

TEADUSMÕTE EESTIS  
TÄPPISTEADUSED

Ilmar Koppel, Peeter Saari (vastutavad toimetajad)

Helle-Liis Help, Siiri Jakobson, Galina Varlamova

---

ISBN 9985-50-389-9

© EESTI TEADUSTE AKADEEMIA

*Facta non solum verba*

---

---

# SISUKORD

SAATEKS	
Ilmar Koppel, Peeter Saari .....	7
KOSMOLOOGIA UUES EESTIS	
Enn Saar, Jaan Einasto .....	9
TÄHED – NÄHTAVA UNIVERSUMI PEAMISED EHTUSKIVID	
Laurits Leedjärv .....	21
MAA ATMOSFÄÄR JA KLIMATOLOOGIA	
Kalju Eerme .....	29
SATELLIIDID JÄLGIVAD MAAD	
Andres Kuusk .....	35
ELEMENTAAROSAKESTE FÜÜSIKA EESTIS: TEOORIAST INFOTEHNOLOOGIANI	
Andi Hektor, Kristjan Kannike, Martti Raidal .....	39
TUUMAMAGNETRESONANTS KEEMILISE JA BIOLOOGILISE FÜÜSIKA INSTITUUDIS	
Ago Samoson, Jaan Past .....	47
ELU VÕIMALIKKUS MITTELINEAARSES JA MITTETASAKAALULISES JUHUMUUTLIKUS MAAILMAS	
Jaan Kalda, Romi Mankin, Risto Tammelo .....	53
TAHKISETEOORIA – AINE SÜVASTRUKTUUR ALLUB KVANTSEADUSTELE	
Imbi Tehver .....	63
MATERJALIFÜÜSIKA EESTIS	
Jaak Kikas, Aleksandr Luštšik .....	75
AATOMKIHTSADESTAMINE – ARENGUVÕIMALUS TEHNOLOOGIALE, VÄLJAKUTSE FÜÜSIKALE	
Arnold Rosental, Jaan Aarik, Kaupo Kukli .....	81
UURINGUD SÜNKROTRONKIIRGUSEGA	
Ergo Nõmmiste, Marco Kirm .....	89
BIOFÜÜSIKA –VARJUST VALGUSE KÄTTE	
Arvi Freiberg .....	101
OPTIKA ISESEISVAS EESTIS	
Peeter Saari .....	111
ATMOSFÄÄRI JA MERE DÜNAAMIKA	
Jüri Elken, Arne Männik, Rein Rõõm .....	119
AEROSOODID JA RADIOAKTIIVSUS KESKKONNAS	
Hannes Tammet, Eduard Tamm, Jaan Salm, Enn Realo .....	127

FUNKTSIONAALANALÜÜS EESTIS VIIMASEL KÜMNENDIL	
Eve Oja .....	135
EESTI ALGEBRAISTIDE TÖÖDEST	
Mati Kilp .....	141
MATEMAATILISE STATISTIKA JA TÕENÄOSUSTEOORIA ALASTEST	
UURINGUTEST EESTIS	
Krista Fischer, Tõnu Kollo, Jüri Lember, Ene-Margit Tiit .....	147
NUMBRILINE FUNTSIONAALANALÜÜS	
Gennadi Vainikko .....	153
HAPE-ALUS REAKTSIOONIDE UURIMINE TARTU ÜLIKOOLIS	
Peeter Burk, Ilmar Koppel, Ivo Leito .....	159
TEOREETILISEST KEEMIAST MOLEKULAARTEHNOLOOGIANI	
Mati Karelson, Uko Maran .....	169
ORGAANILINE JA BIOORGAANILINE KEEMIA TARTU ÜLIKOOLI	
KEEMIAOSAKONNAS 2001–2005	
Jaak Järv, Ago Rinke .....	173
KEEMIA KEEMILISE JA BIOLOOGILISE FÜÜSIKA INSTITUUDIS	
Tõnis Pehk .....	181
ASÜMMEETRILINE KEEMILINE SÜNTEES – KLAASPÄRLIMÄNGUST RAKENDUSTENI	
Margus Lopp .....	187
BIOORGAANILINE KEEMIA TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI KEEMIAINSTITUUDIS	
Nigulas Samel .....	193
ELEKTROKEEMIA ARENGUST TARTU ÜLIKOOLIS AASTATEL 2000–2005	
Enn Lust .....	199
ANORGAANILISED POOLJUHTÜHENDID JA ELEKTRIT JUHTIVAD POLÜMEERID –	
ÜHESKOOS JA ERALDI UUTE VÄLJUNDITE OTSINGUL	
Andres Öpik .....	207
TÜÜRITAVATE OMADUSTEGA LAHUSTID	
Mihkel Koel .....	217
KOLLOID- JA KESKKONNAKEEMIA TARTU ÜLIKOOLIS	
Kaido Tammeveski, Toomas Tenno .....	225
KAPILLAARELEKTROFOREES BIOANALÜÜTIKAS	
Mihkel Kaljurand .....	233
AUTORITEST .....	240

Kuidas me saame teada, millega üldse Eesti teadlased tegelevad, kui nad publitseerivad oma töid inglise keeles rahvusvahelistes ajakirjades, teevad välisfirmade tellitud uuringuid või müüvad oma loodud aparate vaikselt Läände? Miks meie riigiametid lasevad maksumaksja raha eest kohalikel n-õ teadmameestel uurida küll poltergeistide, küll Kuu mõju liiklusohutusele, aga tõsiste õnnetuste juhtudes ei tea-taipa oma otsustes-tegudes tugineda omamaisele teaduskompetentsile – kui meenu-tada kas või Pärnu lahe veetõusu või looderanniku õlireostuse lugusid? Jättes siinkohal niisugused küsimused vastusteta õhku rippuma ja laskumata ka süüdlaste nimetamise, tõdeme lihtsalt, et mitte kuidagi pole liiast, kui teadlased võtavad vaevaks ilmutada eesti keeles oma tööde tutvustusi.

Käesolev kogumik on kolmas Teaduste Akadeemia poolt välja antavas sarjas “Teadusmõtte Eestis”, mis tutvustab meie teaduse taasiseseisvumise järgset arengut ja milles on juba ilmunud ülevaated tehnikateadustest (2002) ning arstiteadusest (2005). Ehkki tänavune kogumik on pühendatud täppisteadustele, võib ka siit leida ühendavaid viiteid nimetatud kahe kogumiku temaatikasse, mis on loomulik, sest mitmed meie uurimissuunad on tegelikult interdistsiplinaarsed. Täppisteadustes Eestis võib varem, eelmise sajandi lõpukümnen-deil tehtust leida ülevaated TA 60ndale juubelile pühendatud kogumikus (1998).

Täppisteaduste uurimisobjektid – probleemid ja keelgi – on teadupärast sedavõrd abstraktsed ja keerulised, ja mida teoreetilis-matemaatilisema valdkonnaga tegemist, seda enam. Nii et isegi erialalt kaugematel kolleegidel on raske mõista tehtud teadustöö mõtet ja sisu. Rääkimata muul alal kõrghariduse saanud inimestest või laiema publikust. Kogumikku kavandades ja autorkonda kaasates oli meie nägemuseks, et artiklid peaksid olema temaatika keerulisusse takerdumata kas või osati üldloetavalt kirjutatud, peaks leitama kuldne

kesktee aruandestiili ja populaarteadusliku oopuse vahepeal, et tulemuseks oleks võimalikult laiale lugejaskonnale arusaadavad ülevaated taasiseseisvunud Eesti täppisteadustes tehtavast ja saavutatust. Konkreetselt näeme selle kogumiku adressaadidena kolleegide-täppisteadlaste kõrval just teiste teadusalade esindajaid ja kõiki neid, kes on või oma ametiülesannete tõttu peaksid olema huvitatud terviklikust ettekujutusest täppisteaduste seisust riigis. Kuivõrd valminud kogumik oma ülesannet täidab, jääb mõistagi iga lugeja enda otsustada. Eeldamata, et igauks kõikidesse artiklitesse ühtmoodi huviga süüvib, loodame siiski, et ka põgus kogumiku läbivaatamine annab mingi pildi meie täppisteaduste haardest, mõjukusest maailmateaduses ning praktilisest väljundist.

Artiklite järjestus on jämedas jaotuses lihtne:

- füüsika
- matemaatika
- keemia

kokku 30 artiklit.

Peenemas jaotuses algab füüsika osa astrofüüsikast ja muist otseses või kaudses mõttes kõrgel üle pea olevaga tegelevaist uurimisaladest, järgneb rida maistele-materiaalsetele objektidele pühendatud ülevaateid materjaliteaduslikest uuringutest kuni tehnoloogiliste ja aparaadiehituslikeni, esindamata pole ka bio- ning keskkonnafüüsika.

Neli artiklit on pühendatud matemaatikale – nii päris “puhtale” kui ka rakenduslikumale.

Keemia ja materjaliteaduse alaseid alus- ja rakendusuringuid tutvustavad 11 artiklit, mis annavad linnulennulise ülevaate Eesti teadlaste viimase aja töödest ja tegemistest uute efektiivsete ja keskkonnasõbralike elektroonika- ja energeetikamaterjalide, superhappeliste ja -aluseliste reagentide, kõrgefektiivsete ja selektiivsete katalüsaatorite ning bioaktiivsete ainete disaini, väljatöötamise, rakenduste ning omaduste uurimise valdkonnas.

Kui lõpetuseks pöörata pilk globaalsete arengute taustale, siis näeme algamas täppisteaduste arendamise uut spiraalikeerdu. Kui 1990ndate alguses riikide eelarveelistusi mõjutasid “ajaloo lõpu” meeolud ja postmodernistlikult arrogantne hoiak täppisteaduste suhtes, siis alanud sajand globaliseerumise, uute probleemide ja jõuvahekordade tekkega on prioriteete tunduvalt muutnud.

Nii on USA 2007. a eelarveprojektis füüsikaga seotud teadused *the big winners* ja seda mõne teise, vahepeal heldelt finantseeritud teadusala arvel. Energeetika arendamisele suunatud uuringute osas on kasv seejuures tervelt 14%. Selline prioriteetide nihe leiab aset ka EL teadusrahastamises, mis

on pealegi, võrreldes USAga, suhteliselt suurenevas. Ka Eestis hakkavad suhtumised “kõvadesse” ja “pehmematesse” teadustesse tasakaalustuma – kes näiteks oleks võinud veel aasta tagasi uskuda, et meie avalikkuses tekib mitte ainult arutelu, vaid ka suur protsent tuumajaama ehitamise pooldajaid.

Kas Nobeli preemia võiks kunagi Eestisse tulla või leiame me lõpuks oma Nokia, jäägu siinkohal ennustamata. Kuid optimismi teadmispõhise ühiskonnani jõudmise suhtes sisendab hiljuti veel uskumatuna tundunud fakt, et füüsikabuss ja selle noored tegijad on koolilaste seas sedavõrd oodatud ja populaarsed, et algselt vaid Füüsika Aastaks 2005 mõeldud ettevõtmine kogub tuure üha juurde.

Vastutavad toimetajad

*Ilmar Koppel*

Eesti Teaduste Akadeemia bioloogia, geoloogia ja keemia osakonna juhataja

*Peeter Saari*

Eesti Teaduste Akadeemia astronoomia ja füüsika osakonna juhataja

# KOSMOLOOGIA UUES EESTIS

*Enn Saar ja Jaan Einasto*

Tartu Observatoorium

Astronoomia, eriti kosmoloogia, on selgelt rahvusvaheline teadus. Uurimisobjektiks on meil ainult üks Universum, ja seda isegi kõigi galaktikate kõigi planeetide kosmoloogidele. Omariikluse taastamisega muutus loomulikuks teadlaste vahetus, töö teistes maades, kergenes infovahetus. Me osalesime rahvusvahelises koostöös ka NL päevil, kuid siis oli osalemine keeruline ja vintsutav.

Kaasaegse kosmoloogia omapäraks on samuti see, et praktiliselt kogu vaatlusmaterjal tuleb mahukatest rahvusvahelistest projektidest (kosmoteleskoobid ja spetsialiseeritud ühisprojektid) ja see tehakse kohe kättesaadavaks kõigile astronoomidele. Viimase paari aastakümne infovõrkude arenguta poleks see võimalik olnud, praegu aga komplekteeritakse mitut “virtuaal-observatooriumi” uute andmete saamiseks, samuti luuakse kogu taevast ja kõiki lainepikkusi haaravaid astronoomilisi andmebaase.

Eesti kosmoloogide põhisuunal – Universumi suuremastaabilise struktuuri uurimisel – on põhiliseks infoallikaks galaktikate kauguste (eemaldumiskiiruste) kataloogid. Selleks leitakse sadade tuhandete galaktikate spektrid. Fiiberoptika võimaldab registreerida üheaegselt mitmesaja galaktika spektrid. Spektrijoonte punanihete põhjal leitakse galaktikate kaugused. Kauguste määramise aluseks on eelmise sajandi esimesel poolel kindlaks tehtud maailma paisumine, seejuures on galaktikate eemaldumiskiirused võrdelised nende kaugustega. Kui spekter on määratud, on võimalik teada saada mitte ainult galaktikate kaugused, vaid ka nendes toimuvad protsessid: täheteked, aktiivse tuuma olemasolu jne. Viimane valminud kataloog (2dF Ülevaade Austraaliast) sisaldab andmeid umbes veerand miljoni kauge galaktika kohta. Lähiajal valmiv Sloani Ülevaade (SDSS) USAst on seadnud eesmärgiks üle miljoni galaktika kauguse

mõõtmise. Vaatlusandmete maht on viimase kümnekonna aasta jooksul kasvanud pea tuhat korda, see aga võimaldab esitada hoopis uusi küsimusi ja saada hulga täpsemaid vastuseid.

Galaktikate kaardistamise kõrval on teiseks peamiseks infoallikaks Universumi kohta nn reliktkiirgus, Universumi kuumast algetapist pärinev sentimeeterlaineline raadiokiirgus. Selle mõõtmise annab olulist infot Universumi kauge mineviku kohta. Kuna kiirgus on väga nõrk, mõõdetakse seda enamasti satelliitidelt. Praegu tiirleb kaugel Maa varjus ümber Päikese NASA satelliit WMAP, mille iga-aastaseid mõõtmistulemusi oodatakse suure huviga. Varsti, 2007. aastal, peaks orbiidile saadetama Euroopa satelliit Planck, hulga tundlikum ja parema detailide eristamisvõimega.

Oluline tulevikuprojekt on Gaia – kosmoteleskoop –, mis paneb paika meie Galaktika struktuuri, mõõtes miljardi tähe kaugused, heledused jm. Gaia on plaanitud orbiidile saata 2011. aasta paiku.

Nii galaktikakaardid kui reliktkiirguse andmed on loomulikult ka Eesti kosmoloogide käsutuses, ja meie töö – Universumi mõistmine ja kirjeldamine – põhinebki neil andmetel. Uuemates projektides lööme ka ise kaasa – Plancki missiooni ettevalmistamisel koos kolleegidega Soomest, Tuorla Observatooriumist, ja Gaia projektis mitme rahvusvahelise komisjoni raames. Pea kõik meie kosmoloogid ja galaktikafüüsikud töötavad Tartu Observatooriumis, kuid neid leidub ka Tartu Ülikoolis ja Maaülikoolis. Lisaksime veel, et kaasaegne kosmoloogia on väga kirju. See artikkel kirjeldab nn lähedast (hilisevõitu) kosmoloogiat, Martti Raidali jt ülevaates kirjeldatakse aga väga varast kosmoloogiat.

Sageli küsitakse meie käest, milleks see uurimine hea on? Vastus on lihtne: me tahame teada saada, kuidas maailm meie ümber on ehitatud. See on

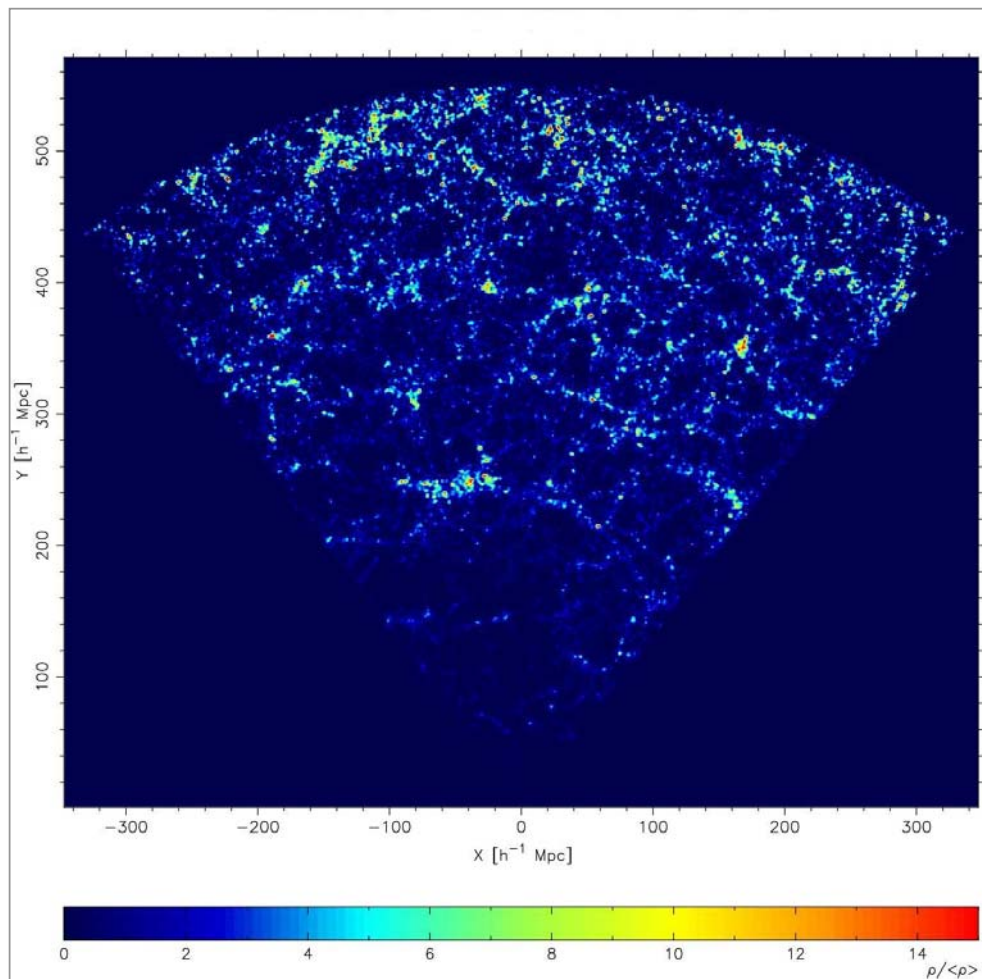
vajalik elus paremaks toimetulekuks, sest vaid looduse omadusi paremini tundes suudame neid kasutada. Tänapäeval pole me ainult teadmiste kasutajad, vaid meil on võimalus osaleda ka kaas-aegse maailmapildi kujundamisel.

### SUPERSTRUKTUUR

Meie viimase kümnendi tulemustest on vast kõige enam tuntud Universumi suuremastaabilise ehk superstruktuuri uurimine. See on struktuur, mille tüüpilised mõõtmed on 100 Mpc suurusjärgus; 1 Mpc (megaparsek) on 3 miljonit valgusaastat.

Kaugus lähima hiidgalaktikani (Andromeeda galaktika) on näiteks ainult 0,8 Mpc, vaid sadu kordi väiksem vaadeldava Universumi koguulatusest.

Praeguseks ajaks on kosmoloogid harjunud faktiga, et sellistes skaalades polegi enam isoleeritud objekte, on vaid ühtne suurte tühikute ja pikkade haraliste kettide (galaktikate superparvede) võrgustik. Joonis 1 toob näite sellest võrgustikust – kujutatud on galaktikate asukohad suhteliselt õhukeses, mõne Mpc paksuses kihis. Igale galaktikale vastab vaid punktike.

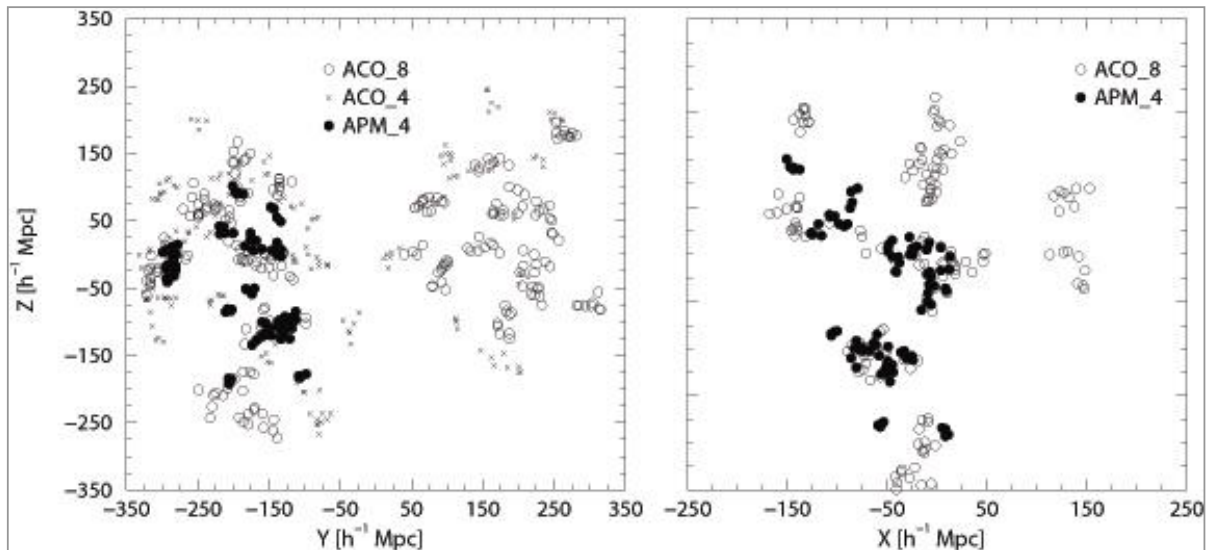


Joonis 1. 2dF galaktikate ülevaate põhjal arvutatud heleduse jaotus.



Nagu näete, on kujutatud kihis galaktikaid palju ja võrgustik ise üpris amorfne. Selle täpne kirjeldamine on siiani probleemiks ja sellega me tegeleme. Jooniselt on veel näha, et peale kettide leidub galaktikate jaotuses ka kompaktsed kogumeid,

galaktikagruppe ja -parvi. Neid on mitmesuguse suurusega – osa koosneb vaid mõnest galaktikast, aga on ka parvi, milles ligi tuhat galaktikat. Kui me uurime rikaste galaktikaparvede ruumjaotust, näeme hoopis intrigeerivat pilti (joonis 2).



Joonis 2.

Rikaste galaktikaparvede jaotus põhja- ja lõunapoolkeral. Abelli kataloogi andmete põhjal leitud ning rikastesse superparvedesse kuuluvad parved on märgitud tühjade rõngastega, APM kataloogi andmete põhjal leitud ning rikastesse superparvedesse kuuluvad parved on joonistatud täidetud rõngastega.

Nagu ka teile kohe silma torkab, näib see võrgustik kenasti regulaarne (ruuduline, ruumis kuubiline) olevat. 1990ndate keskpaiku kutsus see väide esile hulga poleemikat. Jaan Einasto juhtimisel töötanud teadurid, kes võrgustiku leidsid, uurisid seda põhjalikult ja näitasid, et see on reaalne kuubiline struktuur, 120 Mpc perioodiga. Jaan Einasto, Maret Einasto, Erik Tago ja Veikko Saar said töö eest Eesti teaduspreemia. Tulemus on üllatav, sest pole veel pakutud ühtegi Universumi varase ajaloo varianti, mis maailma sihukese hirmsuure kuupvõre tekitaks. Kuid see tulemus pole ainuke viide imelikule regulaarsusele Universumis, neid on leitud teisigi, ja kõik on siiani seletamata. Ootame uusi vaatlusandmeid, et saaksime teada, kuidas Universum tegelikult välja näeb. Siiani tun-

neme hästi ainult oma lähedast ümbrust, vaid 300–600 megaparseki (kahe giga-valgusaasta) kauguseni.

Selliseid suuri galaktikaparvede ja galaktikate kogumeid nimetatakse superparvedeks. Superparved on kõige suuremad seni teadaolevad objektid Universumis, moodustades koos suurte tühikutega ühtse võrgustiku. Selle võrgustiku omaduste uurimine ja võrgustiku tekke kirjeldamine on olnud Tõravere kosmoloogide üks põhiteemasid. Tuntud on Maret Einasto poolt koostatud superparvede kataloog, eraldi töödetsüklil on pühendatud tühikute uurimisele.

Nagu esimesel joonisel näha, on just tühikud kõige paremini isoleeritud, kõige kompaktsed ja seepärast kõige paremini kirjeldatavad struktuuri-

elemendid. Uurides tühikute dünaamikat, leidsime 1990ndate alguses, et kuigi tühikud on hiiglasuurid, annavad nad kogu Universumi tihedusse vaevalt 15% vaadeldavast tihedusest. Siit tuli ka ennustus, et Universumi keskmine tihedus – põhiline suurus, mis Universumi evolutsiooni määrab – on oluliselt alla nn kriitilise. Praegu on see üldtunnustatud fakt. Koos noorte kolleegidega Saksaamaalt uurisime tühikute omadusi ja modelleerisime nende arengut. Tühikud pole päris tühjad, peale tumeaine leidub seal ka galaktikaid ja nõrku galaktikaketten. Nende omadustes on paremini säilinud jäljed kaugest minevikust.

Üks selle töö osalistest oli Mirt Gramann, kes sel ajal andeka noorteadlase stipendiumi saanuna Princetoni töötas. Struktuuri arengu kirjeldamise loomuliku jätkuna avaldas ta artiklid Universumi kiirustevälja arengust, mida tsiteeritakse siiani. Kiirustevälja on oluline mitmes aspektis: dünaamikas on see põhiline mootor, mis vaadeldud struktuuri tekitab, vaatlusandmetesse toovad dünaamilised kiirused aga hulga raskelt kirjeldatavaid muutusi. Üheks näiteks on nn “jumalasõrmed” – nii näevad välja galaktikaparved, mis vaatluskataloogide toorversioonides süüdistavalt meie poole näitavad. Seda, et need sõrmed ei näita galaktikate tegelikke asukohti, rõhutas esimesena Jaan Einasto ja pakkus viisi, kuidas galaktikakaarte parandada. Mirt Gramann kasutas Princetoni ajal juba rafineeritumat viisi noist sõrmedest vabanemiseks. Korraliku, statistiliselt põhjendatud algoritmi sõrmede tegeliku kuju leidmiseks ja reaalsete galaktikakaartide koostamiseks esitas oma magistritöös Lauri Juhan Liivamägi sel aastal.

Peale parvesõrmede moonutavad vaadeldavaid galaktikakaarte ka need liikumised, mis tekitavad superparvi – suuremastaabilised galaktikate ja galaktikaparvede voolud. Mirt Gramann uuris neidki vooge ja esitas retsepti tegelike galaktikakaartide saamiseks. Kuna probleem on oluline, on seda meil hiljemgi uuritud. Väga põhjaliku uurimistöö tegi sel teemal Veikko Saar, kes oma Oxfordi-aastal koostas terve taeva tiheduskaardi vastvalminud PSCz galaktikate punanihete ülevaate põhjal. Töö avaldati küll alles pärast tema surma, kuid on siiani jäänud üheks põhjalikumaks nn Wieneri

filtri meetodika rakenduseks ruumstruktuuri leidmisel. Ta leidis mitmeid uusi superparvi, millest kaks ta sõbrad temanimeleiks ristisid.

Tühikute uurimine viis meie kosmoloogid loogilise jätkuna uurima, kuidas üldse galaktikagrupid ja -parvede asukoht suure struktuuris mõjutab nende omadusi (nn ümbruse mõju probleemmatika). Põhivedaja on siin olnud Maret Einasto, kes kaitses sel teemal oma doktoritöö (üks vähestest astronoomiadoktori kraadidest, mille Tartu Ülikool välja andis, enne kui mõisteti, et see ei klapi muu kraadihierarhiaga). Kui Maret Einasto koos kolleegidega (nii Tõraverest kui mujalt ilmast) seda rida alustas, oli oluliseks probleemiks leida galaktikate omaduste sõltuvus ümbruse ruumtihedusest. Praegu uuritakse galaktikagrupid omaduste sõltuvust ümbrusest. Leitud vaatlusseosed on olulised, piiramaks teoreetilisi võimalusi galaktikate ja nende kogumike tekkeks. Ja nagu ikka, on meie põhieesmärgiks kontrollida, ja kui õnnestub, siis ümber lükata kaasaegse välja-teooria poolt pakutavaid Universumi varase arengu versioone. Las füüsikud ehitavad kiirendajaid, ka see töö, mida eestlased Martti Raidali eestvedamisel CERNis teevad, on Universumi mõistmisele äärmiselt oluline. Me kasutame erinevaid teid, eesmärk aga on ühine – maailma mõistmine.

## GALAKTIKAPARVED JA -GRUPID

Kuigi suured tühikud torkavad vaadeldavates galaktikakaartides kõige enam silma ja objektide ehitus (morfoloogia) on järgmine silmatorkav omadus, on struktuuri põhielementideks siiski galaktikaparved ja -grupid. Galaktikaparvedesse kuulub ligi tuhat nn hiidgalaktikat (nagu meie endi kodugalaktika), peale selle veel hulgi väiksemaid kääbusgalaktikaid, gruppidesse vähem. Galaktikaparved paistavad kaugelt silma ja enamasti on nad hästi näha ka röntgenkiirguses.

Kuna galaktikaparved on nii hästi vaadeldavad, on nad sobivad objektid struktuuri tekke ja arengu uurimiseks. Galaktikaparvi on Tõraveres kaua uurinud Erik Tago, kes koos oma kolleegi Heinz Andernachiga Mehhikost koostas uue ja siiani kõige inforikkama galaktikaparvede kataloogi. Galaktikaparvi vaadeldakse mitme projekti raa-

mes, saadud tulemused on aga tihti eri mõõtesüsteemides. Seetõttu on Tago ja Andernachi koondkataloog parveuurijatele suureks abiks. See on olnud mitme uurimistöö algmaterjaliks nii meil kui mujal. Ja kuna parvede vaatlused pole lõppenud, kestab töö kataloogi täiendamisel edasi.

Üks parvedega seotud uurimissuund, millega mitu aastat tegelesid Mirt Gramann ja Ivan Suhhonenko, on parvede kiiruste uurimine. Kuigi parved on väga massiivsed ja galaktikate tasakaalulised dünaamilised kiirused neis ulatuvad paari tuhande kilomeetri sekundis, liiguvad nad ka tervikuna. Parvede liikumiskiirused on paarisaja km/sek kandis ja need liikumised määravad superparvede arengu. Gramanni ja Suhhonenko töö on seni küll olnud numbriline modelleerimine, sest vaatlusandmeid parvede kiiruste kohta on veel vähe. Mudelite võrdlemine vaatlustega lubab kontrollida Universumi parameetreid, eriti selle keskmist tihedust ja tumeenergia osa.

Järgmine struktuuriühik kosmoloogilises hierarias on galaktikagrupid. Need on parvedest väiksemad, koosnedes mõnest galaktikast kuni sajani, kuid palju levinumad. Seega on gruppide ehitus ja areng ajas tüüpiline kogu struktuuri arengule. Ka on tihti galaktikate ruumjaotuse asemel kasulik uurida gruppide jaotust, sest keskmistamisega kaovad kiirusmoonutused grupi mastaabis. Grupi definitsioon ja grupikataloogi moodustamine on aga keeruline probleem, mille üle vaieldakse tänini. Häda on selles, et kaugemates gruppides näeme ainult heledamaid galaktikaid ja selleks, et kauged grupid lähedastega võrreldavad oleksid, tuleb gruppi kuuluvuse reegleid kaugusega muuta.

Me oleme Tõraveres grupikatalooge varemgi teinud, kuid uute vaatlusprogrammide materjalil saab neid moodustada tunduvalt suurema ruumala jaoks ja täpsemini. Praeguseks on meil paariaastase töö tulemusena leitud arvatavasti parim retsept ja Erik Tago eestvedamisel on valminud parim grupikataloog hiljutise nn kahekraadi ülevaate jaoks (2dFGRS). Grupikataloog uue Sloani ülevaate kohta on meil koostamisel.

Teiste vaatlusmaterjalide põhjal uuritavate gruppide kõrval uurime lähedasi gruppe ka ise. Kuna

need on lähedal, on nende omadused, struktuur ja füüsikalised interaktsiooniprotsessid neis hästi uuritavad. Õppides siinsetest gruppidest, saame ennustada, kuidas kaugemad välja võiksid näha ja mõista gruppide teket ning arengut. Lähedaste gruppide uurimine on olnud pikka aega Jaan Venniku meelisteema. Koos kolleegidega Heidelbergist kasutab ta selleks Euroopa üht suurimat, Hispaanias asuva Calar Alto observatooriumi 3,5 meetrist teleskoopi. Eriti põhjalikult on Jaan Vennik uurinud madala pindheledusega kääbusgalaktikaid. Neid on gruppides palju, aga veidikegi kaugemal neid enam vaadelda ei saa. Peale nende omaduste uurimise on oluline tuvastada, kas nad antud gruppi kuuluvad või mitte. See on lähedaste objektide jaoks keeruline probleem. Kuna objektid on väga nõrgad, pindheledus tihti allpool öötaeva heledusfooni, nõuab vaatlemine hoolikust ja edasist filigraanset andmetöötlust.

## STRUKTUURI STATISTILINE KIRJELDAMINE

Struktuuri kartograafia ja selle koostisosade (galaktikaparvede ja -gruppide) füüsika kõrval on kosmoloogias traditsiooniliselt tähtsaks uurimissuunaks struktuuri statistiline kirjeldamine. See avab kõige otsema tee vaatlusmaterjali võrdlemiseks kosmoloogiliste mudelitega ja suuremastaabilise struktuuri arengu teoreetiliste ennustustega. Kuna kosmoloogiline struktuur on kas kahe- (taevakaardid) või kolmemõõtmeline (galaktikaülevaated), on see metodoloogia ruumstatistika osa ja oluline rakendusväli. Nii oluline, et mitmedki meetodid on kosmoloogias arendatud enne kui ametlikus statistikas. Kosmoloogide ja statistikute koostöö on väga tihe.

Selle koostöö hõlbustamiseks avaldasid Vicent Martinez (Valenciast) ja Enn Saar monograafia, kus kirjeldasid kõiki galaktikate ruumstatistikas kasutatavaid meetodeid, andsid ülevaate vajalikust kosmoloogilisest aparatuurist, kirjeldasid vaatlusvalimeid. Raamat on ainuke selleteemaline monograafia. See ilmus aastavahetusel 2002–2003 rahvusvahelises kirjastuses Chapman & Hall/CRC Press ja sai head retsensioonid. Raamatu valmimist toetas ka Eesti Teaduste Akadeemia.

Kõige levinum galaktikajaotuse statistika on korrelatsioonifunktsioon, mis iseloomustab kuhjumist punktjaotustes. Selle hindamisega olime juba ammu tegelenud, neil aastatel otsisime aga korrelatsioonifunktsioonis jälgi ruumilistest perioodilisustest. Veikko Saar arendas uue meetodi korrelatsioonifunktsiooni võngete uurimiseks ja näitas, et võnked suurtel skaaladel on reaalsed. Abelli galaktikaparvede jaoks näitasid seda veidi hiljem teised meie kosmoloogid eesotsas Erik Tagoga. Praegu on neid nn barüonvõnkeid avastatud ka galaktikate jaotuses. Nad on näha väga suurtel galaktikate omavahelistel kaugustel, kus kuhjumissignaal juba nõrk, nõudes loomulikult suuri vaatlusruumalasid.

Korrelatsioonifunktsiooni kõrval on teiseks populaarseks kirjeldusfunktsiooniks võimsusspekter, mis näitab eri skaaladega struktuuri amplituudide suhet kosmoloogilistes tihedusväljades. Seda saab otse seostada teoreetiliste ennustustega, mistõttu selle funktsiooni vaatluslik määramine on väga oluline.

Üks varasemaid töid galaktikajaotuse võimsusspektri määramise kohta on pärit Mirt Gramanni ja Jaan Einasto sulest. Praeguseks ajaks on see tegevus muutunud pea omaette tööstusharuks. Jaan Einasto osavõtul ilmus rahvusvahelises koostöös mitu artiklit võimsusspektri määramisest uute andmete põhjal. Need näitasid veenvalt, et spekter pole nii sile, nagu kalduti arvama, vaid selles on olemas teravad detailid, mis vastavad eelisskaaladele ruumstruktuuris.

Nimetatud tööd põhinesid galaktikaparvede kataloogidel. Need katavad küll suuri ruumalasid, kuid kuna parvi pole palju, on ka saadud tulemused küllaltki ebatäpsed. Praeguse kõige täielikuma, Sloani heledate galaktikate ülevaate materjalidele tuginedes, leidis Gert Hütsi nn barüonvõnkumised galaktikate võimsusspektris, mille olemasolu oli siiani kaheldav. Need võnkumised on määratud algtingimuste poolt. Hütsi tulemus näitab, et struktuuri areng ei kustuta täielikult esialgset olekut, infot algsetest kiirus- ja tihedusväljadest.

Kuna vaadeldavas ruumstruktuuri mustris on näha korruga väga paljusid skaalasid, on selle kirjeldamiseks tarvis erilist matemaatilist aparatuuri. Enn Saar ja Jaan Einasto koos kolleegidega mujalt olid esimesed, kes pakkusid välja struktuuri multifraktaalset kirjeldamist. Nad katetasid seda mudelitel ja uurisid vaatlusvalimite fraktaalsete omadusi. Need tööd leidsid laialdast vastukaja ja tekitasid tõsist huvi isegi fraktaalide isas B. Mandelbrotis. Töid sel suunal ilmub siiani. Fraktaalide rakendamist takistab vaid fakt, et meie poolt vaadeldav heledusvahemik on veel liiga väike ja fraktaalsust näeme liiga väikeses skaalavahemikus. Kui tulevikus massiliselt kääbusgalaktikaid vaatlema hakkame, võivad fraktaalid kosmoloogias jälle populaarseks muutuda.

Teine matemaatiline uuendus, mida Vicent Martinez ja Enn Saar kosmoloogiliste vaatluste uurimisel kasutasid, olid nn lainikud, lokaalne sagedusanalüüs. Standardne sagedusanalüüs, nn Fourier teisendus, kirjeldab jaotusi eri lainepikkustega lainete summana, mis aga pole seotud konkreetse asukohaga ruumis. Lainikud on lokaliseeritud nii ruumis kui sagedustes ja seepärast väga sobivad mustrite analüüsiks. Martinez ja Saar rakendasid neid ainejaotuse maksimumide tüüpide uurimiseks, praegu rakendab neid Juhan Liivamägi parvesõrmede eraldamiseks galaktikakaartidest. Ka Martinez ja Saar on lainikute juurde tagasi tulnud, rakendades neid tihedusväljade morfoloogia uurimisel.

Tihedusvälja morfoloogia ehk mustri uurimine lubab määrata selle päritolu. Osutub, et hüpotees, mille järgi esialgne tihedusväli on Gaussi väli, ennustab ka tihedusjaotuse mustri, tühikute ja tihendite võrgustiku iseloomu.

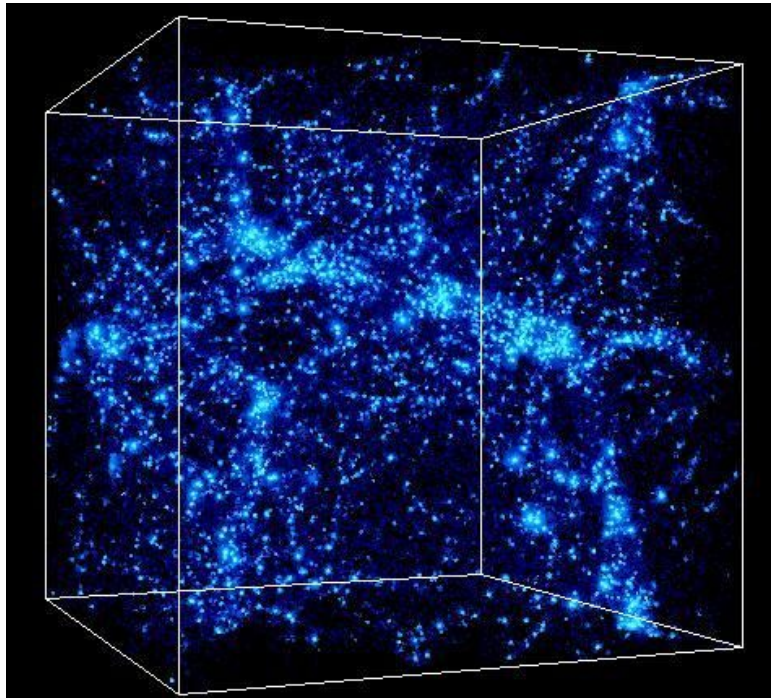
Levinuim kirjeldusviis on nn topoloogiline geenus, mis määrab samatiheduspinna topoloogia (sangade arvu). Ka selle määramisel olime me ühed esimestest. Praegu on Enn Saar selle juurde tagasi tulnud, uurides uute vaatlusvalimite morfoloogiat. Maret Einasto kasutab morfoloogilisi meetodeid (Minkowski funktsionaale) galaktikate superparvede kirjeldamiseks.

### STRUKTUURI TEKE KOSMOLOOGIAS

Kosmoloogilise suuremastaabilise struktuuri tekke kirjeldamine pole lihtne. Teame enam-vähem täpselt vaid seda, kuidas see algab, kui häiritused on veel väikesed. Edaspidi muutub areng keeruliseks, mittelineaarseks ja kirjeldus ligikaudseks. Mirt Gramann arendas oma Princetoni aastatel struktuuri tekke dünaamika lähendkirjeldust teise järgu ni kiirustes. Need tööd leidsid kasutust kiiruste välja uurimisel ja neid tsiteeritakse siiani.

Omapärase lähenduse, nn adhesioonimudeli, mis kirjeldab täpselt struktuuri tekke algust ja lähendab selle lõppfaase kleepumismehhanismiga, arendasid koos Moskva kolleegidega välja Lev Kofman ja Dmitri Pogosjan, tollased Tõravere töötajad. Mudel ja selle järeldused selgitasid oluliselt struktuuri tekkeprotsessi. "Natures" avaldatud töö filamentide tekke põhjustest on siiani üks olulisemaid struktuuri tekke mõistmisel. Nad põhjendasid, kuidas gravitatsioon deformeerib koherentset esialgset kaost (juhuslikke alghäiritusi), tekitades nii vaadeldava suuremastaabilise struktuuri.

Kuigi analüütilised lähendid on kasulikud, on nende rakenduspiirkond piiratud. Kus analüütika enam ei tööta, astuvad mängu numbrilised mudelid. Kosmoloogia pole erand, numbrilised struktuuri arengu mudelid on siin ammu kasutusel. Väljafüüsika teoreetikutele võib probleem lihtsana näida, sest tegemist on Newtoni dünaamikaga laienevas ruumis. Probleemi muudavad keeruliseks algtingimused, mis tekitavad üheaegse arengu kõikides mastaapides, ning eri mastaapide omavaheline vastasmõju. Seetõttu on süsteemi kui terviku areng väga keeruline ja raskesti mõistetav. Numbriline modelleerimine on tihti ainuke väljapääs. Kuigi meie arvutusbaas oli, eriti varem, viletsam kui lääne pool, oli Mirt Gramann esimene, kes modelleeris struktuuri teket Universumis, kus toimub kiire laienemine. Sellal ei uskunud paljud, et nn vaakumenergia, mis kiirenevat laienemist põhjustaks, olemas on. Praegu on see üldtunnustatud võimalus. Joonis 3 esitab näite struktuurist, mida ennustavad numbrilised mudelid. Võrreldes vaatlustega joonisel 1 näete, et ennustamine õnnestub.



Joonis 3.  
Numbriliselt ennustatud galaktika-  
te ruumjaotus 100 Mpc küljega  
kuubis.

Ivar Suisalul valmis pikaajase töö tulemusena maailmas esimene adaptiivne N-keha programm, mille põhjal ta kaitses doktoritöö. Praegu jätkab sellesuunalist arendustööd Enn Saar, kes koos Saksa ja Soome kolleegidega järgmise põlvkonna programmisüsteemi arendab. Suuremastaabilisi N-keha mudeleid kasutame me pidevalt nii struktuuri arengu põhimõtetel küsimuste uurimisel kui vaatlusvalimitega võrdlemisel. Praegu on meie peamine mudelispetsialist Ivan Suhhonenko, kes hiljuti kaitses doktoritöö. Üks levinumaid mudelite rakendusi on numbriliste vaatlusvalimite genereerimine. Neid saab arvutada palju ja Monte-Carlo meetodil hinnata modelleeritavate vaatlusvalimite statistikute jaotusi.

## GALAKTIKAD

Tõraveres on olnud pikaajaseks traditsiooniks galaktikate dünaamika uurimine ja nende dünaamiliste mudelite koostamine, lähtudes vaatlusandmetest (Grigori Kuzmin, Jaan Einasto). Praegu jätkab seda suunda Peeter Tenjes, kes on modelleerinud lähedasi hästi vaadeldud galaktikaid. Olemasolevate galaktikamudelite puuduseks oli see, et need ei arvestanud tumeaine halosid galaktikate ümber. Koos Jaan Einastoga koostas Peeter Tenjes mitmeid mudeleid lähedaste hiidgalaktikate kohta. Koos kolleegidega Itaaliast koostas Tenjes galaktiliste kiirusväljade kataloogid, mis on väga vajalikud vaatluste interpreteerimisel. Üks huvitavaid galaktikamudelite rakendusi oli praegu kiiresti Galaktikast kaduva tähe sünnikoha ennustamine. See lubas hinnata ka põhjust, miks vahetevahel tähed Galaktikast välja visatakse.

Galaktikate evolutsioonis on olulisel kohal nende keemiline evolutsioon – kuidas aja jooksul vahetuvad tähtede põlvkonnad ja kuidas rikastub galaktiline aine raskemate keemiliste elementidega (kosmoloogia ennustab, et alustasime praktiliselt ainult vesiniku ja heeliumiga). Et vaatlustest evolutsiooni kohta järeldusi teha, on vaja galaktikate mudeleid, mille üheks oluliseks lähtepunktiks on vaadeldud ja modelleeritud tähtede arengulood, nn trekid. Selliste mudelite koostamine, nende võrdlemine vaatlustega ja galaktikate varase arengu jälgimine on olnud Peeter Traadi põhitegevuseks.

Traadi mudelid kuuluvad praegu galaktikate evolutsiooni rahvusvahelisse standardsesse andmebaasi.

Galaktikate evolutsiooni saame viimasel ajal ka vaatluslikult jälgida, eriti tänu Hubble kosmoseteleskoobile, mis lubab vaadelda kaugeid ja seega palju nooremaid galaktikaid kui me lähedal näeme. Peeter Tenjes ja Antti Tamm on selleks tööks kasutanud Hubble arhiivi ja uurinud paljusid kaugeid galaktikaid. Ka see andmetöötlus on hell, kuna objektid on väga nõrgad. Näited mõnest tüüpilisest kaugest galaktikast on toodud joonisel 4. Määrates nende galaktikate omadusi ja võrreldes neid praeguste galaktikatega, saamegi teada, kuidas galaktikate areng tegelikult toimub, ja kontrollida arenguteooriaid.

Galaktikate tekke mõistmiseks on oluline teada, kuidas tekkis meie Galaktika, milline on selle täpne ehitus ja leida, kas Galaktikas on veel jälgi tema tekkeperioodist. Kuigi üldine tihedusjaotus Galaktikas paistab keskeltläbi üpris sile olevat, on viimasel ajal leitud erinevaid struktuure tähtede kiirusjaotuses (tähevooge). Suuri lootusi nende uurimiseks pannakse kosmosemissioonile Gaia, mis peaks mõõtma pea miljardi tähe kaugused ja kiirused. Selle missiooni ettevalmistamisel on pikka aega töötanud Valeri Maljut, kes tegeleb täheklassifikatsioonimeetoditega. Gaiaiga on tegevad ka meie tähefüüsikud.

Peale tähtede on galaktikate oluliseks komponendiks galaktiline gaas, millest tähed tekivad. Gaasi on massina küll palju vähem kui tähti, aga vaadeldav on see hästi. Galaktilise gaasi kiiruste ja ruumjaotuse uurimisega tegeleb Urmas Haud. See töö algab vaatlusülevaadete hoolika töötlemisega, nn komponentide eraldamisega, mõistmisega, kust raadiosignaal pärit on ja Galaktika ehituse kirjeldamisega – gaas jälgib väga hästi Galaktika gravitatsioonivälja. Üks gaasimõistatusi, millega Urmas tegelenud on, on kiired vesinikupilved, mis näivad kaugelt Galaktikasse kukkuvat, ja nende grupid, mis moodustavad kette Galaktilises taevaotuses. Urmas Haud on leidnud mitmeid selliseid kette, jäänukeid lagunevatest kaaslasgalaktikatest, näidates, et Galaktika varane areng on olnud tormiline.

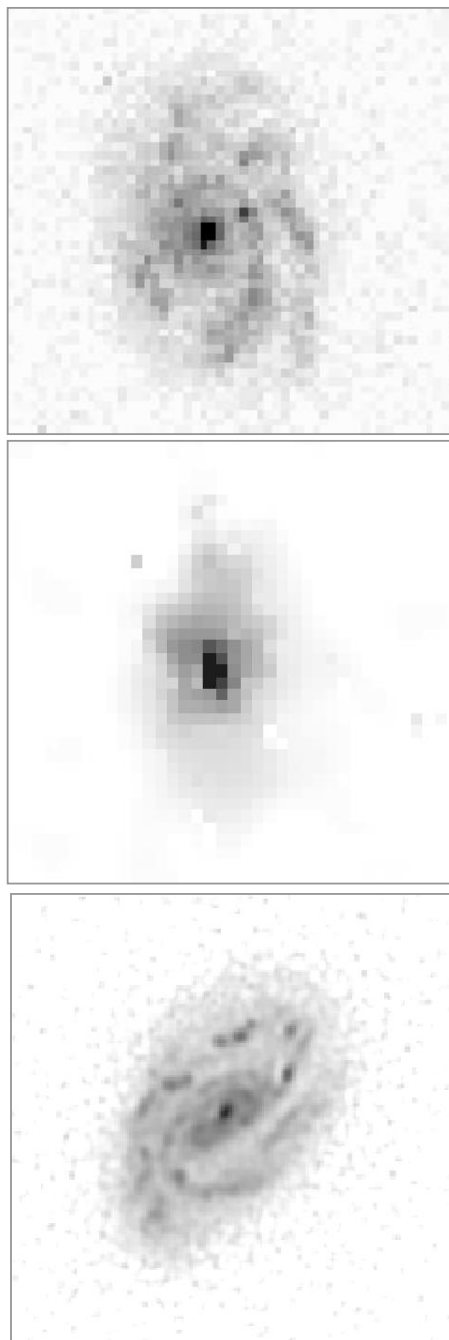
Meie Galaktika kuulub nn hiidgalaktikate hulka. Need on galaktikad, mis on hästi vaadeldavad ja moodustavad põhilise osa ka kaugetest galaktika-kataloogidest ja suuremastaabilisest struktuurist. Kui aga galaktikaid kokku lugema hakata, leiame, et hiidgalaktikatest palju enam on oluliselt väiksemaid, kääbusgalaktikaid. Osa neist on kompaktsed ja hästi uuritavad, kuigi ainult lähedal, sest kaugel näivad nad meie teleskoopide jaoks juba liiga tuhmid. Suur osa kääbusgalaktikatest on aga ka lähedal halvasti vaadeldavad, sest nende pindheledus on väga väike, enamasti alla öötaeva fooni. Nende ehitus ja evolutsiooniline staatus on paljuski mõistatuslik ja ei taha veel hästi mahtuda standardse struktuuri arengupildi raamidesse. Selliseid galaktikaid on vaadelnud ja nende omadusi uurinud Jaan Vennik.

Jaan Vennik on eraldi uurinud ka galaktikaid, mis paiknevad tühikutes. Kuigi suuremastaabilises struktuuris vaadeldavad tühikud on väga tühjad, leiab seal siiski nõrku galaktikakette ja galaktikaid. Kuna nende galaktikate tekkelugu pidi olema oluliselt erinev harilike galaktikate tekkeloost, mis elavad gruppides ja parvedes, on huvitav teada, millised need galaktikad on ja võrrelda neid ülejäänutega.

Üks erinevustest on kindlasti omavahelise vastasmõju puudumine. Grupigalaktikates on tihti näha struktuuri moonutusi, mis viitavad sellele, et galaktikad on omavahel pörkunud. Põrkeks piisab ka lähedasest möödalennust. Uurides nende galaktikate omadusi, saab leida, mis protsesse pörked edendavad. Enamasti viivad need tähetekke kiirenemisele. Interakteeruvate galaktikate kõrval on Jaan Venniku meelisteemaks ka aktiivsed galaktikad, kus galaktika tuumas asuv mootor (arvatavasti must auk) ainet kütab ja seeläbi kiirgust tekitab.

#### KOKKUVÕTE, PERSPEKTIIVID

Meil pole olnud kombeks teha nii pikaajalisi kokkuvõtteid oma tegevusest. Lugesdes kokku nende viieteistkümnede aasta jooksul ilmunud raamatud, artiklid ja saadud tulemused, üllatusime isegi. Tööd on tehtud palju, mitmed tulemused saadud maailmas esimesena ja kosmoloogia arengut on



Joonis 4. Kauged galaktikad Hubble'i kosmoseteleskoobi arhiivist.

mõjutatud päris tublisti. Vast on põhjus ka selles, et kosmoloogid olid varem oluliselt vähem kui nüüd. Tänu uutele vaatlusvõimalustele on kosmoloogia, eriti selle vaatluslik osa, muutumas suuresti inseriteaduseks, kus meetodika on paljuski fikseeritud ja oluline on põhiparameetrite täpsustamine. Me oleme suutnud ka uute muutustega kaasa minna, osaledes nii uute vaatlusandmete mõtestamisel (viimase aja tööd 2dFGRS ja SDSS ülevaadete kohta) kui uute vaatlusprojektide ettevalmistamisel (Gaia, Planck). Kuna meie kontaktid kolleegidega muudest riikidest on jätkuvalt tugevad, garanteerib see ka Eesti kosmoloogia liikumise samas frondis muu maailmaga. Oluline on noorte magistrite ja doktorite pidev teke, mis kindlustab järjepidevuse. Rõõm on tõdeda, et andekaid noori on. Suuremate projektide rahastamiseks pole meil vahendeid, kuid nendes osaleme rahvusvahelise koostöö raames. Kokkuvõtteks – Eesti kosmoloogia on päris korralikul järjel, heade traditsioonidega ja arenemisvõimeline.

#### VIITED

- Andernach, H., Tago, E., Stengler-Larrea, E. 1995. A compilation of measured redshifts of ACO Clusters. *Astrophys. J. Lett.*, 31, 27.
- Bond, J. R., Kofman, L., Pogosyan, D. 1996. How filaments of galaxies are woven into the cosmic web. *Nature*, 380, 603.
- Einasto, J., Einasto, M., Gottloeber, S., Mueller, V., Saar, V., Starobinsky, A. A., Tago, E., Tucker, D., Andernach, H., Frisch, P. 1997. A 120 Mpc periodicity in the three-dimensional distribution of galaxy superclusters. *Nature*, 385, 139.
- Einasto, J., Einasto, M., Tago, E., Starobinsky, A. A., Atrio-Barandela, F., Müller, V., Knebe, A., Cen, R. 1999. Steps toward the Power Spectrum of Matter. III. The Primordial Spectrum. *Astrophys. J.*, 519, 469.
- Einasto, J., Hütsi, G., Einasto, M., Saar, E., Tucker, D. L., Müller, V., Heinämäki, P., Allam, S. S. 2003. Clusters and superclusters in the Sloan Digital Sky Survey. *Astr. Astrophys.*, 405, 425.
- Einasto, J., Saar, E., Einasto, M., Freudling, W., Gramann, M. 1994. The fraction of matter in voids. *Astrophys. J.*, 429, 465.
- Einasto, M., Einasto, J., Müller, V., Heinämäki, P., Tucker, D. L. 2003. Environmental enhancement of loose groups around rich clusters of galaxies. *Astr. Astrophys.*, 401, 851.
- Einasto, M., Einasto, J., Tago, E., Dalton, G. B., Andernach, H. 1994. The structure of the universe traced by rich clusters of galaxies. *Mon. Not. Roy. Astr. Soc.*, 269, 301.
- Einasto, M., Tago, E., Jaaniste, J., Einasto, J., Andernach, H. 1997. The supercluster-void network. I. The supercluster catalogue and large-scale distribution. *Astr. Astrophys.*, 123, 119.
- Gramann, M. 1993. An improved reconstruction method for cosmological density fields. *Astrophys. J.*, 405, 449.
- Gramann, M., Bahcall, N. A., Cen, R., Gott, J. R. 1995. Large-scale motions in the universe: Using clusters of galaxies as tracers. *Astrophys. J.*, 441, 49.
- Haud, U. 2000. Gaussian decomposition of the Leiden/Dwingeloo survey. I. Decomposition algorithm. *Astr. Astrophys.*, 364, 530.
- Hütsi, G. 2005. Acoustic oscillations in the SDSS DR4 Luminous Red Galaxy sample power spectrum. *Astr. Astrophys.* (accepted)
- Jones, B. J., Martinez, V. J., Saar, E., Trimble, V. 2005. Scaling laws in the distribution of galaxies. *Rev. Mod. Phys.*, 76, 1211.
- Martinez, V. J., Saar, E. 2003. Statistics of the galaxy distribution. Chapman & Hall/CRC Press.
- Schmoldt, I. M., Saar, V., Saha, P., Branchini, E., Efstathiou, G.P., Frenk, C. S., Keeble, O., Maddox, S., McMahon, R., Oliver, S., Rowan-Robinson, M., Saunders, W., Sutherland, W. J., Tadros, H., White, S. D. M. 1999. On density and velocity fields and beta from the IRAS PSCZ survey. *Astron. J.*, 118, 1146.



Suisalu, I., Saar, E. 1995. An adaptive multigrid solver for high-resolution cosmological simulations. *Mon. Not. Roy. Astr. Soc.*, 274, 287.

Tenjes, P., Haud, U., Einasto, J. 1994. Galactic models with massive coronae. IV. The Andromeda galaxy, M 31. *Astr. Astrophys.*, 286, 753.

Tenjes, P., Einasto, J., Maitzen, H. M., Zinnecker, H. 2001. Origin and possible birthplace of the extreme runaway star HIP 60350. *Astr. Astrophys.*, 369, 530.

Tucker, D. L., Oemler, A., Jr., Kirshner, R. P., Lin, H., Shectman, S. A., Landy, S. D., Schechter, P. L., Muller, V., Gottlober, S., Einasto, J. 1997. The Las Campanas Redshift Survey galaxy-galaxy autocorrelation function. *Mon. Not. Roy. Astr. Soc.*, 285, 5.

Vennik, J., Hopp, U., Popescu, C. C. 2000. Surface photometry of emission-line galaxies in low density regions. *Astr. Astrophys.*, 142, 399.

# TÄHED – NÄHTAVA UNIVERSUMI PEAMISED EHITUSKIVID

*Laurits Leedjärv*  
Tartu Observatoorium

## SISSEJUHATUS

Vähemalt 1970. aastateni olid tähed meie maailmapildis Universumi tähtsaimad koostisosad. Siis selgus, et suurema osa Universumi massist moodustab hoopis nähtamatu tume aine, mille olemus on seniajani saladuseks jäänud. Tumeda energia avastamine 20. sajandi lõpul lõi pildi veel rohkem segi, meile tuntud barüonaine osakaal praegu teadaolevas Universumi energiabilansis on vaid ca 4,5%. Barüonaine omakorda esineb mitte ainult tähtedena, vaid ka galaktikatesisese ja galaktikatevahelise gaasina, seega on tähtede osa Universumi energiatiheduses üsna tagasihoidlik.

Ometi on tähtedel väga oluline roll Universumi näo kujundamisel. Kui mingil moel oleks tekkinud tähtedeta Universum – veidi teistsuguste füüsika universaalkonstantide puhul oleks see täiesti võimalik – ei leiduks ei selle raamatu tegijaid-lugejaid, ei maakera ega teisi planeete. Meie tavapärane maailm koosneb valdavalt neist keemilistest elementidest, mis on sünteesitud tähtede kui termotuumareaktorite sisemuses. Suure Paugu järgne Universum koosnes vaid vesinikust ja heeliumist, kõik raskemad aatomituumad – seega siis ka näiteks meie kehad – on pärit tähtedest. Aga küllap sama oluline on ka tähtede roll füüsikalaborina, kus loodus võimaldab meil uurida ainet sellistes tingimustes ja olekutes, mida me maapealsetes laborites ise luua ei suuda. Näiteks neutrontähe tihedus on kujutlematu – selle saaksime, kui kuidagi õnnestuks kogu planeet Maa kõigi oma asukatega suruda kokku umbes 300-meetrise läbimõduga kerasse.

