra aktivacijskim. Rast ovisi o sposobnosti stvaranja inicijalnih otočića na glatkoj faceti. Brzina rasta, u tom slučaju, formalno je opisana sljedećim izrazom

$$v_n = k_1 \sigma \exp\left[-k_2 \frac{\beta^2}{3k_B T \sigma}\right]$$

gdje β predstavlja energiju za formiranje stepenice jedinične duljine, T je apsolutna temperatura, a k_1 i k_2 su geometrijske i dimenzijske konstante, dok je k_B Boltzmanova konstanta. Za male supersaturacije σ eksponent je znatno veći od 1 pa je vjerojatnost formiranja stepenice, nužne za rast, zanemarivo mala. Kad σ postane dovoljno velika da se eksponent približi vrijednostima za koje se eksponencijalna funkcija počinje razlikovati od nule, počinje i detektibilan rast. Takav rast zovemo nukleacijski rast jer širenju svakog sloja po površini facetiranog kristala prethodi nukleiranje stabilnog dvodimenzionalnog otoka nadkritične veličine. Rast facete izrazito je nelinearan. U pravilu, brzina rasta faceta bitno je manja nego za hrapavu površinu (**vidi Sliku 14.**) osim kad je σ tako velika da rast priđe u kaotični. U tim uvjetima proces rasta naziva se **kinetičko hrapavljenje** jer je površina zatrpana strujom nadoležećih atoma ili molekula tako da se ne stigne relaksirati ni u jedan od stabilnijih oblika. Nadolazeći atomi samo 'vide' obilje raspoloživih kinkova i tu se s lakoćom smještaju.



Slika 15: Pojednostavljen 2D prikaz (presjek) 3D kristalnih oblika (sfere - početak rasta i kocke – nužni svršetak) u rastu pri niskim σ

Na **Slici 15** prikazan je proces rasta u dva vremenski udaljena trenutka. Rast počinje s kuglastim, a završi s potpuno facetiranim kristalićem. Ovo je čest uzorak za

proces prijelaza hrapave površine u glatku. Glatke površine ili facete pojavljuju se kod mnogih kristala pri rastu zato što neke površine rastu znatno brže nego druge. Prijelaz s hrapavog prema facetiranom obliku se susreće i kod rasta snježnih pahuljica, poglavito kod niskih supersaturacija, i to bez obzira na temperaturu. Naime hrapava površina, ako nema nekih usporednih procesa ili specifičnosti, raste brzo i smanjuje svoj udio u ukupnoj površini. S druge strane supersaturacija je premala da nukleira nove otočice odnosno nove stepenice za rast pa kristal poprima potpuno facetirani oblik i time dramatično smanji brzinu rasta. Narasli oblici su prizme, a omjer dimenzije bazične i bočne plohe poprima različite i prilično neobjašnjive vrijednosti (**vidi Sliku 11**). Jednako neobjašnjivom čini se ovisnost brzine rasta o temperaturi.

Inače, opisani uzorak prelaska s hrapavog oblika na facetirani prati **svaki** modalitet rasta. Procesi i mehanizmi koji će biti spomenuti i raspravljeni svaki u svojoj podlozi ima opisani prijelaz.

4.1 Led je na površini tekuć ili površinsko taljenje leda

Model za kvalitativno razumijevanje nekih anomalija u dijagramu oblika omogućen je zahvaljujući otkriću pojave površinskog taljenja kristala leda. Pojava je već dulje vrijeme poznata kod mnogih materijala na temperaturama ispod, ali blizu, temperature taljenja, a nedavno je potvrđena i kod kristala leda [8,9]. Radi se o pojavi u kojoj su molekule na površini i nekoliko molekularnih slojeva ispod manje čvrsto vezane u kristalnu rešetku. Zbog toga se oscilirajući mogu više udaljiti od svog mesta u kristalnoj rešetci nego to mogu molekule duboko ispod površine. Također lakše ih je izbaciti iz kristalografskog mjesta (**Slika 06** - na pr. položaj 1) prebaciti na površinu (na pr. položaj 5).

Kvazitekući sloj omogućava kvalitativno objašnjenje priličnog broja do sada neobjašnjivih pojava, a pripisuje mu se i sve više važnih funkcija. Sklizavost je svojstvo leda za koje se dugo vjerovalo da dolazi od lokalnog taljenja zbog povećanja pritiska na led. To se naravno događa, ali sporo i ima zamjetno manji udio u sklizavosti i 'ljepljivosti' leda (snježne grude, lavine). Kvazitekući sloj pokazuje se krucijalnim u odgovornosti za kemijske procese u visokoj atmosferi. Kristalići leda s kvazitekućim slojem idealni su katalizator bez kojega bi se teško mogli objasniti mnogi procesi. Najznačajniji je osiromašenje ozonskog sloja u blizini Južnog pola. Treba još spomenuti i bljeskanje koje za uzrok ima sudare kristalića leda u oblacima.

