

Rast kristala snježnih pahuljica

Rožić, Nika

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:835754>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Nika Rožić
Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

RAST KRISTALA SNJEŽNIH PAHULJICA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Zagreb, godina. 2018.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

13. srpnja 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

21. rujna 2018.

Mentor rada: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. RAST KRISTALA SNJEŽNIH PAHULJICA.....	3
2.1. RAST HEKSAGONSKIH KRISTALA SNJEŽNIH PAHULJICA.....	3
2.2. MILLEROVI INDEKSI.....	4
2.3. MORFOLOGIJA SNJEŽNIH KRISTALA.....	4
2.4. NASTAJANJE KRISTALA SNJEŽNIH PAHULJICA OVISNO O POVRŠINI I TEMPERATURI.....	7
2.5. NASTAJANJE KRISTALA SNJEŽNIH PAHULJICA OVISNO O SUPERZASIĆENJU.....	9
2.6. NASTAJANJE KRISTALA SNJEŽNIH PAHULJICA OVISNO O STRUJENJU ZRAKA	10
2.7. GRANANJE KRISTALA SNJEŽNIH PAHULJICA.....	11
2.8. TROKUTNI KRISTALI SNJEŽNIH PAHULJICA.....	14
§ 3. ZAKLJUČAK.....	18
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XIX

§ Sažetak

U ovom radu bavimo se predmetom proučavanja mnogih istraživača: kristalima snježnih pahuljica. Točnije, opisat ćemo njihov mehanizam rasta, a i samo nastajanje, koje još uvijek nije u potpunosti jasno. Također, objasnit ćemo raznovrsnost oblika kristala koje oni poprimaju u prirodi i uvjete pri kojima oni nastaju.

Najpoznatija karakteristika kristala snježnih pahuljica je njihova savršena, heksagonska simetrija i velika raznolikost mogućih oblika. Budući da ne postoje dva identična kristala snježnih pahuljica, slijedi da mora postajati mnogo čimbenika koji utječu na oblik koji će poprimiti tijekom rasta. Neki od najvažnijih čimbenika su temperatura, koja utječe na osnovni oblik kristala, i vlažnost zraka koja, između ostalog, utječe na razgranatost kristala.

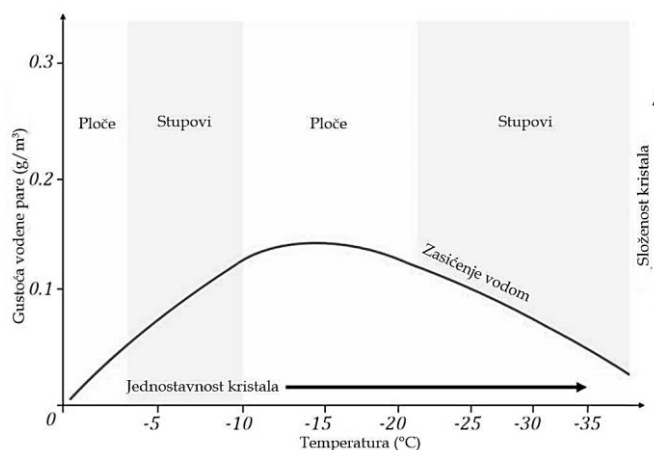
Iako se smatra da su svi kristali snježnih pahuljica heksagonskog oblika, relativno su česti i trokutni oblici. Stoga ćemo se kratko osvrnuti na to kako oni uopće nastaju te na mehanizam njihovog rasta.

§ 1. UVOD

Kristali snježnih pahuljica su najpoznatiji prirodni kristali u hladnijim područjima na Zemlji. Znanstvenici pokazuju zanimanje za njih od ranog doba, zbog njihove ljepote i savršene simetrije.

Povijest proučavanja snježnih kristala počinje s Johannesom Keplerom¹ i njegovom raspravom o tome zašto su kristali snježnih pahuljica heksagonskog oblika iz 1611. godine *A New Year's Gift on the Six-cornered Snowflakes*. Vjerojatno najpoznatija publikacija o snježnim kristalima, koju su objavili 1931. godine Bentley i Humphreys², zove se *Snow Crystals*. Ona obuhvaća otprilike 2500 fotografskih prikaza prirodnih kristala snježnih pahuljica koje je snimio Bentley. Njegove slike su otkrile univerzalni heksagonski oblik i beskonačan broj prekrasnih uzoraka u snježnim kristalima.

1932. godine, profesor Ukichiro Nakaya sa Sveučilišta u Hokkaidu je, inspiriran Bentleyjevom knjigom, započeo svoj rad na kristalima snježnih pahuljica. Promatrao je prirodne kristale i slikao više od 3000 fotografija u planinskom području Hokkaida tijekom nekoliko godina.³ Klasificirao je oblike kristala u oko 40 morfoloških kategorija i uspio skoro sve oblike prirodnih kristala prirediti u laboratoriju.⁴ Kao rezultat, objasnio je vezu između oblika kristala snježnih pahuljica i atmosferskih uvjeta (npr. temperatura, superzasićenje atmosfere) te ju je prikazao u obliku dijagrama³, koji sad po njemu nosi ime Nakayin dijagram (slika 1). Ovaj dijagram omogućuje čovjeku da „pročita“ meteorološku informaciju „zapisanu“



Slika 1. Nakayin dijagram

na snježnom kristalu, što je moguće zato što se vremenski uvjeti u atmosferi mogu iščitati promatranjem oblika kristala snježnih pahuljica na tlu.

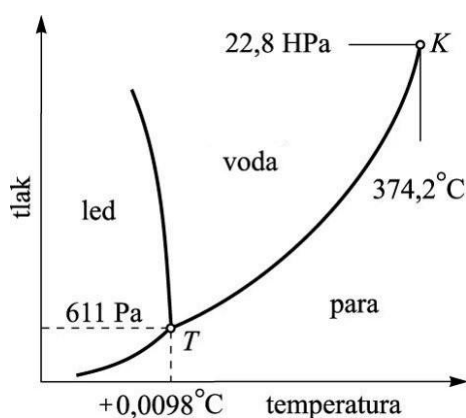
No, Nakayin rad nije pružio odgovore na osnovna pitanja o kristalima snježnih pahuljica, na primjer zašto se oblik kristala dramatično mijenja s vrlo malim promjenama uvjeta rasta kristala.