## TARTU TÄHETEADLASED TEOREETIKUTE JA VAATLEJATENA

Tähed on muutunud lihtsalt geomeetristest kehadest Universumis astrofüüsikaliste uuringute ob-

jektiks. Eesti astronoomid on selle arenguga kaasas käinud. Tundub hämmastavgi, et vähem kui kakssada aastat tagasi, kui Friedrich Georg Wilhelm Struve Tartu Tähetornis regulaarseid astronoomilisi vaatlusi alustas, ei teadnud maailmas keegi, kui kaugel asuvad tähed ja mida nad õieti endast kujutavad. Heleda tähe Vega parallaksi mõõtmisega andis Struve esimese astronoomina mingi ettekujutuse tähtede kaugustest. Teinegi kord on Tartu astronoomid olnud Universumi mastaapide paikapanemise juures. 1922. aastal avaldas Ernst Julius Öpik töö Andromeeda udukogu kauguse määramisest, kus ta näitas, et Andromeeda näol on meil tegemist kaugel väljaspool Linnutee tähesüsteemi asuva teise galaktikaga. Öpik oli ka esimesi maailmas, kes mõistis ja käsitles tähtede evolutsiooni enam-vähem nii nagu tänapäevalgi.

Praeguse kirjutise eesmärk ei ole ammendav ajalooline ülevaade, vaid pigem tänase päeva uurimiste kirjeldamine. Seepärast tehkem järgmine suur hüpe 1947. aastasse, kui Tartu Ülikooli Tähetorni ja Meteoroloogiaobservatooriumi baasil moodustati tollase Eesti NSV Teaduste Akadeemia Füüsika, Matemaatika ja Mehaanika Instituut. Esimesed tähtedega seotud uurimisteemad olid seal planetaarude pideva spektri tekkimine (akadeemik Aksel Kipper) ning muutlike tähtede fotomeetria (hilisem akadeemik Grigori Kuzmin). Veidi ehk ajalugu lihtsustades võime neis suundades näha vastavalt teoreetilise ja vaatlusliku astrofüüsika algeid praeguses Tartu Observatooriumis.

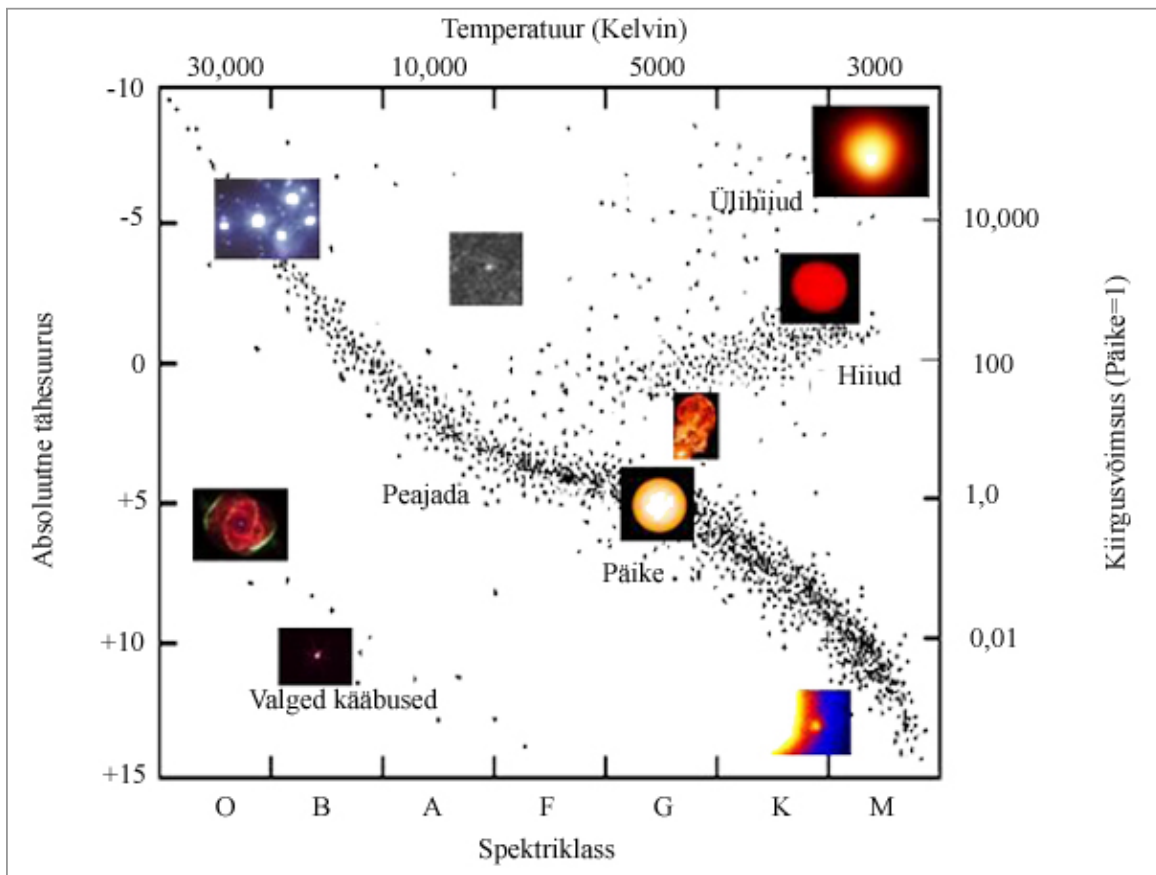
Astronoomias, nii nagu teisteski loodusteadustes käivad teooria ja – peaaegu pidin kirjutama eksperiment – käsikäes. Jah, eksperimenti asendab enamasti vaatlus, astronoomilisi objekte me ise mõjutada ei saa, neid tuleb võtta nii, nagu nad ette antud on. Vaatlejad annavad teoreetikutele mater-

jali lahtimõtestamiseks ja tõlgendamiseks, teooria omakorda võib ennustada nähtusi, mida tuleb vaatlustega kontrollida jne. Samas ei ole piir teoretikute ja vaatlejate vahel alati üheselt selge. Eriti kehtib see Eesti kohta, kus ilm ühtegi astronoomi päriselt vaatlustele pühenduda ei lase – ikka tuleb tegelda ka modelleerimisega ja vaatluste tõlgendamisega. Teiselt poolt on näiteks kauaegne teoreetilise astrofüüsika töörühma juhataja akadeemik Arved Sapar ilmselt ainuke Eesti astronoom, kes on otse USAs Goddardi Kosmoselendude Keskuses registreerinud vaatlusandmeid kosmosobservatooriumist IUE (*International Ultraviolet Observer*). Järgnevas püüamegi mitte

tõmmata eraldusjoont teoretikute ja vaatlejate vahele, vaid pigem lähtuda uurimisobjektidest.

### KÜLMAD TÄHED

Tähtede põhiomadustes (heledus, temperatuur, mass) valitseva mitmekesisuse saab “kokku suruda” ühele suhteliselt lihtsale joonisele, mida nimetatakse Hertzsprung-Russelli ehk HR diagrammiks (joonis 1). See näitab tähe absoluutse heleduse (kiirgusvõimsuse) sõltuvust tema pinnatemperatuurist. Tubli 90% meie Galaktika ligi 150 miljardist tähest langevad sellel diagrammil üsna kitsasse ribasse, mida nimetatakse peajadaks. Ülejäänud tähed moodustavad näiteks punaste hiidu-



Joonis 1. Hertzsprung–Russelli diagramm: valdav osa meie Galaktika tähtedest kuulub diagonaalselt üle pildi kulgevasse peajadasse. Päike kuulub spektriklassi G2, pinnatemperatuuriga ca 5800 K.

de, asümptootiliste hiidude, valgete kääbuste jm jadasid. Kõigi peajada tähtede keemiline koostis on üsna sarnane, kuid nende spektrid näevad ometi väga erinevad välja. Temperatuuri järgi jagatakse tähed spektriklassidesse, mida kuumematest külmemate poole järjestades tähistatakse O, B, A, F, G, K, M, L. Tinglik piir kuumade ja külmade tähtede vahel on kuskil spektriklassi G kandis (meie Päike kuulub alamklassi G2) ehk ca 6000 K juures. Jahedamate tähtede pinnatemperatuurid jäävad 2000–2200 K ringi.

Külmade tähtede spektrites on väga arvukalt atomaarseid neeldumisjooni, aga ka molekulaarseid ribasid. Tänu sellele on külmad tähed head keemialaborid paljude keemiliste elementide sisalduse kvantitatiivseteks määranguteks – erinevalt kuumadest tähtedest, mille spektrites domineerivad tavaliselt vesiniku, heeliumi ja vaid üksikute muude elementide jooned. Suuresti tänu külmadele tähtedele teame, et evolutsiooni käigus võib tähe pinnakihtide keemiline koostis muutuda – sügavamates kihtides “töödeldud” aine jõuab pinnale, esialgu n-õ tavalisest tähest võib saada süsiniktäht jne. Selliste asjade uurimisega on Tõravere tähefüüsikud tükk aega tegelnud, eestvedajaks Tõnu Kipper. Keemilise koostise kvantitatiivseks määramiseks kasutatakse tänapäeval sünteetilise spektri meetodit: täheatmosferaari mudeli alusel arvutatud spektrit võrreldakse vaadelduga. Keemiliste elementide sisalduste ja muude parameetrite muutmise otsitakse sünteesitud spektri parimat kooskõla vaatlustega.

Jahedamate tähtede hulgas on ka mõned eriti iseäralikud objektid, mille puhul me saame jälgida täheevolutsiooni reaalaajas. Tavaliselt võtavad evolutsioonilised muutused aega sadu tuhandeid, miljoneid või isegi miljardeid aastaid, kuid asümptootiliselt hiidude jadalt lahkuvad tähed teevad vahel läbi heeliumi sähvatuslikke süttimisi tähe tuuma ümbritsevas õhukeses kihis. Tagajärjeks on kuude, aastate ja aastakümnete jooksul toimuvad märgatavad muutused tähe pinnatemperatuuris ja muudes omadustes. Ka selliseid objekte on Tõravere uuritud, FG Sge ja V4334 Sgr (ehk Sakurai objekt) on selle klassi tuntuimad esindajad. 2002.

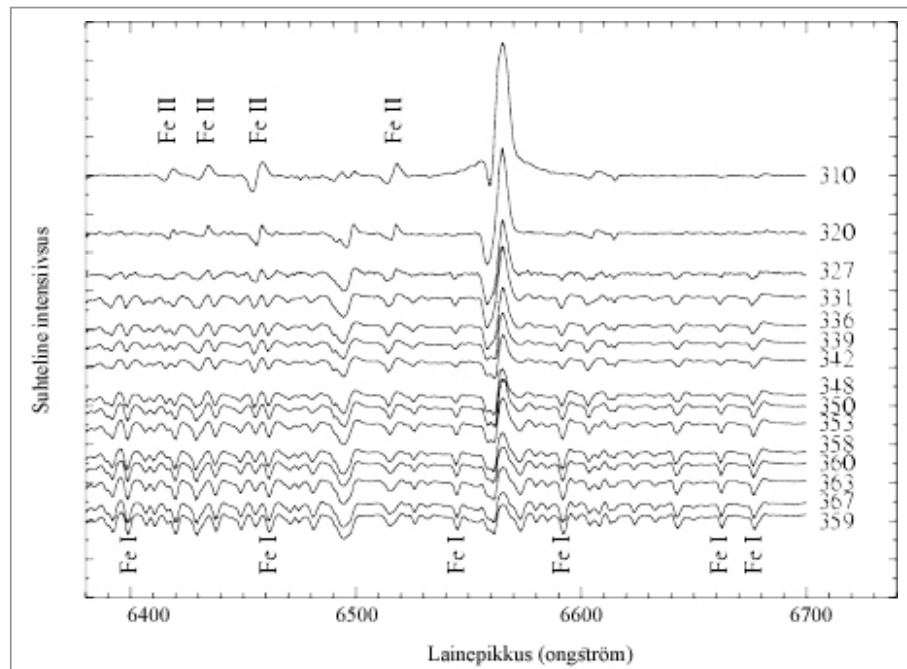
aasta jaanuaris muutus Ükssarviku (Monoceros) tähtkujus ootamatult heledaks üks täht, mida esialgu kahtlustati samasuguses käitumises (joonis 2). V838 Mon osutus siiski millekski muuks, seni ajani pole selgeks saanud, mis seal täpselt toimus. Igatahes on see iseäralik objekt pea kogu Tõravere tähevaatlejate meeskonnale mitmeks aastaks tööd pakkunud.

## KUUMAD TÄHED

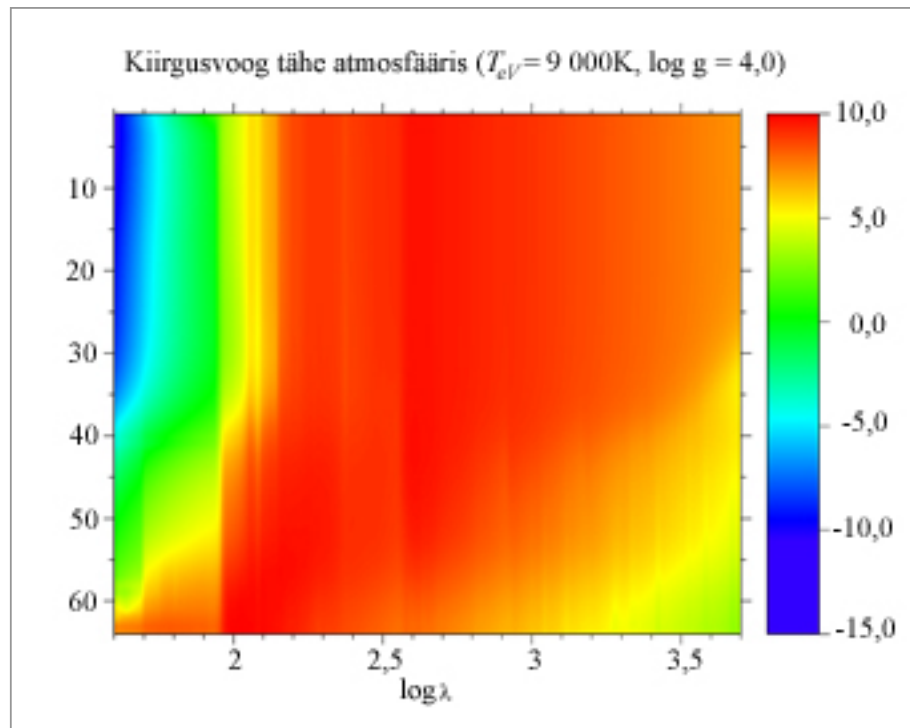
Tõravere täheuurijate traditsiooniliseks töömaaks on olnud ka tähtede temperatuurijada kõige kuumem ots: O-spektriklassi emissioonijoonetega tähed, Wolf-Rayet tähed, nn heledad sinised muutlikud (LBV = *Luminous Blue Variables*), B- ja Be-tähed jms. Enamasti on need mittestatsionaarsed ehk muutuvalt muutlikud tähed – tundide, päevade, nädalate, kuude või aastate ajaskaalas toimuvad tähe heleduses, spektris ja muudes ilmingutes märgatavad muutused, seejuures tavaliselt juhuslikult, mitte ennustatavalt. Kuumade tähtede spektrid oma suhteliselt väikese joonte arvuga näivad esmapilgul lihtsamad kui külmade tähtede omad. See näiv lihtsus peidab endas aga infot keerukatest tormilistest protsessidest tähe pinnal ja selle läheduses.

Enamikku kuumi tähti iseloomustab intensiivne aine väljavool ehk tähetuul. Näiteks Wolf-Rayet tähed, mis on evolutsioonilises mõttes üsna kaugelearenenud objektid, võivad ühe aastaga kaotada  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  Päikese massi jagu ainet (Päikesel endal on see tempo ca  $10^{-14}$  Päikese massi aastas). Tugevast tähetuulest moodustunud ümbristes tekivad tähe spektrisse sageli kiirgus- ehk emissioonijooned, mille struktuuri ja muutlikkuse uurimine annabki infot tähe lähiümbruses toimuva kohta. Tähefüüsikas on kätte jõudnud aeg, kus paljud lihtsad klassikalised lähendused (näiteks lokaalne termodünaamiline tasakaal, sfäärilise sümmeetriaga homogeenne tähetuul jne) on loovutanud kohti keerukatele detailsetele modelleeringutele. On saanud selgeks, et tähetuules leiduvad märkimisväärsed ainetihendused ehk klombid, mille olemasolu avaldub näiteks muutlike kitsaste neeldumiskomponentidena laiade kiirgusjoonte taustal.

Joonis 2.  
Iseäraliku kiiresti  
evolutsioneeruva  
tähe V838 Mon  
spektrite ajaline  
muutlikkus 2002. a  
kevadtalvel. Vaat-  
lused on tehtud  
Tõravere 1,5-meet-  
rise teleskoobiga  
ajavahemikus  
4.02.–25.03 2002.



Joonis 3.  
Kiirgusvoog A-  
spektriklassi pea-  
jada tähe atmo-  
sfääris sõltuvalt  
lainepikkusest (na-  
nomeetrites) ja sü-  
gavusest. Sügava-  
mates ja kuume-  
mates kihtides  
(suurem kihi järje-  
korranumber) nih-  
kub konstantne  
kiirgusvoog lühe-  
mate lainepikkuste  
suunas. Näha on  
voohüpped vesini-  
ku ja heeliumi  
aatomite ioniseeri-  
mise lainepikkuste  
juures ning kõige  
tugevamate neel-  
dumisjoonte poolt  
tekitatud triibud.



Tiit Nugis, Indrek Kolka, Kalju Annuk ja mitmed nende õpilased on need spetsialistid, kes kuumade tähtede uuringuid edasi viivad. Vaatlused ja teooria käivad käsikäes. Veidi teise kandi pealt lähevad sarnastele probleemidele ka Arved Sapar, Lili Sapar, Raivo Poolamäe jt teoreetikud, kes panevad pearõhu füüsikaliste protsesside mõistmisele täheatmosfäärides ja tähetuules. Nad on arvanud analüütilisi lahendeid mitmesugustele kiirguslevi ülesannetele kuumade tähtede atmosfäärides ja tähetuules, nagu näiteks spektrijoonte profiilide kujunemine klombilise struktuuriga tähetuules. Viimase aja suurem töö on olnud originaalse tarkvarapaketi SMART loomine ja täiustamine – see võimaldab modelleerida täheatmosfääri plasma füüsikalist olekut, arvutada kiirgusvoogu täheatmosfääris (joonis 3) ning detailset tähest väljuvat spektrit lainepikkuste vahemikus 20–3000 nm. Seejuures on võimalik arvestada täheketta ääretumenumise efekti, tähe kiiret pöörlemist, liikuvaid ainekloppe jne. Võrreldes mujal kasutatavate analoogiliste programmidega on SMART silmatorkavalt lühike ja lihtsa struktuuriga.

Anna Aret ja Arved Sapar on ette võtnud veel ühe kuumade tähtede alaliigi: anomaalse keemilise koostisega A-spektriklassi tähed, mille atmosfäärid sisaldavad mõningaid keemilisi elemente, näiteks elavhõbedat ja mangaani, harjumatult palju. Sealjuures on ka nende elementide isotoopkoostis tavapärasest kosmilisest erinev. Sellise olukorra kujundajaks on keerukas füüsikaliste nähtuste kompleks, mis hõlmab gravitatsiooni jõudu, kiirgusrõhku, magnetvälja jm. Eriti oluline on aga nn valgusindutseeritud triiv, mille puhul kiirgusvoo asümmeeria spektrijoonel põhjustab näiteks elavhõbeda raskete isotoopide üleskerkimise ja kerge isotoopide vajumise sügavamate atmosfäärikihtidesse. Need arvutused on samuti tehtud paketi SMART abil, lisades sinna täiendavad moodulid valgusindutseeritud triivi arvutamiseks.

## KAKSIKTÄHED

Eri hinnangutel kuulub vähemalt 50–70% kõigist tähtedest kaksik- ja mitmiktähtede koosseisu. Tä-

nu sellele, et kaksiktähe komponendid tiirlevad ümber süsteemi masskeskme ammu teadaolevate Kepleri seaduste järgi, on kaksiktähed praktiliselt ainuke võimalus tähtede masside dünaamiliseks määramiseks. Kui veel kaksiktähe orbiidi tasand on sellise orientatsiooniga, et näeme tähevarjutusi, annab see täiendavad võimalused tähtede ja nende orbiitide lineaarmõõtmete määramiseks. Suure osa kaksiktähtede puhul mõjutavad komponendid teineteise elukäiku. Seetõttu ei saa ühtegi korralikku tähtede ehituse ja evolutsiooni teooriat üles ehitada ilma tähtede kaksiklust arvestamata.

Tõraveres tegeldakse mitut tüüpi kaksiktähtedega. Paljudel juhtudel tuleb lisaks kahele tähekomponendile tegemist teha veel nende vahel või ümber leiduvate gaasikogumitega – gaasijoad, akretsioonikettad, sfäärilised ümbrised jne. Izold Pustõlnik on teoreetikuna modelleerinud mitmeid keerukaid kaksiksüsteeme ja defineerinud uue varjutusmuutlike tähtede alaliigi – gaasvarjutusmuutlikud kaksiktähed. Koos noore kolleegi Vladislav-Veniamin Pustõnskiga tegelevad nad nüüd peamiselt selliste kaksiksüsteemidega, millest tulevikus saavad kataklüsmilised muutlikud – suhteliselt levinud ja palju uuritud, kuid siiski keerukad ja kohati mõistatuslikud süsteemid, mis koosnevad jahedast punasest peajada kääbustähest ja kuumast valgest kääbusest. Kaaslastähe tugeva kiirgusvälja mõjul peajada tähe atmosfääris toimuvate füüsikaliste protsesside detailne modelleerimine võimaldab paremini mõista mitmeid nähtusi, mis on olulised ka teist tüüpi kaksiktähtede puhul.

Üheks uurimisobjektiks on ka nn Be-röntgenkaksikud. Be-tähed on kuumade B-spektriklassi tähtede alaliik, millel tänu kiirele pöörlemisele on ümber muutlik gaasketas. Kui selline täht moodustab kaksiksüsteemi neutrontähega, võib ülevoolavate gaasijugade ja -kloppide “põrkumisel” neutrontähega tekkida tugev röntgenkiirgus. Selliste süsteemide spektroskoopiline ja fotomeetriline monitooring, milles Indrek Kolka juhendamisel osalevad pea kõik tähevaatlejad, annab lähetealused muutlikkuse põhjuste väljaselgitamiseks. Lõppkokkuvõttes aitab see paremini mõista suure massiga tähtede evolutsiooni ja nende rolli aine ringkäigul Universumis.

Kaks äärmust koos – külm punane hiidtäht ja valge kääbus, mille pinnale akreteeritud aines süttivad termotuumareaktsioonid ja mille temperatuur tänu sellele võib ulatuda üle 100 000 K – moodustavad sümbiootilised kaksiktähed, millega tegelevad peamiselt Laurits Leedjärv ja Alar Puss, vaatlustes osalevad aga jällegi kõik vaatlejad. Sümbiootilised tähed on sisemiselt üsna heterogeenne klass, kus võib omakorda eristada mitmeid alamklasse ja “soliste”. Üks viimastest on CH Cygni, mille iseärasused ei sobi ühtegi klassifikatsiooniskeemi. Seda tähte on Tõraveres uuritud juba 1968. aastast alates (uuritakse muidugi ka mujal), kuid ikkagi ei ole selge, millised protsessid täpselt toimuvad valge kääbuse pinnal ja ümbuses, milles seisneb CH Cygni olemuslik erinevus teistest sümbiootilistest tähtedest jne. Selle teema all võiks mainida ka mõningaid teisi külmast ja kuumast komponendist koosnevaid kaksiksüsteeme, mille uurimiseni Tõraveres on huvi sümbiootiliste tähtede vastu viinud – näiteks punase ülihiuga VV Cephei tüüpi tähed või oranžist hiiust ja Be-tähest koosnev AX Monocerotis.

#### MUID TÄHEFÜÜSIKUTE ETTEVÕTMISI

Mõningaid tähefüüsikute uurimisi on parem kirjeldada mitte objektipõhiselt, vaid n-õ horisontaalselt. Olgu siin üheks näiteks kiiruslevi teooria, millega tegeleb Tõnu Viik. Ei ole vast liialdus öelda, et kiirguse ülekande probleem astrofüüsikas on peaaegu sama fundamentaalne nagu kauguste küsimus – kui me kuidagi saaksime teada täpsed kaugused kõigi meid huvitavate taevakehadeni, oleks pilt Universumist palju selgem. See pilt omakorda baseerub aga praktiliselt ainult taevakehadelt tuleval elektromagnetkiirgusel. Täpne teadmine sellest, kuidas kiirgus oma tekkimise kohast läbi erinevate keskkondade (tähe ja selle atmosfääri eri tihedustega kihid, akretsioonikettad, tähtedevaheline aine, planeedi atmosfäär jne) vaatlejani jõuab, võimaldab paremini “taastada” ka kiirgava objekti omadusi. Kiirguse ülekande võrrand on üks astrofüüsika põhialuseid, millele on leitud tuhandeid lahendeid. Ka Tõraveres otsitakse lahendeid teatud erijuhtudele, kasutades nii analüütilisi kui numbrilisi meetodeid ning käsitledes

seejuures polarisatsiooniefekte, magnetvälju jm nähtusi.

Astronoomiliste vaatluste tulemuseks on sageli aegread, mis kirjeldavad ühe või mitme suuruse muutumist ajas. Matemaatilised meetodid aegridade analüüsiks on enamasti mõeldud ridadele, kus mõõtmised on tehtud võrdsete ajasammude tagant. Astronoomiliste vaatluste eripära (ilm, teleskoobi kättesaadavus jms) tekitab aga tavaliselt ebahütlase sammuga aegread. Selliste aegridade statistilise analüüsi meetodite väljatöötamisega ja rakendustega tegeleb matemaatikuharidusega astronoom Jaan Pelt. Tema loodud programmipakett ISDA on kasutusel mitmes maailma observatooriumis. Tervameelsed meetodid on lubanud rakendusi väga erinevate astrofüüsikaliste objektide ja probleemide puhul: pulseeruvad tähed, nn plekilsed tähed, sealhulgas ka meie Päike, gravitatsiooniläätse efektist tingitud kaksikkvasarid jpm. Viimaste juurest on saadud ka sõltumatu hinnang kosmoloogias väga olulisele Hubble'i konstandile. Viimasel ajal väljaarendatud ajas muutlike spektrite töötluspakett on lisaks astrofüüsikale leidnud rakendust ka näiteks Tallinna Tehnikaülikoolis apatiitide termilise käitumise uurimisel.

Aastal 2012 plaanib Euroopa Kosmoseagentuur (ESA) orbiidile saata ühe ilmselt läbi aegade olulisima astronoomilise missiooni GAIA, mis viib läbi omamoodi “rahvaloenduse” meie Galaktikas. Vähemalt miljardi objekti kohta saadakse viie aasta jooksul täpsed fotomeetrilised mõõtmised, paljude kohta aga veel muidki andmeid. Peatulemuseks oleks miljonite objektide täpsed kaugused, mis kokkuvõttes annab Galaktika kolmemõõtmelise pildi, aga samuti palju uut tähtede füüsikaliste karakteristikute kohta. Selliste projektide ettevalmistamine kestab aastaid ning nõuab paljude asjade “läbimängimist” maapeal. Ka Tõraveres tähefüüsikutele on siin oma roll täita, aidates välja valida kõige sobivamat fotomeetriliste filtrite komplekti, mis suudaks eristada võimalikult paljusid tähetüüpe. Seejuures leiavad kasutamist just meie kogemused emissioonijooontega mittestatsionaarsete tähtede spektrite uurimisel. Nende töödega tegeleb Indrek Kolka koos mitmete üliõpilastega, kes tõenäoliselt saavadki olema GAIA tulemuste

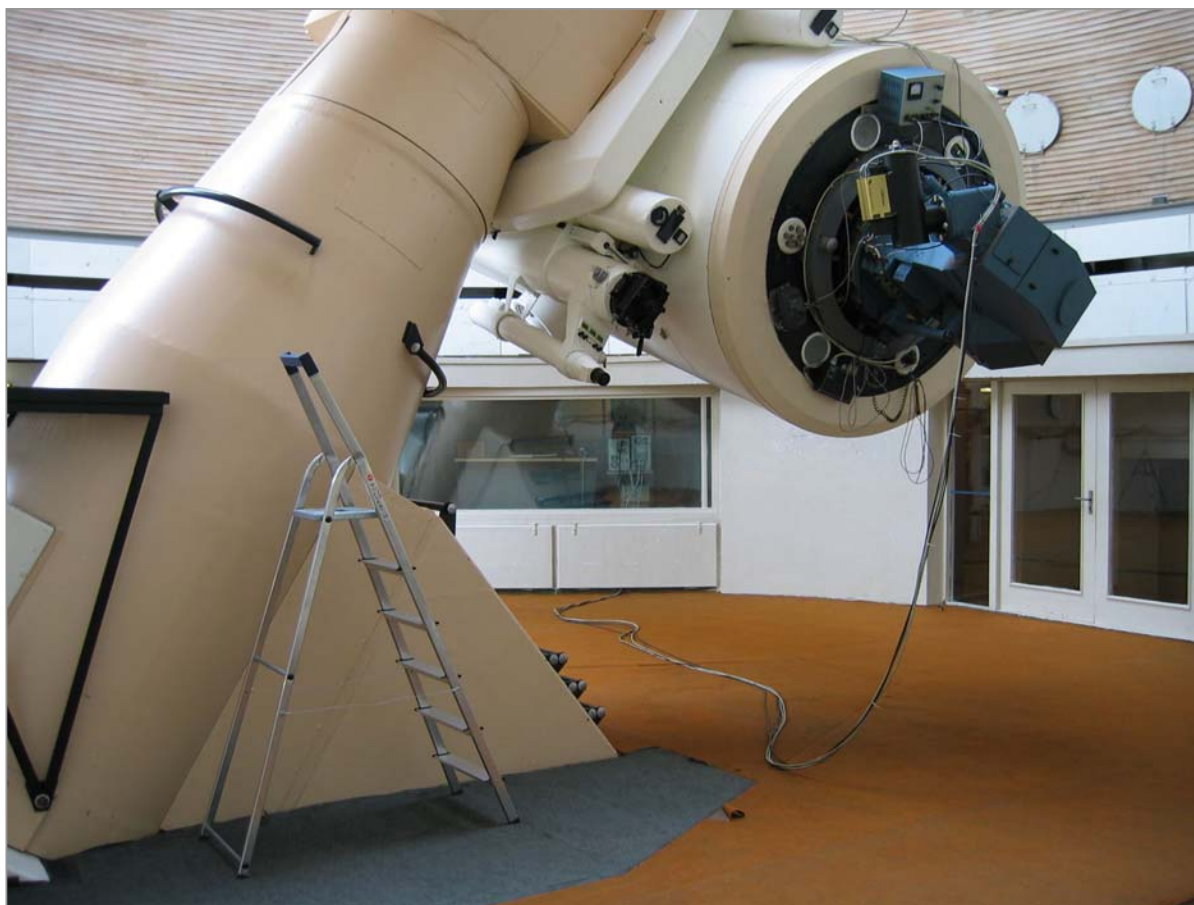
peamised kasutajad. Need tulemused saavad ju avalikuks alles pärast aastat 2017. Objektide automaatse klassifikatsiooni probleemidega GAIA tulevases tohtus andmebaasis tegeleb ka Valeri Maljuto.

#### EDU TULEB KOOSTÖÖS

Tänapäeva teadus on rahvusvaheline nähtus. Koostöö algab tegelikult juba n-õ rohujuure tasandil – näiteks sellest, et vaatleja üksi ei saa hakkama teleskoobi ja sinna juurde kuuluva keeruka tehnika hooldamisega, vaja on ka teleskoobi-

inseneri. Tõraveres kasutatakse viimasel ajal kaht teleskoopi. 1,5-meetrine teleskoop (vt foto) töötab koos Cassegraini fookusesse kinnitatud difraktsioonspektrograafiga, spektrite registreerimiseks kasutatakse nn CCD (*Charge Coupled Device*) kaamerat. Teine teleskoop on läbimõõduga 0,6 meetrit, seda kasutatakse tähtede heleduse mõõtmiseks erinevates lainepikkuse piirkondades ehk siis fotomeetriaks. Kiirgusvastuvõtjaks on jällegi moodne CCD kaamera.

Eesti kliima võimaldab muutlike tähtede pikaajalist monitooringut. Eriti suurt teleskoopi detailse-



1,5-meetrine teleskoop AZT-12 ja selle küljes töötav difraktsioonspektrograaf ASP-32 koos CCD-kaameraga Orbis-1 on Tõraveres tähefüüsikute üks peamisi töövahendeid (foto: Kalju Annuk).



mateks uuringuteks pole aga mõtet siia üles panna, selliste riistade jaoks tuleb valida hea kliimaga koht mägedes. Õnneks on paljud suured teleskoobid kõigile astronoomidele põhimõtteliselt vabalt kättesaadavad, on vaja vaid teaduslikult hästi põhjendatud vaatlusprogrammi. Praktikas mujal vaatlusaega saada siiski nii lihtne ei ole, meie otsesed kogemused piirduvad peamiselt Venemaa 6-meetrise teleskoobiga ja La Palma saarel (Kanaarid) asuva 2,56-meetrise Põhjamaade teleskoobiga. Kuid koostöös teiste astronoomidega on kasutatud ka paljude muude teleskoopide andmeid. Tartust Brüsselisse siirdunud doktorant Taavi Tuvikene on käinud vaatlemas nii Lõuna-Aafrikas kui Lõuna-Ameerikas.

Hea, kui on koostöö ka vaatlejate ja teoreetikute vahel. Nii see meil enamasti on. Tõraverre pole ainuke tähtede uurimise koht Eestis. Tartu Ülikooli professor Ene Ergma on küll mõnda aega aktiivsest uurimistööst kõrval, kuid tema tööd millisekundiliste pulsarite ja muude kompaksete objektide kohta on vast tuntuimad eestlastest täheuurija-te tööde hulgas. Tähtedega tegeldakse ka Tallinna Tehnikaülikooli Tähetornis Glehni pargis. Seal kogutud pikad vaatluste read, mille korrastamisega tegelevad Voldemar Harvig ja Vladislav-Veniamin Pustõnski, on toeks ka Tõraverre teadlaste tööle. Varase Universumi ehk esimeste tähtede ja galaktikate tekke uurimine viib järjest süvenevatele seostele tähefüüsika ja kosmoloogia vahel. Selle koostöö heaks näiteks on 2005. aasta augustis Tartus ühiselt korraldatud rahvusvaheline konverents tähtede evolutsioonist madala metallisisalduse puhul. Rahvusvahelisi nõupidamisi on tähe-

füüsikud korraldanud ka varem, näiteks 1999. aastal tähetuule termilisest ja ionisatsioonilisest struktuurist ning 2002. aastal GAIA fotomeetria töögrupi koosolek. Igal astronoomil on mõni koostööpartner Euroopas või mujal, kellega vahel sagedamini, vahel harvemini kontakteerutakse ja ühiseid teadusartikleid kirjutatakse. Kõigi üleslugemine läheks pikale, mainigem vaid mõningaid kohti ja asutusi, millega viimastel aastatel tihedamaid sidemeid on olnud: Helsingi, Turu ja Oulu Ülikoolide observatooriumid, Lund ja Uppsala, Vilnius, Toruńi Ülikool Poolas, Slovaki ja Tšehhi Teaduste Akadeemiate instituudid, Budapest, Utrecht, Kopenhaagen, Brüssel, Pariis, Kanaari Astrofüüsika Instituut (La Laguna, Tenerife), Smithsonian Astrofüüsika Keskus (Harvard, USA), ...

Nii nagu tähed moodustavad tühise osa Universumi energiabilansist, on ka Eestis tehtav täheteadus tilluke osake maailmakultuurist. Ometi on iga osake tähtis, tervikpildi kokkupanemiseks on kõigi jõupingutused vajalikud. Kui Eestis ei oleks kompetentsi astrofüüsikas, kaoks peagi vastav õpetus ülikoolidest. Ega siis koolideski kauaks teadjaid õpetajaid jätkuks..., reaalasid õppima asuvate noorte arv väheneks veelgi, teadmistepõhine Eesti kaugeneks reaalsest Eestist. Tähtede uurijad, koostöös teiste astronoomide ja füüsikutega, püüavad vältida sellise stsenaariumi teokssaamist.

Lõpetuseks tahaksin tänada kõiki kolleege, kelle töövilju olen ülevaates kasutanud – nii neid, kellega on aastaid koos “tähti näritud”, kui ka noori magistrante ja doktorante, kes on meiega entusiastlikult liitunud, et täheuurimine Tõraveres ka tulevikus jätkuks.

# MAA ATMOSFÄÄR JA KLIMATOLOOGIA

*Kalju Eerme*  
Tartu Observatoorium

## SISSEJUHATUS

Maa atmosfäär moodustab veidi vähem kui ühe miljondiku planeedi kogumassist. Atmosfääri uurimine toimub tihedas rahvusvahelises koostöös, millesse suurte riikide panused ning kulutused on mõõtnatult suuremad kui väikeriikide omad. Atmosfäär teeb ja toob kohale meie igapäevast ilma. Ekstreemsed ilmastikunähtused põhjustavad kuni 95% kõigist loodusõnnetuste tekitatud materiaaletest kahjustest. Nii kliima muutumise kui looduskatastroofide ennustuse adekvaatus annab suuri eelseid karmis tulevikumaailmas toimetulemiseks. Niisiis on ka nii väikeses riigis kui Eesti otstarbekas ilma, kliimat ja atmosfääri üldse professionaalsel tasemel uurida ja pidada ennast kursis kõigega, mida muu maailm selles vallas teeb.

## ATMOSFÄÄRIFÜÜSIKA EESTIS ENNE JA PÄRAST TAASISESEISVUMIST

Atmosfääriuuringud on saanud alguse ilmavaatlustest ja vajadusest ilma ennustada. Kaasaegsele meteoroloogiale ja atmosfäärifüüsikale Eestis on alusepanijaks 1865. a regulaarsete ilmavaatustega alustanud Tartu Ülikooli meteoroloogiaobservatoorium. Pärast Teist maailmasõda oleks rahvuslik teaduslik uurimistöö selles valdkonnas võinud kergesti lõppeda. Tähtis märksõna tuleviku suhtes on aktinomeetriaajaam, mis töötab väljaspool linna 1950. aastast, kannab praegu ametlikult Tartu-Tõravere meteoroloogiaajaama nime ning kuulub rahvusvahelisse kiirgusmõõtmiste baasjaamade võrku BSRN (*Baseline Surface Radiation Network*). Mitmete asjaolude kokkusattumise tulemusel suunati Tartu Ülikooli teoreetilise füüsika erialal lõpetanud hilisem akadeemik Juhan Ross (1925–2002) aktinomeetriaajaama juhatajaks, tõstis selle

peagi üleliidulisele tippasemele ja kujundas teadustöö baasiks. Tollases Füüsika ja Astronoomia Instituudis arenes välja praeguste mõõdupuude järgi suur atmosfäärifüüsika sektor, mille töötajatest kuus inimest on kaitsnud N. Liidu doktori kraadi. Neli sarnase mahuga tööd kaitsi juba taastatud Eesti Vabariigi ajal. Lisaks on kaitsstud arvukalt kandidaadikraade. Edasine töö viis Juhan Rossi ja paljud tema kaastöötajad teemade juurde, millest on juttu käesoleva kogumiku teistes kirjutistes. Praeguse ni kuulub selle koolkonna esindajatele silmapaistev koht maailmateaduses nii kiirguslevi kui kaugseire teoorias.

Tartu Observatooriumis on astrofüüsika ja atmosfäärifüüsika mitu aastakümnet ühise katuse all edenenud. Osa, enamikus astronoomiaustaga uurijaid, jõudis atmosfäärifüüsikasse helkivate ööpilvede teema juurest, mille koordinaatoriks Eesti ja hiljem koguni kogu N. Liidu ulatuses sai amatöörastronoomina alustanud Charles Villmann (1923–1992). Tihedad sidemed Moskvast N. Liidu Geofüüsika Komiteega ja selle kaudu muude mõjukate ringkondadega võimaldasid 1960date lõpuaastatel kavandada uuringuid N. Liidu orbitaaljaamade pardalt. Uuringud kosmosest puudutasid mitte ainult helkivaid ööpilvi, vaid keskatmosfääri (stratosfääri ja mesosfääri, laias laastus kõrguste vahemikku 10–100 km) laiemalt. Löögil põhiseisel mängis kindlasti olulist rolli asjaolu, et militaaringkonnad tundsid kõrgendatud huvi kõigi loodusnähtuste vastu, mille esinemine võis kuidagiviisi nende huvialuste objektide jälgimist segada. Atmosfääri ja kliimat puudutav uurimistöö mõnevõrra väiksemas mahus toimus samal ajal ka praeguses Eesti Meteoroloogia ja Hüdroloogia Instituudis (EMHI), Eesti Agrometeoroloogia Laboratooriumis Sakus ja muidugi Tartu Ülikoolis.

Meteoroloogide-klimatoloogide on seal koolitatud paralleelselt nii geograafia kui füüsikahariduse baasil. 1965. a likvideeritud astronoomia ja geofüüsika kateedri asemele avati 1983. a taas geofüüsika kateeder, praeguse keskkonnafüüsika instituudi eelkäija. Selle esimeseks juhatajaks kutsuti Tartu Observatooriumist professor Olev Avaste (1933–1991). Paleokliimatilised uuringud toimusid Eesti TA Geoloogia Instituudis ja Ökoloogia Instituudis.

Kaua oodatud ja loodetud Eesti iseseisvumisega kaasnes suur ümberhäälestumine. Tegevteadlaste hulk tõmbus kokku ja mitmesugused abiteenistused kadusid hoopis. Atmosfääriteadustes lõppesid täielikult oma aparatuuriga tehtud vahetud uuringud kosmosest. Selle valdkonna insener-tehniline personal suundus tööle teistele elualadele. Kosmosesaparatuuride projekteerimine ja valmistamine lõppes ka TA Füüsika Instituudis ning TA SKB allüksustes. Liideti, lahutati ja likvideeriti ka maisemate asjadega tegelenud üksusi. Enamikus atmosfääriteaduste lõikudes jätkus siiski uurimistöö varem väljakujunenud suundades ja on jätkuvalt olnud küllaltki edukas. Järgneb põgus ülevaade kümnekonna viimase aasta tegemistest kiirguse ja klimatoloogia uuringute vallas.

## KLIMATOLOOGIA

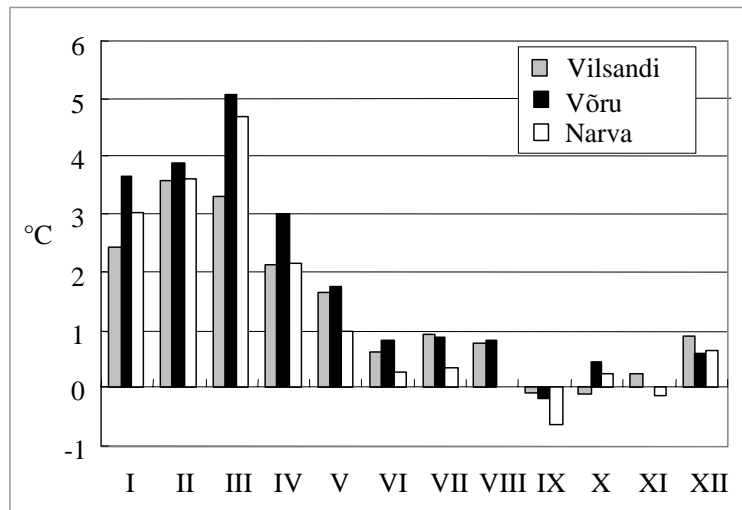
Alates umbkaudu 1970. aastast täheldatakse maailmas loodusõnnetuste sagenemist ja kilbile on tõusnud osaliselt inimtegevusest põhjustatud kliima soojenemise võimalus. Sellega on kaasnenud pidev huvi tõus kliimamuutuste uurimise vastu. Ka Eestis talletatud ilmavaatluste arhiivimaterjalid ja muud kaasnevad andmed on sellel huvi kasvu taustal järjest hoolikamalt läbi uuritud ja see töö kestab Tartu Ülikoolis (Jaak Jaagus, Hanno Ohvri, Piia Post jt), Tartu Observatooriumis (Olavi Kärner, Viivi Russak) ja Eesti Mereakadeemias (Sirje Keevallik). Kliima muutumise otsest põhjustajat tuleb otsida atmosfääri suuremõõtmelise tsirkulatsiooni muutustes. Ilma teeb antitsüklonite ja tsüklonite muster, mille vaheldumise kliimatilisi tagajärgi osutub otstarbekaks uurida teatud ilmastikuklasside e ilnamustrite esinemise sage-

duse alusel. Detailsemalt on seda Eesti kohta olnud võimalik uurida alates 1950. aastast. Mõnede kliimakarakteristikute muutumist on võimalik tagasiulatuvalt jälgida isegi 19. sajandisse ulatuvalt. On selgunud, et tsükliliselt vahelduvad päikeselised ja vihmased ilmadega suved, samuti külmad ja heitlikud soojapoolsed talved ning eriti viimaste vaheldumisel on seos Põhja-Atlandi ostsillatsioonindeksiga ja Arktilise ostsillatsioonindeksiga. Mõlema indeksi positiivsed väärtused kajastavad keskmisest suuremat õhurõhu kontrasti subtroopiliste ja polaarliuste vahel ning ühtaegu tugevamat õhuvoolu läänest itta. Uuringud on selgelt näidanud, et kliima muutused Eestis on seotud läänevoolu tugevnemisega külmal poolaastal, eelkõige veebruaris ja märtsis. Sellega kandub Põhja-Atlandi kohalt üha rohkem soojemat õhku kaugele sisemaale, põhjustades temperatuuri tõusu ja rohkelt sademeid. Kui varasematel kümnenditel kulges läänevool üle Eesti rohkem loodest, siis viimasel ajal domineerib edela suund (S. Keevallik). Samuti on selgunud, et 20. sajandi keskpaiga rahuliku olukorraga võrreldes on meie kandis tormid saagenud ja tugevnenud nagu mitmel pool mujalgi.

Kliimamuutuste uurimisel rakendatakse füüsikalist modelleerimist ja statistilisi meetodeid. Mõlema meetodite klassi puhul on järeldused tundlikud mudeli adekvaatsuse ja algandmete täpsuse suhtes. O. Kärner on hiljuti aegriidade mittestatsionaarsuse kvantitatiivse analüüsi baasil kritiseerinud kliima antropogeense soojenemise lihtsustatud käsitlusi just rakendatavate meetodite matemaatilise korrigeerimise seisukohalt ja näidanud väärate järelduste võimalikkust.

Tartu Ülikooli geograafia instituudis on Eesti iseseisvumise järel klimatoloogide keskseks uurimisteemaks olnud kliima muutuste ja nende tagajärgede kindlakstegemine. Vaatlusandmete põhjal selgub, et 20. sajandi teisel poolel on toimunud ka Eestis märkimisväärne õhutemperatuuri tõus. Aasta keskmine temperatuur on 50 aasta jooksul tõusnud enam kui 1°C võrra. Soojenemine ei ole toimunud aastaringselt ühtlaselt, vaid selgelt aasta 4–5 esimese kuu arvel (joonis 1). Sealjuures on kõige suurem temperatuuri tõus olnud iseloomulik

Joonis 1.  
Kuu keskmise õhutemperatuuri muutus trendi järgi Vilsandi, Võru ja Narva andmetel perioodil 1951–2000.



märtsikuule (üksikutes jaamades 3–5°C, rannikujaamades vähem, Ida-Eestis enam). Ülejäänud kuudel aastast ei saa olulisest temperatuuri muutusest rääkida.

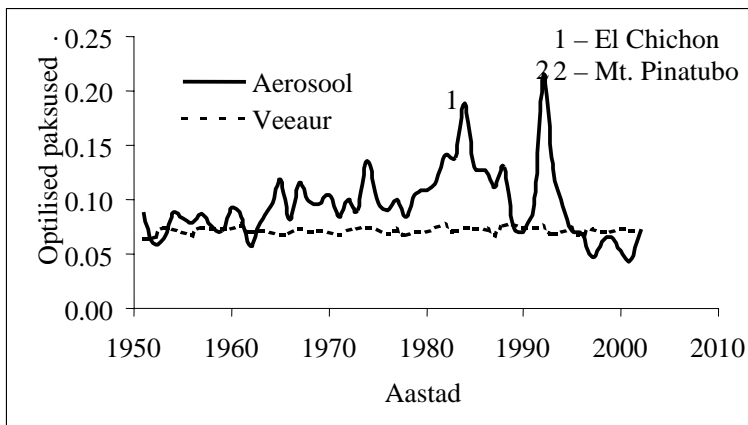
Sademete hulk muutub aastati väga suurtes piirides ja selle muutumise trende pole võimalik niivõrd kindlalt välja tuua. Siiski näitavad vaatlusandmed külma aastaaja sademete hulga suurenemise tendentsi, mis on heas kooskõlas talvede pehmene misega. Lumikatte ja jääkatte parameetrites on täheldatud statistiliselt olulist vähenemise tendentsi, mis on olnud tugevam Lääne-Eestis ja nõrgem ida pool, sealjuures Soome lahes.

Soojenemise tagajärjel on toimunud märgatavad sesoonsed nihked. Kevadtalve ehk lume sulamise perioodi algus on nihkunud samal perioodil trendi järgi enam kui kuu aega varasemaks. Ka varakevade (maapinna lõpliku lumest vabanemise päeva) algus on nihkunud ca kaks nädalat varasemaks, mis omakorda on põhjustanud taimede varasema fenoloogilise arengu kevadel.

#### KIIRGUSKLIMATOLOOGIA

Klimatoloogia kitsam valdkond – kiirgusklimatoloogia uurib, kui palju langeb maapinnale päike-

sekiirgust, kui palju seda sealt tagasi läheb ja kui hästi-halvasti atmosfäär mõlemad läbi laseb. Eesti kiirgusklimatoloogia kohta käiv teave on kõigile kättesaadav Viivi Russaku ja Ain Kallise hiljuti koostatud Eesti Kiirguskliima Teatmikust (2003). Maailmas on viimastel kümnenditel sageli täheldatud atmosfääri läbipaistvuse vähenemist. Aastatel 1960–1990 kahanes see jõudsalt ka Eestis, kuid pärast seda on läbipaistvus siin ja ka mujal paranenud. Selle kohta ilmus 2005. a mainekas teadusajakirjas *Science* suurt tähelepanu äratanud artikkel, mille autorite hulka kuuluvad ka nimetatud teatmiku koostajad. Atmosfääri läbipaistvust reguleerivad temas sisalduv veeaur ja aerosoolid (joonis 2). Suuremad muutused tulenevad aerosoolide sisalduse ja koostise muutumisest atmosfääris (V. Russak, H. Ohvril jt). Eriti vähenes läbipaistvus 1982. a El Chichoni ja 1991. a Mt. Pinatubo vulkaanide võimsatele pursetele järgnenud aastatel. Atmosfääri läbipaistvuse paranemisele on kindlasti kaasa aidanud senise suurtööstuse taandareng kogu Ida-Euroopas, sealhulgas ka Eestis. V. Russak osales EL kolmanda raamprogrammi projektis *Reduction of solar radiation by man-made aerosol in Europe* ja Kesk-Euroopa Ülikooli projektis *Method for atmosphe-*



Joonis 2.  
Atmosfääri aerosooli ja veeauru optilise paksuse muutumine 1950–2003.

ric transparency calculations. Pilvisuse osas on kõige suuremaid muutusi täheldatud märtsikuu madalpilvisuses, mis vahemiku 1955–1995 jooksul on tuntuvalt kasvanud (S. Keevallik, V. Russak). Kiirgusele atmosfääris avaldab olulist mõju ka lumikatte varasema sulamise tendents (Heino Tooming) ja tsüklonaalse tegevuse intensiivistumisest tingitud pikemad lumevabad episoodid kesktalvel.

#### ATMOSFÄÄRIOSOON JA ULTRAVIOLETTKIIRGUS

Ultraviolettkiirguse uurimise ülemaailmne buum algas paar aastat pärast kevadise osooniaugu avastamist Antarktika kohal 1985. a. Eestis algasid atmosfääriosooni regulaarsed mõõtmised 1994. a ja erüteemse (naha punetust ja pruunistumist tekitava) UV kiirguse regulaarne registreerimine 1998. a algusest. Varem atmosfääri kosmosest uurimisega tegeleunud töögrupp (Uno Veismann, Kalju Eerme jt) alustas uue teemaatikaga juba 1993. a, kuid UV sensorite muretsemiseks polnud kohe vahendeid. Senisest tegevusest leidis jätkuvat rakendust vaid aparatuuri uurimise ja energaetilise kalibratsiooni seotud.

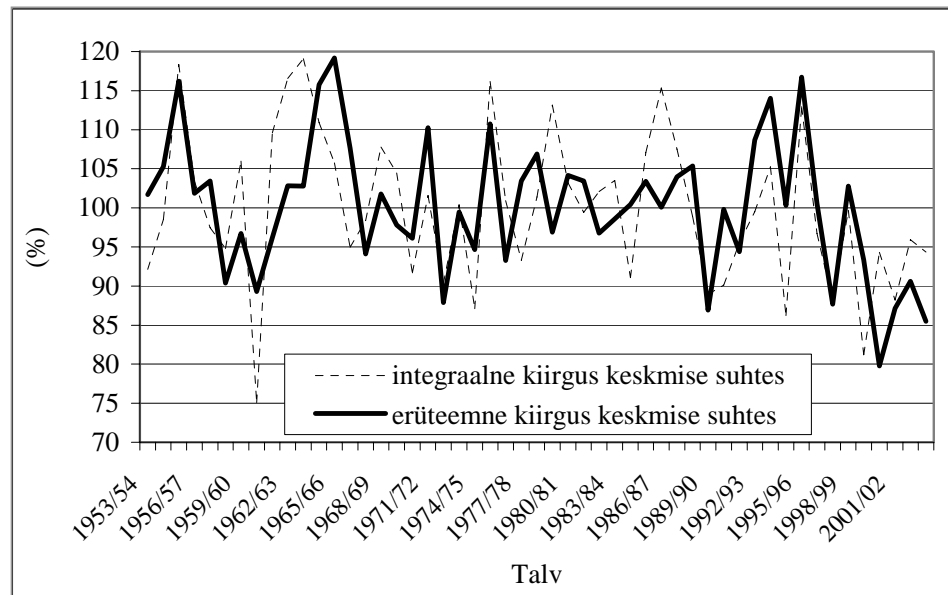
Praegu toimub tegevus kolmel suunal – Eestis toimuvate lairiba ja kitsasriba UV mõõtmiste kva-

liteedi tagamine, ultraviolettkiirguse klimatoloogia Eestis tagasi kuni 1950. aastani ja UV spektrite regulaarne automaatne registreerimine ning analüüs. On osa võetud EL 5. raamprogrammi projektist EDUCE (*European Database for UV Climatology and Evaluation*) ja praegu osaletakse COST 726 aktsioonis *Long-term changes and climatology of UV radiation over Europe*.

UV kiirguse mõõtmisest ja tagasiulatavast kliimaatilisest rekonstrueerimisest ilmneb pikem keskmisest väiksemate suvise poolaasta dooside periood 1977–1993 ja talvise kõige pimedama 100 päeva niigi väikeste dooside kahanemine 1997. aastast alates (joonis 3). Tartu Ülikooli keskkonnanafüüsika instituudi (Ülle Kikas, Aivo Reinart) ja endise Pärnu kurortoloogia instituudi (Mai Vaht) ühisuuring maalähedase õhukihi aerosoolide mõjust UV doosidele ja UV kiirguse dooside mõjust päevitajate immuunsüsteemile leidis mõõduka päevitamise korral pigem soodsa toime. Päril viimasel ajal on UV kiirguse positiivsete efektide uurimise aktuaalsus maailmas tõusuteel.

Autor tänab mitmeid kolleege, eriti J. Jaagust ja V. Russakut, mitmete artiklis kasutatud faktiliste andmete, jooniste ja soovitude eest ning doktorant Ilmar Anskot jooniste vormistamisel osutatud abi eest.

Joonis 3.  
 1.11–10.02 jook-  
 sul horisontaalse-  
 le pinnale lange-  
 vad erütemse  
 UV ja integraalse  
 kiirguse doosid %  
 1953–2004 kes-  
 misest.



# SATELLIIDID JÄLGIVAD MAAD

*Andres Kuusk*  
Tartu Observatoorium

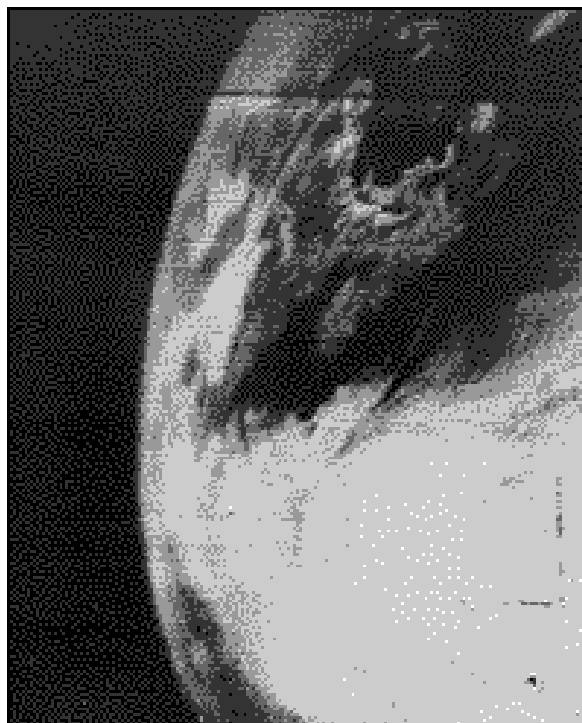
## SISSEJUHATUS

Rohkem kui 40 aasta kestel jälgivad satelliidid Maad. Esimeselt Maa-lähedasele orbiidile viidud sputnikult saabusid raadiosignaalid 4. oktoobril 1957. Esmakordselt nägi inimene pilti Maast edastatuna USA satelliidilt TIROS-1 1. aprillil 1960 (vt foto). Rohkem kui kümne aasta kestel olid orbiidilt saadud kujutised nii väikese ruumilise lahutusega, et maapealsed objektid ei olnud eristatavad – satelliite kasutas ilmateenistus pilveväljade muutuste jälgimiseks.

Taimkatte satelliidikaugseire algas Landsat seeria satelliitidega. Alates 1972. aastast on orbiidile viidud kuus Landsat seeria satelliiti, millest varasemad edastasid maapinna kujutisi neljas optilises spektraalkanalis 79-meetrise lahutusega. Landsat-4 pardal oli juba kuue optilise kanaliga skanner Thematic Mapper, mis mõõtis ülelennul 185 km laiust maa-ala 30 m lahutusega. Landsat satelliidid võimaldasid alustada nii taimkatte globaalset monitooringut kui ka üsnagi detailset põldude ja metsade jälgimist. Nüüdseks on Landsati kõrval Maad jälgimas mitmeid uuemaid satelliite. Keskkonna monitooringul on oluline osa ka atmosfääri seisundi jälgimisel. Globaalne pilvisuse, atmosfääri aerosooli, õhusaaste jälgimine on võimalik üksnes satelliitide abil.

## MÕÖDUSÜSTEEMID

Passiivse seire mõõdusüsteemid saavad informatsiooni maapealsetest objektidest neilt peegeldunud päikesekiirguse ja objektide soojuskiirguse vahendusel. Taimestiku kaugseires on valdavalt kasutusel optiline kiirgus – nähtav ning lähis- ja keskmine infrapunakiirgus, kus peegeldunud päikesekiirgus varjutab omakiirguse. Maapinna heledust mõõdetakse spektraalsete mitmekanaliliste ska-



neerivate radiomeetritega, ruumilised lahutused mõnest kilomeetrist mõne meetrini, vaatavad nadiiri või mitmes suunas, kanalite arv mõnest mõnesajani. Maapealsetelt objektidelt peegeldunud päikesekiirguse spektraalne koostis ja suundolenevus on määratud nende objektide füüsikaliste omadustega.

## KAUGSEIREALANE UURIMISTÖÖ EESTIS

Satelliidikaugseire alal on olnud tegevad ka mitmed eesti uurimisrühmad. Aerosooli klimatoloogia uuringuteks ehitati Tõravere observatooriumis radiomeetrid Mikron ja Faza, mis viidi orbiidile ve-

ne satelliitidega Sojuz. Praegu on kasutusel valdavalt teiste mõodusüsteemidega kogutud info.