Formiranju kvazitekućeg sloja na površini kristala leda javlja se negdje oko -20°C . Debljina sloja se povećava s povećanjem temperature, da bi se na 0°C proširio na cijeli kristal, što odgovara taljenju. Osim o temperaturi debljina sloja različita je za baznu i bočnu plohu prizme (ovisna o krutosti površine – jakosti kemijskih veza). Za temperature niže od -20°C kristalić ima oblik heksagonske pločice s facetama na baznim i bočnim plohama i karakterizira ga spori rast. Uz malu σ raste sporo isključivo mehanizmom mukotrpnnog stvaranja novih otočića održive kritične veličine na faceti ili kako je to već navedeno dvodimenzionalnom (2D) nukleacijom. Za brži rast takvog kristala potrebno je znatno povećati σ .

Na otprilike -15°C tanki kvazitekući sloj podeblja se i zahvati nekoliko molekulskih slojeva i to na oba tipa ploha. Kvazitekući sloj slabije je vezan na kristal i podložniji fluktuacijama. Sa stajališta parovite faze površina postaje hrapava jer je svaka fluktuacija popraćena velikom količinom novostvorenih stepenica. Rast se enormno ubrza što i nije čudo jer se radi o hrapavoj površini. *(Poznato je da je najveći omjer brzina hrapave i facetirane površine od jedanaest redova veličine (10^{11}) zabilježen kod kristala ${}^4\text{He}$ na temperaturama ispod 1.3 K .)

Daljnje povišenje temperature na oko -7°C povećava kavzitekući sloj na bočnim ravninama, dok na baznim ravninama, zbog veće krutosti površine, sloj ostaje približno jednak. Bazna ravnina stoga i dalje raste brzo, dok se brzina bočne ravnine zamjetno snizi. Naime tamo je kvazitekući sloj postao toliko širok da se između parovite i čvrste faze stvorila tekuća faza. Površina kristala, sada u kontaktu s tekućinom, opet je postala glatka, prešavši tako s hrapavog načina rasta u nukleacijski. S dalnjim sniženjem temperature omjer brzina se toliko poveća u korist bazne ravnine da rastu samo igličasti oblici (vidi Sliku 11).

S dalnjim povišenjem temperature i kvazitekući sloj na baznoj plohi poraste na račun kristala, pa i ona postaje facetirana u odnosu na tekućinu, te prelazi na nukleacijski, spori način rasta. Na tim temperaturama opet bi rasle pločaste prizmice koje, rečeno je, sporo rastu.

Navedena tri stanja kristalne površine, facetirano, hrapavo i kinetički hrapavo predstavljaju načine rasta kristala koji su lako prepoznatljivi kad površina poprima odgovarajuću strukturu. Postoji još jedan način rasta (vidi Sliku 14) koji je, kad je riječ o kristalićima, toliko rijedak da se javlja samo na vrlo niskom temperaturama (oko -60°C) na primjer na Antarktiku. Tamo, zbog niske vlažnosti, dakle male supersaturacije, nije moguće ni inicirati niti podržati nukleacijski rast, već se u začetku u slaganju molekula u rešetku pri samonukleaciji formiraju se pogreške u slaganju. One se ne daju ukloniti rastom već su do kraja rasta prisutne na površini kao stepenice, doduše u malom broju, posljedica kojih je kontinuiran iako prilično spor rast.

Pogledajmo sada drugi važan čimbenik koji u najvećem broju slučajeva odlučuje o obliku snježnih pahuljica. On se odnosi na parovitu fazu i način na koje molekule dolaze na površinu kristala

5. Kontola rasta difuzijom molekula vode kroz zrak. (ili kako objasniti rast šupljih stupića, konveksnih (ispupčenih) površina, pojavu grananja, dendrite,...)

Snježni kristalić pri rastu opskrbljuje se molekulama iz svoje najbliže okoline u kojoj se nasumce gibaju molekule vode. Slikovito govoreći, čim se jedna molekula ugradи u površinu na njeno mjesto difuzijom iz dalje okoline dolazi druga molekula.