§ 2. RAST KRISTALA SNJEŽNIH PAHULJICA

2.1. RAST HEKSAGONSKIH KRISTALA SNJEŽNIH PAHULJICA

Kao što je već spomenuto, kristali leda i kristali snježnih pahuljica nastaju na različiti način. Fazni prijelaz iz tekućeg u čvrsto stanje predstavlja kristale leda, dok fazni prijelaz iz plinovitog u čvrsto stanje dovodi do stvaranja simetričnih kristala snježnih pahuljica (slika 2).

Prije više od 400 godina, Johannes Kepler je otkrio heksagonski oblik kristala snježnih pahuljica.⁵ Sada je poznato da se jezgra kristala sastoji od jednog kristala takozvanog



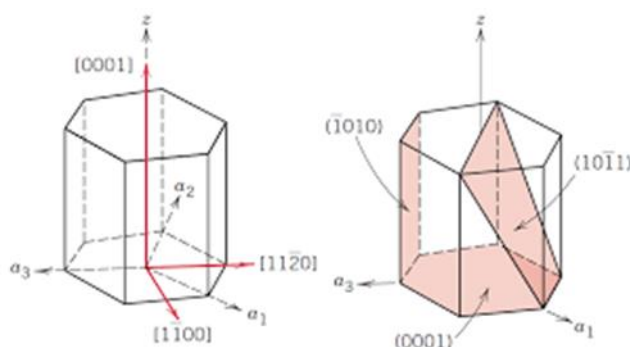
Slika 2. Fazni dijagram vode

heksagonskog leda I_h , prva proučavana od 17 poznatih faza leda. Čipkasta struktura kristala snježnih pahuljica se gradi iz takve monokristalne jezgre tako što se dodatne molekule vode kondenziraju na površini. Rast monokristalnog leda također proizlazi iz sličnih slijedova kondenzacije, ali na potpuno drugačiji način od snježnih pahuljica.

Rast kristala snježnih pahuljica počinje na površini na kojoj se vodena para može kondenzirati. Površina može biti čestica bilo kakve tvari, na primjer pelud, prašina... Još uvijek nije sasvim poznato kako se početna pahuljica oformi, ali, ako su uvjeti povoljni, prvo će nastati kristal heksagonskog leda koji dalje raste poprimajući razne oblike. Najčešće, snježna pahuljica ima šest razgranatih i gotovo identičnih strana, no u prirodi su mogući i drugi oblici.

2.2. MILLEROVI INDEKSI

Orijentacija površine ili ravnine kristala se definira prema tome kako ravnina siječe glavne kristalografske osi kristala. Primjenom određenog skupa pravila dodjeljuju se Millerovi



Slika 3. Millerovi indeksi za ravnine u heksagonskom sustavu

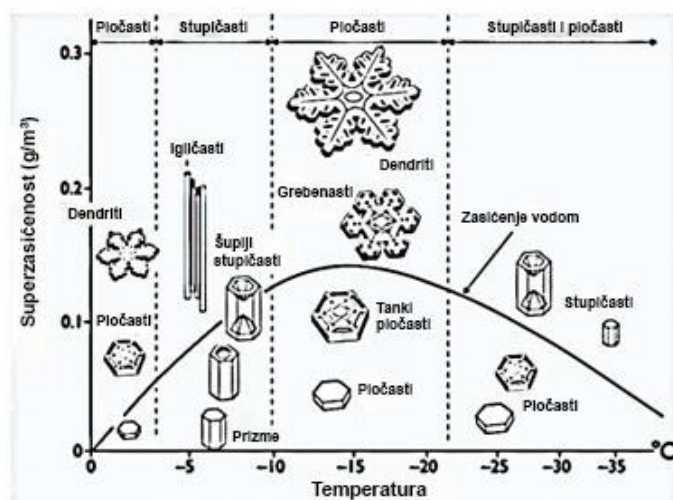
indeksi⁶, skup brojeva koji definira sjecišta i time jedinstveno određuju ravninu ili površinu. Negativni indeksi se označavaju crtom iznad tog broja u zapisu. Za ravnine u heksagonskom sustavu (slika 3), koristi se sustav Miller-Bravaisovih indeksa, jer, upotrebom Millerovih indeksa, ravnine koje su kristalografski ekvivalentne imaju različite indekse. Ravnina je određena s četiri indeksa, gdje je treći uvijek negativna vrijednost sume prva dva indeksa, a preostala tri definiraju sjecišta s tri glavne kristalografske osi.

2.3. MORFOLOGIJA SNJEŽNIH KRISTALA

Nakon što je Nakaya osmislio dijagram koji pokazuje vezu između uzoraka u kristalu i uvjeta rasta, mnogi istraživači⁷ su provodili eksperimente na rastu umjetnih kristala snijega. Na kraju je Kobayashi⁸ doradio Nakayin dijagram oblika kristala snježnih pahuljica kao funkciju temperature i superzasićenosti vodenom parom integracijom raznih eksperimentalnih rezultata. Najvažnija pojava na koju ovaj dijagram ukazuje je da postoje dva tipa promjena u oblicima kristala snježnih pahuljica (slika 4).⁸ Prvi pokazuje dva osnovna oblika kristala koji se izmjenjuju s padom temperature: na $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristali iz pločastog prelaze u prizmatski oblik, na $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ opet u pločasti oblik, te na $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ opet u prizmatski oblik. Ova promjena ovisna o temperaturi se zove još i promjena oblika (stanja). Drugi tip promjena je promjena u uzorku od jednostavnoga heksagonskoga oblika do kompliciranijih oblika s porastom superzasićenja, kao što je promjena iz heksagonskog pločastog oblika u heksagonski dendritni oblik u

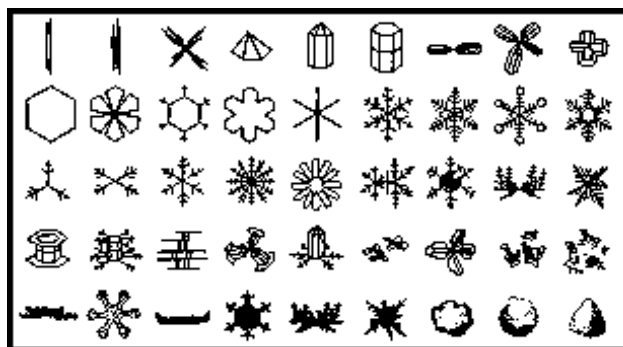
temperaturnim rasponima od 0 °C do -4 °C i od -10 °C do -22 °C ili iz heksagonskog prizmatskog do igličastog oblika kristala u raznim temperaturnim rasponima.