Satelliidiinfo kasutamine ei ole triviaalne. Satelliitide radiomeetrid ja spektromeetrid mõõdavad maapealsete objektide heledust läbi atmosfääri. Maapinnalt peegeldunud kiirgusest hajub ja neeldub teel sensorini mingi osa atmosfääris. Satelliidini jõudvas kiirgusvoos on ka mingi osa niisugust atmosfääris hajunud kiirgust, mis ei olegi maapinnani jõudnud. See mõõtmisülesanne on võrreldav läbi tolmu akna tuppva vaatamisega – ka pilvitu taeva korral võib mõnes spektriirikkonnas olla atmosfääris satelliidi suunas hajunud kiirguse intensiivsus suurem kui läbi atmosfääri maapinna tumedamatelt objektidelt saabuva kiirguse oma. Niisiis on orbiidil mõõdetud heleduspektritest kõigepealt vaja eemaldada atmosfääri panus. See eeldab, et me teame atmosfääri muutlike komponentide – veeaur, aerosool, osoon – hulka, aerosoolil ka koostist ja optilisi omadusi satelliidimõõtmiste ajal.

Oktoobrist 2000 töötab Tõraveres globaalse AERONET võrgu päikesefotomeeter, mis mõõdab atmosfääri läbipaistvust ja aerosooli optilisi omadusi. Mõõtes seitsme filtriga otsest päikesekiirgust ja taevafääri heledust saab neist mõõtmisandmetest atmosfääri kiirguslevimudelite abil arvutada veeauru, aerosooli ja osooni hulka ning hinnata ka aerosooli koostist ja hajutamiskatritsi. Need andmed on vajalikud satelliidipiltide atmosfääri-korreksiooniks.

Parasvöötme maismaa on valdavalt kaetud taimestikuga. Kiirguslevil taimkattes ja taimestikuga kaetud maismaa peegeldusomadustel on oluline osa maapinna ja tervikuna planeedi Maa energia-bilansi kujunemisel. Niisama oluline on taimkattega maismaa peegeldusomaduste informatsiooniline külg – suurelt kauguselt saame informatsiooni ainult kiirguse vahendusel. Teades, kuidas objekti füüsilised omadused kujundavad sellelt peegeldunud kiirgusvälja, saame kiirgusmõõtmistest ammutada informatsiooni objektide äratundmiseks ja nende seisukorramonitooringuks. See on optilise kaugseire teoreetiliseks aluseks.

Taimkatte optilise kaugseire teoreetiliste aluste uurimisel on maailmas oluliselt kaasa rääkinud professor Juhan Rossi koolkond Tõraveres. Välja on töötatud taimkatte kiirguslevi füüsikaline teooria, mille kaugseire jaoks oluliseks tulemiks on taimkatte peegeldusmudelid. Tõraveres on välja töötatud mitmed taimkatte peegeldusmudelid homogeensete (rohumaad, teraviljapõllud) ja keerulise kolmemõõtmelise struktuuriga (metsad, põõsastikud) taimkatete jaoks, mis seovad kesk-konda moodustavate elementide (taimelehed, oksad, puuvõrad) optilisi omadusi ja paiknemist ning struktuuri sellelt keskkonnalt peegelduva kiirgusvälja mõõdetavate parameetritega. See loob võimaluse nn pöördülesande lahendamiseks – mõõdetud peegeldunud kiirguse spektritest ja peegeldumiskatritsidest leitakse peegeldava pinna karakteristikuid, mis võimaldavad põllukultuuride ning metsade äratundmist ja seisundi hindamist.

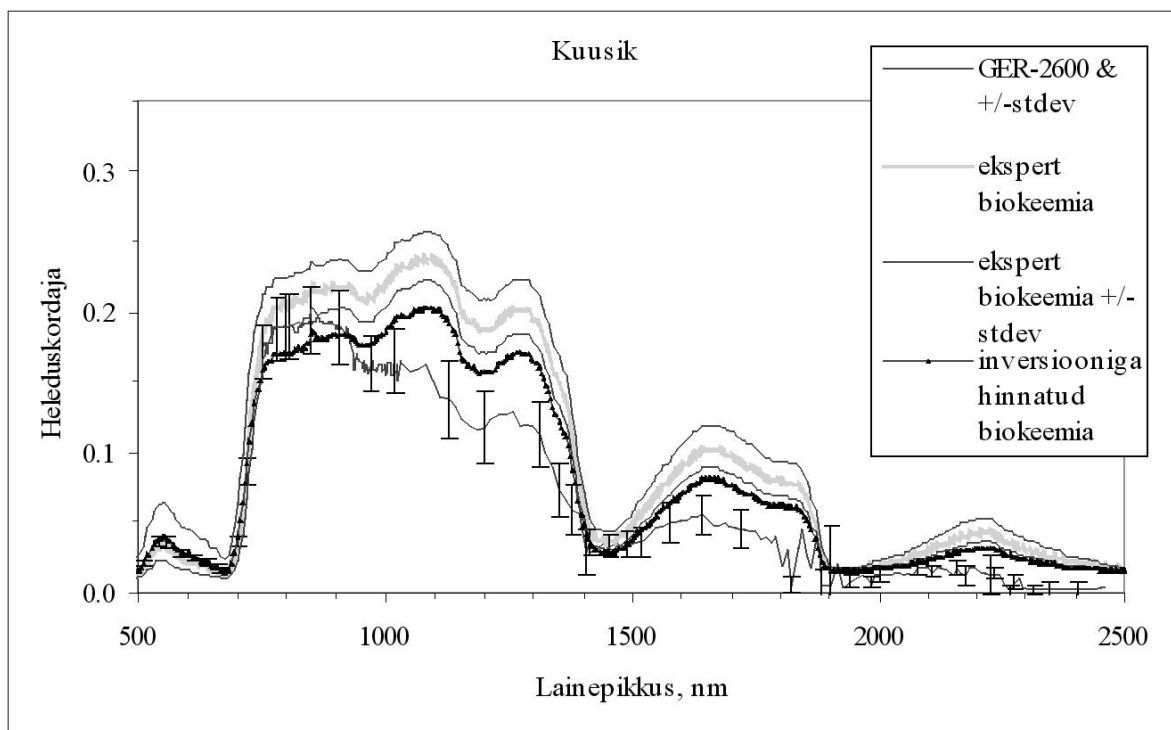
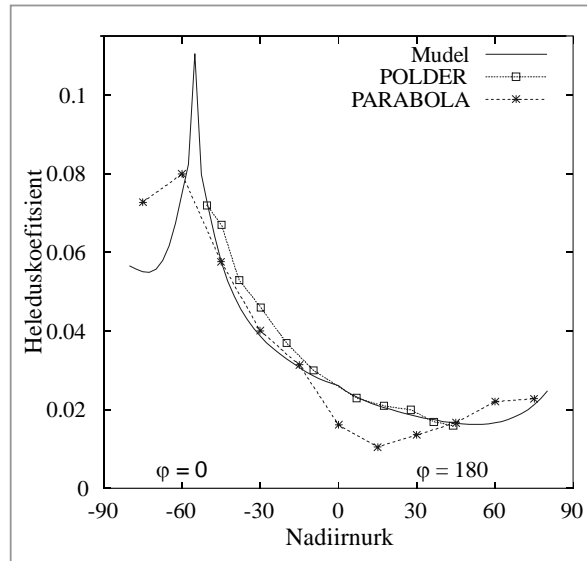
Teoreetiliste mudelite kontrolliks ning satelliidimõõtmiste maapealseks toeks on teostatud rohkesti kiirgusväljade mõõtmisi nii põllukultuurides, metsades kui ka selleks Tõraveres Observatooriumis rajatud nn energiametsas. Spetsiaalsed kiirgustajurid niisugusteks mõõtmisteks on reeglina loodud kohapeal. Joonistel on metsa peegeldusmudeliga arvatud kuusiku peegeldumisspektrit võrreldud helikopterilt mõõdetud spektriga (joonis 1) ning mudelarvutuste peegeldusindikatritsi võrreldud mõõtmistega Kanadas eksperimentis BOREAS (joonis 2).

Peegeldusmudelite kasutusala on rohkete võimalustega. Mudelite abil saab teha simulatsiooniekspimente uurimaks

- satelliidisignaali tundlikkust majanduslikult oluliste metsa ja põllukultuuri parameetrite suhtes;
- millised metsa parameetrid kujundavad metsa heledust erinevates spektriirikkonnades;
- puistute peegelduskoeffitsientide sesoonset ja ealist käiku;
- kahjustuste mõju (okkakadu haiguste või põua tõttu, tuulemurrud);



Joonis 1.  
 Vana kuusiku peegeldumisindikatriss mudelarvutustest ja mõõdetuna BOREAS eksperimendi käigus Kanadas radiomeetritega POLDER lennukilt ja PARABOLA kõisraudteelt.



Joonis 2.  
 65-aastase kuusiku peegeldumisspekter mudel-arvutustest ja mõõdetuna helikopterilt.

- kvantitatiivseid seoseid kaugseire andmete ja mitmete metsa parameetrite, nagu takseerandmed, lehe- ja okkamass, biokeemilised ja ökofüsioloogilised iseloomustajad, vahel;
- kasutada mudelit ühenduslülina olemasolevate metsanduslike andmebaaside ja satelliidipiltide vahel, näiteks selleks, et kontrollida andmebaasis olevate andmete korrektsust.

Tõraveres loodud taimkatte peegeldusmudelid on kasutusel paljudes teadusasutustes üle kogu maa-  
kera. Mitmed Tõraveres tuletatud valemid on leidnud NASA poolt kasutamist kaugseiresatelliitide andmetöötluses. Eesti kaugseirespetsialistid on osalenud ühisprojektides koos Prantsuse, Rootsi, Soome, Hiina, USA jt riikide teadlastega.

## RAKENDUSED

Mudelite testimiseks ning praktilisteks rakendusteks on kogutud hulgaliselt satelliidipilte kogu Eesti ja mitmete põhjalikumalt uuritud alade kohta, nagu EPMÜ Järvelja õppebaas, Kagu-Eesti metsaalad, Kirde-Eesti tööstuspiirkond. Aastast 1986 kuni tänaseni on satelliidid Landsat, Spot, Resurs igal aastal teinud mõne õnnestunud ülevõtte Eesti mõnest huvipakkuvast piirkonnast. 20-aastane rida satelliidipilte võimaldab uurida trende metsade seisundis, maakasutuses ja maastikumust-  
ris. Üheks kaugseire-alaste uuringute tulemuseks on dr Urmas Petersoni eestvedamisel valminud Eesti satelliidipildi-atlas [Peterson jt, 1998]. Uuemad mõteseadmed satelliitidel MODIS, Ikonos, QuickBird, Proba, EO-1 ja mitmed teised mõõ-  
davad maapinda väga kõrge ruumilise ja/või spektraalse lahutusega paljudes spektraalkanaleis, mis on oluliselt avardanud satelliidiinfo kasutus-  
võimalusi.

Meteoroloogiliste satelliitide rohkem kui 40 aasta andmestikku kasutatakse pilvisuse klimatoloogia alastes uurimustes, mis on oluline Maa kliima trendide avastamiseks.

Prantsuse satelliidi SPOT ülevõtete põhjal on Maa-ametis valminud Eesti baaskaart.

Satelliidipildid on kasutusel Eestit ümbritsevate veekogude seisundi (reostamine, sinivetikate vo-  
hamine) ning jääolude jälgimiseks. Veekogude kaugseires on väga olulise tähtsusega atmosfääri mõju elimineerimine, sest veekogud ise on tumedad ja seetõttu pärineb tuntav osa mõõdetavast signaalist atmosfäärist. Praegusajaks on välja töö-  
tatud juba head algoritmid ookeanis vetikate ja klorofüllil hulga hindamiseks satelliitidelt (MODIS, SeaWIFS). Kuna needsamad algoritmid ei anna aga kuigi häid tulemusi rakendamisel näi-  
teks Eesti rannikumere ja järvede uurimisel, püü-  
takse tuletada siinsetesse oludesse paremini sobi-  
vaid algoritme.

Põllumajanduse Registrate ja Informatsiooni Amet kasutab satelliidiinfot põllumajandusmaade registri loomiseks ja redigeerimiseks. Kõrgema ruumi-  
lise lahutusega satelliidipiltidelt, eriti aga erineval ajahetkel salvestatud piltide alusel tuletatud muu-  
tuste piltidelt, on hästi nähtavad metsades tehtud lageraided. Lageraiete kaardistamiseks on välja  
töötatud vastav meetodika ning see on aidanud muuhulgas leida ka ebaseaduslikke raideid.

## KOKKUVÕTE

Maalähedasel orbiidil Maad jälgivad satelliidid koguvad iga päev rohkesti infot, mis leiab prak-  
tilist rakendust nii globaalsete probleemide uuri-  
misel ja lahendamisel kui ka Eesti rahvamajanduses. Oma panuse sellesse, et satelliidiinfo oleks  
tõesti praktiliselt kasutatav, on andnud ka sellel alal töötavad eesti teadlased. Omamoodi tunnus-  
tuseks Eestis tehtud kaugseire-alasele tööle on EPMÜ Järvelja õppebaasi mõõtmine Euroopa  
Kosmoseagentuuri eksperimentaalsatelliidil Proba oleva kõrge spektraal- ja ruumilise lahutusega  
spektrometriga CHRIS 2005. a suvel.

Autor tänab oma kolleege doktoreid Tiit Nilsonit, Urmas Petersoni ja Anu Reinartit ning doktorant  
Mait Langi, kes lahkelt aitasid koguda faktilist in-  
formatsiooni ja graafilist materjali selle artikli jaoks.

## KIRJANDUS

Peterson, U., Aunap, R., Eilart, J. 1998. Eestimaa nähtuna kosmosest. Koolibri, Tallinn, 32 lk.

# ELEMENTAAROSAKESTE FÜÜSIKA EESTIS: TEOORIAST INFOTEHNOLOOGIANI

*Andi Hektor, Kristjan Kannike, Martti Raidal*

Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut

## MIS ON ELEMENTAAROSAKESTE FÜÜSIKA

Atomism – ideestik, et kõik maailmas koosneb väikestest ehituskividest, aatomitest – on sama vana kui vanimad loomisfilosoofiad. Mõiste “aatom” (kreeka keeles “jagamatu”) tuleneb kreeka sõnast  $\alpha$  (“mitte-”) ja “lõikama”. Teadaolevalt õpetas juba filosoof Demokritos (5. sajand eKr), et aatomid on materia väikseimad osad. Tõsi küll, esialgu ei olnud atomismil midagi pistmist loodusteadusega, sest idee tõestamiseks puudus igasugune eksperimentaalne alus. Sestap arvati, et algelemendid on tuli, õhk, vesi ja maa. Uusajal levis atomism ka teadlaste hulgas, mil tuntuimaks osakestefüüsika eeskostjaks oli sir Isaac Newton. Tema vaade, et valgus koosneb osakestest, konkureeris vaatega, et valgus on lainetus. Kvantfüüsika tekkeni, mis ühendas need kaks vaadet, oli vaja teha veel pikk eksperimentaalne samm.

19. sajandil toimus rida läbimurdeid nii keemias kui füüsikas, mis näitasid, et ained tõesti koosnevad aatomitest ja molekulidest. Nende olemus, struktuur, koostis jne ei olnud aga teada. Esimesed teaduslikud eksperimendid, mis viisid kaasaegse osakestefüüsika tekkeni, olid seotud kiirguse avastamisega. 1895. aastal avastas W. Röntgen X-kiired, mis praegu on tema nime all meditsiinis laialt kasutusel. Tegemist on energetiliste footonite – valguse osakestega. Juhuslikult fotoplaadile unustatud uraanitükk viis A. Becquereli avastuseni, et uraan kiirgab  $\alpha$ -osakesi – tänapäeva teaduste järgi heeliumi aatomi tuumi. Kuigi radioaktiivsuse füüsikalised alused jäid esialgu arusaamatuks, oli nende avastustega osakestefüüsika tekkinud. Esimene tõeline osakestefüüsika eksperiment katoodkiirte liikumisest elektriväljas, mis tõestas negatiivse elektrilaenguga elementaarosakese –

elektroni – olemasolu, tehti 1897. aastal J. Thomsoni poolt ja oli eriline mitmes mõttes. Esiteks avastati tõeliselt elementaarne osake (ka kaasaja teaduste järgi), millel pole struktuuri. Teiseks oli katoodkiirte toru, millega Thomson elektronid liikuma pani, esimene elementaarosakeste kiirendi.

Elementaarosakesed ongi need väikseimad osakesed, mille sisemise koostise kohta puuduvad andmed, kuid millest koosneb kogu materia. Füüsika areng pärast Thomsoni avastust demonstreeris, et aatomid ei olegi elementaarsed. Seda tõestas E. Rutherford näidates, et aatomitel on tuum, mille ümber tiirlevad elektronid. Aatomite tuumadel on omakorda struktuur, mida uurib tuumafüüsika. Tuumad koosnevad prootonitest (kergeima elemendi vesiniku tuum on üksainus prooton) ja neutraalsetest osakestest – neutronitest.

Aja möödudes ja tehnika arenedes muutusid osakestefüüsika eksperimendid suuremaks ja keerukamaks, võimaldades anda osakestele suuri energiad. Selgus, et lisaks eelnimetatud stabiilsetele osakestele on olemas veel neist raskemad, kuid väga lühikese elueaga osakesed. Osa nendest on elektronide, osa aga prootonite sugulased. Viimaste klassifitseerimisega tegeles ka Eesti Teaduste Akadeemia Füüsika Instituudi teadur Jaak Lõhmus. Kuna neid leiti eriti palju, siis jõuti arusaamisele, et need ei saa olla elementaarosakesed, vaid nad koosnevad teistest osakestest – kvarkidest. Kvargid on murdarvulise elektrilaenguga rasked osakesed, mille kombinatsioonid moodustavad eelmainitud massiivsete osakeste paljususe. Protonites, neutronites ja teistes osakestes püsivad kvargid koos tugeva interaktsiooni tõttu, mida kannavad edasi gluonid – valguse sarnased tugeva interaktsiooni osakesed. Kvargid ja gluonid

on praeguste teadmiste kohaselt tõelised, sisemise struktuurita elementaarosakesed.

Elementaarosakeste hulka kuuluvad veel leptonid, elektroni sugulased. Tuumareaktsioonidest, kus energia näiliselt kaduma läks, selgus, et elektronil on "paariline", ülikerge elektrilaenguta osake – neutriino. Neutriinod on osakesed, mida eksperimentis on suudetud näha alles viimastel aastakümnetel. Kuna nad on ainega vaid nõrgas vastasmõjus, oli neid leida üpris raske. Leptonid tunnevad elektromagneetilist ja nõrka vastasmõju, mille kandjateks on vastavalt valguse osakesed fotonid ja raske valguse osakesed W ja Z. Ka need on elementaarosakesed.

Eksperimentide käigus on selgunud, et kvarke ja leptoneid on kolm peaaegu identset põlvkonda, mis erinevad üksteisest vaid masside poolest. Need, koos vastasmõju vahendavate osakestega, ongi elementaarosakesed. Nende vahelisi interaktsioone kirjeldav teadus on elementaarosakeste füüsika.

#### KAASAEGSE ELEMENTAAROSAKESTE FÜÜSIKA PÕHIPROBLEEMID

Teooriat, kuhu kuuluvad kolm põlvkonda kvarke ja leptoneid ning mis kirjeldab tugevat, nõrka ja elektromagneetilist vastasmõju, nimetatakse osakestefüüsika Standardmudeliks. Kvarkidele, leptonitele, ja vastasmõjusid ülekandvatele gluonitele, W- ja Z-osakestele ja fotonile lisaks on selles teoorias veel avastamata osake – "Higgsi boson". Higgsi osake on ainus, mis suudab vastasmõjus olla ka vaakumiga ja seeläbi anda kogu materiale massi. Hetkel on see mehhanism, Higgsi mehhanism, ainus teadaolev viis materiale seisumassi andmiseks. Vastasel juhul koosneks universum ainult valguse kiirusega liikuvate massita osakeste kiirgusest. Higgsi boson on nii massiivne, et siiani teda leitud veel pole. Tema avastamine on üks uue Euroopa Tuumauuringute Keskuse (CERNi) ehitatava kiirendi Large Hadron Collider (LHC) põhiülesandeid.

Kaasaegse osakestefüüsika põhieesmärgiks on mõista osakeste masside ja sellega seoses vaakumi

struktuuri olemust ja päritolu. Seda ei saa teha mõistmata elementaarosakeste kvantarvude olemust, samuti osakeste kolme põlvkonna tähendust, mis võimaldavad aine-antiaine sümmeetria rikku mist Standardmudel. Ehkki elementaarosakeste Standardmudel on suutnud siiani kõiki eksperimentaalandmeid edukalt kirjeldada, ei seleta ta eeltoodud fundamentaalseid küsimusi. Pigem on ta nende parametrizeering, mis töötab äärmiselt edukalt, kuid mille fundamentaalsus on tugeva kahtluse all. Miks on osakeste põlvkondi kolm ja mitte kaks või neli? Millega on määratud osakeste massid? Kas elektromagneetilise, nõrga ja tugeva interaktsiooni tugevused saavad väga kõrgele energiale võrdseks ja mis on selle teoreetiline põhjus? Kuidas tekib universumis aine ja antiaine vahel asümmeetria, barüonasümmeetria, mis täidab universumi ainega? Mis on universumi varjatud massi ja varjatud energia allikas? Kuidas lahendada Higgsi osakese massiga seotud hierarhia probleemi? Kõik need küsimused viitavad palju fundamentaalsema teooria olemasolule, mis suudaks neid ka seletada. Uute teooriate kontrollimiseks läheb vaja üha suuremat ja suuremat energiat, mis saavutatakse loodavates kiirendiekspimentides. Värskeid andmeid pakub ka kosmoloogia: varajane Universum oli otsekui tohtu suurte energiatega osakestefüüsika laboratoorium.

Esimesed selle uue teooria alused on juba formuleerimisel osakestefüüsika teoreetikute poolt ja need põhinevad kogutud eksperimentaalandmetel. Kindlaks märgiks Standardmudelist kaugemale ulatuvast füüsikast on neutriinode massi avastamine. Standardmudel on neutriinod massitud, kuid viimase aja eksperimentides on leitud, et Päikeselt ei jõua Maale nii palju neutriinosid, kui seal termotuumareaktsioonides peaks tekkima. Selgub, et kõigil kolmel neutriinoliigil peab olema erinev mass. Nõrga vastasmõju kaudu muutuvad need üksteiseks, ka nendeks, mida detektorid ei tuvasta ja nii tekibki näiline neutriinode puudujääk. Uue füüsika seisukohalt ei ole oluline mitte ainult neutriinode masside olemasolu, vaid ka nende väiksus, võrreldes teiste elementaarosakestega. See viitab uutele osakestele väga kõrgetel

energiatel, mis olid universumis olemas vahetult peale suurt pauku. Kuna on olemas kolm põlvkonda osakesi, siis on võimalik aine-antiaine vahelise sümmeetria rikkumine, mis võimaldab seletada aine olemasolu universumis läbi mehhanismi, mida kutsutakse leptogeneesiks. See protsess on otseselt seotud neutriinode massidega. Kõikides nendes protsessides osaleb Higgsi osake, mis annab massi kõigile teistele osakestele ja mille avastamine on oluline ka uue füüsika mõistmiseks. Kaasajal pole võimalik vaadelda kosmoloogiat eraldi osakestefüüsikast. Selgub, et Higgsi osakeste sarnased osakesed on ainsad, mis saavad tekitada universumi varjatud energia. Kosmoloogilised eksperimendid on näidanud, et umbes 70% universumi massist on tegelikult energia, mille päritolu ei ole teada. Osakestefüüsika on võimeline seletama selle energia olemasolu. Viimaks on oluline küsimus, mis on varjatud mass, mis moodustab ligi 30% universumi massist (nähtava aine mass on universumi mastaabis täiesti tühine). Praeguste arusaamade juures on varjatud mass supersümmeetrilist päritolu stabiilsete osakeste mass. Need on osakesed, mille avastamine on LHC kiirendi teine tähtis ülesanne. Teisisõnu, LHC kiirendiga on võimalik testida universumi koostist maistes eksperimentides.

Kokkuvõttes on kaasaegse osakestefüüsika ees seisvaks ülesandeks seletada universumi ehitust ja ajalugu ja osakestefüüsika eksperimentide tulemusi kooskõllaliselt ning formuleerida vastavad teooriad matemaatiliselt.

#### EESTLASED OSAKESTEFÜÜSIKA TEOORIAS JA EKSPERIMENTIDES

Eestis on osakestefüüsika ja kosmoloogia uurinute vallas pikaajalised traditsioonid. Osakestefüüsika eri aspektidega tegeldakse Tartu Ülikoolis (TÜ), TÜ Füüsika Instituudis (FI), Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudis (KBFI) Tallinnas, Tallinna Tehnikaülikoolis (TTÜ) ja ka Tallinna Ülikoolis (TLÜ), kosmoloogiaga tegeldakse põhiliselt Tartu Observatooriumis (TO) Tõraveres. Uurimistöö toimub kõrgel rahvusvahelisel tasemel. Näiteks, universumi varjatud mass avastati

just Tõraveres Jaan Einasto töörühma poolt. FI teaduri Elmar Vesmani poolt seletatud müüon katalüüs pälvis Eesti Vabariigi teaduspreemia. Samuti on Vabariigi teaduspreemia osakestefüüsika teooria eest saanud Jaak Lõhmus, Leo Sorgsepp ja Eugen Paal ning KBFI vanemteadur Martti Raidal. Eesti teadlased teevad tihedat koostööd kolleegidega välismaal. Selle koostöö parimaks näiteks on Eesti Vabariigi ja CERNi vahel sõlmitud rahvusvaheline leping mille alusel toimub Eesti teadlaste koostöö CERNi LHC kiirendi Compact Muon Solenoidi (CMS) eksperimendiga. Tänu sellele lepingule on eksperimentaalne osakestefüüsika ja selle rakendused Eestis tõusnud täiesti uuele tasemele.

Osakestefüüsika kõige matemaatilisemate aspektidega tegelevad Eestis FI teoreetikud Piret Kuusk, Laur Järv ja Margus Saal, kelle uurimisvaldkonnaks on stringiteooria ja selle seostega kosmoloogia. Stringiteooria on üks peamisi teoreetikute lootusi ühendamiseks gravitatsiooni teiste vastasmõjudega. Osakesi kujutavad seal punktide asemel ühemõõtmelised objektid, otsekui pillikeeled (ingl *string*). Gravitatsiooni klassikalisi aspekte üldrelatiivsusteooria raames uurib TÜ ja TLÜ töörühm Romi Mankini ja Risto Tammelo juhtimisel. Kuigi gravitatsioon on praeguse hetkeni veel teiste interaktsioonidega ühendamata, on nende töö vajalik kosmoloogia kui osakestefüüsika labori mõistmiseks.

Hetkel uurivad Eesti füüsikud kõige aktiivsemalt osakestefüüsika fenomenoloogiat, st teevad teoreetilist uurimistööd eksperimentide tulemuste seletamiseks ja ennustamiseks. KBFI osakestefüüsika töörühm uurib Martti Raidali juhendamisel neutriinode masside sõltuvust energiast ja nende segunemist ning nende seotust kosmoloogiaga. Nimelt on teoorias, mis seletab neutriino masside väiksust, sisse toodud uued rasked osakesed, nõndanimetatud steriilsed neutriinod või tripletsed Higgsi osakesed. Nende lagunemine Universumi varasel ajajärgul tõenäolisemalt leptoniteks, mitte antileptoniteks (leptogenees), tekitab tibatillukese vahe aine ja antiaine vahel aine kasuks. Aine ja antiaine annihileerumisel järgijää-

nud ainest koosnevad tähed, planeedid, ja meigi. Nõnda võlgne oma olemasolu neutriinodele. Kuna neutriinode massid on raskete steriilsete neutriinode kaudu seotud energiaskaaladega, kuhu eksperiment ei küüni, võib nende uurimine anda vihjeid uute ühendteooriate loomiseks ja ka stringiteooriaks. Üks tegevusalasid KBFI ongi arvutada, kuidas neutriinode massid sõltuvad energiast, et madalalt energiaskaalalt, mis on eksperimentaalselt kättesaadav, leida neutriinode parameetrid kõrgel energiaskaalal steriilsete neutriinode masside juures.

Selliste protsesside ennustamine ja tulemuste kontrollimine võib anda uusi andmeid, kuidas leptogeneesis toimus. Viimasel ajal loodud uued supersümmeetrilised mudelid, nagu näiteks lõhestatud (*split*) supersümmeetria, avavad neutriinofüüsikale uusi perspektiive. Kosmoloogiast läbi leptogeneesi saadud andmete kaudu on võimalik ennustada mõnede supersümmeetriliste osakeste masse, mis jäävad LHCLe kättesaadava energia piiridesse. Neutriinofüüsikaga tegeleb FIIs ka Laur Palgi, kelle huvialaks on olnud neutriinode massid ja segunemine. Lisaks sellele on osakeste spinnidega seotud teematikat uurinud Ilmar Otsa rühm FIIs ja Rein Karl Loide töörühm TTÜs.

Kõige värskemaks teemaks Eesti osakestefüüsikas on LHC kiirendi CMSi eksperimendi andmete analüüs, mida tehakse KBFI osakestefüüsika töörühmas Martti Raidali ja Endel Lippmaa eestvedamisel. Tänu Eesti Vabariigi ja CERNi vahel sõlmitud lepingule on Eesti teadlastel esmakordselt võimalik osaleda sisuliselt uue mateeriavormi – Higgsi bosoni – avastamisel. KBFI rühma temaatika on otsida tripletset Higgsi bosonit, seda osakest, mis võib indutseerida ka leptogeneesi ja neutriinode massid. Seega on töörühma eesmärk ambitsioonikas: seletada kiirendifüüsika tulemustega nii aine olemasolu universumis kui ka uut füüsikat väga kõrgetel energiatel. Kuna tegemist on eksperimentaalse uurimistööga, mis on seotud väga suurte ja kallite aparatuuride ehitamisega rahvusvahelises koostöös, siis on see tegevus toonud Eestisse ka teadmisi ja tehnoloogiaid, mida sageli elementaarosakestega ei seostata.

## ELEMENTAAROSAKESED JA TEHNOLOOGIA

Elementaarosakeste füüsika tegeleb Universumi kirjeldamise väga fundamentaalsete aspektidega ja esmapilgul tundub see seisvat väga kaugel kõigist mõeldavatest kasulikest rakendustest. Tõepoolest, kui rääkida osakestefüüsika kõrge energia eksperimentidest, kus energiat mõõdetakse juba teraelektronvoltides, on otseselt kasulikke rakendusi veel väga vähe. Kindlasti on üheks põhjuseks ka see, et nii kõrgete energiatega manipuleerimine on meile veel väga uudne ja harjumatu. Inimene, kui bioloogiline objekt, elab oma loomulikkude elu keemilise energia skaalal ühe elektronvoldi piires, ehk triljon korda madalamal energial kui tänapäevased kiirendid.

Siiski, ka selliste energiatega juures on olemas mõeldavaid kasulikke rakendusi. Ühe näitena võib tuua nn vaba elektronlaseri loomise tuleviku lineaarsete elektronkiirendite juurde. Selle poolt tekitatav ülivõimas ja puhas kiirgus parandaks oluliselt võimalusi tundma õppida meid ümbritsevate keemiliste ühendite olemust.

Tulles energiaskaalal kolm suurusjärku allapoole, gigaelektronvoldiste energiatega skaalasse, leiame juba oluliselt rohkem perspektiivikaid rakendusi. Näiteks, vähiravis on kuumaks teemaks hadronteraapia ja kõrge energiaga elektronide teraapia. See on meetod, kus kõrge energiaga prootonite või elektronidega “pommitatakse” vähikollet. Sellise osakestekimbu energiat saab tunduvalt paremini koondada ühte hästilokaliseeritud piirkonda, antud juhul vähikoldesse. Nii saaks oluliselt vähendada vähikollet ümbritsevate kudede kahjustamist võrreldes traditsiooniliste kiiritusraviga.

Gigaelektronvoldises skaalas töötavad ka nn kõrge energiaga neutronite allikad. Need on seadmed, kus kiirendis toodetud energetiliste prootonitega pommitatakse spetsiaalseid märklaudu, mis omakorda vallandab energetiliste neutronite kaskaadi. Neid seadmeid vajatakse nii materjaliteaduse uuringuteks kui ka materjalide kiirgustaluvuse uurimiseks. Materjalide kiirgustaluvus on väga kriitiline küsimus uue põlvkonna kiirete neutronite

tuumareaktorites ja veel kriitilisem planeeritavate termotuumareaktorite juures. Ka saaks selliseid neutronite allikaid kasutada nn passiivreaktorite loomisel, kus kalli rikastatud uraani asemel kasutatakse tunduvalt odavamalt rikastamata tooriumi. Siiski, viimane tehnolooga nõuaks senistest oluliselt efektiivsemaid neutronite tootmise süsteeme.

Kõik eelnevad tehnoloogiad ja rakendused nõuavad osakestefüüsika enda väga täpset tundmist. Seega võib neid lugeda otseselt osakestefüüsikaga seotuks. Huvitav on aga see, et osakestefüüsikud on oma põhitöö kõrvalt loonud terve laviini huvitavaid ja tänapäeval juba lausa igapäevaseid IT-rakendusi. Vast enamikele inimestele tuntud rakendus on WWW, mis loodi osakestefüüsikute poolt 1990ndate aastate alguses ühes osakestefüüsika tiiplaboris CERNis. Algselt levitati seda kui üksnes teadlastele suunatud spetsiifilist tarkvara. Veel on osakestefüüsikud andnud oma panuse tänapäevaste hajasandmebaaside ja muu internetipõhise tehnoloogia loomisse. Need rakendused pole ehk tavainimesele nii nähtavad, tänapäevast pangandussüsteemi ei kujutaks aga vist ükski selle ala spetsialist ette ilma hajasandmebaasideta.

Tekib loomulik küsimus, miks paljud uued ja huvitavad rakendused just osakestefüüsika juures tekivad. Sellel on kaks olulist põhjust. Esimene põhjus seisneb selles, et osakestefüüsika eksperimendid on väga kallid ja suured ning need on koondunud suurtesse, tuhandeid teadlasi ja inseneri koondavatesse laboritesse. Näiteks maailma suurimas osakestefüüsika laboris CERNis Genfi lähedal töötab ligi viis tuhat teadlast ja inseneri. Ligikaudu sama arv teadlasi töötab CERNi heaks mitte kohapeal Genfis, vaid mujal maailmas. Oma väikese panuse annavad nii ka seitse Eesti füüsikut KBFIs Tallinnas. Paljude teadlaste ja inseneride koos töötamisel tekib paratamatult palju uusi ideid, jagatakse kogemusi ja toodetakse sünergiat.

Lisaks sünergeetilistele ja kõrgel tasemel tiiplaboritele on veel üks väga otsene põhjus uute rakenduste loomiseks – nimelt nõuavad osakestefüüsika eksperimendiseadmed tiptasemel riist- ja tarkvara, elektroonikat ja insenerimõtlemit. Nende

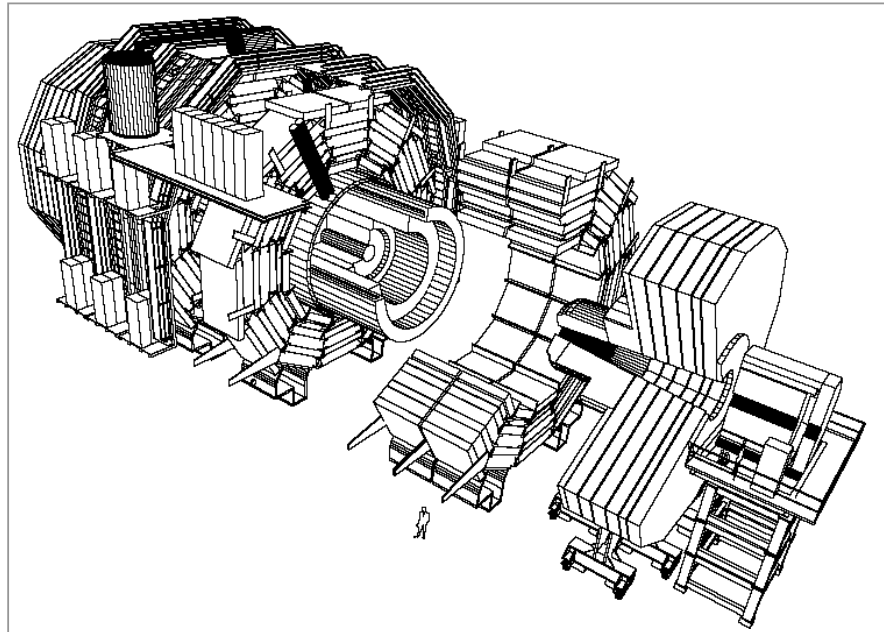
seadmete jaoks tuleb tihti luua komponente, mis on unikaalsed ja paremate parameetritega kui võimalikud saadaolevad seadmed. Nii on nende seadmete väljatöötamine suur väljakutse paljudele elektroonikavaldkondadele. Paljud suurfirmit on taibanud, et see on suurepärane võimalus testida reaalses oludes oma tulevikutehnikat. Näiteks on CERNi juurde oma tiiplaborid rajanud sellised firmad nagu CISCO, IBM, HP, Oracle jpt.

Et anda ettekujutust antud ülesannete mastaapsusest, võib kirjeldada ühte uut osakestefüüsika eksperimenti. CERNi keskuses alustab 2007. aastal tööd uus suur kiirendi nimega Large Hadron Collider (LHC). Sellel paikneb mitu võimsat detektorit, üks nendest on detektor Compact Muon Solenoid (CMS) (joonis 1), mille juures osalevad ka Eesti füüsikud. Mastaapsust iseloomustab see, et LHC otsene maksumus on 4 miljardit eurot ja kaudne maksumus veel teist samapalju. Huvi pakub fakt, et näiteks CMS detektor hakkab väljastama 20 korda rohkem infot kui kõik maailma praegusaegsed telejaamad kokku. Sellest infost selekteeritakse spetsiaalelektronikaga välja üks murdoosa, mis on siiski ligi 2–3 petabaiti (2000–3000 Terabaiti) aastas. Sellest infost tuleb teadlastel välja otsida neid huvitav osa, mis tihti on vaid mõne kilobaidi suurune. On selge, et mainitud esmast infotöötlust ei saa teha traditsioonilise elektroonikaga ja järelinfotöötlust traditsioonilise tarkvaraga. Kuna teadlased paiknevad laiali mööda maailma, siis tuleb seda analüüsi teha ka veel hajusalt. See nõuab uudset infotehnoloogilist lähenemist ja see on nimeks saanud Grid (ingl *grid* – võre).

Grid on globaalselt hajus (joonis 2) infotehnoloogiline süsteem ja mõneti võib seda pidada WWW edasiarenduseks. Kui WWW eesmärk oli jagada inimloetaval moel andmeressursse, siis Gridi eesmärk on jagada kõiki infotehnoloogilisi ressursse (andmed, arvutusvõimsus, andmebaasid ja -hoidlad, spetsiaalseadmete ressursid jne), ja seda läbi paistval moel ning suuresti automatiseeritult. Mõneti võib ette kujutada, et Grid muudab kogu internetis paikneva ja Gridi ühendatud arvutuses-

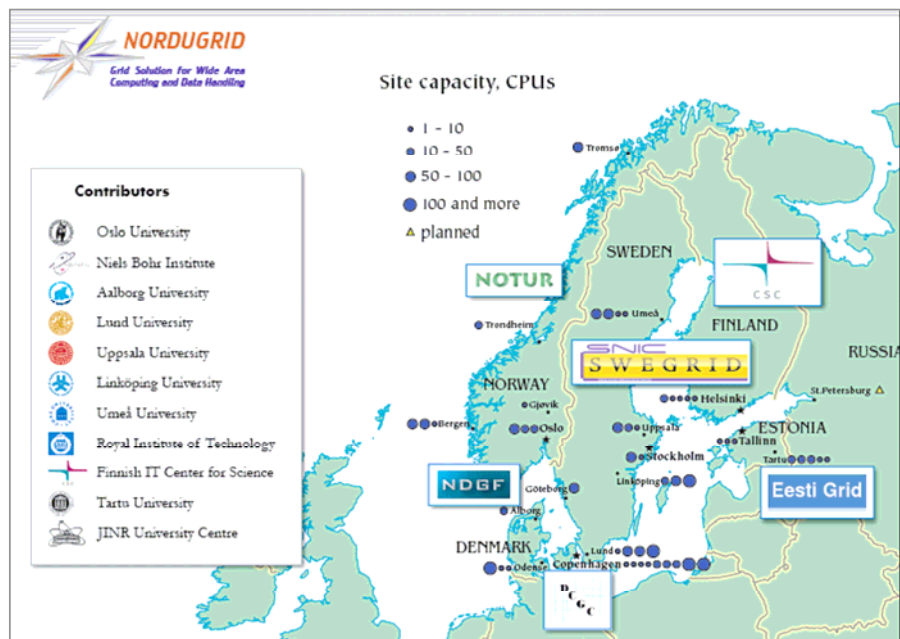
Joonis 1.

Pildil on kujutatud 2007. a CERNs Genfis valmiv Compact Muon Solenoid (CMS) detektor. See on pea 12 m diameetri ja 30 m pikkusega 10 000 t ras-kune seade. Suure osa seadme sisemusest moodustavad kallid pikselde-tektoordid, kalorimeetrid ja spetsiaalelektronika. Antud detektor luuakse rahvusvahelises koostöös, milles osalevad ametliku partnerina ka Eesti füüsikud.



Joonis 2.

Eesti Grid on Põhja-maade Gridi, NorduGrid, osa. NorduGridi on ühendatud ligi 5000 protses-sorit ligi 40s arvutus- või teaduskeskuses ja 60 TB andmehoidlaid.





sursi kasutaja jaoks üheks suureks arvutiks. Kasutaja ei pea mõtlema, kus konkreetselt paiknevad tema andmed, kus vajalik tarkvara ja kus konkreetselt viiakse läbi tema andmeanalüüsi ülesanded – Gridi tarkvara teeb selle tema eest ära täiesti automaatselt. Kasutaja ülesandeks jääb vaid kirjeldada oma ülesanne spetsiaalses Gridile sobivas formaadis. Siiski, Grid ei nõua tihti olemasolevate lahenduste ümberõhkimist, vaid adapteerib endasse ka paljud “vanad” tehnoloogiad: WWW, hajusandmebaasid jne.

2004. a jaanuaris alustas KBFI tööd esimene Gridi sõlm (foto). Samal aastal alustas aktiivset tegevust ka Eesti teadusasutusi ühendav projekt Eesti Grid, <http://grid.eenet.ee>. Hetkel on Eesti Gridi ühendatud üle 100 arvuti ja ligi 4 Terabaiti andmehoidlaid. Rahvusvaheliselt pakub Eesti kogemus selles vallas huvi, kuna Eestis on olemas toimiv elektrooniline ID-kaardi infrastruktuur, mis on täiesti ühilduv Gridi turvalisust tagava infrastruktuuriga.

2005. aasta novembris alustab tööd Euroopa Liidu poolt rahastatav BalticGridi projekt, mille partnerid asuvad Eestis, Lätis, Leedus, Rootsis, Poolas ja Šveitsis (CERN). Eestis on partneriteks KBFI ja EENet. Tunnustusena kiirest arengust selles vallas on Eesti partnerite roll juhtida Gridi infrastruktuuri ülesehitust Balti riikides. Projekti pikaajalisem eesmärk on lülitada Balti riikides paiknevad ressursid Euroopa ja rahvusvahelise Gridi külge.

Eesti osakestefüüsikud on ka oma panuse andnud uute tehnoloogiate käivitamise ja loomise: KBFI käivitati esimene Gridi sõlm Eestis ja testiti esimestena ID-kaardi rakendatavust Gridis. Rakenduste loomisele on suunatud ka KBFI, TÜ Tehnoloogiainstituudi ja Eesti firmade koostöös algatatud Griditehnoloogiat arendav projekt. KBFI osakestefüüsikud on koostöös Soome teadlastega loonud väikesemahulist tarkvara kiirgusetektorite modelleerimiseks ja hadronteraapia planeerimiseks.

Eesti esimene Gridi sõlm KBFI, jaanuar 2004. Nagu pildilt näha, siis esimene sõlm oli väga tagasihoidlik, mõeldud ennekõike testimiseks.



# TUUMAMAGNETRESONANTS KEEMILISE JA BIOLOOGILISE FÜÜSIKA INSTITUUDIS

*Ago Samoson, Jaan Past*

Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut

Tuumamagnetresonants (TMR) on tugevas magnetväljas olevate tuumade spinseisundite energetilise vahe (Zeemani efekti) mõõtmisel põhinev spektroskoopia. Väikesed lokaalsete mõjude poolt tekitatud magnetvälja või elektrivälja gradiendi muutused annavad informatsiooni konkreetse aatomi tuuma elektronkatte, liikuvuse ja teiste magnetmomendiga tuumade läheduse kohta. Resonantsnähtus tuleneb võimalusest rakendada kõrgsageduslikke, suhteliselt nõrku magnetvälju tuuma magnetkvantseisundi efektiivseks muutmiseks, kui sagedus on lähedane tuuma Zeemani ülemineku sagedusele. TMR on kujunenud võimsaks ja universaalseks analüütiliseks meetodiks, mis on kasutusel praktiliselt kõigis loodus- ja materjaliteaduse valdkondades. Spektroskoopiast välja arenenud tomograafia on saavutanud olulise rolli meditsiinis ja psühholoogias.

TMR areng Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudis (KBFI, kuni 1980. aastani Küberneetika Instituudi koosseisus) algas 1960date aastate algul, kui Endel Lippmaa lõi Küberneetika Instituudi füüsika sektori. Osteti kaks Jaapani firma JEOL raudsüdamikuga elektromagnetit magnetväljadega 0,94 T ja 1,4 T, mille juurde konstrueeriti kohapeal Anatol Sügise ja Jaan Pasti poolt elektroonika kõrge lahutusega vedelike spektrite mõõtmiseks. 0,94 T magneti baasil loodud spektromeeter võimaldas parimal kaasaegsel tasemel vesiniku tuumade topeltresonantspektrite uurimist ja pärast täiendusi ka tahke aine kõrge lahutusega spektrite mõõtmist. Teise spektromeetri konstruktsioon aga lubas mõõta enamuse spinni omavate tuumade TMR spektreid, kusjuures esmakordselt Euroopas saavutati piisav tundlikkus süsiniku spektrite registreerimiseks  $^{13}\text{C}$  isotoobi loodusliku sisalduse juures. Oluliseks sammuks aparatuuri edasiarenda-

misel oli spektromeetrite tööd juhtiva ja spektreid salvestava *on-line* miniarvuti kasutuselevõtt 1973. a, millega oldi digitaalse arvutustehnika füüsikalises eksperimendis rakendamise esirinnas. 1976. aastal installeeriti tööstuslik spektromeeter 2,1 T elektromagnetiga (vesiniku tuumade resonantssagedus 90 MHz), millega laienesid veelgi võimalused vesiniku ja süsiniku tuumade vedelike spektroskoopia valdkonnas.

Tehnoloogiliselt jagunebki tuumamagnetresonants kaheks alaliigiks – vedelike ja tahke aine spektroskoopiaks. Kui esimese jaoks on tehniliselt primaarne alalismagnetvälja tugevus, homogeensus ja stabiilsus, siis tahke faasi uurimisel on lisaks vajalikud tunduvalt tugevamad ja täpsemad raadiosageduslikud impulssväljad ning vastav mõõtepeade tehnika. 1976. aastal sooritati Endel Lippmaa, Madis Alla ja Ants Salumäe poolt maailma esimeste seas polarisatsiooniülekande katsed proovi kiire rotatsiooni kasutamisel.

Polarisatsiooniülekanne vesiniku tuumade süsteemilt süsinikule võimaldab tunduvalt suurendada süsiniku signaali tugevust (mõõdetav on ainult isotoop järjekorranumbriga 13, mida looduslikult esineb 1,1%). Teoreetiliselt suureneb signaal güromagneetiliste konstantide suhte võrra (4), millele lisandub veel võimalus koguda signaali sagedamini tänu vesiniku tuumade kiiremale relaksatsioonile.

Mõõdetava objekti rotatsioon tekitab näilise isotroopsuse efekti, mille tulemusena ka mitteorienteeritud ainetest saadav signaal muutub ligikaudu monokromaatseks ja annab võimaluse oluliselt paremini lahutada erinevaid atomaarseid positsioone. Sellele efektile on teenitult omistatud nimetus “maagiline”, kuna kaob vajadus uuritavate objek-

tide kristalliseerimiseks. Selle nähtuse füüsikaline alus põhineb asjaolul, et juhuslikult orienteeritud mikrokristallide ansambli ebahomogeenne TMR joone laienemine on kirjeldatav enamasti teist järku sfääriliste funktsioonidega, kus argumendiks on polariseeriva magnetvälja vektori orientatsioon molekulaarse koordinaadistiku suhtes. Kui nüüd magnetvälja vektor läbib kiiresti kõik ortogonaalsed kolmruumi suunad, keskmistub tema anisotroopne mõju nulliks. Laboratoorses koordinaadistikus on see liikumine mehaaniliselt tekitatav proovi pöörlemisega magnetvälja suhtes nurga all, mille moodustab kuubi diagonaal kuubi servaga, s.o 54,7 kraadi. Selle nurga  $\cos$  on ka sfääriliste funktsioonide arenduses sisalduva teist järku Legendre polünoomi nullkohaks.

TMR esimese põlvkonna spektromeetrid põhinesid raudsüdamikuga elektromagnetitel. Kuna ferromagnetismi puhul tekib küllastus 2,1 T juures, on tugevamate stabiilsete magnetväljade saamisel vaja appi võtta ülijuhtivus. Vedelas 2,2 või 4,2 K jahutatud heeliumis olevad solenoidid on tänapäeval saadaval kuni väljatugevusteni 21 Tesla, mis annab vesiniku aatomite resonantssageduseks 900 MHz. Kommentaarina olgu öeldud, et kõige tugevamad pidevad magnetväljad tekitatakse nn Bitteri tüüpi, vaskplaatidest kokkulaotud solenoidide abil, kusjuures tarbitava voolu võimsus võib ulatuda 40 MW-ni. Rekordilised 45 T on saavutatud Ameerika Ühendriikide Rahvuslikus Magnetlaboratooriumis Tallahassee's, kus Bitteri magnetit toetab veel väline ülijuhtiv solenoid. Jahutamise, suure voolutarbimise ja stabiilsusega kaasnevad küll keerulised tehnilised probleemid, kuid kõrgemat järku vastasmõjude puhul toob ruutsõltuvus väljatugevusest sisse olulised muutused TMR spektritesse [Gan jt, 2002].

Esimene ülijuhtiv magnet (200 MHz) installeeriti KBFI's 1978. aastal Tallinnas toimunud rahvusvahelise AMPERE grupi konverentsi ajaks. Omal ajal tehniliselt väga heal tasemel aparatuur aitas kaasa ka Eestile seni ehk kõige suuremat rahvusvahelist tunnustust toonud tulemuste saavutamisel. Koostöös DDR teadlastega avastati räni keemiliste nihete (nii nimetatakse traditsiooniliselt TMR sig-

naali sageduse väikesi muutusi sõltuvalt tuuma ümbritsevast elektronkattest ehk keemilise sideme iseloomust, sest füüsikud ei osanud nähtusele esialgu anda mingit mõistlikku seletust) sõltuvus koordinatsiooninumbrist hapnikuga. Spektrites oli selgelt näha räni-hapniku tetraeedrite kondensatsiooniate kas ruumiliseks, tasapinnaliseks, lineaarseks või isoleeritud struktuuriks [Lippmaa jt, 1980, 1981]. See ränispektrite omadus on kujunenud paljude alumosilikaatide, tseoliitide ja teiste räniühendite struktuuri kontrollimise aluseks. 1981. aasta publikatsioon saavutas tsiteeritavuselt maailmas kolmanda koha.

KBFI tahke keha TMR metodoloogia areng fookusseerus 1980. aastatel kvadрупooltuumade spektroskoopiale. Nende tuumade ühest kahendikust suurem magnetkvantarv muudab tuuma spinoleku energia tundlikuks elektrivälja gradientide suhtes. Võrreldes Zeemani vastasmõjuga võib energaetiline muutus olla nii suur, et spektrite arvutamisel tekib vajadus arvestada kõrgemat järku häiritusarvutuse liikmeid (eespool oli viide ka 45 T magnetis tehtud uurimusele väljatugevuse mõjust). 1981. aastal õnnestus esmakordselt registreerida selgete kvadрупoolvastasmõju singulaarsustega spekter maagilise proovi kiire rotatsiooni tingimustes ning võrrelda seda teoreetiliste, ajast sõltuva häiritusarvutuse tulemustega. Selgus, et maagiline proovi kiire rotatsioon ei ole enam piisav spektrijoone monokromaatseks muutmiseks, aga vähendab keskmise ülemineku (mis on iseloomustatud magnetkvantarvuga 1/2 ja -1/2) laiendamist siiski 3–4 korda [Kundla jt, 1981]. 1983. aastal demonstreerisime nutatsiooni sõltuvust kvadрупoolvastasmõju suurusest [Samoson, Lippmaa, 1983]. Suurema spinniga tuumade puhul on võimalik ergastada ja registreerida erinevaid üleminekuid, saadava koherentsi tugevus sõltub nendele vastavate energianivoode vahest võrrelduna ergastava impulssvälja amplituudiga. Varsti täheldasime ka teatud kõrgemate spinkvantarvude vaheliste üleminekute hoopis kitsamat joonelaiust, mis on oluline spektrite lahutusvõime parandamisel [Samoson, 1985]. Nende kahe töö loogilise amalgaamina demonstreeriti kaksteist aastat hiljem joone

jääklaiuse täieliku kaotamise võimalust maagilise proovi kiire rotatsiooni ajal Illinoisi Ülikooli teadlaste poolt, kus mitmekvandiline spinoleku evolutsioon kombineeriti ühekvandilise keskmise üleminekuga (MQMAS). Kvadrupooltuumade spektroskoopia põhimõtete selgitamine lubas 1986. aastal kokku võtta ja üldistada alumiiniumi keemiliste nihete seaduspärasused alumosilikaatides [Lippmaa jt, 1986]. Kvalitatiivselt uuele tasemele viis kvadrupooltuumade spektroskoopia topeltrotatsiooni (DOR) mõju teoreetiline avastus ja eksperimentaalne demonstratsioon koostöös Kalifornia Ülikooli Berkeley TMR rühmaga [Samoson jt, 1988]. Tänu mõõdetava aine kiirele rotatsioonile üheaegselt kahe telje ümber, mille kaldenurgad on määratud Legendre teist ja täiendavalt neljandat järku polünoomide nullkohtadega, saab kvadrupoolvastasmõju poolt teises häiritusarvutuse lähenduses kirjelduva joonelaienemise täielikult kaotada. Esimene eksperimentaalne topeltrootori realisatsioon võimaldas sisemise rootori 2000 ja välise 400 Hz pöörlemiskiirust ning tõi töörühmadele Chicago Research ja Development ajakirja maailma 100 parema tehnoloogilise leiutise laureaadi tiitli [Samoson, Pines, 1989].

Kõrge lahutusega kvadrupooltuumade spektroskoopia põhimõtteliseks finaalsiks võib lugeda multikvantmeetodi ja topeltpöörlemise üheaegset kasutamist, kus saadava delta-joone asukoha kahe-dimensionaalses spektris määravad kaks sõltumatut parameetrit – isotroopne keemiline nihe ja efektiivne kvadrupoolvastasmõju konstant [Samoson, 1996]. See tulemus osutus Eesti riikliku teaduspreemia vääriliseks.

Mehaaniline rotatsioon tekitab üldjuhul modulatsiooni tuuma vastasmõjudesse, mis avaldub spektris lisajoonte, nn rotatsiooni külgribade näol. Külgribade vähendamine ja allasurumine on tihti oluline spektrite tõlgendamisel ja kasuliku informatsiooni esiletoomisel. Mitmed 1990. aastate keskel tehtud tööd pakuvad sellele probleemile originaalseid lahendusi nii ühe- kui kahekordse rotatsiooni tingimustes [Samoson, 1993; Samoson, Tegenfeld, 1995]. Hilisem arendustöö on käsitletud nii tuumadevahelise vastasmõju allasurumist

kui ka informatsioonivahetust selle abil. TMR kasutab oskuslikult ära aatomituumade ergastatud oleku erakordselt pikka, sekunditesse ulatuvat eluiga. See võimaldab vahetada lainefunktsiooni faasi-informatsiooni dipolaarses vastasmõjus olevate tuumade vahel. Kui faasi-informatsioon kodeeritakse eelnevalt antud tuumale iseloomuliku spektraalsagedusega, on võimalik hiljem tuvastada selle päritolu ja teha järeldusi uuritavas struktuuris olevate aatomite paigutuse kohta. Kui tavaliselt teostatakse faasi-informatsiooni ülekannet kõrgsageduslike, resonantsete magnetvälja impulsside abil, siis meil õnnestus demonstreerida seda võimalust rotatsioonikiiruse muutmise abil [Samoson jt, 2002]. Kasutades nn rotatsiooniresonantsi nähtust, kus erinevate tuumade energianivoode vahe, mõõdetuna Larmori sageduse ühikutes, võrdsustatakse rootori kiirusega, on võimalik esile kutsuda adiaabaatiline populatsioonide vahetus. Seda efekti on võimalik kasutada näiteks aminohapete järjestuse määramiseks peptiidides.

Paralleelselt füüsikaliste printsiipide selgitamisega on toimunud TMR eksperimentaaltehnika ja tarkvara areng. TMR spektromeeter koosneb suhteliselt universaalsest magnetist ja konsooli osast, mis kätkeb endas kogu elektroonilist kontrolli magnetväljade ja andmekogumise üle, ning vahetult mõõtmistingimusi tagavast mõõtepeast, kus paikneb uuritav aine. Mõõtepea valik ja omadused sõltuvad konkreetsest ülesandepüstitusest, põhiliselt eristatakse vedelike ning tahkiste mõõtmiseks konstrueeritud andureid. Kui lahutusvõime tõstmiseks ebahomogeensete vastasmõjude keskmistamisega ei ole proovi pöörlemiskiirus põhimõtteliselt oluline, siis homogeensete vastasmõjude puhul tahketes ainetes, kus rotatsiooni kaja summutab tugevas dipolaarses vastasmõjus olevate spinide süsteemis toimiv difusioon, on rotatsiooni kiirus väga oluline parameeter.

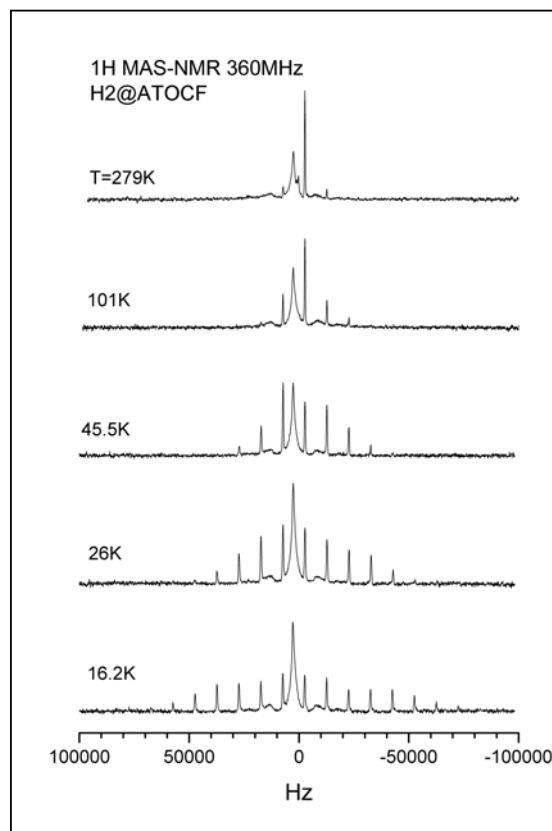
Esimesed tööstuslikud MAS mõõtepead lubasid 1978. aastal uuritava aine pöörlemist kuni 5000 Hz sagedusega. Edasine areng pöörlejate konstruktsiooni, materjalide ja suuruse osas tõstis pöörlemis-sageduse järjest kõrgemale. 1980. aastate keskel võeti kasutusele iseparanev tehniline keraamika, 4

mm läbimõõduga rootorid saavutasid 15000 pöörret sekundis. 1996. aastal ilmusid müüki 35 kHz lubavad andurid. Edasi on meie uurimisrühmas saavutatud 1999. aastal 50 kHz ja 2003. aastal 70 kHz [Samoson, 2002, 2005]. Oleme konstrueerinud ka unikaalsed ainult 25 mm avaga mitmekanalilised mõõtepead Bitteri magnetite jaoks.

