



http://www.hfd.hr/ljetna_skola

24. ljetna škola mladih fizičara

ZBORNIK PREDAVANJA FIZIKALNI ASPEKTI VODE



Mali Lošinj, 22. - 28. lipnja 2008.

KAKO DOBITI NOBELOVU NAGRADU ZA FIZIKU?



Gigantski magnetootpor – Nobelova nagrada za fiziku 2007. godine

prof.dr.sc. Amir Hamzić, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

Stalno smanjivanje fizičkih dimenzija elektroničkih uređaja i računala je postalo naša svakodnevnica, na koju smo se vrlo brzo naviknuli; pri tome vrlo lako zanemarujemo činjenicu da je napredak u minijaturizaciji posljedica uske povezanosti fundamentalnih fizikalnih istraživanja i naprednih tehnoloških postupaka. Kapaciteti današnjih tvrdih diskova dosežu već i do tisuću gigabyta, a *iPod* i drugi *MP3* uređaji sadrže sve veći broj audio i video zapisa. Ovakav spektakularan tehnološki razvoj omogućile su nove metode čitanja magnetskih podataka zasnovane na fizikalnom efektu nazvanom »gigantski magnetootpor«, kojeg su 1988. godine, gotovo istovremeno, ali i neovisno jedan o drugome, otkrili profesor Albert Fert (Unité Mixte de Physique CNRS/Thales i Université Paris-Sud, Francuska) i profesor Peter Grünberg (Forschungszentrum Jülich, Njemačka). Za to im je otkriće dodijeljena Nobelova nagrada za fiziku za 2007. godinu. Izbor laureata i njihovog otkrića bio je tako, nakon duljeg vremena, u najvećoj mogućoj mjeri u skladu s uputama koje je Alfred Nobel naveo u svojoj oporuci: nagrada se treba dodijeliti osobi (ili osobama) čije će značajno fizikalno otkriće imati najveći utjecaj na čovječanstvo.



Photo: U. Montan

Albert Fert

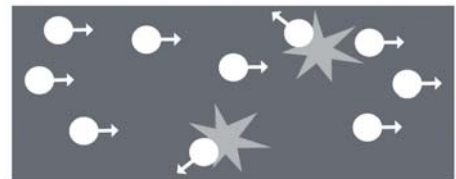


Photo: U. Montan

Peter Grünberg

Što je to magnetootpor i kada je on gigantski?

Materijali u prirodi se mogu podijeliti na različite načine, zavisno o fizikalnom svojstvu koje se uzima kao kriterij. Neki materijali su nemagnetični (npr. bakar), a drugi se ponašaju kao magneti (npr. željezo): oni su tzv. feromagnetni i kaže se da imaju dobro definiran magnetski moment ili magnetizaciju. Po načinu kako vode električnu struju, materijale pak dijelimo na vodiče, poluvodiče i izolatore. Električnu struju čine elektroni, koji se pri prolasku kroz dani materijal u većoj ili manjoj mjeri sudaraju s atomima koji titraju ili s primjesama u tom materijalu, tj. raspršuju se na njima. Ta se raspršenja manifestiraju kao električni otpor i otpor je to veći što ih je više – zbog toga se npr. loš vodič zagrijava kad kroz njega teče struja. Ako vodič kroz koji teče struja stavimo u magnetsko polje, njegov se otpor dodatno promijeni, a to je tzv. magnetootpor.

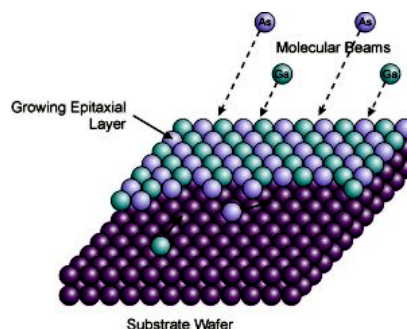
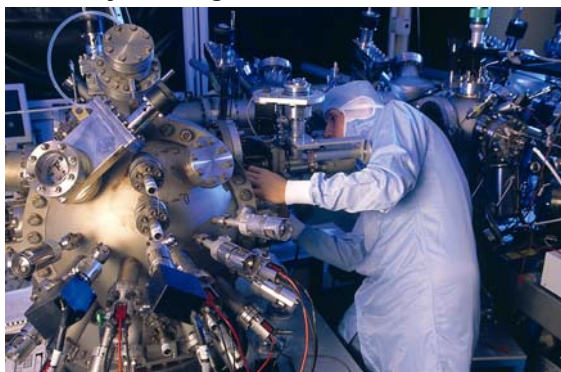
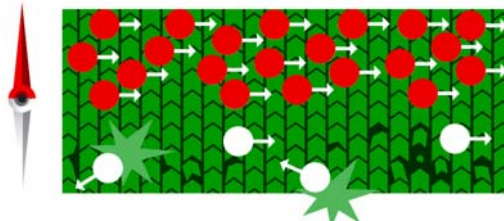


Elektroni imaju i vlastit magnetski moment (to njihovo kvantnomehaničko svojstvo se naziva spinom i može se, vrlo slobodno, zamisliti kao minijatura magnetska igla). Spin elektrona može imati samo dvije orijentacije. Kad takvi elektroni prolaze kroz feromagnet, međudjelovanje njihovog spina s magnetizacijom feromagnetskog materijala dodatno doprinosi električnom otporu. Prve teorijske modele o utjecaju spina na električni otpor feromagneta predložio je tridesetih godina prošlog stoljeća Sir Neville Mott. Dodajmo ovom uvodnom prikazu i podatak da je magnetootpor klasičnih feromagnetskih materijala (npr. željeza, niklja, kobalta) prvi mjerio engleski fizičar W. Thomson (Lord Kelvin) davne 1857. godine te je eksperimentalno pokazao da je on anizotropan, tj. da se u slučaju kad struja kroz feromagnet teče u smjeru primijenjenog magnetskog polja (koje usmjeruje

magnetizaciju feromagneta) iznos magnetootpora razlikuje od iznosa u slučaju kad struja teče okomito na smjer tog polja. Ta razlika (anizotropija) vrijednosti magnetootpora je vrlo mala i iznosi svega nekoliko postotaka. Upravo je ova (iako mala) fizikalna pojava dugi niz godina korištena u magnetskim senzorima i glavama za čitanje magnetskih zapisa.

Otkriću gigantskog magnetootpora 1988. godine su prethodila, pojednostavljeno rečeno, tri bitna postignuća.

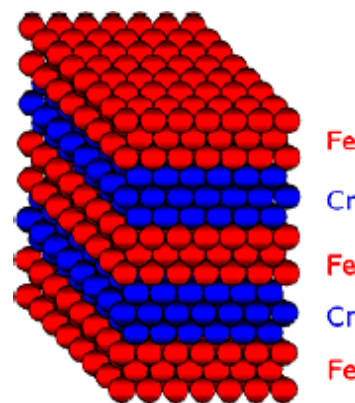
Godine 1970. je Albert Fert dovršio doktorsku disertaciju, u kojoj je izložio rezultate svojih eksperimentalnih istraživanja električnog otpora i magnetootpora različitih feromagnetskih materijala. Na temelju tih rezultata je postavio model »dviju struja« ovisnih o spinu i pokazao kako raspršenje elektrona (odnosno električni otpor) ovisi o relativnoj orijentaciji spina vodljivog elektrona i smjera magnetizacije feromagneta: ako su spin elektrona i magnetizacija feromagneta međusobno paralelni, raspršenje nije značajno i električni otpor je malog iznosa; ako je pak relativna orijentacija antiparalelna, raspršenje je značajno i otpor je velik. Time je definirao kako se može djelovati na elektrone preko njihovog spina, tj. upravljati strujom elektrona promjenom smjera magnetizacije feromagneta. Za efikasno spinsko filtriranje je, međutim, nužno da debljina feromagneta ne prelazi nekoliko atomskih slojeva. Nažalost, u to doba nisu postojale metode dobivanja nanometarskih struktura i daljnji razvoj tih istraživanja nije bio moguć, a dr. Fert se posvetio istraživanjima drugih fizikalnih tema.



Sredinom osamdesetih godina prošloga stoljeća je razvijena metoda epitaksijalnog rasta slojevitih struktura, kod koje se svaki pojedini sloj može sastojati od samo nekoliko ravni dobro uređenih atoma. Sama metoda (*molecular beam epitaxy* – MBE) je razvijena krajem šezdesetih godina u *Bell Telephone Laboratories* za dobivanje monokristaliničnih uzoraka poluvodiča. Unutar radnog prostora, koji je pod visokim vakuumom (10^{-8} Pa), čisti kemijski elementi se zagrijavaju dok ne započnu polagano sublimirati i zatim se kondenziraju na ohlađenoj podlozi (*waferu*). Na taj se način mogu slagati atomi pojedinog elementa ili se (ako se zagrijavaju dva elementa) na podlozi deponiraju molekule njihovog kemijskog spoja. Zbog male brzine deponiranja (koja je direktno proporcionalna vakuumu) atomi na podlozi imaju istu kristalnu strukturu kao podloga (epitaksijalni rast).

MBE tehnika je omogućila prof. Fertu da se vrati idejama i modelima koje je prodložio u svom doktoratu i započne istraživanja višeslojnih magnetskih struktura sastavljenih od alternirajućih feromagnetskih (npr. Fe, Co, Ni) i nemagnetskih (npr. Cr, Cu) slojeva. Pojedini je sloj činilo samo nekoliko redova dobro uređenih atoma, a ukupna debljina sloja nije bila veća od nekoliko nanometara ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

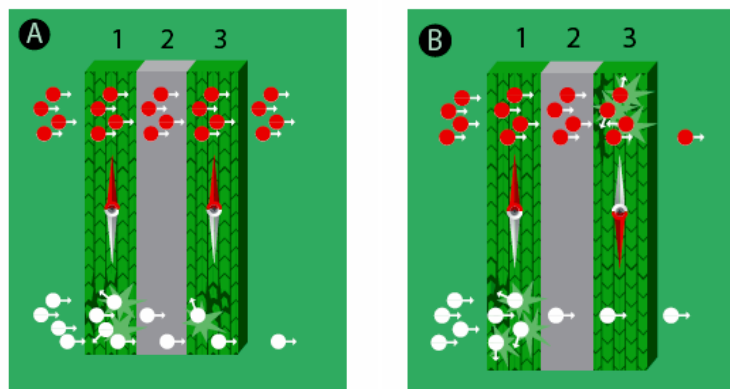
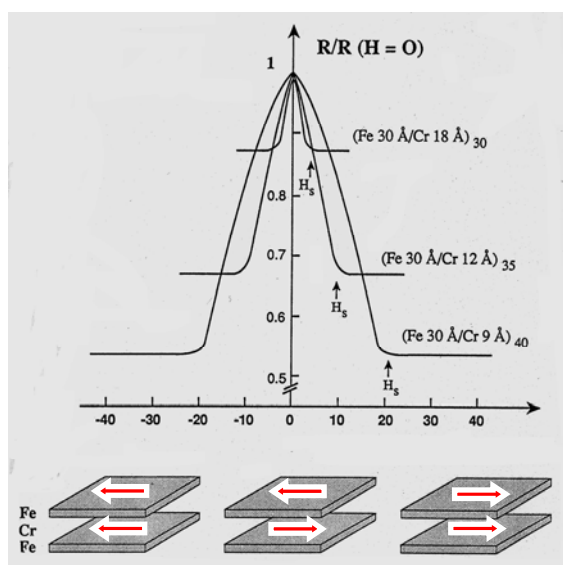
Treći značajni faktor je bio rezultat koji je početkom osamdesetih godina objavio Peter Grünberg, a na temelju proučavanja magnetskog međudjelovanja dvaju feromagneta međusobno odvojenih tankim nemagnetskim slojem. Grünberg je pokazao da ta interakcija (za određene debljine nemagnetskog sloja) može biti i antiferomagnetska, tj. da su smjerovi magnetizacija slojeva željeza antiparalelni kad nema vanjskog magnetskog polja. Primjenom vanjskog magnetskog polja se pak smjerovi magnetizacija željeza



mogu promijeniti u međusobno paralelnu orijentaciju.

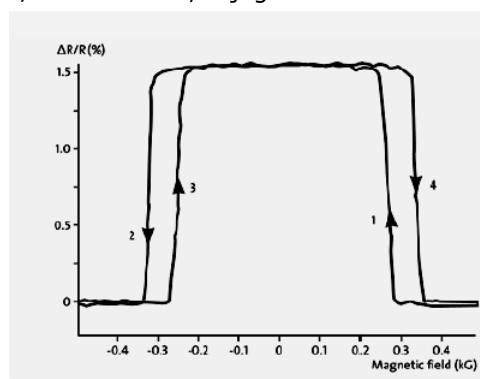
Godine 1988. je prof. Fert proučavao električna i magnetska svojstva višeslojnih struktura sastavljenih iz nekoliko desetaka naizmjeničnih slojeva željeza i kroma, npr. $[\text{Fe}(3\text{nm})/\text{Cr}(0.9\text{nm})]_{40}$.

Rezultati mjerenja magnetootpora Fe/Cr struktura (tj. ovisnosti električnog otpora o primijenjenom magnetskom polju) su bili spektakularni. Bez primijenjenog polja su magnetizacije feromagnetskih slojeva bile antiparalelne; svaki taj sloj je filtrirao drugu orijentaciju spina i otpor je bio velikog iznosa (slika B). Primjenom magnetskog polja su orijentacije svih feromagnetskih slojeva postale iste, a otpor za elektrone s tom orijentacijom spina se bitno smanjio (slika A). Izmjerene promjene magnetootpora iznosile su i do 80%, što je bilo za red veličine veće od do tada poznatih vrijednosti za feromagnete. Zbog toga je prof. Fert novootkrivenom efektu pridodao pridjev »gigantski« (*giant magnetoresistance* – GMR), dao njegovo fizikalno objašnjenje, ali i predvidio velike mogućnosti njegove primjene.



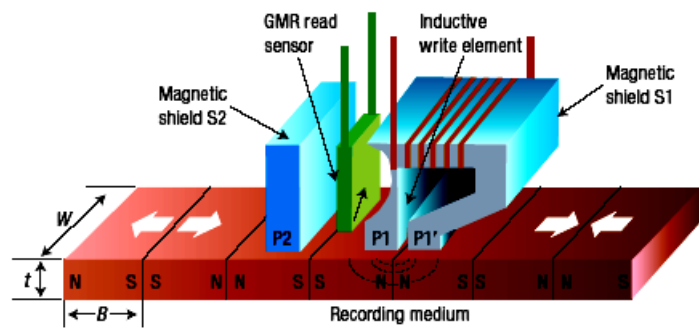
Peter Grünberg je također (nezavisno) istraživao Fe/Cr strukture; njegovi su uzorci bile jednostavne troslojne $\text{Fe}(12\text{nm})/\text{Cr}(1\text{nm})/\text{Fe}(12\text{nm})$ strukture, za koje je 1989. godine izmjerio magnetootpor od oko 1.5%, ali na sobnoj temperaturi. On je, međutim, prvi prijavio patent GMR-a: prvo u Njemačkoj, zatim u Europi te u SAD (procjenjuje se da je njegova zarada na patentnim pravima do 2001. godine iznosila nekoliko milijuna dolara).

Svako znanstveno otkriće otvara nove horizonte i mijenja našu sliku svijeta, ali se tek potpunim razumijevanjem fundamentalnih mehanizama novih pojava otvaraju i mogućnosti njihovih primjena. U tom smislu ni primjene GMR-a nisu izuzetak – one su zapravo najbolji mogući primjer kako su apstraktne znanstvene ideje dovele do ogromnog napretka informatičke industrije i postale dio naše svakodnevnice.



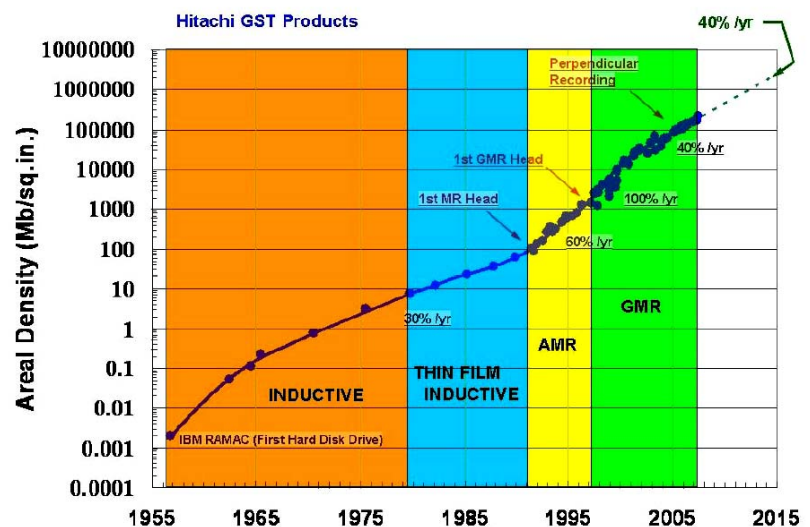
Prve primjene gigantskog magnetootpora (1993. godine) bile su (naravno!) vojne i odnosile su se na detekciju nazočnosti ili gibanja objekata koji imaju magnetska svojstva. Najznačajnije primjene su ipak u potrošačkoj i telekomunikacijskoj elektronici i to u elementima (glavama) za čitanje tvrdih diskova. Tu su primjenu ubrzali istraživači IBM-a, koji su pokazali da je, umjesto Fe/Cr sustava dobivenog MBE tehnikom, kombinacija kobalta i bakra (Co/Cu) puno jednostavnija za pripremu i efikasnija za primjene te se ona danas smatra »klasičnim« GMR sustavom. Prvi elementi za čitanje GMR-om su se pojavili 1997. godine, da bi danas, dvadesetak godina nakon otkrića, postali sastavnim

dijelom svih (stolnih ili prijenosnih) računala na svijetu! Primjena GMR-a u glavama za čitanje tvrdih diskova je zapravo vrlo jednostavna. Nanometarski senzorski element se u osnovi sastoji od dva feromagnetska sloja međusobno odvojena tankim nemagnetskim slojem (najčešće bakra) koji osigurava slabo magnetsko vezanje između ta dva feromagneta. Smjer magnetizacije jednog feromagnetskog sloja je fiksiran dodatnim slojem jakog antiferomagneta. Drugim,



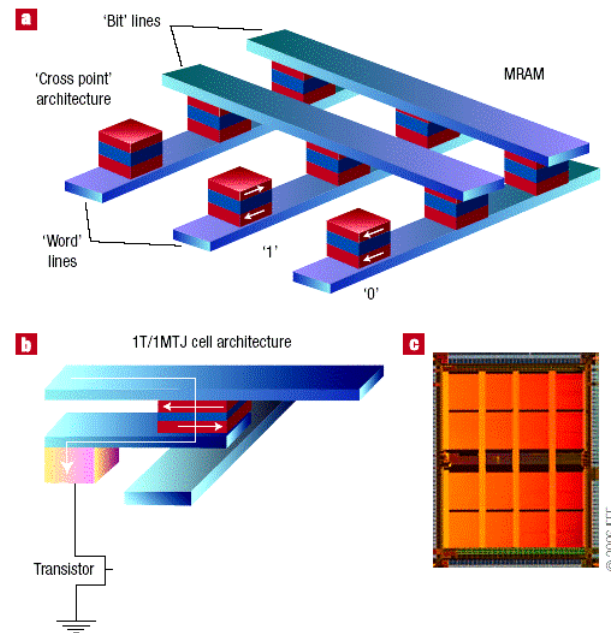
»slobodnim«, feromagnetskim slojem detektira se nazočnost magnetskog polja (bita) na površini diska: kad bit prođe ispod tog sloja magnetsko polje izaziva promjenu orijentacije »slobodne« magnetizacije u odnosu na onu koja je fiksirana, a to se, zbog GMR efekta, manifestira kao značajna promjena električnog otpora cjelokupnog senzora. Osnovna razlika u odnosu na prethodne senzore s običnim magnetootporom leži u činjenici da GMR senzori imaju znatno veću osjetljivost – potrebno magnetsko polje koje čini bit može biti puno slabije, što znači da površina koju bit zauzima na površini diska može biti puno manja. To pak znači da je na istu površinu tvrdog diska moguće pohraniti veći broj bitova i tako povećati memorijski kapacitet diska. Tipična površina koju danas zauzima jedan bit je reda veličine $0.1 \mu\text{m}^2$, a gustoće memorija prelaze 50 Gb/cm^2 , što je povećanje za više od 100 puta u odnosu na diskove prije GMR-a, a diskovi kapaciteta 500 Gb postaju svakodnevica. Danas, dvadesetak godina nakon otkrića, godišnje se proizvodi i komercijalizira preko 600 milijuna glava za čitanje zasnovanih na GMR efektu. Treba na kraju naglasiti i činjenicu da glave za čitanje tvrdih diskova sadrže istovremeno i dio (element) za »pisanje«, koji ne može koristiti GMR efekt, nego je klasični induktivni element.

Od ostalih današnjih primjena GMR-a interesantno je još istaknuti da se koristi za kontrolu kretanja modula »Spirit« i »Opportunity« na Marsu!



Mogućnosti velikog smanjenja dimenzija tvrdih diskova proširuju njihovu primjenu i u mnogim drugim proizvodima potrošačke elektronike (npr. u audio ili tzv. MP3 te video uređajima). Nažalost, baš su zbog toga mnogi popularni prikazi proglasili (pojednostavljeno pa zato i pogrešno!) prof. Ferta izumiteljem MP3 i iPod uređaja, a on je samo jedan od njihovih brojnih, svakodnevnih korisnika.

GMR je bio i početak novog područja istraživanja u fizici kondenzirane materije, nazvanog »spintronika«, u kojoj se spin koristi za prijenos i pohranu informacija. Dok se u današnjoj »klasičnoj« elektronici koriste dvije vrste nosilaca naboja (elektroni i šupljine), a njihovo gibanje je posljedica djelovanja na njihov naboj, u spintronici se djelovanje vrši na spin elektrona. Područje spintronike se razvija u nekoliko smjerova: tuneliranje elektrona u spojevima s oksidnim barijerama, promjene magnetskog uređenja izazvane injekcijom spinova te istraživanja novih materijala (razrijeđeni oksidni feromagnetni, magnetski poluvodiči). Prva dva smjera istraživanja imaju velike mogućnosti primjena kao magnetske memorije (MRAM), koje su se već počele primjenjivati. Za razliku od postojećih poluvodičkih memorija (DRAM, SRAM), MRAM ne ovisi o napajanju i u njima informacije ostaju pohranjene i nakon isključivanja uređaja (npr. računala), imaju veći kapacitet integracije, kraće vrijeme pristupa i veću pouzdanost. U MRAM-u se koriste metali (a ne poluvodiči) pa imaju značajnu prednost jer su neovisne o kozmičkom zračenju i mogu se koristiti u širem temperaturnom opsegu (primjene za vojnu, avionsku i svemirsku tehnologiju).



Troslojne metalne strukture u kojima se promjena magnetskog stanja ostvaruje injekcijom spinski polarizirane struje mogu (pod određenim uvjetima) generirati i mikrovalne frekvencije, a njihovim sinkronim djelovanjem (za čiju realizaciju je grupa prof. Ferta već razradila teorijske i eksperimentalne postavke) ostvarila bi se dovoljna izlazna snaga za moguće primjene u npr. mobilnoj telefoniji.

Eksperimentalna istraživanja u spintronici su skupa, a to se prvenstveno odnosi na proces dobivanja višeslojnih struktura nanometarskih dimenzija i njihovu litografsku obradu (aparature i tzv. »čiste sobe« u kojima se strogo kontroliraju vlažnost i tlak te koncentracija čestica u zraku). Takvi laboratoriji su i u svijetu najčešće u okviru velikih industrijskih grupacija koje imaju i komercijalne interese za spintroniku (npr. IBM, Hitachi, Thales ...) pa su spremne podržati, financirati i uključiti se u fundamentalna istraživanja. U našoj zemlji takvi uvjeti ne postoje, ali to ne znači da naši fizičari ne mogu sudjelovati u istraživanjima u spintronici. I sam ovogodišnji nobelovac, prof. Fert, formirao je još 1995. godine istraživačku grupu u suradnji s francuskim koncernom Thales (Unite Mixte de Recherche CNRS/Thales), u kojoj od samog početka, kao vanjski suradnici, aktivno i ravnopravno sudjeluju istraživači iz Fizičkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Nakon rada na promjenama magnetskog uređenja izazvanih injekcijom spinova u Cu/Cu/Co strukturama, u posljednjih se nekoliko godina više radi na proučavanjima svojstva Co-La/SrTiO₃ sustava, koji bi mogao biti vrlo pogodan materijal za polarizaciju spinova. Tematika istraživanja uključuje i komplementarno korištenje eksperimentalnih postava u Zagrebu (vrlo niske temperature i vrlo jaka magnetska polja), koji postoje na PMF-u u Zagrebu. Suradnja je do sada rezultirala s preko trideset zajedničkih radova objavljenih u znanstvenim časopisima te izloženih na međunarodnim skupovima.

U proteklih su sedamdesetak godina prve teorijske ideje o ulozi spina u električnoj vodljivosti feromagneta dobile svoje potpune fizikalne potvrde i razrade, a krajem 20. stoljeća su postale i nezaobilazni dio informatičke tehnologije. Bio je to proces u kojem su fizikalni principi i pristupi kombinirani s naprednim tehnološkim rješenjima. Tako je još jednom potvrđena činjenica da fundamentalna istraživanja uvijek prethode novim tehnologijama, ali i da konačna uspješna realizacija zahtijeva usku suradnju znanosti i tehnologije.

Preostaje još pitanje iz naslova: kako dobiti Nobelovu nagradu (za fiziku)?

Kao što je poznato, nagradu je ustanovio Alfred Nobel (1833. – 1896.), izumitelj dinamita, koji je svojom oporukom osnovao Zakladu iz koje se isplaćuje nagrada. Manje je poznato da je Nobel imao preko 350 patenata, uključujući (osim dinamita) patente na bezdimni barut, umjetnu gumu, umjetnu kožu itd., da je posjedovao 90 tvornica u 20 raznih zemalja i da je živio (bez obitelji) u Švedskoj, Parizu i San Remu (gdje je i umro). Njegovom asistentu Ragmaru Sohlmanu trebalo je skoro četiri godine da uvjeri ostatak Nobelove obitelji (ali i Švedsku kraljevsku akademiju) da prihvate osnivanje Zaklade (s kapitalom od tadašnjih 4 milijuna \$, što danas odgovara iznosu od oko 100 milijuna \$).



Nobel Diploma



Svojom je oporukom Alfred Nobel odlučio da se nagrada dodjeljuje svake godine osobi (ili osobama) koje ne samo da su postigle značajno otkriće, nego to otkriće ima i najveći utjecaj na čovječanstvo. Nagrade se dodjeljuju za fiziku, kemiju, fiziologiju ili medicinu, književnost, ekonomiju i mir, a za jedno je područje mogu dobiti najviše 3 osobe. Odluku o nagradama iz fizike i kemije te literature i ekonomije donosi Švedska kraljevska akademija za znanost (na prijedlog svog posebnog Nobelovog komiteta), za fiziologiju ili medicinu Karolinska Institut, a za mir Komitet norveškog parlamenta (do 1905. godine su Švedska i Norveška bile u uniji; nagrada se, nakon njihovog mirnog razdvajanja, i dalje dodjeljuje u Oslu). Nobelova nagrada se sastoji od diplome, plakete i novčanog iznosa od oko milijun eura.

Procedura kandidiranja i izbora traje cijelu godinu.

Rujan – Nobelov komitet šalje povjerljive formulare (jedna stranica) na oko 3000 adresa u svijetu (istaknutim znanstvenicima, sveučilišnim profesorima, nobelovcima, članovima Švedske akademije...) s molbom da nominiraju kandidate. Nominacija vrijedi samo za izbor te godine, a nitko ne može nominirati samog sebe.

31. siječanj – zadnji dan za primanje nominacija. Nobelov komitet radi listu nominiranih znanstvenika; lista sadrži tipično 250 do 300 imena osoba koje su dobile nekoliko nominacija.

Veljača – izbor recenzenata, osoba koje će dati stručno mišljenje o jednom ili više nominiranih kandidata ili području istraživanja. Ocjene recenzenata su tajne slijedećih 50 godina, što osigurava dobivanje vrlo kritičnih i preciznih ocjena.

Svibanj – recenzenti podnose svoje izvještaje članovima Nobelovog komiteta.

Lipanj, srpanj – članovi Nobelovog komiteta objedinjuju ocjene i pripremaju prijedloge.

Kolovoz – Nobelov komitet donosi svoj konačni prijedlog kandidata za tu godinu, koji potpisuju svi njegovi članovi. Tradicionalno, ako je odluka jednoglasna članovi odlaze na večeru u najskuplji restoran (na račun Nobelove zaklade!), ali ako to nije slučaj jedu se sendviči koje plaćaju sami!

Rujan – Komitet izlaže svoj prijedlog kandidata članovima Akademije, o čemu se raspravlja na barem dvije sjednice pojedinih Razreda Švedske akademije. Prijedlozi komiteta mogu biti prihvaćeni, ali i nadopunjeni ili promijenjeni.

Listopad – Konačni izbor vrše svi članovi Akademije, koji se sastaju u 10 sati i nakon što su upoznati s kandidatom donose odluku većinom glasova. Odluka je konačna i na nju se ne može žaliti. Oko 12 sati glavni tajnik Švedske akademije izlazi sa sjednice i, nakon što je telefonom obavijestio dobitnika o nagradi, javno objavljuje ime laureata nazočnim novinarima.



10. prosinac – vrhunac tzv. Nobelovog tjedna (u kojem laureati drže predavanja, posjećuju škole, prisustvuju raznim društvenim događajima i prijemima) je ceremonija na kojoj švedski kralj dodjeljuje Nobelove nagrade. Frak i duga haljina su obavezna garderoba. Nakon ceremonije svi uzvanici odlaze u Plavu dvoranu štokholmske gradske vijećnice na veličanstveni banket, nakon kojeg slijedi ples u Zlatnoj dvorani.