Ove promjene su vezane uz nestabilnost na dodirnoj površini, koja se javlja tijekom rasta kristala. Iz toga možemo zaključiti da se oblici kristala mogu podijeliti u četiri kategorije,



Slika 4. Modificirani Nakayin dijagram

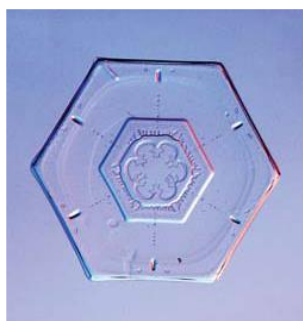
ocrtavajući karakteristike njihovog rasta: pločasti, prizmatski (oblik stupa), dendrit i igličasti, što odgovara fotografijama koje je snimio Nakaya (slika 5). U prirodi, kristali snježnih pahuljica mogu tvoriti i intermedijerne oblike između različitih oblika.



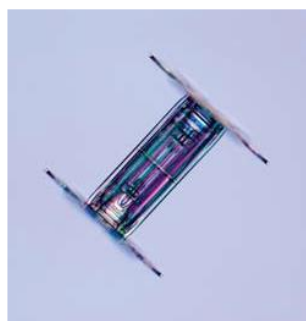
Slika 5. Tipovi kristala snježnih pahuljica koje je snimio Nakaya

Raznim eksperimentima na umjetno uzgojenim kristalima je otkriveno da u uvjetima visoke vlage preferentno nastaju jako razgranate strukture.¹⁰ Rast je tako brz da same grane nisu savršene, zbog čega su one odmaknute za 60° jedne od drugih, što rezultira uzorkom dendrita. Postojanje 12-stranih snježnih pahuljica objašnjava se tako da se, u povoljnim uvjetima temperature i vlažnosti, kristal nadograđuje molekulama vode na dvije strane istovremeno, a ne samo na jednoj. Grebenaste pahuljice (slika 6) nastaju u blagim uvjetima konstantne

temperature i relativno niske vlažnosti. U takvim uvjetima, domene koje rastu iz susjednih točaka šesterokuta su toliko velike da popune mjesto među njima te zbog nepravilnosti u kristalu nema glatkog spajanja susjednih domena. Molekule vode premošćuju domene, ali napetost zbog premoštenja stvara grebene na njihovim spojevima. Stupolike pahuljice započinju rast u uvjetima niske vlage i temperature. Kako kristal raste, otpuhan je u dio oblaka s uobičajenijim uvjetima, te se tamo „okrunjuje“ s velikom baznom ravninom (slika 7).



Slika 6. Grebenasti pločasti heksagonski kristal snježne pahuljice



Slika 7. Heksagonski kristal snježne pahuljice u obliku stupa "okrunjen" baznom ravninom

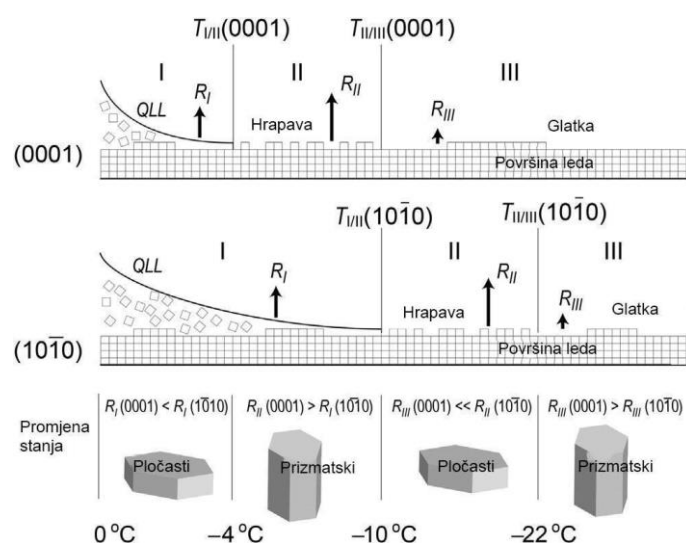
Važan pojam u promatranju stvaranja i rasta kristala snježnih pahuljica je superzasićenost. Prema faznom dijagramu vode (slika 2), na temperaturi ispod $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ tekuća faza prelazi u čvrstu te postoje samo dvije faze: led i para. Međutim, kapljice vode puno češće ostaju u tekućem stanju, iako pothlađene. Takve kapljice vode mogu održati tekuće stanje do $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$, ako nema nikakvih kemijskih i mehaničkih nečistoća. To je razlog zašto u oblaku vladaju relativno stabilni uvjeti; nema brzih promjena ni temperature ni vlažnosti. Ako je temperatura viša od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, sustav teži ravnoteži između količine vodenih kapljica i vodene pare. Kaže se da takva vodena para ima relativnu vlažnost od 100% i ona je zasićena. Zasićena vodena para ima svoj karakteristični parcijalni tlak. Povećanjem tog tlaka počinje kondenzacija vodene pare natrag u vodu, sve dok se tlak ne smanji nazad na početni te se tako nastala vodena para naziva superzasićenom. Superzasićenost je relativno odstupanje od parcijalnog tlaka zasićene vodene pare, a relativna vlažnost superzasićene vodene pare može doći i do 200%.

Prije razmatranja mehanizma stvaranja osnovnih oblika kristala snježnih pahuljica, najprije ćemo razmotriti početne procese njihovog stvaranja u oblaku. Malene čestice leda se stvaraju u oblaku smrzavanjem malih kapljica oblaka promjera oko $10\text{ }\mu\text{m}$. Takve čestice sferičnog oblika počinju rasti u superzasićenoj vodenoj pari. Budući da samo one kristalografske ravnine koje najsporije rastu mogu preživjeti tijekom rasta, početna sferična čestica raste u oblik

heksagonske prizme. Takve osnovne prizme nastavljaju rasti dok padaju kroz oblak te se njihovi oblici mijenjaju ovisno o uvjetima. Bitno je naglasiti da je oblik kristala snježne pahuljice izravna posljedica njegovog rasta. Kad je brzina rasta bazne ravnine veća od brzine rasta prizmatske ravnine, oblik postane sličan prizmi. Kad vrijedi obrnuta relacija, nastaje pločasti oblik. Posljedično tome, najveći je izazov u promjeni oblika pojasniti promjene u brzinama rasta bazne i prizmatske ravnine.