Kuna 50 kHz pöörlemiskiirused on juba võrreldavad dipolaarsete vastasmõjudega vesiniku aatomi tuumade vahel, avanevad TMR spektroskoopias oluliselt uued võimalused. Kasutades erinevalt senisest tunduvalt madalama võimsusega kõrgsagedusvälja vesiniku tuumade kiiritamisel, avastati koostöös Šveitsi teadlastega vesiniku ja süsiniku spinsüsteemide lahtisidestamise võimalus [Ernst jt, 2003]. Põhimõtteliselt vahetub rotatsiooni ja kõrgsagedusliku magnetvälja (spinni poolt sooritatava Rabi ostsillatsiooni sageduse ühikutes) vahet.

Raadiosageduslike väljade võimsuse vähendamine on väga oluline temperatuuritundlike bioloogiliste objektide uurimisel. Rootori mõõtude vähendamine andis tõuke veel kahele uuele tehnilisele arengule. Üheks nendest on võimalus muuta oluliselt rootori kiirust spinnide makroskoopilise (seega mõõdetava) koherentsi säilimise ajal. Väiksemad rootorid tähendavad ka väiksemat gaasikulu nende pööritamisel, see on eriti tähtis ekstreemsete temperatuuride saavutamisel. Meil on õnnestunud teha mõõtmisi temperatuurini 10 K jahutatud prooviga, suutes säilitada 5 kHz pöörlemissageduse [Samoson jt, 2005]. TMR krüogeenilistel temperatuuridel suurendab tasakaalulist spinpolarisatsiooni ja seega signaali tugevust mitu suurusjärku, lisaks sellele annab võimalused teha fundamentaalset uurimistööd elementaarergastuste piirkonnas. Joonisel 1 on näha vesiniku molekuli fikseerimine fullereeni korvis. Arvukate rotatsiooni külgribade tekkimine spektris viitab dipolaarse vastasmõju efektiivsele kasvule, mis kõrgemal temperatuuril on keskmistatud molekulaarse liikumise poolt.

Kui tuumadevaheliste dipolaarsete vastasmõjude arvutamine ja selle kaudu nende vahekauguste määramine on põhimõtteliselt lihtne probleem ja



Joonis 1.

Fullereeni korvis oleva vesiniku molekuli kiire maagilise rotatsiooniga TMR spektrite temperatuurisõltuvus krüogeenilistel temperatuuridel. Spektrid on mõõdetud KBFI-s valmistatud uniikaalse madaltemperatuurse MAS mõõtepeaga.

väga laialt kasutatav struktuuride ning dünaamika uurimisel, siis TMR põhilise parameetri, keemilise nihke interpreteerimine on põhiliselt toimunud fenomenoloogilisel võrdlusel mudelainetega. Korrektne matemaatiline lähenemine nõuab siin väga täpset ja mahukat molekulaarorbitaalide ergastatud seisundite arvutust, kuna vaadeldav efekt moodustub kahe suure, para- ja diamagneetilise kom-

ponendi vahena. Keemiliste nihete arvutuse osas oleme saavutanud mõningast edu lihtsamate tseoliitide hapnikuaatomite puhul [Bull jt, 1998, 2000]. Et saavutada suuremat usaldusväarsust, on edasine töö suunatud nihketensori anisotroopsete komponentide mõõtmisele.

KBFI TMR alane uurimis- ja arendustöö on tihe- dalt koostööd teinud selle ala parimate rühmadega Põhja-Ameerikas ja Euroopas. Oleme partneriks ka maailma kõigi kõrge magnetvälja laboratooriumite projektides, samuti kolmes FP6 programmis. Mitmed tehnilised uuendused on patenteerimisel, koostööst on huvitatud ka rahvusvahelised analüü- tilise aparatuuri tootjad.

#### VIITED

- Bull, L. M., Bussemer, B., Anupõld, T., Reinhold, A., Samoson, A., Sauer, J., Cheetam, A. K., Dupree, R. 2000. A high resolution O-17 and Si-29 NMR study of zeolite siliceous ferrierite and ab initio calculations of NMR parameters. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 4948-4958.
- Bull, L. M., Cheetam, A. K., Anupõld, T., Reinhold, A., Samoson, A., Sauer, J., Bussemer, B., Lee, Y., Gann, S., Shore, J., Pines, A., Dupree, R. 1998. A high resolution O-17 NMR study of siliceous zeolite faujasite. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 3510-3511.
- Ernst, M., Samoson, A., Meier, B. H. 2003. Low-power XiX decoupling in MAS NMR experiments. *J. Mag. Reson.*, 163, 332-339.
- Gan, Z. H., Gor'kov, P., Cross, T. A., Samoson, A., et al. 2002. Seeking higher resolution and sensitivity for NMR of quadrupolar nuclei at ultra-high magnetic fields. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(20), 5634-5635.
- Kundla, E., Samoson, A., Lippmaa, E. 1981. High resolution NMR of quadrupolar nuclei in rotating solids. *Chem. Phys. Lett.*, 83(2), 229-232.
- Lippmaa, E., Mägi, M., Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A. R. 1980. Structural studies of silicates by solid-state high-resolution Si-29 NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 102(15), 4889-4893.
- Lippmaa, E., Mägi, M., Samoson, A., Tarmak, M., Engelhardt, G. 1981. Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution Si-29 NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 103(17), 4992-4996.
- Lippmaa, E., Samoson, A., Mägi, M. 1986. High resolution Al-27 NMR of aluminosilicates. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(8), 1730-1735.
- Samoson, A. 1985. Satellite transition high-resolution NMR of quadrupolar nuclei in powders. *Chem. Phys. Lett.*, 119(1), 29-32.
- Samoson, A. 1993. Approximate approach to DOR side-band suppression. *Chem. Phys. Lett.*, 214(5), 456-458.
- Samoson, A. 1996. Two-dimensional isotropic NMR of quadrupole nuclei in solids. *J. Magn. Reson. A*, 121, 209-211.
- Samoson, A. 2002. Extended magic-angle spinning. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*. Vol. 9: Advances in NMR, John Wiley & Sons, Ltd, 59-64.
- Samoson, A., Lippmaa, E. 1983. Excitation phenomena and line intensities in high-resolution NMR powder spectra of half-integer quadrupolar nuclei. *Phys. Rev. B*, 28(11), 6567-6570.
- Samoson, A., Lippmaa, E., Pines, A. 1988. High resolution solid-state NMR averaging of second-order effects by means of a double-rotor. *Mol. Phys.*, 65(4), 1013-1018.
- Samoson, A., Pines, A. 1989. Double rotor for solid-state NMR. *Rev. Sci. Instrum.*, 60(10), 3239-3241.
- Samoson, A., Tegenfeldt, J. 1995. Optimizing magic-angle-spinning side-band suppression. *Solid State Nucl. Mag.*, 4(1), 53-58.
- Samoson, A., Tuherm, T., Past, J. 2002. Rotation sweep NMR. *Chem. Phys. Lett.*, 365, 292-299.
- Samoson, A., Tuherm, T., Past, J., Reinhold, A., Anupõld, T., Heinmaa, I. 2005. New horizons for magic-angle spinning NMR. *Topics in Current Chemistry*, 246, 15-31.

# ELU VÕIMALIKKUS MITTELINEAARSES JA MITTETASAKAALULISES JUHUMUUTLIKUS MAAILMAS

*Jaan Kalda*

Tallinna Tehnikaülikooli mittelineaarsete protsesside analüüsi keskus

*Romi Mankin*

Tallinna Ülikooli loodusteaduste osakond

*Risto Tammelo*

Tartu Ülikooli teoreetilise füüsika instituut

## SISSEJUHATUS

Oma igapäevaelus kogeb inimene, et mõju ja selle tagajärg on võrdelised ja et kõik kiired sündmused on juba ära toimunud, aeglased aga alles veel toimumata. Ehk teisiti öeldes, protsessid on lineaarsed, determineeritud ja tasakaalulised. Tegelikult on niisugused suhteliselt lihtsad, ehkki meie tava maailmas ja ka teadusajalooliselt väga olulised protsessid meid ümbritsevas reaalsuses ja ka meis endis pigem erandlikud kui tüüpilised. Kui püüda ette kujutada kõikvõimalikke nähtusi eluta-, elus- ja vaimes maailmas (nagu näiteks Browni osakeste transport, turbulents, ilmastiku muutused, valkude transport rakkudes, närviimpulsi levimine, ajutalitlus, elusolend kui tervik – eriti inimene, ökosüsteem, majandus, inimühiskond, raal, tehisintellekt), siis nende puhul on väga olulised mittelineaarsed, juhumuutlikud (stohhastilised) ja mittetasakaalulised protsessid ning vastastikmõjud. Võib isegi öelda, et ilma niisuguste protsessideta ei oleks elu võimalik! Seega on loomulik, et mittelineaarsete, juhumuutlike ja mittetasakaaluliste protsesside uurimine on väga aktuaalne kogu maailmas.

Ka Eesti mitmes teadusasutuses on esindatud selle valdkonna nii matemaatiline kui ka füüsikaline suund. Siinkohal tuleb kõigepealt nimetada akadeemik Jüri Engelbrechti poolt asutatud ja juhitud Tallinna Tehnikaülikooli Küberneetika Instituudi juures asuvat mittelineaarsete protsesside analüüsi keskust (*Centre for Nonlinear Studies — CENS*),

mis alates 2002. aastast on üks kümnest teaduse tippkeskusest Eestis. Antud kontekstis tahaks veel nimetada Tallinna Ülikooli loodusteaduste osakonda ja Tartu Ülikooli füüsikaosakonda. Käesoleva artikli eesmärgiks ongi tutvustada mõningaid olulisi uurimistulemusi, mis nimetatud kolmes keskuses on sellel interdistsiplinaarsel alal saadud viimastel aastatel.

Interdistsiplinaarse iseloomuga protsessidele on peaaegu alati omane tugev mittelineaarsus, sest bioloogia, meditsiini, geoloogia, sotsiaalsfääri, majanduse jms puhul on uuritavad objektid harilikult niivõrd keerulise sisestruktuuriga, et neid ei õnnestu lineariseerida ka parima tahtmise korral. Tugevalt mittelineaarsete süsteemide tüüpilised omadused on ISEORGANISEERUMINE, ISEORGANISEERUV KRIITILISUS, JUHUMUUTLIKKUS ja MASTAABI-INVARIANTSUS. Suur osa interdistsiplinaarsetest uuringutest keskendubki neile aspektidele. Palju abi on seejuures turbulentsiteooria ja tahkisefüüsika kriitiliste protsesside (faasisiirete jms) uurimismeetoditest, sest nii turbulentsi kui faasisiirete puhul on samuti tegemist tugeva mittelineaarsusega.

Antud töö on leidnud peegelduse kiiresti populaarsust kogunud terminis KOMPLEKSSÜSTEEMID (ingl *complex systems*), mis toob ühise nime alla kokku sellised süsteemid, millele on omane iseorganiseerumine või adaptiivne käitumine, sh turbulentsed keskkonnad, granulaarsed jms materjalid (mida tähistatakse ingliskeelse terminiga *soft*

*matter*, eesti keeles siis ehk PEHMIS), bioloogiliselt evolutsioneeruvad populatsioonid, mitmesugused sotsiaalsed süsteemid (nt rändlindude või kalade parved), aktsiaturud jne.

Enne kitsamate teemade juurde pöördumist avagem veel mõiste ISEORGANISEERUV KRIITILISUS tähendus. Mõiste KRIITILINE NÄHTUS tähistab makroskoopilise süsteemi mikroskoopiliste komponentide vahelise pikamastaabilise korrelatsiooni teket ja kadu; heaks näiteks on aine faasiüleminekud. Öeldakse, et süsteem on kriitiline, kui ta on täpselt makroskoopiliste omaduste muutumise piiril ja tema mikroskoopiliste koostisosade olekute korrelatsioonifunktsioon järgib (mittetriviaalset) skeelinguseadust. Kriitilised nähtused pole omased mitte üksnes tavalistele faasiüleminekutele (vedel/kristalliline, ferromagnetiline jne), vaid nad on paljude idealiseeritud mudelite – niisuguste nagu perkolatsioon, mitmesugused spin- ja kulonilised klaasid jne – lahutamatuks omaduseks. Parameetrite ruumis on kriitilisel olekul üldiselt nullmõõt. Seega võiks arvata, et tegemist on süsteemi ebataüpilise olekuga. Ometi pole see mitmete dünaamiliste dissipatiivsete süsteemide puhul nii, sest makroskoopiliste dünaamiliste jõudude ning mikroskoopilise dissipatsiooni koosmõju võib juhtida süsteemi täpsele kriitilisusele. Sel puhul öeldakse, et tegemist on iseorganiseeruvalt kriitilise süsteemiga. Toogem mõned näited: teatud liigi kohandumine keskkonna ja naaberliikidega Bak-Snepen'i mudeli järgi (evolutsioonihüpete suurusjaotus on astmeseadus); kasvav liivakuhi (varingute jaotus suuruse järgi vastab astmeseadusele); Kardar-Parisi-Zhang'i mudel kasvava pinna jaoks (pinna struktuur on eneseafinne); passiivse skaalari segunemine turbulentses voolus (dissipatsiooniväli on multifraktaalne).

## TURBULENTS

Alustagem Richard Feynmani sõnadega: “turbulents on klassikalise füüsika viimane lahendamata probleem, millel on õnnestunud vältida füüsikalist arusaamist ja süstemaatilist kirjeldamist mitmete aastakümnete jooksul”. See väide nõuab kommenteerimist. Mõned turbulentsi aspektid on tänapäe-

val tegelikult võrdlemisi hästi mõistetud, nt nõrk turbulents – olukord kus ennustamatus ja fluktuatsioonid on jälgitavad nõrgalt, peaaegu lineaarse regulaarse liikumise foonil – sellisel juhul on heaks töövahendiks häiritusmeetodid. R. Feynman peab aga silmas tugevat turbulentsi, kus keskset rolli mängivad koherentsed struktuurid – sõltuvalt keskkonnast kas keerisniidid, solitonid vms. Turbulentsiteooria tähtsaimaks rakenduseks on hüdrodünaamika; paraku on hüdrodünaamiline turbulents vältimatult tugev, sest Navier-Stokes'i võrrandi mittelineaarseid liikmeid ei saa vaadelda häirituslikult väikestena.

Navier-Stokes'i võrrand väidab, et keeriselisuse vektor (kiirusvektori rootor) on “külmunud” vedelikku: kui me fikseerime mõtteliselt mingi (edasikanduva) punkti vedelikus, siis antud punktis evolutsioneerub keeriselisuse vektor võrdeliselt sellise lõpmatult lühikese mõttelise joonega, mis moodustub vedeliku osakekestest ja on algselt paralleelne keeriselisuse vektoriga. Niisiis kirjeldab Navier-Stokes'i võrrand AKTIIVSE VEKTORI vedelikuga edasikandumist; sõna “aktiivne” rõhutab, et kiirusväli vedelikus sõltub keeriselisuse vektorväljast ning leida tuleks kiirusvälja ja keeriselisusvälja teineteisega kooskõlalised lahendid.

Uuringud CENSis on keskendunud ühele äärmuseni lihtsustatud olukorrale, PASSIIVSE (st vedeliku kiirust mitte-mõjutava) SKAALARI edasikandumisele kaootilises (turbulentses) kiirusväljas. Ühest küljest võib seda vaadelda kui esimest sammu hüdrodünaamilise turbulentsi loomise suunas, teisest küljest omab probleem ka suurt iseseisvat praktilist tähtsust, sest nii lisandainete (pigment, reostus) kontsentratsioon kui ka vedeliku temperatuuri võib heas lähenduses lugeda passiivseks skaalarväljaks. Ääremärkusena olgu öeldud, et ka passiivse vektori edasikandumise probleem omab praktilist tähtsust, sest kirjeldab nn KINEMAATILIST DÜNAMOT – nähtust, ilma milleta ei oleks Maal meid kosmilise kiirguse eest kaitsvat magnetvälja. Asi on selles, et igasuguses turbulentses elektri juhtivas keskkonnas genereerub varem või hiljem magnetväli, magnetväljata olek on ebastabiilne. Turbulentne liikumine võimendab algselt



mikroskoopilise välja makroskoopiliseks; seda staadiumi, mil magnetväli on kiirusvälja mõjutamiseks liiga nõrk, nimetatakse kinemaatiliseks dünamoks.

Passiivse skaalari  $\theta$  turbulentsi kirjeldab väljanägemise järgi väga lihtne lineaarne võrrand,

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \vec{v} \nabla \theta = \kappa \Delta \theta + g ,$$

kus  $g(x,y,z,t)$  on passiivse skaalari allikas,  $\vec{v}(x,y,z,t)$  on turbulentne (võimalik, et kokkusu- rumatu) kiirusväli ja  $\kappa$  on molekulaarne difusioonikonstant. Vaatamata näilisele lihtsusele on antud probleem osutunud väga raskesti lahenduvaks. Sellest annab tunnistust sajandipikkune lahendusajalugu (mis viib A. Einsteini poolsete difusiooniuringute aegadeni). Sellest kõigest hoolimata püsib turbulentsse difusiooni probleem mittelineaarse dünaamika “kuumade” teemade nimekirja eesotsas.

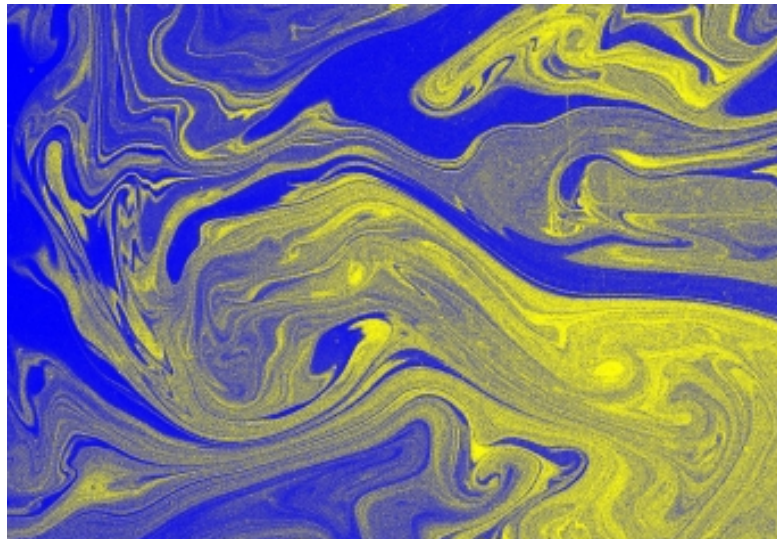
Millega on seletatav, et passiivse skaalari turbulentsi probleem ei ole senini ammendavalt lahendatud, vaatamata tema sajandipikkusele ajaloole ja sellele, et tegemist on mittelineaarse dünaamika ühe sõlmpunktiga? Vastus koosneb kahest osast.

ESITEKS, passiivse skaalari väli areneb keeruliste juhumuutlike peenstruktuuride poole. Niisuguse käitumise kirjeldamine polnud võimalik ilma tänapäevase matemaatilise aparatuurita, mh multifraktaalse formalismiga. Multifraktaalse analüüsini jõuti ca kaks aastakümnet tagasi, struktuurifunktsioonidel baseeruva lähenemise edasiarendamise teel. Multifraktaalsete analüüsimeetodite asjakohasusest passiivse skaalari turbulentsi kirjeldamisel saadi täies mahus aru veelgi hiljem, 1980ndate lõpus. Paraku on turbulentselt seguneva passiivse skaalarvälja ajalis-ruumiline keerukus niivõrd suur, et isegi multifraktaalne formalism ei suuda seda ammendavalt kirjeldada.

TEISEKS, passiivse skaalari turbulents on väga tundlik kiirusvälja omaduste suhtes. Nii näiteks on ÜHE-MASTAABILISTE kaootiliste kiirusväljade korral formeeruvad “triibulised” struktuurid (vt joonis 1) kvalitatiivselt erinevad sellest, mida võib täheldada väljaarenenud Kolmogorovi spektriga voolu puhul, mil passiivse skaalari välja isojooned on fraktaalsed ning väli on piirjuhul  $\kappa \rightarrow 0$  kõikides punktides katkev. Ühemastaabilised turbulentsed kiirusväljad on täheldatavad (a) siis, kui turbulentne kiirusspekter pole jõudnud veel välja areneda, nt vedelikujoa algusosas; (b) väikeste

Joonis 1.

Kui lisandaine kandub edasi sellises turbulentses voolus, kus puuduvad kõrge ruumsagedusega kiiruskomponendid, siis moodustub iseloomulik triibuline muster. Juuresolev foto kujutab eksperimenti Grenoble's asuval Coriolise nimelisel 14-meetrise läbimõõduga veega täidetud pöörleval platvormil.



ruumimastaapide juures, mil viskoossus summutab kõik tillukesed keerised. Kolmogorovi spekter vastab väljaarenenud turbulentsi tingimustele.

Nende kahe näite puhul on eeldatud, et kiirusväli on kokkusurumatu või nõrgalt kokkusurutav – nii nagu seda on vedelikud ja gaasid. Lisandained (skaalarid) võivad edasi kanduda aga ka nt turbulentsse vedeliku vabal pinnal (vaht, õietolm vms vee pinnal). See kahedimensionaalne kiirusväli on aga oluliselt kokkusurutav ning sellisel juhul muutub olukord kvalitatiivselt: lisandaine hakkab kogunema juhusliku mustri ribade ja klompide süsteemi. Kokkusurutava kiirusväljaga on tegemist ka osakeste ülesumbunud liikumisel potentsiaalses jõuväljas tahkises (liikumine toimub piki jõujooni).

Uuringute tulemusel õnnestus välja töötada lihtne ja analüütiliselt käsitlevat matemaatiline mudel, kirjeldamiseks passiivse skaalari multifraktaalset spektrit ühemastaabilise kiirusvälja puhul [Kalda, 2000]. See mudel osutus väga efektiivseks tööriistaks, võimaldades siduda skaalari dissipatsioonivälja multifraktaalne spekter kiirusvälja statistiliste omadustega, tuletada seadus ajas hääbuva (laguneva) lisandaine ruumilis-ajalise jaotuse kirjeldamiseks, leida lisandaine kogumite suurusjaotuse seadus jms. Käimas on töö antud mudeli ideede rakendamiseks väljaarenenud turbulentsi tingimustes ja kokkusurutavate kiirusväljade jaoks ning saadud on ka esimesed tulemused. Muuhulgas õnnestus koostada võrrand, mis kirjeldab lisandaine klompidesse kogunemist turbulentsse spektriga kokkusurutava kiirusvälja tingimustes.

#### TURBULENTSITEOORIA INTERDISTIPLINAARSED RAKENDUSED

Turbulentsi puhul on juhumuutlikkuse ja multifraktaalsuse põhjuseks nn multiplikatiivsed kaskaadid. Teatud hulka mingit liikumisintegraali (keeriselisus, energia vms) kandev struktuur (nt keeris) jaguneb kaheks samasuguseks kuid väiksemaks (sarnaseks) struktuuriks, kusjuures liikumisintegraal jaguneb järglaste vahel juhuslikult

ebavõrdses vahekorras. Sellepärast on üllatav, et juhumuutlikkus ja multifraktaalsus on omased ka mitmele sellisele kompleksüsteemile, kus multiplikatiivsed kaskaadid puuduvad (vähemalt pole neid keegi avastanud). Nii näiteks on juba pikemat aega turbulentsiteooria meetodid leidnud edukat rakendamist majanduslike ajajadade (nt aktsiahinnad) ning südamerütmi muutlikkuse kirjeldamisel. Multifraktaalsust põhjendada suutvate mudelite väljatöötamine antud valdkondades kujutab endast teoreetikutele suurt väljakutset.

Töö turbulentsi, südamerütmi ja finantsturgude vaheliste seoste kallal käib ka CENSis. Esialgseks tulemuseks on uue meetodi väljatöötamine antud ajajadade mastaabi-invariantsete omaduste kirjeldamiseks [Säkki jt, 2004; Kitt, Kalda, 2005]. Selleks on nn madalamuutlikkusega perioodide pikkusjaotuse analüüs. Selgub, et antud pikkusjaotus kujutab endast (laias parameetrite vahemikus) MULTISKALEERUVAT ASTMESEADUST ning võimaldab kirjeldada laiemat mastaabi-invariantsete ajajadade klassi kui multifraktaalne formalism. Multifraktaalsete ajajadade puhul on see astmenäitaja avaldatav multifraktaalse spektri kaudu ning sellisel juhul kujutab tema arvutamine endast lihtsat ja teatud eelistega (suurem ajaline lahutusvõime) alternatiivi multifraktaalsele analüüsile.

Teisest küljest on võimalikud olukorrad, kus ajajada ei ole rangelt võttes multifraktaalne, kuid madalamuutlikkusega perioodide pikkusjaotus ikkagi multiskaleerub. Antud meetod osutus kasulikuks nii südamerütmi kui ka finantsturgude uurimisel ning andis uusi tulemusi isegi elektroentsefalogrammi analüüsil. Südamerütmi puhul õnnestus konstrueerida diagnostiliselt uut ja väärtuslikku informatsiooni kandvat rütmi muutlikkust iseloomustavad karakteristikud. Finantsajajadade puhul kujutab vaadeldav meetod endast uut vahendit riskianalüüsis. Muuhulgas õnnestus näidata, et pelk multiskaleeruva astmeseaduse olemasolu aktsiahinna ajajadas annab võimaluse leida tõenäosuse, et homne hinnamuutus on suurem kui etteantud läveväärtus – tegemist on superuniversaalse astmeseadusega sellele läveväärtusele vastava jooksva madalamuutlikkusega perioodi pikkusest.

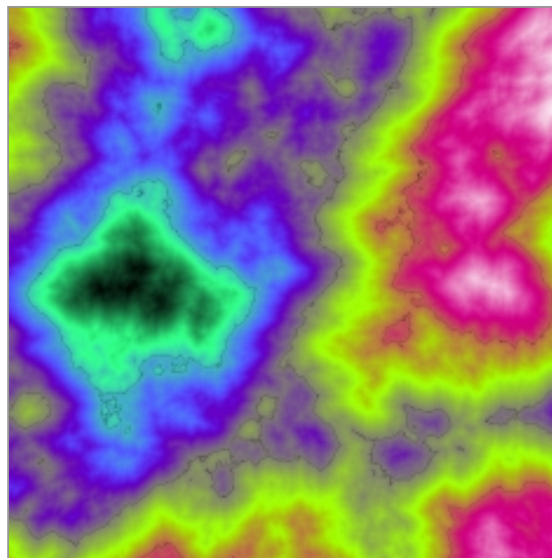
## KOMPLEKSSÜSTEEMID GEOFÜÜSIKAS

Bio- ja geoteadused on äärmiselt rikkad kompleksüsteemide poolest. Nii näiteks aitas just bioloogilise evolutsiooni matemaatiline modelleerimine viia iseorganiseeruvalt kriitiliste süsteemide paradigma kujunemisele – läbi Bak-Sneppeni mudeli. Geofüüsikaliste süsteemide uurimine on toimunud CENSi koostöona TTÜ geoloogia instituudiga. Üheks keskseks valdkonnaks on olnud juhuslike pindade statistiline topograafia. Olulisemaks tulemuseks on seejuures olnud geoloogiliste maastike kujunemise mudeli koostamine [Kalda, 2003]. Selle nn piirgradiendiga pindade mudeli kohaselt toimub maapinna evolutsioon tektooniliste protsesside ja erosiooni koosmõju tulemusena. Tektoonilisi protsesse modelleerib pinna kergitamine ühel pool juhuslikult valitud murdejooant, erosiooni aga tekkiva maastiku silumine nii, et kusagil ei ületaks maapinna kalle etteantud läveväärtust. Mudeli uurimiseks läbi viidud numbrilise eksperimendi tulemused on heas kooskõlas reaalseste maastike omadustega: pinna kareduse astmenäitaja kasvab vaadeldava ruumimastaabi vähenemisel, muutudes vahemikus 0,7–1,0. Võrreldes Gaussi statistikale alluvate juhuslike enesefiinsete pindadega, on piirgradiendiga pinna (nii nagu reaalseste maastikegi) puhul anomaalselt vähe väikesi samakõrgusjooni (saari teatud veetaseme juures).

Ülejäänud statistilise topograafiaga seonduvad tulemused käsitlevad mastaaibi-invariantsete juhuslike pindade samakõrgusjoonte enesesarnaseid omadusi. Niisuguse probleemipüstituse tagamaad ei ole piiratud pelgalt geoloogiliste maastikega: mastaaibi-invariantsete juhuslike pindade näiteks võib tuua faasialduspinnad mitme kasvumudeli puhul, mitmesuguste materjalide murdepinnad, passiivse skaalari samatihedusjooned, pilve perimeeter jne. Muuhulgas defineeriti uus juhuslike pindade alamhulk, ookeani rannajoon (kõigi teatud nivoole vastavate üksteise poolt ekraanemata isojoonte summa) ning näidati, et teatud omadustega juhuslike pindade korral on ookeani rannajoon isomorfne korreleeritud perkolatsiooniprobleemi klastriiga. Uudne ja efektiivne numb-

riiline skeem, nelja-tipu mudel [Kalda, 2001], võimaldas arvutada suure täpsusega üksiku isojoone ning ookeani rannajoone fraktaalsedimensiooni sõltuvuses kareduse astmenäitajast. Simulatsiooni-välja lõplikust suurusel tingitud tulemuste määramatust õnnestus vähendada originaalse meetodi abil, mis on universaalne ja rakendatav laia klassi kriitiliste nähtuste numbrilisel analüüsil.

Ühe geoloogidele vahetatud praktilist huvi pakkuva probleemina on uuritud analüütiliselt migmatiitide formeerumise matemaatilist mudelit Smoluchowski võrrandi baasil; probleem on suuresti analoogne piiskade nukleatsiooni ja kasvamise probleemiga vihmapiilvedes. Tuletati skeelinguseaduse astmenäitajad funktsioonina mudeli parameetritest ning seoti need välimõõtmistest saadava migmatiidikihtide paksusjaotusseaduse astmenäitajaga [Bons jt, 2004].



Joonis 2.

Geoloogiliste maastike kujunemist modelleerib nn piirgradiendiga pindade mudel, mis võtab arvesse võimalikult lihtsal moel erosiooni ja tektoonilisi protsesse. Juuresoleval pildil vastavad erinevad värvid eri kõrgustele, mustad peened jooned on samakõrgusjooned.

## MÜRA POOLT SUUNATUD BROWNI OSAKESTE TRANSPORT

Alates A. Einsteini ja M. Smoluchowski esmastest töödest Browni liikumise kohta on huvi juhumuutlike protsesside teoreetiliste ja rakenduslike aspektide vastu pidevalt kasvanud. Kui tavaliselt arvatakse, et müra on segav tegur, siis praeguseks on saanud selgeks, et just müra on see mõjur, mis käivitab mitmed olulised protsessid mikro- ja makromaaailmas. Konkreetsete rakenduste kõrval on esiplaanile tõusnud stohhastiliste protsesside paradigmaatiline tähtsus sünergeetilises teaduspildis. Järjest enam on levinud seisukoht, et keerulistes süsteemides formeeruvaid ruumilisi, ajalisi ja funktsionaalseid struktuure saab adekvaatselt käsitleda vaid siis, kui arvestada ka neis toimuvate protsesside juhumuutlikku iseloomu. Vaatamata olulisele progressile, eriti viimasel aastakümnel, ei ole stohhastiliste protsesside teooria veel kaugeltki täiuslik ja selle väljakujundamine jätkub ka tänapäeval. Uued meetodid ja teave, mis võimaldavad võrrelda mittetasakaalulise termodünaamika (sh juhumuutlike protsesside) teoreetilist kontseptsiooni eksperimendiga, omavad suurt tähtsust nii füüsikaliste alusuuringute, materjaliteaduse kui ka tehniliste rakenduste seisukohalt.

Viimase aastakümne jooksul on pälvinud suurt tähelepanu avatud süsteemide käitumise sõltuvus keskkonna fluktuatsioonidest (mürast). Uute nähtuste näitena võiks tuua stohhastilise resonantsi, müra-indutseeritud faasiüleminekud ja stohhastilise transpordi perioodilistes struktuurides. Süsteemi olekust sõltuvat (nn multiplikatiivset) müra arvestavad mudelid on leidnud rakendamist paljudel erinevatel teadusaladel: kvantoptikas, bioloogias, ökoloogias, keemiliste süsteemide reaktsiooni difusiooni mudelites, epidemioloogias ning majandus- ja sotsiaalteadustes.

Kõige produktiivsem keskkonna mürasarnase toime abstraktsioon on siiani olnud Gaussi valge müra. Siiski paljudel juhtudel osutub valge müra lähend ülelihtsustatuks ja keskkonna fluktuatsioone tuleb käsitleda värvilise mürana. Värvilise müra tekitatud mittetasakaalulised efektid sõltuvad oluliselt müra tasasusparameetrist (mis väljendab

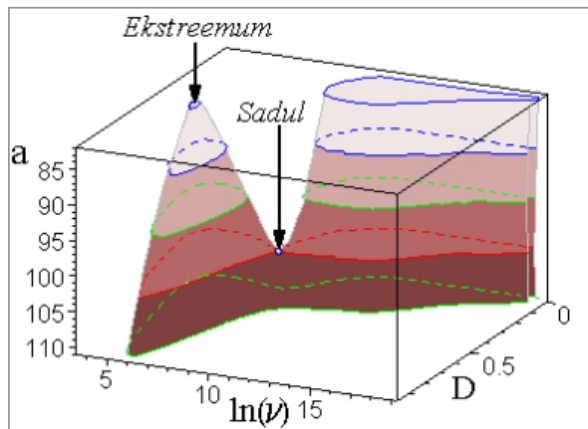
kui kaua suhteliselt viibib mürasignaal nulltasemel). Tasasusparameetri rolli on seni veel siiski vähe uuritud. Põhjuseks on eelkõige asjaolu, et värvilise müra korral on uuritavat süsteemi kirjeldav kineetika põhivõrrand reeglina niivõrd keerulise struktuuriga, et täpseid analüütilisi tulemusi ei õnnestu leida. Siin moodustab õnneliku erandi meie poolt kasutusele võetud keskkonnafluktuatsioonide modelleeriv kolmetasemeline müra mudel [Mankin jt, 2001a], mis on ühelt poolt piisavalt lihtsa struktuuriga, et võimaldada analüütiliste tulemuste leidmist rea füüsikale ja ökoloogiale huvipakkuvate mudelsüsteemide korral. Teisalt on nimetatud müral kolm vabadusastet (amplituud, korrelatsiooniaeg, tasasus), mis teevad selle küllaltki paindlikuks, modelleerimaks reaalseid mittetasakaalulisi fluktuatsioone keskkonnas ja võimaldamaks uurida tasasusparameetri rolli müra indutseeritud efektides.

Töodes [Mankin jt, 2001ab; Tammelo jt, 2002] uuritakse voolupöördeid Browni osakeste kontrollitavas transpordis, mis on indutseeritud mittetasakaalulise kolmetasemelise müra ja soojuslike fluktuatsioonide poolt perioodilise saehambakujulise potentsiaali korral, pidades silmas võimalikke rakendusi nanoobjektide (sh DNA fragmentide) separatsiooni tehnoloogias. On leitud täpne avaldis Browni osakeste voo (voolu) jaoks. On tähelepanuväärne, et kaks müra, soojuslik ja mittetasakaaluline, koos võivad esile kutsuda palju varieeruvamat ülekannet kui kumbki neist üksi.

Osutus, et Browni osakeste mittelineaarse ülekandega kaasnevad mitmed uudsed efektid [Tammelo jt, 2002], nagu MITMEKORDSED VOOLUPÖÖRDED ja iseloomulik ISOLEERITUD AKNA FENOMEN temperatuuri ja korrelatsioonaja faasiruumis, kus voolu suund on vastupidine ümbritseva keskkonna omale. Mitmekordse (s.o rohkem kui kahekordse) voolupöörde ja isoleeritud akna nähtuste kasutamine võimaldab teostada pidevat kaheastmelist väga kõrge lahutusvõimega nanoosakeste separeerimist. Lisaks sellele omavad mittetasakaalulise müra poolt käivitatud Browni osakeste vood olulist tähtsust molekulaarbioloogias, seletamaks mootorproteiinide, nagu kinesiin, düneiin, müo-

siin, ja neile lähedaste ühendite translokatsioone eukariotilistes rakkudes.

Artiklites [Mankin jt, 2003; Haljas jt, 2004] on esitatud uued mudelid, kirjeldamaks mitteinertsiaalsete Browni osakeste ülitundlikku transporti ühedimensionaalses ruumiliselt perioodilises jõuväljas, mis on käivitatud multiplikatiivse mittetasakaalulise kolmetasemelise müra ja valge müra poolt. Näidatakse, et madalatel temperatuuridel on voolu kasv ülitundlik lisatava konstantse kaldejõu suhtes. Väljapakutud uus ülitundliku transpordi mehhanism võib omada tähtsust mitmete füüsikaliste, bioloogiliste ja keemiliste süsteemide puhul ning pakub uusi võimalusi nõrga signaali võimendamise kontrolliks tugeva müra foonil. Süsteemi tundlikkuse sõltuvus nõrgast sisendsignaalist on suurendatav või vähendatav, muutes mittetasakaalulise müra parameetrite väärtusi. Tuleb märkida, et mudelis [Haljas jt, 2004] ilmnev absoluutse liikuvuse negatiivsuse efekt – välise jõu lisamine põhjustab Browni osakeste voo jõuga vastupidises suunas – on teistsuguste süsteemide korral juba eksperimentaalselt jälgitud ja on käesoleval ajal intensiivsete uuringute objektiks.



Joonis 3. Voolupöörete pind  $J(D,v,a)=0$ , kus  $J$  on voolutugevus,  $D$  – temperatuur,  $v$  ja  $a$  – müra sagedus ja amplituud. Ühikud on suhtelised. Müra tasasuseparameetri väärtus 0,1 ja potentsiaali asümmeetriaparametri väärtus 0,007 on fikseeritud (viimased kaks ei ole joonisel näidatud). Jooniselt on näha, et antud juhul eksisteerivad müra amplituudi teatud vahemikus, ligikaudu  $85 < a < 105$ , tasandil  $(D,v)$  isoleeritud saarekujulised kinnised piirkonnad, mille sees on voolusuund vastupidine voolusuunale ümbritsevas piirkonnas. Oskuslikul vaatamisel võib jooniselt aimata ka mitmekordseid (s.o rohkem kui kaks) voolupöördet nii müra sageduse  $v$  kui ka temperatuuri  $D$  järgi.

Uurimused [Heinsalu jt, 2004ab] on pühendatud Browni osakeste difusiooniteguri ülitugevale võimendumisele konstantse välise jõu mõjul kallutatud perioodilise potentsiaaliga jõuväljas. On näidatud, et difusiooni võimendumine sõltub tugevalt potentsiaaliaugu kujust (asümmeetria, lokaalsete ekstreemumite arv). Madalatel temperatuuridel eksisteerib kallutava jõu väärtuste suhteliselt lai vahemik, mille puhul Péclet faktor ei sõltu kallutatavast jõust: selles vahemikus on difusiooni konstandi kasvu kiirus maksimaalne. Leitud tingimused ja piisavad tingimused selleks, et eksisteeriks difusioonikonstandi võimendumine, võivad anda kasulikku teavet uute nanoobjektide separatsioonile suunatud müra toimeliste seadmete konstrueerimiseks.

MÜRA INDUTSEERITUD KATASTROOFID ÖKOSÜSTEEMIDES

Vastastikmõjus olevate liikide dünaamika modelleerimine on keskne küsimus ökoloogias. Tavaliselt eeldatakse, et ökosüsteemid reageerivad ühtlastele keskkonnaparameetrite muutustele sujuvalt. Siiski näitavad looduses läbiviidud vaatlused, et sujuva muutumise võib katkestada katastroofiline hüpe, mis viib süsteemi uude olekusse. Lisaks on hiljutised uurimused esile toonud alternatiivsete stabiilsusdomeenide olemasolu mitmesugustes looduslikes ökosüsteemides. Enamikes teoreetilistes mudelites, mis käsitlevad nimetatud nähtusi, piirdatakse deterministliku lähenemisega (ei arvestata keskkonna parameetrite fluktuatsioone) või modelleeritakse keskkonna füüsikaliste parameetrite fluktuatsioonide mürasarnast toimet süsteemile valge müra (mittekorreleeritud müra)

abil. Ilmne on, et reaalseste süsteemide korral on õigem kasutada lõpliku korrelatsiooniajaga müra mudeleid.

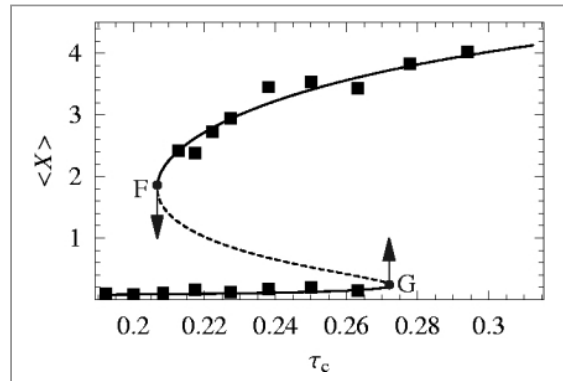
Asjaolu, et värviline müra (lõpliku korrelatsiooniajaga fluktuatsioonid) võib mõnes keerulises füüsilises süsteemis kutsuda esile multistabiilsust ja faasiüleminekuid, inspireeris meid proovima sarnast lähenemist ka ökoloogiliste süsteemide juures. Nii teoreetilisest kui praktilisest seisukohast pakub huvi, kas ökosüsteemides teada olevad katastroofilised üleminekud võivad mõningatel juhtudel olla käsitletavad kui keskkonna fluktuatsioonide poolt põhjustatud nähtused.

Sümbiootilise ökoloogilise süsteemi stabiilsuse uurimisel rakendati keskkonna fluktuatsioonide mudelitena kahe- ja kolmetasemelist telegraafi-protsessi. Käsitleti  $N$  liigi vastastikmõju kirjeldavat Lotka-Volterra mudelit eeldustel, et populatsioonisisene iseregulatsioon allub üldistatud Verhulsti mehhanismile ja et keskkonna füüsiliste parameetrite fluktuatsioonid põhjustavad keskkonnamahutavuse (populatsioonitiheduse küllastuspunkti ilma teiste liikide mõjuta) fluktuueerumise. Osutus, et keskmistatud välja meetodil saadud tulemused annavad uue võimaliku selgituse looduses esinevatele järskudele muutustele populatsioonide arvukuses. Mudeli uurimisel tuvastati järgmised värvilise müra indutseeritud efektid:

- Deterministlikul (müra puudub) juhul monostabiilses süsteemis võivad keskkonna fluktuatsioonid indutseerida bistabiilsuse. Vaadeldes populatsioonide keskmist arvukust funktsioonina müra parameetritest, võib täheldada müra poolt põhjustatud hüstereesi ja sellega kaasnevat kahesuunalisi hüppelisi üleminekuid (katastroofilisi muutusi) väiksema isendite arvukusega seisundist suurema isendite arvukusega seisundisse ja vastupidi (vt joonis 4).
- Esineb müra amplituudi kriitiline väärtus, millest väiksematel väärtustel müra indutseeritud katastroofilised muutused puuduvad. See kriitiline amplituud sõltub üksnes iseregulatsiooni iseloomustavast astmenäitajast, kasvades monotoonset astmenäitaja kasvades.

Saadud tulemused võimaldavad püstitada hüpoteesi, et üldistatud Verhulsti iseregulatsiooniga sümbiootilistes ökosüsteemides toimuvad populatsioonide keskmise arvukuse hüpped suurema tõenäosusega juhul, kui iseregulatsiooni iseloomustav astmenäitaja on väiksem.

Kuigi üldistatud Verhulsti iseregulatsiooni mehhanism on kasulik paljude koosluste modelleerimisel, leidub bioloogiliselt tähtsaid süsteeme, kus Gompertzi iseregulatsioon on populatsioonide evolutsiooniga paremas kooskõlas (näiteks mõnede bakterite populatsioonide puhul). Märkimisväärne, et kuna looduslikes ökosüsteemides on kontrollitavate eksperimentide läbiviimine praktiliselt võimatu, siis viimasel ajal on märgata huvi kasvu bakterioloogiliste populatsioonide baasil läbiviidavate laboratoorsete ökoloogiliste eksperimentide vastu.



Joonis 4.

Keskmine populatsioonitihedus  $\langle x \rangle$  funktsioonina müra korrelatsiooniajast  $\tau_c$ . Pidevad ja punktiirjooned märgivad vastavalt stabiilseid ja ebastabiilseid süsteemi seisundeid. Süsteemis esineb keskväärtuse  $\langle x \rangle$  hüsterees ning punktides  $F$  ja  $G$  (bifurkatsioonipunktid) ilmneb mittepidev üleminek. Ruudud koveratel märgivad arvutisimulatsioonidel saadud  $\langle x \rangle$ -i väärtusi liikide arvu  $N=500$  korral. Joonisele vastava mudeli detailne kirjeldus ja süsteemi parameetrite väärtused on toodud artiklis [Mankin jt, 2004].

Gompertzi iseregulatsiooniga  $N$ -liigilise Lotka-Volterra mudeli analüüs tõi esile rea kvalitatiivseid erinevusi, võrreldes analoogilise üldistatud Verhulsti iseregulatsioonile alluva (iseregulatsiooni iseloomustav astmenäitaja suurem 1-st) mudeli käitumisega. Mudelis esinevad kaht liiki müra indutseeritud hüppelised üleminekud: kahesuunalised ja ühesuunalised. Kui kahesuunalised üleminekud esinevad ka üldistatud Verhulsti iseregulatsiooniga mudelites, siis ühesuunalised üleminekud – nt müra amplituudi kasv võib esile kutsuda katastroofilise populatsioonide arvukuse languse, samal ajal kui vastupidine hüpe müra amplituudi kahanedes ei ole võimalik – näivad olevat uued müra-indutseeritud efektid ökoloogilistes mudelites (kui jätame kõrvale populatsioonide väljasuremise). Erinevalt üldistatud Verhulsti iseregulatsiooniga mudelitest, võivad katastroofilised üleminekud esineda ka müra amplituudi väikestel väärtustel – vastav kriitilise amplituudi väärtus on null. Osutub, et müra amplituudi muutuste poolt põhjustatud hüppelised üleminekud esinevad seda suurema tõenäosusega, mida väiksem on müra korrelatsiooniaeg.

Loodetavasti pakuvad kirjeldatud mudelsüsteemide uurimisel saadud tulemused uue alternatiivse võimaluse looduslikes kooslustes esinevate hüppeliste muutuste tekkepõhjuste interpreteerimiseks ja ka nende vältimiseks, säilitamiseks ökosüsteemide stabiilsust tehnogeenses keskkonnas. Detailsem mudelite kirjeldus ja tulemuste analüüs on esitatud artiklites [Mankin jt, 2002, 2004; Sauga, Mankin, 2005].

## LÕPETUSEKS

Komplekssüsteemide uurimine nii CENSis kui ka TLÜs ja TÜs ei piirdu ülalloetletud teemadega (mainida võiks veel näiteks faasiülemineku frontide leviku uurimist tahkises, rikete – fraktaalse struktuuriga mikropraod – mõju lainelevile, osakeste transporti ionikanalites läbi tehislake membraanide ja looduslike rakumembraanide, jne). Eelpooltoodust tuli loodetavasti välja, et tähelepanelik silm võib leida füüsikule-teoreetikule uurimiseks

sobilikke kompleksüsteeme väga erinevates kontekstides ning uurimistöö võib loogelda mööda oma loomulikkude rada näiliselt väga kaugete punktide (nt turbulentsiteooria ja sotsiaalteadused) vahel. Sestap on meie huviorbiidis olevate probleemide spekter pidevalt täienemas, nii nagu seda teeb pehmisefüüsika tervel rahvusvahelisel areenil.

Autor Jaan Kalda tänab oma kolleege, doktorid Maksim Säkit, Robert Kitti ja akadeemik Jüri Engelbrechti, ning autorid Romi Mankin ja Risto Tammelo tänavad oma kolleege, magistreid Dmitri Martilat ja Ako Saugat.

## KIRJANDUS

Bons, P. D., Arnold, J., Elburg, M. A., Kalda, J., Soesoo, A., van Milligen, B. P. 2004. Melt extraction and accumulation from partially molten rocks. *Lithos*, 78, 1-2, 25-42.

Haljas, A., Mankin, R., Sauga, A., Reiter, E. 2004. Anomalous mobility of Brownian particles in a tilted symmetric sawtooth potential. *Phys. Rev. E*, 70, 041107.

Heinsalu, E., Tammelo, R., Örd, T. 2004a. Diffusion and current of Brownian particles in tilted piecewise linear potentials: amplification and coherence. *Phys. Rev. E*, 69, 021111.

Heinsalu, E., Örd, T., Tammelo, R. 2004b. Diffusion and coherence in tilted piecewise linear double-periodic potentials. *Phys. Rev. E*, 70, 041104.

Kalda, J. 2001. Description of random Gaussian surfaces by a four-vertex model. *Phys. Rev. E*, 64, 020101(R), 4 pages.

Kalda, J. 2003. Gradient-limited surfaces: formation of geological landscapes. *Phys. Rev. Lett.*, 90, 118501.

Kalda, J. 2000. Simple model of intermittent passive scalar turbulence. *Phys. Rev. Lett.*, 84, 3, 471-474.

Kitt, R., Kalda, J. 2005. Scaling analysis of multivariate intermittent time series. *Physica A*, 353, 480-492.

- Mankin, R., Ainsaar, A., Haljas, A., Reiter, E. 2001a. Constructive role of temperature in ratchets driven by trichotomous noise. *Phys. Rev. E*, 63, 041110.
- Mankin, R., Ainsaar, A., Haljas, A., Reiter, E. 2002. Trichotomous-noise-induced catastrophic shifts in symbiotic ecosystems. *Phys. Rev. E*, 65, 051108.
- Mankin, R., Haljas, A., Tammelo, R., Martila, D. 2003. Mechanism of hypersensitive transport in tilted sharp ratchets. *Phys. Rev. E*, 68, 011105.
- Mankin, R., Sauga, A., Ainsaar, A., Haljas, A., Paunel, K. 2004. Colored-noise-induced discontinuous transitions in symbiotic ecosystems. *Phys. Rev. E*, 69, 061106.
- Mankin, R., Tammelo, R., Martila, D. 2001b. Correlation ratchets: four current reversals and disjunct “windows”. *Phys. Rev. E*, 64, 051114.
- Sauga, A., Mankin, R. 2005. Addendum to Colored-noise-induced discontinuous transitions in symbiotic ecosystems. *Phys. Rev. E*, 71, 062103.
- Säkki, M., Kalda, J., Vainu, M., Laan, M. 2004. The distribution of low-variability periods in human heartbeat dynamics. *Physica A*, 338, 1-2, 255-260.
- Tammelo, R., Mankin, R., Martila, D. 2002. Three and four current reversals versus temperature in correlation ratchets with a simple sawtooth potential. *Phys. Rev. E*, 66, 051101.



# TAHKISETEOORIA – AINE SÜVASTRUKTUUR ALLUB KVANTSEADUSTELE

*Imbi Tehver*

Tartu Ülikooli Füüsika Instituut

## SISSEJUHATUSEKS

Kõige ulatuslikuma tegevusväljaga füüsikaharuks tänapäeval on kondenseeritud aine füüsika, mis uurib, kuidas meid ümbritsevate ainete – tahkete kehade ja vedelike – omadused tulenevad koostis- aatomitest ja nende vastastikmõjust. Uuritavad objektid tahkete kehade vallas ulatuvad tänapäeval klassikalisest kristallist amorfsete ainete, bioloogiliste molekulide ja nanostruktuurideni<sup>1</sup>. Nende omaduste käsitlemisel kasutatakse ja ühtlasi arendatakse kaasaja teoreetilise füüsika meetodeid. Piltlikult võib tahkisefüüsikat kujutada sillana alusteaduse ja materjaliteaduse vahel, millel käib vilgas kahe-suunaline liiklus. 20. sajandi teise poole tähtsaim tehnoloogiline saavutus – pooljuht- elektroonika (mikrokiibid, nende rakendus arvutustehnikas ja sides, olmeelektroonikas ja meditsiinis) – põhineb tahkisefüüsikal. Tahkisefüüsikat iseloomustab suur kasvav sotsiaalne kõlapind – jutt on mitte rakenduslikest töödest, see on endastmõistetav, vaid just alusuuringutest. Kui heita pilk Nobeli preemiate nimekirjale, võib aastate lõikes näha tahkisefüüsika osakaalu kasvu – viimase 10 aasta jooksul on viiel korral autasustatud tahkisefüüsikaga seotud töid.

Eesti tahkise teoreetikud on valdavalt koondatud Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi tahkise teooria laborisse. Teoreetikutelt oodatakse kaasabi eksperimendi tõlgendamisel, eriti teretunud on aga uued ideed – uute efektide ennustus. Siinse töö eeliseks on pideva dialoogi võimalus eksperimen- digi.

---

<sup>1</sup> Nanostruktuurid on tehismaterjalid, mille mõõtmed (või vähemalt üks mõõdetest) on 1÷100 nanomeetri piires.

Tänapäeva tahkisefüüsika alguseks Eestis võib lugeda luminesentsilabori loomist (1951) Tartus Eesti Teaduste Akadeemia Füüsika ja Astronoomia Instituudi koosseisus, rajajaks toonane ülikooli rektor Fjodor Klement. Klement oli ka see, kes kutsus siia teooriat arendama Leningradi Ülikoolis aspirantuuri lõpetanud Karl Rebase (1955). Koos Nikolai Kristoffeliga (dissertatsioon juhendatud samuti Leningradi Ülikoolist) hakati instituudis moodustama tahkise teoreetikute rühma. Leningradis omandatud haridus ja jätkuvad teadussidemed määrasid töö taseme. Luminesentsiuuringud, millega alustati 1950ndate alguses, kasvasid peagi tahkisefüüsikaks laiemas mõttes. Arvestatava üksusena ilmutas tahkise teoreetikute rühm ennast juba 1970. aastal, korraldades seminari “Physics of Impurity Centres in Crystals” – teatavasti esimese rahvusvahelise füüsikaalase Eestis – füüsikaklassikute plejaadi osavõtul USAst, Inglismaalt, Saksamaalt, Rootsist, Itaaliast, kokku 13 maalt. Selle, tollal tavatu ürituse jätku kujunesid püsikontaktid ameerika, saksa, itaalia ja hiljem ka jaapani ning šveitsi füüsikutega.

## PÕGUS PILK TEMAATIKASSE

Esimesed teoreetilised probleemid olid seotud luminesentsilabori uurimisobjektiga – legeritud leelishalogeniidkristallidega: kristalli lisanditsentrid, nende vastastikmõju ümbritseva kristallivõrega. Tahkise teooria rühmas töötati välja kvantmehaaniline teooria väikese raadiusega lisanditsentrite jaoks ioonkristallides. Tulemused avaldati monograafias (Kristoffel, N. 1974. Ioon-kristallide väikese raadiusega lisanditsentrite teooria. Nauka, Moskva. (vene k.)) ja ülevaateartiklites. Arvutati tsentri elektronseisundeid, arvestades aatomite võnkumisi tsentris. Kristallivõre dünaa-

mika alal uuriti punktdefektide mõju võre võnkespektrile ja võnkumise amplituudidele ning käsitleti selle avaldumist füüsikalistes protsessides, nagu soojusjuhtivus ja infrapunane neeldumine. Siinjuures arvatud leelishalogeniidide Greeni funktsioone – omal ajal ainulaadne andmebank – kasutati hiljem väikeste lisandimolekulide spektroskoopias, samuti võnkesolitonide arvutustes.

Lisandikristallide uurimise põhimeetodeid on optiline spektroskoopia – valguse kiirgus- ja neeldumisspektrite mõõtmine. Kondenseeritud aine süvauuringutel kasutatakse sondina ka gammakiirgust, mis on resonantsis (s.o sama sagedusega) tuumaüleminekutega. Mössbaueri poolt 1958. a avastatud efekt (Nobeli preemia 1961) annab kristallis paiknevate aatomituumade kiirgus- ja neeldumisspektrites väga kitsaid ja intensiivseid jooni. Tartu ja Leningradi tahkiseteoreetikud osutasid analoogsetele joontele lisanditsentrite/molekulide optilistes spektrites. See on nn foononvaba joon, mis vastab puht-elektronsiirdele, milles võre võnkumised ei osale. Ühtlasi valmis kvaasijoon-spektrite teooria, mis muuhulgas seletas, miks lisandimolekulide muidu laiad struktuurita spektrid muutuvad pärast molekulide parafiinmaatriksitesse külmutamist teravajoonelisteks. Lisanditsentrite võnkespektrite kohta kirjutatud raamat, tõlgituna inglise keelde (Rebane, K. 1970. *Impurity Spectra of Solids*. Plenum Press, New York) on leidnud arvukat tsiteerimist. Foononvaba joone teooria detailne arendamine on olnud tahkiseteoreetikute püsiteemasid. Teooria leidis rakendamist spektraalsälkamil, mis on Eesti füüsika tiptulemusi (vt J. Kikase artikkel käesolevas kogumikus). Foononvabal joonel põhineb uus spektroskoopia haru – üksikmolekuli spektroskoopia, samuti info-töötuse jaoks perspektiivne aegruumse holograafia meetod, mis realiseeriti Füüsika Instituudis.

Laserite kasutuselevõtt ergastusallikatena avas uued võimalused – lisaks neeldumisele ja kiirgamisele muutus täpsemalt kombatavaks ka valguse hajumise protsess aines. Tartus arendatud sekundaarkiirguse teooria kirjeldab samaaegselt luminesentsi ja resonantshajumist. Teoriast tulenes kuum luminesentsi võimalus tahkistes (kuum –

sest kiirgus toimub ergastatud e kuumast võnke-seisundist, erinevalt tavalisest luminesentsist, mille annab siire relakseerunud e külmast seisundist), mis Tartus edukalt ka eksperimentaalselt mõõdeti (ametlikult V. Hižnjakovi, K. Rebase ja P. Saari avastusena registreeritud 1981). Sekundaarkiirguse teooria jätkuks kujunes nn transformmeetod, mis võimaldas valguse hajumisspektrite põhjal efektiivselt määrata hajumitsentrite parameetreid (tuumade nihkeid ja võnkesageduse muutust elektronsiirdel, võngete segunemist, mis viib keemilise sideme ümberkorrustustusele). Meetod omandas aktuaalsuse timmlaserite ajastul – selle võtsid kasutusse ameerika ja seejärel ka saksa, jaapani jt spektroskoopistid.

Ülilühikeste laseripulssidega kaasnes unikaalne võimalus uurida ülikiirete elektron- ja võnkeprotsesside otsest ajalist käiku. Seoses sellega arendati aegsõltuvat sekundaarkiirguse teooriat. Teooria ennustas ajalistes spektrites kompensatsiooniefekti: spektraaljoonte laienemise kompenseerimist õigesti valitud spektromeetri lahutusega (pilu laiusega) või õigesti valitud ajafiltri kujuga. See efekt võimaldab saavutada maksimaalse spektraallahutuse (ehk minimaalse joone laiuse), mis on määratud ajavahemikuga süsteemi ergastusest kuni kiiritava footoni registreerimiseni. Nii võib aegsõltuvates spektrites saada väga kitsaid jooni – kitsamaid kui statsionaarsetes spektrites. Kompensatsiooniefekt leidis katselist kinnitust Füüsika Instituudis Mössbaueri ajaliste spektrite mõõtmisel. Ühtlasi kirjeldab see teooria, kuidas resonantshajumine relakseerub kuumaks ja tavaliseks luminesentsiks.

Resonantskiirguse teooriat laiendati gammakiirguse ja neutronite resonantshajumisele kristallides: uuriti kiirgusenergia levi aeglustumist, mida põhjustab gamma-kvantide muundumine aeglaselt liikuvateks tuumapolaritonideks. Viimased kujutavad endast kvaasiosakesi, mis koosnevad kollektiivsest tuumaergastusest (tuumaeksitonist) ja – väikese lisandina – sellega liitunud resonantsest gammakiirgusest. Tartus väljatöötatud tuumapolaritoni kontseptsioon leidis siin ka eksperimentaalset kinnitust. Neis töödes demonstreeriti esma-

kordselt elektromagnetiliste lainete liikumise miljonkordset aeglustumist. Analoogse fenomeni võimalus nähtava valguse piirkonnas (“seisev valgus”!) tekitas 25 aastat hiljem füüsika maailmas sensatsiooni. Tegelikult siin valgust peatada ei õnnestunud – erinevalt Tartus tehtud eksperimentidest gamma-kvantidega. Gamm-spektroskoopia võimalusi on viimastel aastatel oluliselt avardanud uute eksperimentaalsete meetodite kasutuselevõtt, nagu Mössbaueri tuumade ergastamine intensiivsete sünkrotronkiirguse impulssidega. Sellise impulssergastuse korral avaldub ülipeen vastastikmõju nn kvanttuiklemise fenomenis. Paksus objektis mõjutavad hajunud kiirguse tuiklemisstruktuuri oluliselt ka kooperatiivsed efektid – ergastatud tuumad käituvad ergastuse kustumise käigus ühtse koherentse ansamblina. Koostöös Lüübecki Ülikooli eksperimentaatoritega on loodud programmipakett, mis võimaldab simuleerida sünkrotronkiirguse ajalist käitumist tugevas magnetväljas paiknevas objektis.