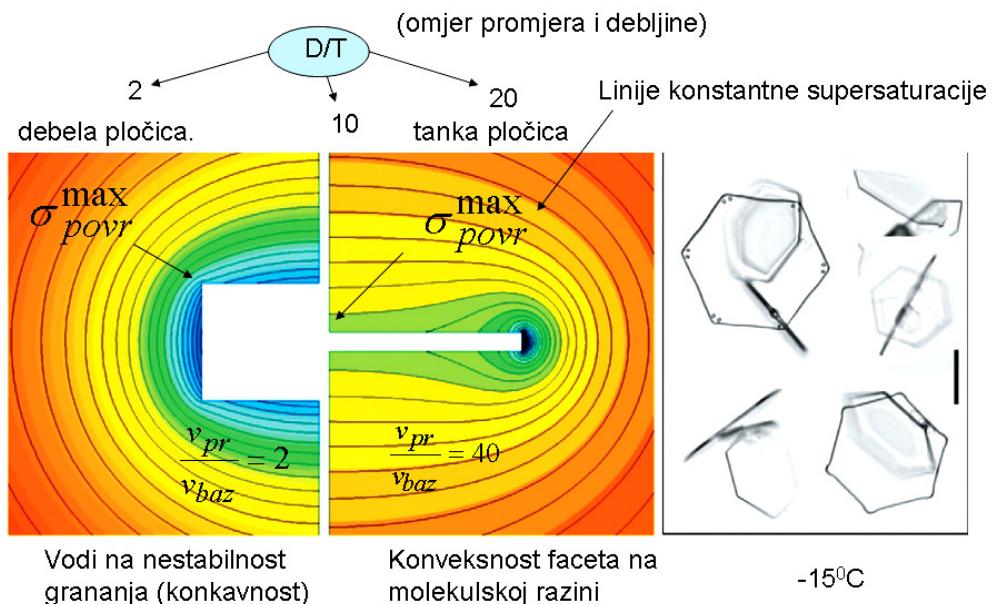
Treba se prisjetiti da su izvor molekula vode fina suspenzija pothlađenih vodenih kapljice u zraku. One su spremnik koji podržava određenu koncentraciju vodene pare ili njen parcijalni ravnotežni tlak. Svaku molekulu koja se ugradi u kristal nadomješta molekula koja je isparena s, recimo, obližnje sićušne kapljice vode. Isparenoj molekuli treba izvjesno vrijeme da se probije u blizinu rastućeg kristala. Na svom putu sudara se

molekulama zraka kojih u pravilu ima znatno više.). Proces putovanja sa sudaranjem naziva se difuzijom. Brzina kojom se nadomeštaju za rast potrošene molekule određena je koeficijentom difuzije. Koeficijent difuzije ovisi o tlaku gotovo uvijek prisutnog zraka jer vjerojatnost sudara s molekulama zraka proporcionalna koncentraciji molekula zraka odnosno (ekvivalentno) tlaku zraka. Ako je brzina rasta kristala ili potrošnje bliskih molekula vode velika, a brzina dotoka molekula iz dalje okoline mala kontrolu rasta preuzima proces dotoka odnosno **difuzija molekula u zraku**. Koeficijent difuzije također ovisi o temperaturi.

Pri analizi slučaja kada je difuzija kontrolor brzine rasta, kristal smatramo i tretiramo kao spremnik uređenih molekula. Kristal unosi promjene u raspodjelu koncentracije molekula oko kristala jer tik uz površinu ima svojstvenu koncentraciju molekula vode i ekvivalentni ravnotežni tlak para. U uvjetima visoke, dobre difuzije uvijek ima dovoljno molekula uz površinu kistala, koje dolaze s kapljica i koje koncentraciju drže nepromjenjivom i jednakom ravnotežnoj koncentraciji vodenih kapljica. Ukupna promjena koncentracije vodene pare s one karakteristične za kapljicu do one karakteristične za kristala zbije se praktički na dimenziji usporedivoj s debljinom površinskog sloja kristala. U uvjetima slabe difuzije promjena koncentracija raširi se na udaljenost znatno veću od dimenzije snježnog kristala. Pojednostavimo prikaz procesa tako da preskočimo strogi formalni postupak opisivanja događanja [1].