2.4. NASTAJANJE KRISTALA SNJEŽNIH PAHULJICA OVISNO O POVRŠINI I TEMPERATURI

Promjena oblika kristala snježnih pahuljica je povezana s površinom i temperaturom. Ovdje ćemo upoznati jedan od mehanizama¹ za promjenu oblika snježnih kristala, koji se zasniva na modelu kojeg su predložili Kuroda i Lacmann.⁹ Model se zasniva na mehanizmu rasta koji ovisi o različitim površinskim strukturama i anizotropnim promjenama površinskih struktura na baznim i prizmatskim površinama. (Anizotropija je svojstvo tvari da u raznim smjerovima ima različita svojstva). Shematski prikaz tog modela je prikazan na slici 8.



Slika 8. Shematski prikaz Kuroda-Lacmann modela

Da možemo objasniti hrapavu i glatku površinu koje su važne za rast kristala, prvo trebamo objasniti par ključnih pojmova. Na površini svakog kristala se mogu naći određeni strukturni oblici, a najvažniji su stepenice i lomovi. Stepenice čine rub površine ili prijelaz iz jedne paralelne ravnine u drugu jednoatomskim visinskim razmakom. Lomovi su jednoatomni lomovi na stepenici na koje nailazimo krećući se duž stepenice. Glatka površina (R_{III}) je površina bez ikakvih lomova ili stepenica, dok hrapava (R_{II}) sadrži jedno i/ili drugo.

Kvazi-tekuća faza¹² (quasi-liquid layer, QLL) je vrlo tanki sloj vode koji se stvara na površini leda i snijega na temperaturi odmah ispod temperature taljenja (0 °C). Njegovo proučavanje na molekularnoj razini je dovelo do saznanja da se formira kinetički kao metastabilna faza samo u superzasićenoj vodenoj pari. Nastaje kao posljedica adsorpcije superzasićene vodene pare na čvrstu površinu te je na slici 8 površina prekrivena s QLL-om označena kao područje I (R_I).

Rast kristala na glatkoj površini: Molekule vode iz vodene pare su vezane samo na mjestima lomova nakon difuzije s površine. Budući da je površina glatka, ne postoji prikladno mjesto vezanja novih molekula, nego one obično ispare prije nego što se vežu na površinu. Do rasta dolazi samo onda kad je gustoća nadolazećih molekula dovoljno velika da oforme dvodimenzijske “otoke” na površini. Nakon formacije takvih “otoka”, njegovi rubovi predstavljaju stepenice za koje će se vezati druge molekule, pa se za te stepenice kaže da ih tvori dvodimenzijski nukleacijski mehanizam. Brzina rasta ili brzina nukleacije ovisi o relativnoj superzasićenosti površine leda. Stoga je brzina rasta na području III, određena brzinom nukleacije, kao i brzinom rasta stepenica.

Rast kristala na hrapavoj površini: Molekule vode iz pare će biti odmah vezane na hrapavu površinu te će biti omogućeno daljnje vezanje molekula na njih (tzv. adhezivni mehanizam rasta). Stoga brzinu rasta najviše određuje proces difuzije molekula vode u atmosferi koja okružuje rastući kristal snježne pahuljice, a brzina rasta na području II, ovisi o tlaku vodene pare u atmosferi, ravnotežnom tlaku vodene pare na površini leda, volumenu i masi molekule te o koeficijentu kondenzacije.

Rast kristala na površini prekrivenoj kvazi-tekućom fazom: Brzina rasta na području I je određena ravnotežom između brzine ugradnje molekula vode iz pare u QLL, i brzine kristalizacije sa QLL-a u kristalnu rešetku, nazvan V-QLL-S mehanizam. Preciznije, brzina ugradnje molekula iz vodene pare je određena na isti način kao brzina rasta na hrapavoj površini, a brzina kristalizacije dvodimenzijском nukleacijom na površini između QLL-a i leda. Nadalje, u ustaljenom stanju, te brzine moraju biti jednake.

Na osnovi ovog modela, Kuroda i Lacmann su izračunali brzine rasta površina leda kao funkciju temperature. Na kraju, potvrđen je odnos brzina rasta kao $R_{II} > R_I > R_{III}$. S druge strane, temperature prijelaza između površina I i II, odnosno II i III, $T_{I/II}$ i $T_{II/III}$, kao i mehanizam rasta, ovise o orijentaciji površine. Uzimajući u obzir anizotropne slobodne energije površine, odredili

su relacije $T_{I/II} (0001) > T_{I/II} (10\bar{1}0)$ i $T_{II/III} (0001) > T_{II/III} (10\bar{1}0)$. Dakle, ako definiramo temperature:

$$\begin{aligned}T_{I/II} (0001) &= -4 \text{ }^\circ\text{C}, T_{II/III} (0001) = -10 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ i} \\T_{I/II} (10\bar{1}0) &= -10 \text{ }^\circ\text{C}, T_{II/III} (10\bar{1}0) = -20 \text{ }^\circ\text{C},\end{aligned}$$

možemo podijeliti temperaturno područje u četiri dijela prema kombinaciji mehanizama rasta za svaku površinu, kao što je prikazano na slici 8. Na temperaturnom području od 0 °C do -4 °C, obje površine rastu prema V–QLL-S mehanizmu, ali se može očekivati relacija $R(0001) < R(10\bar{1}0)$ te će oblici kristala biti pločasti. Na temperaturnom području od -4 °C do -10 °C, budući da bazna površina raste prema adhezivnom mehanizmu, a prizmatska ravnina nastavlja rasti prema V-QLL-S mehanizmu, slijedi da je $R(0001) \gg R(10\bar{1}0)$, a oblik kristala je prizmatski. Na temperaturnom području od -10 °C do -22 °C, vrijedi $R(0001) \ll R(10\bar{1}0)$ te je oblik kristala opet pločasti. Na području od -22 °C pa na niže, obje površine rastu prema dvodimenzionalnom nukleacijskom mehanizmu što rezultira prizmatskim oblikom kristala, ali se $R(0001) > R(10\bar{1}0)$ može dobiti ako se uzme u obzir difuzijsko polje vodene pare oko kristala. U zaključku, promjena oblika snježnog kristala se može objasniti promjenom mehanizama rasta baznih i prizmatskih stranica ovisno o temperaturi i strukturi površine koju ima pojedina stranica.