Laserikiirguse levi aines on jätkuvalt olnud tahkiseteeoretikute uurimisvaldkonnaks. Tartus näidati, et tugevate resonantsete valguspulsside kasutamine lubab tekitada aeglustatud ja kiirendatud valguskaja, teiste sõnadega, luua ajaline mikroskoop või teleskoop. Töödetsüklis valgusvälja kvantomaduste kohta demonstreeriti, kuidas vastastikmõju resonantssüsteemiga (üksikaatomiga) tekitab identsete footonite paketil omadused, mis on analoogsed kristalli omadustega – tsoonistruktuuri ja kvaasiosakesed-fotoeksitonid. Ennustati uut kvantnähtust – footonite polarisatsiooni kvantpöörret (kaksikmurdumist üksikaatomil). Näidati, kuidas tugevas laseriväljas muutuvad vaba molekuli elektron-pöörlemispektrid ning molekulaarsüsteemide elektron- ja võnkeolekud. Aktuaalses laserioptika valdkonnas – singulaaroptikas, mis tegeleb ebatavaliste kiirtekimpudega (muuhulgas sellistega, mille keskel on “must auk”, s.o intensiivsus võrdub nulliga) – uuriti uut tüüpi (orbitaalse pöördemomendiga, piltlikult vindiga) laserikiirte vastastikmõju ainega, ennustades nende kiirte murdumisel ja peegeldumisel keskkondade piirpindadel tugevaid kõrvalekaldeid. Need tööd ava-

sid uusi võimalusi orbitaalse pöördemomendiga laserikiirte käsitlemisel, stimuleerides eksperimentaalseid uurimusi teistes laboratooriumides (Ukrainas ja Indias).

Paar aastakümnet on tahkiseteeooria labori üheks oluliseks uurimisteenaks olnud struktuursed faasisiirded, mille tulemusena muutub kristallivõre sümmeetria. Uuritavaiks aineiks olid ferroelektrikud – kristallid, milles allpool teatud (Curie) temperatuuri tekib spontaanne elektriline moment. Neid aineid rakendatakse tehnilistes seadmetes, nagu kondensaatorid, modulaatorid, optilised mäluadmed. Füüsika Instituudis arendati struktuurse faasisiirete vibroonne teooria, mille järgi kristalli ferroelektriliste omaduste tekkepõhjuseks on tsoonide (valents- ja juhtivustsooni) vaheline elektron-foonon-vastastikmõju. Teooria võimaldas edukalt kirjeldada  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ -tüüpi pooljuhitud jt ferroelektriliste materjalide omadusi. Taolistes materjalides liituvad laialdase tavakasutusega ka omapärased mittelineaarsed optilised efektid. Tsentraalsümmeetriata kristalli valgustamisel võib (suletud ahelas) tekkida elektrivool või polarisatsioon (optiline aldamine). Mõlemad võimalused seostati laengukandjate nihkega, mille kutsub esile siirdekanalite interferents. Faasisiirete vibroonne teooria oli ideeliseks eelkäijaks mitmetsoonilisele mudelile, mis arendati kõrgtemperatuurse ülijuhtivuse tõlgendamiseks.

Tartus arendati samuti nn lokaalse faasisiirde teooriat. Lisanditega kristalli spektrisse ilmuvad resonantsid, mis lokaalse faasisiirde temperatuuril omandavad tsentraalse riba iseloomu. See vastab uuele, lisandi orientatsiooniliselt kõdunud tasakaaluasendite konfiguratsioonile. Sellise, nanoklastritel tekkiva struktuurse korrastuse jälgitavus sõltub oluliselt informatsiooni kogumise ajast konkreetses eksperimendis ning ka aatomite arvust mesoskoopilistes süsteemides.

Viimasel aastakümnel on temaatika laienenud kvantiseloomuga mittelineaarsetele nähtustele. Uurimissuund väljub tahkisefüüsika tavalistest raamidest, olles seotud nii kvantväljateooria kui ka astrofüüsika probleemidega. Jätkuteemade hul-

gas – resonantshajumine nii optilises kui gamma-kiirguse diapsoonis, faasisiirded, singulaaroptika – on endiselt ammendamatu foononvaba joon.

#### FOONONVABA JOON – IGIHALJAS TEEMA

Tahkiste lisanditsentrites asetleidvate elektronvõnkesiirete seas on eriline koht puht-elektron-üleminekul, milles võre võnkumised ei osale<sup>1</sup>. Niisugusele siirdele vastavat ülikitsast joont optilistes neeldumis- ja kiirgusspektrites nimetatakse foononvabaks jooneks. Spektrijoont iseloomustav hüvetegur – vastava siirdesageduse suhe joone laiusesse – võib foononvabal joonel ulatuda  $10^{12}$  (mõõdetud rubiinil), samal ajal kui võnkumiste osalusel jääb vastava spektrijoone hüvetegur 100 suurusjärku. Foononvaba joon on iseloomulik madalal temperatuuril mõõdetud lisanditsentrite/molekulide spektritele laias ühendite klassis – kristallides, klaasides, polümeerides, bioloogilistes komplekssetes süsteemides. Foononvabal joonel baseeruvad kaasaegsed spektroskoopiatehnikad – kõrglahutusega maatriksisolatsioon-spektroskoopia, spektraalsälgamine (laseriga augupõletamine spektris) ja üksiku lisandimolekuli spektroskoopia. Spektraalsälgamine on omakorda aluseks optilise informaatika sellisele alale nagu aegruumne holograafia.

Foononvaba joonega on füüsika instituudis tegeldud enam kui 40 aasta jooksul. 1987. aastal alustasid Tartu füüsikud rahvusvaheliste konverentside seeriat spektraalsälgamise ja üksikmolekuli spektroskoopia alal. Kokku on neid olnud kaheksa (pärast esimest konverentsi Tallinnas järgnesid konverentsid USAs, Šveitsis, Jaapanis, Prantsusmaal ja Taiwanis). Üksikmolekuli spektroskoopia ülitundlikkus on tõstnud päevakorda lisandit ümbritseva lähi- ja kaugema ümbruse mõju foononvabale üleminekule, vahetuks ajendiks eksperimendid Füüsika Instituudis.

Eksperimentaaltulemused näitavad, et keemiliselt identsed ja identsetes asendites lisandimolekulid ühes ja samas kristallis omavad erineva laiusega foononvaba joont, isegi sama molekuli foononvaba

joon võib olla erinevatel ajahetkedel erineva laiusega. Samuti on mõõdetud foononvabad jooned kiirgusliku elueaga määratud laiusest mõnikord isegi kitsamad, vastupidi tavaarusaamadele. Viimastel aastatel on Tartus uuritud kristalli anisotroopsuse mõju lisandimolekuli spontaanse emissiooni kiirusele ja seega ka radiatsioonilise elueaga määratud foononvaba joone laiusele: arvatud on lisandi spontaanse emissiooni kiirust sõltuvalt ülemineku dipoolmomendi orientatsioonist kristalli peatelgede suhtes ühe- ja kaheteljelistes kristallides (antratseen, difenüül, fluoreen, krüseen, naftaleen, penantreen, terfenüül).

Samaaegselt ülalmainitud töödega on foononvabade joonte kirjeldamiseks arendatud vibroon-üleminekute mittehäirituslikku teooriat: on esitatud foononvaba joone uus laienemismehhanism, tingitud fluktuatsioonidest, mille kutsub esile defektide ühildatud liikumine. See laienemismehhanism on oluline madalatel temperatuuridel: foononvaba joone laiuse tavapärane  $T^7$ -tüüpi temperatuurne sõltuvus asendub sellest tunduvalt erineva  $T^3$ - sõltuvusega, mis on kooskõlas eksperimendiga. On kirjeldatud joone laienemist ka niisugusel juhul, kui optilise tsentri alg- või lõppseisund on dünaamiliselt ebastabiilne: ka siis on foononvaba joone laius  $\sim T^3$ . Teooriat on rakendatud Tartus mõõdetud teemandi kristalli luminesentsile. Foononvaba joone teooriat on laiendatud ka teistele tugevalt fluktuueeruvatele süsteemidele, sealhulgas klaasidele (vt J. Kikase artiklit käesolevas kogumikus).

Foononvaba joone mõõtmine toimub reeglina vedela heeliumi temperatuuril, kõrgematel temperatuuridel jääb ta palju intensiivsema võnketiiva varju. Kui leitaks süsteemid, milles foononvabad jooned on mõõdetavad ka toatemperatuuril, avaneksid uued perspektiivid, näiteks optilises informaatikas. Karl Rebane on pakkunud sellise võimalusena foononvabu (Mössbaueri) üleminekuid tuumanivoode vahel, kui need toimuvad nähtava valguse piirkonnas – siin annab lootust tuumaisomeer <sup>229</sup>Th, mille kahe alumise nivoo energiavaheks hinnatakse 3.5 elektronvolti. Probleemiks jääb seejuures spektraalsälgamiseks vajalik joone mitteho-

<sup>1</sup> Rangelt võttes kehtib see vaid nulltemperatuuri korral.

mogeenne laius, selle tekitamiseks pakub K. Rebane kasutada Doppleri efekti.

#### MITTEHÄIRITUSLIK KVANTTEOORIA

Tahkis on keeruline süsteem tohutust arvust osakestest ( $\sim 10^{23}$  aatomit kuupsentimeetris), mis võnkuvad oma tasakaaluasendite ümber, olles interaktsioonis naaberosakestega. Võnkumised võib jaotada lokaalvõnkumisteks ja kristallilisteks. Esimestest võtab osa väike arv osakesi ja nad on lokaliseeritud nii ruumis kui ka sageduse järgi, teised on kogu kristalli (üldisemalt tahkist) hõlmavad võnkumised – nende energiakvante nimetatakse foononiteks. Lokaalse võnkemoodi energial on kindlad, diskreetsed väärtused. Kvantülemine-

kul madalamale energiatasemele edastatakse energiate vahe foononitele – toimub lokaalse võnkumise relaksatsioon. Kuna lokaalvõnkumise energikvant ületab tavaliselt mitmekordselt foononenergiate ülempiiri tahkistes, siis transformeerub vabanev lokaalvõnkumise energia paljudeks foononiteks. Protsessi iseärasuseks on ergastatud lokaalvõnkumise interaktsioon foononite kvantväljaga.

Kvantkäsitluses ei ole võimalik mis tahes võnkumist täielikult välja lülitada isegi nulltemperatuuril (jäävad nullvõnkumised kui miinimumenergiaga kvantolek). Nullvõnkumised eksisteerivad kõikjal – kristallides, vedelikes, gaasides ja isegi vaakumis, olles kaasaegse kvantteooria järgi väga paljude nähtuste algpõhjuseks.

Siinkohal väike kõrvalpõige vaakumi nullseisundi energiast ehk nullenergiast.

Tänapäevase ettekujutuse järgi on vaakumi nullseisund kolossaalsete jõudude tasakaalu-seisund: elektromagnetvälja panus nullenergiasse on  $\sim 10^{109}$  džauli igas vaakumi kuupsentimeetris ja see tohtu energia on kompenseeritud teiste väljade poolt. Varem arvati, et vaakumile vastab kvantväljade minimaalselt võimalik energia, mille tõttu ta reaalses protsessides ei ilmneki. 1948. a osutas Hollandi füüsik Henrik B. G. Casimir tähelepanu asjaolule, et tegelikult võib vaakumi seisundit mõjutada, muutes tema energiat. Ta näitas, et tavaline optiline resonator mõjutab elektromagnetilisi moode ja seega nende nullenergiat. Näiteks kõige lihtsama resonatori – kahe paralleelse peegeldava (metall)plaadi – puhul nullenergia väheneb plaatidevahelise kaugusega. Seega plaatidevahelise kauguse vähenedes plaadid tõmbuvad (Casimiri efekt). Vastavat vaakumienergiast tingitud tõmbejõudu nimetatakse Casimiri jõuks – kuigi väga nõrk, on seda siiski mõõdetud (M. J. Sparnaay 1958). Niisiis on nullener-

giat võimalik otseselt jälgida eksperimendis ja see energia on mõjutatav aine poolt.

Ülalkirjeldatud efekt on staatiline – vastab paigalolevatele plaatidele. Kui plaate liigutada, hakkab nullenergia ajas muutuma, tekitades elektromagnetkiirguse – dünaamilise Casimiri efekti. Analoogne kiirgus võib tekkida ka siis, kui mingi vaakumihäiritus liigub kiirendusega või kui ajas muutub ruumi meetrika. Kosmoloogias on teada, et just niisuguse juhuga on tegemist siis, kui gravitatsiooniliselt kollapseeb mingi täht (must auk). Vaakumi energia vabaneb siin kahefootonilise kiirgusena, kusjuures üks footonitest kukub musta auku, teine aga kiiratakse välja. Sellist kiirgust – musta augu kiirgust – ennustas Hawking. Laboratoorselt võib nullenergia muutust realiseerida, muutes kiiresti dielektriku murdumisnäitajat, näiteks kiiritades dielektrikut tugeva laseripulsiga. Tartus töötati välja teooria, mis kirjeldab tekkiva kiirguse omadusi: nullseisundile on omased spetsiifilised võnkeresonantsid, mille tulemuseks on vaakumienergiast tingitud kvantkiirguse tugev kasv.

Kuigi nullvõnkumiste tihedus tahkistes on 15 suurusjärku suurem kui vaakumis, mõjutavad nad ta-

valiselt üksikergastusi suhteliselt nõrgalt. See võimaldab vastavaid nähtusi käsitleda kvantmehaa-

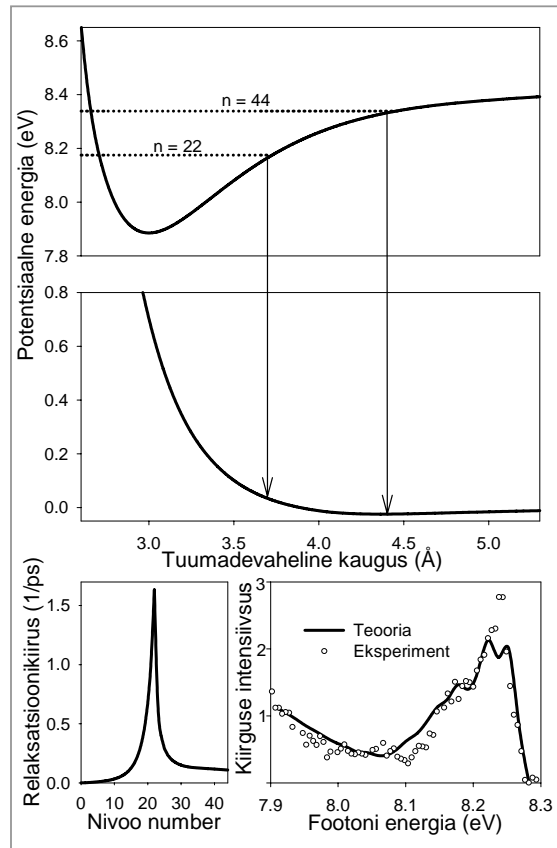
nikas hästi väljatöötatud häiritusteooria abil. Tugeva ergastuse korral aga ei ole interaktsioon nullvõnkumistega enam nõrk, mistõttu häiritusteooria ei kehti. Nii on ka tugevalt ergastatud lokaalsete võnkumiste juhul – mitmefoononilisi üleminekuid põhjustav interaktsioon on tugev ja häiritusteooria ei tööta. Niisuguste protsesside jaoks arendati siin mittehäirituslik kvantteooria, arvatamaks foononite tekke/relaksatsiooni kiirust. Lokaalvõnkumise foononiteks transformeerumise mittehäirituslik kvantteooria on mõneti analoogne Hawkingi teooriaga: foononite tekkekiirus on määratud lokaalvõnkumise mõjuga foononite kvantvälja nullseisundile, Hawkingi teorias arvatatakse musta augu mõju elektromagnetilise kvantvälja nullseisundile.

Töödetsükli eest “Mitmekvandiiliste protsesside mittehäirituslik teooria” määrati Vladimir Hižnjakovile 2003. a Eesti Vabariigi teaduspreemia.

Mittehäiritusliku kvantteooria üheks tulemuseks on uue nähtuse ennustamine: tugevalt ergastatud lokaalvõnkumise relaksatsiooni käigus toimub teatud kriitilise ergastustaseme korral mitmekvandiiliste siirete kiiruse plahvatuslik kasv – foononpurse. Täiesti uut tüüpi kvantnähtus sai veenva eksperimentaalse kinnituse Füüsika Instituudis ksenooni kristalli kuuma luminesentsi uuringutes. Kasutades röntgen- või kahefootonilist laserergastust, saab Xe kristallis tekitada tugevaid lokaalseid võnkeergastusi – kvaasimolekule  $Xe_2^*$  ehk autolokaliseeritud eksitone. Nimetatud lokaalsete võnkeergastuste kvant ületab kristallivõnkumiste maksimumenergiat, kuid kahefoononilised protsessid on  $Xe_2^*$  jaoks (erinevalt teistest inertkristallidest) lubatud laias võnkenivoode vahemikus ( $n = 20-44$ ). Tugeva lokaalse võnkeergastuse detailne spektriartutus sisaldab mitut suhteliselt iseseisvat ja keerukat ülesannet, mis kõnealuse uuringutsükli käigus lahendati.

Mittehäiritusliku kvantteooria baasil arutati süsteemi relaksatsiooniseadus, lahendati vastav kiineetiliste võrrandite süsteem ning määrati kindlaks tsentri  $Xe_2^*$  kõigi võnkenivoode statistilised kaalud. Seejärel arutati kõigi võnkenivoode opti-

lised spektrid. Lõpuks, summeerides need spektrid vastavalt relaksatsiooniseadusele (määratud statistilise kaaluga), saadi kvaasimolekuli  $Xe_2^*$  statsionaarsed ja aegsõltuvad luminesentsispektrid, mida võrreldi vastavate eksperimentaalsete spektritega. Väga head kooskõla teooria ja eksperimendi vahel demonstreerib joonis 1.



Joonis 1. Kvaasimolekulaarse kiirgutsentri  $Xe_2^*$  lähte- ja lõppseisundi potentsiaalikäivad, mittehäiritusliku kvantteooria alusel arvatud relaksatsioonikiirused võnkenivoode  $n = 0-44$  jaoks ning ksenooni kristalli statsionaarsed kiirgusspektrid. Intensiivsuse järsk vähenemine 8,0-8,1 eV piirkonnas on tingitud relaksatsioonikiiruse hüppelisest kasvust “kriitilise” nivoo  $n = 22$  ümbruses.

Tartu tahkisteoreetikud on mittehäirituslikku kvantteooriat üldistanud suvaliste kvantsiirete jaoks ja rakendanud seda kristalli võnkesolitonide foononkiirguse kirjeldamiseks.

#### MITTELINEAARNE VÕREDÜNAAMIKA

Tänapäeva füüsika üheks aktuaalseks uurimisobjektiks on suurte amplituudidega võrevõnkumised, millega kaasnevad olulised mittelineaarsed efektid, sealjuures uut tüüpi ergastused – solitonid. Tartus alustas selle uurimissuunaga Grigori Zavt (1938–1994). Koostöös Stuttgarti kolleegidega viis ta läbi suuremastaabilised arvutused uurimaks korrastamatuse ja anharmoonilisuse mõju võnkesolitonidele võreketites, kasutades enda poolt väljatöötatud algoritmi mittelineaarsete süsteemide liikumisvõrrandite lahendamiseks. Arvutused viidi valdavalt läbi Stuttgarti Ülikooli arvutil CRAY.

Käesoleval ajal on võnkesolitonide temaatikat jätkatud ja laiendatud koostöös Cornelli Ülikooli aatomi- ja tahkisefüüsika laboriga (*National Research Council Twinning Program*), uurides lokaliseeritud (paigalseisvaid) võresolitone ideaalses mittelineaarses võres. Niisugused lokaliseeritud võresolitonid on tuntud breseri (ingl *breather* = hingav võnkumine) või lokaliseeritud omamoodi (*intrinsic localized mode*) nime all. Nad tekivad ainult siis, kui mittelineaarne interaktsioon on piisavalt tugev. Bresereid on eksperimentaalselt täheldatud magnetsüsteemides (magnon-breserid), samuti dielektrilistes filmides (optilised breserid). Tavaliselt uuritakse bresereid numbriliselt, kasutades võimsat arvutustehnikat.

Paraku on nende meetodite rakendatavus reaalsele kolmemõõtmelisele kristallidele probleemne. Tartus töötati hiljuti välja uus meetod, mis võimaldab bresereid uurida analüütiliselt. Meetod põhineb väikeste fluktuatsioonide spektri uurimisel: põhiideeks on, et breseri stabiilsus on tagatud siis, kui kristallivõres on sama sageduse ja kujuga (nagu breser, aga väikese amplituudiga) ergastusi. See annab enesega kooskõlalisuse tingimuse, mis lubab väikeste moodide uurimise teel leida locali-

seeritud võresolitoni karakteristikuid. Meetodit on kasutatud leelishalogeniidide lokaliseeritud võnkesolitonide arvutamiseks. Näidati, et solitonide eluiga on lõplik, kuigi suhteliselt pikk (kuni miljon võnkeperioodi), sõltudes oluliselt võnkesolitoni suunast kristalli telgede suhtes.

Sellel teemal organiseeriti 2003. aastal kool-konverents “Intrinsic Localized Modes and Discrete Breathers in Nonlinear Lattices” Erice konverentsikeskuses Sitsiilias, direktoriteks Vladimir Hižnjakov koos Alex Sieversiga Cornelli Ülikoolist.

#### KVANTDIFUSIOON

Defektide difusioon kristallis – fundamentaalse tähtsusega protsess tahkistes – toimub kõrgetel temperatuuridel termoaktiivatsiooniliste hüpetena kristallivõre sõlmede vahel ja on kirjeldatav klassikalise füüsika seadustega. Klassikalise füüsika järgi difusioon kiireneb temperatuuri tõustes. Vene teoreetikud A. F. Andrejev ja I. M. Lifšits osutasid difusiooni omaduste kvalitatiivsele muutusele madalatel temperatuuridel, ennustades, et siin domineerineerivate kvantseaduste tõttu peab difusioonikoefitsient  $D$  suurenema temperatuuri langes, teiste sõnadega, käituma vastupidiselt klassikalisele seadusele. Kvantdifusiooni kirjeldamisel tuleb arvestada kristallivõre võngetega: kvanthüpe võresõlmede vahel toimub foononite osalusega. Põhjuseks asjaolu, et defekt muudab foononspektrit ja see muudatus kandub edasi koos difusioonihüpetega. Andrejevi ja Lifšitsi kvantdifusiooni teooria arvestab seda protsessi häiritusteooria raames, ennustades, et nulltemperatuuri läheduses difusiooni koefitsient  $D$  kasvab temperatuuri langes  $\sim T^{-9}$ . Tihti aga on defekti mõju foononitele väga tugev ja ei ole kirjeldatav häiritusteooriaga. Eriti kehtib see omadefektide puhul, kus defekti liikumisega kaasneb osa keemiliste sidemete lõhkumine ja uute teke. Kaasnev tugev mõju foononitele oli matemaatilise keerukuse tõttu kaua aega arvestamata efekt. *Cariplo Foundationi* projekti raames õnnestus koostöös Milano ülikooli füüsikutega need raskused ületada. Uue teooria järgi sõltuvad kvantdifusiooni omadused oluliselt de-

fekti liigist: vakantside kvantdifusioon on palju aeglasem kui interstitsiaalide (sisestusdefektide) oma – kui viimaste temperatuurne sõltuvus laias ulatuses on tõesti kirjeldatav  $D \sim T^{-9}$  seadusega, siis vakantside puhul kehtib  $D \sim T$  sõltuvus. Põhjuseks asjaolu, et vakants kutsub esile võre lokaalse pehmenemise, mistõttu suureneb interaktsioon madalsageduslike foononitega (peamine faktor madalal temperatuuril). Interstitsiaal aga põhjustab võre lokaalse jäigastumise ning madalsageduslike foononite väljalülitamise protsessist. Teooria selektab kvant-difusiooni omadusi heeliumi kristallides temperatuuril  $T \sim 1$  K.

## KÕRGTEMPERATUURNE ÜLIJUHTIVUS

Kõrgtemperatuurse ülijuhtivuse kaualoodetud avastus (K. A. Müller, J. Bednorz 1986 – Nobeli preemia 1987) kujunes üheks tähtsamaks kaasaegse füüsika saavutuseks, vallandades tormilise uurimistöö nii fundamentaal- kui ka rakendussuunas.

Kõrgtemperatuurse ülijuhtivusega seostatakse uusi rakendusvõimalusi ülitugevate magnetite loomisel, elektrotehnikas, elektroonikas ja arvutustehnikas, sensorikas, arstiteaduslikes seadmetes jne.

Siinkohal lühike ajalooline tagasivaade.

Ülijuhtivus – takistusetu/kadudeta elektrivool metalses tahkises – avastati H. Kamerlingh Onnese poolt 1911. a – esmalt elavhõbedas (Nobeli preemia 1913). Tegemist on faasisiirdega, mille käigus madalal temperatuuril aine elektritakistus muutub hüppeliselt nulliks. Elavhõbeda korral osutus kriitiliseks (siirde)temperatuuriks  $T_c=4,15$  K. Ülijuhtide nimekirja täienes ilmses, et toatemperatuuril hästi juhtivad metallid on halvad ülijuhud ja vastupidi. Ilmsed ka huvitavad magnetomadused, nagu magnetvälja väljatõrjumine ülijuhist (Meissner-Ochsenfeldi efekt): väline magnetväli varjestatakse indutseeritud pinnavooludega. Väga tugev kriitilist piiri ületav magnetväli aga lõhub/rikub ülijuhtivuse.

Ülijuhtivuse mikromehhanismi mõistmiseni jõuti alles 1954. a (J. Bardeen, L. Cooper, J. Schriffer – BCS teooria – Nobeli preemia 1972). BCS teooria järgi on nähtuse põhjustajaks elektron-foonon-interaktsioon, mis seob elektronid paarideks (Cooperi paarid).

Paarid võivad kondenseeruda ülijuhtivasse seisundisse. Paari keskmist läbimõõtu iseloomustab koherentsuse pikkus, mis tavalistel ülijuhtidel hõlmab tuhandeid aatomeid. Ülijuhi energiaspektris on iseloomulik pilu, mis määrab paari lõhkumiseks vajaliku energia; samuti ei saa elektronid loovutada kui tahes väikeseid energiakoguseid ega seega aeglustuda. Temperatuuri tõusuga pilu väheneb, kuni kaob  $T_c$  juures: paarid on soojusliikumise mõjul lõhutud.

Siirdetemperatuurid metalsete ülijuhtide korral jäid 20 K piirimaile (täpsemalt, rekord – 23 K – kuulus  $Nb_3Ge$ -le). Ka BCS teooria hinnangud ei andnud lootust 30 K ületamiseks. Seni kui siirdetemperatuurid piirdusid vedela heeliumi külmatsooniga – metalle viidi ülijuhtivasse seisundisse vedela heeliumiga külmutades, mis on väga kulukas protseduur – jäi ülijuhtivus füüsika aspektist huvitavaks, kuid tehnilise rakenduse jaoks eksootiliseks nähtuseks. Tehnilise rakenduse jaoks oli oluline saada ülijuht, mis toimiks kõrgemal temperatuuril, juhtides energiakaota elektrit.

Kõrgtemperatuurne ülijuhtivus avastati dopeeritud kupraatühendil  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$   $T_c=35$  K. Tänapäevaks on saadud kupraatühendite klassis ülijuhtivuse piirtemperatuuriks  $T_c=164$  K, mis ületab kahekordselt vedellämmastiku keemispunkti.

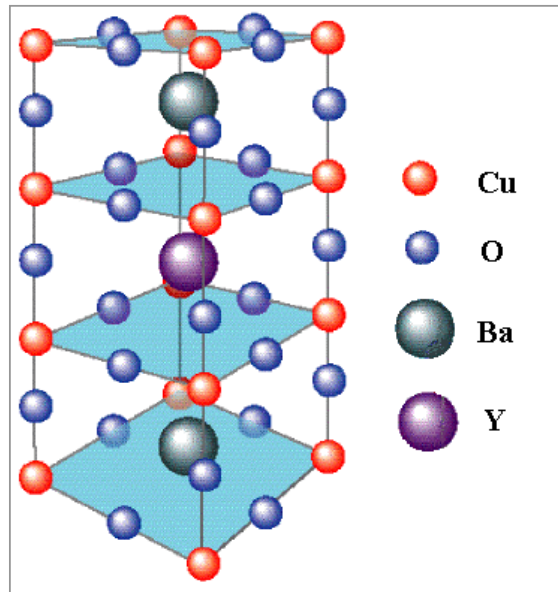
Eesti teadlased lülitusid kõrgtemperatuurse ülijuhtivuse uurimisse kohe pärast nähtuse avastamist, sealjuures tahkiseteooria laboris töötati kolme mudeli kallal.



PERKOLATIIVSE FAASIERALDUSE MUDEL valmis koostöös kolleegidega Stuttgarti Ülikoolist: pakuti välja mehhanism, mille järgi kõrgtemperatuurne ülijuhtivus tekib tänu spinn-polaronide moodustumisele ja perkolatiivsele faasieraldusele.

Kõrgtemperatuurse ülijuhtivuse üheks lähtematerjaliks on antiferromagnetiliselt korrastatud vaskoksiidid. Kui neid legerida/oksüdeerida, tekivad  $\text{CuO}_2$  tasandis laeng-augud. Aukude ümber moodustuvad väikesed ferromagnetiliselt korrastatud spinnidega klastrid – spinn-polaronid/ferroonid. Aukude kontsentratsiooni suurendamine viib klastrite kattumiseni, nii et tekib perkolatsioonivõrk. Allpool kriitilist temperatuuri  $T_c$  saab võimalikuks ülijuhtivus perkolatsioonivõrgu piires. Väljaspool perkolatsioonivõrku säilitab aine oma algse faasi. Selle mehhanismi järgi tekitatakse mikroskoopilise ulatusega, tugevalt mittehomoogenne elektronseisund (siin on oluline erinevus BCS ülijuhtivusmehhanismist, milles on homogeenne elektronseisund kogu kristalli/metalli ulatuses). Need ideed ja arvutustulemused stimuleerisid rea eksperimentide korraldamist eelkõige Saksamaal ja Šveitsis. Aukklastreid ja vastavat faaside eraldumist jälgiti erinevatel meetoditel: magnetakistuse ja juhtivuse mõõtmisel, elektron- ja tuumamagnetresonantsis, neutronhajumises jne. Tulemusi publitseeriti ühisartiklitenä, milles kaasautorina osales ka kõrgtemperatuurse ülijuhtivuse avastaja K. A. Müller. Kujunes uurimissuund, millele pühendati kolm rahvusvahelist nõupidamist üldnimelga “Faaside eraldumine kupraatülijuhtides” (Erices, Itaalias 1992 ja 1995 ning Cottbusis, Saksamaal 1993).

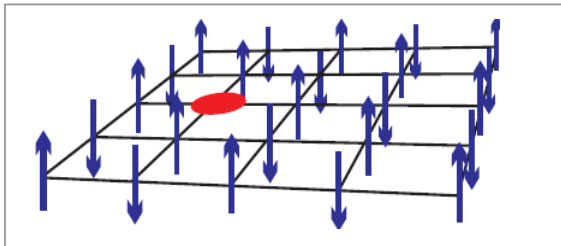
TJ-MUDELIT uuriti koostöös Chemnitz ja Krasnojarski ülikoolidega.  $\text{CuO}_2$  tasandit saab lihtsustatult kirjeldada tJ-mudeli abil, mis lähtub kahe mõõtmelisest võrest, igas sõlmes vaid üks orienteeritud spinniga elektron. Erinevate elektronide spinnid on antiferromagnetilises korrastuses (joonis 3). Teatavasti lubab Pauli printsiip kaks elektroni ühe seisundi kohta. Siin on aga võre n-õ poolenisti täidetud, kuna elektronide vaheline tugev tõukejõud takistab teisel elektronil hõivata juba okupeeritud võresõlme. Kui võres on tekitatud augud, saavad elektronid liikuda pingevabalt tüh-



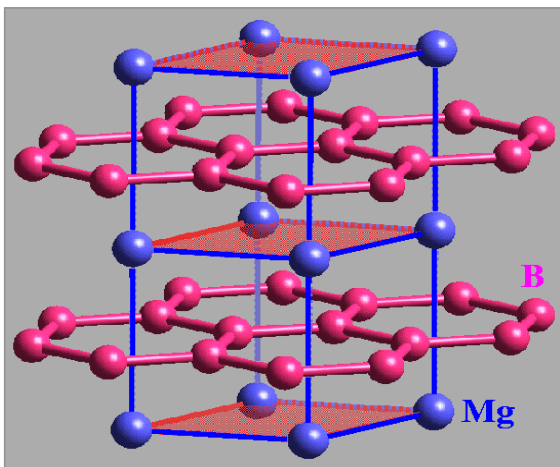
Joonis 2. Näide kõrgtemperatuursete ülijuhtide – vaskoksiidide/kupraatide – kohta:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $T_c=92$  K). Ülijuhtivus toimub sinistel tasanditel.

jale kohale kiirusega  $t$ . Naaberelektronid säilitavad sealjuures oma antiferromagnetilise korrastuse spinnidevahelise seosetugevusega  $J$ . Kuna aga liukuvad elektronid rikuvad magnetilist korrastust, siis esindavad  $t$  ja  $J$  kaht konkureerivat interaktsiooni. Üheks aktiivselt diskuteeritud ülijuhtivuse mehhanismiks on laengukandjate paaride teke (paardumine) magnetergastuste vahendusel. Näidati, et tJ-mudelis see mehhanism ei anna ülijuhtivust. Küll aga põhjustab aukude-magnetergastuste interaktsioon laengukandjate spektri tugeva muutuse, mis tõstab oluliselt siirdetemperatuuri  $T_c$ , kui paardumisse lülitatakse foononid.

MITMETSOONILISES MUDELIS (ideeliseks eelkäijaks ferroelektrikute faasisiirde vibroonteooria) tekib mitme piluga ülijuhtiv korrastus tänu tsoonidevahelisele elektron-elektron-interaktsioonile. Tsoon-



Joonis 3.  
tJ-mudelis konkureerib augu liikumine antiferromagnetismiga (nooded – elektronide spinnid).



Joonis 4.  
MgB<sub>2</sub> kristallivõre struktuur.

nidevahelise mehhanismi erinevaid versioone rakendati nii vaskperovskiitide kui ka fullereen- ja grafiitühendite ülijuhtomaduste kirjeldamiseks. Mudelis eeldatakse, et ülijuhtivuse saavutamiseks vajalik dopeerimismenetlus mõjutab alusmaterjali elektronispektrit niivõrd tugevalt, et tekivad ning arenevad uued “defektsüsteemi” elektrontsoonid. Ühtlasi avaneb dopeerimise mõjul tsoonidevaheline paardumiskanal vähehäiritud põhiaine ja defekt-alamsüsteemi vahel. Tehtud arvutused kupraatide käitumise kohta kogu dopeerimiskaala

ulaulses on kvalitatiivses kooskõlas katseandmetega “tüüpilise” kupraatülijuhi jaoks.

Vaieldamatult on tõestatud ülijuhtiva seisundi kahepiluline iseloom MgB<sub>2</sub>-s. Ülijuhtivuse avastamisest selles väga lihtsa kristallstruktuuriga ühendis ootamatult kõrge siirdetemperatuuriga 39 K teatati 2001. aasta alguses. Tehtud teoreetiline eeltöö võimaldas sellele avastusele kiiresti reageerida ning paralleelselt mitme teise uurimisrühmaga töötati Tartus välja magneesiumdiboriidi ülijuhtivuse mitmekanaliline mudel, kus on võetud arvesse nii tsoonisisene kui ka tsoonidevaheline interaktsioon. Loodud teooria võimaldas leida MgB<sub>2</sub> ülijuhtivuskarakteristikud kooskõlas eksperimendiga ja seletas siirdetemperatuuri sõltuvust MgB<sub>2</sub> sugulus- ja seguühendite koostisest. Töödetsükli “Magneesiumdiboriidi ülijuhtivuse mehhanism” eest määrati Nikolai Kristoffelile ja Teet Ördile 2004. aastal Eesti Vabariigi teaduspreemia.

Lõpetuseks ei saa jätta märkimata, et vaatamata ulatuslikule uurimistöele, mis on selgitanud kupraatülijuhtide omadusi, kõrgtemperatuurse ülijuhtivuse mehhanismi kohta puudub seni üldtunnustatud, lõpliku eksperimentaalse kinnitusega teooria.

#### KOKKUVÕTE

Kaasaja teadus, füüsika eelkõige, on teoriapõhine, mida arendavad professionaalsed kollektiivid. Ammu on minevikku taandunud see aeg, kui üksikharrastaja sai teha märkimisväärse panuse teadusesse. Tahkisteoreetikutel läks korda kujundada oma nägu, mis on leidnud tunnustust rahvusvahelise teadusüldsuse poolt. Omandatud kvalifikatsioon võimaldab töötada kaasaegse teaduse tasemel, kiirelt lülitudes aktuaalsetesse probleemidesse. Alustades kristallide lisanditsentrite teooriast on jõutud laia uurimisväljani – vaakumkvantefektidest ja ebatavaliste kiirte optikast kõrgtemperatuurse ülijuhtivuseni. Siia mahuvad nii korrastatud kui ka korrastamata süsteemid, mida sondeeritakse välk- ja timmlaseritega nähtava valguse alas ning sünkrotronkiirgusega resonantsis tuumasiiretega. Madalad ja ülimalad temperatuurid on nõudnud protsesside käsitlemist kvant-

teooria raames, mis rakenduses tahkistele vajab pidevat täiustamist. Tugevate laserergastuste tekitatud uut tüüpi mittelineaarsete nähtuste lahtiseletamisega on kaasnenud omakorda teoreetiku töövahendi – matemaatiliste meetodite – arendus. Saadud tulemused on avaldatud mitmesajast CC-publikatsioonis, valminud nii kohapeal kui koostöös väliskolleegidega, ja ette kantud arvukatel rahvusvahelistel teaduskonverentsidel. Arvukas on ka töörühma osalusel läbiviidud teadusürituste – rahvusvaheliste ja omaaegsete üleliiduliste – nimekiri. Töörühm ise ei ole kunagi olnud arvukas (kümnekond püsiliiget + aspirandid/doktorandid), tuumiku säilides läbi aegade.

Pilk tulevikku? Kui 20. sajandi teine pool kujunes pooljuhtide ja laserite sajandiks, siis 21. sajandit nähakse nanotehnoloogia sajandina. Nano (pikkuse- ja ajaühikute eesliitena tähistades üht miljardikku ( $10^{-9}$ )) on lühike sõna suure potentsiaaliga. Nanotehnoloogia, laskudes biomolekulide mõõtemeni, vajab teoreetilisi mudeleid, millega tegelevad tahkisteoreetikud. See on kapital, mida saab investeerida tulevikku. Kerkib küsimus tööjätkajatest, sest noori tuleb teadusesse vähe. Tea-

duses saab tegijaks olla vaid professionaal, kelle koolitamine näiteks füüsikas on aastatepikkune protsess. Füüsik-teoreetik ei asenda numbreid valmis valemeisse, vaid peab konstrueerima füüsikalise nähtuse mudeleid ja viima läbi keerulisi mittestandardseid simulatsioone arvutil, kusjuures väljapaistev tulemus ei ole garanteeritud. Ettevõtlik ja võimekas noor inimene otsib tänapäeval väiksema vaevaga märksa suurema sissetulekuga tegevusala. Jääb vaid loota, et ühiskond leiab võimaluse piisavalt toetada noori, kes on valmis vastu võtma teaduse väljakutse.

Autor tänab abi eest materjali kokkupanekul Karl Rebast ja Inna Rebast (foononvaba joon), Nikolai Kristoffelit, Teet Ördi ja Peet Konsinit (faasi-siirded ja ülijuhtivuse mitmetsooniline mudel), Aleksei Šermanit (tJ-mudel ja ülijuhtivus), Vladimir Fedossejevit (singulaaroptika), Mati Haasi (gamma-spektroskoopia), Vladimir Hižnjakovi (kvantteooria, foononvaba joon, kõrgetemperatuurse ülijuhtivuse perkolatsioonimudel), Matti Selga (mittehäiritusliku kvantteooria rakendus Xe kristallile). Teksti kriitilise arutelu eest kuulub tänu Olev Sillale.

# MATERJALIFÜÜSIKA EESTIS

*Jaak Kikas, Aleksandr Luštšik*

Tartu Ülikooli materjaliteaduse instituut

## SISSEJUHATUSEKS

Tagasivaatelisena pole MATERJALIFÜÜSIKA Eesti füüsikas läbi aegade kindlapiirilise ja iseseisvalt eksiteerinud uurimisvaldkond. Pigem on ta võimalus ühest vaatepunktist käsitleda õige mitmeid Eesti füüsikute töid ja tegemisi. Seega on antud teemaga seotud ka mitmed teised selle kogumiku artiklid. Edasivaatelisena on materjalifüüsika kahtlemata oluline komponent materjaliteaduslikes uuringutes – teadusvaldkonnas, mis ka Eestis järjest enam formeerub nii ideoloogiliselt kui organisatoorselt ja mille raames tiheneb füüsikute koostöö vastavate keemia- ja insenerteaduste harudega.

Eesti materjalifüüsika võtmesõnadeks on dielektrilised materjalid ja ainete optilised omadused ning optilised protsessid materjalides, mõistes optikat antud juhul laialt kui aine vastastikmõju elektromagnetväljaga kogu selle sageduste diapsoonis raadiolainetest gammakiirguseni. Tegevus antud ainevallas on viimase 15 aasta jooksul järjepidevalt kasvanud välja varasematest uuringutest ja neis tõstatunud probleemidest, kuid muidugi on lisandunud ka uusi teemasid, mis mitmel juhul on olnud seotud väliskoostöö võimaluste olulise avarumisega.

## SPEKTRAALTEHNOLOOGIAD

Optilised nähtused tahkistes on olnud Eesti füüsikauuringute keskmes juba alates möödunud sajandi 50ndatest aastatest. Eesti füüsika ühe tähtsuse – spektraalsälgamise nähtuse (avastatud 1974) mitmesuguste rakenduste (aegruumiline holograafia jt) demonstreerimisel oli üheks võtmeküsimuseks sobivate optiliste omadustega materjalide leidmine, milleks osutusid spektraalsälgatavate lisanditega aktiveeritud polümeerid. Spektraalsälgatavate materjalide mitmesuguste võima-

like rakenduste tarbeks on oluline, mitu spektraalsälgu saab teha ühte spektraalribasse. See näitaja halveneb paljudel materjalidel (sh polümeerklaasidel) kiiresti temperatuuri kasvades ja on praktiliselt üks toatemperatuuridel. See teeb aktuaalseks materjalide otsingu, kus spektraalsälgamine oleks teostatav ka toatemperatuuridel. Nõudeid taoliste süsteemidele – suur spektraalriba laius, kitsad spektraalsälgud – on reeglina raske ühitada, kuna enamasti kaasneb spektraalriba laiuse kasvuga (nt üleminekul kristalliliselt materjalilt klaasjale) ka spektraalsälgude laiuse kasv. Perspektiivseimateks on siin osutunud haruldaste muldmetallide ioonidega aktiveeritud segukristallid ( $\text{SrFCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ), kus segustruktuur põhjustab lisandite spektrite suure (staatiliselt) mittehomogeense laienemise, samal ajal aga säiluvad kristallidele omased kitsad spektraalsälgud. Huvipakkuvaid tulemusi on saadud ka spektraalsälgamise süsinikstruktuurides – teemandi ja teemantkilede (defektide) spektrites. Nende materjalidega seotud rakenduslike huvide ja võimaluste ulatus on muidugi oluliselt laiem.

## EKSTREEMTINGIMUSED – MILLEKS?

Maailmamastaabis haruldane võimaluste kombinatsioon – ülikõrge spektraallahutus + madalad temperatuurid (mõni kraad üle absoluutse nulli) ja kõrged rõhud (kuni 10 000 atmosfääri) – on võimaldanud saada unikaalset infot selle kohta, kuidas muutuvad ainete omadused taolistel tingimustel. Eriti huvipakkuvaid tulemusi on saadud klaaside mikrofüüsika vallas. Nobeli füüsikapremia laureaat P. W. Anderson on öelnud “Sügavaimad ja huvitavaimad lahendamata probleemid tahkisetooria vallas on klaaside olemus ...”. Tundlike spektroskoopiliste meetoditega, nagu seda on spektraalsälgamine, on õnnestunud näidata,

et juba rõhud mõni tuhat atmosfääri mõjutavad molekulaarliikumisi klaasides (nt polümeerklaasis polüstüreenis) oluliselt, surudes maha klaaside anomaalsete (kristallidega võrreldes) vabastustme-tega seotud efekte. Koostöös TÜFI tahkisteoreetikutega õnnestus erinevaid jälgitud nähtusi seletada ühtsest vaatepunktist, täiendades varem tuntud klaaside mikrodünaamika mudelit (õeldes lahti ühest seni “paradigmaatiliseks” peetud eeldusest).

#### “UUED” FAASID

Tahkisefüüsika arengu üheks tunnusjooneks viimastel aastakümnetel on olnud paljude uute kondensaine faaside avastamine ja uuringud. Klassikalisest “kristallide füüsikast” on saanud teadus-haru, mille objektideks on klaasid, ühismõõduta süsteemid, kvaasikristallid jpt “mittetraditsioonilised” tahkisfaasid. Tahkiste uurimiseks kasutatavate võimsate “lausmeetodite” (*bulk methods*) – röntgen-, neutron- ja Raman-hajumine, magnetresonantsi meetodid kõrval – annavad unikaalset informatsiooni mitmesugused, sh optilised, molekulaarsondeerimise meetodid. Tahkistesse viidud lisandid toimivad siin mikroskoopiliste sondidena, mille optilised spektrid annavad teavet põhiaine struktuuri ja temas toimuvate protsesside kohta lisandi asukohas. Koostöös Müncheneri Tehnika-ülikooliga alustatud ühismõõduta molekulaartahkise – bifeniüüli – uuringud kõrglahutusega laserspektroskoopia meetoditega on näidanud, et sellises aines ekisteerivad kõrvuti nii kristallidele omane korrastatus kui ka klaase iseloomustav struktuurne labiilsus.

#### TUNDLIKUD MATERJALID

Tahkismaterjalide oluliseks rakenduseks on sensorika – seadmed mitmesuguste keskkonnaparametrite muundamiseks elektrilisteks ja optilisteks signaalideks. TÜFI teadlaste tegemistest sellel alal tuleb nimetada lisandite fosforesentsi kustutamisel põhineva hapnikusensori väljatöötamist, kus sensormaterjalina on kasutusel aktiveeritud plastkile. Esmaseid tulemusi on saadud ka niiskuse-sensorite jaoks sobivate solvatokroomsete kilede väljatöötamisel, milles aktivaatori spektri kuju sõl-

tub sensorit ümbritseva keskkonna niiskusesisaldusest. Sensorite väljatöötamise käigus saadud tulemused gaasimolekulide difusioonist plastides pakuvad huvi ka seoses pakkematerjalide väljatöötamisega toiduainetetööstusele.

#### DIELEKTRIKUD:

##### LIHTSAMALT KEERULISEMALE

Füüsikaliste protsesside uurimine laia (5–15 eV) keelutsooniga materjalides (LKM) on olnud TÜ Füüsika Instituudis traditsioonidega ja tulemuslik uurimissuund. Kasutadesioonkristallide füüsika laboratooriumis kasvatatud eriti puhtaid leelishalogeniidkristalle (LHK) ja binaarseid oksiide (MgO, SrO, CaO), uuriti madalatemperatuurseid omakiirgusi, kasutades lisandioonidega – kõrgtundlike luminesseerivate sondidega – legeeritud ioonkristalle, uuriti elektronide ja aukude relakseerumise, migreerumise, lokaliseerumise ning kiirgusliku ja kiirguseta rekombineerumise protsesse. Üheks kõige olulisemaks eesmärgiks oli LKM kvaasiosakeste ja nendega seotud mitmesuguste omakiirguste (sealhulgas nende uute liikide) fundamentaalsete iseärasuste – võrreldes pooljuhtidega – väljaselgitamine ja detailne uurimine. Selleks tuli omandada töö tehniliselt keerukais footonite (5–2000 eV) ja elektronide (1–300 keV) energiavahemikes, samuti laias temperatuurivahemikus 0,3–750 K. Nagu teoreetikud (Landau, Frenkel, Mott, Seitz, Stoneham, Rashba, Toyozawa jt) olidki oletanud, osutus ka struktuurilt kõige lihtsamate LKM kvaasiosakeste reaalne maailm oluliselt keerukamaks ja mitmekesisemaks kui kitsa keelutsooniga pooljuhtide oma.

#### HALOGENIIDID JA BINAARSED OKSIIDID: FUNDAMENTAALUURINGUD

Viimastel aastatel on TÜFis jätkunud nii laia keelutsooniga metallihalogeniidide (LiF, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>) kui ka binaarsete metallioksiidide (MgO, CaO, SrO, BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> jt) kompleksne uurimine. Eesti taasiseseisvumise perioodil vähenes järsult teaduse Moskva-poolne finantseerimine (näiteks jäeti kõrvale kõrgtemperatuursete ülijuhtide eksperimentaalne uurimine,

katkestati teadusele ja tehnikale ülioluliste LiH ja LiD monokristallide uurimine). Alates 1992. a hakkas Eesti teadus saama olulist abi Läänest. Avanesid laialdased võimalused Lundi ja Hamburgi sünkrotronkiirguse allikate kasutamiseks. Tegutsedes põhimõtteliselt uues teaduskorralduslikus situatsioonis, on õnnestunud saada nii olulise fundamentaalväärtusega tulemusi kui ka leida uuritud materjalidele mitmeid rakendusvõimalusi.

Omakasvatatud puhastel KI, RbI, CsI, KBr, RbBr, CsBr, KCl, RbCl, CsCl monokristallidel uuriti temperatuurivahemikus 5–300 K detailselt kiirgusspektreid ja mitmesuguste kiirguste lühilainelise 4–40 eV kiirgusega ergastamise spektreid. Kasutades ühe telje suunalise elastse surve meetodit, õnnestus esmakordselt eristada autolokaliseerunud eksitonide (ALE) kiirguse ergastamise erinevaid mehhanisme: vabade eksitonide (VE) otsesel fototekitamisel või nende tekkimisel elektronide rekombineerumise teel autolokaliseeritud aukudega.

Rea kõrge puhtusastmega binaarsete oksiidide uurimine võimaldas kindlaks teha, et 5–10 K juures esineb VE joonkiirgus vaid BeO ja MgO puhul, lai ALE kiirgusriba leiti SrO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puhul. α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puhul realiseerub Sumi ja Toyozawa poolt ennustatud eksitoni autolokaliseerumine (*self-shrunk exciton*) tingimustes, kus elektron ega auk eraldi ei autolokaliseeru. Motti poolt ennustatud aukude autolokaliseerumine on EPR meetodil ammu leitud kõigis LHKdes, kuid Landau idee elektroni autolokaliseerumisest leidis eksperimentaalse kinnituse vaid reas pliiühendites.

Uut liiki kiire luminesents ( $\tau < 10^{-9}$  s) leiti reas lihtsates ja keerulistes oksiidides nende ergastamisel elektronkimbu üksikute nanosekundilise kestvusega impulssidega. See, niinimetatud tsoonisene luminesents, on seotud aukude kiirguslike üleminekutega kristalli valentstsoonis. Temperatuuriliselt püsiva tsoonisese aukluminesentsi uurimine on üsna perspektiivne tee keeruliste ühendite v-tsooni laiuse määramiseks ja struktuuri uurimiseks.

## KIIRITUSKINDLUS JA KIIRGUSTUNDLIKKUS: PROTSESSID JA MATERJALID

Mitmete kaasaegsete materjalide üheks oluliseks karakteristikuks on nende kiirituskindlus. Metallides tekivad kiiritusdefektid põhiliselt suure energiaga osakeste elastsetel põrgetel kristallvõre aatomitega. Põrke tulemusena lahkub aatom oma sõlmest, läbib teatud vahemaa ja lokaliseerub sõlmedevahelises asendis. Tekivad Frenkeli paarid: vakants + interstitsiaal. Juba 1964–1965 näitasid Tartu ja Riia füüsikud, et LHK kiiritamisel tekivad Frenkeli defektid põhiliselt autolokaliseeruvate eksitonide lagunemisel või elektronide rekombineerumisel autolokaliseeritud aukudega. Defektide tekke uute mehhanismide väljaselgitamisel mängisid otsustavat osa väljatöötatud kõrgtundlikud defektide registreerimise luminesentsmeetodid ja neutraalsete ning laetud Frenkeli defektide (nn α-I ja F-H paaride) VUV-kiirgusega tekitamise spektrite mõõtmine, samuti defektide hävimise protsesside kompleksne uurimine optiliste ja EPR meetoditega. Hiljuti õnnestus näidata, et sodaliidi (alumosilikaatkarkass koos tema sõlmedesse paigutunud NaBr molekulidega) optilistes keraamikates saab tekitada naabersõlmedes paiknevaid F-H defektipaare, mis on stabiilsed väga kõrgete temperatuurideni (400–500 K). “Tihedate” F-H paaride ebatavaliselt kõrge temperatuuriline stabiilsus lubab sodaliite kasutada informatsiooni salvestamiseks elektronkimbu abil.

Ammu on näidatud, et põhimehhanismiks F-tsentrite tekitamisel binaarsetes oksiidides MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on löökmehhanismid. Frenkeli paari teine komponent (võresõlmede vaheline hapnikuioon) on praktiliselt uurimata. Kasutades EPR-meetodit, luminesents- ja termoaktiivatsioonspektroskoopiat õnnestus omakasvatatud kõrge puhtusastmega legeerimata MgO kristallides, samuti Cr<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> Li<sup>+</sup> ionidega legeerituis, peale neutronkiiritamist tuvastada selliste interstitsiaalide ja aukude assotsiaadid. Hapniku interstitsiaale sisaldavate assotsiaatide termiline lagunemine toimub samaaegselt F-tsentrite lagunemisega ja sellega kaasneb

iseloomulik termostimuleeritud luminesentsi (TSL) piik 650 K piirkonnas. Just selle TSL piigi registreerimine võimaldab selektiivselt fikseerida kiirete neutronite osa gamma-neutron segakiirituse doosis.

Kehtivate ettekujutuste järgi Frenkeli defekte ei teki, kui vajalik energia ületab keelutsooni energia. Mõnedes oksiidides osutub F-H paari teke (eriti suurel lokaalsel ergastustihedusel) kuumade laengukandjate – v-tsooni aeglaselt relaxeeruva augu ja osaliselt relaxeerunud juhtivuselektroni – rekombineerumisel siiski võimalikuks. Koostöös Riia füüsikutega õnnestus näidata, et 6-keV elektronid, mille energia on defektitekke löökmehanismiks ebapiisav, tekitavad  $\text{SiO}_2$  6 K juures siiski stabiilseid Frenkeli paaride tüüpi defekte. Selliste “kuumade rekombinatsioonide” detailne tundmaõppimine  $\text{SiO}_2$  kristallides ja klaasides, samuti teistes termotuumaeenergeetika jaoks perspektiivsetes kiirituskindlates materjalides, seisab veel ees. Suunatud lisandivaliku tulemusena on grandi INCO-Copernicus (1997–2000) raames saavutatud  $\text{CaF}_2$  kristallide (nanoelektronika VUV-litograafia materjal) kiirituskindluse kolmekordne kasv. Välja on töötatud meetod lasermaterjali ja sageduskordistajana kasutatavate  $\text{KTiOPO}_4$  kristallide degradeerumise (hallide trekkide tekke) vältimiseks (Canadian Space Agency grant 1996–1997).

#### STSINTILLAATORID JA KIIRGUSMUUNDURID

Viimastel aastatel on tehtud olulisi jõupingutusi kiirete kiirgusdetektorite materjalide (stsintillaatorite), selektiivse dosimeetria materjalide ning eriti lamedate plasmakuvarite materjalide otsinguteks ja moderniseerimiseks. Koostöös tšehhi ja itaalia füüsikutega uuriti 1997–2003 NATO grantide raames  $\text{Ce}^{3+}$  ionidega legeeritud metallioksiididel baseeruvate uue põlvkonna kiirete ( $10^{-8}$  s), efektiivsete ja kiirituskindlate stsintillaatorite  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{LuAlO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  jt töömehhanisme ning anti soovitusi nende tööstusliku tootmise moderniseerimiseks.

Viimasel kuuel aastal on pööratud erilist tähelepanu materjalidele, mida kasutatakse neooni ja ksenooni lahenduse resonantskiirguse (16,7 ja 8,43 eV) transformeerimiseks ökoloogiliselt puhastes (elavhõbedavabades) luminesentslampides (sh ka lepingu raames OSRAM Sylvaniaga) ning televiisorite plasmakuvarites, kus skaneeriv elektronkiir on asendatud suure hulga ksenooni punktlahendustega. Firma SAMSUNG initsiatiivil uuritakse mõningaid parandatud värvusomadustega punaseid luminifoore. Puhaste ja mitmesuguste lisanditega legeeritud MgO ja teiste oksiidide kristallide uurimine osutus kasulikuks plasmakuvarites ksenoonlahenduse süütamiseks vajaliku efektiivse sekundaar emissiooniga materjalide otsimisel kasutatava luminesentsmetoodika väljatöötamiseks (lepingud SAMSUNG-iga 2005–2006).

#### NANOMATERJALID

Uueks ja edukalt arenevaks suunaks materjalifüüsikas on nanomaterjalide ja nende karakteriseerimismeetodite arendamine (EV teaduspreemia 2005 TÜFI ja TTÜ teadlaste koostöös). Teravikmikroskoopia võimaldab mitte ainult taoliste materjalide uurimist, vaid võib olla ka tehnoloogiliseks vahendiks nanostruktuuride saamisel ja modifitseerimisel. Teisalt eeldab meetodi enese areng mitmete materjaliteaduslike probleemide lahendamist, tulemustest selle suunas väärivad märkimist sool-geel meetodil saadud materjalid, mis lubavad mikroskoobi tervikus kombineerida tunnelmikroskoopia ja lähivälja optilise mikroskoopia funktsionaalsused (foto).

Nanomaterjalide alaste uuringutega osalevad TÜFI teadlased Euroopa teadusfondi programmis “Nanotriboloogia” ja COST P13 programmis “MOLSIMU”. Nanomaterjalide uurimisel on oluliseks abivahendiks atomaartasandil toimuvate protsesside numbriline simuleerimine. Ka selles vallas on Eesti füüsikute väliskoostöö võimaldanud juurdepääsu vajalikele arvutusressurssidele. Näiteks võib tuua koostöö Uppsala Ülikooliga ioonide liikuvuse molekulaardünaamilisest simu-

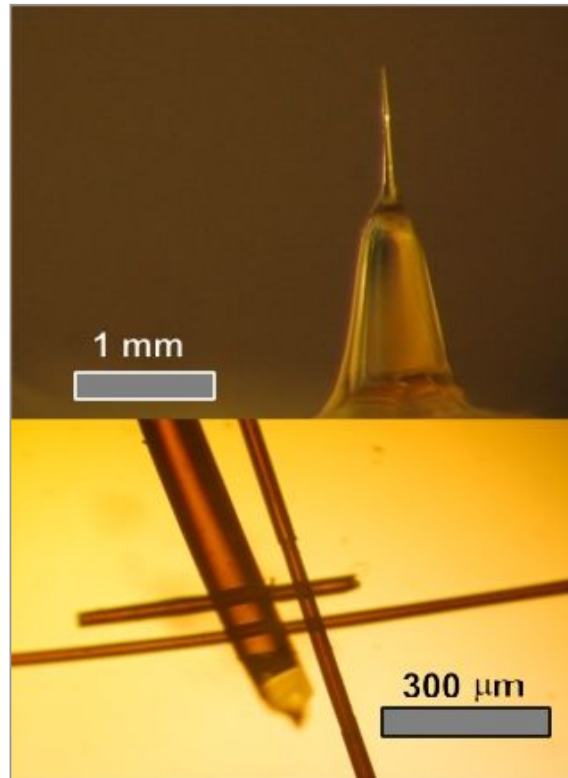
leerimisest nanoosakestega dopeeritud polüetüleenoksiidis – perspektiivses materjalis uue põlvkonna elektriakumulaatoritele.