Koncentracija vodene pare u zraku, u sustavu kristala, ima dvije fiksne točke: minimalnu, na površini kristala, karakterističnu za kristal, s jedne strane, i maksimalnu, vrlo daleko od kristala, (kažemo u beskonačnosti), karakterističnu za pothlađenu vodu (**vidi Sliku 03**), s druge strane. Ako kristal aproksimiramo materijalnom točkom ili pak, materijalnom dužinom rješenje difuzne jednadžbe daje raspodjelu koncentracija u prostoru oko kristala. Ono je sforno simetrično odnosno elipsoidno **koncentracijsko polje**. Koncentracija se radikalno i kontinuirano mijenja od minimalne do maksimalne (proizvoljno daleko od kristala). Na **Slici 16** prikazane su izokoncentracijske (ili izosupersaturacijske) linije. Kristal, međutim, ima konačnu dimenziju i realni oblik (facetirana heksagonska prizma). Oblik unosi određene promjene u polje koncentracije molekula.

Rast potpuno facetiranih prizmi (model uz difuziju)

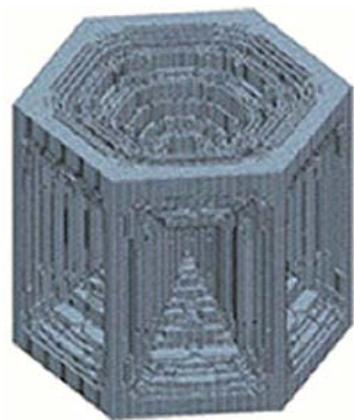


Slika 16: Supersaturacijsko polje u blizini površine kristala oblika prizme [1]

Na Slici 16 prikazana su dva polja koncentracije, tlaka para ili supersaturacije vodene pare za slučaj najjednostavnijeg prizmatskog oblika kristala za dva tipična oblika heksagonske pločice i heksagonske prizme. Koncentracijsko polje predstavljeno je linijama konstantne koncentracije ili bolje supersaturacije (supersaturacija je maksimalna u crvenom polju na rubovima slike, a minimalna uz površinu kristala u plavom dijelu polja).

Lijevo polje perturbirano je debelom, tzv. izometrijskim prizmom (pričekan je presjek ravninom paralelnom heksagonskom osi) kojoj je dijametar bazne plohe 2 puta veći od debljine kristala (bočne plohe), a desno tankom pločicom (jednaki presjek) kojoj je navedeni omjer 20.

Prepostavimo, ono što se čini očiglednim pri rastu prizmi malih dimenzija (sve dok prizme izgledaju kao prizme), da su vertikalne brzine rasta ploha konstantne duž pojedine plohe. Zatim, radi očuvanja oblika prizme, treba specificirati omjere brzina rasta bočne i bazne ravnine. Brzine rasta su uostalom eksperimentalno mjerljive. Na lijevoj

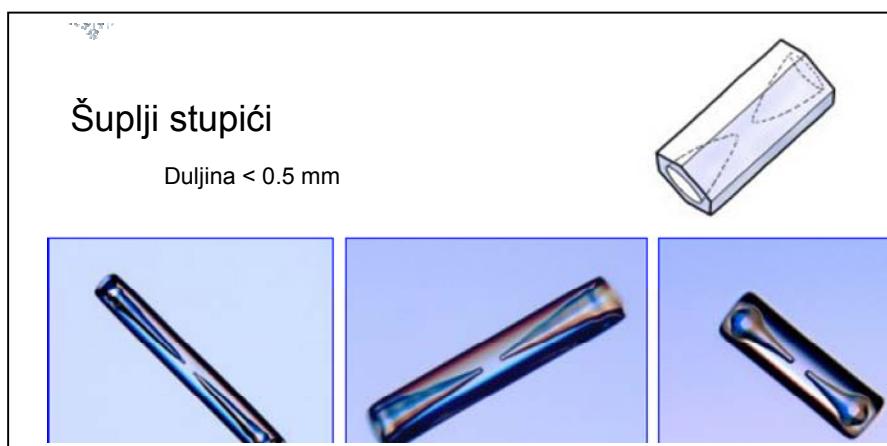


Slika 17: Prizma s konkavnim ploham; pojednostavljena simulacija; rast kontroliran difuzijom [10]

slici treba prepostaviti omjer 2, a za desnu on je 40. Rješenje jednadžbi (Laplaceove i jednadžbe kontinuiteta) za pretpostavljene rubne uvjete pokazuje da površinska supersaturacija (ona koja potiče rast) varira znatno duž površine facete. U predstavljenoj dvodimenzionalnoj slici (cilindrična aproksimacija 3D problema) supersaturacija za lijevo polje najviša je na bridovima i brzo pada prema sredinama i baznih i bočnih ploha. Posljedica je da rub raste brže nego li sredina plohe i ploha poprima konkavni oblik (udubljena ploha vidi **Slika 17**, ref. [10])