11. prosinac – dan poslije: od tog dana ništa više nije isto za dobitnike Nobelove nagrade; sada su poznati u cijelom svijetu, pozivaju ih i putuju na sve strane, očekuje se da daju svoje mišljenje o svemu, a za ono što znaju najbolje i za što su nagrađeni sada imaju sve manje vremena!

Konačno, postoji li recept za dobivanje Nobelove nagrade? Bilo bi lijepo da je tako, iako je prof. Leona Esaki, dobitnik Nobelove nagrade za fiziku 1973. godine, dvadesetak godina kasnije postavio *Pet zlatnih pravila kako dobiti Nobelovu nagradu* (ova pravila su poznata i kao »5 ne«):

1. Nemojte biti opterećeni konvencijama i prošlošću, jer nećete primijetiti priliku za velike promjene.
2. Ne slijedite slijepo autoritete u Vašem području – zadržite svoje ideje (Brian Josephson nije promijenio svoju teoriju o tuneliranju elektrona kroz oksidnu barijeru između dva supravodiča iako dvostruki nobelovac John Bardeen nije vjerovao u njegov model – i za to je otkriće dobio Nobelovu nagradu!).
3. Ne pamтите stvari koje Vam ne koriste. U današnje vrijeme na raspolaganju nam je ogromna količina raznih informacija – naša memorija, za razliku od računala, ima konačni kapacitet i zbog toga je potrebno čuvati samo bitne informacije!
4. Ne izbjegavajte sukobljavanja – ako je potrebno, branite čvrsto svoje ideje.
5. Ne zaboravite Vašu djetinju znatiželju.

Nedovoljno konkretno? Možda, ali ova su pravila zapravo vrlo korisne sugestije za uspješni znanstveni rad. Za Nobelovu nagradu su još potrebne i nove fizikalne ideje i puno predanog rada.



http://www.hfd.hr/ljetna_skola

24. ljetna škola mladih fizičara

ZBORNIK PREDAVANJA FIZIKALNI ASPEKTI VODE



Mali Lošinj, 22. - 28. lipnja 2008.

Neobična svojstva vode

Prof. dr. sc. Franjo Sokolić, PMF, Split

Voda, voda, svuda oko nas...

Sveprisutnost čini vodu potpuno banalnom tvari. Za Aristotela je ona bila jedan od četiri »elementa«, uz zemlju, zrak i vatru. To je najrasprostranjenija tekućina. Ona čini većinu površinskog sloja Zemlje. Volumen mora i oceana iznosi oko 10^9 km^3 . Voda čini i preko polovice tvari koja tvori žive organizme (70% kod čovjeka, 90% kod meduza). Prema tome, ona nije samo oko nas, nego i u nama. Voda je ključna za razumijevanje svih bioloških procesa jer čini medij u kojem se ti procesi odvijaju. No, ma koliko to zvučalo neobično, njena točna uloga u tim procesima još nije potpuno razjašnjena. Isto tako, voda je odlučujući faktor u određivanju vremena i klime na Zemlji. Nadalje, jedno od najinteresantnijih pitanja pri upoznavanju novih planeta u svemiru je ima li na njima vode? Odgovor na to pitanje daje nam djelomično odgovor na pitanje je li tamo moguć život.

Dva su osnovna pristupa izučavanju vode: makroskopski i mikroskopski. Prvi se sastoji u tome da vodu zamislimo kao kontinuiranu tvar koja ima karakteristična mehanička i termička svojstva. Ta se svojstva izučavaju u hidrostatici i hidrodinamici. Hidrostatika govori o tekućinama u stanju mirovanja, koje se nalaze u ravnoteži. Hidrodinamika se bavi tekućinama koje teku – a ti su procesi opisan nelinearnim parcijalnim diferencijalnim jednadžbama – i jedna je od najkompliciranijih grana fizike. Da bi mogli govoriti o tim fenomenima koristimo pojmove poput gustoće, koja za vodu iznosi 1 kg/l pri temperaturi od 4°C i tlaku od 1 atm (atmosfera). Drugo važno svojstvo vode je njezin specifični toplinski kapacitet, koji iznosi 1 cal/(gK) . To znači da je za zagrijavanje 1 g vode sa $24,5^\circ\text{C}$ na $25,5^\circ\text{C}$ pri tlaku od 1 atm vodi potrebno dovesti količinu energije od 1 cal (kalorija). K (kelvin) je simbol za jedinicu temperature, koja je ista kao i za $^\circ\text{C}$. Treba primijetiti da su svojstva vode izražena jediničnim vrijednostima. To nije slučajno; upravo je voda odabrana da bi se definirale te jedinice. Čak je i temperaturna skala odabrana prema svojstvima vode. Naime, 0°C je temperatura taljenja leda (ili zaleđivanja vode), a 100°C temperatura isparavanja vode (ili kondenzacije vodene pare), jedno i drugo pri tlaku od 1 atm .

Za detaljniju analizu vode moramo krenuti od termodinamike. To je vrlo apstraktna fizikalna teorija koja se bazira na vrlo općenitim iskustvenim principima kao što su princip očuvanja energije i princip porasta entropije.

Voda, kao i druge tvari, može postojati u tri agregatna stanja: čvrstom, tekućem i plinovitom. Stanje sustava je potpuno definirano s tri termodinamičke varijable: p (tlak), V (volumen) i T (temperatura). Međutim, one nisu nezavisne. Za svaku tvar postoji relacija koja ih povezuje – to je »jednadžba stanja«. Za jednostavni model kao što je idealni plin, koji se sastoji od tvarnih točaka koje ne međudjeluju, jednadžba stanja je

$$pV = nRT,$$

gdje je n količina (broj molova) plina, a R je plinska konstanta.

Taj model nije konzistentan jer ne pruža nikakav mehanizam uravnoteživanja sistema, dok je bit gornje jednadžbe u tome da ona prikazuje sustav u ravnoteži. Jednadžbi stanja odgovara ploha u p, V, T prostoru. Presjeci te plohe s ravninama definiranim s $T=\text{konstanta}$ su hiperbole, a s ravninama definiranim s $p=\text{konstanta}$ ili s $V=\text{konstanta}$ pravci. Jednadžba

idealnog plina ne sadrži u sebi mogućnost faznog prijelaza plin-tekućina. Prema van der Waalsovoj jednadžbi fluida

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT,$$

gdje je a konstanta koja mjeri interakciju među česticama, a b konstanta koja fizikalno prikazuje volumen svih atoma/molekula jednog mola plina, fluid može biti u dva različita režima: iznad i ispod kritične temperature. Iznad kritične temperature se tlak fluida kao funkcija volumena monotonno mijenja (Slika 1., krivulje za $t=40^\circ\text{C}$ i $t=70^\circ\text{C}$). Ispod kritične temperature pak krivulja daje tri vrijednosti volumena za dani tlak (Slika 1., krivulja za $t=10^\circ\text{C}$).

Prema Maxwelllovoj konstrukciji izjednačavanja površine ispod i iznad horizontalne linije, za dani se tlak i temperaturu dobivaju dvije vrijednosti volumena, odnosno gustoće (Slika 1., točke A i B). Te vrijednosti odgovaraju volumenu jednog mola dane tvari u plinskom i tekućem stanju, a područje između njih je područje koegzistencije.

Za vodu je ploha koja odgovara jednadžbi stanja prikazana na Slici 2. Ona je slična plohama koje odgovaraju drugim jednokomponentnim tvarima, osim po jednoj odlici, a to je da se volumen vode pri zamrzavanju povećava, dok se kod svih ostalih tvari smanjuje. Krivulja koja povezuje sve točke dobivene Maxwelllovom konstrukcijom naziva se krivuljom koegzistencije. Ona ograničava područje koegzistencije, koje je s gornje strane ograničeno kritičnom točkom, a s donje izotermom koja odgovara trojnoj točki. Iznad kritične temperature nema razlike između tekuće i plinske faze pa se govori o fluidnoj fazi. U samoj kritičnoj točki i u njezinoj bližoj okolini sve se tvari ponašaju vrlo čudnovato. To se danas koristi za izvođenje procesa koje je inače teško izvesti, poput nekih kemijskih reakcija. U tu svrhu obično koristi ugljični dioksid, čija se kritična temperatura nalazi blizu sobne temperature. Za vodu je ta točka na $p_c = 22,1 \text{ MPa}$ i $T_c = 647 \text{ K}$. U tom se stanju u vodi pojavljuju fluktuacije svih valnih duljina, što uzrokuje kritičnu opalescenciju. Blizu kritične točke voda se miješa čak i s uljem.

Područja izvan plohe dane jednadžbom stanja mogu ponekad biti dostupna. Voda može biti tekuća i na temperaturi ispod 0°C pri tlaku od 1 atm . Takvu vodu zovemo pothlađenom. Radi se o metastabilnom stanju vode, koja se ne kristalizira jer ne postoje jezgre kristalizacije. Sam početak kristalizacije je vrlo složen proces i ne ide sam od sebe. To je jedan od najtežih problema u modeliranju (simulaciji na računalu) vode. Struktura pothlađene tekućine je slična strukturi stakla. Staklo je neuređeno neravnotežno stanje koje se dobije brzim hlađenjem tekućine, tako da se kristal ne uspije formirati. U staklima se osim normalnih relaksacijskih procesa na molekularnoj vremenskoj skali (1 fs do 1 ps) pojavljuju procesi na puno dužoj vremenskoj skali, koja odgovara makroskopskim procesima. Relaksacijsko vrijeme mjeri vrijeme potrebno da se energija vezana za određeno gibanje (translacija, rotacija, vibracija) pretvori u energiju vezanu za druge stupnjeve slobode. Staklo teče na stoljetnoj skali, npr. stari vitraji su deblji u svom nižem dijelu. U novije se vrijeme koristila teorija stakala da bi se objasnila neka svojstva vode.

Osnovna svojstva vode se ne mijenjaju kontinuirano s temperaturom, kao kod ostalih tvari, nego pokazuju maksimume ili minimume. Tako gustoće vode ima maksimum na 4°C , a toplinski kapacitet vode minimum na temperaturi između 30°C i 40°C .

Interesantno je da su te temperature koje odgovaraju maksimumima ili minimumima, drukčije za tešku vodu, u kojoj je vodik zamijenjen deuterijem, koji u jezgri osim protona sadrži još jedan neutron. Općenito se smatra da izotopna supstitucija ne mijenja kemijska svojstva molekula, jer ona ovise isključivo o njezinoj elektronskoj strukturi. Iznimka su svojstva koja direktno ovise o masi molekula, kao što je temperatura isparavanja. Isparavaju

se one molekule koje imaju dovoljno veliku brzinu da mogu svladati privlačne sile koje ih vežu u tekućini. Na danoj je temperaturi srednja kinetička energija jednaka za sve molekule pa će brzina biti veća za one koje imaju manju masu.

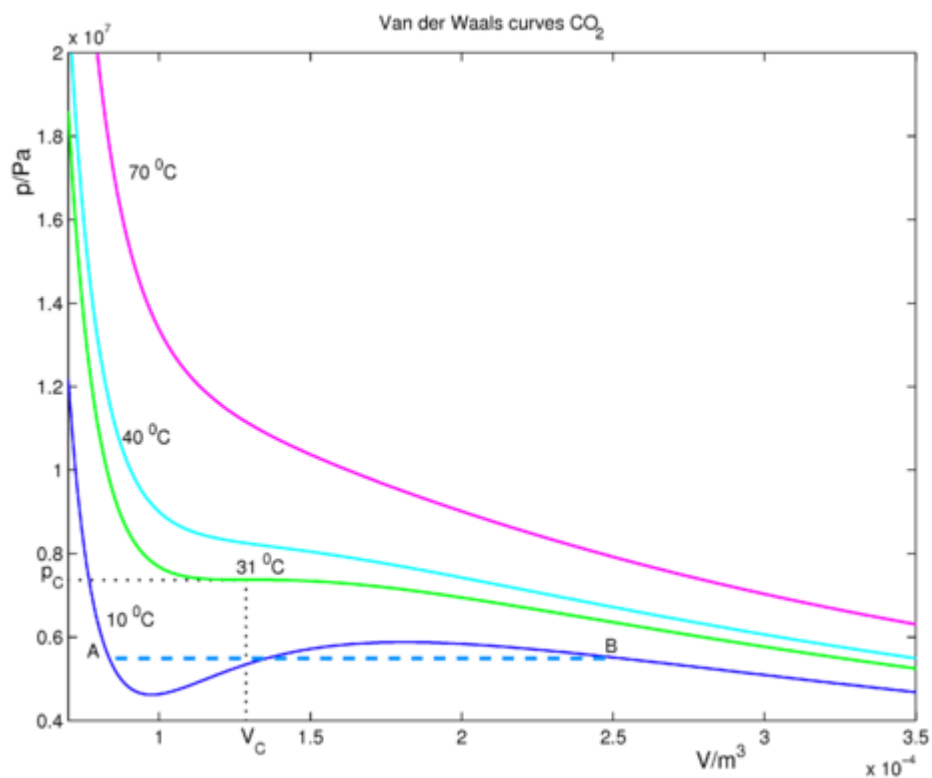
Kemijska svojstva su slična i za atome koji pripadaju istoj skupini, jer imaju istu konfiguraciju vanjskih elektrona. Kisik (O) pripada 6. skupini periodnog sustava, kojoj osim njega pripadaju i sumpor (S), selen (Se) te telur (Te). Atomska masa tih elemenata je $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$; $M(\text{S}) = 32 \text{ g/mol}$; $M(\text{Se}) = 79 \text{ g/mol}$ i $M(\text{Te}) = 128 \text{ g/mol}$. Svi ti elementi tvore molekule sa 2 atoma vodika, H_2X ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Temperatura isparavanja za te tvari je -80°C za H_2S , -40°C za H_2Se i -2°C za H_2Te . Prema ovoj bi tendenciji temperatura isparavanja vode trebala biti ispod -100°C , što za preko 200°C odstupa od prave temperature isparavanja vode. Što je uzrok takvom ponašanju vode? Glavni krivac je vodikova veza. To nije niti elektrostatska niti kovalentna veza. Kovalentna veza se ostvaruje izmjenom elektrona između atoma koji sudjeluju u vezi, dok se vodikova veza ostvaruje izmjenom vodikove jezgre između dva susjedna atoma kisika (kvantnomehanički tunel efekt). Ona je najjača međumolekularna sila i ima vrlo karakteristična svojstva, kao npr. usmjerenost. Da bi se ostvarila, kut $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ mora biti 180° s odstupanjem manjim od 30° .

Svaka molekula vode može ostvariti samo 4 vodikove veze, 2 preko svoja 2 protona, a 2 preko slobodnih elektronskih parova. One su usmjerene u vrhove tetraedra. To je upravo geometrija prvih susjeda u kristalu leda. Dakle, normalni led ima samo 4 prva susjeda, što je izuzetno malo ako se pogleda tekućina sastavljena od običnih kuglica, gdje je broj prvih susjeda 12. To objašnjava zašto je volumen leda veći od volumena vode na 0°C .

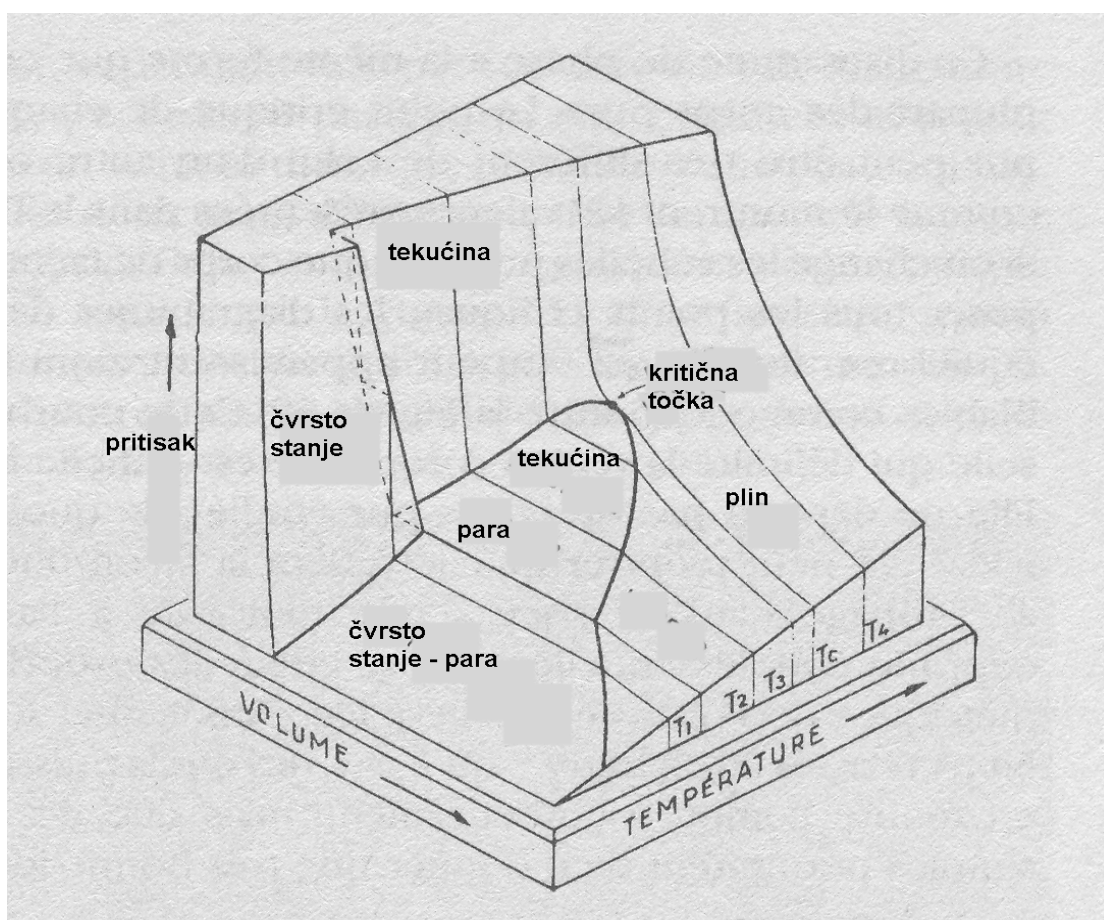
Vratimo se na izotopni efekt vode. U deuteriranoj vodi vodikova veza je znatno slabija zbog toga što se deuterij znatno teže izmjenjuje između dva susjedna kisika. Zbog toga nećete preživjeti ako popijete čašu teške vode, jer se kemijske reakcije u vašem tijelu neće odvijati na isti način kao u prisutnosti obične vode.

Sve do sad rečeno su dobro poznate činjenice o vodi. Između ostaloga to je i vrlo velika površinska napetost vode kao i izuzetno velika toplina isparavanja koja iznosi 9720 cal/mol .

Sva se ta svojstva mogu kvalitativno objasniti koristeći pojam vodikove veze, ali se ne mogu teorijski kvantitativno reproducirati. To znači da mi ne razumijemo do kraja što se u vodi stvarno događa. Problem je u tome što za razumijevanje vode nije dovoljno promatrati jednu molekulu i njene prve susjede, druge susjede itd. Takav perturbacijski pristup ne funkcionira. Voda tvori elastičnu žitku masu u kojoj se granaju isprepleteni lanci vodikovih veza. Pristup koji se danas najviše koristi za izučavanje ponašanja vode su kompjutorski eksperimenti, tj. numeričke simulacije. Radi se o tome da se zada geometrija molekula i oblik međudjelovanja među atomima i onda se rješavaju jednačbe gibanja za te molekule. Niti to niti kvantne simulacije, gdje se rješava Schrödingerova jednačba za određeni (relativno mali) broj molekula vode s periodičkim rubnim uvjetima, ne daje definitivan odgovor na pitanje ponašanja vode. Neki od tih računa ukazuju na mogućnost da vodene otopine nisu homogene, već da su voda i otopljena tvar raspoređene nehomogeno na mikroskopskom nivou. Možda će ti rezultati omogućiti da se jednog dana bolje shvati prava uloga vode u kemijskim i biološkim procesima. U svakom slučaju, želimo li razumjeti što čini voda, imamo još puno posla.



Slika 1. Van der Waalsova jednačba stanja za ugljični dioksid.



Slika 2. Fazni dijagram vode.



http://www.hfd.hr/ljetna_skola

24. ljetna škola mladih fizičara

ZBORNIK PREDAVANJA FIZIKALNI ASPEKTI VODE



Mali Lošinj, 22. - 28. lipnja 2008.

Okrenuta čaša i tlak zraka

Sažetak: Pokus s okrenutom čašom punom vode i odozdo priljubljenim komadom papira često se izvodi kao ilustracija za »tlak zraka«. Uz pokus se daje uglavnom kvalitativno objašnjenje. Postoji, međutim, niz inačica tog pokusa kojima se pojava može relativno jednostavno opisati preko Boyle – Mariotteovog zakona. **Članak se temelji na opisu i mjerenjima koja su proveli Andreas Heithausen i Konrad Arnolds, s Instituta za Fiziku i njenu Didaktiku sveučilišta u Kölnu**

Priredio: Hrvoje Mesić

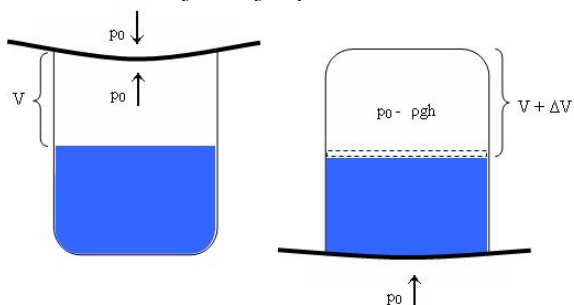
1. Uvod

Omiljeni pokus uz temu tlaka zraka sastoji se od staklene čaše do ruba napunjene vodom, koja se poklopi tankim kartonom (npr. razglednicom) i zatim okrene naopako. Na pitanje hoće li razglednica otpasti ili će ostati priljubljena uz otvor čaše, neće se intuitivno uvijek dobiti točan odgovor, čak niti od fizičara koji ne poznaju pokus. Kao što lako možemo pokazati, razglednica ostaje priljubljena (Sl. 2.).¹ Uobičajeno objašnjenje pokusa glasi »da je tlak zraka koji djeluje odozdo mnogo veći od tlaka stupca vode u čaši«. Općenito se zna da tlak zraka na razini mora u prosjeku odgovarati tlaku stupca vode visine približno 10 m. Stoga razglednica može držati mali stupac vode u čaši, budući da je pritisnuta uz čašu tako velikim vanjskim tlakom zraka. U literaturi su opisane izvedbe pokusa sa stupcima vode i do 2 m visine, koje drži priljubljena pločica.

Pođemo li od ove tvrdnje, pokrovna pločica za čašu polumjera $r = 2,5$ cm bi prema tome morala, kad se zanemari tlak vode, uz prihvaćeni tlak zraka od $p = 1,013 \cdot 10^5$ Pa biti u stanju izdržati opterećenje na povlačenje od

$$F = p\pi r^2 = 199 \text{ N}$$

tj. gotovo 200 N. To odgovara težini mase od 19,9 kg, koju bi, nakon odbitka mase same pločice, morali moći objesiti na pločicu. Međutim, pločica se daje relativno lako ukloniti, a maksimalni teret koji ona pože podnijeti je više od 10 puta manji od gornje teorijske vrijednosti. Stoga objašnjenje o puno većem tlaku izvana ostaje i dalje upitno.



Ima dosta učenika koji smatraju da voda nekako »zalijepi« razglednicu, odnosno pločicu, za čašu, tj. da je za tu pojavu odgovorna **adhezija** između razglednice, vode i ruba čaše. Konačno, suhu razglednicu ne možemo jednostavno pritisnuti s donje strane stola ili kakvog ormarića pa da ona ostane priljubljena. Zato bez daljnjih dokaza objašnjenje pomoću tlaka zraka ostaje još uvijek samo nagađanje.

¹ Da se omoguće dodatni pokusi razglednica (tanki karton) je zamijenjena krutom pločicom od pleksiglasa.

Pokazat ćemo da se pojava može relativno jednostavno kvantitativno opisati pomoću Boyle – Mariotteovog zakona.

2. Jednostavni pribor za izvođenje pokusa

Najprije treba ispitati koju ulogu u ovom pokusu ima razglednica. Bez »krute granice« između vode i zraka voda bi, naravno, iscurila. Ali koju funkciju konkretno ovdje vrši razglednica?

U svrhu daljnjeg istraživanja dobro može poslužiti obična staklenka za konzerviranje s navojnim poklopcem (vidi Sl. 1.). Na poklopcu treba načiniti veliki kružni otvor, koji možemo prekrivati mrežicama različitih veličina oka.



Slika 1.: Staklenka s poklopcem u kojem je izrezan otvor i mrežice različite veličine oka.

Sada staklenku napunimo vodom, i to kroz mrežicu; ali kad je okrenemo i držimo okrenutu naopako, voda na čuđenje promatrača ne istječe (vidi Sl. 2.).



Slika 2.: Iz staklenke koja je poklopljena žičanom mrežicom, ne istječe voda.

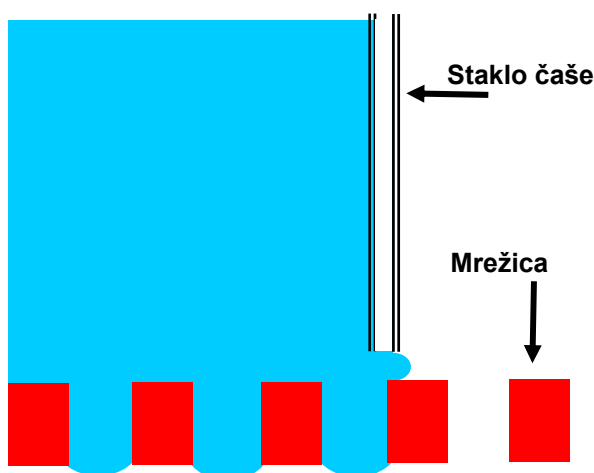
U ovoj izvedbi pokusa, a zbog navojnog poklopca, adhezija između razglednice, vode i ruba stakla ne igra nikakvu ulogu.



Slika 3.: Inačice pokusa s okrenutom čašom. Lijevo: cilindar posve napunjen vodom poklopljen pločicom od pleksiglasa; u sredini: djelomično napunjen cilindar; desno: cilindar poklopljen mrežicom.

Relativno jednostavno možemo ispitati do koje veličine oka mrežice će se voda zadržavati u staklenci (to ćemo u odjeljku 7. i računski pokazati). Osim što možemo ispitivati metalne i plastične mrežice, možemo mrežicu zamijeniti nekim drugim materijalom koji inače propušta vodu. U našim pokusima voda je mogla istjecati kod mrežice veličine oka od 2 mm, dok ju je mrežica oka 1mm još uvijek zadržavala.

Mrežica i razglednica dakle **služe da se stabilizira površina vode**. Kod mrežice s velikom širinom oka površina vode je toliko nestabilna da se mogu stvoriti mjehurići zraka, koji se penju i omogućuju istjecanje vode.



Slika 4.: Shematski prikaz stabiliziranja površine vode pomoću mrežice i napetosti površine.

Ako se preko gušće mrežice, koja drži vodu, pređe prstom, mogu se primijetiti kapljice vode koje

otpadaju s mreže, a mjehurići zraka se istodobno penju u čaši. Tako se može dobro istražiti i utjecaj površinske napetosti (Sl. 4.).

3. Varijacija pokusa

Da bismo provjerili je li tlak zraka uzrok držanja razglednice, odnosno pokrovne pločice, možemo pokus izvesti u sljedećoj modifikaciji. Naime, do efekta dolazi i kada čaša nije potpuno napunjena vodom (Sl. 3., sredina). I u tom slučaju razglednica ne pada, ali objašnjenje više nije tako jednostavno. Zapravo ova verzija pokusa ne bi ni trebala uspjeti. Ako pretpostavimo da je tlak zraka u čaši p_{unutra} jednak atmosferskom tlaku p_{vani} , što se na prvi pogled čini uvjerljivim, razglednica bi zbog nejednadržbe

$$p_{unutra} + p_{voda} = p_{vani} + p_{voda} > p_{vani} \quad (1)$$

morala pasti, a voda isteći. Kako do toga ne dolazi, mora pretpostavka $p_{unutra} = p_{vani}$ biti pogrešna.

U knjigama se uočeni efekt objašnjava uglavnom činjenicom da prilikom preokretanja čaše nešto vode isteče, ali u čašu ne ulazi zrak pa se tlak zraka u čaši smanjuje. Osim toga, razglednica je savitljiva i kod laganog pritiska prilikom njenog postavljanja smanji se volumen zraka u čaši; razglednica se nakon preokretanja vraća u prijašnji položaj, nakon čega se tlak zraka u čaši smanji.

Da bismo to eksperimentalno provjerili, možemo najprije razglednicu zamijeniti nesavjetljivom pločom od pleksiglasa. Time će se izbjeći smanjivanje volumena zraka u čaši prilikom postavljanja. K tome se ploča može osušiti, što omogućava procjenu količine vode istekle nakon okretanja. I zaista, ovisno

o razini vode u čaši, određeni dio vode isteče. Međutim, intuitivno bi se ta količina mogla proglasiti premalenom da bi se zbog toga unutrašnji tlak zraka toliko smanjio da vanjski atmosferski tlak može uravnotežiti stupac vode. Zato ima smisla najprije napraviti procjenu potrebne promjene volumena.

4. Procjena potrebne promjene volumena i tlaka

Za izračun svih tlakova koji djeluju na razglednicu poslužiti ćemo se najprije Boyle – Mariotteovim zakonom:

$$pV = \text{const} = (p + \Delta p)(V + \Delta V) \quad (2)$$

Prema njemu se pri stalnoj temperaturi relativna promjena tlaka odnosi prema promjeni volumena na sljedeći način:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{-\Delta V}{V + \Delta V} \quad (3)$$

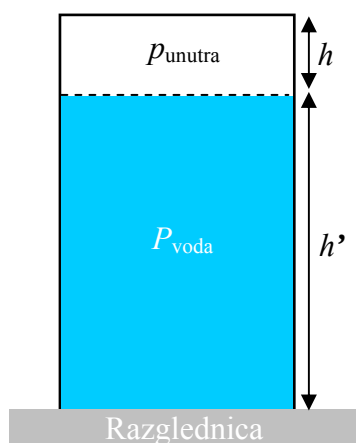
Prema tome, povećanje volumena za posljedicu ima smanjenje tlaka.