#### MEETODID JA SEADMED

Rääkides materjaliuuringute meetoditest ja seadmetest, mida eelnevas veel pole käsitletud, tuleb kindlasti nimetada röntgenstruktuuranalüüsi. See võimsaim ja levinuim meetod materjalide struktuurianalüüsiks on kasutusel ka Eesti materjaliuuringutes (TÜs, TTÜs). Materjalide pinnauuringuteks on kasutusel elektrondifraktsioon (TÜ). Magnetresonantsi meetodid, eelkõige tuumamagnetresonants, mille arendamisel ja rakendamisel on Eestis (KBFI) saavutatud silmapaistvaid tulemusi, leiavad käsitlemist antud kogumiku eritartiklis. Varemõeldule lisaks tuleb kindlasti nimetada ka konfokaalse Raman- ja luminesentsmikroskoopia arendamist TÜFIs, mis on osutunud väärtuslikuks instrumendiks kilestruktuuride uurimisel. See on heaks näiteks ühele olulisele Eesti materjalifüüsikaliste uuringute tunnusjoonele viimase 10–15 aasta jooksul – mikroskoopiliste meetodite arendamisele ja ühitamisele traditsiooniliste spektraalmeetoditega. Taoline areng on vahetult seotud uuritavate ainete-materjalide ringi märgatava laienemisega ja tõdemusega, et materjalide paljud funktsionaalsed omadused määratakse mitte ainult atomaarsel vaid ka kõrgematel struktuuritasanditel (nano-, mikro-).

#### LÕPETUSEKS

Laiaulatusliku rahvusvahelise koostöö ja osalemise kõrval mitmes rahvusvahelises programmis on Eesti materjalifüüsika senini kõrgeimaks “kvaliteedimärgiks” olnud europrojekti “*Regional Centre of Excellence in New Functional Materials, their Design, Diagnostics and Exploitation*” täitmine aastatel 2000–2003 TÜ Füüsika Instituudis. Teadusuuringutega on lahutamatult seotud kõrgharidus, eelkõige kraadiharidus – teadusuuringud on baasiks haridusele ja haridus toodab



Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis väljatöötatud oksiidsed materjalid: tinaoksiidist teravikmikroskoobi teravik (ülal) ja HfO<sub>2</sub> mikrofiibrid (all).

uut kvaliteetset teadlaskaadrit. Materjalifüüsika on seda rolli edukalt täitnud – Tartu Ülikoolis alates 1991. aastast kaitstud 46-st füüsika-alasest doktoritööst on 26 otseselt seotud materjalifüüsikaga. Sellel põhinevad oluliselt ka uued materjalitehnoloogia- ja materjaliteaduse magistri- ja doktoriõppekavad. Ülaltoodu lubab mõõduka optimismiga vaadata tulevikku alal, mis on tunnustatud Eesti teaduslik-tehnoloogilise arengu üheks võtmevaldkonnaks.



# AATOMKIHTSADESTAMINE – ARENGUVÕIMALUS TEHNOLOOGIALE, VÄLJAKUTSE FÜÜSIKALE

*Arnold Rosental, Jaan Aarik*

Tartu Ülikooli Füüsika Instituut

*Kaupo Kukli*

Tartu Ülikooli eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituut

## TAHKISEKILED KÕRGTEHNOLOOGIAS

Tänapäeva teadus- ja tööstusaparatuur ning arvutus-, side- ja olmetehnika sisaldavad mitmesuguseid elektroonikaseadiseid ja -komponente – mikrolülitusi, mälulemente, sensoreid, kuvaekraane. Nende sõlmede töös mängivad olulist rolli õhukesed tahkisekiled. Märkimisväärsed saavutused elektroonikaseadiste ja tahkisekilede tehnoloogias viimase 10–20 aasta jooksul on andnud võimaluse infotehnoloogia tormiliseks arenguks. Keskne ülesanne mikrolülituste täiustamisel on olnud lülituskomponentide mõõtmete vähendamine lülitusel. Sellega lüüakse mitu kärbest ühe hoobiga, millest saame hea ettekujutuse mikrolülituste ühe sõlmkomponendi, transistori näite varal: kui transistori mõõtmeid ja tööpinget vähendada  $S$  korda, siis tema pindala väheneb  $S^2$  korda, signaali viivis  $S$  korda ja tarbitav võimsus  $S^3$  korda. Seega umbes 1,4-kordsel transistori mõõtmete vähenemisel, mis on juba aastaid olnud iseloomulik tehnoloogiapõlvkondade vahetusele, paranevad ülejäänud eelnimetatud parameetrid vastavalt 2, 1,4 ja 2,8 korda [Bohr, 1996]. Transistori poolt hõivatud pindala vähenemine lubab omakorda suurendada transistoride arvu mikrolülitustes ja saavutada sel teel funktsionaalvõimaluste avardamine.

Moodsad tehnoloogiad lubavad valmistada välja-transistori voolujuhtiva kanali imelühikesena, laboritingimustes rekordiliselt isegi ainult 8–10 nm pikkusena [Kawaura jt, 2000]. Et väljatransistor töötaks, peab elektrimahtuvus tema kanali ja voolu tüüriva elektroodi e paisu vahel olema piisavalt suur. Mainitud kanalipikkuse juures peab kanalit ja paisu eraldav dielektrik olema väga õhuke, ta-

gamaks vajalikku mahtuvust. Juhul, kui dielektrikuna kasutatakse traditsioonilisi väikese dielektrilise läbitavusega materjale, nagu ränidioksiid või -nitriid, ei tohiks paisudielektriku paksus ületada 1–2 nm, samal ajal kui naaberaatomite vaheline kaugus nendes dielektrikutes on 0,2–0,3 nm. Kahjuks pääseb nii õhukestes dielektrikutes mõju- le tunnelkvantefekt, mis viib dielektriliste omaduste degradeerumisele tunnelvoolu tõttu. Veelgi hullem – vaatamata kile üliõhukusele on elektrimahtuvus paisuelektroodi ja kanali vahel transistori normaalse töö tagamiseks ikkagi liiga väike. Järelikult, kasutades traditsioonilisi paisudielektrikuid, ei saa transistori mõõtmete vähendamisel üsna varsti enam edasi minna ja kogu lootus tuleb rajada uutele rakenduskõlblikele dielektrikutele, mille dielektriline läbitavus on suurem kui ränidioksiidil või -nitriidil.

Analoogse probleemiga põrkutakse kokku mikrolülitustes kasutatavate kondensaatorite mõõtmete vähendamisel. Siingi on vaja üle minna suurema dielektrilise läbitavusega dielektrikule, et oleks võimalik saada vajalikku mahtuvust elektroodi väikese pindala ja dielektriku piisavalt suure paksuse juures. Märgime, et kõrvuti uute materjalide otsinguga toimub näiteks muutmälustruktuuride mahtuvuslike omaduste parandamine mittetasapinnaliste mikrokondensaatorite tehnoloogia evitamise teel, kuna selliste kondensaatorite elektroodide pindala ja seega ka elektrimahtuvus on suurem kui sama kattealaga tasapinnalistel kondensaatoritel.

Intensiivsete otsingute tulemusena on väga perspektiivseks ränipõhiste dielektrikute asendajaks

hakatud pidama hafniumdioksiidi ( $\text{HfO}_2$ ) [Chau jt, 2005] ja/või sellel põhinevaid ühendeid. Selle materjali plussiks on tema keemiline stabiilsus räni ja germaaniumalustel. Tema baasil loodud silikaat- või nitreeritud silikaatkiled võetakse tõenäoselt kasutusele juba järgmise põlvkonna mikro- või siis juba nanoelektronikas. Loomulikult ei piirdu perspektiivsete nüüdiselektronikamaterjalide loetelu kaugeltki ainult hafniumi ühenditega. Siin ei tohi unustada titaan- ja alumiiniumnitriide kui barjäär- ja adhesioonikihtide ning elektrodide materjale, samuti selliseid mittetra-ditsioonilisi elektrodmetalle nagu vask, rutenium ja molübdeen. Jätkub suure dielektrilise läbitavusega materjalide otsing. Võimalike kandidaatidena mälustruktuuride jaoks on sõelale jäänud näiteks titaanoksiid ( $\text{TiO}_2$ ), tantaaloksiid ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) ja nendel põhinevad ühendid.

Omaette näide õhukeste kilede rakendusvaldkondadest on pooljuht-gaasisensorid. Need seadised on sisuliselt gaasitundlikud takistid, mille funktsionaalsus on seni olnud tagatud polükristalliliste kilede kasutamiseega. Kilesid valmistatakse valdavalt teraliste ja poorsetena. Väljakujunenud arvamuse kohaselt töötavad redutseerivate gaaside suhtes tundlikud sensorid õhus järgmiselt: Õhuhapnik kemisorbeerub terade pinnale negatiivselt laetud ionina. Laenguülekande protsessis, mis on sorptsiooniks vajalik, vaesub terade pinnalähedane osa elektronide poolest, kui tegu on (omadefektidest tingitud) *n*-tüüpi (elektronjuhtivusega) pooljuhiga, näiteks laiialdaselt kasutatava tinaoksiidiga ( $\text{SnO}_2$ ), või rikastub aukude poolest, kui tegu on *p*-tüüpi (aukjuhtivusega) pooljuhiga, näiteks kroomoksiidiga ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). See vaesumine/rikastumine avaldab tugevat mõju sensormaterjali juhtivusele. Redutseerivate gaaside, näiteks toksilise vingugaasi ( $\text{CO}$ ) või plahvatusohtliku metaani ( $\text{CH}_4$ ), sattumisel keskkonda võib adsorbeerunud hapnikuioonide kontsentratsioon terade pinnal katalüütilise põlemise tõttu väheneda, mis annab lõpptagajärjena  $\text{SnO}_2$  juhtivuse suurenemise ja  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  juhtivuse vähenemise.

Ühelt poolt on terastruktuur sensorkilede kasulik omadus, kuna ta suurendab gaasitundlikkust; teiselt poolt tuleb teda pidada kahjulikuks, kuna ta

põhjustab koste ebastabiilsust. Seda puudust võivad aidata kõrvaldada tiheda pakkega, erijuhul epitaktsiaalsed õhukesed kiled. Niisuguste kilede kasutuselevõtu uuringud on käsile võetud mitmel pool maailmas.

#### MIS ON AATOMKIHTSADESTAMINE JA KUIDAS TA AITAB LAHENDADA NÜÜDIS-AJA KILETEHNOLOOGIA PROBLEEME

Eelpool toodud näidetest selgub, et tänapäeva kõrgtehnoloogia tähtis ülesanne on valmistada hästi kontrollitavalt õhukesi tahkisekilesid. Nende kilede paksus ei tohi mõnikord ületada kümme-konda aatomkihti. Kasvu ühtlus peab olema tagatud ka keerulise profiiliga pindadel, kaasa arvatud mikroastangud ja -vaod. Üks vähestest meetoditest, mis selle ülesande lahendamiseks suurepäraselt sobib on aatomkihtsadestamine. Meetod põhineb tõsiasi, et gaasifaasis olevate ühendite keemiline reaktsioon tahkisega võib teatud tingimustes olla iseküllastuv. Tahkisekile sünteesiks kasutatakse tavaliselt kahte või enam erinevat reagenti (lähteainet). Tingimustes, kus reagente doseeritakse üksteise järel, jättes iga doseerimispulsi vahele pausi, viiakse pinnareaktsioon iga kord küllastuseni. Pausid on vajalikud lähteainete segunemise vältimiseks gaasifaasis. Ühes sadestustsükliks, mis sisaldab kõigi vajalike reagentide pulse ja pulssidevahelisi pause, sadestub mitte rohkem kui monokiht (s.o kasvava ühendi kõiki aatomeid sisaldav tihe elementaarkiht) tahkist. Paksema kile saamiseks tuleb tsikleid vajalik arv kordi korrata. Meetodi eelis seisneb selles, et õieti valitud kasvatustingimuste juures sõltub kasvanud kihi paksus väga vähe või ei sõltu praktiliselt üldse lähteaine aururõhust gaasifaasis. Seepärast ongi võimalik valmistada ühesuguse paksusega kilesid keerulise profiiliga pindadel. Meetodi puudusteks on tahkisekile aeglane kasv ja suhteliselt ranged ja sageli ka vastuolulised nõuded lähteainetele. Sellest tulenevalt on aatomkihtsadestamise protsesside väljatöötamisel alati esmaseks eesmärgiks olnud sobivate lähteainete leidmine. Metalloksiidide aatomkihtsadestamisel on paremaid tulemusi saadud, kui metallide lähteaineteks on olnud haliidid, alküülamiidid ja alkoksiidid. Oksüdeerijaks on sa-

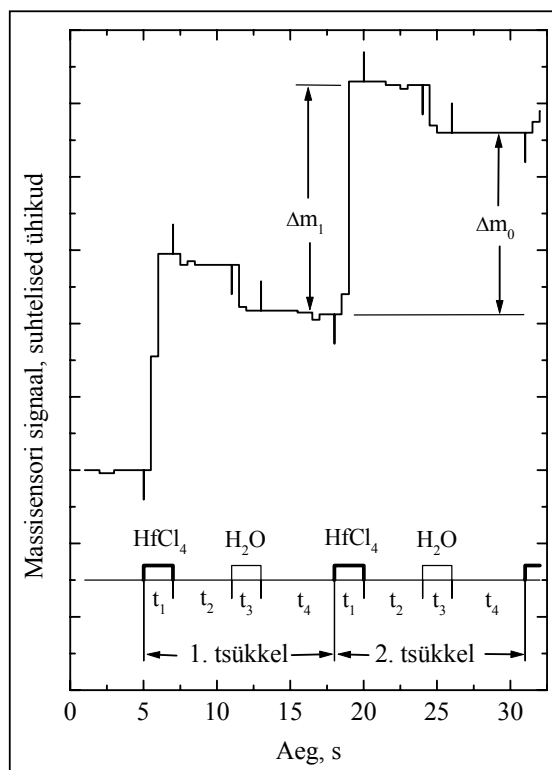
gedamini olnud veeaur, ent saab kasutada ka näiteks osooni, vesinikperoksiidi ja hapnikku.

Aatomkihtsadestamise meetodi alused töötati välja 1960ndatel ja 1970ndatel aastatel [Koltsov, Aleskovskii, 1968; Suntola, Antson, 1977]. Eestis (Tartus) rakendatakse meetodit uurimiseesmärgil alates aastast 1984. Kesksel kohal on olnud dielektrikute ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Aarik jt, 1990],  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [Aarik jt, 1994],  $\text{TiO}_2$  [Aarik jt, 1995; Rosental jt, 1997],  $\text{HfO}_2$  [Aarik jt, 1999] ja  $\text{ZrO}_2$  [Kukli jt, 2001]) ja pooljuhtide ( $\text{SnO}_2$  [Rosental jt, 2003] ja  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) kasvatusmeetodite täiustamine ja saadud kilede mitmekülgne analüüs. Läbiviidud uuringute eripäraks on kvartsresonantskaalumise [Aarik jt, 1990, 1994, 1995, 1999; Kukli jt, 2001] ja optilise dielektrikpeegelduse [Rosental jt, 1997] kasutamine kilede kasvuprotsesside reaajajaliseks seireks. Esimesel juhul tugineti tuntud meetodile, mida modifitseeriti ja arendati edasi. Meetod põhineb kvartskristalli omavõnkesageduse sõltuvusel kristalli pinnale sadestunud tahkise massist. Teisel juhul töötati välja originaalne lasersondmeetod.

Kvartsresonantskaalumise signaal (joonis 1) lubab hästi iseloomustada aatomkihtsadestamise protsessi. Joonisel kujutatud kõver on saadud  $\text{HfO}_2$  kasvatamisel hafniumkloriidist ( $\text{HfCl}_4$ ) ja veeaurust ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Kasvutsükkel koosneb  $\text{HfCl}_4$  pulsist, sellele järgnevat doseerimispausist,  $\text{H}_2\text{O}$  pulsist ja teisest pausist. Iga kasvutsükli alguses on näha kvartskristalli võnkeperioodi järsk kasv kiire pinnareaktsiooni tõttu metalli lähteaine ja tahkise pinnavahe. Signaali muut on võrdeline pinnaga keemiliselt seotud kloriidi massiga. Signaali stabiliseerumine pulsi lõppedes annab märku sellest, et pinna edasine modifitseerumine on peatunud. Nagu jooniselt näha, on kvartskristalli tundlikkus piisav selleks, et tuvastada vahetusreaktsiooni tagajärjel tekkiv massi vähenemine järgneva oksüdeerimisperioodi jooksul. Olgu lisatud, et joonisel kujutatud juhul sadestub kahe tsükli jooksul umbes üks monokiht hapniku aatomeid ja sellele vastav hulk hafniumi aatomeid.

Optilisel seirel jälgitakse peegelduse muutust, millega määrab kasvuaegne pinnakihi murdumisnäitaja

muutus. Kasvu iseloomustaval signaalil, kuigi tema tekkemehhanism on teine, on ühisjooni massisignaali (joonis 2). Joonisel kujutatud kõver näitab, kuidas muutub peegeldus ühe tsükli jooksul, kui  $\text{SnO}_2$ -d kasvatatakse  $\text{SnCl}_4$  ja  $\text{H}_2\text{O}$ -st. Optilise seire iseärasuseks on võimalus hankida kasvuinfot otseselt (ilma abiobjekti kasutamata) ja laias tsüklinumbrite vahemikus alates esimesest.

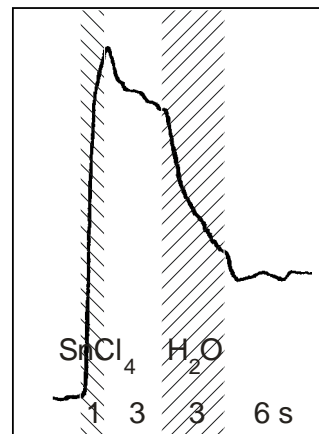


Joonis 1.

Massi muutus  $\text{HfO}_2$  aatomkihtsadestamisel  $\text{HfCl}_4$  ja  $\text{H}_2\text{O}$ -st kui protsessi spetsiifika illustreering. Pilt hõlmab kahte sadestustsükli. Iga tsükli alguses lastakse  $\text{HfCl}_4$ -l reageerida  $t_1$  jooksul kile pinnaga. Tulemuseks on adsorbeerunud vaheprodukt, mille mass on  $\Delta m_1$ . Tsükli teises pooles reageerib see produkt aja  $t_3$  jooksul  $\text{H}_2\text{O}$ -ga, andes lõpptulemuseks  $\text{HfO}_2$  massiga  $\Delta m_0$ . Iseloomulik on, et doseerimispauside  $t_2$  ja  $t_4$  ajal muutub mass väga vähe.

Ideaaljuhul peaks aatomkihtsadestamisel aset leidvate vahetusreaktsioonide tulemusel tekkima puhas kilematerjal rangelt determineeritud omaduste ja kristallstruktuuriga. Kui aga kilet ollakse sunnitud kasvatama madalatel temperatuuridel ja/või kasutades suhteliselt lühikesi tsükliäegu, jääb osa lähteainet läbi reageerimata. Tulemuseks on lisandid kiles ja tema halvenenud struktuur. Lisandite hulk sõltub kasutatud lähteainete keemilisest koostisest ja nende reaktiivsusest. Kilede defektsus võib praktilistel rakendustel tekitada tõsiseid probleeme. Võtame kas või sellise näite nagu välja-transistor. Sel juhul hajutavad paisudielektriku ja kanali vahelise piirpinna karedus ja (laetud) defektid dielektrikus kanali pinna vahetus läheduses tugevalt juhtivuslaengukandjaid, pärssides nii voolu kanalis ja vähendades transistori töökiirust. Järeldus – tuleb püüelda kilede võimalikult defektivaba kasvu poole. Sellepärast uuritaksegi intensiivselt lähteainesüsteemide ja kasvatusparameetrite (temperatuur, doseerimispulsside pikkus, reagentgaaside osarõhud jne) mõju aatomkihtsadestatud kilede-kihtide struktuurile ja puhtusele. Nii-suguse uurimistööga tegeletakse aktiivselt ka Tartu Ülikoolis.

Kilede kasvatusparameetrite optimeerimine ei piirdu ainult sellega, et leitakse režiim, mis võimaldab laboritingimustes saavutada kilede parimad omadused. Tähtis on ka tehnoloogia rakendatavus seeriatootmises. Näiteks ei pruugi lähteainesüsteemid, mis annavad vajaliku struktuuriga ja puhta kile, olla konkurentsivõimelised, kui rakendustingimusteks on kile paksuse ühtlus suurtel (läbimõõduga 300 mm ja isegi rohkem) ning ebatastastel pindadel, lähteaine mõõdukas hind või lähteaine stabiilsus pikaajalisel kasutamisel. Ja vastupidi, need lähteained, mis tagavad kilestruktuuride ühtluse ja hea reprodutseeritavuse, ei pruugi anda keemiliselt piisavalt puhtaid kilesid. Kasvatusparameetrid, mida rakendatakse laboris ja mida tahetakse rakendada tehases, võivad samuti sattuda vastuollu. Näiteks pikad kasvatusajad, mis on laboritingimustes vastuvõetavad ja annavad sageli parimate omadustega kilesid, ei tarvitse tööstuse nõuetega enam sobida. Seepärast on üheks



Joonis 2.

Astmelise dielektrikpeegelduse tsükliälteline muutus  $\text{SnO}_2$  kasvu. Näide toob esile erilise reaktsioonikineetika. Antud juhul on juurdekasv tsüklis väike – ainult 0,1 monokihti.

oluliseks uurimissuunaks, millega intensiivselt tegeletakse, protsesside ökonoomsuse suurendamine.

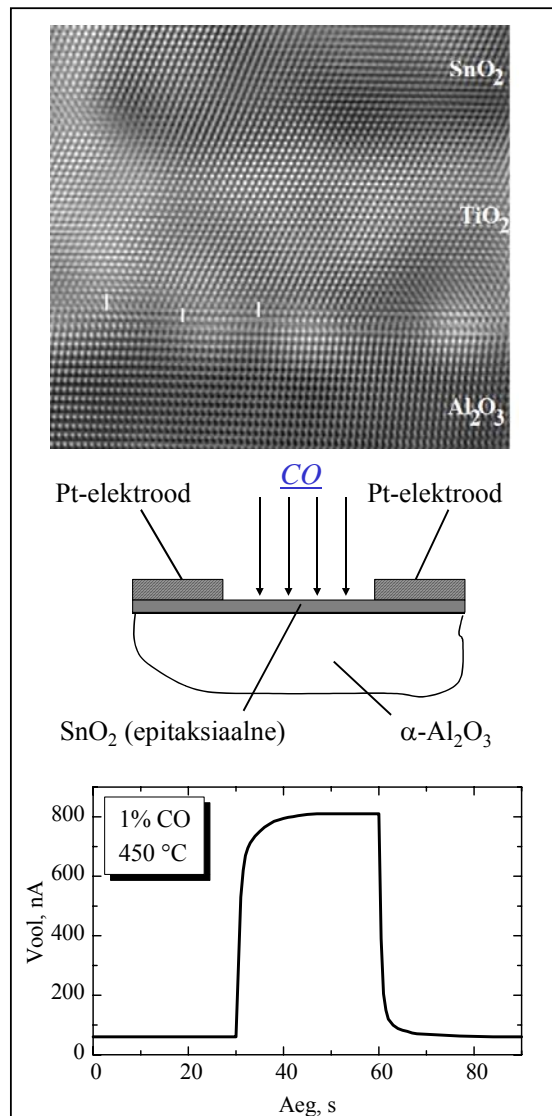
Vaatamata seni veel lahendamata küsimustele on selge, et aatomkihtsadestamisel on suur tööstuslik perspektiiv. Lisaks üliõhukeste kilede kontrollitavale ja reprodutseeritavale kasvatamisele on meetodil veel teisigi eeliseid. Näiteks lubab ta lähteainekombinatsioonide vaheldamise teel modifitseerida tahkise keemilist koostist. Muutes erinevate kombinatsioonide doseerimistsüklite proportsiooni ja kasvatustemperatuuri, võib leida tingimused eelistatult kristalliliste või amorfsete tahkete lahustete moodustamiseks. Samuti on meetodiga võimalik valmistada mitmekihilisi üliõhukestest kihtidest koosnevaid struktuure – nanolaminaate [Kukli jt, 1996]. Pooljuht-gaasisensorite töö modelleerimiseks ja uute sensorite loomiseks kuluvad ära aatomkihtsadestatud epitaktsiaalsed (joonis 3) monoteraekvivalentsed üliõhukesed kiled [Rosenthal jt, 2003]. Aatomkihtsadestamise meetodi rikka-

likud kasutusvõimalused üliõhukeste tahkisekilede valmistamisel on tingitud antud valdkonda kuuluvate teadustööde arvu märgatava kasvu viimasel paaril aastal. Ilmunud publikatsioonide analüüs [Puurunen, 2005] on näidanud, et 2004. aastal avaldati üle 400 aatomkihtsadestamise alase töö. See arv on üle kahe korra suurem kui publikatsioonide arv 2001. aastal [Puurunen, 2005]. Muuhulgas selgub kahest hiljuti ilmunud ülevaatest [Ritala, Leskelä, 2002; Puurunen, 2005], et Eesti autorid on andnud igati arvestatava panuse aatomkihtsadestamise edendamisse. Neist esimene annab viited ligikaudu 450 tööle, millest üle 40 on valminud Tartu teadlaste (kaas)autorlusel. Teisest, hilisemast leiame üle 1200 viite, kusjuures enam kui 80 töö (kaas)autoriteks on meie teadurid.

### VÄLJAKUTSED FÜÜSIKUTELE

Aatomkihtsadestamise kasutuselevõtt üliõhukeste tahkisekilede sünteesil on andnud tehnoloogidele terve rea uusi võimalusi tahkisestruktuuride konstrueerimiseks. Samas ootavad vastust mitmed lahendamata küsimused. Näiteks, kas iga aatomkihi täpsusega sünteesitud struktuur on püsiv. Või siis milline on siirdedefektide kontsentratsioon piirpindadel. Aga samuti, millised on tahkes faasis toimuvast difusioonist tingitud muutused struktuurides, kuidas toimub faaside stabiliseerumine ning millised faasisiirded realiseeruvad üliõhukestes tahkisekiledes nende valmistamisel ja eksploatatsioonil. See loetelu hõlmab ainult väikest osa küsimustest, millele otsivad vastust tehnoloogid ja elektroonikaseadiste konstruktorid. Vastuseid oodatakse füüsikalistest mõõtmistest, mis on kombineeritud teoreetilise analüüsiga. Paraku on selgunud, et paljud füüsikalised (mõõtmis)meetodid, mis töötavad suurepäraselt homogeensetel mahtobjektidel või suhteliselt paksudel (paksusega üle 10–100 nm) kiledel, ei anna usaldatavaid tulemusi õhemate kilede korral. Põhjustena võiks siin nimetada siirdekihte ja ümbritseva materjali mõju kileomadustele, aga samuti nanodimensionaalsusest tingitud kvantefekte.

Üheks oluliseks mõõtmisprobleemiks on näiteks koostise analüüs. Mitmetel tehnoloogilistel põh-



Joonis 3.

Epitaxiaalse paariskile kõrglahutus-elektronmikroskoopiline kujutis (ülal), SnO<sub>2</sub> epitaxiaalkilega pooljuht-gaasisensori konstruktsioon (keskel) ja vool selles sensoris kostena 30-sekundilisele vingugaasi pulsile õhus (all). Ülemine pilt näitab, et meil on tegemist küllaltki täiusliku epitaksiaga – monokristallilisest safiirist (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aluse aatomite read jätkuvad peaaegu defektivabalt TiO<sub>2</sub>-s ja TiO<sub>2</sub>-le kristallstruktuurilt väga sarnases SnO<sub>2</sub>-s.

justel püütakse aatomkihtsadestamist tihtipeale läbi viia suhteliselt madalatel temperatuuridel. Nagu juba märkisime, kaasneb sellega võõraatomite lisandumine kiledesse. Tehnoloogiliste protsesside optimeerimiseks tuleks nende lisandite kontsentratsiooni võimalikult täpselt mõõta. Ent juhul, kui kiled on väga õhukesed, osutuvad niisugused laialt kasutatavad mõõtmismeetodid nagu elektronsond-mikroanalüüs ja röntgenfluorestsents-spektroskoopia ebaefektiivseks. Asi on eriti hull, kui tuleb mõõta väikseid lisandikontsentratsioone. Antud probleem on osaliselt lahendatav, kui võtta tehnoloogia optimeerimiseks kasutusele spetsiaalselt selleks otstarbeks kasvatatud suhteliselt paksud kiled. Siiski ei vii selline lähenemine alati sihile, sest paljud lisandid jäävad eelistatult just kihtide (ka kile ja aluse) piirpindade lähedale. Seni pole aga leitud head lahendust sellele, kuidas määrata siirdekihtide koostist või mitmekomponendiliste materjalide koostise homogeensust mõne nanomeetri paksustes kiledes, mis on tänapäeva elektronikatööstuse huvi keskmes.

Teine suurem probleem on materjalide faasikoostis. Nimelt on polükristallistes materjalides defektide paiknemise sooduskohtadeks kristalliitide piirpinnad. Seega tuleks kilede faasikoostist täpselt tunda ja kontrollida. Kahjuks ei saa sel korral paksematel kihtidel mõõdetud tulemusi enam üldse usaldada, sest kristalliseerumisprotsessid on väga tundlikud kilede paksuse suhtes [Aarik jt, 1995, 1999; Kukli jt, 2001]. Seetõttu tuleb faasikoostise optimeerimisel analüüsida kilesid, mille paksus vastab praktikas vajalikule. Jällegi, alla 10 nm paksuste kilede faasikoostise uurimiseks pole laialt levinud struktuurianalüüsi meetodid nagu röntgendifraktsioon ja ramanspektroskoopia üldjuhul piisavalt tundlikud ja ka röntgedifraktsiooni libiseva kiire variant on rakendatav vaid teatud mõõndustega. Parimaks valikuks tuntud meetodite hulgast näib antud juhul olevat elektrondifraktsioon. Vastav seade on õnneks Tartu Ülikoolis olemas ja on siiani andnud väga väärtuslikku informatsiooni üliõhukestes tahkisekiledes toimivate kristallisatsiooniprotsesside kohta [Aarik jt, 1995, 1999; Kukli jt, 2001; Rosental jt, 2003]. Sa-

mas on andmeid elektronkiire toimel aset leidvate koostise muutuste [McCartney, Smith, 1991; Uustare jt, 1994] ja faasisiirete [McCarney, Smith, 1991] kohta. Seepärast ei saa alati olla kindel, et elektrondifraktsiooni mõõtmised ise struktuuri ei mõjuta, eriti juhtudel, kui uuritavad materjalikogused on väga väikesed. Seega oleks alternatiivsete ruumilise kõrglahutusega struktuurianalüüsi meetodite edasine arendamine väga oluline.

Kolmas oluline probleem on defektid. Lisandid ning kihtide ja kristalliitide piirpinnad on defektide allikaks, kusjuures defektide poolt indutseeritud laengulõksude tihedus näiteks dielektriku ja ränialuse kontaktpinnal võib ulatuda suurusjärkudeni  $10^{12}$ – $10^{13}$   $eV^{-1}cm^{-2}$ . Praktilisi rakendusi silmas pidades tekitab laengute lõksustumine defektidel tuntavaid probleeme, millest mõningaid on eespool nimetatud. Nende probleemide lahendamiseks tuleks eelkõige teada, kuidas paiknevad defektid, st milline osa nendest paikneb tahkisekile ja temaga piirneva materjali piirpinnal ja milline osa kile sisemuses. Samuti oleks vaja teada defektide ja laengukandjate vastasmõju energetilisi parameetreid, näiteks seda, millist energiat on vaja laengukandjate vabastamiseks defektidega seotud lõksudelt. Niisugust infot võib saada elektrilistest mõõtmistest [Dueñas jt, 2005]. Samas on teada, et ka optiline spektroskoopia võib anda infot laengulõksude kohta. Siiski ei ole seda laadi optilised meetodid leidnud eriti tõhusat rakendust üliõhukeste kilede uurimisel. Ometi võiks sellel alal ehk juba lähitulevikus nii mõndagi ära teha, eriti kui kombineerida optilistel mõõtmistel saadud andmeid elektriliste ja elektronspektroskoopiliste mõõtmiste tulemustega.

Kokkuvõtteks võiks öelda, et aatomkihtsadestamise meetod, võimaldades kontrollitavalt valmistada kilestruktuure, milles ühe kile paksus on ainult mõne aatomkihi suurusjärgus, võiks lahendada mitmeid mikroelektronika arengut pidurdavaid probleeme. Samas nõuab meetod ise veel edasiarendamist, et selle rakendamine saaks muudatuda massiliseks. Tehnoloogiliseks arendustöök on omakorda vaja adekvaatset infot valmistatud tahkisekilede omaduste kohta. Niisuguse info saa-

mine on osutunud aga komplitseerituks juhtudel, kui on tegemist tahkisekihtidega, mille paksus on nanomeetri suurusjärgus. Seetõttu on tekkinud ka tõsine vajadus sobivate füüsikaliste mõõtmismeetodite edasiarendamise järele ja tahaks loota, et sellesse töösse annavad oma tõhusa panuse ka Eesti füüsikud.

#### VIITEID

- Aarik, J., Aidla, A., Jaek, A., Kiisler, A.-A., Tammi, A.-A. 1990. Properties of amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films grown by ALE. *Acta Polytech. Scand. Chem. Technol. Ser.*, 195, 201-208.
- Aarik, J., Aidla, A., Kiisler, A.-A., Uustare, T., Sammelselg, V. 1999. Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of  $\text{HfO}_2$  thin films. *Thin Solid Films*, 340, 110-116.
- Aarik, J., Aidla, A., Kukli, K., Uustare, T. 1994. Deposition and etching of tantalum oxide films in atomic layer epitaxy process. *J. Cryst. Growth*, 144, 116-119.
- Aarik, J., Aidla, A., Uustare, T., V. Sammelselg, V. 1995. Morphology and structure of  $\text{TiO}_2$  thin films grown by atomic layer deposition. *J. Cryst. Growth*, 148, 268-275.
- Bohr, M. T. 1996. Technology development strategies for the 21st century. *Appl. Surf. Sci.*, 100-101, 534-540.
- Chau, R., Brask, J., Datta, S., Dewey, G., Doczy, M., Doyle, B., Kavalieros, J., Jin, B., Metz, M., Majumdar, A., Radosavljevic, M. 2005. Application of high- $\kappa$  gate dielectrics and metal gate electrodes to enable silicon and non-silicon logic nanotechnology. *Microelectr. Eng.*, 80, 1-6.
- Dueñas, S., Castán, H., García, H., Barbolla, J., Kukli, K., Aarik, J. 2005. Effect of growth temperature and postmetallization annealing on the interface and dielectric quality of atomic layer deposited  $\text{HfO}_2$  on *p* and *n* silicon. *J. Appl. Phys.*, 96, 1365-1372.
- Kawaura, H., Sakamoto, T., Bara, T. 2000. Observation of source-to-drain direct tunneling current in 8 nm gate electrically variable shallow junction metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 76, 3810-3812.
- Kol'tsov, S. I., Aleskovskii, V. B. 1968. Effect of degree of dehydration of silica gel on mechanism of hydrolysis of adsorbed titanium tetrachloride. *Russian J. Phys. Chem.*, 42, 630-632.
- Kukli, K., Forsgren, K., Aarik, J., Uustare, T., Aidla, A., Niskanen, A., Ritala, M., Leskelä, M., Härsta, A. 2001. Atomic layer deposition of zirconium oxide from zirconium tetraiodide, water and hydrogen peroxide. *J. Cryst. Growth*, 231, 262-272.
- Kukli, K., Ihanus, J., Ritala, M., Leskelä, M. 1996. Tailoring the dielectric properties of  $\text{HfO}_2$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  nanolaminates. *Appl. Phys. Lett.*, 68, 3737-3739.
- McCartney, M. R., Smith, D. J. 1991. Studies of electron irradiation and annealing effects on  $\text{TiO}_2$  surfaces in ultrahigh vacuum using high-resolution electron microscopy. *Surf. Sci.*, 250, 169-178.
- Puurunen, R. 2005. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *J. Appl. Phys.*, 97, 121301-1-52.
- Ritala, M., Leskelä, M. 2002. Atomic layer deposition. Nalwa, H. S. (ed.). *Handbook of Thin Film Materials*, Academic Press, Vol. 1: Deposition and Processing of Thin Films, 103-159.
- Rosental, A., Adamson, P., Gerst, A., Koppel, H., Tarre, A. 1997. Atomic layer deposition in traveling-wave reactor: In situ diagnostics by optical reflection. *Appl. Surf. Sci.*, 112, 82-86.
- Rosental, A., Tarre, A., Gerst, A., Sundqvist, J., Härsta, A., Aidla, A., Aarik, J., Sammelselg, V., Uustare, T. 2003. Gas sensing properties of epitaxial  $\text{SnO}_2$  thin films prepared by atomic layer deposition. *Sens. Actuators B*, 93, 552-555.
- Suntola, T., Antson, J. 1977. Method for producing compound thin films. U.S. Patent No. 4058430, 1-9.
- Uustare, T., Aarik, J., Elango, M. 1994. Oxygen depletion of the crystalline (anatase)  $\text{TiO}_2$  initiated by ionization of the *K* shell. *Appl. Phys. Lett.*, 65, 2551-2552.

# UURINGUD SÜNKROTRONKIIRGUSEGA

*Ergo Nõmmiste, Marco Kirm*

Tartu Ülikool, Füüsika Instituut

## SISSEJUHATUS

Sünkrotronkiirgus (SK) on elektromagnetiline kiirgus, mis tekib laetud osakeste liikumisel mööda kõverjoonelist trajektoori. Selle kiirguse spekter on pidev ja ulatub infrapunasest spektriosast kuni kalgi röntgenini, sõltuvalt laetud osakeste energiast, massist ja nende trajektoori raadiusest. Selle kiirguse saamiseks kasutatakse osakeste kiirendeid ja oma nimegi on ta saanud kiirenditüübi – sünkrotroni järgi. Just SK pideva spektri tõttu on kiirendid saanud tänapäeval laialt kasutatavateks röntgen- ja ultraviolettkiirguse allikateks, vaatamata nende keerukusele ja suurele maksumusele.

Füüsika ja keemia kõrval kasutatakse sünkrotrone üha rohkem ka bioloogias, materjaliteaduses, ravi- mitööstuses, elektroonikas jm. Viimastel aastakümnetel on SK saanud tähtsaks tööriistaks ka Eesti füüsikute jaoks. Ajalooliselt oli ilmselt esimene Eesti füüsik, kes töötas SKga, professor Mart Elango, kes aastatel 1969–70 uuris Wisconsinis USA-s defektide tekitamist SK abil. Samal ajal algas ka akadeemik Tšeslav Luštšiku juhitud Füüsika Instituudi (FI, alates 1998. a Tartu Ülikooli Füüsika Instituut – TÜ FI)ioonkristallide füüsika labori pikaajaline koostöö Moskva teadlastega SK kasutamise alal. Seitsmekümnendatel ja kaheksakümnendatel aastatel kasutasid FI röntgenspektroskoopia labori füüsikud Novosibirski kiirendit VEPP-2M pehme röntgenikiirguse poolt tahkistes tekitatud protsesside uurimiseks. Samal ajal kasutasid SKt aktiivselt ka FI madalate temperatuuride labori teadlased Rein Kingu eestvedamisel Moskvast, Kurtšatovi nimelises Aatomifüüsika Instituudis.

Viimasel aastakümnel on Eesti füüsikute poolt konkurentsituult kasutatavaim kiirendi MAX-labis,

Lundis Rootsis. Selle kiirendi teaduskomitee eesotsas oli kaheksakümnendate aastate lõpus, kui meie füüsikute ja MAX-labi teaduskontaktid tekkisid, Rootsi TA akadeemik, professor Indrek Martinson, tänu kellele ka finantsiliselt rasketel aegadel ei rohtunud meie füüsikute tee Lundi. Populaarsuselt järgmine sünkrotronkiirguse keskus on Eesti füüsikute jaoks ilmselt HASYLAB Hamburgis Saksamaal, kuigi TÜ FI teadlasi on nähtud töötamas ka BESSYs Berliinis, ESRFs Grenoblis jm. Enne kui tutvume lähemalt teadusprobleemidega, mida meie füüsikud sünkrotronide abil lahendavad, vaatleme sünkrotronkiirguse tekemehhanisme ja omadusi. Näitena kasutame MAX-labi kiirendeid.

## SÜNKROTRONKIIRGUSE TEKITAMINE

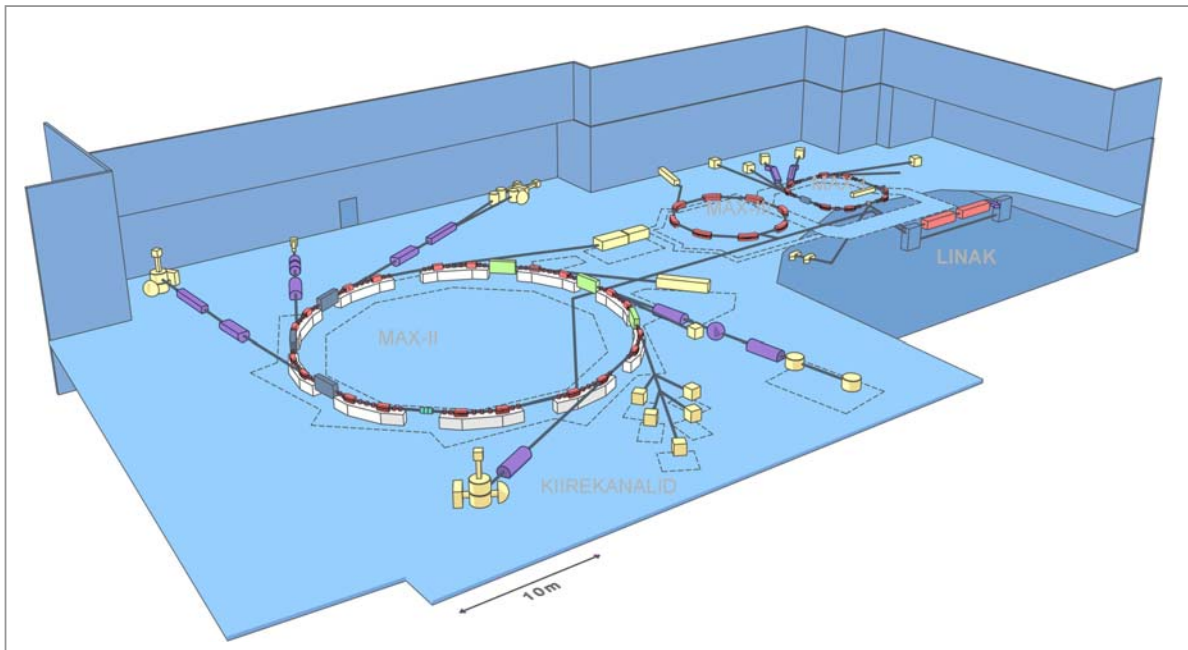
Nagu teada, kiirgab iga kiirendusega liikuv vaba laeng elektromagnetlainet. Samuti kiirgab relativistlik elektron, mille kiirus on lähedane valguse kiirusele, kui teda kallutada magnetväljas. Tänu relativistlikele efektidele on sellise elektroni kiirgus suunatud otse, piki tema liikumistrajektoori puutujat. Selline elektron kiirgab väga laias spektripiirkonnas, alates infrapunasest kuni kalgi röntgenini. Kiirguse lühilainelisuse piir on määratud elektroni energiaga: mida suurem on elektroni energia, seda lühemate lainepikkuste poole on see piir nihutatud (st seda suurema energiaga footonid sealt väljuvad). Loomulikult kiirgab samuti iga laetud osake, näiteks prooton, aga kiirguse intensiivsus on pöördvõrdeline osakese seisumassi neljanda astmega. Seega kasutataksekiirguse intensiivse sünkrotronkiirguse tekitamisel osakestena just “kergeid” elektrone. Et genereerida kiirgust ultraviolet- ja röntgenipiirkonnas pannakse elektronid liikuma mööda ringtrajektoori, kasutades magnetvälja. Muidugi peab elektronide energia olema pii-



savalt suur, et nad liiguks peaaegu valguse kiirusega. Kuidas aga selliseid suure energiaga elektrone saada?

Elektronide algallikaks on elektronkahur, mis annab suure tihedusega ja väikeste lineaarmõõtmega elektronide kimbu. Kahurist väljuvate elektronide energia on mõnisada tuhat kuni mõni miljon elektronvolti. Enamasti ei piisa sellise energiaga elektronidest veel koguri täitmiseks, vaid kasutatakse ka vahekiirendeid, mis tavaliselt on lineaarkiirendid – linakid (ingl *linac*) ja/või nn buustersünkrotronid – kiirendusringid. MAX-laboratooriumis on kasutusel kaks kogurit – MAX-I elektronide energiaga 550 MeV ja MAX-II energiaga 1,5 GeV. Valmimisel on ka kolmas kogur MAX-III, milles tiirlevate elektronide energia saab ole-

ma 700 MeV (vt joonis 1). Elektronkahurist emiteeritud elektronide “rong” siseneb järgmiseks linakisse, mis koosneb paljudest kiirendusrakudest, mille vahele tekitatakse väga tugev elektriväli (paarkümmend miljonit volti meetri kohta), mis resoneerib mõne gigahertsi juures. Selline tugev elektriväli tekitatakse raadiosagedusliku klüstroni abil. MAXis kasutatakse kahte linakit, kumbki 125 MeV. Lábides need mõlemad kaks korda, on elektronkimbu energia 500 MeV ning kimbuga saab täita kõik kogurid. Kogurite magnetsüsteem koosneb kallutusmagnetitest (kutsutakse ka diipolmagnetiteks) ning magnetlábitsedest, milleks on kvadrupolmagnetid. Samuti on kogurites nii horisontaal- kui vertikaalsuunalised kallutusmagnetid kimbu asukoha muutmiseks.



Joonis 1.

Skemaatiline läbilõige MAX-laboratooriumist. Käesoleval ajal on töös 3 kogurit-MAX-I (elektronide energia 550 MeV, ümbermõõt 32 m), MAX-II (1,5 GeV, 90 m) ja MAX-III (700 MeV, 36 m valmib sellel aastal). Elektronide eelkiirendajana kasutatakse keldris asuvat kahte 125 MeV lineaarkiirendit – linakit. Lähtuvate mustade joontega on kujutatud kiirekanaleid, mida hetkel töötab 5 MAX-Is ja 8 MAX-IIs. Kõik ringid on ümbritsetud paksu betoonseinaga, et vältida inimeste kokkupuudet ohtlikku kõrgenergeetilise pidurduskiirgusega (sks *bremssstrahlung*), mis võib tekkida, kui elektronkimp hävineb.

Linakist transportkanali kaudu MAX-I ja MAX-II koguritesse tulistatud elektronkimbud hoitakse kogurites ringorbiidil, kuna magnetite toitevool loob sobiva tugevusega magnetvälja. Niipea kui elektronid läbivad kallutusmagneti, kaotavad nad kiirates oma energiat. Selle kao kompenseerimiseks kasutatakse raadiosageduslikku õõsresonaatorit (ingl *cavity*). Elektronid, mis sisenevad resonatorisse faasis raadiosagedusliku väljaga, saavad sellelt tagasi täpselt selle energiahulga, mille nad on kaotanud ühe ringi läbimise jooksul. Kuna raadiovälja sagedus on konstantne, saab ainult väike osa elektronidest õige kiirenduspinge resonatori ühe resonantslainepikkuse juures. Seetõttu tekivad kogurisse lühikesed, mõne sentimeetri pikkused elektronide salgad (ingl *bunches*). Raadiogeneraatori sagedus peab olema selline, et lainepikkusi mahuks ringi täisarv korda. MAX-Is on see arv normaalses töörežiimis 54, ehk koguris tiirleb kuni 54 elektronsalka, MAX-IIs aga 30.

Linakist tulnud järgmine elektronide “rong” läbib sama tee ning elektronide arv salkades kasvab, st ringi vool suureneb. Nagu öeldud, on elektronide energia nüüd 500 MeV. Et nad saaksid lõppenergia 1,5 GeV (MAX-II-s), tuleb nad “rammustada” (ingl *ramping*), anda neile see täiendav energia (kuna elektronide kiirus on juba väga lähedane valguse kiirusele, siis nendele energia lisamine viib vaid relativistliku massi kasvuni, ilma et kiirus oluliselt muutuks). Kui suurendada kallutusmagnetite ja kvadrupolide välja lineaarselt, st suurendada magnetite voolu, väheneb elektronide trajektoori kõverusraadius, nad jõuavad õõsresonaatorisse varem ja seetõttu saavad sealt rohkem energiat. Rammustamine kestab, kuni magnetid on saavutanud magnetvälja, mis on piisav 1,5 GeV elektronide hoidmiseks ringis.

Kui nüüd mõne sentimeetri pikkune elektronide salk läbib kallutusmagneti, kiirgab ta valgusimpulsi, mis laboratoorse vaatleja suhtes on sajakonna pikosekundilise kestvusega. Valgussähvatused järgnevad iga 2 ns järel MAX-Is ja 10 ns järel MAX-IIs. Pärast mitmeid tunde tiirlemist on kogurid erinevate kaoprotsesside tõttu kaotanud

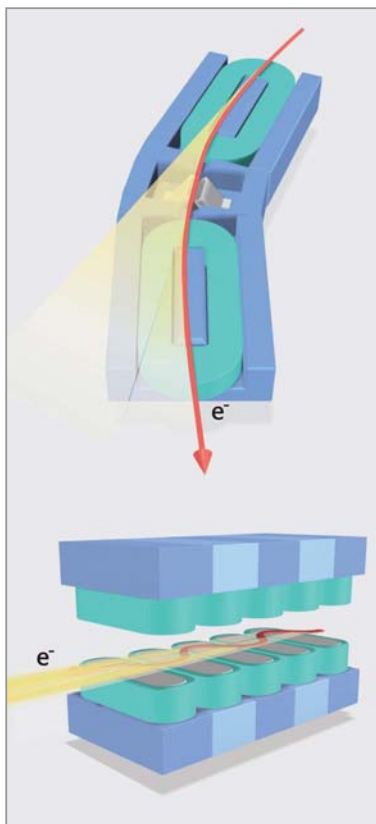
enamuse oma elektronidest ja toimub uus ringi elektronidega täitmine ehk injeksioon.

#### RIVIMAGNETSEADMED EHK VÕNGUTID JA UNDULAATORID

Nagu eespool öeldud, kiirgavad relativistlikud elektronid magnetväljas väga laias spektriribas. Näiteks MAX-I koguris ulatub elektronide poolt kiiratava footoni energia mõnest mikroelektronvoldist mõne tuhande elektronvoldini, kusjuures järsk intensiivsuse vähenemine, kiirguse lühilaine-line piir on umbes 1000 eV juures. MAX-I intensiivsuse maksimumis, sajakonna elektronvoldi kohal, kiirgub kallutusmagnetitest ühe milliradiaani laiusesse horisontaalnurka ühe elektronvoldi laiuses spektriribas kuni  $10^{13}$  footonit sekundis iga mA ringi voolu kohta. MAX-IIs on vastav number  $10^{14}$  paari tuhande elektronvoldi juures. Kuigi selline footonite arv oli veel mõned aastad tagasi piisav enamuse tahkisespektroskoopia eksperimentide jaoks, pole see tänapäeval enam nii. Eriti veel, kui uuritav aine on gaasilises olekus, on uuritavad efektid väga väikese väljundiga ning vajatakse suuri kiirguse tihedusi.

Kasutades kallutusmagnetitest tulevat kiirgust, on mitmete selliste eksperimentide sooritamise praktiliselt võimatu, seda enam et diipolkiirgus on jaotunud laia horisontaalnurka, otsekui lehvikusse (vt joonis 2, ülemine pilt). Järelikult on suure footonite tiheduse saamiseks spektromeetri fookuses vaja väga intensiivset punktvalgusallikat. Selliseks punktvalgusallikaks ongi undulaator. Undulaator on üks seade perekonnast, mida inglise keeles nimetatakse *insertion devices*, eesti keeles võiks neid kutsuda rivimagnetseadmeteks. Need seadmed koosnevad koguri sirgetele lõikudele paigutatud järjestikustest püsiväljaga magnetitest. Sellises väljas liikudes on elektroni trajektoor lähedane sinusoidile (vt joonis 2, alumine pilt). Kui magnetvälja tugevus ja magnetpooluste samm on selline, et järjestikustelt siinuseperioodidelt kiiratud valguslained on omavahel koherentsed ja interfereeruvad, on tegu undulaatoriga (it *undula* – laine).

Millistel lainepikkustel tekivad interferentspildi maksimumid ja miinimumid, sõltub elektronidele mõjuvast magnetvälja tugevusest, püsिमagnetite korral magnetpilu laiusest. Kui suurendada magnetvälja ja magnetpooluste sammu nii, et igas siinuse perioodis kiiratud valguslainel on sõltumatu eelmistest ja järgnevatest, on tegu vigleri e võngutiga (ingl *wiggle* – loksutama, väristama). Viglerist või täpsemalt mitmepooluselisest viglerist



Joonis 2.

Kui elektronkimp läbib kallutava magnetvälja (ülemine pilt, kujutatud on ainult magnetite alumine pool), kiirgab ta footoneid laia ruuminurka, nn lehvikusse. Kui paigutada elektronkimbu teele eripooluselisestest püsिमagnetitest moodustatud rivistruktuur, hakkab sellises väljas kimp liikuma mööda siinuselist joont ning kiirgus on suunatud väikesesse koonusesse (alumine pilt).

tulnud kiirgus on tavaliselt paar suurusjärku intensiivsem kui kallutusmagnetitest tulnud kiirgus, kuid on samuti suunatud laia ruuminurka. Suure eredusega paistab silma ainult undulaator. Veel võib lisada, et siin kirjeldatud undulaatoritest ja võngutitest lähtunud kiirgus on lineaarselt polariseeritud. Nagu näha, saame tänu interferentsile küll intensiivse ja suure eredusega kiirguse, kuid intensiivsus sõltub tugevasti footoni energiast. Seetõttu saab eksperimentis varieerida footoni energiat fikseeritud magnetpilu korral suhteliselt väikestes piirides. Et mööda spekter laiemas energiapiirkonnas, tuleb muuta magnetpilu.

### KIIREKANALID

Nagu eelpool kirjeldatud, on footonite allikateks kogurites kas kallutusmagnetid või rivimagnetseadmed. Selleks et neid footoneid eksperimentides kasutada, tuleb nad tavaliselt monokromatiseerida. Kuna kogurid kiirgavad footoneid väga laias spektripiirkonnas, alates infrapunasest kuni kalgi röntgenini (footoni energia kümnetest millielektronvoltidest kuni kümnete tuhandete elektronvoltideni), siis on ka eri lainepikkuspiirkondades kasutatavad monokromaatorid väga erineva ehitusega. Kuigi on ringe, kus tehakse eksperimente ka infrapunapiirkonnas, on siiski põhilises osas kasutusel ultraviolet- ja röntgenkiirgus footoni energiaga vahemikus paarist elektronvoltist kuni mõnekümne tuhande elektronvoltini.

On selge, et monokromaatorite tööpõhimõtted sellises laias energiavahemikus on vägagi erinevad. Ühisnimetajaks on aga see, et põhiosa selle piirkonna footonitest neeldub tugevalt õhus ja seetõttu peab kogu aparatuur olema kõrgvaakumis. Samuti on kõrgvaakumis sünkrotroni erinevad osad – elektronkahurid, linakid ja kogurid. See võimaldab lihtsalt ühendada teadusaparatuuri koguri vaakumkambri külge. Seda kompleksi, mis koosneb erinevatest optikaelementidest kiirguse fokuseerimiseks, monokromaatorist, eksperimentiseadmetest ja mis kõik asub kõrgvaakumis, nimetataksegi kiirekanaliks (ingl *beamline*). Tavaliselt on kiirekanali esimeseks elemendiks peegel, mille ülesandeks on fokuseerida kas rivimagnetseadmetest või

kallutusmagnetitest tulnud kiirgus monokromaatori sisendisse. Selle peegli tähtsaks ülesandeks on ka soojuskoormuse vastuvõtt, mistõttu ta on tavaliselt veega jahutatav.

#### EKSPERIMENDID MAX-I RINGIL

Nagu öeldud, on elektronide energia MAX-I koguris võrdne 550 MeV-ga, mis teeb selle ringi kasutatavaks just vaakumultavioletsi spektriosas kvandi energiaga mõnest elektronvoldist mõnesaja elektronvoldini. Eesti füüsikute põhitegevus on käinud siiani just kahel kiirekanalil, numbritega 31 ja 52. Undulaatorkiirekanalil 31 on nn lõppjaamaks skaneeriv fotoelektronmikroskoop kiirgustäpi mõõtmega suurusjärgus üks mikromeeter ja kvandi energia vahemikus 15 kuni 150 eV. Selle laineala katmiseks kasutatakse kahe võrega monokromaatorit. TÜ FI uurimisrühm professor Väino Sammelselja eestvedamisel alustas sellel kiirekanalil kilestruktuuride süstemaatiliste tehnoloogiliste uuringutega aastal 2000. Põhiliselt on uuritud aatomkihtsadestamise meetodil kasvatatud (aatomkihtsadestamise meetodikast loe A. Rosentali, J. Aariku ja K. Kukli artiklist käesolevas kogumikus) üliõhukesi metalloksiidkilesid, mis koosnevad mõnest kuni paarikümnest aatomkihist alumiiniumi, titaani, tsirkooniumi, hafniumi või tina oksiidist. Sellised kiled on suure rakendusliku väärtusega mikroelektronikas, sensorite valmistamisel, optilistes katetes jm.

Tänu võimalusele uurida fotoelektronide spektri abil kilede keemilist koostist lokaalselt, mõne nanomeetrilise lahutusvõimega kile paksuse ja paari mikromeetrilise lahutusvõimega lateraalsel suunal, on määratud erinevate kasvatustingimustega ja erinevatest lähteallikatest kasvatatud oksiidkilede ning nende mõningate defektsete alade koostist, kilede homogeensust, temperatuurilist vastupidavust ning vahekihtide olemasolu aluse ja oksiidkile vahel. Samuti on uuritud erineva eeltötluse läbinud ränialuste pinna oksüdeerimise ulatust ning pindade puhtust. On selgitatud välja temperatuuride vahemikud, millistes kiled hakkavad kasvama praktiliselt esimeste kasvatustsükli jooksul, ning piirkonnad, kus kile kasv on algstaadiu-

mis tuntavalt pärsitud. On näidatud vahekihtide olemasolu kõrgemate kasvatustemperatuuride kasutamisel ning antud soovitusel aluskristallide sobiva eeltötluse osas. Seega on need uuringud koos teiste struktuursete, mikroskoopiliste, optiliste ja elektriliste uuringutega aidanud paremini mõista valmistatud kilede omadusi ja aidanud edasi arendada nende kilede valmistamise tehnoloogiat.

Teine MAX-Is kasutamist leidev kiirekanal – nr 52 on kallutusmagnetil põhinev nn normaallangemisega monokromaatoriga kiirekanal, mis tähendab et sealt saadavate kvantide energia jääb vahemikku 4–30 eV. Tegemine on nn “avatud lõpuga” kiirekanaliga, seetõttu on statsionaarselt paigal ainult monokromaator. Eksperimendiseadmeid on aga mitu ja neid ühendatakse kiirekanali külge vastavalt vajadusele. See kiirekanal sai uue hingamise pärast põhjalikku rekonstrueerimist 90date alguses eestlaste aktiivsel osalusel. Selle kanali jaoks ehitati seadmete kompleks, mis on vajalik tartlaste ühe “lemmikala” – tahkiste luminesentsi uuringuteks vedela heeliumi temperatuuril ning mis senini Lundis puudus. See andis võimaluse rakendada SK-t kombinatsioonis mitmete unikaalsete tehniliste ja spektroskoopiliste võimalustega. Näiteks on võimalik uuritavaid kristalle kõrgvaakumis lõhestada, rakendada elastset ühe telje suunalist rõhku (mõjutab vabade- ja autolokaliseeritud eksitonide vahelist potentsiaalibarjääri kõrgust) ning kasutada lisaks laia levikuga tavatehnikatele eksootilisemaid termo- ja fotostimuleeritud luminesentsi ja polarisatsioonimeetodeid objektide uurimisel VUV piirkonnas.

Eestlaste tegevus kiirekanalil 52 algas mitmesuguste laia keelutsooniga kristallide luminesentsi omaduste uurimisega. Selle suuna puhul on olnud peamiseks mootoriks klassikaline luminesentspektroskoopia, kus uuritakse sünkrotronkiirguse toimel kristallis tekkiva kiirguse spektraalset koostist (kiirgusspektrid) ja kiirguse tekkimise sõltuvust ergastavate footonite energiast (ergastusspektrid). Lisaks on kasutusele võetud SK “mõju” spektrite uurimine. Seejuures “mõju” on lai mõiste, kattes näiteks defektide, fosforestsentsi või fotostimuleeritud luminesentsi tekke spektri.