Za desno polje supersaturacija je najveća na sredini bočne plohe pa je rezultat rasta konveksna ploha bazna tj pločica izgleda kao atletski disk (bacačka sprava). Opisana analiza ponudila je kvalitativni okvir za razumijevanje pojavnih oblika mnogih snježnih pahuljica koje rastu u uvjetima umjerene supersaturacije; i onih diskastog napuhnutog oblika

(sektoriranje je daljnja komplikacija porijeklo koje leži u anizotropiji površinskih svojstava) kao i onih šupljih prizmi i stupića (**Slika 18**). Granica koja dijeli konkavne od koveksnih prizmi jesu heksagonalne pločice kod kojih je promjer bazne plohe 10 puta veći od visine (bočne plohe).



Slika 18: primjeri šupljih stupića [1]

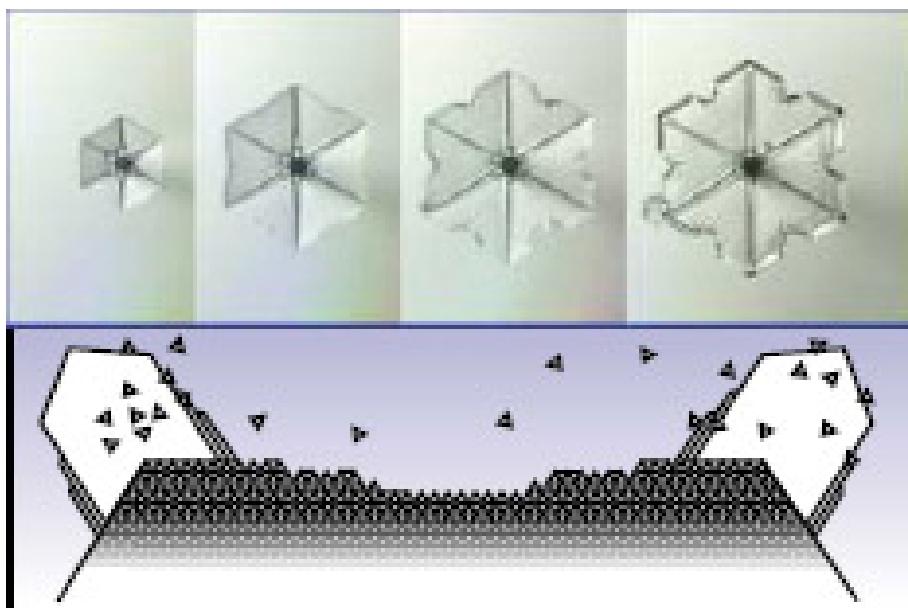
5. Mullins-Sekerka nestabilnost i dendritski rast

Postoji i više od navedenog kad je riječ o rastu kristala - prizmi. Sve dok ploha uspijeva ostati ravna aktualan je scenarij po kojem se konkavnost koncentrira na samoj sredini plohe. No, znamo da vidljivo izobličenje ravne glatke plohe, pa ni konkavnost, nije moguća bez stepenica. Ono što je očito je sljedeće: na bridovima, zbog pojačane supersaturacije (lijeva **Slika 16**) događa se pojačani rast brida, u usporedbi s ostatkom kristala, a rezultat su iza sebe ostavljene stepenice (ili nedovršeni rast sloja za slojem) koje se šire prema sredini plohe kontinuiranim popunjavanjem (donji dio **Slike 19**).

Promjena jakosti supersaturacije po plohi sugerira da je gustoća stepenica najveća u sredini plohe. Po uvjetima rasta centar plohe predstavlja hrapavu plohu. Kako smo vidjeli na **Slici 14**, za danu (umjerenu) supersaturaciju hrapava ploha raste najbrže. Stoga, sredina plohe jedno vrijeme lako rastom sustiže rubove i održava makroskopski privid ravne plohe. Kako se veličina plohe povećava, povećava se i hrapavost. Kad hrapavost dosegne maksimum sredina plohe ne može više pratiti rubove i polako zaostaje, dok ploha kao cjelina sve više pokazuje konkavnost. (vidi gornji dio **Slike 19**).

Jednostavne heksagonske prizme rastu u uvjetima normalne difuzije molekula vode. Normalni uvjeti su sljedeći: difuzija umjerena ili visoka, veličina kristala mala, supersaturacija niska i tlak zraka relativno nizak. Premete li se značajno vrijednosti navedenih veličina (tlak zraka porsate ili supersaturacija poraste ili kristal značajno naraste) to je istovjetno značajnom smanjenju koeficijenta difuzije.