2.5. NASTAJANJE KRISTALA SNJEŽNIH PAHULJICA OVISNO O SUPERZASIĆENJU

Kristali snježnih pahuljica rastu iz vodene pare u atmosferi, i za to su važni proces difuzije vodene pare na rastućoj površini, proces difuzije topline oslobođene s površine te kinetički procesi na površini. Oblici snježnih kristala se značajno mijenjaju tijekom rasta, ovisno o stupnju superzasićenosti i atmosferskoj temperaturi. Jedan sferični kristal leda s radijusom reda veličine 1-10 μm se formira smrzavanjem pothlađene kapljice vode u oblaku, a zatim raste u heksagonsku prizmu omeđenu s dvije bazne i šest prizmatskih ravnina. Heksagonska prizma koja raste u temperaturnom području između -10 °C i -22 °C, tvori pločaste kristale snježnih pahuljica raznih tipova, kao što su heksagonski pločasti, grebenasti, i dendritni. U ovom dijelu ćemo opisati način stvaranja uzoraka u rastu pločastih snježnih kristala na osnovi rada Yokoyame i Kurode.

Tvorba kristala snježnih pahuljica je uglavnom kontrolirana procesom difuzije vode iz zraka na površinu kristala i kinetičkim procesima na površini za uključivanje molekula vode u kristalnu rešetku. Yokoyama i Kuroda su pretpostavili da rast kristala počinje od pojedinog kružnog kristala leda u dvije dimenzije. Brzina rasta određena je uglavnom kinetičkim procesima na površini, a ovisi o kinetičkom koeficijentu i o površinskoj superzasićenosti. Kao primjer izvora anizotropne kinetike, Yokoyama i Kuroda su pretpostavili da stepenice na prizmatskim stranama dolaze od dislokacija koje se javljaju u središtu svake od šest prizmatskih strana tijekom procesa.

Prema uvjetima očuvanja mase, brzina rasta koja je određena kinetičkim procesima na površini mora biti jednaka brzini rasta koja je određena volumenom procesa difuzije. Nadalje, poštujući granični uvjet koji kaže da je superzasićenje na području oko kristala i daleko od kristala jednako, Yokoyama i Kuroda su riješili polje difuzije i razvoj uzoraka kristala snježnih pahuljica kao funkciju vremena rasta.

Ovom analizom, Yokoyama i Kuroda su uspjeli prirediti kristale raznih uzoraka, od kružnog diska do dendritskog uzorka, kao funkcije koeficijenta difuzije vodene pare u zraku i superzasićenja. Na kraju, Yokoyama i Kuroda su pokazali da oblici kristala jako ovise o veličini kristala, kao i o superzasićenju.

2.6. NASTAJANJE KRISTALA SNJEŽNIH PAHULJICA OVISNO O STRUJENJU ZRAKA

Poznato je da su dendriti promatrani u prirodnim kristalima snježnih pahuljica uvijek vrlo čiste heksagonske simetrije. Prirodni kristali tijekom pada iz atmosfere dostignu brzinu od 30-100 cm/s, ovisno o obliku i veličini. S druge strane, umjetno priređeni kristali snježnih pahuljica priređeni u komori obično nemaju simetriju. Budući da su umjetni kristali obično fiksirani na tanku nit, asimetrija proizlazi iz nejednakog pritoka vodene pare na površinu kristala. Keller i Hallett su prvi proveli eksperimente na rastu umjetnih kristala fiksiranih na niti u komori sa strujanjem zraka. Otkrili su da su i oblici i brzine rasta na vrhovima dendrita snažno modificirani uvođenjem zraka pri brzini od samo 5 cm/s. Stoga, razlog zašto su prirodni dendriti tako savršene simetrije nije jednostavan. Njihova visoka simetrija ukazuje na to da svi vrhovi grana rastu pod identičnim uvjetima, uključujući i strujanje zraka.

2.7. GRANANJE KRISTALA SNJEŽNIH PAHULJICA

Osnovni oblik kristala leda je heksagonska prizma (slika 3) s baznim stranicama $\{0001\}$ na vrhu i dnu te šest prizmatskih stranica $\{1010\}$ sa strane. Bazne i prizmatske stranice predstavljaju makroskopski ravne, stepenaste površine. Kad je temperatura okoline između $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, a superzasićenje je više od nekoliko posto, ovaj osnovni oblik može postojati samo kad je kristal mali; kad kristal preraste određenu veličinu, raste u kristal sa šest grana.

Upotrebom semikvantitativnog pristupa, objasniti će se grananje kristala i eksperimentalno dobivenu činjenicu da se dobiju najuže grane kad kristal raste pri temperaturi od $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ u oblaku. Također će se objasniti da se bočni ogranci mogu tvoriti povećanjem brzine rasta, do koje dolazi promjenom ili temperature ili vlažnosti.

Kristali snježnih pahuljica rastu dok padaju kroz okolinu koja sadrži vodenu paru, zrak, i pothlađene kapljice vode. Zbog toga, na rast mogu utjecati difuzija pare, vođenje topline, nečistoće, sudari ili skori sudari kapljica vode. Također, na njihov rast jako utječu površinski procesi. Međutim, budući da je ovdje cilj istaknuti mehanizme rasta grana i tvorbe bočnih ogranaka, uzet će se u obzir samo difuzija pare i površinski procesi, jer oni imaju najjači utjecaj na rast. Istraživanja pokazuju da stepenice na površini leda slijede općenita predviđanja relativno jednostavne teorije površinske difuzije koju su osmislili Burton, Cabrera i Frank.¹⁵

Ono što se zamijetilo je da se, zbog najvećeg superzasićenja na bridovima, povećava brzina rasta brida u usporedbi s ostatkom kristala, što rezultira stepenicama koje se šire prema sredini plohe. Promjena superzasićenja na plohi sugerira da je gustoća stepenica najveća na sredini plohe. Stoga, centar plohe predstavlja hrapavu površinu, na kojoj je brzina rasta najveća. Zbog toga, sredina plohe brzinom rasta prati bridove i održava privid ravne plohe. Međutim, porastom veličine plohe, raste i njena hrapavost. Kad hrapavost dosegne maksimum, sredina plohe svojom brzinom rasta više ne može pratiti brzinu rasta bridova.

Heksagonske prizme rastu pri normalnim uvjetima difuzije molekula vode, a to su: mala veličina kristala, niska superzasićenost, relativno nizak tlak zraka i umjerena ili visoka difuzija. Pri rastu, kristal uzima molekule iz zraka iz bliske okoline koje nadomješta onima iz udaljenijih mjesta. Budući da bridovi strše više od ravnih dijelova kristala zbog bržeg rasta, njihovo lokalno superzasićenje je veće. Zbog toga je molekulama vode lakše doći do bridova nego do sredine ploha. To potiče rast brida u duljinu, a takvih izdanaka ima šest, jer su uvjeti rasta približno jednaki za sve izdanke na malim dimenzijama kristala. Tijekom njihovog rasta, bočne strane svakog od šest izdanaka sad dolaze u uvjete nestabilnosti i stvaraju svoje vlastite izdanke, također održavajući heksagonsku simetriju. Takvo opetovano grananje dovodi do vrlo razgranatih oblika kakve srećemo u prirodi, a nazivaju se dendriti (slika 9).