Selliste meetodite ainulaadse kombineerimise tulemusena on esmakordselt maailmas välja selgitatud defektide moodustumise iseärasused leelishalogeniidides (KBr, KCl) VUV piirkonnas, kus üks ergastav foton võib tekitada rohkem kui ühe ruumiliselt korreleeritud elektronergastuse: elektron-auk paari ja eksitoni (Tartus avastatud elektronergastuste kordistumise tingimustes). Lisaks on välja selgitatud energia ülekandeprotsesside iseärasused lisanditsentrite ergastamisel kuumade laengukandjate (nii juhtivuselektronid kui valentsaugud) poolt, millel on oluline tähtsus praktilistes rakendustes, nagu näiteks efektiivsete kiirgurite väljatöötamine keskkonnasõbralike luminesentsvalgusallikate või plasmadisplei paneelide jaoks.

Maailmas unikaalsete uuringute abil, kasutades kombineeritud meetodeid, on edu saavutatud ka keeruliste oksüaanioonidega ( $\text{WO}_4$ ,  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ) materjalide juhtivustsooni seisundite struktuuri määramisel ning on avastatud ebatavaliselt suur energeetiline vahe (kuni 4 eV) protsessidel, mis viivad eksitonide ja vabade laengukandjate moodustumiseni. Elektronergastuste teket ning kiirguslikku ja mittekiirguslikku lagunemist on uuritud väga erinevates kristallides, alates klassikalistest mudelsüsteemidest, nagu binaarsed leelishalogeniidid (KI, NaF, jt) ja metallioksiidid ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  jt), kuni rakendusliku tähtsusega keeruliste oksiidideni (nt fosfoorid  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ , stsintillaatorkristallid  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{LuAlO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ; mittelineaarsed kristallid  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  ja  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , jt).

Lisaks eelnevale uuritakse kiirekanalil 52 ka süsteeme, mille puhul olulised füüsikalised protsessid toimuvad just nimelt vaakumultaviolettkiirguse mõjul. Nii näiteks on sellel kiirekanalil uuritud leelishalogeniidide molekulide ( $\text{CsCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{RbBr}$  jne) ergastus- ja fragmentatsiooniprotsesse. Leelishalogeniidid on oma ehituselt suhteliselt lihtsad, koosnedes positiivsest ja negatiivsest ionist. Ergastades nende aurufaasis molekule erineva energiaga fotonitega, on võimalik vaadelda nende lagunemist sõltuvalt ergastavate fotonite energiast. Uurides, millised ioonid tekivad ja mõttes tekitatud elektronide kineetilist energiat, on või-

malik teha järeldusi fotonite mõjul toimuvate füüsikaliste protsesside ning ka antud molekulide elektronstruktuuri kohta. Kuigi tegu on nn ioonse sidemega ainetega, on nendest eksperimentidest leitud, et pärast ergastamist toimub molekuli elektroonse struktuuri ümberformeerumine ning fragmentatsiooniprotsessis käitub leelishalogeniid pigem kui kovalentse sidemega ühend. Samuti on jälgitud maailmas esmakordselt aniooni elektronspektrite resonanceerumist kationi neeldumisäärel.

Selle meetodikaga tegelemisel on kasutatud teadusaparatuuri, mis on küll konstrueeritud ja ehitatud Oulu Ülikoolis, kuid selle kompleksi valmimisel oli aktiivne osalus ka Ergo Nõmmistel mõningasel ETFi toel. Katseseade koosneb elektronspetromeetrist SES-100 ja ionide lennuaja mass-spektromeetrist, monteerituna ühtsesse vaakumkambrisse koos eri konstruktsioonidega ahjudega, mis võimaldavad normaaltingimustes tahkiste või vedelike aurufaasis (st molekulaarses faasis) uuringuid. Katseseade on mobiilne, st liigutatav nii MAXi erinevate kiirekanalite vahel kui ka transporditav teistesse teaduskeskustesse. Siiani saadud tulemused julgustavad seda uuringute-maatikat laiendama.

Teadusprojektide juhid on sellel kiirekanalil olnud prof Aleksandr Luštšik, dr Rein Kink, dr Marco Kirm, dr Vitali Nagirnõi, dr Ergo Nõmmiste ja dr Vambola Kisand.

## EKSPERIMENDID MAX-II RINGIL

MAX-II kogur kuulub kogurite kolmandasse põlvkonda, mis on optimeeritud rivimagnetseadmete kasutamiseks (teine põlvkond oli optimeeritud kallutusmagnetite kiirguse kasutamiseks ja esimene põlvkond oli mõeldud just tuumafüüsikalisteks eksperimentideks, mitte SK jaoks). Seetõttu on ringist väljuv valgustäpp hästi väike, mis võimaldab saada eksperimentiseadme väljundis ülisuuri kiirgustihedusi. Ka ringis tiirlevate elektronide energia on suurem kui MAX-Is, nimelt 1,5 GeV. See määrab ka optimaalse kvandi energia vahemiku, mis on sajakonnast kuni paari

tuhande elektronvoldini. Kõik need omadused teevad MAX-IIe ideaalseks kiirgusallikaks protsesside uurimisel, mille väljund on väike – näiteks kui uuritav aine on gaasfaasis või õhukese kilena. Tartu füüsikud on kahe MAX-IIe kiirekanali aktiivsed kasutajad – need on kiirekanalid nr I511 ja D1011. Esimene nendest on undulaatorikanal tasavõrelise primaarmonokromaatoriga SX-700, mis võimaldab töötada kvantidega energia vahemikus 100–1500 eV. Selle kiirekanali omapära on selles, et pärast monokromaatorit suunatakse kiirekimp peegli abil ühte kiirekanali kahest erinevast harust. Kumbki nendest on varustatud oma lõppjaamaga. Meie kasutada olnud lõppjaam on komplekteeritud sekundaarse röntgenmonokromaatoriga, mis võimaldab uurida röntgenkiirguse resonantset ja mitteresonantset hajumist tahkistes.

Viimastel aastatel huviorbiiti tõusnud röntgenkiirguse mitteelastne hajumine on hajumise selline erijuht, mille korral röntgenfoton kaotab energiat, ergastades elektroni aatomi täidetud energiatasemelt põhiolekus täitmata energiatasemele. Protssessi nimetatakse röntgenkiirguse resonantseks Ramani hajumiseks, kuna oma olemuselt on ta sarnane Ramani hajumisega elektromagnetlainete spektri nähtavas (optilises) osas. Erinevuseks on see, et kui optilise Ramani hajumise korral kulutatakse energia foononite loomiseks, siis röntgenkiirguse Ramani hajumise korral kulutatakse energia elektron-auk paaride, või nende seotud seisundite, eksitonide, loomiseks. Eriti tugev on see protsess siis, kui uuritavale objektile langevate fotonite energia asub intensiivsete neeldumisüleminekute piirkonnas, sellisel juhul nimetatakse seda röntgenkiirguse resonantseks Ramani hajumiseks. Selle kaudu saab uurida aine omadusi ja keemilist koostist. Eriti kasulik on ta isolaatorite uurimiseks, kuna fotonite mõõtmise tõttu ei ole ta tundlik laadumisprotsesside suhtes, mis segavad oluliselt elektronide mõõtmisel põhinevate uurimismeetodite kasutamist.

Meie uurisime röntgenkiirguse resonantset Ramani hajumist liitiumfluoriidi kristallis. Näitasime, kuidas röntgenkiirguse Ramani hajumise kau-

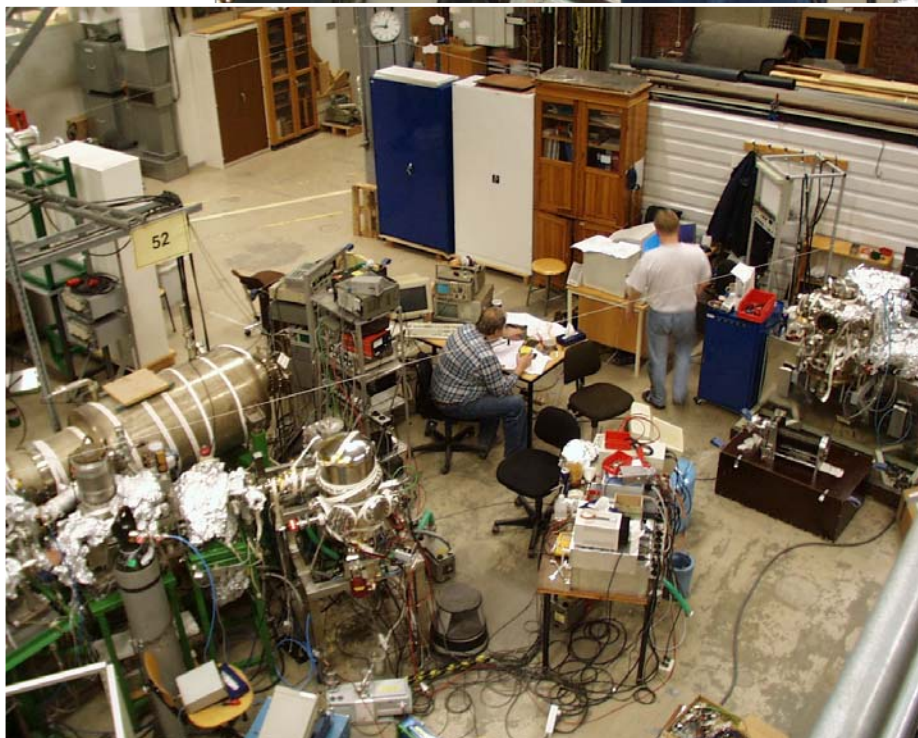
du saab tuvastada röntgeneksitonide tekitamist röntgenkiirguse neeldumisel, ning kuidas seda kasutades saada informatsiooni aine elektronseisundite kohta. Teadusprojekte on sellel kiirekanalil juhtinud doktorid Arvo Kikas ja Tanel Käämbre.

Teine meie kasutatav kiirekanal MAX-II koguril on kallutusmagnetil baseeruv D1011. Ka seal on primaarseks monokromaatoriks SX-700 ning kvantide energia vahemik analoogne eelneva kiirekanaliga. D1011 lõppjaamaks on tänapäevane pinnafüüsika mõõtekompleks, kus lisaks elektron-spektromeetrile SES-200 on ettevalmistuskambris rida pinna puhastamise ja pinna morfoloogia uurimise seadmeid, nagu argoonkahur, elektronkahurid, madalate energiatega elektronide difraktoomeeter (LEED), sekundaarne mass-spektromeeter j.m. Selle kiirekanali aparatuuri kasutamisel on meil väga pikaajaline kogemus, kuna antud lõppjaam oli algselt monteeritud MAX-I kiirekanali nr 22 (tänapäeval suletud, kuna sellele kohale on ehitatud MAX-III ring) külge ja antud kiirekanalil tehtud eksperimendid olid ühed esimesed, mida me MAX-labis teostasime.

Meie esimesed uuringud näitasid, et juhul kui fotonite energia langeb kokku neeldumismaksimumiga (seda nimetatakse resonantsergastuseks), on tahkises tekitatud ergastuste mittekiirgusliku e Auger lagunemise tulemusena tekkinud elektronide energiajaotuste mõõtmine (seda nimetakse ka resonantseks Auger spektroskoopiaks) väga heaks vahendiks väliste, normaalolekus täitmata elektronseisundite energeetilise ja ruumilise jaotuse uurimiseks. Viimasel ajal oleme sellel kanalil uurinud tahkiste monokihtide kasvatamist metallide pinnale ja metall- dielektrik struktuuride omadusi, kasutades nii röntgenneeldumisspektroskoopiat kui ka resonantsergastusega Auger ja fotoelektronspektroskoopiat.

Üheks huvitavamaks tulemuseks selles vallas oli röntgenkiirguse mõjul tahkise sisekihist välisesse elektronseisundisse ergastatud elektroni siire isolaatorist metallalusesse üliõhukese isolaatorkile korral. Need uuringud näitasid, et ühe monokihi paksuse isolaatori korral ei saa rääkida isoleerivatest omadustest, viimaste tekkeks on vaja pakse-

Järel doktor Tanel Käämbre ja doktorant Kuno Kooser mõõtmishoos kiirekanalil I511.



Käivad mõõtmised kiirekanalil 52.

mat kilet. Et vältida kile saastumist õhus, toimub nii õhukeste kilede korral selle valmistamine ja uurimine kõrgvaakumiga vaakumsüsteemis (nn *in situ* eksperiment). Sellel kiirekanalil oleme uurinud ka Tartus aatomkihtsadestusega kasvatatud kilede omadusi. Lähiajal on Tartus valmimas portatiivne aatomkihtsadestamise reaktor, mis on küll statsionaarselt ühendatud TÜ FI pinnafüüsika uurimiskompleksiga, kuid on ka transporditav Lundi (või mõnda teise sünkrotronkeskuse), et siis sünkrotronkiirgust kasutades uurida üliõhukeste oksiidikihtide moodustamise algstaadiumi dünaamikat juba *in situ* tingimustes. Töörühmade juhtideks selle kiirkanalil on TÜ FI poolt olnud A. Kikas ja E. Nõmmiste.

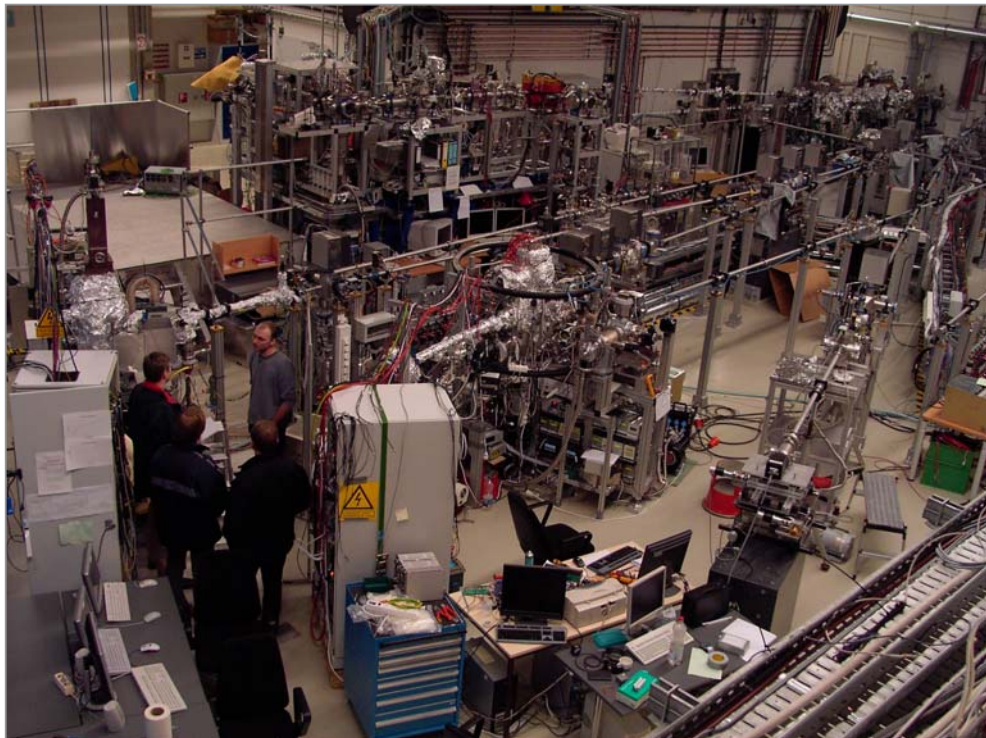
#### TÖÖ SAKSAMAAL HASYLABIS DESY UURIMISKESKUSES

Eesti füüsikute esimesed kontaktid Hamburgi Sünkrotronkiirguse laboriga (HASYLAB), mis kuulub

rahvusvahelise tuntusega Saksamaa uurimiskeskuse DESY koosseisu, leidsid aset juba 1980ndate aastate alguses. Koostöö sai suurema hoo sisse 1990ndatel, mil avanesid piirid ja tekkisid uued võimalused Tartu füüsikute lühemateks eksperimentireisideks ja pikemaks töötamiseks Hamburgis. Alates 1997. aastast on ühine uurimistevõime intensiivistunud ja HASYLABi arengusse oma panuse andnud kolm tartlast (M. Kirm, V. Babin, V. Kisand; kokku 14 inimaastat) kahe kiirekanali teadlasena ja doktorandina. Hetkel on HASYLABs käsil olevate teadusprojektide juhtideks prof Aleksandr Luštšik, dr Vladimir Babin, dr Eduard Feldbach, dr Arvo Kikas, dr Marco Kirm ja dr Ilmo Sildos.

Eestlaste meelispaigaks on Hamburgi Ülikooli professori Georg Zimmereri grupi poolt ehitatud ja täiustatud SUPERLUMI uurimisjaam, mis on konkurentsivõimeline maailma parim luminesentsiuringute katseseade. Lisaks võimalustele, mida

Nii näeb välja vabadel elektronidel töötava laseri eksperimendihall Hamburgis, kus 2006. a ka tartlased hakkavad katseid läbi viima.





pakuvad MAX-labi kiirendid, on tänu DORISE (kogujaring Hamburgis) suuremale übermõõdule võimalik seal sooritada rutiinselt ajalise lahutusega eksperimente 200 ns intervallis (ühe salga puhul isegi kuni 1 mikrosekund).

Tänu kohaliku uurimiserühma teematikale (külmutatud vääriskaasid, enamasti tuntud krüokristallide nime all) on SUPERLUMIL välja arendatud originaalne spektraalaparatuur vaakumultraviolet spektraskoopiaks, mis võimaldab sooritada nii kõrglahutusega ( $\Delta\lambda \sim 0,5 \text{ \AA}$ ) kui ka väga nõrkade kiirguste uuringuid, rakendades selleks suure läbilaskvusega sisendpiluta spektraalseadet. Kasutades laienenud võimalusi Hamburgis, on lisandunud Tartu füüsikute uurimistemaatikasse elektron-ergastuste relaksatsiooni dünaamika VUV piirkonnas.

Näiteks on uuritud vaba eksitonide moodustumise ajaliskulgu läbi elektron-auk paaride rekombinatsiooni Kr ja MgO kristallides ning autolokaliseeritud eksitonide kiirgusliku lagunemise protsesse  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mis on aidanud selgust tuua metallioksiidide eksitonseisundite struktuuri ja energiaülekanne protsessidesse. Aeglahutusega spektroskoopia meetodid on võimaldanud pilku heita ka termiliselt stabiilse krossluminesentsi, mis tekib valentselektronide kiirguslikul rekombinatsioonil auguga välimises katioontsoonis, ergastusmehhanismidesse ( $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  kristallides) nii VUV kui ka veelgi lühilainelisema ekstreemse ultraviolettkiirguse (XUV) piirkonnas. Viimased eksperimendid on toimunud undulaator-kiirekanalil BW3, mis katab energia piirkonna 40-1600 eV. See aga on luminesentsmeetodil küllaltki vähe uuritud spektraalpiirkond, mis on võimaldanud meil ka esmakordselt uurida katioonergastuste lagunemist LiF, NaCl ja MgO kristallides. Mudelsüsteemide LiF ja NaCl kationeksitonide mittekiirguslik relaksatsioon viib anioneksitoni ja mitme elektron-auk paari moodustumiseni, mis hiljem transformeeruvad stabiilsete ruumiliselt korreleeritud defektide kolmikuteks. Nii elementaarsed defektid kui ka sellised kolmikud on materjalide püsiva kahjustumise algidud, mis tekivad intensiivse ioniseeriva kiirguse või osakeste voo tagajärjel (nt termotuumareaktorites).

Praktiliste rakenduste poole pealt tuleb veel märkida mitmete perspektiivsete stsintillaatormaterjalide (Lu ühendid, volframaadid) energia ülekan-demehhanismide uuringuid kui ka haruldaste muldmetallide ioonide f-d ja f-f üleminekute spektroskoopiat. Sellised ioonid töötavad kiirguritena nii tahke keha laserites (Er, Tm, Nd) kui ka uutefektiivsetes (Eu, Tb, Pr; kvantsaagis  $> 1$ ) elavhõbedavabades luminesentslampides ja plasmadisplei paneelides ning ka stsintillaatorites (Ce, Pr, Nd). Lisaks klassikalistele kristallidele ja pulbrilistele objektidele, uuritakse Tartu füüsikute poolt ka õhukesi oksiidkiile (sh nanostruktuurseid objekte), mille võimalikud rakendused on näiteks ioniseeriva kiirguse konverteerimisel röntgenmikrotomograafia süsteemides nähtavaks valguseks, et saada uuritavatest objektidest kujutisi CCD kaamerate abil.

Tänapäeva kiirendite tehnoloogia üheks tippsaavutuseks on vabadel elektronidel töötavate laserite (ingl *free electron laser* – FEL) väljaarendamine, kus DESY on vaieldamatult maailma juhtivate keskuste hulgas. Sellised FEL laserid funktsioneerivad spontaanse kiirguse iseenesliku võimendumise (ingl *self-amplified spontaneous emission* – SASE) printsiibil, sest lühilainelises piirkonnas puuduvad materjalid, mille peegelduskoeffitsient oleks piisavalt kõrge, et tagada kiirguse võimendumine analoogselt klassikalise peeglitega resonatoriga laseris. FEL kiirguse saamiseks on vajalik esmalt genereerida väga kvaliteetne elektronide kimp, mida siis surutakse veelgi ruumiliselt kokku, kiirendatakse linakis ja juhitakse undulaatorisse. Võimendumine tekib piisavalt pikas undulaatoris liikuvate elektronide salkade ja nende poolt kiiratud valguse vahelise interaktsiooni tulemusena. Undulaatori lõpus juhitakse elektronid magnetvälja abil kõrvale, ning koherentsed, ülilühikesed ja intensiivsed ( $10^{13}$  footonit pulsist) kestvusega  $< 50$  fs valgusimpulsid jätkavad teed uuritavale objektile.

Aastal 2002 õnnestus Tartu füüsikutel osaleda esimesel VUV-FEL prototüübil sooritatud üksikutes füüsikaeksperimentides ning uurida selle poolt genereeritud FEL kiirguse (13,9 eV) mõju  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ :

Ce ja BaF<sub>2</sub> kristallidel ning jälgida Ce d-f kiirguse ja BaF<sub>2</sub> omaluminestsentsi eluigade märgatavat lühenemist sõltuvalt ergastustihedusest. Süstemaatilisemad uuringud ülilühikeste valgusimpulsside efektidest tahkistel seisavad veel ees, sest laiemaks uurimistöökä mõeldud VUV-FEL valmis alles 2005 ja mõõtmisaeg luminestsentsieksperimentideks on eraldatud aastasse 2006.

Autorid tänavad abi eest materjali kokkupanekul Arvo Kikast (kiirekanal I511 ja D1011), Väino Sammelselga (kiirekanal 31), Aleksandr Luštšikut

ja Vambola Kisandit (mõlemad kiirekanal 52). Kuna käesolev kirjatükk on kirjutatud populaarteaduslikus vaimus, ei pidanud me siin õigeks kasutada viiteid teadustulemusi kajastavatele artiklitele, sest nendest valiku tegemine oleks liiga meelevaldne. Kokku on Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi teadlased viimase viieteistkümnep aasta jooksul publitseerinud rohkem kui 300 rahvusvahelisel tasemel artiklit tulemustest, mis on saadud mõõtmistest MAX-labis ja DESYs. Eesti noored füüsikud on nende tulemuste alusel kaitsnud 12 doktoriväitekirja.

# BIOFÜÜSIKA – VARJUST VALGUSE KÄTTE

*Arvi Freiberg*

Tartu Ülikooli Molekulaar- ja Rakubioloogia Instituut

Allpool kirjeldatud tulemused on saavutatud Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis.

## BIOFÜÜSIKA – MIS SEE ON

Nagu paljud siduserialad ei lase biofüüsika (e bioloogiline füüsika) ennast kergelt määratleda. Isegi küsimusele, kas biofüüsika kuulub bioloogia või füüsika alla, on raske üheselt vastata. Tihti saab siin määravaks vastaja maitse. Eesti Teadusfond on biofüüsikat määratlenud kui täppisteadust. Küllap peegeldab see enamiku Eesti biofüüsikute täppisteaduslikku tausta.

Biofüüsika tekkis vajadusest ühendada erinevate teadusharude jõud eluslooduse mõistmiseks. Ammustel aegadel oli teadus üks. Valgustusajast alates hakkas ta aga üha enam valdkondadeks hargnema. See iseenesest vajalik suundumus, mis võimaldas teaduse sügavuti arengut, ammendas enast olulisel määral juba eelmise sajandi esimesel poolel. Killustumine oli jõudnud nii kaugele, et erinevate erialade spetsialistid üksteisest ilma “tõlgi” abita vaid vaevu aru said. Aga aru saada oli vaja. Olnuks ju lihtsalt rumal naaberteadustes kogutud rikkalikku teadmistepagasit kasutamata jätta. Nii tekkis ridamisi teadusharusid ühendavaid erialasid: nt küberneetika matemaatika ja inseneriteaduste vallas, sotsioökonomika sotsioloogia ja majandusteaduste vahel ning biofüüsika bioloogia ja füüsika siirdealal. Reeglina kasvavad sellised siduserialad üsna kiiresti vahendaja rollist välja, hakates iseseisvudes kandma baaserialasid üldistavat missiooni. Selles mõttes on nad valdkondade ülesed, uut teavet loovad õpetused. Erandiks pole ka biofüüsika, mis rakendab füüsikalistest teadustest tuntud kvantitatiivseid meetodeid bioloogilisest aineist arusaamisel molekulaarsel, raku ja tervete organismide tasandil.

Millal biofüüsika tekkis? Füüsikalise taustaga inimesed kalduvad arvama, et biofüüsika sai alguse E. Schrödingeri 1944. aastal avaldatud raamatuke-

sest “Mis on elu?” [Schrödinger, 1944]. Selles paljudesse keeltesse tõlgitud üllitises jõuab kvantmehaanika rajaja järeldusele, et kõiki elusorganismides aset leidvaid protsesse on vähemalt põhimõtteliselt võimalik kirjeldada füüsikast ja keemiast tuntud seaduspärasustega. Teistel on aga põhjust uskuda biofüüsika palju varasemat sündi. Biofüüsikale alusepanijate hulka annab lugeda nii Itaalia arsti ja bioelektri avastajat Luigi Galvanit (1737–1798) kui ka tema Saksa kolleege Julius von Mayerit (1814–1878) ja Hermann von Helmholtzi (1821–1894), kes jagavad energia jäävuse seaduse avastamise au. Veidi hilisemast ajast võib nimetada juba tervet plejaadi biofüüsika hälli juures seisnud kuulsaid õpetlasi eesotsas Ameerika nobelisti Linus Paulingiga (1901–1994).

## BIOFÜÜSIKA EESTIS

Biofüüsikast Eestis ennesõjaajal perioodil pole midagi teada. Nõukogude ajal sai lähiümbruses biofüüsikat õppida vaid Moskvas ja Leningradis, mida üksikud Eestist pärit noored ka kasutasid. Sinna nad kahjuks enamasti oma karjääri jätkama jäidki. Pakutavad tingimused olid suurtes keskuses lihtsalt avaramad. Sellele vaatamata, tõenäoliselt ka nende keskuses töötajate kaudu loodud kontaktide najal, edenes biofüüsikaline mõte tasapisi Eestiski (vt E. Lippmaa ja A. Aaviksaare artikleid kogumikus [Kivi, 1979]). Ajastule kohaselt kandis selles liidrirolli Teaduste Akadeemia instituudid (Eksperimentaalbioloogia Instituut, Füüsika Instituut, Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut, Zooloogia ja Botaanika Instituut). Tegemist oli siiski üksikute entusiastidega, kes enamasti olid iseõppijad. Mingit suunatud teaduspoliitikat selle taga polnud. Asjaolu, et entusiastide leidus üheaegselt mitmes instituudis, on seletatav teaduse sisemiste arengureeglitega, “aja nõude” tunnetat

misega. Akadeemiliste instituutide reorganiseerimise tulemusel on vastav uurimistöö tänapäeval Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi kõrval koondunud suurematesse ülikoolidesse (Tartu Ülikool, Tallinna Tehnikaülikool, Maaülikool).

Käesoleva kirjatüki eesmärk on mõne iseloomuliku näite varal tutvustada biofüüsikalise mõtte arengut Eestis eelmise sajandi lõpukümnendil ning selle sajandi alguses. Ülalkirjeldatud eriala piiride hägususe tõttu ei võtnud siinkirjutaja enda peale riski hakata määrama kes on biofüüsik ja kes mitte. Jätsin selle teadlaste endi otsustada võttes aluseks Eesti Teadusfondi poolt eriala 1.5 (biofüüsika) raames eraldatud uurimistoetused. Alates 1993. a on kolmeteistkümnele taotlejale (J. Engelbrecht, A. Freiberg, A. Laisk, G. Liidja, K. Märing, V. Saks, J. Salm, I. Sevtšuk, P. Sikk, A. Suisalu, A. Sõber, R. Tammelo, K. Vanatalu) välja antud 23 granti. Neis osalejaid kokku lugedes võib aktiivselt uurimistööga tegelevate Eesti biofüüsikute arvuks hinnata 40–45 inimest. Seda on selgelt vähe, arvestades möödunud sajandi lõpukümnenditel alanud bioloogia tormilist arengut, mis ei näita mingeid vaibumismärke, ning baaserialade (st füüsika ja bioloogia) rahvusvaheliselt arvestatavat taset Eestis. Aga nüüd lubatud näidete juurde.

#### FOTOSÜNTEETILISE VALGUSHAARDE POLARONMEHHAANISM

Biosfäär eksisteerib tänu Päikeselt saadavale energiale. Keerulist protsesside jada, mille abil seda energiat ammutatakse, nimetatakse teatavasti fotosünteesiks. Tinglikult võib seega väita, et bioloogia algab valguse neeldumisega fotosünteesilises membraanis. Täpsemini neelatakse footon klorofüllil või karotenoidi molekulide poolt, mis paiknevad spetsialiseeritud membraanisestest valgukompleksides, nn antennides, nagu rosinad pirukas. Esmaste fotoprotsesside imetlusväärselt kõrge kvantsaagis on samuti hästi teada. Laias spektrivahemikus neelatud valgusenergia liigub minimaalsete kadudega nn tsentriklorofüllidele, põhjustades nende oksüdatsiooni. Just neid esmaseid fotoergastusi ja nende ülikiiret dünaamikat uuri-

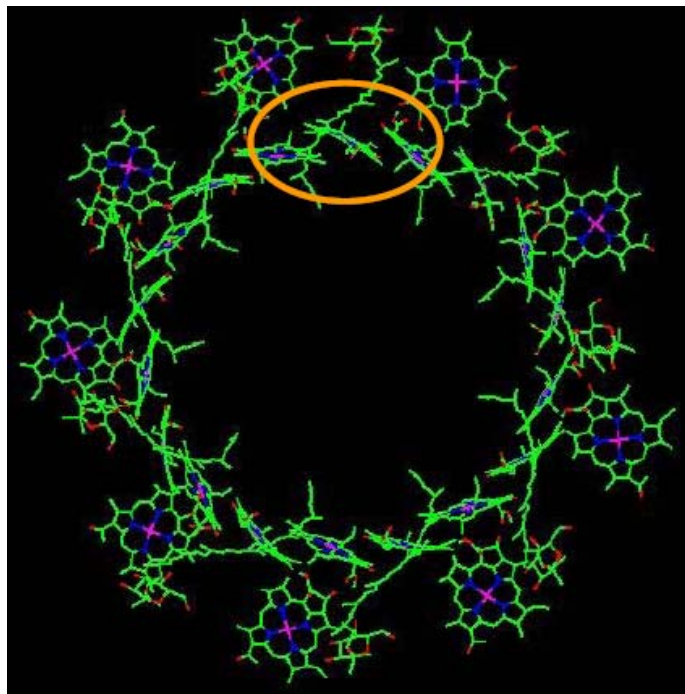
takse Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi biofüüsika laboris (juhataja prof A. Freiberg). Milline on esmase fotoergastuse iseloom? Kui kiiresti ergastusenergia antennikompleksis maha jahtub ehk relakseerub? Millise kiirusega levib ergastus fotosünteesilises membraanis ja milline on selle liikumise mehhanism? See on vaid väike valik küsimusi, millele on viimastel aastatel vastust otsitud.

Vastamiseks peab hästi mõistma (sh oskama mõõta) erinevaid protsesse mõjutavaid ja omavahel konkureerivaid vastastikmõjusid. Jämedates joontes on tegemist kahe olulise jõuga: üks mõjub klorofüllimolekulide endi vahel ning teine klorofüllil ja teda ümbritseva valguga. Kummatis oli teave nende vastastikmõjude kohta veel mõned aastad tagasi üsna puudulik ja vastuoluline. Täna on see probleem teatud tüüpi fotosünteesiliste bakterite antennikomplekside näitel lahendatud. Eelkõige Tartus tehtud uuringud [Timpmann jt, 2005] selgitasid, et bakteriklorofüllil elektronid purpurbakterite antennis interakteeruvad väga tugevasti sõsarklorofüllil elektronidega, kordi jõulisemalt kui elektronid niisuguses tüüpilises molekulaarkristallis nagu antratseen.

Antratseeni fotoergastused on teadagi eksitonid, st üle paljude naabermolekulide levivad (delokaliseerunud) elektronergastused. Kas peaksime antenniergastusi samuti eksitonideks pidama? Paljud ongi selle seisukoha omaks võtnud. Tundub siiski, et ennatlikult. Tartu katsed, milles rakendati tundlikke, kohapeal välja arendatud selektiivspektroskoopilisi meetodeid, osutasid, et bakteriklorofüllil elektronid ei interakteeru tugevasti mitte ainult teiste elektronidega, vaid samuti neid siduvate tuumadega [Freiberg jt, 2003]. See nn elektronfoonon vastastikmõju põhjustab peale valguskvandi neeldumist valgustruktuuri lokaalse deformatsiooni, mida võiks jämedalt võrrelda maavärinaga. Teadusargoo väljendudes on tegemist mittelineaarse dünaamilise protsessiga, polaroni moodustumisega, mis päädib eksitoni pitsumisega (autolokalisatsiooniga) kahe, kõige enam kolme molekuli ulatusega potentsiaaliauku (joonis 1). Aega kulub selleks vaid 100–150 fs [Timpmann jt, 2001].

Joonis 1.

Fotosünteesiliste purpurbakterite perifeerse antennikompleksi struktuur. Bakteriklorofüllü molekule kooshoidev valgumõõn on ülevaatlikuse huvides eemaldatud. Ovaal kujutab autolokaliseerunud eksitoni ja vastava võreformatsiooni ligikaudset ulatust.



On põhjust arvata, et äsjakirjeldatud nähtuse puhul pole tegemist pelgalt juhusliku looduse kapriisiga, vaid et seda on tehtud “asja” pärast. Autolokalisatsioon põhjustab eksitoni kiirgusspektri laienemist ning tema spektraalset punanihet neeldumisspektri suhtes. Mõlemad muutused soodustavad energialevi. Laienenud kiirgusspekter kindlustab parema kattumise naaberkomplekside neeldumisspektritega, kiirendades eksitoni liikumist, samal ajal kui spektri punanihe annab energialevile kindla suuna – otse energeetiliselt allamäge asuva tsentri poole.

Tagantjärele tark olles võiks ju öelda, et kõik on loomulik ja teisiti see ei saanukski olla. Purpurbakterite antennid moodustavad membraani tasandis kauneid ringe (vt joonis 1), milles elektronide liikumine on esimeses lähenduses ühedimensionaalne. Teooria järgi aga autolokaliseeruvad ühemõõtmelises süsteemis kõik elektronegrastused

igasuguse elektronide ja tuumade interaktsiooni korral. Tegelikkus on muidugi hulga keerulisem. Klorofüllide siirdeenergiad on keskkonnatingimuste varieerumise tõttu hägustunud. See kõikehõlmav spektrite mittehomoogeensus, mille uurimisele on Tartu koolkond samuti märkimisväärselt panustanud, mitte üksnes ei võimalda teooriate otsesõnu rakendamist, vaid põhjustab ka uusi ja ootamatuid füüsikalisi nähtusi. Näiteks deformeerub antennistruktuur kõige hõlpsamini seal, kus asuvad kõige madalama siirdeenergiaga klorofüllid. Ühtlasi jõuti nende uuringute käigus jälle juba aastakümneid diskuteeritud fotosünteesiliste pigmentide spektrite peentimmimise molekulaarsetele mehhanismidele. Ruuminappus ei võimalda neil töodel siin pikemalt peatuda. Lõpetuseks tasuks siiski nimetada, et polaronilaadseid ergastusi on samuti leitud taimede antennides [Ihalainen jt, 2003].

## VALKUDE STRUKTUUR JA DÜNAAMIKA: *In vitro* versus *in silico* EKSPERIMENT

Roheliselt fluorestseeruv valk (GFP, vt joonis 2) ja tema erivärvilised muteeritud derivaadid – kollane, kuldne või sinine – on markeritena leidnud laialdast rakendamist raku- ja molekulaarbioloogias. Sobivalt valitud fluorestseeruvate valgumolekulide vahel toimuv resonantne energiaülekanne võimaldab kauguste täppismääramist nanomeeterskaalal. Tartu Ülikooli füüsikainstituudi laser-spektroskoopia laboris (dr Koit Muring) aga leiti, et looduslikult valku kätketud kromofoor, mis annabki neile omaduse silmaga nähtavalt fluorestseeruda, osutub ühtlasi informatiivseks sondiks teada ümbritseva valgukeskkonna omadustest teavitamisel.

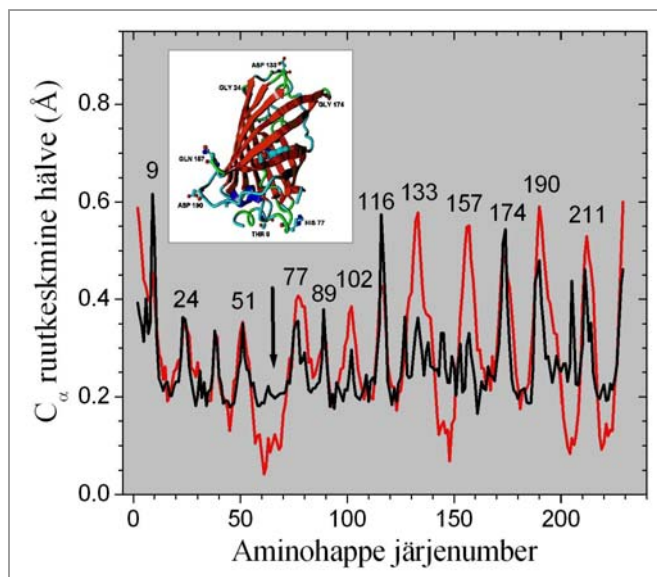
Uurides temperatuuri ja rõhu mõju valgu fluorestsentsi intensiivsusele ning ergastatud seisundi elueale, tuvastati siniselt fluorestseeruva valgu BFP kaks erinevat konformatsiooni, mida eristab vesiniksideme olemasolu või puudumine kromofoori ja ümbritsevate aminohapete vahel [Muring jt, 2005]. Temperatuuri alandamisel või rõhu tõstmisel vesiniksidemega konformatsioonide osakaal kasvab, millega ühtlasi kaasneb fluorestsentsi intensiivsuse ning keskmise eluea kasv.

### Joonis 2.

GFP peaahela  $C_{\alpha}$  aatomite ruutkeskmised hälbed. Musta joonega tähistatud hälbed on arvatatud võnkeülesande lahendamisel leitud normaalvormidest, punase joonega on aga näidatud eksperimentaalsetest temperatuurifaktoritest saadud väärtused (proteiini andmepanga röntgenstruktuuri-analüüsi fail 1GFL.pdb). Nool osutab GFP silindrikujulise struktuuri keskmisele asuva rohelist fluorestseeruva kromofoori hälbele. Suurima amplituudiga fluktueeruvate aminohapete nimed on toodud abipildil.

Küsimusele, miks vesiniksidemeta kromofoor on mittefluorestseeruv, annab vastuse otsene kvantkeemiline arvutus. Osutub, et kromofoor satub valguskvandi neelamise tagajärjel väga ebastabiilsesse ergastatud seisundisse, kus elektroniühenduse ümberjaotumisest tekkinud jõud püüavad kromofoori deformeerida. Sellega kaasneb ergastatud ja põhiseisundi energiapiindade lähenemine või isegi lõikumine, mis põhjustabki fluorestsentsi kustutamist. Vesiniksidemega jäigastatud kromofoori väändedeformatsioon on aga takistatud kõrge energiabarjääriga, mistõttu molekul kiirgab hästi. Seda fluorestsentsi sõltuvust temperatuurist ja rõhust saab muuhulgas rakendada vastavates mõõteandurites.

Fluorestseeruvate ja “pimedate” molekulide tasakaalu kontrollib vaba energia. Entroopia ja entalpia vahekorra mõistmiseks selles arvutati valgumolekuli normaalvõnkumiste spekter, mis katab laia energiapiirkonna 6 kuni  $3750\text{ cm}^{-1}$  [Krasnenko jt, 2005]. Võnkumistes osalevate aatomite ruutkeskmised hälbed on näidatud joonisel 2. Analüüs näitab, et temperatuuridel alla 250 K määrab tasakaalu põhiliselt entalpia, kõrgemal temperatuuril aga entroopia.



## ENERGEETILISED ÜHIKUD LIHASRAKKUDES

Kaasaegne arusaam raku metabolismist e ainevahetusest põhineb ensüümide mikrokompartmentsatsioonil e mikrotarastamisel ja metaboliitide kanaliseerimisel. Rakku ei vaadelda enam homogeensena, vaid arvestatakse, et ensüümreaktsioonid toimuvad neid vahetult ümbritsevates struktuurides. Rakus võib eristada makrotarastatud piirkondi, mille mõõdud on molekulaarsest dimensioonist palju suuremad, ja mikrotarandeid, mille mõõdud lähenevad metaboliitide molekulide mõõtudele.

Mikrotarastamist mõistetakse mõnikord metaboliitide kanaliseerimise sünonüümiks, arvestades et metaboliitide molekulid võivad vahetult liikuda ensüümilt ensüümile, ilma et nad seguneksid raku üldises või isegi makrotarastatud ruumalas. Mikrotarastamine ja sellega seotud metaboliitide kanaliseerimine põhjustavad nn funktsionaalse paarumise, st mingi metaboolse raja lõpus asuvad reaktsioonid toimuvad palju varem ja kiiremini kui võiks oletada rajas osalevate ensüümide ja metaboliitide hulgast lähtuvalt. Paljude kanaliseeritud metabolismiradade koeksisteerimine ongi raku kõrgesti organiseeritud metaboolne süsteem – elukeemia. Nende protsesside olemuse ja regulatsiooni sügav kvantitatiivne mõistmine on raku biofüüsika eesmärk.

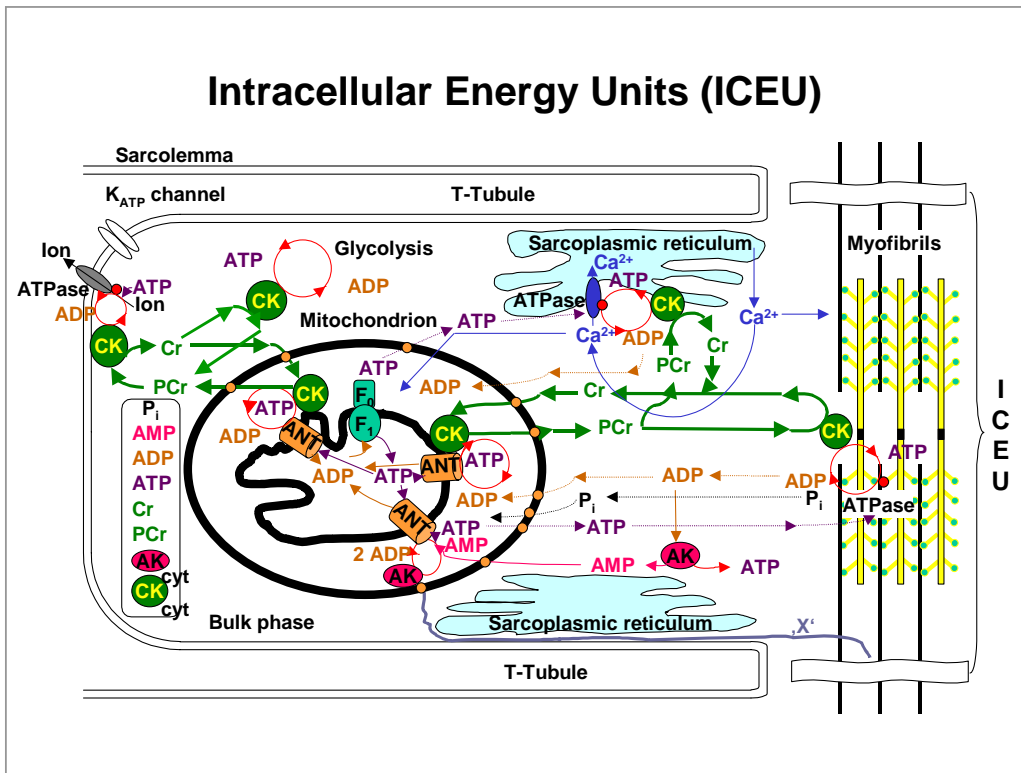
Üks niisugune on lihastes ja ajurakkudes toimiv energia ülekande süsteem, mille uurimises osalevad bioenergeetika laboratoorium Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudis akad Valdur Saksa juhtimisel, patofüsioloogia õppetool Tartu Ülikoolis (prof Enn Seppet), mehaanika ja rakendusmatemaatika osakond Küberneetika Instituudis (akad Jüri Engelbrecht) ja Tallinna Tehnikaülikooli biotehnoloogia õppetool (prof Raivo Vilu). Konfokaal- ja elektronmikroskoopia osutavad, et nt lihaskududes on kõrgesti organiseeritud makromolekulaarsed struktuurid, mis seovad mitokondreid (kui energeetiliste metaboliitide algallikaid) ja lihaste kontraktiivseid valke (kui energeetiliste metaboliitide lõpptarbijaid) selliselt, et

kindlustada energia võimalikult kiire liikumise mitokondritest lihaskiududeni.

Südamelihase rakkudes paigutuvad mitokondrid väga regulaarselt, peaaegu kristallisarnaselt. Sellises keskkonnas ei saa ATP kui universaalne energiakandja liikuda vaba difusiooni teel. Tema fosfaatrühmad kantakse rakus edasi teatud struktuurselt paigutatud ensüümide jadade abil (vt joonis 3). Lihaskududes on mitokondrite asukoht fikseeritud tsütoskeleti valkude poolt, nii et need moodustavad kompleksi müofibrillide ja sarkoplasmaatilise retiikulumi. Sellest struktuurist tingituna on hingamisreaktsioonide kiirus mitokondris vahetult ära määratud ATP tarbimise kiirusega lihaskiududel [Saks jt, 2003, 2004; Vendelin jt, 2005].

Kui tervikliku sisestruktuuriga, kuid eemaldatud rakumembraaniga lihaskiudude püüti stimuleerida välise ADP lisamisega, siis efekt saavutati suhteliselt kõrge ADP kontsentratsiooniga (300–400  $\mu\text{M}$ ). Kui aga ADP tekitati rakusisest, siis piisas palju madalamast metaboliidi kontsentratsioonist (40  $\mu\text{M}$ ). Need katsed näitasidki, et rakusisene ADP kontsentratsioon ei tasakaalustu lahuses olevaga isegi juhul, kui rakumembraan on kunstlikult kõrvaldatud. See saab ainult tähendada, et rakus on ADP ümbritsetud rakusiseste difusioonitaranditega, milleks, nagu selgus, on sarkoplasmaatilise retiikulumi, sarkomeerid ja müofibrillid.

Joonis 3 võtab kokku paljude erinevate uuringute tulemusel loodud rakusiseste energeetiliste ühikute kontseptsiooni [Saks jt, 2003]. Raku tsütoskelett paigaldab mitokondrid ja sarkoplasmaatilise retiikulumi kindlasse asendisse lihaskiudude suhtes. Sarkoplasmaatilise retiikulumi vabanenud kaltsium aktiveerib nii mitokondriaalsed dehüdrogenaasid kui ka lihaskiudude kokkutõmbet. Fosfaatrühmade kanaliseeritud ülekande toimub mitokondrite, sarkoplasmaatilise retiikulumi ja lihaskiudude ATPaaside vahel kreatiinkinaasi ja müokinaasi vahendusel. Energeetilise metabolismi kiirus on reguleeritud lokaalsete ATP/ADP kontsentratsioonide suhtega müofibrillide mikrodoomenidel ja rakusisestel membraanstruktuuridel.



Joonis 3.

Raku energeetiline ühik (*Intracellular Energetic Unit*) – kreatiin- (CK) ja adenülaatkinaaside (AK) seotud struktuur, mis tagab efektiivse energia ülekande mitokondritelt lihaskiududele.

### FOTOSÜNTEESI KIIRUST PIIRAVAD TEGURID

Jätkame fotosünteesiprotsesside kirjeldust sealt, kus me esimeses näites pooleli jäime. Tsentriklorofüllidele oksüdatsiooni käigus eraldunud elektronid liiguvad vahekandjate abil edasi kohtadesse, kus neid viimaks kasutatakse süsihappegaasi taandamisel suhkruks. Oksüdeerunud klorofüll aga haarab omakorda elektroni vee molekulidelt, põhjustades viimaste lagunemise ja hapniku eraldumise. Nii muundatakse footoni energia lõpuks kõrgeenergeetiliste molekulide keemiliste sidemete seotud potentsiaalseks energiaks.

Akadeemik Agu Laisa juhtitud Tartu Ülikooli taimefüsioloogia õppetooli fotosünteesi uurimisrühma eesmärk on juba aastaid olnud mõista fotosünteesi summaarset kiirust määravaid ja piiravaid faktoreid. Nende uuringute omapäraks on detailised kineetilised uuringud elusatel lehtedel, täiendamaks maailmas laialt levinud *in vitro* katseid erinevatel preparaatidel.

Juba 1960ndate aastate lõpus õnnestus näidata, et fotosünteesi kiirus on seotud süsihappegaasi kontsentratsiooniga lehe rakkudes, mitte välisõhus, ning, et fotosünteesis hapnik mitte ainult ei eraldu, vaid ka neeldub, konkureerides nii süsihappegaasiga. Veidi hiljem hakati koos süsihappegaasi



neeldumisega paralleelselt mõõtma ka lehe klorofüllü fluorestsentsi. See võimaldas eristada elektronide liigutamiseks kasutatavat kasulikku valgusenergiat tema kadudeks minevast osast, mis eraldub lehest kas nähtava fluorestsentsina või nähtamatu soojuskiirgusena. Nende eelnenud uuringute tulemused on kokku võetud monograafias [Laisk, Oja, 1998].

Viimastel aastatel on koostöös füüsikainstituudiga lisandunud võimalused valgustada lehte laservalgusega, mis on suurendanud mõõtmiste tundlikkust. Ootamatult selgus, et pikalainelised infrapunase kiirguse kvandid, mille energiast ei peaks klorofüllü ioniseerimiseks piisama, on siiski võimalised seda tegema, põhjustades hapniku eraldumist lehest [Pettai jt, 2005]. Siin on oma osa molekulide soojusliikumise energial, mis ergastusenergia puudujääki kompenseerib. Ühtlasi demonstreeriti, et hapniku eraldumise kiirus võib lühiaeg-

selt kuni kümnekordselt ületada tavalist fotosünteesi kiirust, vabastades fotosüsteem II iga-sugustest kahtlustest fotosünteesi kiirust piirava agendina. Nii ongi rühma tähelepanu hetkel koon-dunud hoopiski fotosüsteem I-le, eriti sellega seotud nn tsüklilisele elektrontranspordile. Seejuures on kahtluse alla seatud üldiselt levinud seisukoht, et tsüklilise elektrontranspordi käigus sünteesitakse ATP [Laisk jt, 2005].

Kõigi nende saavutuste taga on pidev, innovatiivne aparaadiehitus, mille tulemusena on loodud unikaalne kompleks taimellehe fotosünteesi kineetika uurimiseks (foto), millele võrdväärset teistes laborites ei ole. Viimase uudisena on välja töötatud ülitundlik spektrofotomeeter, mis võimaldab uurida fotosüsteemi I doonorklorofüllü P700 oksüdatsiooni ja elektronide liikumise kiirust läbi fotosüsteemi. Aparaat on jõudumööda ka turustatud, sh USAs.

Raaljuhitav aparaatuur elusa taimellehe fotosünteesi kineetika uurimiseks. Süsteem kontrollib üheaegselt lehe temperatuuri, pealelangeva valguse intensiivsust ja spektraalkoosseisu ning CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ja veeauru kontsentratsiooni keskkonnas. Nendel etteantud parameetritel jälgitakse CO<sub>2</sub> neeldumise ning O<sub>2</sub> ja veeauru eraldumise kiirust, klorofüllü fluorestsentsi ning lehe optilist neeldumist.



## KOKKUVÕTE JA VAADE TULEVIKKU

Asjatundlik lugeja kahtlemata märkas, et toodud näidetega on kaetud peaaegu kõik klassikalise biofüüsika alad alates molekulaarsest tasandist ja lõpetades organite ning organismidega. Võib jääda mulje, et Eestis on biofüüsikaga kõik korras. See mulje on kahjuks petlik. Selleks on otsingute front liiga auklik, tegijaid liiga vähe ning viimasedki kahjuks enamikus juba oma parimast loomeeest väljas. Kriitilist massi ületava tegijate arvuga võivad kiidelda vaid üksikud laborid. Tagatipuks ei mahu biofüüsika kraadiõppe tasandil endiselt ühegi ülikooli õppekavva. Selle olukorra taustaks on ülikoolide teaduskondadepõhine ülesehitus ja seda toetav rahastamissüsteem, mis ei soosi siduserialasid. Lisaks kurb tõsiasi, et biofüüsikat ei pea omaks ei füüsikud ega bioloogid.

Vähesed kahtlevad, et multidistsiplinaarsus on 21. sajandi teaduse võtmesõna [Greene, 1997]. Ülaltoodud raku energeetilise ühiku mudel on heaks näiteks sellest, kui kunstlik ja väheviljakas on igasugune teaduse tarastamine. Raku tervikliku kvantitatiivse kirjeldamise eesmärgi nimel on tulemuslikult oma jõud ühendanud nii erinevate valdkondade nagu biofüüsika, molekulaarbioloogia, raku füsioloogia ja matemaatika esindajad. Tekkinud sünergiast on välja kasvamas uus, tormiliselt arenev, teadusharu nimega molekulaarne süsteemioloogia (*molecular system biology*) [Noble, 2002; Kitano, 2002].

On aeg nendele väljakutsele ka siinmail tegusalt vastata. Eelkõige tuleb kaotada kunstlikud takistused siduserialade teelt. Biofüüsika pole pelgalt üks järjekordne teadusharu, vaid pakub noortele ka huvitavaid ja mitmekesiseid karjäärivõimalusi. Meie järjest komplitseeritumas maailmas leiavad laia ettevalmistusega biofüüsikud tööd nii uurimislaborites kui meditsiinikeskustes, farmaatsia- ja biotehnoloogiafirmades, ülikoolidest ja valitsusasutustest rääkimata. Kõikjal, kus ülimalt spetsialiseeritud erialade esindajad hätta jäävad. Arvestades Eesti biofüüsika seniseid suundumusi ning silmas pidades potentsiaalsete doonorerialade (bioloogia, füüsika, teoreetiline keemia, küberne-

tika, arstiteaduse mõned erialad) märkimisväärset taset, võiks meil enim arenguruumi olla järgmistes uurimissuundades: fotosünteesi biofüüsika, biofotoonika, teoreetiline (raali)bioloogia, juhtimis- ja regulatsiooniprotsesside biofüüsika ja meditsiinifüüsika. Aga see on tänane vaatepunkt, kust tuleviku põnevad rajad on halvasti nähtavad.

## TÄNUAVALDUS

Autor tänab Agu Laiska, Koit Muringut, Valdur Saksa ja Marje Sulakatkot vastavaid teemasid käsitlevate tekstikatkete ja illustreeriva materjali eest.

## VIITEID

Freiberg, A., Rätsep, M., Timpmann, K., Trinkunas, G., Woodbury, W. N. 2003. Self-trapped excitons in LH2 antenna complexes between 5 K and ambient temperature. *J. Phys. Chem. B*, 10, 11510-11519.

Greene, M. T. 1997. What cannot be said in science? *Nature*, 388, 619-620.

Ihalainen, J. A., Rätsep, M., Jensen, P. E., Scheller, H. V., Groce, R., Bassi, R., Korppi-Tommola, J. E. I., Freiberg, A. 2003. Red spectral forms of chlorophylls in green plant PSI-A site-selective and high-pressure spectroscopy study. *J. Phys. Chem. B*, 107, 9086-9093.

Kitano, H. 2002. System biology: a brief overview. *Science*, 295, 1662-1664.

Kivi, J. 1979. Teadus ja tänapäev. Eesti Raamat, Tallinn.

Krasnenko, V., Tkaczyk, A. H., Tkaczyk, E. R., Farkas, Ö., Muring, K. 2005. Vibrations-determined properties of green fluorescent protein. *Biopolymers*, 78, 140-146.

Laisk, A., Eichelmann, H., Oja, V., Peterson, R. B. 2005. Control of cytochrome  $b_6f$  at low and high light intensity and cyclic electron transport in leaves. *Biochim. Biophys. Acta*, 1708, 79-90.

Laisk, A., Oja, V. 1998. Dynamic gas exchange of leaf photosynthesis. Measurement and interpretation, CSIRO, Canberra.

- Mauring, K., Deich, J., Rosell, F. I., McAnaney, T. B., Moerner, W. E., Boxer, S. G. 2005. Enhancement of the fluorescence of the blue fluorescent proteins by high pressure or low temperature. *J. Phys. Chem. B*, 109, 12976-12981.
- Noble, D. 2002. Modeling the heart - from genes to cells to the whole organ. *Science*, 2002, 295, 1678-1682.
- Pettai, H., Oja, V., Freiberg, A., Laisk, A. 2005. Photosynthetic activity of far-red light in green plants. *Biochim. Biophys. Acta*, 1708, 311-321.
- Saks, V., Kuznetsov, A., Andrienko, T., Usson, Y., Appaix, F., Guerrero, K., Kaambre, T., Sikk, P., Lemba, M., Vendelin, M. 2003. Heterogeneity of ADP diffusion and regulation of respiration in cardiac cells. *Biophys. J.*, 84, 3436-3456.
- Saks, V. A., Kuznetsov, A. V., Vendelin, M., Guerrero, K., Kay, L., Seppet, E. K. 2004. Functional coupling as a basic mechanism of feedback regulation of cardiac energy metabolism. *Mol. Cell. Biochem.*, 256/257, 185-199.
- Schrödinger, E. 1944. *What is Life?* Cambridge University Press.
- Timpmann, K., Katiliene, Z., Woodbury, N. W., Freiberg, A. 2001. Exciton self-trapping in one-dimensional photosynthetic antennas. *J. Phys. Chem. B*, 105, 12223-12225.
- Timpmann, K., Trinkunas, G., Qian, P., Hunter, C. N., Freiberg, A. 2005. Excitons in core LH1 antenna complexes of photosynthetic bacteria: Evidence for strong resonant coupling and off-diagonal disorder. *Chem. Phys. Lett.*, 414, 359-363.
- Vendelin, M., Beraud, N., Guerrero, K., Andrienko, T., Kuznetsov, A. V., Olivares, J., Saks, V. A. 2005. Mitochondrial regular arrangement in muscle cells: a "crystal-like" pattern. *Am. J. Physiol. Cell. Physiol.*, 288, C757-C767.

# OPTIKA ISESEISVAS EESTIS

*Peeter Saari*

Tartu Ülikooli füüsikum

## SISSEJUHATUSEKS

Meie keeles tavapäraselt pole sõnad koormatud paljude tähendustega. Selles võib näha lausa loomulikku soodumust teaduskeeleks, milles terminid peavad olema täpse sisuga piiritletud. Sõna “optika” seevastu võib aga tähendada nii prillipoodi kui ka füüsikaharu ning kõikvõimalikke valgusel põhinevaid nähtusi, riistapuid ja vahendeid. Käesoleva ülevaate teemaks on optika kui täppisteaduste valdkond ning sellel põhinevad rakendused, sh aparaadiehitus. Optikaga haakub ka rida teisi teadusvaldkondi, ühistest uurimisvahenditest kuni kattuva probleemistikuni välja – tahkiseteooria, materjaliteadus, bio-, atmosfääri- ja keskkonnafüüsika. Nimetatute kohta on ülevaated leida siinsamas kogumikus, mistõttu antud artiklis on puudutatud neid valdkondi seoses optikaga vaid üksikute täienduste tegemiseks.