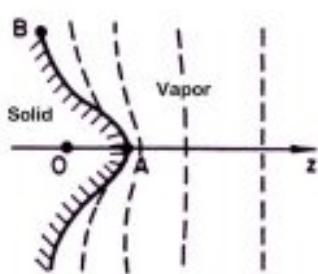
Tada počinju dolaziti do izražaja **efekti mehanizma difuzije**. Naime, pri rastu kristal 'hvata' molekule iz zraka, ali iz bliske okoline koje pak trebaju biti nadomješetene onima iz udaljenijih mesta. To prijeći brži rast kristala, ali otkriva proces koji je poznat pod nazivom Mullins-Sekerka nestabilnost. Navedeni koncept prilično dobro



Slika 19: gore-slijed fotografija difuzijom kontroliranog rasta heksagonske prizme s razvojem udubljenja u centru bočnih ploha [1];

dolje- pojednostavljen prikaz pojačanog rasta brida s posljedicama

objašnjava zašto nerasle pahuljice pokazuju tako raznolike i razgranate oblike.



Slika 20: Izdanak kristala koji strsi i seže u područje veće supersaturacije [1]

Kako je već spomenuto, bridovi heksagonske prizme strše više od ravnih dijelova kristala pa im je lokalna supersaturacija veća. Zbog toga je molekulama koje difundiraju lakše doći do bridova nego do sredine ploha. Zato bridovi rastu brže. Bridovi, kao u 2D prikazu na **Slici 16**, postaju klice koje sežu sve dalje u plin molekula i nailaze na sve veću supersaturaciju (**Slika 20**). Nastala je pozitivna povratna veza koja potencira bujanje klice u duljinu. Točnije naš heksagonski kristal pokazuje 6 prilično jednakih tankih grančica jer su uvjeti rasta prilično jednaki za sve izdanke na dimenzijama kristala od oko mm. Vrlo brzo, tijekom rasta klica, i bočne strane svake od 6 klica/grančica dođe u uvjete Mullins-Sekerka nestabilnosti i rađa svoje vlastite izdanke – grančice, uvijek čuvajući heksagonsku simetriju. Na kraju opetovano grananje može dovesti do čudesno razgranatih oblika koje ne tako rijetko susrećemo u prirodi.

Prilično jednostavan spoj spore difuzije molekula i pozitivne povratne veze tijekom rasta izdanaka (bridova koji razdvajaju bočne plohe) heksagonske prizme leži u temelju kompleksnosti, pojma koja najbolje opisuje oblike koja nam nudi priroda kad je riječ o snježnim pahuljicama.

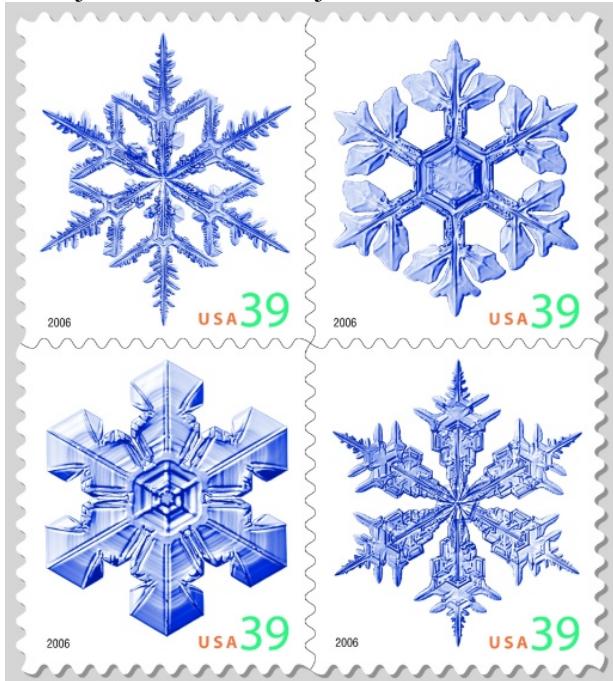


Ponavljanje nestabilnosti u nedogled rezultira u oblicima koji se i kod snježnih pahuljica nazivaju **dendritima** (**Slika 21**). Riječ dendrit kod snježnih kristala znači oblik nalik krošnji stabla (jela) ili tvorevinu nalik grančici paprati. Grananje je efekt spore difuzije molekula vode uzraku i jako ovisi o tlaku zraka. U rijetkom zraku (nizak tlak) efekti difuzije slabo utječe na rast pa je nestabilnost grananja slaba i oblik je blizak prizmi.