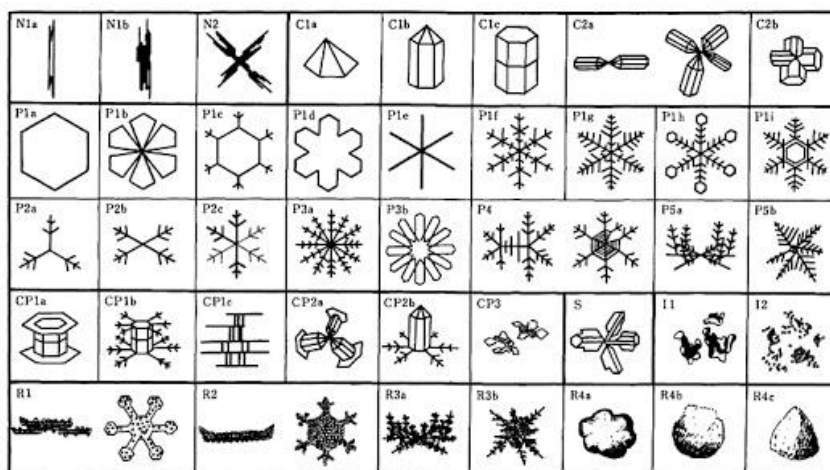


Slika 9. Dendritni oblik heksagonskog kristala snježne pahuljice

Brzina rasta i smjer rasta svake stranice heksagonske prizme su svojstveni njenoj površini. Imena formi kristala koja su dali Magono i Lee¹⁴ su: “sektorske ploče“ (Plb) (tj. grebenasti) su kristali sa širokim granama nalik pločama; kristali s velikim granama (Plc) također imaju široke grane, ali su bočne strane približno paralelne i duže; zvjezdasti kristali (Pld) imaju duge, uske grane; dendriti (Ple) su kristali s bočnim ograncima; dendriti nalik paprati (Plf) imaju veliku gustoću bočnih ogranaka (slika 10).

Grananje je efekt spore difuzije molekula vode u zraku i jako ovisi o tlaku zraka. Pri niskom tlaku, efekti difuzije slabo utječu na rast pa je nestabilnost grananja slaba i oblik je blizak prizmi. Što je veći tlak zraka, to je grananje jače izraženo.

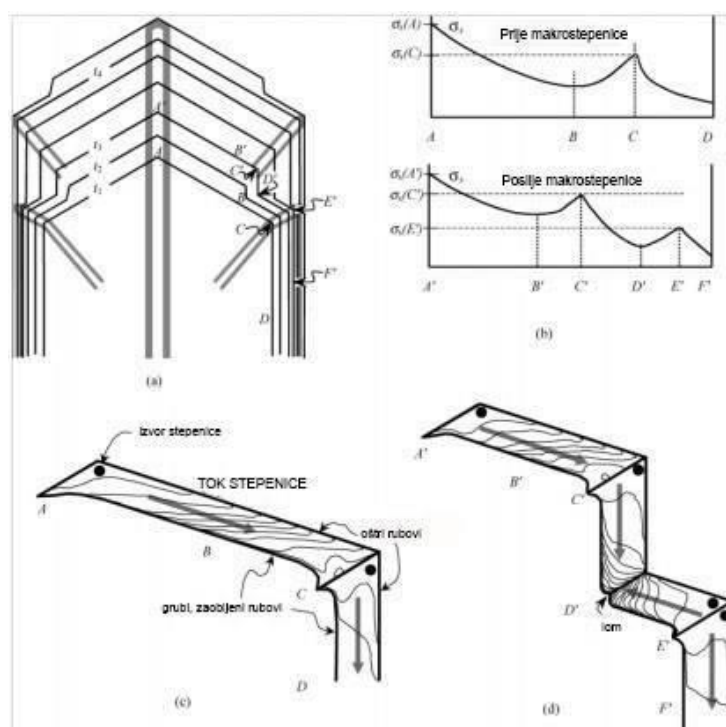
Veličina kristala određuje početnu širinu grane. Vrijedi da kristal koji raste u uvjetima kojima pogoduje brzi rast, formira grane pri manjoj veličini kristala i tako stvara uže grane, a to je i potvrdio Yamashita u svojim eksperimentima na rastu snježnih kristala.



Slika 10. Imena formi kristala koja su dodijelili Magono i Lee

Od raznih mehanizama rasta, već se dugo zna da je nukleacija stepenica važna za rast kristala snježnih pahuljica. Već je 1972. godine Knight argumentirao da promjeni oblika kristala snježnih pahuljica pri promjeni temperature od 1-2 °C, odgovara mehanizam rasta nukleacijom stepenica. Zatim je, 1976. godine, Yamashita predložio zakon rasta baziran na tom mehanizmu koji objašnjava usmjerenja grana i bočnih ogranaka. Kasnije je Frank pokazao da će prizmatske strane, koje rastu nukleacijom stepenica, razviti oblike iz kojih će se razviti šest setova grana. Međutim, nijedna od tih studija nije uspjela objasniti niti strukturu grana niti mehanizam stvaranja bočnih ogranaka.

Nukleacija stepenica (slika 11) je mehanizam kojim grana raste u duljinu (vodeća stranica), pri brzini koju određuje lokalno superzasićenje na samom vrhu grane. Stepence se kreću iz vrha prema prvom mjestu loma, čime prolaze kroz sredinu plohe, koja ima najmanji stupanj superzasićenja. Kako stranica raste u širinu, stepenice se nagomilavaju u sredini plohe, te tamo nastaje makrostepenica. Rastom makrostepenice, dobije se nova, uža vodeća stranica. Stvaranjem nove vodeće stranice, sprječen je rast grane u širinu, jer ona predstavlja barijeru koja priječi da stepenice teknu do prvotnog mjesta loma. Daljnjom nukleacijom makrostepenica, vodeće stranice postaju sve uže te će dobivene grane biti veće duljine nego širine. Model koji to opisuje se zove model makrostepenica.