Sada s V označimo volumen zraka u čaši, a sa p njegov tlak. Za početak želimo izračunati minimalno povećanje volumena potrebno da bi vanjski tlak zraka mogao uravnotežiti tlak zraka unutar čaše i hidrostatski tlak stupca vode, tako da voda ne isteče iz djelomično napunjene čaše. Mora vrijediti

$$p_{\text{voda}} \leq -\Delta p \quad (4)$$

ili

$$\frac{p_{\text{voda}}}{p_{\text{vani}}} \leq \frac{-\Delta p}{p_{\text{vani}}} = \frac{\Delta V}{V + \Delta V} \quad (5)$$



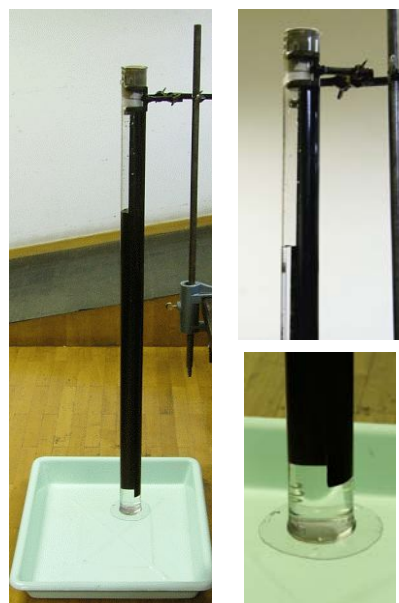
Slika 5.: Shematski prikaz mjernih parametara

Odnos promjene volumena i volumena zraka u čaši mora prema tome približno odgovarati odnosu hidrostatskog tlaka stupca vode i atmosferskog tlaka. Kako normalni atmosferski tlak odgovara tlaku stupca vode od oko deset metara, mora se kod stupca od 10 cm volumen zraka povećati za otprilike 1 %. Dakle, ako je visina zraka u čaši $h = 5$ cm, morala bi se ploča spustiti za 0,5 mm, što je prilično teško mjerljiv efekt.

Međutim, prema jednadžbi (5) eksperimentalni dokaz bi trebao biti lakši za veće stupce, na primjer ako uzmemo cijev duljine 1 m. Napunimo li takvu cijev vodom do visine od 90 cm, a ostavimo 10 cm zraka, trebala bi se ploča spustiti za 0,9 cm da bi se volumen toliko povećao, a da tlak padne na odgovarajuću vrijednost. Trebala bi prema tome isteći i mjerljiva količina vode. Slika 6. ilustrira taj pokus.

5. Mjerenje promjene volumena

Da bismo nastalu promjenu volumena kvantificirali i usporedili s predviđanjima, napravili smo seriju mjerenja s cijevi od pleksiglasa duljine 1 m i unutarnjeg promjera 4,4 cm (Sl. 6.). Na jednoj je strani cijev bila zatvorena zalijepljenom pločom od pleksiglasa. Cijev smo napunili vodom do određene visine, otvoreni kraj pokrili drugom pločom od pleksiglasa i sve okrenuli za 180°. Ploču smo pri tom držali rukom. Laganim popuštanjem pritiska na ploču puštali smo vodu da kaplje iz cijevi sve dok ploča ne bi počela visjeti sama, bez potrebe za držanjem. Pri tome smo posebno pazili da u cijev ne uđu mjehurići zraka, koji bi pokvarili mjerenje. Kada smo cijev ponovno okrenuli, preostali volumen vode smo usporedili s početnim volumenom. Razlika dviju vrijednosti odgovara traženom ΔV .



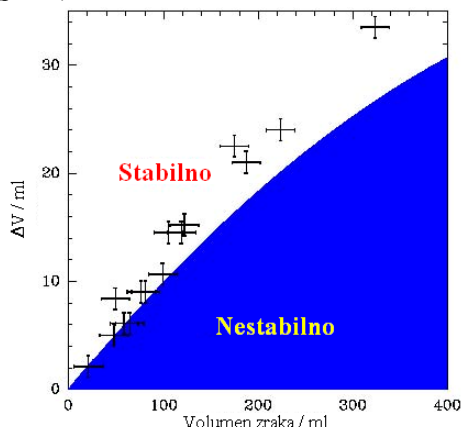
Slika 6.: Čak i kod cijevi duljine 1m, koja je samo djelomično ispunjena vodom, zadržava se pločica koja je samo priljubljena uz donji otvor cijevi.

Slika 7. prikazuje rezultat mjerenja u usporedbi s predviđanjem po jednadžbi (5). Hidrostatski tlak je pri tome računat na sljedeći način:

$$p_{\text{voda}} = \frac{m_{H_2O}g}{\pi r^2} = \rho_{H_2O}gh' \quad (6)$$

gdje je h' visina stupca vode, a ρ gustoća vode (vidi Sl. 5.). Za vrijeme naših mjerenja atmosferski tlak je pao s 1015 hPa na 1011 hPa, što je promjena od 0,4

%, pri čemu smo za tlak zraka uzeli 1013 hPa. Sve izmjerene vrijednosti leže iznad krivulje koja dijeli stabilno područje (bijelo) od nestabilnog područja (plavo).



Slika 7.: Potrebna promjena volumena u ovisnosti o volumenu zraka kod cijevi duljine 1 m i promjera 4,4 cm. Plavo polje ispod krivulje označava nestabilno područje, gdje priljubljena pločica ne ostaje, nego pada. Kod vrijednosti iznad krivulje pločica se zadržava, što se pokazuje mjernim vrijednostima (križići).

Pri diskusiji tog grafa treba naglasiti da se ucrtana krivulja zasniva na *nejednadžbi* (5). Naime, stabilno stanje se dobiva i ako promjena volumena ΔV ispadne veća. Mjerene vrijednosti zato ne bi trebale biti ravnomjerno razasute oko krivulje, nego bi sve trebale ležati iznad nje, i to unutar pogreške mjerenja. To je zaista tako i izmjereno.

6. Mjerenje sile pritiska

Da bismo procijenili silu koja drži ploču prislonjenu uz cijev izveli smo modificirani pokus. Uz pomoć aparature prikazane na Sl. 8. kvantitativno smo mogli odrediti nastalu silu. U tu je svrhu 20 cm visoka menzura, najprije u uspravnom položaju, napunjena vodom do određene visine, okrenuta i postavljena na stalak. Poklopac (pločica) od pleksiglasa, na koji je točno u središte ugrađena kukica s koncem, bio je prilikom okretanja čvrsto pritisnut uz cijev. Konac je bio proveden preko kolotura i vezan na dinamometar.



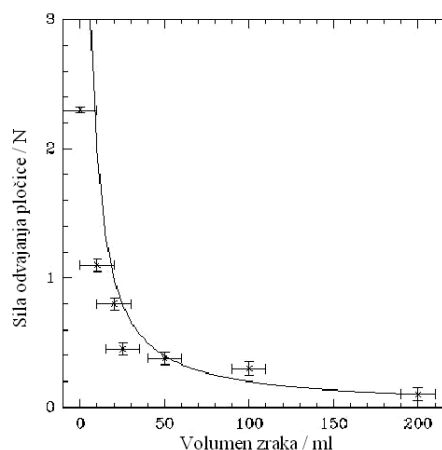
Pri izvođenju pokusa posebno smo pazili da menzura bude zaista uspravno pričvršćena (što je provjeravano malom libelom na otvoru cilindra) i da je ploča od pleksiglasa dobro centrirana. Osim toga, konac je vukao ploču točno okomito prema dolje, da se izbjegnu momenti zakretanja pločice. Treba još istaknuti da je ploča bila jednostavno prislonjena uz donji rub menzure tj. nije korišteno nikakvo dodatno brtvljenje, kao na primjer silikon.



Slika 8.: Eksperimentalna izvedba za mjerenje sile na pločicu prislonjenu uz menzuru.

Slika 9. prikazuje silu potrebnu da se ploča odvoji od cijevi u ovisnosti o volumenu zraka zarobljenog u cijevi. Za taj pokus korištena je menzura volumena 400 ml. Njen je unutarnji promjer bio 5 cm, a masa pločice je bila 24 g.

Izmjerene vrijednosti prilično variraju; one jako ovise o tome vučemo li ploču točno okomito u odnosu na njenu ravninu i nalazi li se ploča točno u središtu. U suprotnom nastaju okretni momenti koji smanjuju potrebnu silu.



Slika 9.: Maksimalna vučna sila na pločicu u ovisnosti o zarobljenom volumenu zraka. Povučena krivulja daje prema *jednadžbi* (7) očekivani tok za slučaj kada se volumen zraka povećavao u koracima od 0,1 ml.

Kao što smo već spomenuli u Uvodu, ovdje je interesantno to što je vrijednost za zanemarivo mali volumen zraka samo 2,3 N, a ne 199 N, što bi se očekivalo kod cilindra promjera 5 cm. To je posljedica nazočnosti plinova u vodi, od kojih je vjerojatno ugljični dioksid najveći krivac, zbog svoje velike topljivosti.

Da bismo barem kvalitativno dokazali tu pretpostavku, pokus je proveden s vodom u kojoj su bile otopljene različite količine plinova. Najprije je voda stavljena pod vakuumsko zvono i vakumirana da bi plinovi izašli. Kad je pokus rađen s takvom vodom, kritična sila je bila 4 N. Nakon toga je eksperiment

proveden s gaziranom vodom. U tu svrhu je upotrijebljena komercijalno dostupna gazirana mineralna voda koja je sadržavala oko 300 mg/l ugljikovog dioksida. Da bi se spriječilo stvaranje mjehurića plina, koji bi pokvarili mjerenje, voda je prije provođenja pokusa stajala toliko dugo dok se na boci više nisu javljali mjehurići. U ovoj varijanti pokusa kritična je sila bila znatno ispod 1 N.

Kako tlak zraka djeluje sa svih strana, a ne samo odozdo, eksperiment bi morao funkcionirati i ako cijev okrenemo, a ploču od pleksiglasa vučemo prema gore. U tom je slučaju sila potrebna za odvajanje ploče od cilindra iznosila 6,3 N uz potpuno napunjen cilindar. To je konzistentno s vrijednošću iz prethodnog mjerenja, 2,3 N, ako uzmemo u obzir doprinos mase stupca vode od 400 g.

Očekivana ovisnost kritične sile o volumenu zraka u cijevi može se izvesti iz sljedećeg razmišljanja: istjecanjem vode prije potezanja pločice, sile koje djeluju na ploču su u ravnoteži. Djelovanjem dodatne sile mora se, dakle, povećavati volumen zraka u cilindru. Pri tome jednaka *apsolutna* promjena volumena uzrokuje veću *relativnu* promjenu volumena pri manjem volumenu nego pri većem volumenu. Sila koju treba upotrijebiti da bi se pločica odvojila od cijevi je zato veća za manji volumen, točnije (jedn. (5)):

$$F = \frac{\Delta V}{V + \Delta V} p_{\text{vanjski}} A \quad (7)$$

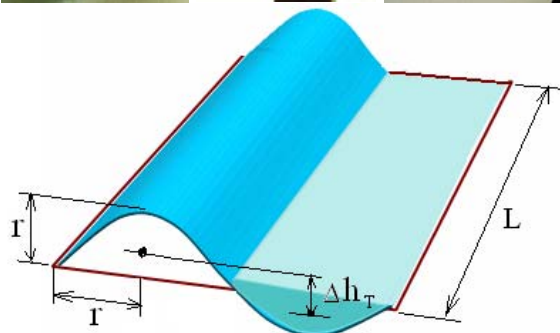
Jedini slobodni parametar u toj jednadžbi je ΔV . Mijenjajući ΔV možemo krivulju približiti mjerenim vrijednostima. U našem je slučaju ispalo $\Delta V = 0,1$ ml (vidi Sl. 9.). Pri površini od $A = 19,6$ cm² to daje pomak ploče od samo 0,05 mm.

Zanimljivo je da je promjena volumena neovisna o volumenu vode ili zraka u čaši. To možemo objasniti površinskom napetošću vode: ona najprije sprječava stvaranje zračnih mjehurića na mjestu dodira cilindra i ploče. Tako zrak izvana ne može ulaziti u cijev, što bi uzrokovalo odvajanje ploče. Spustimo li, međutim, ploču za navedeni iznos, površina puca na mjestu gdje se dodiruju cijev i ploča, zrak ulazi u cijev i ploča se odvaja.

7. Stabilnost površine

Pogledajmo može li se držati okrenuta posuda s vodom ako otvor nije pokriven krutom granicom poput kartona, papira ili pleksiglasa. To smo već izvodili s mrežicom, a sada ćemo izračunati koliko velik može biti otvor, a da voda ne iscuri, i o čemu to ovisi. Vrlo čest primjer za to su različite bočice za parfeme ili losione poslije brijanja. Te bočice imaju takve otvore da bočicu treba malo potresati kad želimo izliti tekućinu iz njih. Potresanjem narušavamo stabilnost površine, koja svojom napetošću održava granicu između zraka i tekućine i ne dopušta ulazak zraka.

Radi jednostavnosti, uzet ćemo u razmatranje otvor pravokutnog oblika, kakav čine oči na mrežicama.



Ako zaljuljamo površinu, stvorit će se na njoj neki valni oblik, koji ćemo, opet zbog jednostavnosti, zamisliti kao plašt polualjka prikazan na gornjoj slici. Zbog toga će doći do spuštanja težišta premještenog dijela tekućine. Istodobno se površina napinje i u nju se pohranjuje elastična energija. To rastezanje površinske opne ima, međutim, svoje granice, nakon čega se površina kida i zrak ulazi u posudu.

Premješteni volumen tekućine smatrat ćemo približno polualjkom polumjera r i visine L . Potencijalna energija spuštenog polualjka iznosi:

$$mgh = \rho_{H_2O} V g \Delta h_T$$

Gdje je $h_T = 4r/3\pi$ visina težišta polualjka u odnosu na ravnu površinu pa je težište spuštено za dvije takve visine.

$$\Delta E_{\text{pot}} = \rho_{H_2O} \frac{1}{2} r^2 \pi L g \cdot 2 \frac{4}{3} \frac{r}{\pi} = \frac{4}{3} \rho r^3 g L$$

Površina ima energiju jednaku radu potrebnom za njeno rastezanje, uzimajući u obzir koeficijent napetosti α :

$$W_1 = \alpha S_1 = \alpha 4 r L;$$

$$W_2 = \alpha S_2 = \alpha 2 r \pi L.$$

Razlika energije napetosti površine iznosi:

$$\Delta W = W_2 - W_1 = \alpha 2 r L (\pi - 2).$$

Izračunajmo sad ukupnu promjenu energije

$$\Delta E_{UK} = \alpha 2 r L (\pi - 2) - \frac{4}{3} \rho r^3 g L.$$

Tu razliku deriviramo po r i odredimo maksimalnu vrijednost izjednačavanjem prve derivacije s nulom.

Dobivamo da za valni poremećaj veći od

$$r = \sqrt{\frac{\pi - 2}{2}} \sqrt{\frac{\alpha}{\rho g}}$$

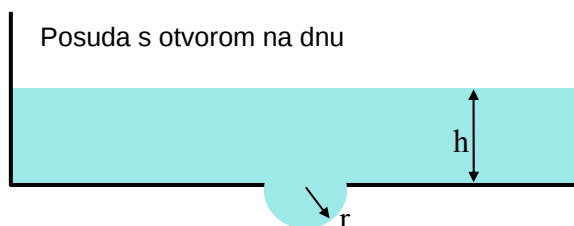
površina ne bi izdržala naprezanje pa nam to daje i parametar najvećeg otvora iz kojeg tekućina neće istjecati iako nije ničim pokriven.

Naime, kod pokusa s krutom pločicom jedan dio tekućine »izviru« između ruba čaše i pločice. Na taj se način »vodeni klip« spusti i rastezanjem poveća volumen zraka u čaši kako bi tlak pao te dođe do ravnoteže s vanjskim tlakom. Ako na tu vodu koja izviruje kapnemo malo deterdženta, površina se kida i pločica otpada.

8. Kazna za Danaide, kćeri Danajeve

Starogrčki mit o Danaidama (Danajevim kćerima) kaže da su one za kaznu morale dovijeka grabiti vodu sitom i puniti posudu s otvorom na dnu. Čini se kao »nemoguća misija«. Istina je da se posuda s otvorom na dnu ne može nikada napuniti, ali bi se s fizikalnog stajališta u njoj ipak moglo držati nešto vode.

Naime, zanimljivo je da stabilnost površine omogućuje držanje određene količine tekućine u otvorenim posudama koje na dnu imaju rupu (za razliku od okrenute čaše koja je odozgo zatvorena). Tako se, primjerice, voda može držati i u situ dovoljno guste mrežice.



Površina tekućine na dnu posude i na mjestu otvora se zakrivi i oblikuje kapljicu, kao što prikazuje gornji crtež. Zbog površinske napetosti ta kap na otvoru drži u ravnoteži tlak stupca tekućine u posudi. Ako uzmemo da je polumjer otvora jednak polumjeru kapi, onda je tlak $p = 2\alpha/r$, gdje je α koeficijent površinske napetosti. Iznos sile kojom ovaj tlak djeluje na kap okomito prema gore dobije se množenjem tlaka i površine otvora:

$$F = p \cdot S = \frac{2\alpha}{r} \pi \cdot r^2 = 2\pi \cdot r \cdot \alpha$$

Tekućina neće istjecati sve dok je iznos ove sile veći od težine stupca tekućine iznad otvora. Znači da treba biti zadovoljena nejednadžba $F \geq mg$, odnosno:

$$2\pi \cdot r \cdot \alpha \geq \rho g h S = \rho g h r^2 \pi$$

Iz ove nejednadžbe dade se izračunati maksimalna razina vode u posudi ovisno o promjeru rupice na dnu:

$$h_{\max} = \frac{2\alpha}{\rho g r}$$

Uzmemo li da je za vodu $\alpha = 0,075 \text{ Nm}^{-1}$, a $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ možemo predvidjeti koliko će vode ostati u posudi.

9. Zaključak

Pokus s prevrnutom čašom vrlo je jednostavan i objašnjenje ne zahtijeva kompliciranu teoriju, već samo definiciju tlaka i Boyle – Mariotteov zakon.

Kroz pokuse se dojmljivo demonstrira snaga tlaka zraka. Već mala povećanja volumena dovode do sila koje bez problema mogu nositi visoke stupce vode. Pokusi trebaju pokazati da se u fizici neka tvrdnja (ovdje tvrdimo da tlak zraka drži ploču) mora dokazati i kvantitativnim mjerenjima.

Dakle, pokus s okrenutom čašom vode možemo sažeto opisati ovako: glavni razlog ostajanja vode u okrenutoj čaši je vanjski tlak zraka. To se lako dokazuje ako čašu s priljubljenom pločicom objesimo u vakuumsko zvono i počnemo isisavati zrak – već je i usisavanje ustima dovoljno da pločica otpadne i voda iscuri iz čaše.



U slučaju kada u čaši ima zraka, možemo ispuštanjem malih količina vode tlak tog zraka tako smanjiti da voda ostaje u čaši. Kako voda, kao i svaka druga tekućina, nema čvrstu površinu, površina se mora stabilizirati, što u našem slučaju omogućavaju razglednica, ploča od pleksiglasa ili mreža. Kako se lako možemo uvjeriti, adhezija između vode, stakla i ploče ovdje igra manju ulogu: vlažna ploča sama neće visjeti na čaši.

10. Literatura

- [1] G. S. Landdsberg, *Elementary Textbook On Physics*, Mir Publishers, 1985., str. 304. – 319.
- [2] Andreas Heithausen i Konrad Arnolds, *Phy. Did.*, 2/5 (2006) 117. – 122.
- [3] P. R. Camp, *Am. Journal of Physics*, **44** (1976) 604. – 605.



http://www.hfd.hr/ljetna_skola

24. ljetna škola mladih fizičara

ZBORNIK PREDAVANJA FIZIKALNI ASPEKTI VODE



Mali Lošinj, 22. - 28. lipnja 2008.

Radioliza vode

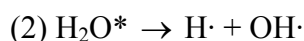
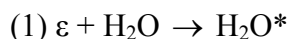
Prof.dr.sc. Josip Planinić, Odjel za fiziku Sveučilišta u Osijeku, Osijek
e-pošta: planinic@ffos.hr

Uvod

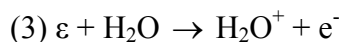
Kad molekulu vode (H_2O) ozračimo visokoenergetskim zračenjem, može doći do razbijanja te molekule, što se u stručnoj literaturi naziva **radiolizom** vode (*radiolysis*, engl.). Upadno zračenje, poput gama fotona ili brzih nabijenih čestica, može imati dovoljno energije da izazove promjene u molekuli vode, a to su događaji ili procesi koje označujemo kao uzbudu molekule i **ionizaciju**. Pojava radiolize je od izvanredne važnosti u životu čovjeka, budući da ljudski organizam sadrži oko 75% vode, a mi smo na Zemlji izloženi pljuskovima kozmičkog zračenja.

Strukturna formula molekule vode (Slika 1.) pokazuje da je atom kisika povezan s dva atoma vodika preko dva para elektrona u takozvanoj kovalentnoj vezi (koja je označena crticom između atoma i koja predstavlja jedan elektronski par; kut između dviju kovalentnih veza u molekuli vode je 106°).

Pojednostavljeno se može reći da se pobuđena molekula vode (H_2O^*) nakon apsorpcije energije ϵ može rastaviti na atom vodika ($\text{H}\cdot$) i hidroksilnu grupu ili **hidroksil** ($\text{OH}\cdot$), gdje povišena točka označuje da se tu radi o takozvanim **slobodnim radikalima**. Navedeni proces uobičajeno se označuje kako slijedi:



Postoji i određena vjerojatnost da upadno zračenje ionizira molekulu vode, što znači odvajanje jednog elektrona (e^-) od atoma odnosno molekule, a to se opisuje na sljedeći način:



Kad se sretnu pozitivni ion (H_2O^+) i elektron (e^-) u vodi, oni se električki privlače i onda rado spajaju, tj. rekombiniraju, što također može proizvesti pobuđenu molekulu vode, koja pak raspadom – **disocijacijom** – kao u relaciji (2), može dati dva slobodna radikala $\text{H}\cdot$ i $\text{OH}\cdot$.

Vodikov se radikal ($\text{H}\cdot$), uz moguća različita povezivanja, može spajati dalje do vodikova superoksida HO_2 (povezivanjem vodika H s molekulom kisika O_2) i peroksida H_2O_2 (spajanjem još jednog vodika s peroksidom), od kojih disocijacijom može također nastati hidroksilni radikal $\text{OH}\cdot$. Dakle, najznačajniji produkt radiolize vode je slobodni hidroksilni radikal.

Što su slobodni radikali?

Radikali su vrste atoma ili molekula koje sadrže jedan **nespareni elektron**. Ti nespareni elektroni daju radikalu jaku kemijsku reaktivnost; to jest, oni se rado spajaju s drugim vrstama atoma i molekula te imaju važnu ulogu u mnogim kemijskim procesima, primjerice u atmosferi, kao i u biokemijskim promjenama, uključujući i humanu fiziologiju.

Tako slobodni radikali brzo stupaju u reakciju s **deoksiribonukleinskom kiselinom (DNK)** (*Deoxyribonucleic acid* (DNA), engl.) te djeluju na proteine i stanične membrane izazivajući oštećenja, primjerice mutacije DNK ili kidanje membrana i drugih struktura u stanici. Ta oštećenja izazivaju starenje i povećavaju rizik od bolesti kao što su rak, kardiovaskularne bolesti i katarakt. Za starenje su odgovorni hidroksil te peroksid i superoksid radikali; oni su proizvod našeg metabolizma, mogu imati vanjske izvore ili nastaju kao produkti ionizirajućeg zračenja odnosno radiolize vodenih otopina u našem organizmu.

Kako slobodni radikali oštećuju deoksiribonukleinsku kiselinu?

Razmotrimo najprije svojstva DNK. DNK je nukleinska kiselina koja sadrži genetičke upute, instrukcije potrebne u razvoju i funkcioniranju svih poznatih živih organizama. Glavna uloga molekula DNK je velika pohrana informacija, to jest uputa potrebnih u izgradnji drugih komponenti u stanicama, kao što su proteini i ribonukleinske kiseline (RNK).

DNK je inače vrlo dugi **polimer s nukleotidima** kao jedinicama i s nosačem (kralježnicom) izgrađenim od šećera (pentoze) i fosfatnih grupa; svaki nukleotid sadrži po jedan šećer, fosfat i bazu; DNK polimer može sadržavati desetke milijuna nukleotida. Na svaki šećer spojene su četiri vrste molekula nazvanih bazama; to su: adenin (**A**, pirin), citozin (**C**, pirimidin), guanin (**G**, pirin) i timin (**T**, pirimidin). Broj adeninskih baza jednak je broju timinskih baza, a broj guaninskih baza odgovara broju citozinskih baza. Osnovna struktura molekula DNK je helikoidalna i predstavlja polinukleotid; to je dvostruka helikoida s desnim spiralnim namotajem (Slika 2.). Niz od četiri baze uzduž nosača šifrira informaciju. Struktura pirina i pirimidina prikazana je također na Slici 2.

Unutar stanice je molekula DNK uključena u kromosome; oni se udvostručuju prije diobe stanice u procesu nazvanom DNK replikacija. Dio DNK predstavlja gen, što je dakle niz nukleotida koji djeluju kao podjedinica za nasljedna svojstva; skup gena određuje karakteristike nekog organizma.

Kako slobodni radikali djeluju na DNK?

Eksperimenti izvedeni pomoću metode **elektronske spinske rezonancije (ESR)** pokazuju kakva oštećenja na molekulama DNK mogu prouzročiti hidroksilni radikali OH·, nastali, kako je gore opisano, radiolizom vode. Pokus se izvodi tako da se, primjerice, 5 mM (milimolarna) vodena otopina pirimidinskih baza DNK ozrači snopom elektrona energije 3 MeV ($4,8 \cdot 10^{-19}$ J; ubrzani elektroni se dobivaju iz Van de Grafovog akceleratora). Hidroksilni radikal nastao u ozračenju vodenoj otopini stupa u reakciju s molekulom pirimidinske baze i spaja se na

određenoj poziciji u molekuli. Npr. **hidroksilni radikal** uglavnom **napada timin** (Slika 3.) na dvostrukoj vezi C5=C6, hvata se na atom C6 te **prekida vezu C6-N1**; to znači pucanje prstena u novom timinskom radikal, što je dakle **trajno oštećenje** u pirimidinskoj bazi, a također i u polinukleotidu DNK.

Timinski radikal se u otopini detektira spektroskopom ESR, koji svojim magnetskim poljem pobudi slobodni elektron i onda ga rezonancijom detektira u kemijskoj strukturi. Promjena u molekuli timina, odnosno promjena pirimidinske baze, je **oštećenje molekule DNK i mutacija gena**, što je uglavnom nepovoljno za žive organizme.

Kod djelovanja ionizirajućih zračenja na žive organizme, napose čovjeka, posebno se razmatraju **genetska oštećenja** i govori se o genetskoj dozi zračenja koja se kumulira u nasljeđu. I najmanja genetska doza primljena na gonade, tj. spolne organe, je nepovoljna te ne postoji prag takve doze. Somatska doza se iskazuje za različite organe s različitim biološkim učinkom.

Apsorbirana doza D , kao energija ionizirajućih zračenja po jedinici mase tvari, iskazuje se u J/kg, što se naziva Gray (Gy). Za čovjeka se primljeno zračenje iskazuje kao **dozni ekvivalent H** u jedinicama **Sievert (Sv)**; $H \text{ (Sv)} = Q \cdot D \text{ (Gy)}$, gdje je Q faktor relativne biološke efikasnosti ili faktor kvalitete zračenja, koji se iskazuje kao broj; primjerice, gama zračenju i elektronima, odnosno beta česticama, odgovara $Q = 1$, dok alfa česticama odgovara $Q \approx 20$; neutroni mogu imati faktor kvalitete 3 (spori neutroni) ili oko 10 (brzi neutroni).

Primljeni dozni ekvivalent od 250 mSv značajno utječe na rad krvotvornih organa i smanjuje broj crvenih krvnih zrnaca. Takozvana **50% letalna doza** za čovjeka je 4 Sv (to jest, u ljudskoj populaciji ozračenju doznim ekvivalentom od 4 Sv u periodu od tri mjeseca umire pola populacije). Doza od 6 Sv je 90% letalna za čovjeka.

Osnovno zračenje

Recimo sada nešto i o ionizirajućem zračenju ili prirodnom zračenju kojemu je čovjek izložen tijekom cijelog života, a koje već u radiolizi vode daje opasne radikale. Možemo li **izbjeci štetna zračenja** i tako možda **produžiti prosječnu životnu dob**?

I sam ljudski organizam sadrži radionuklide, radioaktivne izotope, koji odašilju zračenje koje se apsorbira u organizmu; Zemlja također sadrži više radionuklida (uran, radij) kao izvora ionizirajućih zračenja, a iz tla izlazi radioaktivni plin radon (^{222}Rn) koji u radioaktivnom raspadu emitira alfa čestice; mi radon udišemo sa zrakom pa povećane koncentracije radona u zraku, primjerice u podrumima kuća, mogu prouzročiti plućni karcinom.

Sva prirodna zračenja obično nazivamo osnovnim zračenjem (*background*, engl.) koje na površini Zemlje, kao brzina doze (tj. primljeni dozni ekvivalent u jedinici vremena), iznosi oko 0,2 $\mu\text{Sv/h}$. Radon prosječno doprinosi dozi zračenja s oko 50%; na površini Zemlje, odnosno na nižim nadmorskim visinama, 10% doznog ekvivalenta odnosi se na kozmičko zračenje, koje, međutim, na uobičajenim visinama leta zrakoplova (oko 10 km) poraste i do desetak $\mu\text{Sv/h}$; na vrhu Himalaja brzina doze je oko 1 $\mu\text{Sv/h}$. Čestice kozmičkog zračenja su najznačajniji izvor ionizacije u atmosferi na visini iznad 1 km, a ispod 1 km najznačajniji izvor ionizirajućih zračenja je radon. U svemirskim letovima i zemaljskim satelitima najveća opasnost za kozmonaute dolazi upravo od kozmičkog zračenja. Pogledajmo stoga što je i otkud dolazi kozmičko zračenje.