Što je veći tlak zraka grananje je jače izraženo. Nadalje, svaka kristalna grančica i svaki izdanak prolazi procese koje su opisani bilo da se radi o rastu kontroliranom strukturom površine bilo da slika 21 difuzijom ili kontroliranom rastu. Najčešće radi se o mikroskopskim utjecajima. Na primjer, gledajući mikroskopski, čim je dio površine (izdanak i slično) ispremrežen stepenicama on je podložan postupku facetiranja.

Facetirni djelić površine ima nužno oblik heksagonske prizme, a to znači da je susceptibilan na Mullins-Sekerka nestabilnost. Posljedica je novi izdanak i opis se ponavlja u svih 5 preostalih heksagonskih smjerova (jedan je rezerviran za nošenje izdanaka). Lijep primjer prikaza posljedica opisanih procesa vidljiv je na **Slici 22** koja

objedinjuje nekoliko složenih oblika naraslih uglavnom u uvjetima kontrole rasta difuzijom u različitim dijelovima SAD-a. **Slika 22** predstavlja uvećanu prigodnu marku izdanu uoči zime 2006.



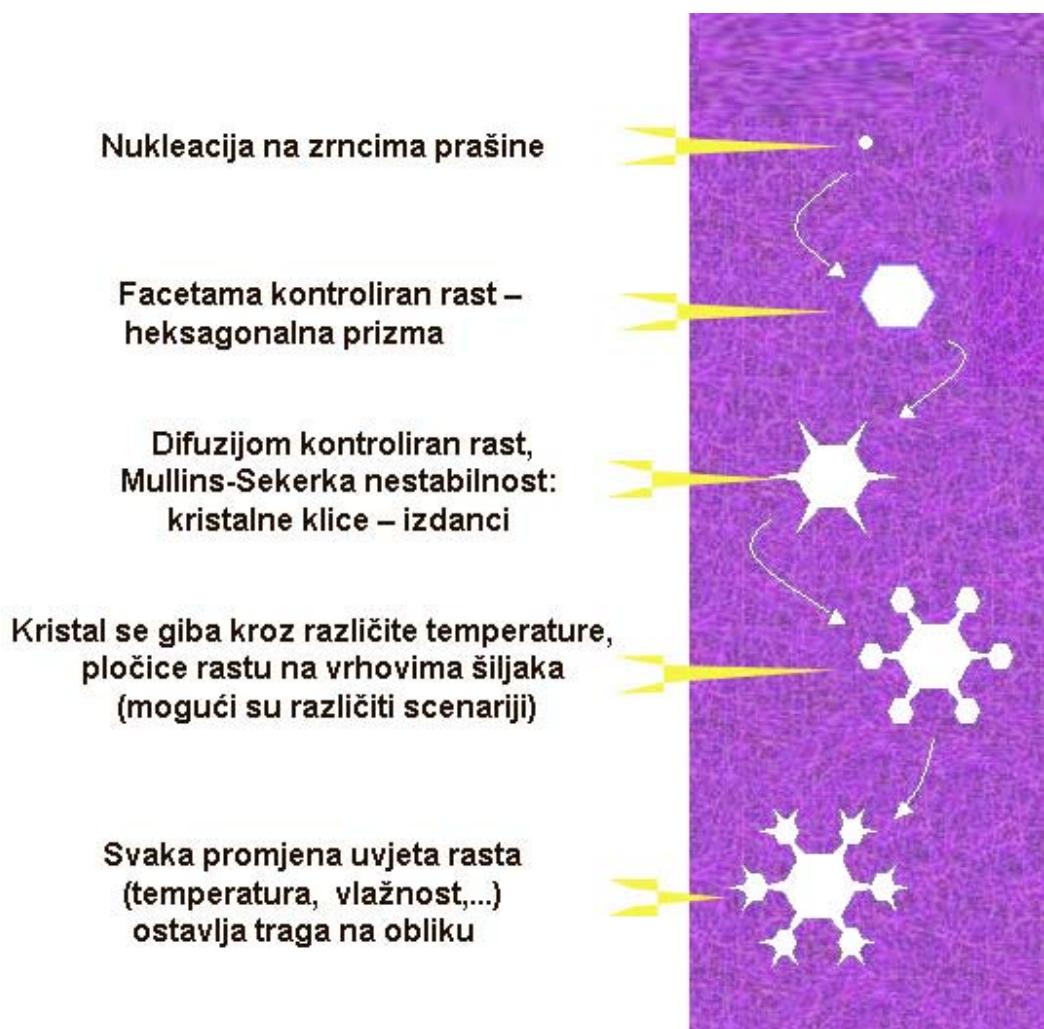
Slika 22: Poštanska marka SAD-a [1]

ozbiljnu definiciju Jednostavni oblici tipa prizmi, obično mali, često mogu dati jednake pahuljice.