Slika 11. Shema mehanizma rasta uskih grana snježnih kristala

Često se misli da je simetrija šestog reda kristala snježnih pahuljica (jednaka duljina svake grane i njenih bočnih ogranaka) rezultat rasta svake grane u istim uvjetima okoline. Taj uvjet je nužan, ali nije dovoljan. Drugi potreban uvjet je da svaka stranica grane jednako reagira na lokalne uvjete. Taj uvjet je automatski ispunjen mehanizmom nukleacije jezgre. Također, lokalni uvjeti ovise o površini stranice i brzini rasta.

2.8. TROKUTNI KRISTALI SNJEŽNIH PAHULJICA

Kristali snježnih pahuljica se mogu pojaviti u cijelom nizu raznih oblika, uključujući jednostavne pločaste i stupolike forme, dendritne oblike, šuplje stupove i mnoge druge. Detaljno se proučavaju u nadi da će postavljanje opsežnog mehanističkog modela za taj sustav omogućiti razumijevanje općenitog problema tvorbe struktura tijekom kristalizacije.

Unutar niza poznatih oblika kristala snježnih pahuljica, znanstvenici su bilježili i pojavu oblika koji pokazuju neobičnu simetriju trećeg reda.¹⁶ Scoresby je već 1820. godine zabilježio pojavu trokutnih oblika, a Bentley i Humphreys su priložili nekoliko desetaka primjera kristala trokutnih oblika u svojoj knjizi iz 1931. godine. Iako su trokutni kristali obično mali i relativno rijetki, vizualno su prepoznatljivi i lako ih je pronaći u prirodi. Simetrija šestog reda koja je

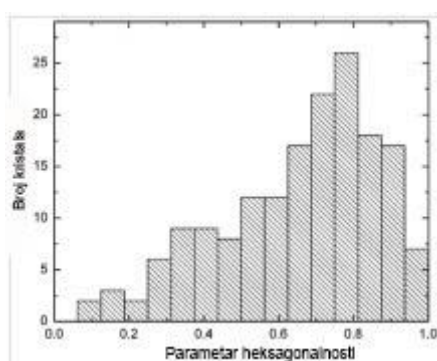
uobičajena za kristale snježnih pahuljica proizlazi iz heksagonske simetrije kristalne rešetke leda, no nastajanje trokutnih oblika još nije objašnjeno.

Prvo ćemo pokazati da se trokutni pločasti kristali formiraju puno češće nego što bi se očekivalo od nasumičnih perturbacija rasta. Iz toga slijedi da mora postojati nekakav fizikalni mehanizam koji koordinira brzi naizmjenični rast prizmatskih stranica kristala. Zatim ćemo opisati aerodinamički model koji objašnjava rast i stabilnost trokutnih kristala snježnih pahuljica.

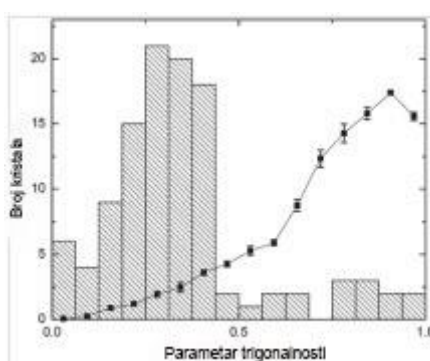
2.8.1. Umjetno priređeni kristali snježnih pahuljica

Za stvaranje pločastih kristala, koristila se konvekcijska komora za rast (komora koja koristi toplinsko strujanje zraka) gdje su kristali rasli u atmosferi zraka pri tlaku od jednog bara. Jednostavni pločasti kristali snježnih pahuljica nastali pri niskom superzasićenju obično imaju heksagonske oblike, ali se zapazio i mali broj kristala simetrije trećeg reda pri temperaturi od blizu $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ te između $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Trokutni kristali su bili osobito prevladavajući pri rastu na temperaturi od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ i pri niskom superzasićenju te su podaci skupljeni pri uvjetima temperature od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ i superzasićenjem od 1,4%. U tim uvjetima, približno 5% pločastih kristala je bilo oblika krnjeg trokuta, a bilo je moguće i vidjeti primjere gotovo savršenog jednakostraničnog oblika trokuta.

Prvo se proučavala rasprostranjenost trokutnih i drugih neheksagonskih oblika nukleacijom kristala u komori i bilježenjem slika oblika svih pločastih kristala. Zanimarili su se nepločasti, kockasti oblici koji su bili prisutni u relativno maloj količini pri toj temperaturi. Definirani su parametar „heksagonalnosti“ (H) i parametar „trokutnosti“ (T). Parametar heksagonalnosti je omjer duljina najkraćeg i najduljeg brida prizme. Kad je kristal (gotovo) heksagonskog oblika,



Slika 12. Raspodjela umjetno uzgojenih kristala kao funkcija parametra heksagonalnosti, H



Slika 13. Raspodjela umjetno uzgojenih ekstremnih kristala kao funkcija parametra trigonalnosti, T

omjer iznosi (gotovo) 1, a za sve ostale oblike, omjer je manji. Kristali s parametrom $H > 3/4$ su bili gotovo heksagonskog oblika, a oni s parametrom $H < 1/3$ su izgledom bili daleko od heksagonskog oblika. Parametar trokutnosti je omjer duljina trećeg i četvrtog najmanjeg brida. Parametar ima malu vrijednost ako i samo ako kristal ima oblik krnjeg trokuta, a teži u nulu ako i samo ako ima oblik (gotovo) jednakostraničnog trokuta. Raspodjela tih izmjerenih vrijednosti je prikazana na slici 12, odnosno 13. Iz velikih vrijednosti parametra H se vidi da je većina kristala pri tim uvjetima heksagonskog oblika, a iz malih vrijednosti parametra T se vidi da je većina neheksagonskih oblika kristala (ekstremnih oblika) uglavnom oblika krnjeg trokuta. Upotrebom računalne simulacije se pokušalo dokazati da su navedena zapažanja rezultat potpuno nasumične varijacije u brzinama rasta različitih prizmatskih stranica. U simulaciji, nasumične fluktuacije brzine rasta šest stranica je proizvelo veliki niz nejednolikih oblika, uključujući trapezoidalni oblik, oblik dijamanta i druge, što je dokaz da su pri određenim uvjetima rasta trokutni oblici kristala zastupljeniji nego što bi se očekivalo od nasumičnih fluktuacija u rastu heksagonskih pločastih kristala. Iz toga se može zaključiti da mehanizam odgovoran za rast pločastih kristala snježnih pahuljica trećeg reda simetrije nije nasumičan. Točnije, ovaj mehanizam mora nekako koordinirati rast stranica, tako da one alterniraju između sporog i brzog rasta oko kristala.