Kozmičko zračenje

Početkom 20. stoljeća su u lebdećim i letećim balonima izvedena prva mjerenja ionizirajućih zračenja u atmosferi na visini od 5 km, a rezultati mjerenja su pokazali neočekivano visoke doze zračenja. Naziv »kozmičko zračenje« uveo je Millikan 1925. godine. To zračenje je solarnog, galaktičkog i ekstragalaktičkog podrijetla, a sadrži i sekundarno zračenje proizvedeno u atmosferi.

Kozmičko zračenje nas na većim nadmorskim visinama bombardira ionizirajućim česticama, među kojima obično dominira galaktička komponenta zračenja, dijelom modificirana pri prolazu kroz Sunčev sustav, a koja sadrži uglavnom **visokoenergetske protone** (86%), **alfa čestice** (11%), **elektrone** (2%) i neke teže ione, odnosno jezgre, do uključivo željeza (~ 1%). Obično se uzima da čestice s energijama ispod 100 MeV potječu sa Sunca, dok se galaktičkom zračenju pripisuju čestice s energijama do 10^{18} eV; za čestice više energije se uzima da su ekstragalaktičkog podrijetla.

Promjenjivo, odnosno prolazno kozmičko solarno zračenje (uglavnom protoni i elektroni) nastaje iznenadno kao rezultat Sunčevih bljeskova (*flares*, engl.) i koronalnog izbacivanja mase, što su snažne eksplozije na površini Sunca. Maksimumi Sunčevih bljeskova mogu potrajati satima ili nekoliko dana. Inače, Sunce pokazuje 11-godišnji ciklus u varijaciji magnetskog polja; u vrijeme maksimuma aktivnosti Sunce izbacuje plazmu protona i elektrona, što je praćeno porastom jakog magnetskog polja.

Kad primarne čestice visokih energija, uglavnom protoni, ulaze u atmosferu, one stupaju u interakciju s atomima (točnije, jezgrama atoma) u zraku i proizvode pljusak kozmičkog zračenja (Slika 4.). Čestice nižih energija otklanjaju se u magnetskom polju Zemlje dalje u svemirski prostor; ta pojava je značajnija na ekvatoru nego kod polova Zemlje (elektromagnetska sila ovisi o kutu između brzine upadne čestice i smjera magnetskog polja).

Neutroni nastaju u višestrukim reakcijama; oni gube energiju uglavnom u elastičnim sudarima te ih usporene, »termalizirane«, apsorbiraju atomi dušika (^{14}N) i ugljika (^{14}C). U području od nekoliko stotina metara iznad tla pa do blizu vrha atmosfere uspostavlja se približna ravnoteža između produkcije i apsorpcije neutrona.

Visokoenergetske čestice proizvode također neutralne pione (u proton-nukleon reakciji) koji se raspadaju u visokoenergetske fotone, a ovi pak proizvode parove elektron-pozitron, koji onda daju anihilacijske fotone, i tako redom. Nabijeni pioni se raspadaju u + i – mione i neutrina.

Brzina doze zračenja raste s povećanjem dubine atmosfere (od vrha atmosfere prema tlu) i doseže maksimum na nadmorskoj visini od oko 20 km, a zatim opada prema nižim nadmorskim visinama. Doprinos dozi od pojedine vrste zračenja ovisi o nadmorskoj visini i geografskoj širini, ali i o fazi solarnih ciklusa. Komponente pojedinih zračenja na uobičajenim visinama leta zrakoplova i na srednjim geografskim širinama doprinose približno, u postotcima ukupnog doznog ekvivalenta, kako slijedi: neutroni 55%, elektroni i pozitroni 20%, protoni 15%, fotoni 5% i mioni 5%. Na razini mora dominantna je mionska komponenta doze zračenja.

Naša mjerenja doze zračenja u zrakoplovima, pomoću fotonskog i neutronskeg dozimetra (Odjel za fiziku Sveučilišta u Osijeku), dala su ukupnu brzinu doze od oko 5 $\mu\text{Sv/h}$, od čega polovica pripada neutronskeg dozi.

Sustavna mjerenja doze zračenja u zrakoplovima pokazala su i posebne doprinose dozi kozmičkog zračenja od solarnih bljeskova; primjerice, u posljednjem tjednu listopada 2003. godine zabilježen je porast ukupnog zračenja u zrakoplovu za faktor 1,8. Isti događaj povećane solarne aktivnosti zabilježen je i na zemljinom satelitu GOES (Slika 5.).

Uzimajući u obzir i podatke o varijaciji neutronskega toka u atmosferi (mjerenja neutronskega monitora na Sveučilištu Oulu, Finska), a koja ovisi o upadnom toku protona u atmosferu, ustanovili smo da je navedenom tjednu visoke sunčeve aktivnosti udio solarne komponente u ukupnom kozmičkom zračenju bio 10%, odnosno, galaktička komponenta je doprinosila 90% ukupnoj dozi zračenja na uobičajenoj visini leta zrakoplova.

Možemo zaključiti da je pojava radiolize u vodenoj otopini od izvanredne važnosti u životu čovjeka, budući da ljudski organizam sadrži blizu tri četvrtine vode, a mi smo na Zemlji izloženi pljuskovima kozmičkog zračenja.

Sažetak

Molekula vode (H_2O) izložena visokoenergetskom zračenju je podložna raspadu, što se u stručnoj literaturi naziva »radioliza vode«. Pojava radiolize je od izvanredne važnosti u životu čovjeka, budući da ljudski organizam sadrži blizu tri četvrtine vode, a mi smo na Zemlji izloženi pljuskovima kozmičkog zračenja. Nakon apsorpcije energije molekula vode prelazi u pobuđeno stanje ili se ionizira, što može voditi do razdvajanja molekule na dva slobodna radikala $H\cdot$ i $OH\cdot$, koji nose nespareni elektron, a što daje radikalu jaku kemijsku reaktivnost. Hidroksilni radikal $OH\cdot$ nastao u ozračenoj vodenoj otopini može stupiti u reakciju s molekulom npr. pirimidinske baze, kao što je timin, koji se nalazi u polimeru DNK. Reakcija hidroksila s timinom može prouzročiti prekid prstena baze što predstavlja trajno oštećenje u strukturi DNK i mutaciju gena. Čovjek je tijekom cijelog života izložen prirodnom ionizirajućem zračenju; na nadmorskoj visini do 1 km najznačajniji izvor zračenja je radon, a na većim visinama, primjerice na visinama leta zrakoplova, posebno značenje ima kozmičko zračenje.

Literatura

Berg, J., Tymoczko, J. i Stryer, L., *Biochemistry*, W. H. Freeman and Company, 2002.

Gregory, S. et al., »The DNA sequence and biological annotation of human chromosome 1«, *Nature* **441** (2006) (7091), str. 315. – 321.

Lilley, J., *Nuclear Physics*, J. Wiley & Sons, 2004.

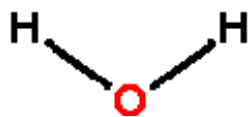
Planinić, J., »E.S.R. studies of free radicals derived from reaction of OH with uracil and thymine«, *Int. J. Radiat. Biol.* **38** (1990), str. 651. – 659.

Vuković, B., Lisjak, I., Radolić, V., Vekić, B. i Planinić, J., »Measurements of the dose due to cosmic rays in aircraft«, *Nucl. Instrum. Methods A* **562** (2006), str. 517. – 520.

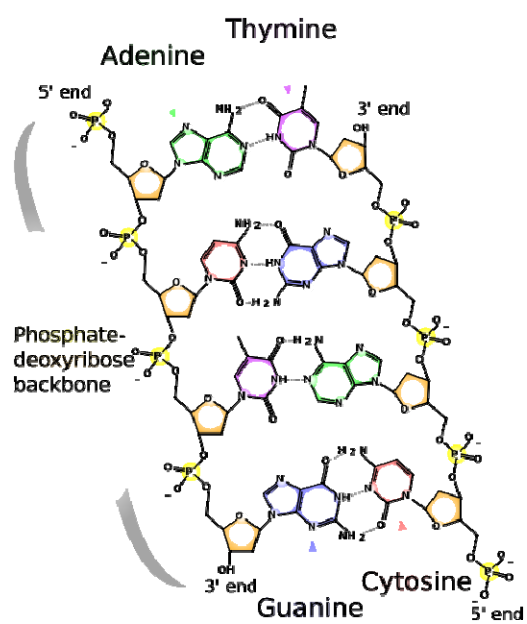
<http://www.foodasfood.com/free-radicals/>

http://accessexcellence.org/AE/AEC/CC/DNA_structure.php

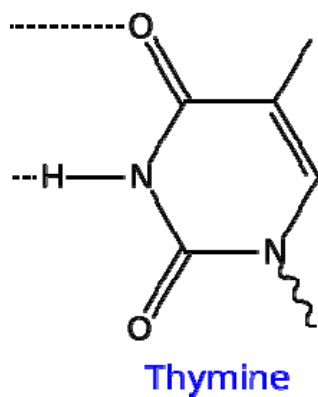
<http://www.dxic.com/solar/history/hist2003.html>



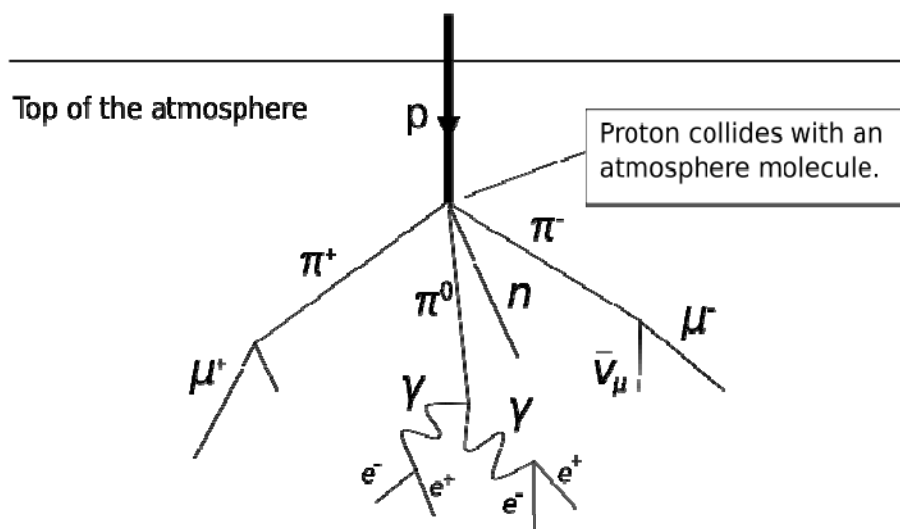
Slika 1. Strukturna formula molekule vode.



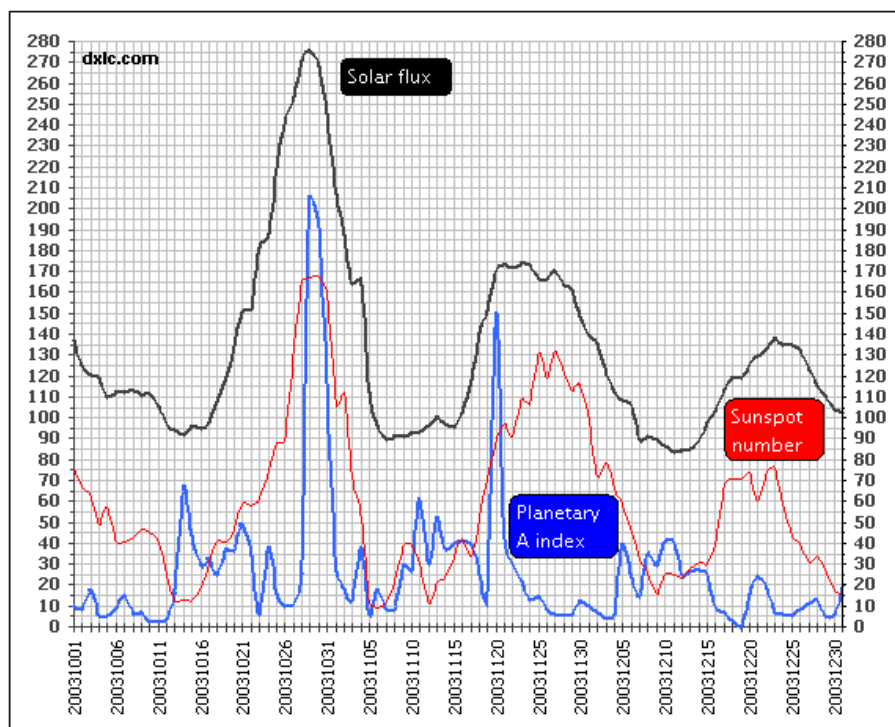
Slika 2. Kemijska struktura DNK s bazama adenin, citozin, guanin i timin.



Slika 3. Strukturna formula timina.



Slika 4. Pljusak sekundarnog kozmičkog zračenja.



Slika 5. Maksimum sunčeve aktivnosti (solarni fluks) zabilježen 29. listopada 2003. na istraživačkom zemljinom satelitu GOES.



http://www.hfd.hr/ljetna_skola

24. ljetna škola mladih fizičara

ZBORNIK PREDAVANJA FIZIKALNI ASPEKTI VODE



Mali Lošinj, 22. - 28. lipnja 2008.

Zašto je voda prozirna?

Uvod u antropijsko načelo

doc.dr.sc. Krešimir Kumerički, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

1. Neobična svojstva vode

Voda je svakako jedna od najčudnijih prirodnih tvari. Koliko god nam se ona zbog široke rasprostranjenosti činila »običnom«, nemoguće je zaniijekati niz njenih neobičnih fizikalno-kemijskih svojstava. Posebno je dojmljivo to što joj upravo ta svojstva omogućuju da bude ključni čimbenik u razvoju i održavanju života na Zemlji. Krenimo, na primjer, od dobro poznatog svojstva iz naslova ovog članka – prozirnosti. Ako se malo odmaknemo od naše ljudske perspektive i promotrimo vodu objektivno, ispostavlja se da je ona zapravo skoro sasvim *neprozirna*. Pogledamo li Sliku 1. uočavamo da skoro nikakvo elektromagnetsko zračenje ne može prodrijeti u vodu dublje od jednog milimetra. Jedino se u uskom pojasu *vidljive svjetlosti* (valne duljine od 400 nm do 700 nm) apsorpcija naglo smanjuje za više od milijun puta i voda čudesno postaje prozirna upravo za valne duljine koje naše oči mogu opažati. No to vjerojatno nije slučajno. Biološko čulo vida se razvilo upravo u pretežno vodenom okruženju i za očekivati je da se prilagodilo tim valnim duljinama. Međutim, mnogo je teže objasniti jednu drugu, mnogo važniju podudarnost, a to je da i spektar zračenja Sunca ima maksimum upravo u tom uskom kanjonu apsorpcijskog spektra vode. Ta se podudarnost čini ključnom za mogućnost razvoja života na Zemlji, koji je ovisan o obilnom izvoru energije Sunca, a u ranoj fazi evolucije i o velikoj pokretljivosti koju voda omogućuje organskim molekulama. Dodatni bonus je zaštita od razarajućeg ultraljubičastog zračenja zbog naglog pada prozirnosti vode pri manjim valnim duljinama.

Apsorpcijski spektar nije jedino svojstvo po kojem se voda izdvaja od većine sličnih tvari. Bez ulaženja u detalje nabrojiti ćemo još neka:

1) Talište (0°C) i vrelište (100°C) vode su mnogo viši nego što bi se očekivalo (vidi Sliku 2.) – to omogućuje da je voda tekuća upravo na temperaturama na kojima mogu opstati i reagirati složene organske molekule.

2) Toplinski kapacitet vode je izvanredno velik – to omogućuje efikasnu stabilizaciju temperature okoliša (varijacije temperature na Zemlji su znatno manje nego na ostalim planetima) i stabilizaciju temperature organizama (koji se pretežno sastoje od vode).

3) Toplina isparavanja vode (energija potrebna da se tekuću vodu na 100°C pretvori u paru) je veća nego za bilo koji drugi poznati spoj – to vodu čini najefikasnijim sredstvom za hlađenje isparavanjem, što je mehanizam koji koriste mnoga živa bića, uključujući čovjeka.

4) Gustoća skoro svih tekućina raste s hlađenjem i sa skrućivanjem. Nasuprot tome, prilikom hlađenja od 4°C do 0°C i onda kod zaleđivanja gustoća vode *pada* (tzv. *anomalija vode*) – kad ne bi bilo tako led bi tonuo u vodi i taložio bi se na dnu dok se svi oceani i mora ne bi sasvim zamrznuli.

Ova četiri zanimljiva svojstva vode su u najvećoj mjeri posljedica dominantne uloge vodikove veze u kemiji vode, kao i činjenice da kut kojeg zatvaraju atomi vodika u odnosu na atom kisika iznosi $104,5^{\circ}$, što je vrlo blisko savršenom tetraedralnom kutu od $109,5^{\circ}$ (još jedna podudarnost!¹). To omogućuje čvrsto vezanje molekula leda u obliku relativno rijetke otvorene tetraedralne kristalne

¹ Za usporedbu, kutevi vodi srodnih molekula sa Slike 2. su: $92,2^{\circ}$ (H_2S), 91° (H_2Se) i 90° (H_2Te).

rešetke. Vodikove veze pri taljenju pucaju i molekule se mogu približiti jedna drugoj, što isprva vodi do povećanja gustoće.

2. Još neobičnih podudarnosti

Nije samo voda kao stvorena za nas. U prirodi su uočene i mnoge druge podudarnosti bez kojih bi svemir izgledao drastično drugačije i vrlo negostoljubivo za živa bića.

Na primjer, zanimljivo je usporediti stvarnu gustoću materije i energije u svemiru s tzv. kritičnom gustoćom, koja razdvaja situaciju u kojoj se svemir vječno širi od one u kojoj se svemir jednom počne sažimati.² Gustoću svemira danas možemo relativno precizno mjeriti i znamo da je relativna razlika prema kritičnoj gustoći, čija je današnja vrijednost oko $0,9 \cdot 10^{-26} \text{ kg/m}^3$, najviše nekoliko postotaka. Zanimljivo je da to što je danas razlika najviše nekoliko postotaka povlači za sobom da je u ranom svemiru ta razlika bila najviše djelić postotka.³ Da je gustoća ranog svemira bila samo malo veća, svemir bi već davno rekolapsirao u Velikom sažimanju i ne bi bilo vremena za stvaranje zvijezda, a da je bila samo djelić manja, svemir bi se po svoj prilici prebrzo raspršio, bez mogućnosti zgušnjavanja materije u zvijezde.

Slično tome, Slika 3. prikazuje *nejednolikosti* u gustoći svemira kad je on bio star 380 000 godina. Tada su relativne nejednolikosti iznosile svega oko desetinku promila, što je, međutim, bilo sasvim dovoljno da potakne daljnje zgušnjavanje materije u gušćim dijelovima svemira i postupno nastajanje galaksija i zvijezda. Da su varijacije gustoće tada bile desetak puta veće, sva materija bi se brzo zgusnula u crne rupe; da su pak bile desetak puta manje, bile bi nedovoljne da potaknu stvaranje galaksija i zvijezda.

Kao zadnji primjer razmotrimo jakost nuklearne sile. Ona je u načelu određena jednom fundamentalnom konstantom, čiju vrijednost standardno mjerimo u visokoenergijskim procesima, premda, nažalost, još uvijek nemamo teoriju iz koje bi je znali izračunati. Analiza situacije u ranom svemiru ukazuje na to da su procesi nastajanja težih elemenata vrlo osjetljivi na vrijednost te konstante. Npr. kad bi ona bila nešto veća, protoni (jezgre vodika) bi se jače privlačili i listom bi se vezali u jezgre helija. Kao rezultat toga u svemiru bi preostalo zanemarivo malo vodika. No ne samo da su helijeve zvijezde mnogo kratkotrajnije i neefikasnije od vodikovih, nego je teško zamisliti život bez obilja kemijskih spojeva s vodikom, poput vode.

Čini se kao da je niz stvari u prirodi upravo tako namješten da omogući razvoj života i inteligentnih bića, koja onda postavljaju pitanja poput »Zašto je sve u prirodi upravo tako namješteno?«.

3. Podudarnost velikih brojeva

Analiza nekih podudarnosti između velikih *bezdimenzijskih* prirodnih konstanti, koju su proveli fizičari P. A. M. Dirac i R. Dicke, dovela je do krajnje radikalnog pogleda na ovu problematiku. Prije nego što izložimo njihova razmišljanja, posvetimo nekoliko redaka dimenzijama prirodnih veličina i konstanti.

Zagledamo li se u neke fizičarske tablice, možemo uočiti ogroman raspon vrijednosti. Tako Planckova konstanta iznosi $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ kgm}^2/\text{s}$, dok je brzina svjetlosti $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$. Nameće se pitanje zašto su ti brojevi tako mali, odnosno veliki? Lako je dokučiti da je to posljedica

² Ovdje zanemarujemo ulogu tzv. *tamne energije*. Ona malo komplicira cijelu priču, ali je ne mijenja bitno.

³ To je zato jer se rješenja jednadžaba koje upravljaju širenjem svemira ponašaju nestabilno i s vremenom se eksponencijalno udaljavaju od kritičnog rješenja.

toga što ih mjerimo jedinicama kao što su kilogram, metar i sekunda, koje su davno dogovorene i čija je veličina uvjetovana našim neposrednim iskustvom i željom da mjerenja svakodnevnih pojava, poput mase ljudskog tijela ili trajanja dana, budu opisana brojevima koji nisu ni premali ni preveliki. Iz sličnog razloga fizičari često rabe drugačiji sustav jedinica, u kojem i Planckova konstanta i brzina svjetlosti imaju vrijednost jedan ($\hbar = c = 1$). Sve je to samo stvar dogovora i u tome ne treba tražiti neka dublja značenja.

Međutim, drugačije je s *bezdimezionalnim* veličinama. Npr. omjer gustoće leda na 0° C i vode na 4° C je 0,916, dok je omjer mase protona i mase elektrona otprilike 1836. Ove vrijednosti su apsolutne u smislu da ne ovise o izboru sustava mjernih jedinica. Neke od njih možemo (barem u načelu) teorijski proračunati, ali mnoge (poput spomenutog omjera masa protona i elektrona) su prirodne konstante koje mjerimo, ali zasad ne razumijemo.

P. A. M. Dirac je zapazio da ogromna većina takvih bezdimezionalnih veličina ima vrijednosti koje su reda veličine jedan (gdje ovo »jedan« treba shvatiti prilično slobodno, kao, recimo, od 0 do 1000), ali su neke od njih mnogo, mnogo veće. Diraca je posebno začudilo to što se čini da su sve te »gigantske« veličine međusobno podjednake i da iznose oko 10^{40} . Konkretno, riječ je o:

(1) omjeru starosti svemira i vremena potrebnog svjetlosti da prevali radijus atoma: $N_1 \approx 6 \cdot 10^{39}$;

(2) omjeru jakosti električne i gravitacijske sile između protona i elektrona: $N_2 \approx 2,3 \cdot 10^{39}$; i

(3) korijenu broja čestica u svemiru: $\sqrt{N} \approx 10^{40}$.

Tzv. *Diracova koincidencija* je:⁴

$$N_1 \approx N_2 \approx \sqrt{N}$$

Kako se svemir širi, njegova se veličina mijenja u vremenu pa, kako je veličina atoma konstantna, N_1 ne može biti konstanta, već mora biti funkcija vremena, $N_1(t)$. To bi značilo da približna jednakost $N_1 \approx N_2$ vrijedi samo u današnjem svemiru, za $t = t_0 = 13,7$ milijardi godina, ali ne i u drugim epohama. Dirac je, nasuprot tome, hrabro postulirao da je $N_1 \approx N_2$ vrijedilo uvijek, što ga je dovelo do pretpostavke da se i neke od prirodnih konstanti koje ulaze u N_2 mijenjaju s vremenom, kako bi imali $N_1(t) \approx N_2(t)$ za svaki t . On je vjerovao da bi Newtonova gravitacijska konstanta G mogla biti ta koja se mijenja, ali je kvantitativna analiza dovela do zaključaka koji nisu u skladu s opažanjima i Diracova se hipoteza pokazala neodrživom.

Za ovaj je članak zanimljiviji pristup R. Dickea. Po njemu su sve prirodne konstante fiksne, $N_1(t)$ je u ranijim epohama bio mnogo manji ($N_1(t) \ll N_2$), a trenutna podudarnost $N_1(t_0) \approx N_2$ se objašnjava time da je evolucija života i inteligentnih bića *koja opažaju podudarnost* (dakle, nas), dugotrajan proces koji je nužno morao trajati vrijeme t_0 . Drugim riječima, za vremena $t \ll t_0$, za koje je $N_1(t) \ll N_2$, u svemiru nema nikoga tko bi mogao uočiti nepodudarnost. Kako je evolucija pak mogla započeti tek nakon stvaranja težih elemenata u eksplozijama supernovih na kraju životnog ciklusa prvih zvijezda, te kako je to vrijeme života zvijezda određeno prirodnim konstantama, poput G , koje ulaze u N_2 , Dicke je uspio i kvantitativno izračunati da je očekivano vrijeme nastanka života upravo negdje oko t_0 , za koje vrijedi Diracova koincidencija $N_1(t_0) \approx N_2$.

Slično bi se moglo pristupiti i podudarnostima opisanima u prvim dvama odjeljcima ovog članka. Tamo je već naglašeno da kad te podudarnosti ne bi vrijedile, vjerojatno se u svemiru ne bi mogla pojaviti inteligentna živa bića. Sada bismo naprosto mogli »objasniti« da su vrijednosti fizikalnih konstanti takve kakve jesu zato jer inače ne bi bilo nikog tko bi se o njima mogao zapitkivati.

⁴ Gornje numeričke vrijednosti su iz [3].

4. Antropijsko načelo

Pozivanje na biološku evoluciju i to još k tome na evoluciju inteligentnih promatrača, a da bi se objasnile vrijednosti fundamentalnih prirodnih konstanti, kako je to predložio Dicke, mnoge znanstvenike (i promatrače) ispunjava krajnjom nelagodom. Zašto bi prirodne konstante, čije su vrijednosti po svoj prilici određene u prvim trenucima svemira, a možda i u samom trenutku nastanka, imale ikakve veze s postojanjem ili nepostojanjem inteligentnih bića, koja će se pojaviti milijardama godina kasnije?! Pokušajmo stoga u ostatku ovog članka razložiti o čemu je zapravo riječ. Takav antropocentrični način razmišljanja javljao se u filozofiji i, djelomično, znanosti više puta tijekom povijesti, ali tek je u radovima R. Dickea, F. Hoylea i B. Cartera u drugoj polovici 20. stoljeća dobio konkretnu formulaciju u vidu tzv. *antropijskog načela*.⁵

Proučavajući svemir moramo uzeti u obzir to da već sama egzistencija nas kao promatrača ograničava njegove parametre i fizikalne zakone na one koji dopuštaju da se u njemu razviju inteligentna bića.

Povrh toga, trenutak u kojem promatramo svemir je ograničen na onu epohu u kojoj u njemu može postojati život. Uzmemo li ovo načelo sasvim doslovno, ono je skoro trivijalno i sasvim nepobitno: Svemir je takav da u njemu može postojati život. Kad ne bi bilo tako, ne bi bilo niti nas da se pitamo zašto je svemir drugačiji.

Načelo postaje kontroverzno tek kad ga se počne slobodnije interpretirati i upotrebljavati za *objašnjavanje* pojava ili za *dokazivanje* teorija.

To se načelo, na primjer, u svjetlu brojnih ranije opisanih podudarnosti može shvatiti kao potpora ideji da je svemir *dizajniran* tako da podržava postojanje ljudi – to se u posljednje vrijeme naziva »inteligentni dizajn« i neka takva ideja je jedna od prvih koje se nameću velikom broju ljudi (uključujući i znanstvenike) pri prvom susretu s ovom problematikom. Obično se smatra da je inteligentni dizajn izvelo vrhunsko biće, tj. Bog, ali se sreću i egzotične ideje po kojima smo i mi i sve što vidimo samo simulacija u računalima neke napredne vrste, koja tako proučava ponašanje kompleksnih sustava (slično kao u filmu *Matrix*, vidi i [5]).

Premda su ovakve ideje logički konzistentne i vrlo raširene, one su neprovjerljive u znanstvenom smislu i stoga ih prepuštamo filozofiji i religiji.

5. Multiverzum

Drugi način da se antropijsko načelo upotrijebi za konkretno objašnjavanje prirode je vezan uz ideju *multiverzuma* – skupa velikog broja različitih svemira. Uočite, naime, da u iskazu antropijskog načela fraza »ograničavanje parametara svemira« sugerira postojanje nekog skupa raznih mogućnosti za parametre i fizikalne zakone, iz kojeg je onda nešto »odabrano« za svemir u kojem živimo. U kontekstu našeg naizgled jedinstvenog svemira krajnje je nejasno što to zapravo znači. Potrebno je nekako specificirati kako ti skupovi izgledaju i kako se vrši odabir.

Gornja fraza i čitavo antropijsko načelo poprima nov smisao ako pretpostavimo da naš svemir nije jedinstven, nego da postoje brojni svemiri u kojima prirodne konstante imaju drugačije vrijednosti. U takvoj situaciji, a ako svemira ima dovoljno mnogo, antropijsko načelo zaista ima određenu objašnjavajuću moć: razne vrijednosti prirodnih konstanti i razni oblici prirodnih zakona su

⁵ U literaturi se javlja nekoliko različitih vrsta i definicija antropijskog načela, što često dovodi do zabune. Ovdje iskazano načelo otprilike odgovara tzv. *slabom* entropijskom načelu prema formulaciji u [3], odnosno kombinaciji *slabog* i *jakog* načela prema originalnoj formulaciji B. Cartera, vidi [4].

zastupljeni u raznim svemirima, ali samo u onim svemirima u kojima se dogode »antropijske podudarnosti« dolazi do razvitka inteligentnih promatrača i onda nije čudno što oni opažaju takve podudarnosti.