Na kraju priča o snježnoj pahuljici je prilično jednostavna i može se uokviriti u dijagram prikazan na **Slici 23** i čak pomalo zapanjujuća. Bez dubokog promišljanja može se reći da cijela kompleksna, prekrasna, simetrična struktura -skulptura doslovno nastaje iz zraka kotrljajući se kroz oblake

Treba na kraju podvući da su facetiranje i grananje dva suprostavljeni procesa koja se natječu pri rastu snježnih pahuljica. Ta međuigra je vrlo delikatna i jako ovisi o temperaturi i vlazi, veličinama koje se mogu brzo i znatno mijenjati u oblacima tijekom rasta pahuljica, kao i tlaku zraka. Velika raznolikost oblika sada postaje bliža i jasnija.

Puni smisao dobiva i često javno nagađanje o nemogućnosti da se pronađu dvije jednakе pahuljice. Ovo razglabljajuće odnosi se na 'vidljivi spektar' oblika, na pahuljice koje su toliko velike da su nužno kompleksnog oblika. Ekstremno je mala vjerojatnost da se nađu dva jednakaka primjerka. I uostalom što je to jednakako? Na kojoj razini? To i nije samo filozofsko pitanje već traži



Slika 23: 'Život' snježne pahuljice [1].

Kompleksna povijest znači kompleksne oblike.

Simetrija kaže da svaki izdanak ima jednako okruženje i prošlost.
U uvjetima turbulentnih i dinamičnih oblaka nema jednakih uvjeta za različite pahuljiceprošlosti pa nema ni dva jednaka kristala.

Na kraju treba priznati da ostaje puno otvorenih pitanja na koja za sad nema pravih odgovora. Uglavnom smo uspjeli prepoznati i opisati pojavnje oblike i pojave te na kvalitativnoj razini ukazati na moguće fizikalne uzroke. Još puno treba naučiti da bi se ozbiljno uzdrmao tako kompleksan problem kao što je oblik i rast snježnih pahuljica. No dvije stvari su neosporne. Istraživanje snježnih kristala je fascinantna slučaj temeljnog studija *per se* unutar fizike rasta kristala koje zahtijeva duboko razumijevanje dinamike solidifikacije i formacije morfološkog uzorka na razini nanoskale. Istraživanjem snježnih kristala stječe se bolji uvid u brojne fundamentalne aspekte znanosti o metrijalima

Zahvaljujem kolegama, prije svih, dr. I. Avianiu, pa zatim dr. J. Gladiću i dr. D. Lovriću na korisnim sugestijama koji su tekst učinili razumljivijim i čitljivijim. Također

zahvaljujem prof. K. Libbrechtu na predivnim fotografijama snježnih pahuljica koje su me očarale i, kao i mnogima prije mene, zarobile mi dušu.

Reference:

SnowCrystals.com, created by Kenneth G. Libbrecht, Caltech, USA

1. **K. G. Libbrecht**, The physics of snow crystals, *Rep. Prog. Physics*, **68** (2005) 855-895
2. **B. J. Mason**, *The Physics of Clouds*, Oxford Univ. Press, Oxford 1971.
3. Y. Furukawa and J. S. Wettlaufer, Snow and ice crystals, *Physics Today*, Dec. 2007.
4. I. Markov, Crystal growth for beginners, 2nd edition, World Scientific, New Jersey, London, Singapore, Hong Kong, 2003.
5. A. A. Chernov, Modern Crystallography III (Crystal Growth), Springer, Berlin - Heidelberg – New York – Tokio, 1984.
6. H. P. Bonzel, 3D equilibrium crystal shapes in the new light of STM and AFM, *Physics Reports* **383** (2003) 1-67.
7. B. Mutaftschiev, The atomistic nature of crystal growth, Springer series in Material Science, Berlin,..., 2001.
8. M. Kappl and H-J Butt, Surface properties of ice studied by AFM, *J. Phys. Chem. B*, **102** (40), 1998, 7813-19.
9. M. Elbaum, S. G. Lipson, J. G. Dash, Optical Study of Surface Melting on ice, *J. Cryst. Growth*, **129**, (1993) 491-505.
10. P. Weiss, What a flake (Computers get the hang of ice-crystal growth), *Science News Online*, Dec. 23, 2006 p. 1-8.