2.8.2. Aerodinamični model

Kao primjer, uzme se tanki pločasti heksagonski kristal. On ima šest prizmatskih stranica od kojih svaka raste prema van svojom brzinom. Za simetrični kristal, svih šest strana su iste duljine s jednakim brzinama rasta.

Rast takvog kristala je djelomično ograničen difuzijom vodene pare kroz zrak koji ga okružuje, a djelomično kinetikom vezanja na površinu kristala. Ta dva efekta rezultiraju površinama koje su blago konkavne, iako to optički nije vidljivo. Nukleacija novih stepenica nastaje na uglovima, gdje je superzasićenje najveće, a šire se prema unutra, putujući sve sporije prema središtu stranice, gdje je superzasićenje niže.

Kako rastući kristal pada iz oblaka, otpor zraka tjera bazne stranice da budu orijentirane okomito na brzinu padanja, tj. paralelno prema tlu. Tok zraka oko padajućeg kristala pospješuje rast putem efekta ventilacije te stvara efektivno povećanje superzasićenja na mjestima koja najviše strše i gdje je tok zraka najbrži. U slučaju pada pločastog kristala, aerodinamički efekt najjače utječe na rast prizmatskih stranica.

Model pretpostavlja da nastanak trokutnih kristala počne s pločastim heksagonskim kristalom u kojem mala perturbacija rasta razbije simetriju šestog reda. Ta perturbacija može doći od zrnca prašine, kemijske nečistoće na površini ili bilo kojeg drugog mehanizma, no to još nije razjašnjeno. Pojavom asimetrije, dolazi do povećanog aerodinamičkog utjecaja na jednoj strani ploče. To uzrokuje promjenu orijentacije padajućeg kristala te povećanu brzinu nukleacije na jednoj strani. Daljnjim padom i sve jačim aerodinamičkim utjecajem, kristal poprima oblik trokuta.

Jedna perturbacija početnog heksagonskog oblika rezultira oblikom koji tijekom rasta postane trokutan. Koordinacija brzine rasta alternirajućih prizmatskih stranica se postiže aerodinamikom padajućeg kristala. Bitna karakteristika ovog modela je da je trokutna pločasta morfologija aerodinamički stabilna i stabilna u odnosu na druge perturbacije rasta. Međutim, trokutni rast je nestabilan i ne bi bio dominantan efekt u tipičnim uvjetima. Tendencija formiranja trokutnih kristala je povećana ako se brzina rasta naglo povećava s rastom superzasićenosti, što se i događa pri temperaturi od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, što objašnjava zapažanja.

§ 3. ZAKLJUČAK

Iz ovog rada može se vidjeti da se snježne pahuljice proučavaju već više od 400 godina. Otkriveno je da se početni kristal oformi kondenzacijom vodene pare na površini čestice neke tvari, iako točan mehanizam tog procesa još nije razjašnjen. Kristali snježnih pahuljica su uglavnom heksagonske simetrije, a neki od mogućih oblika su prizmatski, igličasti, dendriti, pločasti itd. Dugotrajnim proučavanjem kristala snježnih pahuljica također je otkriveno da njihov oblik jako ovisi o uvjetima rasta: temperaturi, superzasićenju, površini na kojoj nastaju i tlaku zraka. Ovisno o temperaturnom rasponu, izmjenjuju se pločasti i stupačasti oblici naizmjeničnim rastom baznih i prizmatskih stranica. Dokazano je da je brzina rasta na hrapavoj površini najveća te da je mehanizam rasta adhezivni, dok je na glatkoj površini najmanja i rast je moguć samo uz formaciju otoka mehanizmom dvodimenzionalne nukleacije.

No, najzanimljiviji oblici kristala snježnih pahuljica su razgranati kristali, tj. dendriti. Mehanizam grananja je dugo bio misterija, no nakon mnogo godina istraživanja, otkriveno je da tvorbu grana na osnovnoj heksagonskoj prizmi opisuje mehanizam makrostepenica, a daljnjem rastu pogoduju uvjeti visokog superzasićenja i visokog tlaka zraka.

Osim heksagonskog oblika kristala snježnih pahuljica, pojavljuje se i trokutni oblik, koji je otkriven 200 godina nakon heksagonskog, no razlog nastajanja takvog oblika je i dalje neobjašnjen. Postavljen je model koji pretpostavlja da se jednom perturbacijom rasta razbije simetrija šestog reda i kristal preferentno poprima trokutni oblik djelovanjem otpora zraka. Računalnim simulacijama je dokazano da se, od svih oblika koje kristal može poprimiti nasumičnom perturbacijom rasta, trokutni pojavljuje puno češće.

Kristali snježnih pahuljica nisu predmet proučavanja samo kemičara, već i fizičara i meteorologa. Meteorolozima su oni važni, jer samim svojim izgledom daju informacije o uvjetima u atmosferi u kojima su nastali. Važnost shvaćanja njihovog mehanizma rasta za kemičare i fizičare je primjenjivost tog modela na kristale, a i materijale općenito.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. J. Kepler, *The Six-Cornered Snowflake*, C. Hardie, trans., Oxford U. Press, 2014
2. W. A. Bentley, W. J. Humphreys, *Snow crystals*, McGraw Hill, Dover, 1931.
3. U. Nakaya, *Snow crystals, natural and artificial*, Harvard University Press, Cambridge, 1954.
4. U. Nakaya, *Q J Roy Meteor Soc* **64** (1938) 619–624.
5. J. Hallett, B. J. Mason, *Proc R Soc Lond Ser A* **247** (1958) 440–453.
6. http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat1_1b.htm (datum pristupa 20. kolovoza 2018.)
7. Y. Furukawa, *Snow and ice crystal growth*, Institute of low temperature science, Hokkaido, 2015
8. T. Kobayashi, *Philos Mag* **6** (1961) 1363–1370.
9. T. Kuroda, R. Lacmann, *J Cryst Growth* **56** (1982) 189–205.
10. M. J. Shultz, *Physics Today* **71**, 2, 34 (2018) 2, 34.
11. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1753975?journalCode=apl> (datum pristupa 21. kolovoza 2018.)
12. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4763737/> (datum pristupa 21. kolovoza 2018.)
13. T. Takahashi, T. Endoh, G. Wakahama, N. Fukuta, *J. Meteorol. Soc. Jpn.* **69** (1991) 15.
14. C. Magono, C. W. Lee, *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. 7* **2** (1966), 321.
15. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London* **A243** (1951), 299.
16. K. G. Librecht, H. M. Arnold, *The Microscope* **57:4** (2009), 157-163.