Je li ova ideja multiverzuma znanstvena fantastika ili ona ima podlogu u aktualnim fizikalnim teorijama? Interesantno, na nekoliko se mjesta u modernoj teorijskoj fizici javlja mogućnost da je naš svemir samo jedan od mnogih. Na primjer, postoje indikacije da je u prvim djelićima sekunde nakon Velikog praska svemir prošao kroz period izvanrednog eksponencijalno brzog širenja, tzv. *kozmičku inflaciju*. Usput rečeno, ta inflacija ima lijepo svojstvo da razrjeđuje svemir upravo do kritične gustoće i tako objašnjava jednu od podudarnosti iz drugog odjeljka. Uz to, iz nekih inačica teorije inflacije slijedi da se u svemiru kroz slučajne kvantne procese neprestano stvaraju mikroskopske klice novih svemira, koji prolaze kroz svoju inflacijsku fazu i napuhavaju se do novih velikih svemira koji su (i) odvojeni od našeg i efektivno nevidljivi te (ii) mogu imati drugačije vrijednosti nekih prirodnih konstanti – dakle upravo ono što nam treba pri upotrebi antropijskog načela.

Druga moderna teorija koja predviđa mogućnost multiverzuma je teorija struna. Nastala u nastojanju da se konzistentno spoje dva neugodno odvojena stupa moderne fizike, Einsteinova opća teorija relativnosti i kvantna fizika, teorija struna je u ovom trenutku najpopularniji kandidat za »teoriju svega«. Nedavno je otkriveno da se u toj teoriji javlja enorman broj (spominje se 10^{500}) sektora koji onda vode na sasvim drugačiju prirodu, s drugačijim vrijednostima fundamentalnih konstanti. Antropijsko načelo onda »objašnjava« sretnu okolnost da je naš svemir upravo jedan od onih malobrojnih koji podržavaju razvoj živih bića.

6. Zaključak

Antropijsko načelo je izrazito kontroverzna ideja. Mnogi smatraju da je ono samo po sebi neupotrebljivo za znanost, a u kombinaciji s konceptom multiverzuma apsolutno neznanstveno, jer je zbog neopazivosti drugih svemira, slično ideji inteligentnog dizajna, neprovjerljivo znanstvenim metodama. Često se govori da je antropijsko načelo u neku ruku i opasno, jer nas odgovara od pokušaja da barem neke od podudarnosti pokušamo objasniti otkrivanjem novih fizikalnih zakona. Drugima je opet privlačno to što je načelo tako neobično i sveobuhvatno i čini se kao da zadire u same temelje filozofije prirode. Uostalom, možda jednom uzmognemo dokazati postojanje multiverzuma.

Odustanemo li od antropijskog načela ostaje nam nekako drugačije objasniti sve one podudarnosti. Moguće je da ćemo one najfrapantnije do kraja razumjeti jednom kad budemo više znali (kao što, kako je spomenuto, teorija inflacije objašnjava kritičnu gustoću svemira). A one ostale podudarnosti? Možda su samo slučajne. Ljudi su oduvijek bili izrazito skloni uočavati podudarnosti u prirodi, u životu i među brojevima te im pridavati preveliku važnost. Udari li munja dvaput u isto mjesto ljudi će odmah tražiti objašnjenje, ali neće uzeti u obzir to da u brojnim prijašnjim olujama munje nisu udarale u isto mjesto. Zna li da su i Brian Jones i Jimi Hendrix i Janis Joplin i Jim Morrison i Kurt Cobain baš svi iznenada umrli u 27. godini života? Treba li tome tražiti objašnjenje?

Bibliografija

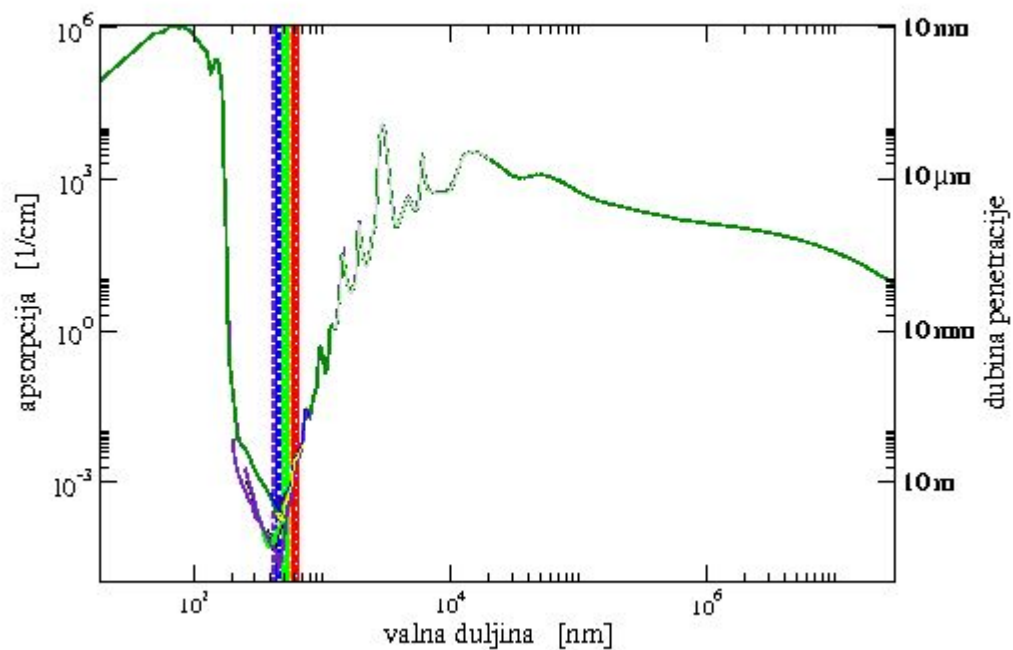
- [1] S. Prahl, *Optical absorption of water compendium* (1998). <http://omlc.ogi.edu/spectra/water/abs/>
[2] Wikipedia, Category: hydrogen compounds (2008).

http://en.wikipedia.org/wiki/Category:Hydrogen_compounds

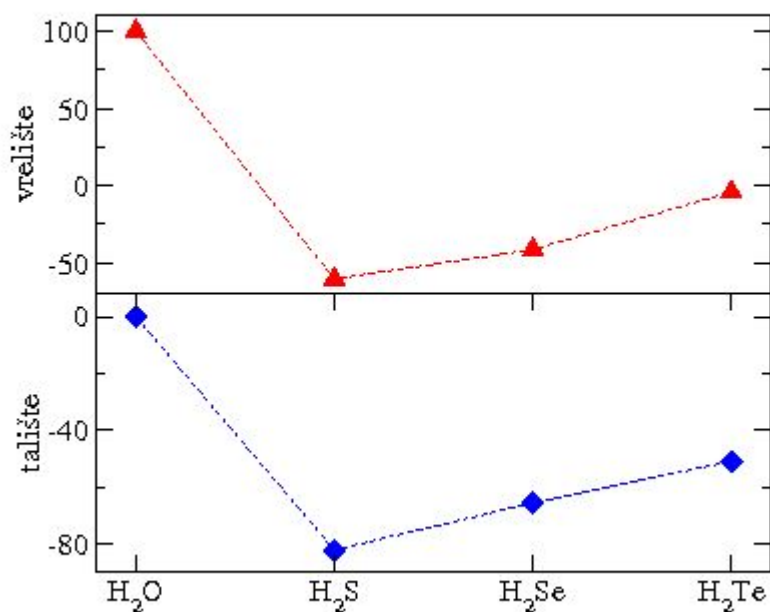
[3] J. D. Barrow i F. J. Tipler, *The Anthropic Cosmological Principle*, Oxford University Press, Oxford, 1986.

[4] Wikipedia, Anthropic principle (2008). http://en.wikipedia.org/wiki/Anthropic_principle

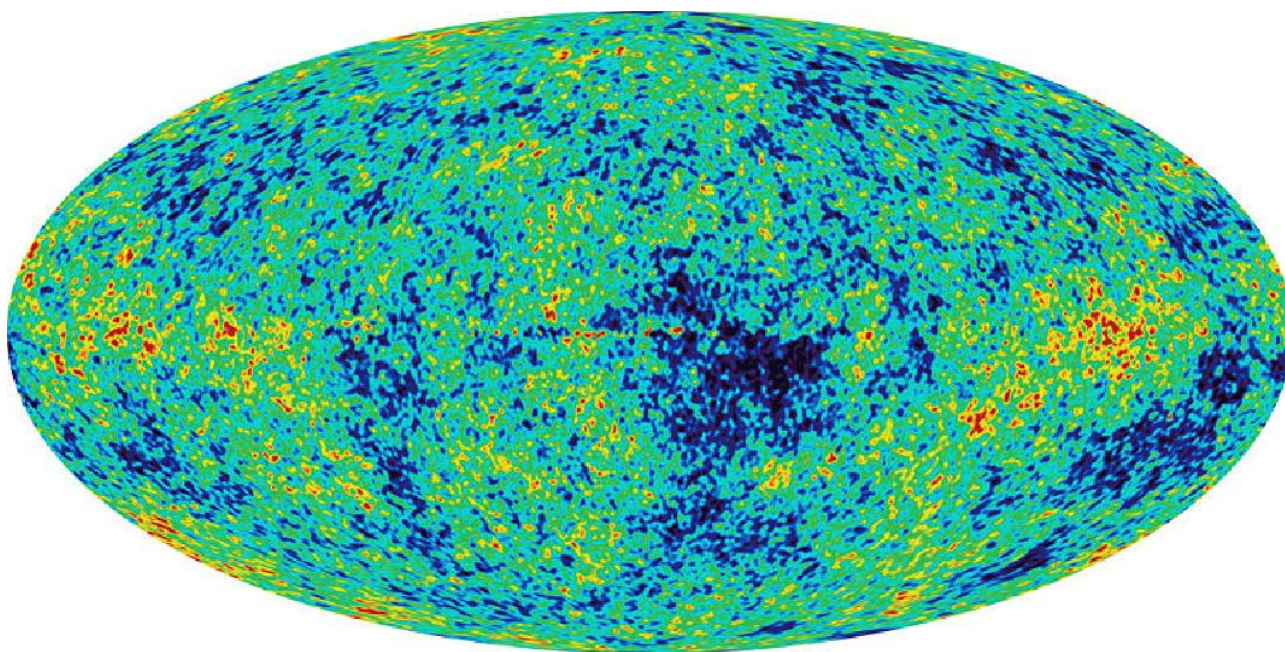
[5] Wikipedia, Simulated reality (2008). http://en.wikipedia.org/wiki/Simulated_reality



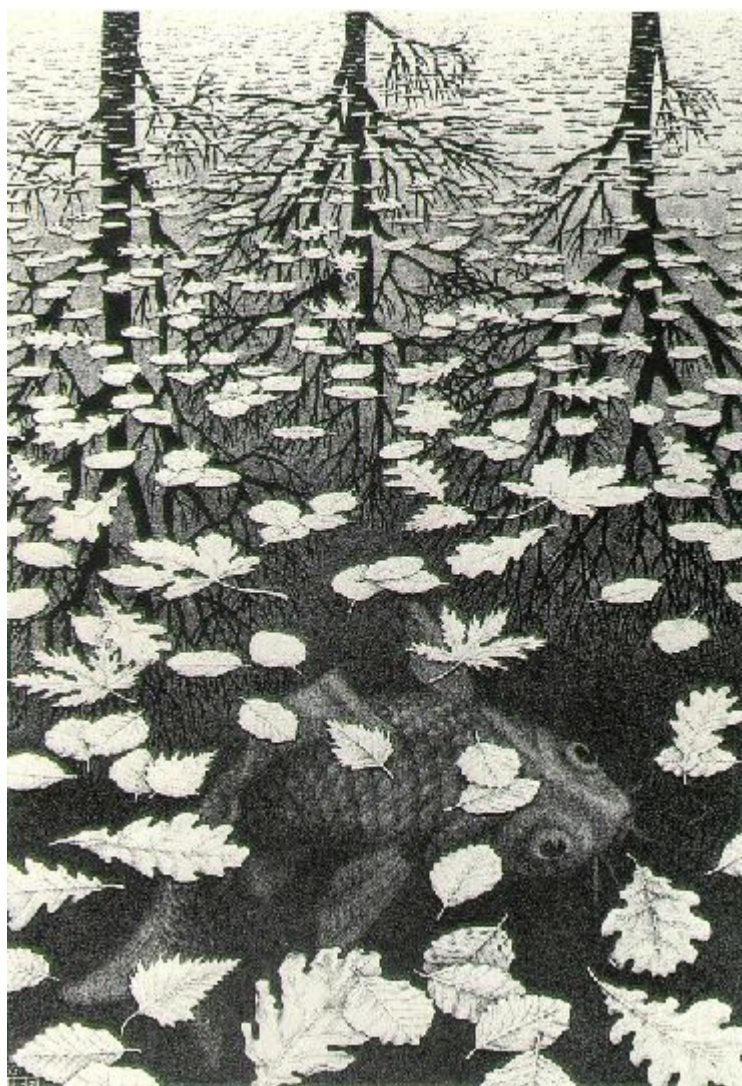
Slika 1. Apsorpcija elektromagnetskog zračenja u vodi. Smanjenje apsorpcijskog koeficijenta, tj. povećanje prozirnosti, u području vidljivog spektra je enormno (uočite da su osi logaritamske). Podaci iz [1].



Slika 2. Vrelišta i tališta nekoliko molekula srodnih vodi (dobivenih zamjenom atoma kisika težim atomima iz istog stupca periodnog sustava elemenata). Uočite da su vrijednosti za vodu (H_2O) mnogo više nego što bi se moglo očekivati iz linearne ekstrapolacije vrijednosti za teže molekule. Podaci iz [2].



Slika 3. Slika kozmičkog mikrovalnog pozadinskog zračenja snimljena WMAP satelitom. Prikazane su nejednolikosti u temperaturi zračenja koje odgovaraju nejednolikostima u gustoći svemira kad je on bio star oko 380 000 godina, a koje čine klice budućih galaksija.



Slika 4. Zašto je voda prozirna? Da bi ribe vidjele Sunce! (M. C. Escher, grafika)



http://www.hfd.hr/ljetna_skola

24. ljetna škola mladih fizičara

ZBORNIK PREDAVANJA FIZIKALNI ASPEKTI VODE



Mali Lošinj, 22. - 28. lipnja 2008.

Kako mjerimo fundamentalne fizikalne konstante?

Mario Basletić

Fizički odsjek, PMF Zagreb

basletic@phy.hr

There is no other branch of physics which affords us so promising an opportunity of penetrating the secret of electricity. – J. J. Thomson, 1893.

The most diverse opinions are held as to these rays... It would seem at first sight that it ought not to be difficult to discriminate between views so different, yet experience shows that this is not the case... – J. J. Thomson, »Cathode Rays« (1897).

U ovom ćemo se kratkom pregledu osvrnuti na mjerenje omjera e/m elektrona – jedne od najmanjih i najlakših elementarnih čestica – te se prisjetiti kako je mjerenje e/m katodnih zraka dovelo do otkrića elektrona. Imamo li na umu da je elektron elementarna čestica, to su i njegova pripadna svojstva – naboj e i masa m – u stanovitom smislu fundamentalna. Stoga vrijednosti e i m u fizici nazivamo fundamentalnim konstantama. Međutim, isto tako možemo za fundamentalnu konstantu proglasiti i omjer e/m , jer je npr. gibanje elektrona u elektromagnetskom polju ovisno upravo o omjeru e/m , a ne posebno o naboju e ili masi m . U fizici je stoga od interesa znati i vrijednost e/m elektrona, ali i drugih čestica poput protona i iona raznih elemenata.

Elektron je, kao što smo već rekli, elementarna čestica mikroskopskih dimenzija i kao takav je vrlo teško direktno opaziv. Pogotovo je teško, ako ne i nemoguće, »izvagati« (odrediti masu) ili izmjeriti naboj jednog jedinog elektrona.

Jedna od mogućnosti jest da umjesto jednog elektrona pokušamo prikupiti njih puno. Problem s tom idejom je što ih treba uistinu jako puno kako bi se nakupila dovoljna masa za točno vaganje, ali i činjenica da se oni međusobno odbijaju električnom silom – bilo kakva nakupina elektrona vrlo bi se brzo razletjela.

Slični se problemi manifestiraju pri pokušaju mjerenja naboja elektrona, premda je R. Millkanu (1909. godine) uspjelo pokazati da je naboj kvantiziran te izmjeriti njegovu vrijednost.

Umjesto da mjerimo posebno masu i posebno naboj elektrona, možemo pokušati izmjeriti omjer tih dviju konstanti, tzv. e/m omjer. Tada ćemo, ako iz nekog drugog eksperimenta saznamo vrijednost jedne od tih dviju konstanti, jednostavnim računom znati i vrijednost druge.

Fundamentalna konstanta – što je to?

Okvirno govoreći, fundamentalna konstanta je dogovorno uzeta fizikalna veličina ili parametar koji se ne može izraziti preko drugih veličina ili parametara. Tipični primjeri su Planckova konstanta h i brzina svjetlosti c – konstante koje se pojavljuju u raznim kontekstima i područjima fizike. Drugi primjer je masa elektrona m . Međutim, ta se konstanta pojavljuje samo u problemima koji se tiču elektrona – očito, njena je univerzalnost bitno manja od univerzalnosti Planckove konstante. Možemo, dakle, ustvrditi i da među fundamentalnim konstantama postoje one koje su »fundamentalnije«.

Danas je mjerenje omjera e/m bilo koje nabijene čestice razmjerno jednostavno. Razlog tome jest, naravno, što mi unaprijed znamo moguće vrijednosti tog omjera te možemo optimalno ugoditi eksperimentalnu aparaturu. Sasvim je drugačije bilo prije stotinjak godina, kada nije bilo poznato ni što su elektroni niti kako se oni ponašaju u vanjskom električnom i magnetskom polju. Naprotiv, u to se doba znalo samo da neki metali kada se zagriju (užare) isijavaju neke »zrake« na koje djeluje vanjsko električno ili magnetsko polje. Budući da je taj komad metala mahom imao i ulogu katode, te su zrake dobile naziv »katodne zrake«.

»Umiru« li *fundamentalne konstante*?

Fizičari su tijekom vremena nailazili na razne univerzalne konstante. Tako je npr. konstanta σ iz Stefan-Boltzmannovog zakona zračenja ($P=\sigma AT^4$) univerzalna, tj. neovisna o sastavu tijela koje zrači, i do 1900. godine se smatralo da je ona fundamentalna konstanta. Međutim, Planck je pokazao način na koji se Stefan-Boltzmannov zakon može izvesti te je ujedno izrazio σ preko drugih fundamentalnih konstanti: Boltzmannove konstante k , Planckove konstante h i brzine svjetlosti c . Time je σ prestalo biti fundamentalna konstanta. Povijest je puna primjera o tome kako napredak fizike ima za posljedicu nestanak fundamentalnih konstanti – štoviše, postoje grane fizike čiji je jedan od ciljeva nalaženje teorije koja bi kao posljedicu dala izraz za masu elementarnih čestica elektrona, muona itd., pomoću univerzalnih fundamentalnih konstanti.

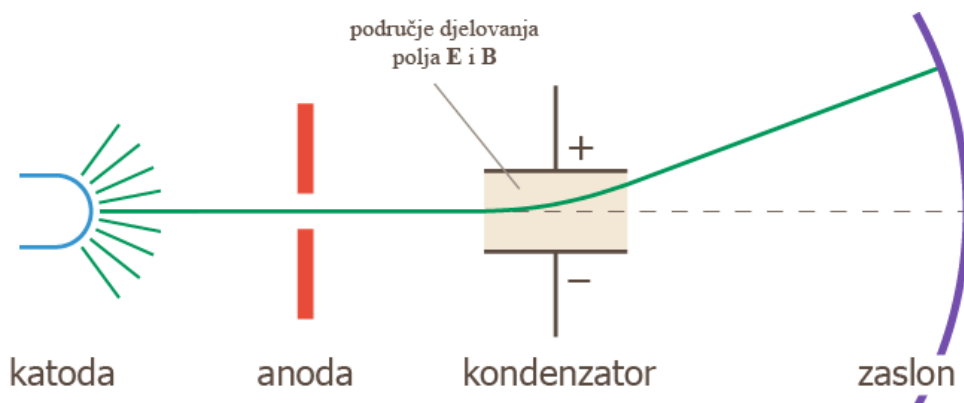


Slika 1. Dio eksperimentalne aparature pomoću koje je Thomson otkrio elektron.

Prije nego što se je J. J. Thomson – fizičar kojem se pripisuje otkriće elektrona – uhvatio u koštac s proučavanjem katodnih zraka i drugi su istraživači vršili mjerenja na njima te dobivali interesantne rezultate. Npr., 1897. godine je njemački istraživač E. Wiechert ustanovio da je omjer e/m za katodne zrake više od 1000 puta veći od odgovarajućeg omjera za najmanji nabijeni ion (ion vodika). Prije toga je u Francuskoj J. Perin otkrio da su katodne zrake negativno nabijene. Pokusi P. Lenarda o dometu katodnih zraka u raznim plinovima su pokazali da te čestice moraju biti vrlo malene. I tako, usprkos velikom broju pokusa, nitko nije uspio točno karakterizirati dotične katodne zrake. Razlog tome je najvjerojatnije vjerovanje u eter i činjenica da se tada još sumnjalo u postojanje atoma, što je uzrokovalo različite krive interpretacije eksperimenata koji su u suštini bili korektni i koji bi možda poboljšani dali odgovor na pitanje »Od čega su sastavljene katodne zrake?«.

Ipak, tek su pažljivo pripremljeni i izvedeni eksperimenti J. J. Thomsona razriješili sve nedoumice i dali odgovor na pitanje o sastavu katodnih zraka. Dio njegove

eksperimentalne aparature je prikazan na Slici 1., a na Slici 2. je dana pojednostavljena shema koja ilustrira kako je mjerenje vršeno.



Slika 2. Shematski prikaz Thomsonove eksperimentalne aparature.

Grijanjem katode iz nje izlaze elektroni te se ubrzavaju prema anodi koja je spojena na pozitivni napon u odnosu na katodu. Ubrzani snop elektrona tada ulazi u područje električnog i magnetskog polja, koja su međusobno okomita i okomita na smjer brzine elektrona. Električno polje je realizirano pomoću pločastog kondenzatora, a magnetsko polje pomoću tzv. Helmholtzovih zavojnica (nisu prikazane na slici) koje imaju svojstvo da stvaraju vrlo homogeno magnetsko polje u razmjerno velikom dijelu prostora. Električno i magnetsko polje zakreću putanju elektrona, koji onda udara na zaslon prekriven fluorescentnim materijalom, tako da mjesto udara elektrona svijetli.

Thomsonov način mjerenja je uključivao dva učinka: djelovanje električnog polja i djelovanje magnetskog polja na nabijenu česticu. Oba se mogu na jednostavan način izračunati iz generalnog izraza za silu na nabijenu česticu:

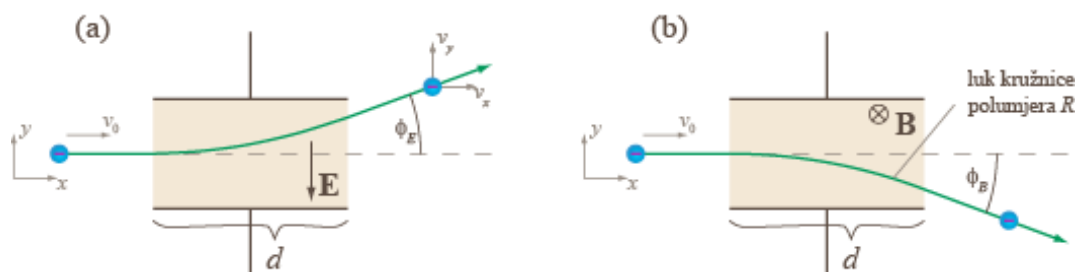
$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (1)$$

($\mathbf{E}$ – električno polje, $\mathbf{B}$ – magnetsko polje, $\mathbf{v}$ – brzina elektrona, $\mathbf{a}$ – akceleracija elektrona). Taj izraz prikazuje tzv. Lorentzovu silu i u doba kada je Thomson vršio eksperimente ona je već bila poznata.

Proučimo najprije djelovanje električnog polja $\mathbf{E}$ (Slika 3. (a)). Ako raspišemo jednadžbu (1) po komponentama u x i y smjeru, dobivamo:

$$\begin{aligned} ma_x &= 0 \\ ma_y &= eE \end{aligned} \quad (2)$$

Te su jednačbe identične jednačbama za gibanje neke mase u gravitacijskom polju. Prema tome, možemo koristiti rezultate koje već poznamo, samo treba zamijeniti akceleraciju slobodnog pada g s akceleracijom $a_y = (e/m)E$.



Slika 3. Otklon putanje nabijenih čestica u (a) električnom polju i (b) magnetskom polju.

Ako je početna brzina nabijene čestice, pri ulasku među ploče kondenzatora, jednaka v_0 (u x smjeru), onda se komponenta brzine v_x pri izlasku iz kondenzatora neće promijeniti. Promijenit će se, međutim, brzina u y smjeru i ona pri izlasku iznosi

$$v_y = \frac{e}{m}Et, \quad (3)$$

gdje je t vrijeme koje je nabijena čestica provela pod djelovanjem električnog polja. To vrijeme je jednako $t = d/v_0$. Uvrštavanjem tog vremena u jednačbu (3) te dijeljenjem s x komponentom brzine dobivamo izraz za kut otklona nabijene čestice:

$$\tan \phi_E = \frac{v_y}{v_x} = \frac{(e/m)E(d/v_0)}{v_0} = \frac{e}{m} \times \frac{Ed}{v_0^2} \quad (4)$$

Thomson je na zaslonu svoje aparature mogao mjeriti kut ϕ_E , ali mu to nije bilo dovoljno, jer gornja jednačba sadrži dvije nepoznate veličine: omjer e/m i početnu brzinu nabijene čestice v_0 .

Zato je potrebno u razmatranje dodati i magnetsko polje. Promotrimo kako na nabijenu česticu djeluje (samo) polje $\mathbf{B}$, koje je okomito na putanju (Slika 3. (b)). Strogi izvod gibanja nabijene čestice u magnetskom polju zahtijeva kompliciraniji matematički aparat pa ćemo ovdje samo navesti jedan od rezultata: nabijena čestica će se u navedenoj konfiguraciji magnetskog polja gibati po kružnoj putanji; pri tom se neće mijenjati iznos njene brzine, već samo smjer. Ova informacija nam puno toga govori; zbog nje možemo izjednačiti centripetalnu i Lorentzovu silu (slično kao i kod proučavanja gibanja planeta oko Sunca) te dobiti polumjer kružnice po kojoj se čestica giba:

$$\frac{mv_0^2}{R} = ev_0B \quad \Rightarrow \quad R = \frac{mv_0}{eB} \quad (5)$$

Sada elementarnim geometrijskim razmatranjem možemo dobiti kut ϕ_B za koji se putanja nabijene čestice otkloni:

$$\sin \phi_B = \frac{d}{R} = \frac{e}{m} \times \frac{Bd}{v_0} \quad (6)$$

U danim eksperimentalnim uvjetima su oba kuta ϕ_E i ϕ_B bila vrlo mala, što nam omogućava da trigonometrijske funkcije »tg x« i »sin x« zamijenimo/aproksimiramo s »x« (ne zaboravite pri tom da »x« mora biti izražen u radijanima!).

I sada vršimo eksperiment: najprije ćemo pomoću gibanja katodnih zraka u električnom polju odrediti kut ϕ_E , tj. pripadni otklon putanje pomoću očitavanja na zaslonu. Zatim ćemo za taj otklon, ne gasivši polje E , uključiti i magnetsko polje te ga namjestiti tako da se otklon poništi. Naravno, to se »miješanje« učinaka električnog i magnetskog polja može napraviti zato što za njih vrijedi princip superpozicije. Prema tome, kada se otkloni uslijed električnog i magnetskog polja ponište, vrijedi:

$$\phi_E = \phi_B \quad \Rightarrow \quad \frac{e}{m} \times \frac{Ed}{v_0^2} = \frac{e}{m} \times \frac{Bd}{v_0} \quad \Rightarrow \quad v_0 = \frac{E}{B} \quad (7)$$

Dakle, na temelju poznavanja električnog i magnetskog polja može se odrediti brzina nabijene čestice, neovisno o ostalim parametrima eksperimenta! Uvrštavanjem brzine v_0 iz (7) u (6) dobivamo (ne zaboravite: $\sin \phi_B \approx \phi_B = \phi_E$) relaciju iz koje možemo odrediti omjer e/m nabijene čestice:

$$\phi_E = \frac{e}{m} \times \frac{Bd}{E/B} \quad \Rightarrow \quad \frac{e}{m} = \frac{E\phi_E}{B^2d} \quad (8)$$

Da zaključimo: mjerenjem otklona ϕ_E koji je posljedica električnog polja te mjerenjem dodatnog magnetskog polja koje taj otklon poništava, možemo izračunati i brzinu nabijenih čestica i glasoviti e/m omjer.

Thomson je u svojim eksperimentima za brzinu v_0 dobivao vrijednosti koje su bile reda veličine 10^7 m/s, a za omjer e/m je dobio vrijednost:

$$\frac{e}{m} = 1.7 \times 10^{11} \text{ C/kg} \quad (9)$$

Ta brojka je vrlo blizu modernoj vrijednosti: omjer e/m elektrona baziran na današnjim eksperimentima (CODATA, NIST) iznosi:

$$(e/m)_{\text{elektron}} = 1.758\,820\,150(44) \times 10^{11} \text{ C/kg} \quad (10)$$

Brojka u zagradama nam govori kolika je nepouzdanost rezultata. U konkretnom slučaju to znači da su zadnje dvije znamenke najvjerojatnije u intervalu od 06 (=50–44) do 94 (=50+44).

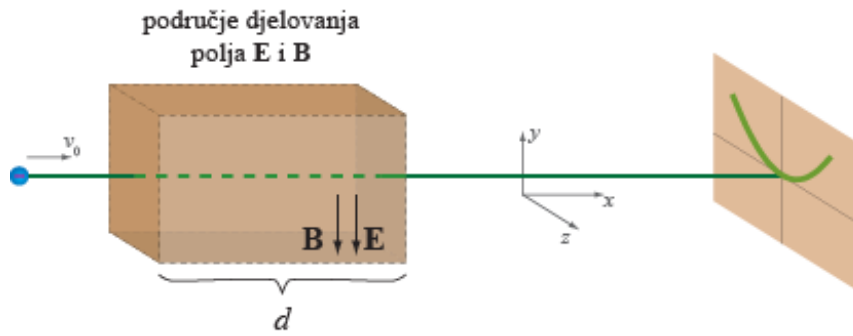
Thomson je odmah uočio da je vrijednost za e/m koju je dobio za tri reda veličine veća od do tada najvećeg poznatog omjera za vodikov ion, dakle za proton. Zanimljivo je uočiti da je u to vrijeme bilo još znanstvenika koji su došli do sličnih rezultata za omjer naboja i mase katodnih zraka. No W. Kaufmann je, primjerice, vjerovao da su katodne zrake valovi te je svoje eksperimentalne rezultate interpretirao na krivi način. S druge strane, čini se da E. Weichert nije vjerovao svojim vlastitim mjerenjima kada je početkom 1897. izračunao da je omjer mase i naboja tisuću puta manji od omjera mase i naboja za ion vodika. Upravo je to razlog zbog kojeg se J. J. Thomson smatra otkrivačem elektrona: osim što je odredio omjer e/m , on je prvi smogao hrabrosti da iz svojih mjerenja zaključi kako se katodne zrake sastoje od malih, laganih čestica koje su sastavni dio atoma, tj. da atom nije nedjeljiv.

Vrijednost fundamentalnih konstanti.

Zašto je Planckova konstanta h tako mala? Zašto je brzina svjetlosti c tako velika? Zašto fundamentalne konstante imaju vrijednosti koje imaju? Odgovor na ta pitanja je jednostavan: njihove vrijednosti su takve kakve jesu zbog naših dogovornih osnovnih jedinica: metra, sekunde, kilograma, ampera... Ako bismo npr. smanjili metar na polovicu njegove sadašnje duljine, onda bi brzina svjetlosti numerički bila dvostruko veća. Prema tome, činjenica da su neke konstante vrlo veliki brojevi, a neke mali, ne treba nas previše čuditi. Štoviše, fizičari često redefiniraju duljinu, vrijeme... itd. Ako npr. redefiniramo metar tako da njegova duljina bude $0.197 \mu\text{m}$, a sekundu tako da traje $6.58 \times 10^{-16} \text{ s}$, brzina svjetlosti će biti jednaka 1! Dodatnim promjenama skale možemo postići i da Planckova konstanta, $h/2\pi$, bude jednaka točno 1. Upravo to rade fizičari koji se bave relativističkom fizikom – redefiniraju mjerne jedinice kako bi im se formule znatno pojednostavnile. Zanimljivo je da je u gore spomenutim jedinicama kvadrat naboja elektrona jednak $1/137$.

U gore opisanom eksperimentu smo prešutno pretpostavili da su početne brzine svih elektrona međusobno jednake. Ta pretpostavka nije ničim opravdana te po svoj prilici nije ni točna: elektroni iz užarene katode izlijeću raznim brzinama te u područje električnog i magnetskog polja ulaze s isto tako različitim brzinama. Ta činjenica ima za posljedicu razmazivanje točke na zaslonu, a time i smanjenje točnosti očitavanja te određivanja kuta otklona.

Tom se problemu može doskočiti ako se promijeni eksperimentalni postav (vidi Sliku 4.). Primijetimo da sada elektroni (ili snop nekih drugih nabijenih čestica) ulaze u područje gdje je električno polje $\mathbf{E}$ paralelno magnetskom polju $\mathbf{B}$, a oba su polja okomita na smjer brzine nadolazećeg elektrona. Polje $\mathbf{E}$ će, kao i prije, otklanjati elektrone u y smjeru, dok će ih polje $\mathbf{B}$ sada otklanjati u z smjeru.



Slika 4. Parabola na zastoru, kao posljedica različitih brzina elektrona.

Raspišimo komponente akceleracije izračunate iz Lorentzove sile (1), uzimajući ovaj put nove smjerove polja $\mathbf{E}$ i $\mathbf{B}$:

$$a_x = -\frac{e}{m} B v_z, \quad a_y = \frac{e}{m} E, \quad a_z = \frac{e}{m} B v_x \quad (12)$$

Ove se diferencijalne jednačbe mogu egzaktno riješiti pomoću više matematike. Mi ćemo radi jednostavnosti uvesti nekoliko aproksimacija: kao prvo, pretpostavit ćemo da elektron u vrlo kratkom vremenu prođe kroz područje djelovanja polja $\mathbf{E}$ i $\mathbf{B}$. Drugim riječima, pretpostavljamo da je brzina v_z koju je elektron dobio vrlo mala. Posljedica toga jest da na izlazu elektron ima praktički istu brzinu kao i na početku pa se u trećoj jednačbi u (12) v_x može zamijeniti sa v_0 . To također znači da je akceleracija a_x približno jednaka nuli.

Gibanje elektrona je sada opisano izrazima:

$$a_x \approx 0, \quad a_y = \frac{e}{m} E, \quad a_z \approx \frac{e}{m} B v_0 \quad (13)$$

Izraženo riječima: u y i z smjeru elektron se jednoliko ubrzava, dok mu u x smjeru brzina ostaje konstantna. Za takvo gibanje nije teško odrediti položaj elektrona:

$$x = v_0 t, \quad y = \frac{e}{2m} E t^2, \quad z = \frac{e}{2m} B v_0 t^2 \quad (14)$$

Vrijeme t koje je elektron proveo u području djelovanja polja $\mathbf{E}$ i $\mathbf{B}$ je $t = d/v_0$. Uvrštavanjem tog vremena u y i z dobivamo:

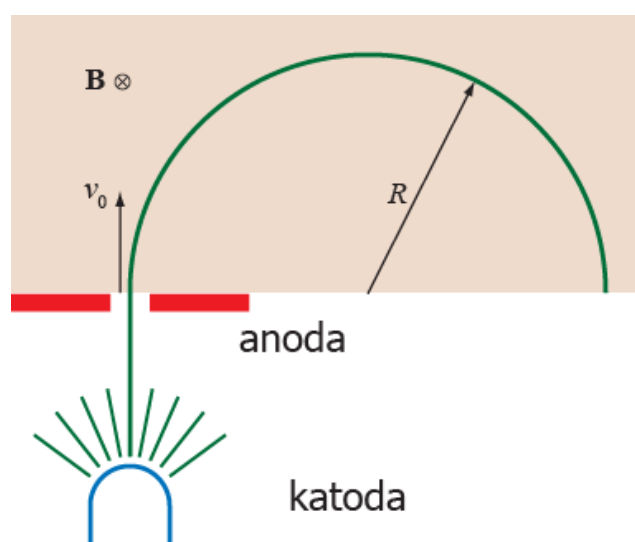
$$\begin{aligned} y &= \frac{e}{2m} E \frac{d^2}{v_0^2} \\ z &= \frac{e}{2m} B \frac{d^2}{v_0} \end{aligned} \quad (15)$$

Ono što je zanimljivo u tim relacijama jest da ako iz njih eliminiramo brzinu v_0 , dobivamo jednadžbu parabole:

$$y = \frac{2E}{(e/m)B^2d^2} z^2 \quad (16)$$

Prema tome, uski snop elektrona različitih (ali paralelnih) brzina iscrtat će na zaslonu jedinstvenu parabolu u YZ ravnini (tj. jedan njezin krak), određenu samo električnim i magnetskim poljem. Mjerenjem parametara te parabole može se odrediti omjer e/m elektrona ili neke druge čestice. Prednost ove metode je to što se ne zahtijeva da svi elektroni imaju istu brzinu, što je ponekad teško osigurati. Štoviše, dobro je da su brzine različite kako bi dobili što više točaka parabole (16).

U našem ćemo eksperimentu za određivanje omjera e/m ipak koristiti jednostavniju konfiguraciju polja $\mathbf{E}$ i $\mathbf{B}$. Mi si to možemo priuštiti jer ne moramo dokazivati sve one činjenice koje je morao dokazati Thomson ili njegovi suvremenici – mi znamo da se radi o snopu elektrona. Naša je eksperimentalna aparatura shematski prikazana na Slici 5.: ona se sastoji od elektronskog topa – užarene katode iz koje izlijeću elektroni, anodnog sustava koji služi za dobivanje monoenergetskog paralelnog snopa elektrona



Slika 5. Shematski prikaz eksperimentalne aparature za mjerenje omjera e/m elektrona.

i mjernih oznaka koje su postavljene tako da omogućuju jednostavno određivanje položaja snopa elektrona, tj. polumjer putanje R . Također, imamo i Helmholtzovu zavojnicu kroz koju puštamo struju i koja stvara homogeno magnetsko polje (Slika 6.).

Pomoću izabranog ubrzavajućeg anodnog napona U dobivamo snop elektrona određene brzine:

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = eU \quad \Rightarrow \quad v_0 = \sqrt{\frac{2eU}{m}} \quad (17)$$

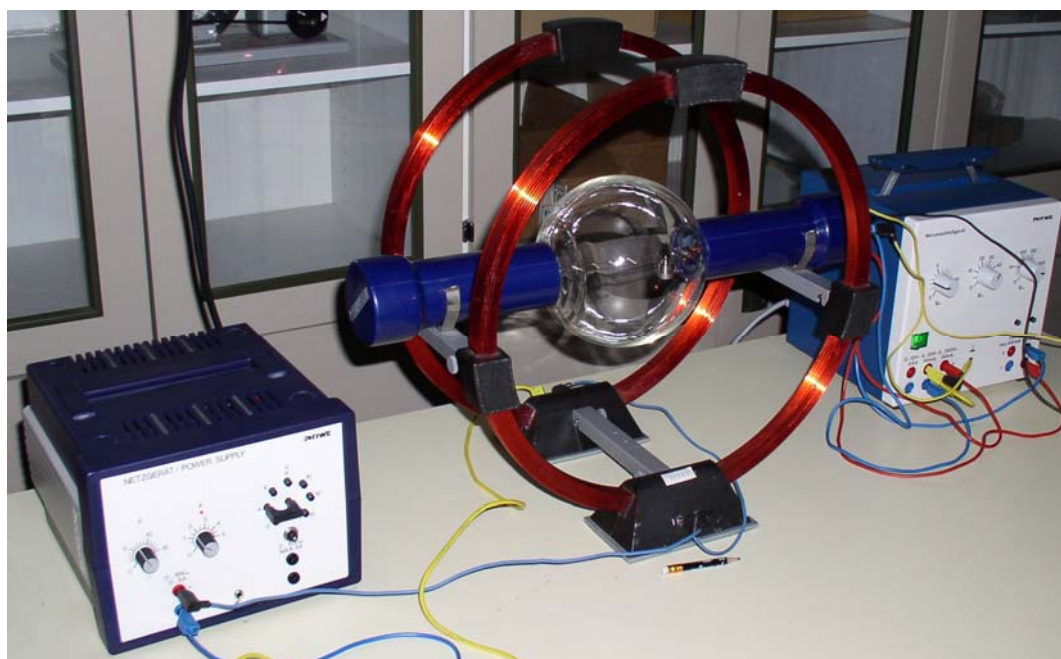
Taj snop ulazi u područje homogenog magnetskog polja B te se giba po kružnici radijusa

$$R = \frac{mv_0}{eB} = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU}{e}} \quad (18)$$

Odatle dobivamo traženi omjer e/m pomoću poznatih veličina iz našeg postava (polje B možemo odrediti iz struje I koju puštamo kroz Helmholtzovu zavojnicu):

$$\frac{e}{m} = \frac{2U}{R^2 B^2} \quad (19)$$

Mijenjanjem napona U i magnetskog polja B tako da putanja elektrona ima konstantni polumjer R , možemo dobiti više vrijednosti e/m .



Slika 6. Fotografija eksperimentalne aparature koju ćemo koristiti za mjerenje omjer e/m elektrona.

Kako se omjer e/m elektrona (ili neke druge čestice) mjeri danas? Kakva aparatura omogućuje točno određivanje omjera e/m na gotovo osam znamenaka (deveta i deseta znamenka nisu pouzdane)? Odgovor na ova pitanja glasi: nove spoznaje, kako u eksperimentalnoj tako i u teorijskoj fizici, su dovele do drugačijih metoda mjerenja raznih fundamentalnih konstanti. Tako se jedan od načina na koji se može odrediti i naboj elektrona i njegova masa, a time i omjer e/m , sastoji od mjerenja Josephsonovog efekta, kvantnog Hallovog efekta i energetskih nivoa vodikovih i deuterijevih atoma.

Iz Josephsonovog efekta se može dobiti omjer $K_J = 2e/h$, iz kvantnog Hallovoeg efekta tzv. von Klitzingova konstanta $R_K = h/e^2$, a iz energetske nivoa Rydbergova konstanta $R_\infty = me^4/8\varepsilon_0^2 ch^3$ (h – Planckova konstanta, ε_0 – permitivnost vakuumu, c – brzina svjetlosti u vakuumu). Kombiniranjem tih relacija dobivaju se i naboj elektrona i njegova masa; osim toga dobiva se i vrijednost Planckove konstante:

$$\begin{aligned} e &= \frac{2}{K_J R_K} \\ m &= 8\varepsilon_0^2 c \frac{4R_K R_\infty}{K_J^2} \\ h &= \frac{4}{K_J^2 R_K} \end{aligned} \quad (20)$$

Omjer e/m elektrona se također može izraziti kao:

$$\frac{e}{m} = \frac{1}{8\varepsilon_0^2 c} \times \frac{K_J}{2R_J R_\infty} \quad (21)$$

Sofisticiranim teorijskim razmatranjima i eksperimentalnim postavom K_J , R_K i R_∞ se mogu dobiti s vrlo malom nepouzdanošću, što onda rezultira vrlo točnom vrijednošću omjera e/m (ili samih vrijednosti e i m).

Literatura:

1. <http://www.nist.gov/>, web stranica američkog Nacionalnog instituta za standarde i tehnologiju.
2. Peter J. Mohr i Barry N. Taylor, *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2002*, Rev. Mod. Phys. **77** (2005) 1.
3. <http://www-outreach.phy.cam.ac.uk/camphy/index.htm>, virtualni muzej Cavendishevog laboratorija.
4. <http://web.lemoyne.edu/~GIUNTA/thomson1897.html>, kopija Thomsonovog članak iz 1897. u *Philosophical Magazine* [44 (1897) 293.] koji govori o karakterizaciji katodnih zraka i otkriću elektrona.



http://www.hfd.hr/ljetna_skola

24. ljetna škola mladih fizičara

ZBORNIK PREDAVANJA FIZIKALNI ASPEKTI VODE



Mali Lošinj, 22. - 28. lipnja 2008.

Život modeliran vodom (i metalnim ionima)

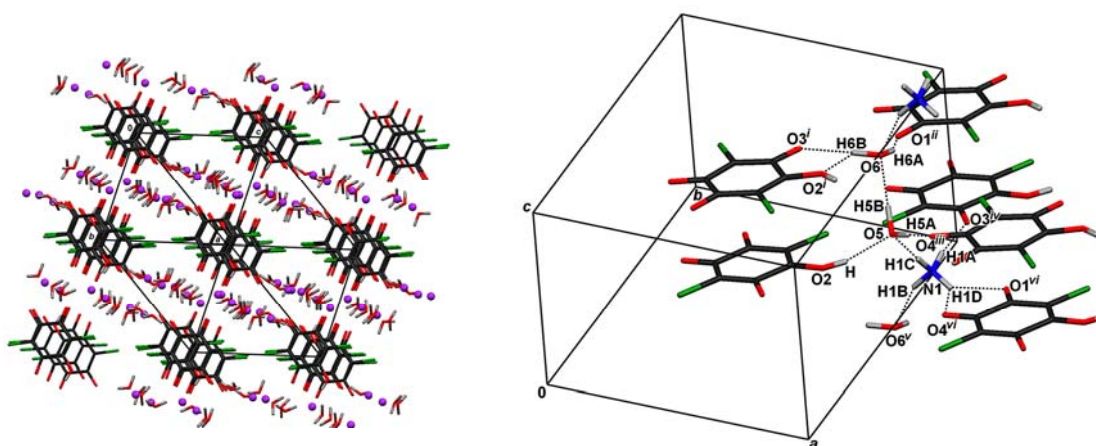
Sanja Tomić
Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Uvod

Voda je medij kojim se u većine višestaničnih živih organizama odvija transport hranjivih tvari, plinova i metala. Ona je sastavni dio svake žive stanice. Način na koji voda sudjeluje u kemijskim reakcijama nužnim za život stanica, a time i čitavog organizma, te kako djeluje na oblik pojedinih biološki važnih molekula, sve se više izučava teorijski, modeliranjem uz pomoć računala. Modeliranje je izvrstan alat za produbljivanje našeg znanja o molekulama i njihovim kompleksima, no da bi rezultati bili vjerodostojni moramo znati niz detalja o strukturi i svojstvima sustava koji modeliramo. Trodimenzionalna struktura molekula, malih i velikih, može se odrediti difrakcijom rendgenskih zraka na kristalima. Oblik molekule u kristalu najčešće je samo jedan od niza manje ili više različitih oblika koje ona može poprimiti u prirodnom okolišu, a koje možemo odrediti molekulskim modeliranjem koristeći kristalnu strukturu kao ishodišnu.

Voda u kristalima

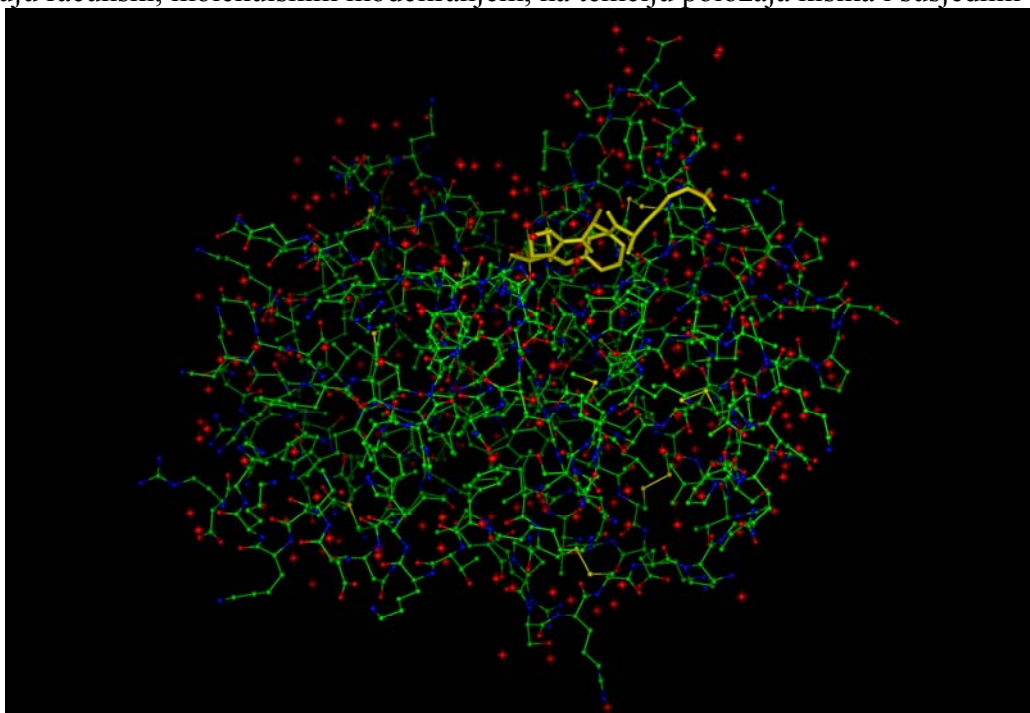
Valna duljina rendgenskog zračenja približno odgovara udaljenosti atoma u molekuli pa njegovim raspršenjem na monokristalima, tzv. molekulskim rešetkama, u kojima su istovrsne molekule pravilno, periodički poredane, omogućuje određivanje trodimenzionalne strukture molekule. Na taj način možemo doznati više i o strukturi vode i o oblicima interakcije vode s molekulama, budući da je ona često sastavni dio tih kristala (vidi Sliku 1.).



Slika 1. Kristalno pakiranje molekula spoja soli kloranilne kiseline s molekulama vode. (K. Molčanov, Doktorska disertacija, 2008.).

Difrakcijom X-zračenja na kristalima malih molekula najčešće je moguće precizno odrediti položaje svih atoma u kristalu pa tako i položaje kisika i vodika u molekuli vode. Rezolucija difrakcijskih spektara na kristalima makromolekula obično je niža i iz mapa elektronskih

gustoća najčešće se mogu odrediti samo položaji kisika (Slika 2.), dok se položaji vodika određuju računski, molekulskim modeliranjem, na temelju položaja kisika i susjednih atoma.



Slika 2. Struktura kompleksa humanog kallikreina 7 u kompleksu s polipeptidnim konjugatom klor-metil-ketona (deblje žute linije) s vodama (crvene kuglice) određena difrakcijom X-zraka (PDB id = 2QXI).

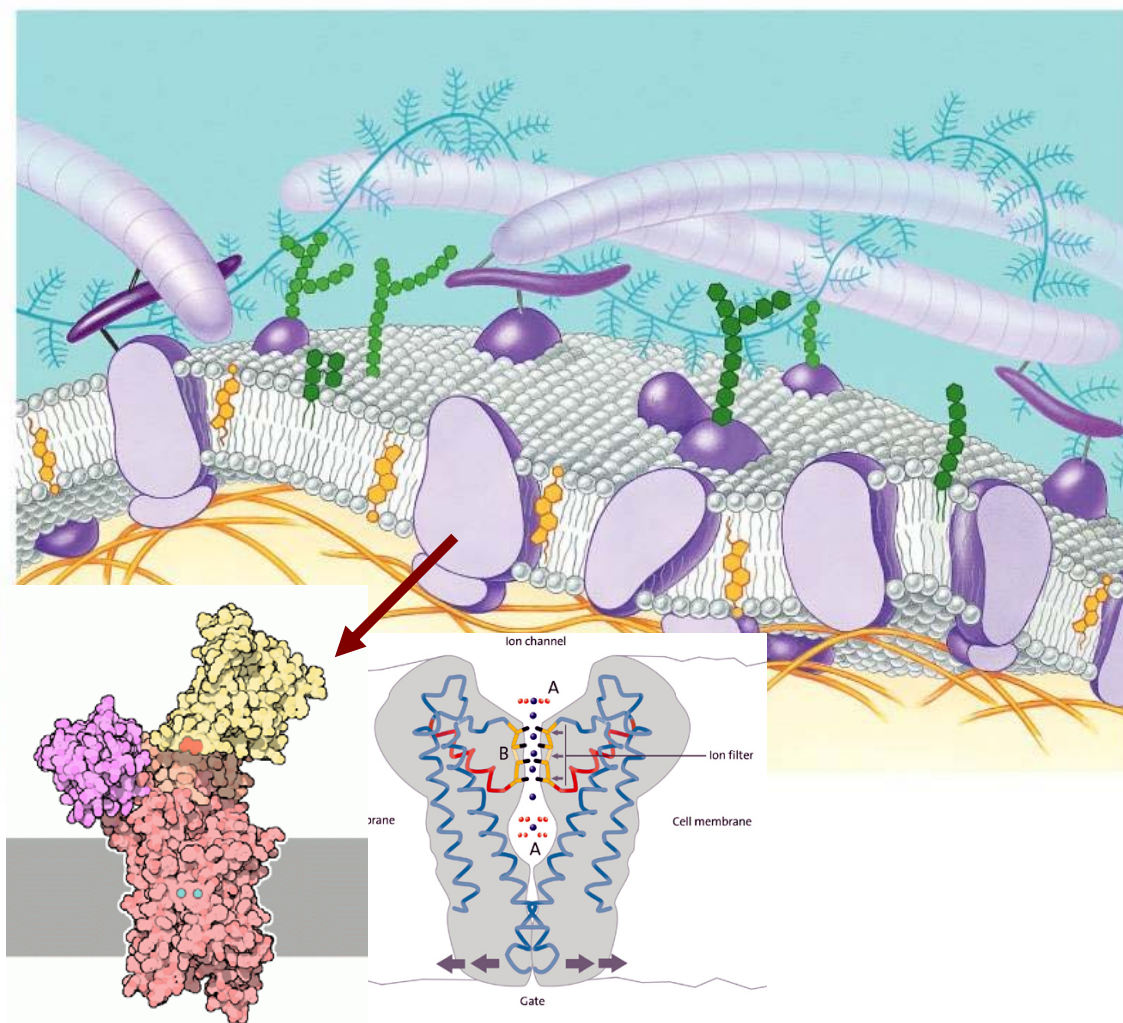
X-zračenje se raspršuje na elektronima u molekuli i intenzitet raspršenog zračenja (kvadrat valne funkcije) proporcionalan je gustoći elektrona. Na taj se način određuje srednji položaj atoma u kristalu, a kako su oni u monokristalima velikih molekula najčešće znatno neodređeniji nego u kristalima malih molekula, jasno je da je slabe intenzitete rendgenskog zračenja dobivene raspršenjem na atomima vodika znatno teže detektirati. Drugi problem kod rendgenske strukturne analize je određivanje faza. Faze valnih funkcija čije intenzitete mjerimo nije moguće eksperimentalno odrediti. Postoji nekoliko pristupa rješavanju problema faza, no u osnovi svakoga je da se pretpostavi oblik molekule i na temelju utvrđene kristalne simetrije odredi raspodjela intenziteta koja se zatim uspoređuje s eksperimentalnim vrijednostima. Model se modificira ovisno o razlici navedenih vrijednosti sve dok se ne postigne najbolje moguće slaganje izračunatih i izmjerenih vrijednosti intenziteta.

Voda za čovjeka

Čovjek bez hrane može živjeti i mjesec dana, ali bez vode umire već nakon nekoliko dana (od 2 do 10, ovisno o vanjskoj temperaturi). Voda čini oko 65% ljudskog organizma, a gubitkom 2,5% te količine naša efikasnost se smanjuje za 25%! Budući da je oko 70% Zemljine površine pokriveno vodom čini se kako čovjek ne bi trebao brinuti za zalihe, no od ukupne količine vode na Zemlji manje od 1% otpada na rijeke i jezera, tj. slatku, potencijalno pitku vodu dostupnu čovjeku.

Zašto ne možemo za piće koristiti slanu vodu? Pa zato što je koncentracija soli u toj vodi veća od one u našim stanicama pa, da bi se uspostavilo ravnotežno stanje, molekule vode iz područja manje gustoće difundiraju u područje veće gustoće dok ne dođe do izjednačavanja koncentracija. Naime, kroz polupropusnu staničnu membranu molekule vode nesmetano

prolaze u oba smijera, što nije slučaj s ionima soli, pa kao posljedicu imamo neto protok vode kroz polupropusnu membranu iz područja manje gustoće u područje veće gustoće. Protok iona kroz staničnu membranu regulira se proteinima, tzv. ionskim pumpama (vidi Sliku 3.). Prvu ionsku pumpu (Na^+/K^+) otkrio je Jens C. Skou i za to je otkriće 1997. godine dobio Nobelovu nagradu za kemiju. Ionske pumpe su specifične za pojedinu skupinu iona, tako se ionske pumpe za K^+ razlikuju od npr. onih za Ca^{2+} . Postojanje ionskih pumpi u staničnoj membrani upućuje na važnost metala za normalno funkcioniranje kako ljudskih, tako i stanica ostalih živih bića. Izvor metala n užnih za život, ali na žalost i štetnih, je voda. Voda zagađena teškim metalima je veliki problem današnjice. Koncentracija pojedinih metala u vodi može se relativno jednostavno odrediti spektroskopijom rendgenskog, tj. X-zračenja.

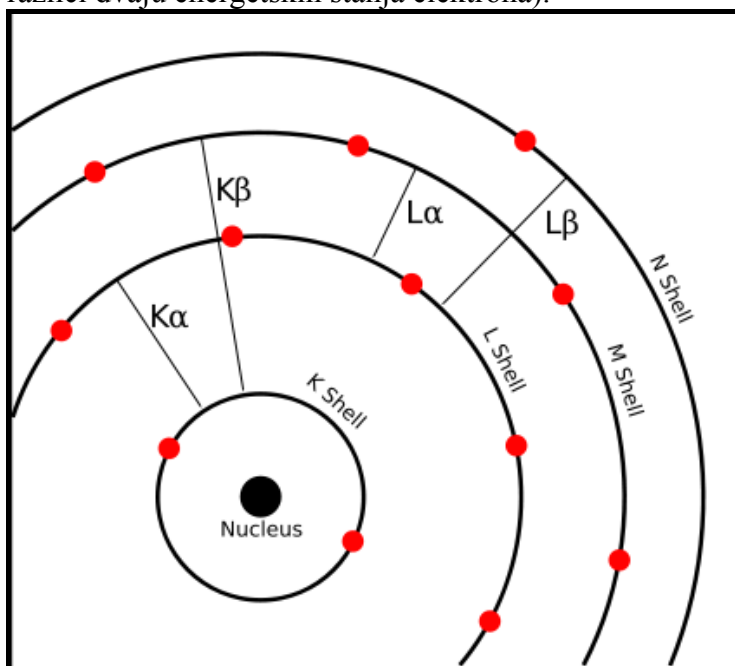


Slika 3. Gore – polupropusna stanična membrana, mala sličica dolje lijevo – kalcijeva ionska pumpa (PDB id = 1SU4), dolje desno – općenito princip rada ionske pumpe.

Fluorescencija X-zračenja

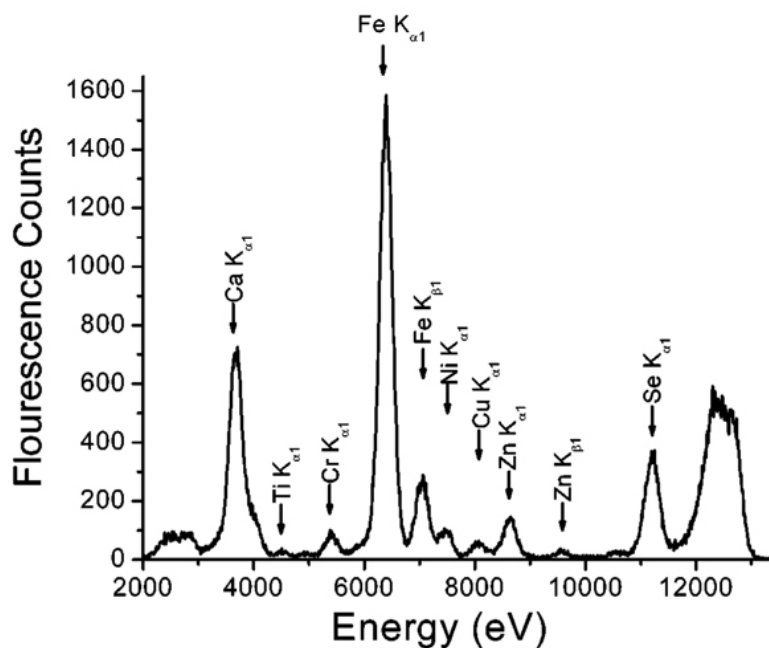
Fluorescencija X-zračenja se koristi da bi se precizno i brzo odredile koncentracije metala u raznim biološkim i geološkim uzorcima, pri čemu se kao pobuda najčešće koristi zračenje rendgenske cijevi. Navedenim zračenjem pobuđuju se atomi u uzorku, tj. dolazi do prijelaza elektrona iz najnižih u viša energetska stanje (shematski prikaz vidi na Slici 4.). Novonastala

stanja atoma su nestabilna te vrlo brzo dolazi do njihove spontane relaksacije i emisije fotona energija karakterističnih za elemente u uzorku, tzv. karakterističnog X-zračenja (energija fotona jednaka je razlici dvaju energetske stanja elektrona).



Slika 4. Prijelazi elektrona u atomu Ca (http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence).

Za detekciju karakterističnog i raspršenog X-zračenja se koriste poluvodički detektori u kojima, ovisno o intenzitetu zračenja, nastaje odgovarajući električni impuls. Primjer karakterističnog spektra X-zračenja prikazan je na Slici 5. Na temelju navedenih intenziteta i uz korekcije za apsorpciju i sekundarna pobuđenja, a korištenjem računalnih programa, određuje se koncentracija metala u uzorku.



Slika 5. Spektar karakterističnog X-zračenja (Ryser et al., Geochemical Transduction 6, 2005.).

Navedenom se metodom mogu odrediti vrlo niske koncentracije elemenata u uzorku, reda veličine 10^{-6} (ppm), pri čemu treba imati na umu da je efikasno određivanje koncentracija moguće za elemente s atomskim brojem iznad 11 te, naravno, za one čija je energija karakterističnog zračenja niža od energije pobude. Posebne metode pripreme uzorka, kao što su npr. precipitacija metala iz vodenih uzoraka i paljenje kod organskih uzoraka, snizuju granicu detekcije pojedinih elemenata u uzorku.

Koncentracije nekih metala u uzorcima pitke vode u Hrvatskoj, izmjerene spektroskopijom X-zračenja, dane se u Tablici 1.

Zašto su »teški« metali nepoželjni u ljudskom organizmu? Pa iz više razloga. Ako se radi o radioaktivnim elementima, kao što su npr. U i Sr, njihovo taloženje u organizmu povećava opasnost od mutacija. Naime, raspadom tih elemenata emitira se visokoenergetsko zračenje, koje oštećuje nukleinske kiseline (RNK i DNK) i proteine. Posljedica oštećenja na deoksiribonukleinskim kiselinama je sinteza mutiranih proteina, a promjene slijeda aminokiselinskih ostataka u proteinu rezultiraju promjenom njegovog oblika i funkcije.

Tablica 1. Koncentracije metala u izvorskim vodama Gorskog kotara i Primorja određena fluorescencijom X-zračenja.



Izvor	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	As	Hg
Zvir	46,3	7,9	2,2	5,1	1,6	0,3	0,4
Perilo	85,6	2,0	1,6	2,2	0,6	0,1	0,3
Dobra	51,8	2,3	4,8	4,9	5,0	0,1	n.d.
Skrad	12,4	2,6	1,1	7,8	0,9	0,3	0,3
Mrzlica	28,5	2,4	2,1	12,6	2,4	0,3	0,5
Tršće	51,9	4,2	2,8	127,	1,6	0,5	0,2
Prezid	13,2	2,3	1,9	56,7	3,4	0,5	6,6
Čabar	29,1	7,4	1,8	24,7	1,2	0,1	0,5
Kupica	79,7	1,3	1,5	2,7	0,8	0,2	n.d.

Porast koncentracije pojedinih, za život potrebnih metala, također dovodi do bolesti. Kako metalni ioni do stanica uglavnom dopijevaju krvnom plazmom (90% plazme čini voda!), znanstvenici su pravilno zaključili da bi njezina analiza mogla pružiti niz odgovora o zdravstvenom stanju organizma. Tako je na temelju spektroskopskih analiza većeg broja zdravih ljudi i ljudi oboljelih od karcinoma, utvrđeno da su srednje vrijednosti koncentracija Ca, Fe, K, Mg, Na i Zn znatno niže kod zdravih ljudi nego kod oboljelih. Utvrđena je veza između npr. povećane koncentracije Cd i raka želuca te povećanja Cr i Zn i raka pluća, prsa, jajnika, debelog crijeva i leukemije.

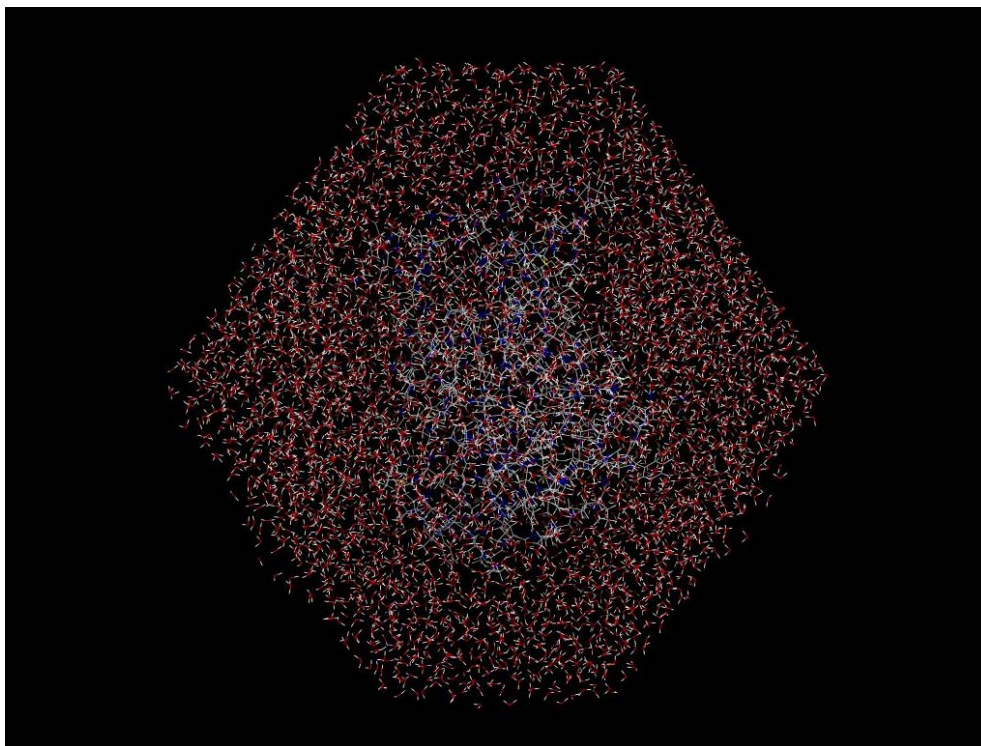
Nedavna su istraživanja pokazala da ioni Cu i Zn kompleksiraju β -amyloidne peptide i na taj način potiču nastanak Alzheimerove bolesti.

Modeliranje vode u stanicama

Voda je u stanicama potrebna iz više razloga. Ona regulira interakcije među proteinima i nukleinskim kiselinama te sudjeluje u kemijskim reakcijama važnim za život. Voda prigušuje elektrostatsko djelovanje između nabijenih dijelova molekula, no istovremeno, zbog svojih polarizacijskih svojstava, povratno djeluje na molekule stvaranjem reakcijskog polja. Povećava fleksibilnost proteina i sastavni je dio njihove strukture. Osim s proteinima i nukleinskim kiselinama molekule vode interagiraju i s ostalim molekulama u stanicama.

Važno je napomenuti da je za efikasnu primjenu većine lijekova bitna njihova topivost u vodi.

Modeliranje obuhvaća niz teorijskih metoda koje nam omogućuju proučavanje oblika i dinamike te elektrostatskih svojstava molekula, a time i njihove reaktivnosti. Ako nas zanima oblik molekule, njezino ponašanje u vodi i sposobnost stvaranja nekovalentnih kompleksa s drugim molekulama, promatrat ćemo je kao klasični objekt, dakle kao tvorevinu koja se sastoji od kuglica različitih veličina, masa i naboja među kojima djeluju sile analogne onima koje nalazimo na makroskopskoj skali. Na Slici 6. je prikazan sustav proteina otopljenog u vodi kojoj su dodani ioni Na^+ i Cl^- . Sustav je pripremljen za molekulsko dinamičku simulaciju, metodu kojom se proučava pokretljivost molekula.

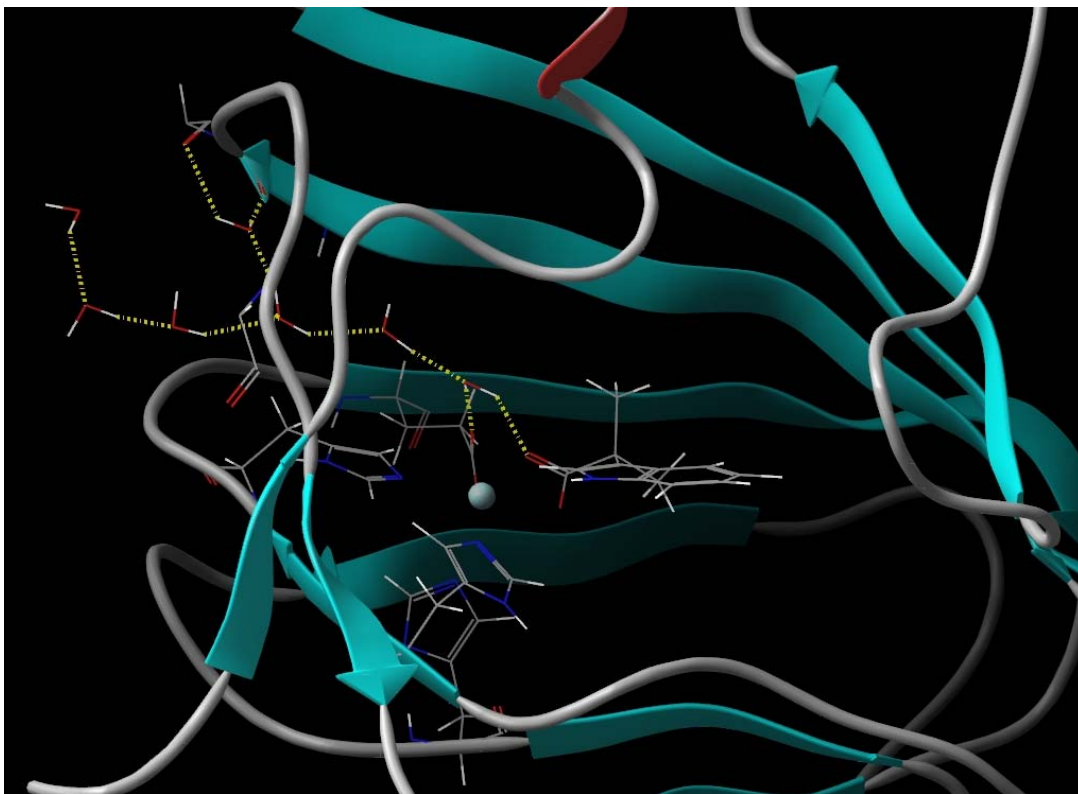


Sika 6. Biljni protein ABP1 u oktaedru ispunjenom vodom i ionima pripremljen za modeliranje molekulskom dinamikom (B. Bertoša, Doktorska disertacija, 2007.)

Da bismo što vjernije simulirali fiziološke uvjete, sustavu molekula pridružujemo određenu temperaturu T i na taj način pridružujemo sustavu kinetičku energiju. Gibanje čestica (atoma, odnosno njihovih skupina) u tom sustavu možemo opisati Newtonovim jednadžbama gibanja

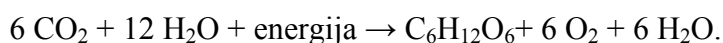
$$-\frac{dU_i}{dt} = m_i \frac{d^2r}{dt^2},$$

gdje je U_i potencijalna energija kojom sustav djeluje na česticu i . Navedeni se pristup naziva »molekulska dinamika« (MD). Vremenski korak kod MD simulacija treba biti manji od perioda vibracije atoma u molekuli (10^{-14} s) i najčešće je oko 1 fs (10^{-15} s). Eksplicitno simuliranje molekula vode je vrlo skupo pa se njihov utjecaj na elektrostatski potencijal okolnih molekula ponekad aproksimira dielektričnom konstantom ili reakcijskim silama, a sudari s otopljenom molekulom opisuju se slučajnom silom $\mathbf{R}$. No, na taj način nije moguće obuhvatiti specifične interakcije molekula vode s biološkim molekulama, koje su često vrlo važne za razumijevanje procesa u stanicama, vidi Sliku 7.

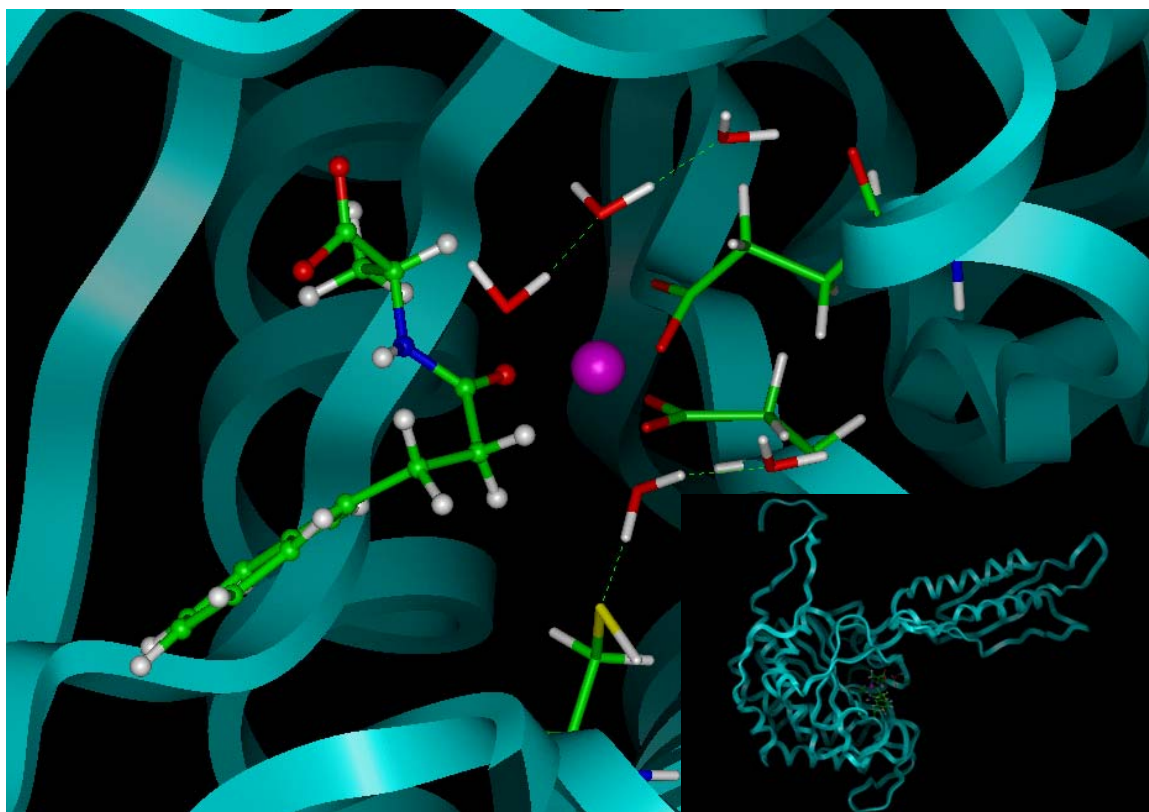


Sika 7. Mreža molekula vode povezanih vodikovim vezama od površine proteina ABP1 do veznog mjesta biljnog hormona auksina uočena tijekom molekulsko dinamičkih simulacija. Ion cinka prikazan je kuglicom. (B. Bertoša, Doktorska disertacija, 2007.)

Molekule vode su često neposredni sudionici kemijskih reakcija koje se u stanicama odvijaju uz pomoć enzima. Tako se kod biljnih stanica voda u postupku fotosinteze koristi za sintezu ugljikohidrata i oslobađanje kisika, tvari nužnih za život kakav poznajemo:



Fotosinteza je ujedno primjer koji ukazuje na važnost metala za život. Naime, izbacimo li mangan iz biljnih stanica ili ga zamijenimo nekim drugim metalom, onemogućit ćemo reakciju fotosinteze. Kako modeliranje kemijskih reakcija nije moguće korištenjem isključivo klasičnog pristupa, sve je raširenija upotreba hibridnih metoda modeliranja, kod kojih se dio sustava u kojem dolazi do reakcije opisuje kvantnomehanički, a ostatak klasično. Npr. BrILL2 enzim, nađen u stanicama repe (*BRASSICA RAPA*), katalizira hidrolizu amino-kiselinskih konjugata biljnih hormona auksina, pri čemu u reakciji značajnu ulogu imaju voda i Mn (Slika 8.).



Slika 8. Prikaz aktivnog mjesta ILL2 enzima iz stanica repe. Voda, supstrat, Mn^{2+} i amino-kiselinski ostaci koji sudjeluju u reakciji istaknuti su, a čitav protein je prikazan u tzv. »vrpčastoj reprezentaciji«. Istaknuti dio sustava modelira se kvantnomehanički, a ostatak klasično. Čitav protein je prikazan na maloj slici dolje desno.

Eksperimentalno je ion mangana zamijenjen naizmjenično magnezijem, cinkom i bakrom; u svim se slučajevima aktivnost enzima bitno smanjila.

Umjesto zaključka

Za čovjeka i većinu bića na Zemlji nema života bez vode, no nije svaka voda dobra za čovjeka. Kvaliteta vode, njezina struktura i fizikalno-kemijska svojstva određuju se eksperimentalnim metoda, a modeliranje nam pomaže razumijeti detalje staničnih procesa u kojima ona sudjeluje kao nezamjenjivi igrač.



http://www.hfd.hr/ljetna_skola

24. ljetna škola mladih fizičara

ZBORNIK PREDAVANJA FIZIKALNI ASPEKTI VODE



Mali Lošinj, 22. - 28. lipnja 2008.

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

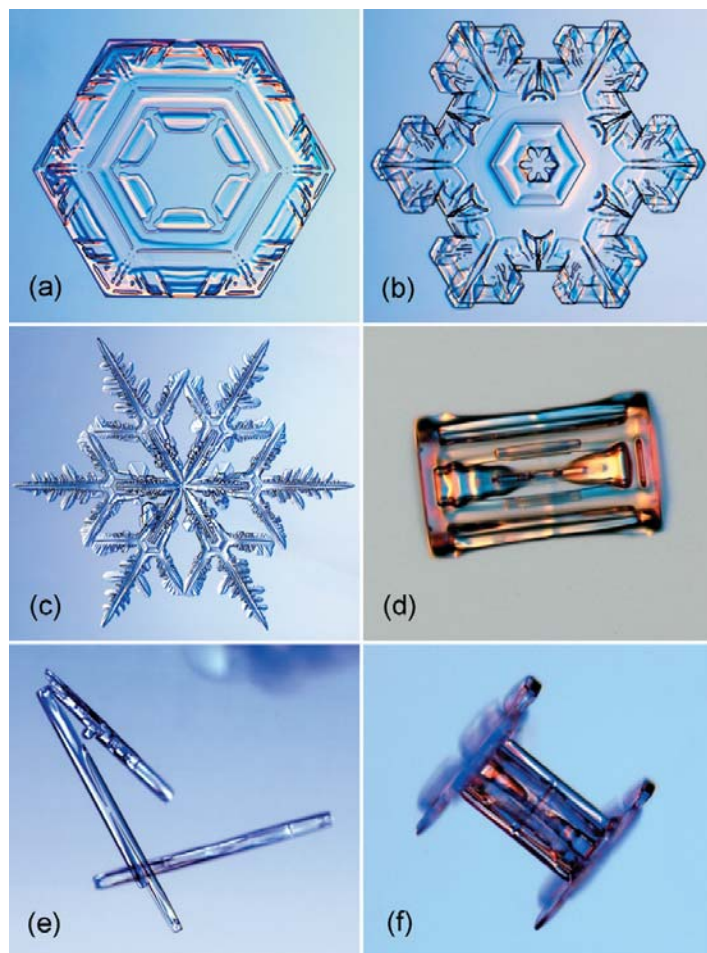
1. UVOD

Snijeg nikoga ne ostavlja ravnodušnim. Ni one koji moraju na put zametenim cestama niti one koji isčekuju prvo sezonsko skijanje. Posebnu pak razdraganost donosi prvi godišnji snijeg. Rojevi pahuljica u tišini promiču ispred očiju zastirući pogled smirujućom bjelinom. Uхватite 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)* Stupićasti kristali s pločastim ili stelarnim kavicama (kompleksni rast)

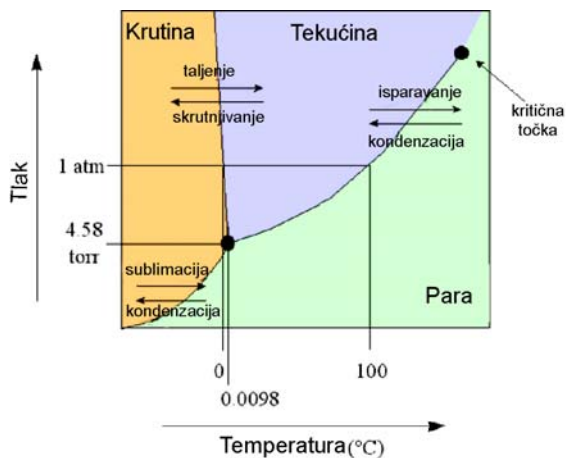
1.2 Što je zapravo snježna pahuljica?

Snježna pahuljica je kristal leda. U najvećem broju snježne pahuljice su nakupine ili sraslati monokristala leda. Rijetko, one znaju biti i samostalni monokristali. U daljnjem 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 zrnima 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 temperatura 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 svježije vlage izvana i slično. Oblak se smatra stabilnim izoliranim termodinamičkim sustavom.

Unutrašnjost oblaka teži stanju ravnoteže na način da se, ako je temperatura viša od 0°C , brzo uravnotežuje 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.

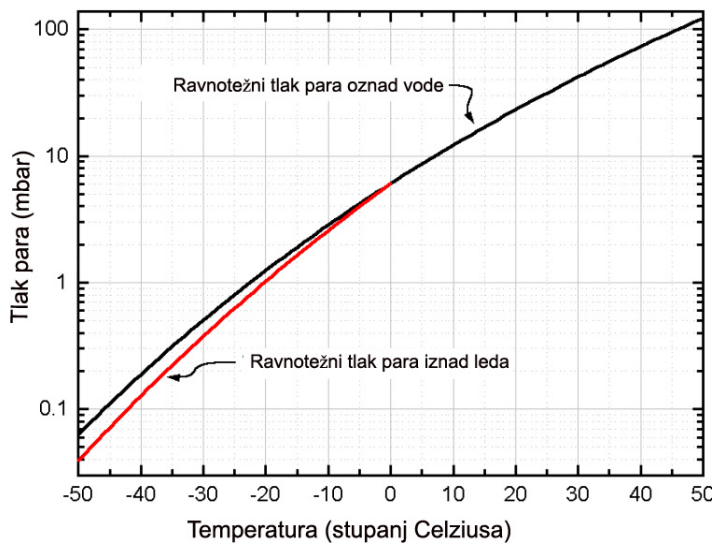
Na temperaturama nižim od 0°C koegzistiraju sve tri faze: tekuća (pothlađena), parovita i kruta (kristalići leda – snježne pahuljice). Njihov količinski odnos ovisi o visini, odnosno temperaturi i tlaku zraka te o vlažnosti. Za pojavu i rast krute faze ili kristalića leda, uz uvjet inicijalne nukleacije,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



Slika 03: Saturacijski tlak vodene pare u ovisnosti o temperaturi

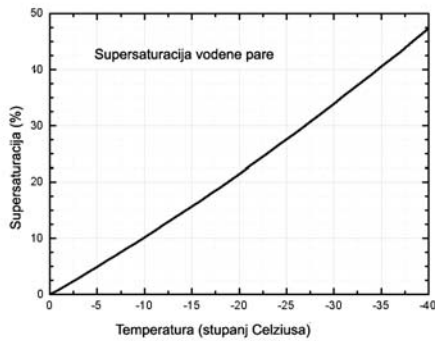
Istodobno ohlade se i kapljice vode. Kad će kapljice i koliko brzo kristalizirati ovisi o nečistoćama na njihovoj površini, o njihovoj veličini kao i o brzini snižavanja temperature.

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.

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 temperaturama 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 zrnima 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 skale za 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" raspravljao je o uočenoj šesterokutnoj pravilnosti oblika snježnih pahuljica. Tri stotine godina 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 Renée Descartesa (na slici lijevo). On je zabilježio vrlo detaljne i nadasve dojmjlive 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.



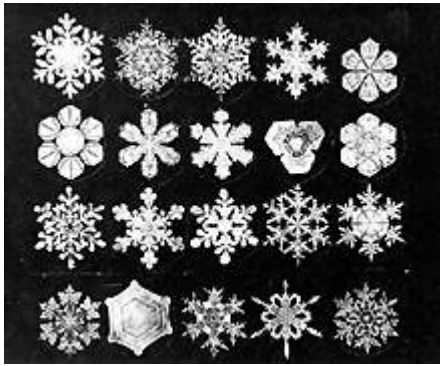
Prvi koji se dokopao, kako se voli reći, 'izuma trenutka' – optičkog mikroskopa bio je Robert Hook. Promatrane oblike snježnih pahuljica pažljivo je crtao rukom (na slici) te ih je zajedno s detaljnim opisima 1665. objavio u knjizi 'Micrographia'. Zahvaljujući njegovom radu očitom je postala kompleksnost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



Krajem 19. stoljeća opet je novi tehnički izum, fotoapararat, 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 dvadestogodišnjak, u siječnju 1885. započeo je s mikrofotografiranjem snježnih pahuljica. Zapisano je da ga je opčinio i vječno zarobio pogled na te lijepe i krhke ledene skulpture. (Slika 05) Tijekom 50 godina 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 krhkim i vilinskim hijeroglifima?



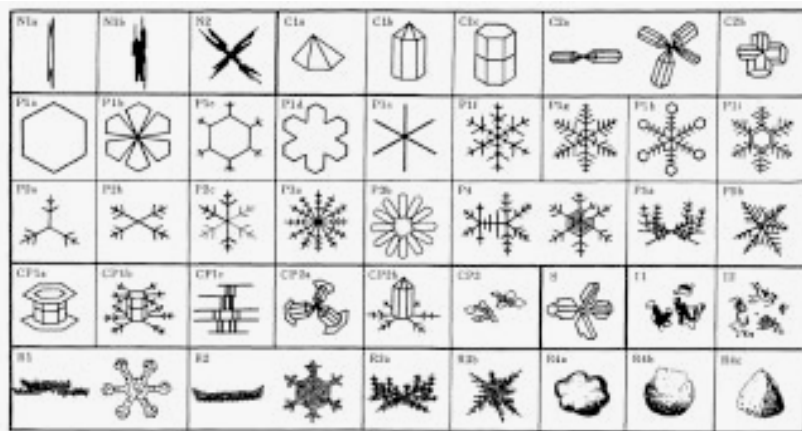
Bentleyeve fotografije omogućile su meteorolozima da ponešto od ponuđenog odgonetnu - da povežu oblike snježnih pahuljica s vrstama oblaka u kojima su nastale.



Slika 05: Bentleyeve snježne pahuljice



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 naraslih snježnih kristala.

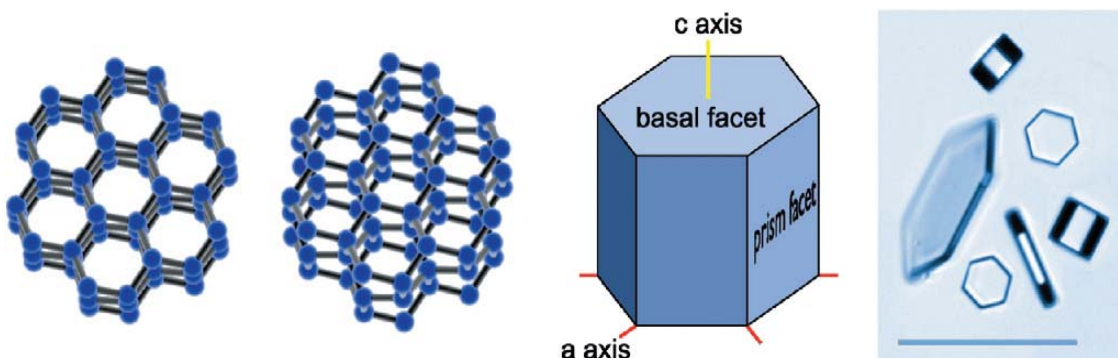


Slika 06: Dijagram oblika snježnih pahuljica naraslih u laboratoriju (U. Nakaya)

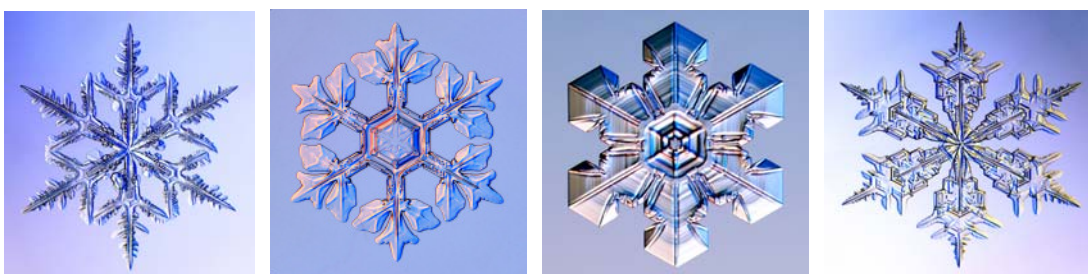
Gotovo istodobno s objavom knjige, na suprotnoj strani Zemlje, u Japanu, pojavio se znanstvenik, Ukichiro Nakaya (na slici niže lijevo), prvi koji je proveo sustavno istraživanje oblika snježnih kristala. Od 1932., radeći na sjeveru Japana, na otoku Hokaido, detaljno je dokumentirao zapažanja svih tipova smrznutih padalina, te ih je jasno identificirao i katalogizirao. Snimao je sve, a ne samo lijepe i skladne kao Bentley. Najviše je, pak, pridonio znanju i znanosti rastući, po prvi puta, 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 napredak, 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'**.

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 stupa 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 naraslih pri niskoj supersaturaciji



Slika 08: Primjerci snježnih pahuljica složenijih oblika naraslih 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 kristalnoj 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 heksagonske 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 nanometarskih 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. Poliedar je oblik je za koji je slobodna energija minimalna na $T = 0$ 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 uobličilo ono što nam donese zimska padalina, svi se slažu da pahuljica nosi zapis odnosno informaciju s mjesta 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. Biologijska 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 proizvede 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 malobrojnim koji ispunjavaju uvjete za tu laskavu titulu. Jeftini su, sveprisutni, kemijski čisti, lako dobavljivi, 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 pomame 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 prelijepe i neobične strukture, koje jednostavno padaju s neba'.

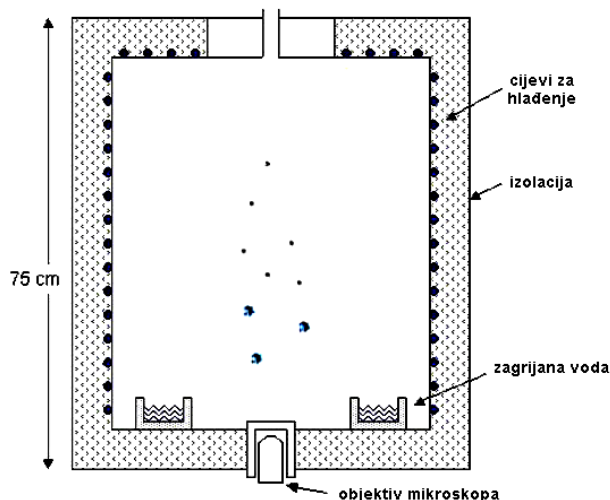
Prof Libbrecht je eksperimentalni fizičar koji zajedno sa svojim suradnicima već petnaestak godina u laboratoriju u kontroliranim uvjetima raste i snima snježne pahuljice.

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 otoplenu sol. 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 supersaturaciju 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



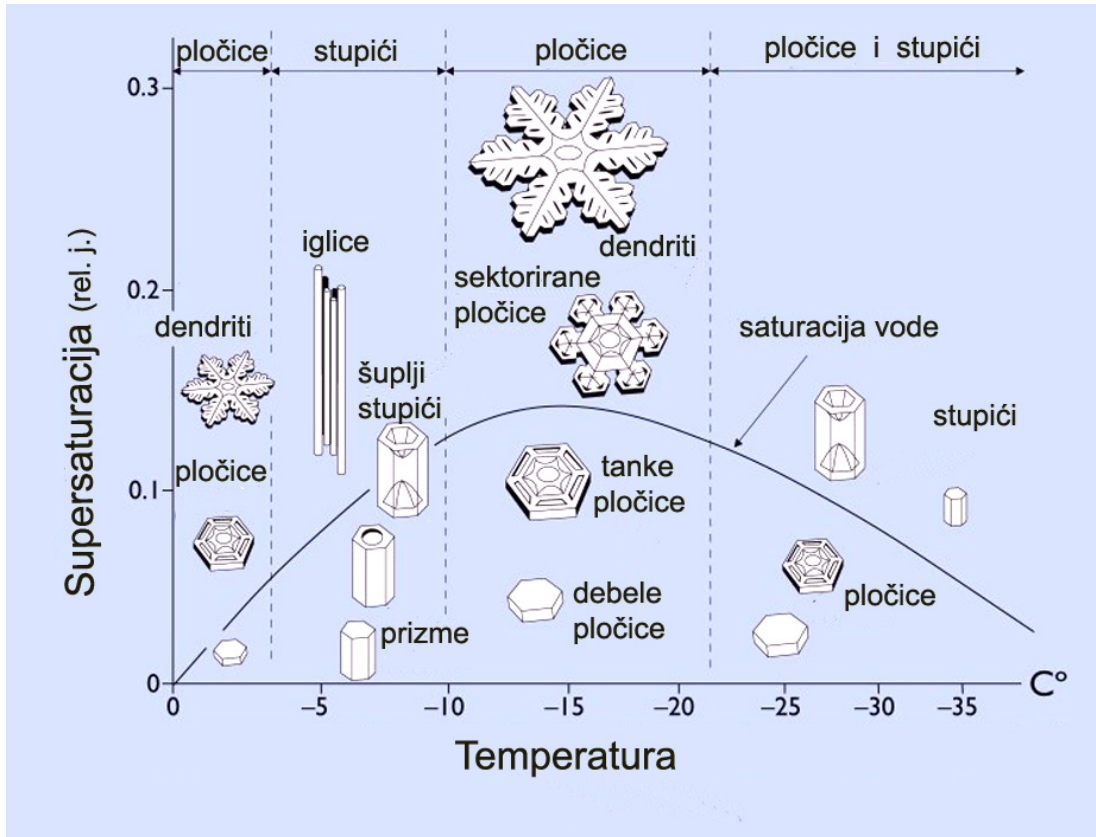
Slika 10: Laboratorij s konvekcijskom komorom

komore nalaze se spremnici s grijačima 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 srebra 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 $100\text{ }\mu\text{m}$) dovoljno su veliki za mjerenja, 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 zečjom dlakom. Jedino na njoj uspijevaao 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 (konceptijski suprotna konvekcijskoj komori), zatim rast na substratu, rast elektrokinetički levitiranih kristala, rast na kristalnim ledenim iglicama i još poneki neobičnih značajki.

2. Dijagram oblika snježnih pahuljica ili morfologijski dijagram

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: Morfologijski 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 jednostavni 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 uvijek s jasno očuvanom heksagonskom 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 uvijek 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 stupačaste i igličaste kristale i jednako naglo natrag za još niže temperature.

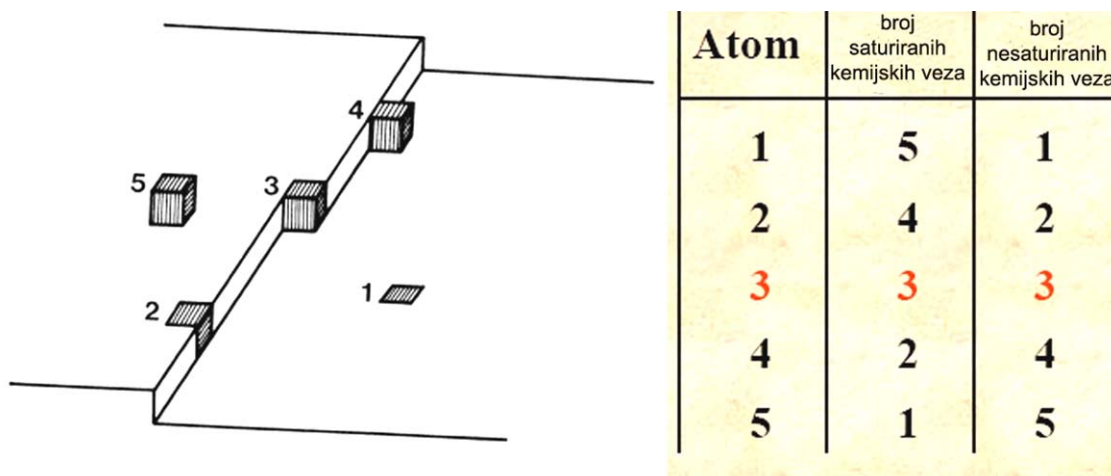
Općenito govoreći, iznimno raznoliki oblici viđeni u snježnim kristalima posljedica su uglavnom njihove zamršene temperaturne ovisnosti brzine rasta. Taj fenomen je uočen pred više od 78 godina, ali je ostao neobjašnjen do današnjih dana.

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 mjesta 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 mjesta 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 mjesta 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 adatomska 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]

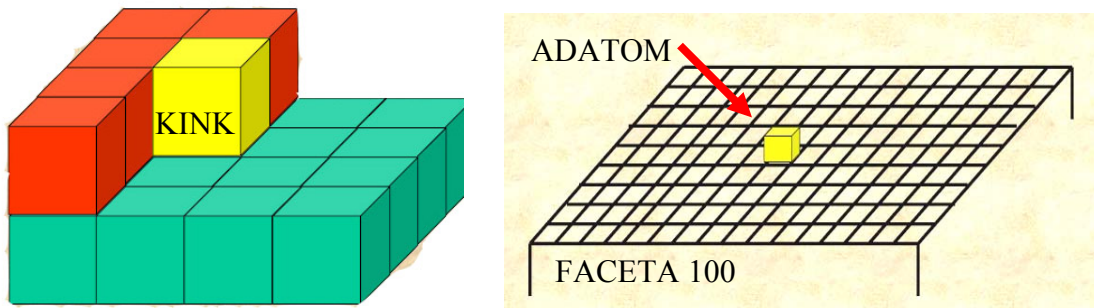
Potpuno suprotna situacija je s položajem broj 1 u kojem je atom najjače vezan za kristal, dakle ima najnižu energiju (5 kemijski saturiranih veza i jedna nesaturirana). Pri rastu taj položaj također ima malo utjecaja na brzinu rasta jer broj takvih mjesta iznimno malen.

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 položaj 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 jako kratko vrijeme da bi se ponovo vratili u paru. Slučaj broja 1 se može zanemariti jer je broj takvih mjesta jako mali u normalnim okolnostima. Pri vrlo brzim 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 strukturom površine: hrapava površina, facetiranje i 2D nukleacija, kinetičko hrapavljenje)

Podsjetimo se da tijekom 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:

- o mikroskopskoj strukturi površine kristalića leda i
- 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/molekularnoj razini utječe na brzinu rasta i konačne oblike kristala

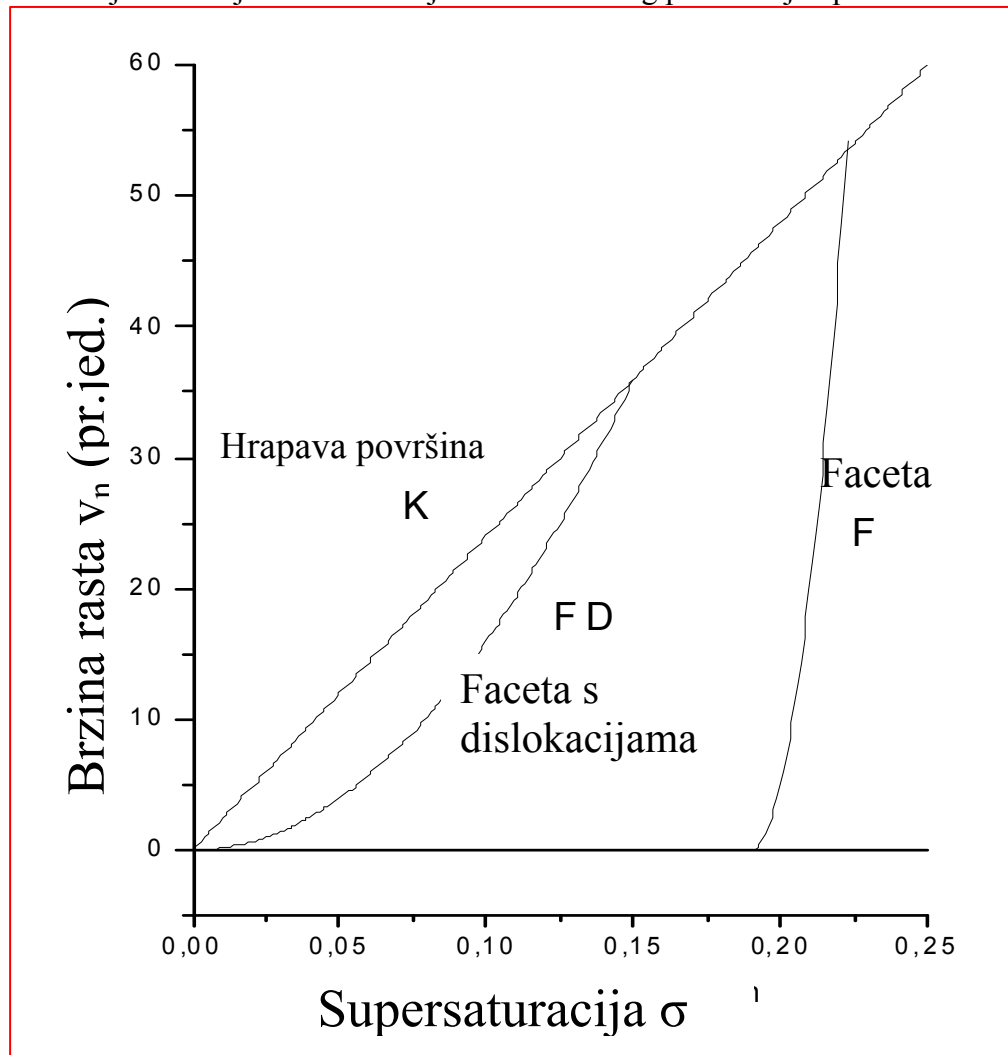
U sažetku prethodne kratke rasprave treba podvući da kristal, da bi monotono rastao, mora imati jako velik broj kink - položaja kako bi u svakom trenutku mogao primiti svaki pristigli atom ili molekulu. Naravno to vrijedi za umjereno jake struje dolazećih molekula na površinu kristala iz okoline. Smještanjem molekula u kink položaje broj kinkova se ne mijenja. Inače broj kinkova ovisi o temperaturi i to samo za niske temperature. Dovoljno daleko od temperature 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 temperature 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.

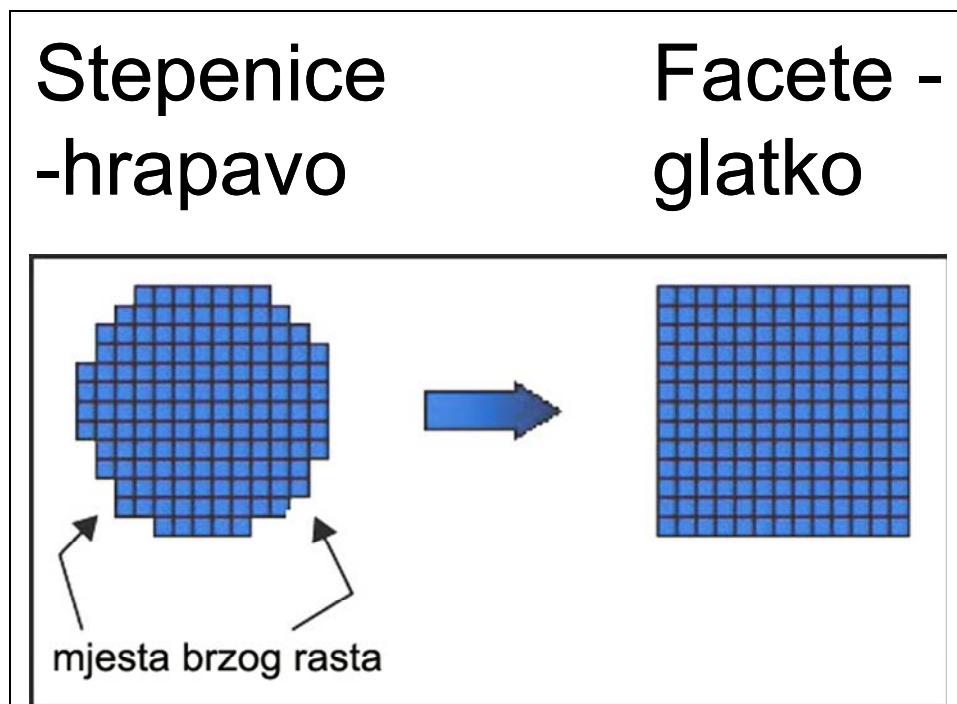


Slika 14: Brzina rasta kristala u ovisnosti o supersaturaciji za tri različita stanja - strukture površine [7]

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 Bolzmanova 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 prijeđe u kaotični. U tim uvjetima proces rasta naziva se **kinetičko hrapavljenje** jer je površina zatrpana strujom nadolezećih 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 otočiće 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 mjesta 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 mukotrpnog 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 ^4He na temperaturama ispod 1.3 K .)**

Daljnje povišenje temperature na oko -7°C povećava kvazitekući 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 daljnjim sniženjem temperature omjer brzina se toliko poveća u korist bazne ravnine da rastu samo igličasti oblici (**vidi Sliku 11**).

S daljnjim 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 prizme 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. Kontrola 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 ugradi u površinu na njeno mjesto difuzijom iz dalje okoline dolazi druga molekula.

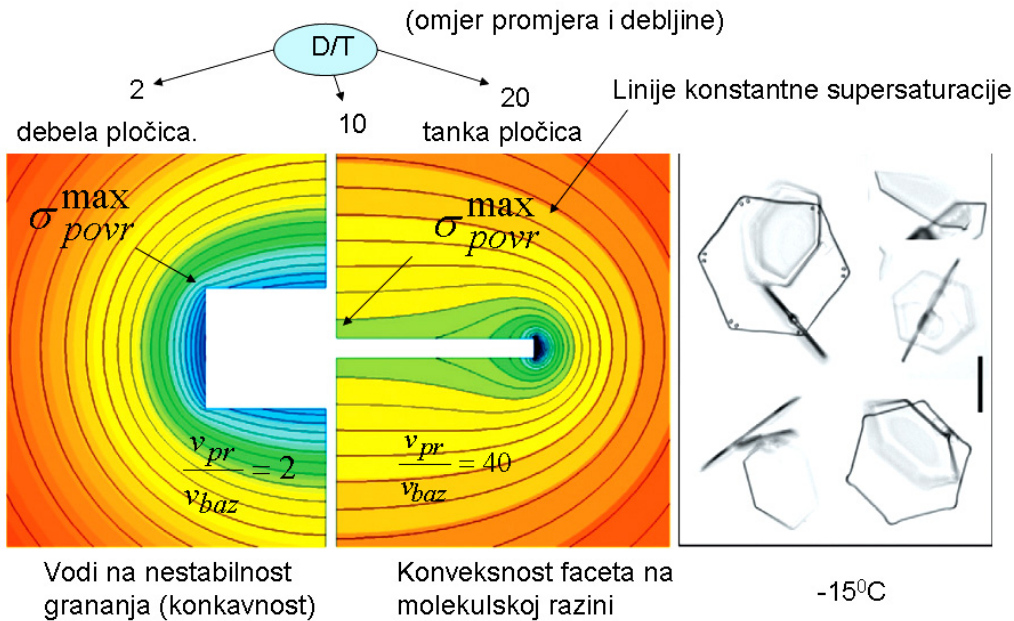
Treba se prisjetiti da su izvor molekula vode fina suspenzija pothlađenih vodenih kapljice u zraku. One su spremnik koji podržava određenu koncentraciju vodene pare ili njen parcijalni ravnotežni tlak,. Svaku molekulu koja se ugradi u kristal nadomješta

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 nadomještaju 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 kristala, 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 kristal 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, materijalnoma dužinom rješenje difuzne jednačbe daje raspodjelu koncentracija u prostoru oko kristala. Ono je sferno simetrično odnosno elipsoidno **koncentracijsko polje**. Koncentracija se radialno 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 (prikazan 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.

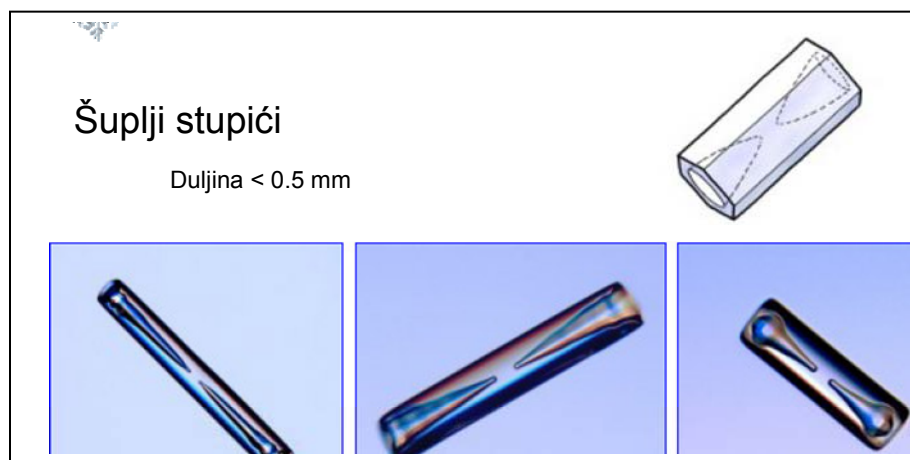
Pretpostavimo, ono što se čini očiglednim pri rastu prizmi malih dimenzija (sve dok prizme izgledaju kao prizme), da su vertikalne brzine rasta ploha konstantne duž pojedine plohe. Zatim, radi očuvanja oblika prizme, treba specificirati omjere brzina rasta bočne i bazne ravnine. Brzine rasta su uostalom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



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

slici treba pretpostaviti omjer 2, a za desnu on je 40. Rješenje jednačbi (Laplaceove i jednačbe 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 atletska disk (bacačka sprava). Opisana analiza ponudila je kvalitativni okvir za razumijevanje pojava oblika mnogih snježnih pahuljica koje rastu u uvjetima umjerene supersaturacije; i onih diskastog napuhnuto 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 konveksnih prizmi jesu heksagonalne pločice kod kojih je promjer bazne plohe 10 puta veći od visine (bočne plohe).



Slika 18: primjerci šupljih stupića [1]

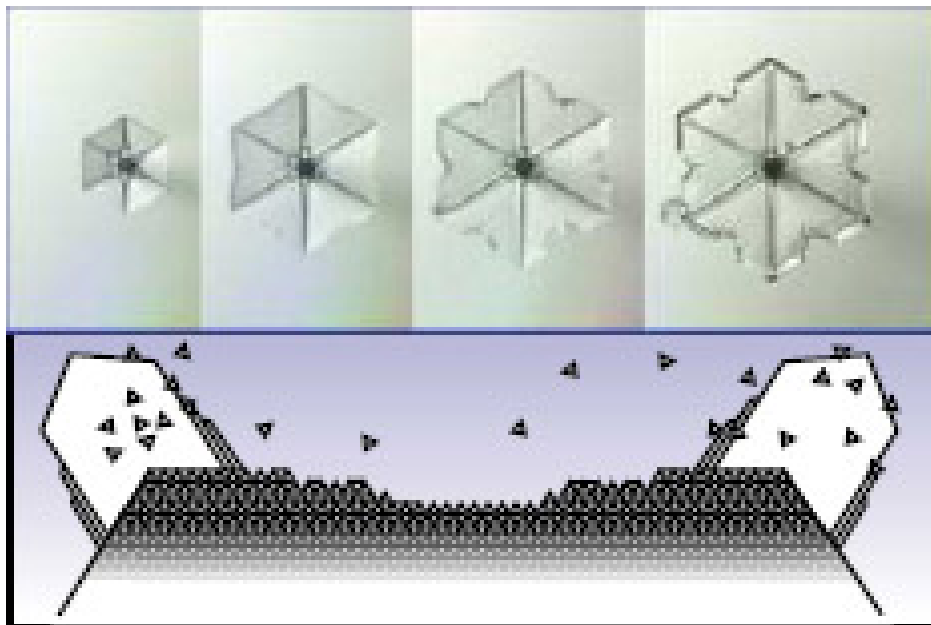
5. Mullins-Sekerka nestabilnost i dendritski rast

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 rektivno nizak. Premete li se značajno vrijednosti navedenih veličina (tlak zraka poraste ili supersaturacija poraste ili kristal značajno naraste) to je istovjetno značajnom smanjenju koeficijenta difuzije.

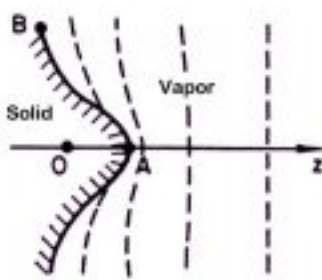
Tada počinju dolaziti do izražaja **efekti mehanizma difuzije**. Naime, pri rastu kristal 'hvata' molekule iz zraka, ali iz bliske okoline koje pak trebaju biti nadomještene onima iz udaljenijih mjesta. To priječi brži rast kristala, ali otkriva proces koji je poznat pod nazivom Mullins-Sekerka nestabilnost. 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 narasle pahuljice pokazuju tako raznolike i razgranate oblike.



Slika 20: Izdanak kristala koji strši 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.



Slika 21: Tipični oblik dendritskog kristala [1]

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 utječu 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 se radi o difuzijom kontroliranom rastu. Najčešće radi se o miješanim 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.



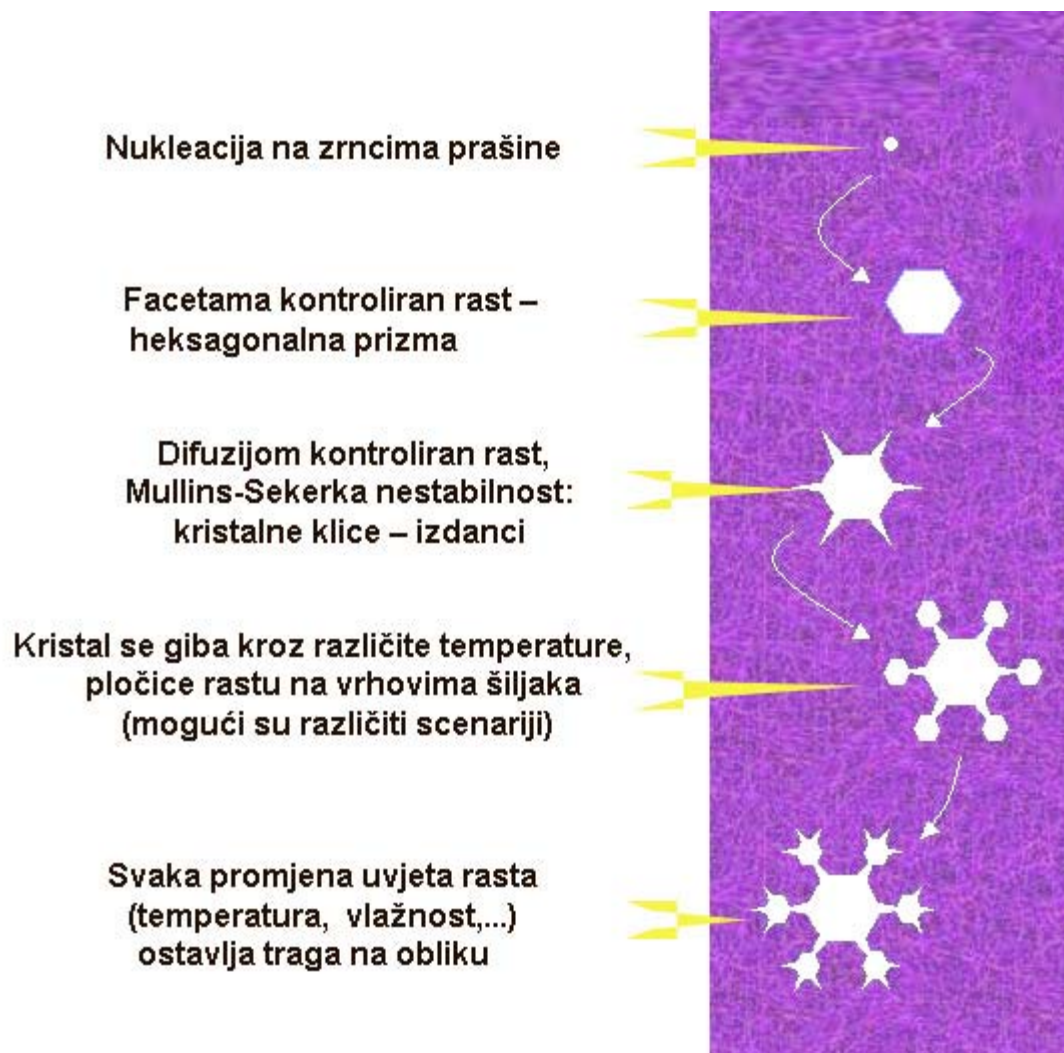
Slika 22: Poštanska marka SAD-a [1]

Treba na kraju podvući da su facetiranje i grananje dva suprotstavljena 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 jednake pahuljice. Ovo razglabanje 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 jednaka primjerka. I uostalom što je to jednako? Na kojoj razini? To i nije samo filozofsko pitanje već traži

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



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 pojavne 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.**



http://www.hfd.hr/ljetna_skola

24. ljetna škola mladih fizičara

ZBORNIK PREDAVANJA FIZIKALNI ASPEKTI VODE



Mali Lošinj, 22. - 28. lipnja 2008.