Tänapäeva maailmas, kus materiaalse ja vaimse kultuuri produkte on lõpmata palju ja kõik pretendeerivad inimeste huvile ning ajale – mis on lõplik ressurss –, peetakse tähelepanuväärseks midagi vaid siis, kui sellega seostub *brand*, nimi, pikk traditsioon, kuvand, legend või müüt, mis ergutab fantaasiat. Seepärast küsigem – kuna Nobeli preemia on alles tulevik –, on’s meil minevikust midagi legendaarset leida? Jah on – me võime tõepoolest rinda ette ajades hüüda:

*oli küll, oli küll meil säärane mees,  
teleskoop taevani,  
juured madalas rannikuvees,*

kui parafraseerida P.-E. Rummo luuletust “Ikka Liivist mõteldes”. See mees oli Naissaarel üleskasvanud eestlane Bernhard Schmidt, kes Saksamaal töötades tuli 1930. a geniaalsele ideele täiustada teleskoopi erilise, kujutise moonutusi korrigeeriva optikaelemendiga, mille pinna võrrandi ta tuletas ja klaasis ka realiseeris – tollal vaid

fanaatikule jõukohase, ülimalt täpsust nõudva vaevarikka lihvimistööga. Kasutades vaid üht kätt, sest parem käelaba oli tal puudu Naissaare päevil ühe oma järjekordse leiutisega katsetamisel juhtunud õnnetuse tõttu. Schmidti kaamera muutis tähekujutised seninähtamatult teravaks ja selgeks ning põhjustas optilises astronoomias murrangu, mille tunnustuseks anti ühele väikeplaneedile tema nimi. Aastakümnete jooksul on Schmidti süsteemi teleskoope üles pandud mitmes observatooriumis, sh “Big Schmidt” Mount Palomaris Californias 1948 ja maailma suurim – Schwarzschild’i observatooriumis Saksamaal 1960. Laiale publikule sai tuntuks “Schmidti lääts” esimese põlvkonna televiisorite pildi suurendajana.

Aga, olgem objektiivsed, Eesti optikast kui sellisest on põhjust rääkida ikkagi alles alates 1950ndatest, mil Leningradist Tartu Ülikooli rektoriks tulnud Feodor Klement asus siin eksperimentaalseid luminescentsüüuringuid arendama. Vahemärkusena – vastupidi tänasele teaduse juhtimise paradigmat oleval tollane rektor olnud lausa legendaarselt tagasihoidlik ülikoolile raha taotlemises, hoides aga samas ära ülikooli provintsipedinstituudistumise. 1960ndail pani TÜ teoreetilise füüsika kateedri juhataja Paul Kard oma õpilastega aluse matemaatilise laineoptika arendamisele ja üldfüüsika kateedri juhataja Kalju Kudu elektrilahenduses gaaside helendumise uurimisele Eestis. 1973 asutati tollase TA asepresidendi Karl Rebase, erialalt optikateoreetiku, eestvõitlemisel TA Füüsika Instituut (FI), kusjuures asjaajamisel oli tugevaks argumendiks Valdur Tiidu aparaadiehituslaboris loodud ja korduvalt kosmosesegi lennutatud optiline teadusaparatuur. 1980ndaiks oli FIst kujunenud NLis väga arvestatav alusuuringute ja laseraparatuuriarenduse kaubamärk, olles ka rahvusvahelises mastaabis tuntud teaduskeskus

optika ja spektroskoopia alal. Tolle perioodi tähttulemustena võiks nimetada kuuma luminesentsi nähtuse (ametlikult NLs *otkrõtije*'na registreeritud) ja spektraalsätkamise nähtuse avastamist (vt lähemalt tahkiseteeoriate ja materjaliteadusele pühendatud ülevaateist), valgusvälja täiuslikku salvestust ja taasesitust võimaldava nn aeg-ruumilise holograafia väljatöötamist jt. Rahvusvahelisest tunnustusest räägib ka asjaolu, et seoses siinsete uuringutega Eestist alguse saanud konverentside seeriad *Ultrafast Processes in Spectroscopy* ja *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications* ehk *Spectral hole burning (SHB): scientific and practical applications* on aastakümnetega maailmale ringi (Taipeist Taiwanil kuni Montana osariigini USAs) peale teinud ning neid nimetusi *Google*'sse toksides tuleb välja poolteist tuhat veebilehte. Põhjaliku ülevaate Eesti täppisteaduste seisust ja mõjufaktorist maailmateaduses aastail 1960–1990 võib leida autori artiklist TA 60 a. juubelile pühendatud kogumikus (1998).

Alates 1990ndaist on Eesti täppisteaduste produktioon rahvusvahelisel teadusturul, sh optika alal, oluliselt kasvanud. Alljärgnevas tutvustame üht-teist viimasel kümnel-viieteistkümmel aastal tehtust.

#### OPTIKA TARTU ÜLIKOOLI FÜÜSIKUMIS

Füüsikum kui TÜ Füüsika Instituudi (TÜFI, enne 1997 Eesti TA FI) ja TÜ füüsikaosakonna ühendus on riigi peamine füüsikaalase teadus- ja õppetööga tegelev institutsioon, mille saavutusi kajastab üheksa ülevaateartiklit käesolevas kogumikus. Püüame anda ettekujutuse mõnest eelkõige optika alla klassifitseeruvast uurimissuunast füüsikumis, millest eelmistes artiklites juttu veel polnud.

#### INTRIGEEERIVAD VALGUSLAINED

Viimastel aastatel mitte ainult füüsikaajakirjad vaid isegi maailma juhtivad ajalehed avaldavad teadusuudiseid “aeglasest valgusest”, “seisatud valgusest” ja superluminaalselt, st piirkiirusest  $c = 299792,458$  km/s kiiremini või koguni ajas justkui tagurpidi liikuvaist valgusimpulssidest.

Otsisõnapaari “slow light” sisestades viitab *Google* 0,372le miljonile veebilehele, seda on kõigest 250 korda vähem kui veebilehti fraasiga “Da Vinci code”. Ehkki sedasorti eksperimentitulemused paistavad füüsika alustõdedega intrigeerivas vastuolus olevat vaid pealiskaudsel käsitlusel ja tegelikult sellised efektid olid vähemasti põhijoonetes teoreetiliselt teada juba möödunud sajandi algupoolel, on selle temaatika kuumaksminemisel selged põhjused. Esiteks – vastav laseroptiline eksperimenteerimistehnika on viimasel kümnendil jõudsalt arenenud, edasi – need uuringud lubavad uusi läbimurderakendusi optilises sides ja kvantinfotehnoloogias ning – *last but not least* – niisugustes katsetes kumab fantaasiat ergutavat intriigi, mida saab mõjusalt “müüa” laiale publikule, aga ka uuringute rahastajaile.

Juba 1980–90ndate vahetusel tehti Eesti TA FI kristallide spektroskoopia laboris “aeglase valguse” katseid antratseni- ja pooljuhtkristallides ning spektraalsätkamisega spetsiaalselt disainitud materjalides. Paraku laboris need uuringud häabusid enne 1990ndate keskel alanud üleilmset selle temaatika buumi, sest tegijad lahkusid – kes erafirmasse, kes rektoriks või muiks teadusadministraatoreiks.

Kuid samas FI laboris võeti ette uus, teadusperioodikas tollal vaid mõne teoreetilise artikliga esindatud uurimissuund. Tegeldakse teistel põhjustel superluminaalsete ning teistsuguste intrigeerivate omadustega valguslainetega, mis levivad mitte enam ühedimensionaalselt, nagu see toimub tavalises laserkiires või valguskius, vaid ruumiliselt. Järgnevalt asjast aimu andev selgitus.

Tavatingimustes täidab valgus kogu ruumi. Isegi läbi väikese augu tungiv päikesekiir või laserikiir ei saa olla kuigi peenike, sest ta on tegelikult valguslainete kimp, mis levides hajub – seda järevalt, mida peenem on kimp oma taljealas – nagu see on juba lainete loomuses. Ometi saab, tundes täpselt lainete moodustumise füüsikat ja matemaatikat, lainetele omast hajuvust üle kavaldada ning tekitada selline liitlaine, et kogu ruumi täitvast valgusest moodustub vaevumärgatava toruja

valgushalo sees leviv üksainus mikronite suurusjärgus läbimõõduga ere hajumatu valgusniit – nn Besseli kimp –, mis muutumatult kas või sadade meetrite peale ulatub. Kui liita omakorda kokku kõikvõimalike eri värvustega Besseli kimpe, saame valge impulsi, millel mitte ainult ristlõige vaid ka pikiulatus on mikronite suurusjärgus ja mis levib nagu valgusenergiakuul – ilma laiali valgumata. Siiski, valgus pole tina, laineid ei saa suvaliseks kuuliks kokku valada ning sellele füüsikatõele jäävad viitama X-kujulised haarad valguskuuli pikiläbilõikes (vt joonis 1).

Matemaatika terminites selgitus X-tüüpi lainele võiks kõlada nii: see on superluminaalne levi – invariantne mittesingulaarne lokaliseeritud superpositsioon ruumis  $R^3$  antud lainevõrrandi nii hilinevaist kui ka ennetavaist Greeni funktsioonidest. Füüsikuharidusega lugejale võib vihjeks lisada, et tuumareaktorite jahutusvees jälgitava Čerenkovi efektiga formaalses vastavuses on siin tegemist vaakumis ülevalguskiirusega liikuva laengu kiira-



Joonis 1.

Nii paistaks laialivalgumatu X-tüüpi valguslainepulss oma ülevalguskiirusega lennul küljelt pildistatuna. Lääts sümboliseerib keerukat registreerimistehnikat, mis funktsioonilt on nagu mikrofotoaparaat katiku säriajaga suurusjärgus  $10^{-15}$  sec ja mis registreerib valgusenergia jaotust ruumis suvalisel ajahetkel.

tava elektromagnetilise koonilise lööklaineväljaga, kuid laeng ise pole mikroosake vaid Huygeni tüüpi sekundaarne neel-allikas laineimpulsi tsentris.

Kui 1997. a sügisel allakirjutanu avaldas füüsika esiajakirjas *Physical Review Letters* koos tollase doktorandi, tänavuse Eesti Teaduse Populariseerimise auhinna laureaadi, füüsikabussi “isa” Kaido Reiveltiga artikli X-lainete esmakordsest eksperimentaalsest registreerimisest, oli Eesti äriilm parajasti depressioonis esimesest Eesti börsikrahhist. Indeksi TALSE vaba langemise uudistest tüdinud meedia avastas, et ka teadus võib uudisekännise ületada. Eesti Päevaleht pani oma teadusajakirjaniku loo X-lainetest esiküljele ja see artikkel (<http://www.epl.ee/artikkel.php?ID=26836>) sai trükimeedia aastapremia. Kaks füüsikut kutsuti linti läbi lõikama Tallinna ühe uue pangahoone, mil helikopteri maandumisplats katusel, avamispeole. Seda panka enam pole ammu... Niipalju siis Eesti kapitali koostööst Eesti teadusega 1990ndail.

Aga artiklid teadusajakirjades unustusse ei vajunud. *Physics Today*, mis on füüsikamaailma ühendav üldloetav ajakiri, nagu seda näiteks on *Forbes* äriilmas, 2004 oktoobrinumbri rubriigis *Search and Discovery* kirjutab toimetuse ajakirjanik itaallaste värsketest tulemustest X-lainete kohta, meenutades eestlaste pioneerlikke 1997. a eksperimente sel alal väljenditega *the Tartu group*, *the Tartu setup* jne.

Tartus arendatud uurimistööd laialivalgumatute valguslainete alal tunnustati 2000. a Eesti Vabariigi teaduspreemiaga.

Laialivalgumatute valguslainete praktilised rakendused on tulevikutehnoloogias. Kuid juba eelmisest kümnendist kasutatakse Besseli kimpe näiteks eriti täpsetel nivelleerimistöodel suurehitustel ja mujalgi, kus õhku on vaja tõmmata üle pika vahe-  
maa ideaalne sirge suurema täpsusega kui seda võimaldab tavaline laserikiir. Spetsiaalsete hologrammidega tekitatakse teatavas mõttes vindiga levivaid nn kõrgemat järku Besseli kimpe, millel on must auk – ühevärvilisel kiirel on nullise väljatugevusega õõnsus keskel või valge X-lainekuulike omandab mikroskoopilise sõõriku kuju. Nii-

sugune valguslaine on võimeline haarama aineosakesi nagu valguslõksu ning lisaks edastama osakesele pöördliikumist – nanotehnoloogias vajalik manipulatsiooniooperatsioon.

FI lasertehnika laboris kasutatakse Besseli kimpe täpse ja tundliku tööriistana aatomite energiasundite uurimiseks mittelineaarse spektroskoopia vahendusel. Tulemusi avaldatakse reeglina *Physical Review's*, mis näitab uurimuste taset.

FI kristallide spektroskoopia laboris õnnestus muuhulgas, põhiõppe üliõpilaste osalemisel, teostada X-lainetega omandatud *know-how*'ga n-õ tehnoloogiasire füüsikavundamendi abstraktsetesse sügavustesse. Nimelt sai koostöös Poola akadeemikust füüsikateoreetikuga ümber lükatud ühe tänapäeva füüsika täpseima fundamentaalteooria – kvantelektrodünaamika õpikutes aastakümneid ühtmoodi esitatud footoni ruumilise lokaliseeritavuse käsitus ning asendatud see põhimõtteliselt uue ja rakenduste jaoks enamlubavamaga.

**KÜLMUTATUD VÄÄRISGAASIDE KUUM HELENDUS**  
FI madalate temperatuuride laboris – mida on nimetatud ka Eesti tegelikuks külmapooluseks – on optilis-spektroskoopiliste eksperimentaaluuringute osas viimase kümnendi huvitavamaiks osutunud absoluutse temperatuuri nulli lähedal tahkeks jahutatud väärisgaaside kuuma luminesentsi alased tulemused (vt joonis 1 I. Tehveri artiklis). Allakirjutanu hindab neid töid ja nende autoreid eriti veel põhjusel, et nad patriootlikult ja ainsaina FIs on viimaseil kümnendil hoidnud värskest lehvimas siinse prioriteedi lippu kuuma luminesentsi alal. Nimelt, varsti pärast selle nähtuse avastamist ja talle nime andmist FIs 1960ndate lõpus muutus mujal maailmas populaarseks kuuma luminesentsi uurimine pooljuhitudes. Nii lahkus siin ristitud laps laia maailma teiste erialade suure *community*'sse ja tema FI päritolu mäletatakse nüüd kümnendite möödudes vaid mõnes lähemas erialaringkonnas. Veelgi vähemates, kui poleks nimetatud tulemusi väärisgaasidega.

Siit, muide, moraal kõrva taha panna tulevastele avastajatele: ei tasu välja mõelda nähtusele head

selget ja tabavat füüsikalist nimetust, vaid tuleb teda tähistada lohiseva ja segase määratlusega. Seda tsiteerida üritades esimesed teistest uurimiserühmadest viitajad vihastuvad ja ehk ristivadki nähtuse lühidalt teie liignimega, kust see siis sellisena teie rõõmuks ja igaveseks auks käibele lähebki...

#### NAHAHAIGUSTE LASERRAVI

FI madalate temperatuuride laboris töötati 1990ndail koos Tartu laserifirmaga ESTLA ja TÜ Nahahaiguste Kliinikuga välja laserraviseade nahahaiguste, nagu akne, ekseemid, psoriaas, “portveini plekid”, troofilised haavandid, jt raviks. Originaalne vaseaurudel töötav ja intensiivse bioaktiivse toimega rohelist valgust andev laser oli testitud Helsinki Meditsiiniuuringute Keskuses ja juurutati kliinilisse praktikasse TÜ kliinikus (üle 200 patsiendi kuus).

#### GAASLAHENDUS – VÄLGUST

##### PLASMAUURINGUTENI

TÜ füüsikaosakonna eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituudi gaaslahenduslaboris uuritakse, võiks öelda, välku kodustatud-kontrollitud tingi-



Raviotstarbeline Cu-laser FIs.

mustes. Põhitähelepanu pööratakse elektrilahenduse initsieerimisele ja arengule kõrge rõhu all olevates gaasilistes keskkondades ja gaaslahendusplasma termodünaamiliselt mittetasakaalulisele olekule. Viimane on huvitav ja paljulubav selle poolest, et leiavad aset suunatud keemilised protsessid uute ainete tekkeks.

Töörühm on saanud oma ala tuntud tegijaks, millest annab tunnistust kas või fakt, et Jaapanist alguse saanud konverentsideseeria kõrge rõhu ja madala temperatuuriga plasma keemia alal, nimega *Hakone*, kaheksas sümposium toimus 2002. a tartlaste korraldatuna Pühajärvel.

Uuringute praktilise kõrvalproduktina on aidatud muuseumidel taieste pinda puhastada laserablatsioonil ning valmistatud õhupuhasteid kahjulikest lämmastikoksiididest vabanemiseks, selles suunas on käimalükkamisel eri uurimisprojekt.

Kuid gaaslahenduse töörühmale tuleb tähelepanu pöörata veel ühel, globaalse energeetika kriitilisest arengutest lähtuval erilisel põhjusel. Nimelt valitses maailmas 1950–60ndatel plasmafüüsikute



Kõrgsageduslahendus (20 MHz) laboratooriumiõhus.

seas lootus, et veel natuke uurimistööd ja juhitava termotuumasünteesi (fusiooni) probleem leiab kohe-kohe lahenduse. Nõukogude Liit oli tollal väga tugev tegija sel alal, töötati välja *Tokamak* – plasmareaktor magnetväljast “seintega” ning paljudes teadusinstituutides üle kogu maa töötasid nii või teisiti plasmafüüsikaga tegelevad laborid. Eestis oli selliseid vähemalt kolm – üks TA Elektro- ja Termofüüsika Instituudis (hilisemate Energeetika Instituudi ja Mereinstituudi eellane), üks koguni TA Keemia Instituudis ning ainsa praeguseks ellujäänuna kõnealune gaaslahenduslabor TÜs. Ning nüüd, mil ajalugu on teinud spiraaliringi ja Prantsusmaal hakatakse rahvusvahelise megaprojekti ITER korras püsti panema energiat tootva *Tokamak*’i prototüüpi, lõövad Tartu gaaslahendusplasmafüüsikud selles kaasa EFDA (*European Fusion Development Agreement*) raames.

#### GAASID LASERI TÖÖKESKKONNANA

Haruldaste omadustega gaase jugades ja impulss elektrilahendustes uuritakse FI lasertechnika laboratooriumis, eesmärgiga töötada välja tõhusamaid töökeskkondi nn eksimeerlaseritele. Neis annavad tugevat ultraviolettkiirgust vääriskaaside vaid ergastatud olekus eksisteerivad ühendid – sarnased nendega, millest oli eespool juttu seoses kuuma luminesentsi uuringutega.

Laboris mitmesuguste moodsate spektroskoopiliste diagnostikaseadmetega, nagu nanosekundilise katiku ja võimendiga laengsidestuseade (ICCD) jt, teostatud uuringud aitasid oluliselt kaasa sellele, et koostööpartner – Tallinna firma NEWEKS – on suutnud välja töötada eriti konkurentsivõimelisi eksimeerlasereid ning müünud neid laia maailma sadu komplekte, sh sellistele nõudlikele klientidele nagu USA riiklikud ametkonnad.

#### OPTIKA TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO LIS

LASEROPTIKA FÜSIoloogilistes uuringutes TTÜ matemaatika-loodusteaduskonna biomeditsiinitehnika keskuses on välja töötatud meetod, milles langevate ja uuritavast keskkonnast peegelduvate laserkiirte interferentsi abil registreeritakse liikumiskiirused ja -suunad. See meetod või-



maldab uurida vere voolamist soontes, pulsilöö- kide dünaamikat jms. ning on rakendatav kardio- loogilises diagnostikas. Loodud seadmete proto- tüüpe (Tensio Trace jt) on demonstreeritud rah- vusvahelistel messidel.

#### VARJATUD JÕUDUDE VISUALISEERIMINE

Igäüks on kas ise käinud mingisugusel tomo- graafilisel uuringul – näiteks magnetresonantsto- mograafi all, mille täpne nimi on, muide, tuuma- magnetresonantstomograaf, või vähemalt näinud filmist, kuidas inimese kehaosast tehakse kolme- mõõtmeline kujutis. Samamoodi saab valguse neeldumise kaudu kaardistada neelavate lisandite paiknemist enam-vähem läbipaistvas kehas. Hoo- pis keerulisem juba ainuüksi matemaatilisest kül- jest on aga tomograafia, kus keha igas punktis toi- mub valgusvälja võnkumistasandi kallutamine ehk polarisatsiooni muutmine. Seda tingivad igati läbi- paistvas kehas näiteks mehaanilised pinged, mis visualiseeruvad alles polarisatsioonitundlikus vaat- lus- ja registreerimisseadmes – polariskoobis.

TTÜ Küberneetika Instituudi fotoelastsuse labor on muuhulgas Springeri kirjastuse poolt 1993. a avaldatud monograafia kaudu tuntud kui klaas- toodete jääkpingete mõõtmiseks sobivaima nn in- tegraalse fotoelastsusmeetodi arendaja. Laboris on välja töötatud arvutijuhitav polariskoop, mis ka- sutaja abita optimeerib mõõtmised, lahendab vä- ga komplitseeritud matemaatilise ülesande, milles põimuvad laineoptika ja tensorvälja tomograafia meetodid, ning esitab kas või tehase tootmisliini juures operaatorile pildi toote nähtamatutest sise- pingetest. Labor teeb lepingulisi töid maailma tun- tud klaasifirmadele ja kineskoopide tootjaile. Lähemalt on labori töödest juttu Teadusmõtte sarja esimeses, tehnikateadustele pühendatud kogumi- kus, laborist pungunud firmast aga allpool.

#### KÕRGTEHNOLOOGILISED OPTIKAFIRMAD EESTIS

Siin tutvustatavate Eesti turumajandusse siirdu- mise aastatel loodud firmade põhitegijad on reeglina pärit endistest TA Füüsika Instituudist, Elektro- ja Termofüüsika Instituudist ning spetsi-

aalsetest konstrueerimisbüroodest, olles praegugi viljakas koostöös oma endiste kolleegidega tea- duslaboreist.

Estla Ltd.

<http://www.estla.com>

Asub Tartus, 1988 pungunud FI lasertechnika labo- ratooriumist. Töötab välja ja müüb põhiliselt Lää- ne-Euroopa turul laseroptilist aparatuuri teadus- uuringute, biomeditsiiniliste rakenduste ja ka la- seršõude jaoks. Toodangu tasemest annab tunnis- tust näiteks Brüsselis peetud uusimate teaduse- ja tehnikaalaste saavutuste näituse Heureka'1996 kuldmedal.

Koos samuti Tartus asuva biotehnoloogiafirmaga Asper (<http://www.asperbio.com>) on loodud gee- nitestide tegemise riist – mikrokiibi lugeja "Ge- norama" mida on juba üle kümne komplekti müü- dud, sh mitu USAsse. Tegemist on keeruka opti- kaseadmega, mis sisaldab nelja laserit, kõrgekvali- teedilist laengsidestuseadet (CCD) ning nutikat optikaskeemi täielikul sisepeegeldusel, pluss ori- ginaalne tarkvara genotüübi automaatseks regist- reerimiseks-tuvastamiseks.

Neweks Ltd

<http://www.excimer.ee>

Asub Tallinnas, 1991 asutas kunagine FI kristal- lide spektroskoopia labori laseriinsener Arnold Vill. Lõõnud läbi ja domineerib oma turuniššis kompaksete eksimeerlaseritega tööstuslikeks, me- ditsiinilisteks ja teaduslikeks rakendusteks. Müü- nud üle pooletuhande aparadi niisugustele nõud- likele klientidele nagu NASA, US NAVY, Los Alamos National Laboratory, Ames Laboratory, Lawrence Livermore National Laboratory jt.

LDI – Laser Diagnostic Instruments

<http://www.lds.com/>

Asub Tallinnas, harukontoriga Kanadas, asutatud samuti 1991 ja on meie suurim laseroptilise aparatuuri ja vastavate diagnostikameetodite arendaja. Hea näide kodumaise suurkapitali mõjuvast rollist tõeliselt teadusmahuka tootmise arendamisel. Saa- nud arvukalt diplomeid ja medaleid rahvusva- helistelt tehnoloogiamessidelt ja organisatsiooni-

delt oma lidarite jt keskkonna optilise monitooringu seadmete eest, aga ka näiteks Brüsselis 2002. a toimunud teaduslik-tööstusliku innovatsiooni alasel maailmanäitusel EUREKA kuldmedali lasermeditsiiniaparaadi MARIA ja vastava meetodika loomise eest tuberkuloosi (k.a antibiootikumiresistentse) raviks.

Paraku on LDI oma lidaritega ka ilmekaks näiteks ütlusele: “Ükski prohvet pole kuulnud oma maal.” Ameerikamaal ta võidab veekogude õlireostuse lennukitelt avastamise aparatuuri võrdlusteste ja hankekonkurssi, aga Eestis... Eestis avastatakse õlireostus alles selle “ootamatul” randajõudmisel ja siis ohitakse, et oh oleks pidanud ikka mõne väljamaa peene riistapuu sisse ostma. Avalikkus elab kaasa lindude pesemisele ja saab televiisorist teada selle kangelasliku töö tehnoloogia üksikasju. Omamaise firma olemasolust, kelle toode võinuks aidata reostust juba avamerel avastada, saadakse teada aga alles tänu meie tipp-teleajakirjanike läbiviidud uurimistöele. Kas riigi asjaomastes ametkondades saadi Eesti oma lidarist teada enne või pärast “Pealtnägija” saadet?

OÜ GlasStress

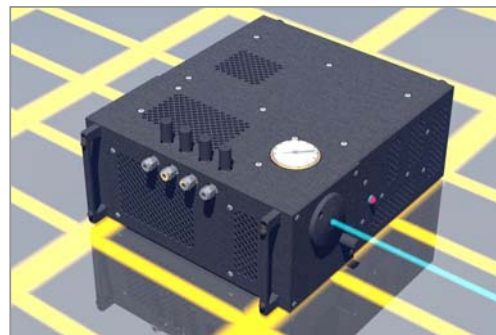
<http://www.glasstress.com/index/home.htm>

Asutatud 2003 Tallinnas. Loodud TTÜ Kübernetika Instituudi fotoelastsuse laboratooriumi baasil. Spetsialiseerunud klaasi jääkpingete mõõtmise tehnoloogia arendamisele, selleks aparatuuri tootmisele, sellealasele koolitusele ja konsultatsioonidele.

Valmistab automatiseeritud transmioonpolaroskoopi AP-06C jääkpingete mõõtmiseks fotoelastsustomograafiaga keeruka kujuga klaastoodetes, nagu pudelid, joogiklaasid, ravimiampullid, kinesiograafid jne. Seda aparati kasutavad paljud suured klaasifirmad (Saint-Gobain, Pilkington, Schott jne).

Teiseks tooteks on hajunud valguse polariskoop SCALP jääkpingete mõõtmiseks arhitektuurilise klaasi paneelides ja autoklaasides.

Firma korraldab igal kevadel rahvusvahelise klaasi pingete suvekooli.



Neweks'i uusim kompaktne (vaid 14 kg) eksimeerlaser PSX-501.



LDI lidar monitoorimas merd läbi lennukipõranda.

## KOKKUVÕTTEKS

Oma loomevõime apogees avaldas B. Schmidt soovi tulla oma tööd jätkama Tartu Ülikooli. Aga ei läinud nii helgelt, nagu lõpeb meie rahvuseepos: “Küll siis Kalev jõuab koju...”. Talle öeldi ära – eestlasest optikageeniusele ei leitud tagasihoidlikele palgasoovidele vaatamata rahvusülikoolis kohta... See keeldumine jääb Eesti Vabariigi teaduspoliitika kui sellise süümele, nagu ainsastki püssipaugust keeldumine aastail 1939–40 jääb Eesti Vabariigi pärispoliitika ajalukku igavesti kummitama.

Ega tänanegi teaduspoliitika pole immuunne lühinägelike või kitsarinnaliste otsuste suhtes, eriti kui raha kipub varjutama muid väärtusi. Eesti teaduse arendamise strateegilistes dokumentides loetletud prioriteetsete valdkondade hulgas optikat ilmutatud kujul kirjas pole. Ja rahajagamise rituaalide täitjad ei pruugi alati teada, et optika on nimetatud prioriteetade sees, all ja taga... Siiski olen kindel, et 15 aasta pärast on palju uut ja huvitavat, millest kirjutada käesolevast pikem ülevaade Eesti optikateadusest ja -tehnoloogiast. Sest optika on vajalik alati – oli hinnas nii aegadel, mil nõuti panust pommi või taheti teadlasi atradeks taguda, kui ka tulevikus, kus *alma mater* lubab toita ja katta vaid selliseid teadlasi, kes talle puukidena mammonat kokku kannavad. Igaühele arusaadavalt vajalik – sest optika tegeleb valgusega ja pärineb kreekakeelsest sõnast “nägemine”.

## KIRJANDUS

Käesoleva kogumiku suunitluse ja artikli piiratud mahu tõttu tuli loobuda siinkohal kirjanduseviidete loetelust. Pealegi, tingituna Eestis viljeldavate optikaalade mitmekesisusest, olnuks raske teha valikut suurest hulgast artiklitest, mis ilmunud laias väljaannete spektris – alates tippajakirjadest, nagu *Physical Review Letters*, *Physical Review*, *Optics Letters*, *Optics Express*, *Journal of the Optical Society of America*, jt, ning lõpetades eestikeelsete poolpopulaarsete ülevaadetega kas või Eesti Füüsika Seltsi aastaraamatuis või aimeartiklitega “Horisondis”. Tegelikult saab tänapäeval tänu Internetile huvilise lugeja suunata algal-

likatega tutvuma ilma pikkade viidete-loeteludeta. Teadusjuhtide, riigi rahajagajate ja raamatukogude infotöötajate ühispingutuse tulemusena on olemas juba hea mitu aastat tasuta juurdepääs bibliograafilisse andmebaasi *Web of Science*, mis seob meid operatiivselt, igaühe enda töölaualt maailma teadustoodangu vereringega ning näitab ka eesti autorite panust sellesse. Niisiis, Eesti aadressiga ja tervenisti või osaliselt optika valdkonda liigituvate ja viimase 10–15 aasta publikatsioonide enam-vähem esindusliku nimekirja saab kätte *Web of Science*’st päringuga alljärgnevate autorinimedega-märksõnadega.

Muidugi ei hõlma see nimekiri kõiki optika alal publitseerijaid Eestist – välja pole toodud paljusid nimetatute kaasautoreid, ega ka vaadeldud ajavahemikul vähese produktiivsusega autoreid. Siiski, nende märksõnadega, milles initsiaal komata taga just nii nagu vastaval andmeväljal, peaks olema võimalik kiiresti leida ja – tänu samuti *on-line* ning enamasti tasuta juurdepääsuga artiklite täistekstidele – huvilistel ka tutvuda kõigi oluliste Eestist maailma teadusperioodikasse läinud töödega optika või sellega haakuvates valdkondades. Seejuures iga artikli “turuväärtust” näitab talle tehtud viitamiste-tsiteeringute arv. Füüsikas on artikli mõjukus üle rahvusvahelise keskmise taseme, kui see arv kümnekonna avaldamisjärgse aasta sees kasvab kümnest suuremaks.

Olulisemad Eesti autorid:

Aaviksoo J., Aben H., Adamson P., Ainola L., Aints M., Anton J., Avarmaa T., Babichenko S., Erme E., Errapart A., Freiberg A., Haljaste A., Haller K., Hinrikus H., Hizhnyakov V., Jaaniso R., Jalviste E., Kaarli R., Kasikov A., Kask P., Kikas J., Kink R., Kirm M., Laan M., Laisaar A., Liidja G., Lippmaa E., Lushchik A., Lushchik C., Muring K., Meigas K., Mets U., Nagirnyi V., Ollikainen O., Palm V., Paris P., Plank T., Peet V., Poryvkina L., Ratsep M., Rebane I., Rebane K., Reimand I., Reivelt K., Renge I., Saari P., Selg M., Sild O., Sildos I., Suisalu A., Sonajalg H., Zazubovich S., Tehver I., Timpmann K., Treshchalov A.

# ATMOSFÄÄRI JA MERE DÜNAAMIKA

*Jüri Elken*

Tallinna Tehnikaülikooli meresüsteemide instituut

*Aarne Männik, Rein Rõõm*

Tartu Ülikooli keskkonnafüüsika instituut

Meri ja atmosfäär on need kaks substantsi, mis oma pideva liikumise ja teisenemisega kujundavad meie elukeskkonna. Järgnevas anname ülevaate Läänemere dünaamika-alastest uuringutest Tallin-

## MEREDÜNAAMIKA

Kaasaegne Läänemeri kujunes oma praegustes piirides välja alles umbes 7500 aastat tagasi, kui pärast jääaega ning geoloogilisi muutusi jäid ühenduseks Põhjamerega kitsad ja madalad Taani väinad. Tüüpiliselt meie kliimavööndi sisemerele, kus aurumine ja sademed on ligikaudu tasakaalus, toimub merevee magenemine jõgede juurdevoolu arvelt, mis koguneb eelkõige Põhjalahe ja Soome ning Liivi lahe valglatest.

### LÄÄNEMERE VEE- JA AINEVAHETUSPROTSESSID MUUTUVATES KLIIMATINGIMUSTES

Mage- ja soolase vee allikate paiknemine Läänemere erinevates nurkades toob endaga kaasa estuaarile tüüpilise suuremastaabilise dünaamika ning vastavad soolsuse ja ökosüsteemi olekumuutujate gradiendid. Hoolimata väikesest keskmisest sügavusest – 59 m – on Ava-Läänemeri püsivalt kihistunud ning soolsuse hüppekiht (halokliin) paikneb mere lääneosas sügavustel ca 40 m ning Gotlandi basseinis ja avamere põhjaosas 60–80 m. Mere mõõtmel on võrreldes barokliinse Rossby deformatsiooniraadiusega<sup>1</sup> niivõrd suured, et Läänemeres esinevad ookeanile tüüpilised pikaajalised füüsikalised nähtused nagu mesomastaapsed

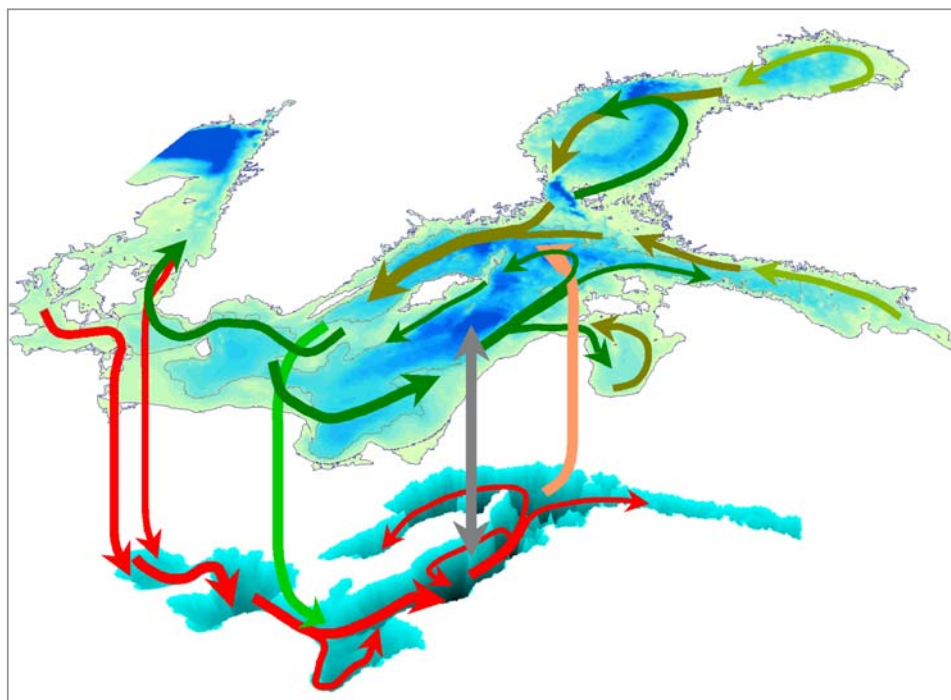
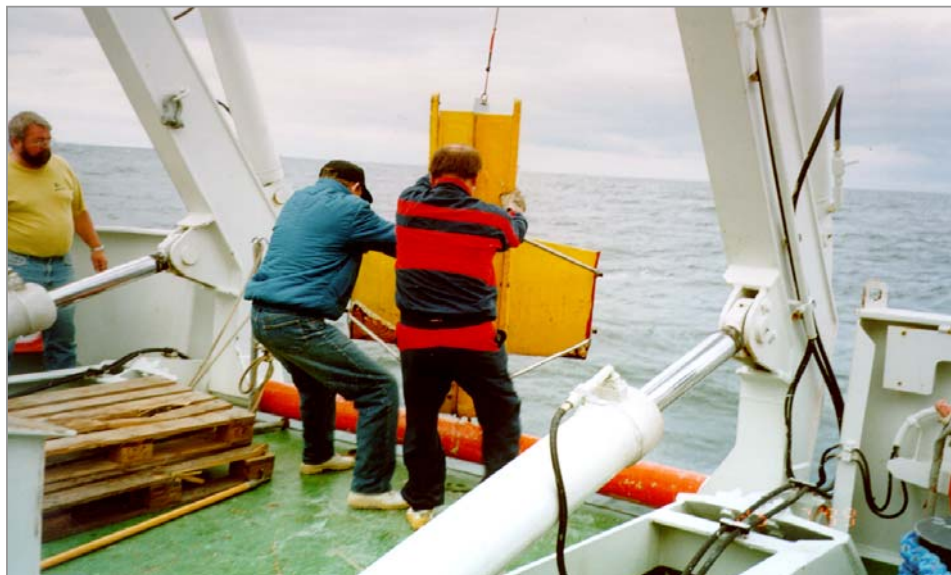
<sup>1</sup> Maa pöörlemise mõjule kohandumist iseloomustav horisontaalmastaap, pika gravitatsioonilise siselaine faasikiiruse ja Coriolis' e parameetri suhe, Läänemeres vahemikus 1,3–7 km.

na Tehnikaülikooli Meresüsteemide Instituudis ning atmosfäridünaamika uuringutest TÜ Keskkonnafüüsika Instituudis koostöös Eesti Meteoroloogia ja Hüdroloogia Instituudiga.

keerised, frondid ja jugavoolud ning termohaliinne peenstruktuur. Eesti merefüüsikud on nende nähtuste uurimisel Läänemeres olnud esimeste hulgas, kasutades 1980ndate alguses Küberneetika Instituudi erikonstrueerimisbüroos välja töötatud uniikaalset pukseeritavat kõrglahutusega mõõteseadet (foto 1), mis on kasutusel siiani. Uuringutega on antud oluline panus Läänemere kaasaegse füüsikalise pildi kujunemisse [Omstedt jt, 2004]. Olgu siin huvitavamate tulemustena märgitud basseini-devahelist veevahetust kontrollivad frondid Soome lahe suudmes [Pavelson jt, 1997] ja Irbe väinas [Lilover jt, 1998], basseini sisemist dünaamikat mõjutavad topograafilised lained Liivi lahes [Raudsepp, Kõuts, 2001; Raudsepp jt, 2003] ja Soome lahe veevahetusskeemi ajutine, tuulest tingitud pöördumine vastupidiseks [Elken jt, 2003].

Läänemere üldine veeringe (joonis 1) on aeglane ning vesi vahetub täielikult umbes 30 aastaga. Põhjamere soolase vee sissevoolud on pulseeriva iseloomuga ning suurte sissevoolude puudumine tõi möödunud sajandi viimastel dekaadidel kaasa tugeva süvakihtide stagnatsiooni – stratifikatsioon nõrgenes, kuid oli siiski piisavalt tugev, et ulatuslikel süvikute aladel tekiks hapnikudefitsiit. Sellised mere oleku pikaajalised muutused on hiljutiste uuringute järgi otseselt seotud atmosfääri suuremastaabilise tsirkulatsiooni muutustega [Omstedt jt, 2004].

Foto 1.  
Laeva järel pukseeritavat ja arvuti poolt juhitud kandurit ("kala") koos temal paikneva sondiga kasutatakse meredünaamika (sh sinivetikate vohamise) täppisuuringutel. Foto Soome uurimislaevalt "Aranda" (2000).



Joonis 1.  
Läänemere veeringe skeem [Elken, Matthäus, 2006].

Kliimamuutustega seotud Läänemere veevahetuse muutused kombineerituna inimõjudega võivad tingida mere ökosüsteemi sageli ootamatut ja ebasoovitavat reaktsiooni. Sinivetikate massiline vohamine viimastel aastatel (näiteks 2002. aasta suvel) on tingitud mitme faktori kokkulangevusest. Põhjamere vee suurema sissevoolu järel ilmeneva tugeva stratifikatsiooni korral on Soome lahes vertikaalne ainevahetus takistatud ning merepõhja lähedal tekib hapnikudefitsiit. Selle tagajärjel vabaneb settest varem akumulunud fosforit koguses, mis võib ületada maismaalt pärineva koguse. Vertikaalsed toitainete vood on mõjutatud fosfori ja lämmastiku kliinide erinevast sügavusest [Laanemets jt, 2004]. Kui tavalised vetikad pole fosfori ülekülluse suhtes tundlikud, siis sinivetikad omastavad lämmastikku õhust, nende vohamist piirab seega fosfori kättesaadavus. Sinivetikate vohamiseks on ühtlasi vajalik kõrge merevee temperatuur, mis tekib päikeseliste ja tuulevaiksete ilmadega. Sel juhul soodustab väiksem segunemine veepinnal sinivetikate pinnakogumite teket. Hoovustega jõuavad avamerel tekkivad pinnakogumid varem või hiljem randa. Sinivetikate vohamise prognoosiks on koostatud hajusloogikal põhinev mudel [Laanemets jt, 2005].

#### KESKKONNAMÕJU MODELLEERIMINE

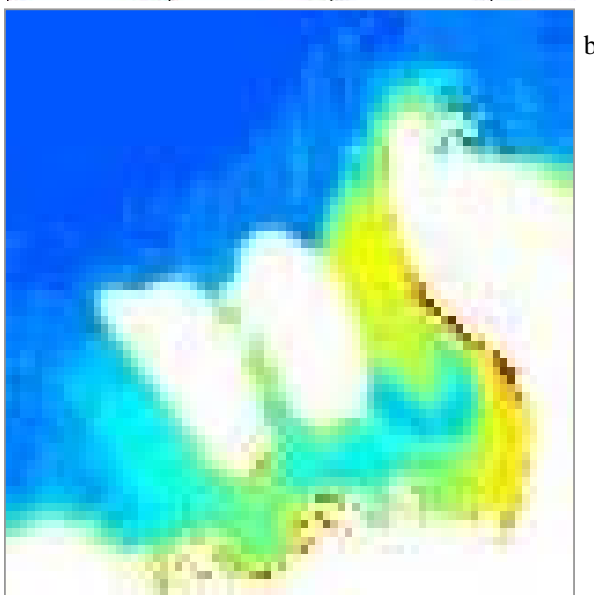
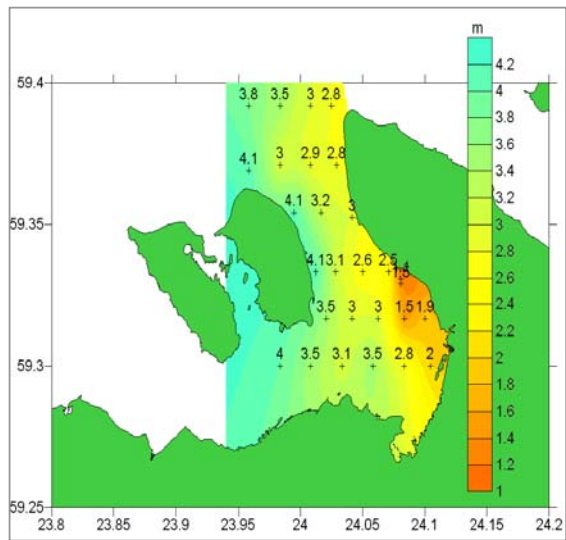
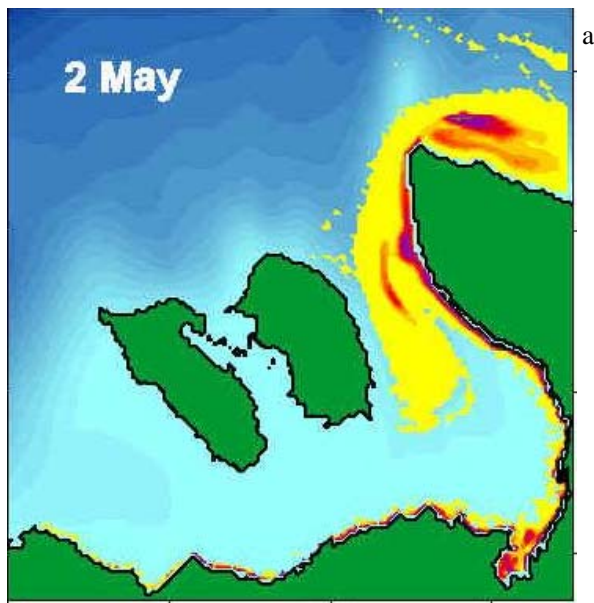
Käesoleval sajandil on ka Eestis juurdunud arusaam, et merekeskkonda mõjutavate tegevuste – sadamate ja teiste vesiehitiste rajamine, merepõhja süvendamine ja kaadamine, merepõhjast liiva kaevandamine, eelpuhastatud heitvete merrejuhtimine jne – korral annab keskkonnamõju modelleerimine täpsemaid tulemusi kui arvamusel tuginevad eksperthinnangud. TTÜ Meresüsteemide Instituudis moodustavad kaasaegsetele seire- ja modelleerimismeetoditele tuginevad tellitavad rakendusuuritud olulise osa instituudi eelarvest.

Vaatleme näitena süvendustöödest tekkinud heljumi ja tema keskkonnamõjude operatiivseire ja -prognoosi meetodite rakendamist Pakri lahes (joonis 2, Tarmo Kõuts, Urmas Raudsepp, Liis Siipelgas). Paldiski Lõuna- ja Põhjasadama laienda-

misega kaasnevad suuremahulised süvendustööd, mille käigus meresetete koostise tõttu (väikesefraktsiooniline muda ja liivsavi) paiskuvad vette suured kogused heljumit, mis hoovuste ja lainete koosmõjul võib levida ulatuslikule merealale, sealhulgas lahe lõunaosas paiknevasse mereelustiku jaoks tundlikusse piirkonda. Uuringutes rakendatakse nii hüdrodünaamilise modelleerimise kui otseste mõõtmiste meetodeid, sh optilisi mõõtmisi ja kaugseiret. Operatiivne heljumi leviku prognoosisüsteem töötas 2003. aasta kevadisel kalade kudemise perioodil. Kuna Paldiski Lõunasadama süvendustööd talvel katkesid seoses raskete jäätingimustega, anti erandkorras keskkonnaluba tööde jätkamiseks kevadperioodil koos kohustusega teostada heljumi leviku operatiivset seiret, vältimaks kudealade kahjustamist. Väljatöötatud ja rakendatud meetodika võimaldas arendajal vältida objekti (Paldiski Lõunasadama laevade sisseõidukanal ja pöördeala) valmimise hilinemist mitme kuu võrra.

#### LÜHIAJALISED MEREPROGNOOSID

Kaasaegsete, mudelitel tuginevate mereprognooside eelduseks on mereseisundi pidev jälgimine ja reaajas toimuv andmevahetus. Koos ilmaprognoosidega kasutatakse operatiivseid vaatlusandmeid mere prognoosimudelite (tsirkulatsioon, sh veetase ja stratifikatsioon, ning lainetus) käivitamiseks. Prognoosimudelid on eriti olulised ohtlike loodusnähtuste (üleujutused, tugev lainetus jne) ning merel toimuvate avariide (sh õlilekked) korral varajaste hoiatuste andmiseks ning tegevuste planeerimiseks. Läänemere mudelprognooside aluseks on HIROMB (*High-Resolution Operational Model for the Baltic Sea*) ning laiemalt koordineerib operatiivset okeanograafiat BOOS (*Baltic Operational Oceanographic System*, [www.boos.org](http://www.boos.org)). Eesti merefüüsikute üheks tegevusvaldkonnaks on lokaalsete kõrgendatud lahutusega mudelite rakendamine Eesti rannikumere kriitilistes piirkondades. Eesti liigendatud rannajoone tõttu on see ülesanne suure praktilise tähtsusega, kuid samas annab ka olulise panuse rahvusvaheliste süsteemide arendamisse.



Joonis 2.

Paldiski sadama laevasõidutee süvendamisel tekkinud heljumi pilve uuringud Pakri lahes:

- a – operatiivselt modelleeritud heljumi levik,
- b – satelliitkaugseire abil määratud valguse tagasipeegeldumine mereveest (spektraalvahemik 620–670 nm, MODIS andurid) ja
- c – *in situ* vee läbipaistvuse mõõtmised Secchi ketta abil.

Kuna merelahtede atmosfääritingimused erinevad suurel määral nii avamerel kui ka maismaal valitsevatest tingimustest, siis on oluliseks töösuunaks

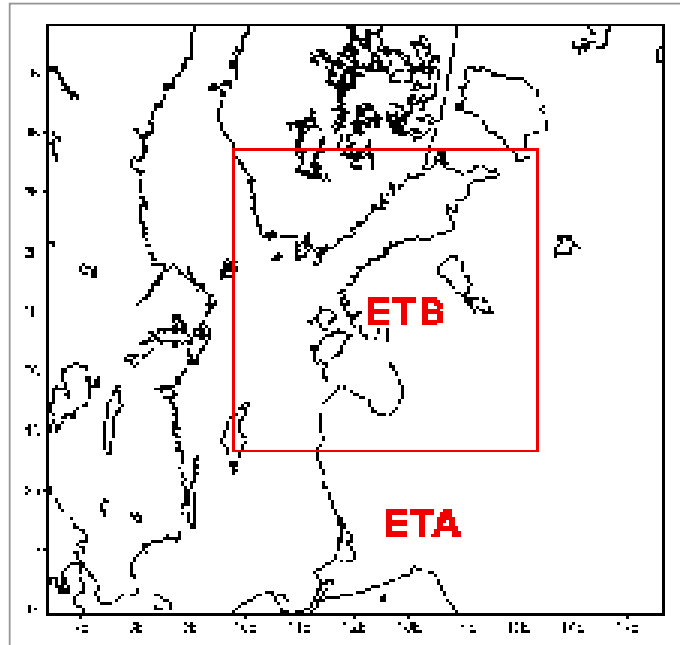
kõrglahutusega numbriliste ilmaprognooside (arendab TÜ Keskkonnafüüsika Instituut) rakendamine koos lokaalsete meremudelitega.

## ATMOSFÄÄRIDÜNAAMIKA

Ilm ja selle ennustamine on inimestele alati huvi pakkunud. See on lihtsasti mõistetav, kuna enamik meie töödest ja tegevustest on otseselt või kaudselt ilmast mõjustatud. Kaasaegse ilmaprognoosi tugeisambaks on numbriline meteoroloogia, mis sisuliselt kujutab endast atmosfääri liikumist kirjeldavate dünaamikavõrrandite lahendamist arvutitega (nn numbrilist integreerimist). Nii käivadki kaasaegne meteoroloogia ja atmosfääridünaamika käsikäes, pakkudes teineteisele probleeme, rakendusi ja lahendusi.

### UURINGUD ATMOSFÄÄRIDÜNAAMIKA VALLAS

Eestis on atmosfääridünaamika kui ilma- ja ilmastikuarvutuste ja -mudelite aluseks olev teoreetiline uurimissuund koondunud Tartu Ülikooli keskkonnafüüsika instituuti (TÜ FKFF), kus on atmosfääridünaamika ja numbrilise meteoroloogiaga tegeletud pisut üle kümne aasta. See on dünaamilise meteoroloogia ajalugu arvestades suhteliselt lühike periood. On tulnud teha suuri pingutusi, et jõuda teadmiste ja tehnikaga teistele järele. See on siiski õnnestunud ja kohati on isegi eesliinile jõutud. Teoreetilistes uuringutes ollakse keskendunud rõhukoordinaatides esitatud dünaamikamudelite arendamisele ja uurimisele peaarvutuste mesomastaapsetel protsessidel, mis nõuavad mittehüdrostaatiliste efektide arvestamist. Siia alla kuuluvad numbriliste ilmaennustusmudelite arendamine, mäestikulaanete modelleerimine, millel on oluline roll tegelike ilmaennustusmudelite testimisel, konvektiivsete protsesside modelleerimine nii pilvede tekke ja arengu kui ka veeauru protsesside parametrizeerimise seisukohast, ja ka atmosfäärse saastelevi modelleerimine.



Joonis 3.

Eesti ilmaennustuse piirkonnad ETA (kogu kontuurkaart) ja ETB (punase ristkülikuga markeeritud ala).

### MUDELIARENDEUS

Alates 1997. a tehakse koostööd rahvusvahelise teadusrakendusprojektiga HIRLAM (*High Resolution Limited Area Model*). Tegemist on mitme Euroopa riigi ühisprojektiga ilmaennustusmudeli arendamiseks operatiivsete prognooside tarbeks. Projekt on kutsutud ellu, lähtudes lihtsast tõdemusest, et üksikul riigil (kui ta pole just suurriik) käib omavahenditega ilmaennustusmudeli arendamine üle jõu, mistõttu ainukeseks mõistlikuks lahenduseks on rahvusvaheline koostöö. Olulisemaks koostöösuunaks on olnud mittehüdrostaatilise ilmaennustusmudeli arendamine TUs HIRLAMi baasil ning HIRLAMi jaoks. Varasem HIRLAMi baasmudel tugines lihtsustatud hüdrostaatilistel dünaamikavõrranditel. TÜ FKFF juures on välja töötatud selle mudeli mittehüdrostaatiline laiendus, mille eesmärgiks on täpsemad prognoosid kõrgematel lahutustel (väiksem võrgusamm) ja märgise aluspinna korral.



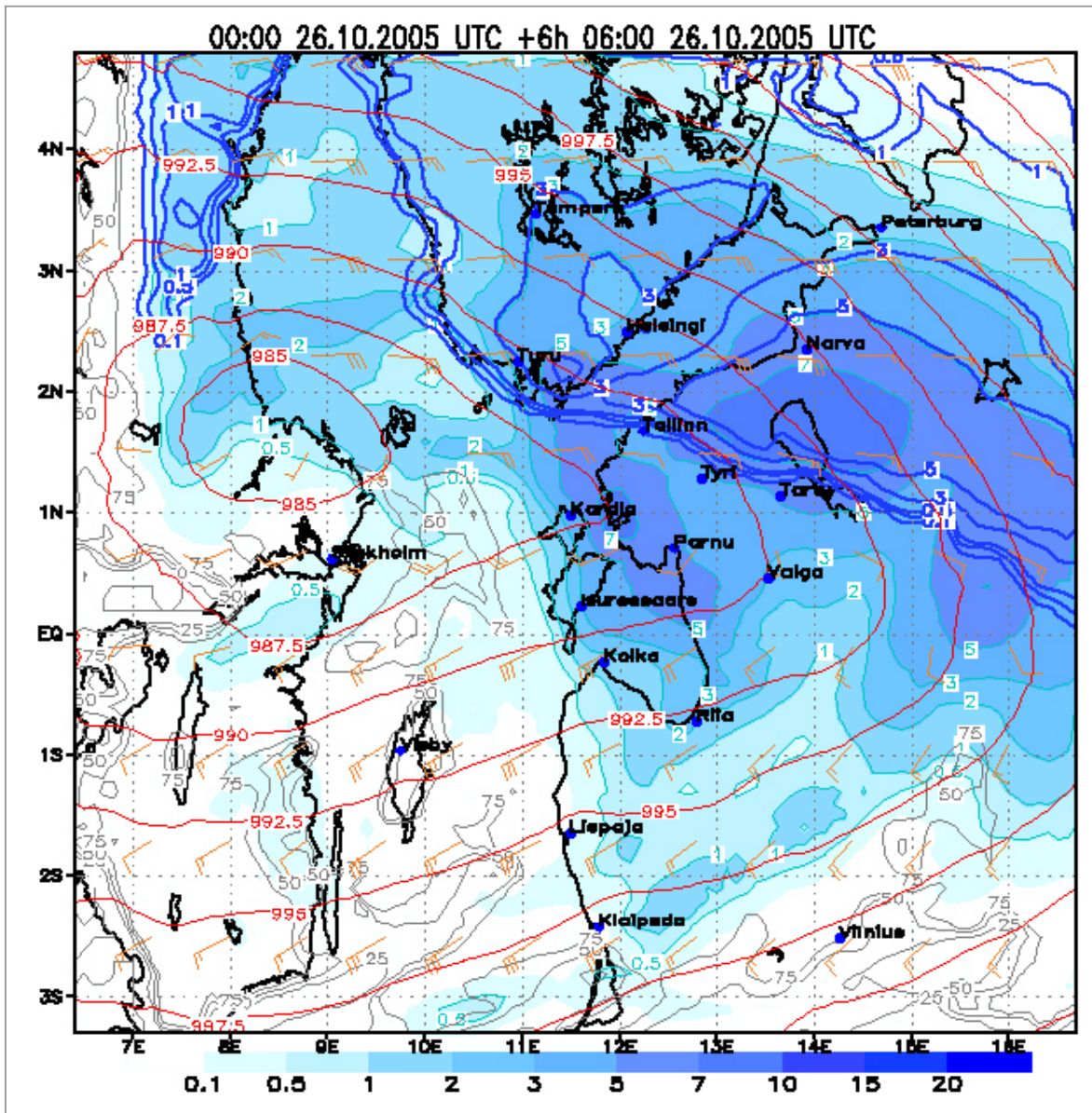
## SUPERARVUTID JA ATMOSFÄÄRIDÜNAAMIKA

Kuna numbriline meteoroloogia nõuab suuremahulisi arvutusi, on tema peamiseks töövahendiks superarvuti. Eesti väiksuse ja rahaliste vahendite nappuse tõttu on siinsetes tingimustes peaaegu ainukeseks võimaluseks nn kobararvuti kasutamine superarvuti rollis. Kobararvutis jaotatakse suur arvutusülesanne väikesteks "juppideks", mis antakse üksikutele kobara liikmetele "läbi närida".

Arvutusjõudlus suureneb üksikarvutiga võrreldes nii mitu korda kui palju on kobaras liikmeid. Töö kobararvutil eeldab paralleliseeritud programmikoodidega töötamist ja spetsiaalsete paralleelalgoritmide arendamist. TÜ FKKE meteoroloogia töögrupp on osalenud Eesti esimese kobararvuti (foto 2) loomisel 1999. aastal (tollal Tartu Observatooriumi lipu all) ja olnud ka üks selle peakasutajaid. Praegugi on TÜ FKKE koos Eesti Meteoroloogia ja Hüdroloogia Instituudiga (EMHI) üks suuremaid superarvutite tarbijaid Eestis.



Foto 2.  
Tartu Observatooriumi kobararvuti.



Joonis 4.  
 Lumesaju ennustus ETA-alas kuueks tunniks ette 26. oktoobril 2005.  
 Siniste pindadega on kujutatud kolme viimase tunni sademed millimeetrites, punased jooned on rõhk alus-  
 pinnal hPa-des.

## EESTI NUMBRILISE ILMAENNUSTUSE ARENDAMINE

Mittehüdrostaatilise HIR-LAMi baasil 2003. a alustatud TÜ FKKE, EMHI ning Soome Meteoroloogia Instituudi vahelise koostööprojekti tulemina on EMHIs loodud ja käivitatud numbriline ilmaennustusmudel. TÜ FKKE töötas välja ja arendas numbrilise mudeli ning viis läbi spetsialistide koolituse. Projekti raames on EMHI kobararvutil käivitatud pidevas režiimis ennustusi tootev kahe modelleerimispiirkonnaga arvutuskeskkond. Modelleerimisalad on näha joonisel 3. Arvutatakse kuni 36h ennustusi kaks korda päevas. ETA alas rakendatakse HIRLAMi hüdrostaatilist mudelit horisontaalsel võrgulahutusel 11 km, ETB alas on kasutusel HIRLAMi mittehüdrostaatiline laiendus lahutusega 3,3 km. Tänu sellele projektile on Eesti kaetud parima teadaoleva meteoroloogilise informatsiooniga, mida salvestatakse ja säilitatakse 6-tunnilise intervalliga. Tehakse koostööd TÜ Mereinstituudi teadlastega (vanemteadur Rein Tamsalu) ning TTÜ Meresüsteemide Instituudiga (vt eespool), kellele antakse kõrglahutuslikke numbrilisi operatiivseid tuulprognoose Läänemere ja Peipsi piirkonna kohta, tarvilikke laineväljade ja hoovuste modelleerimiseks ning õlireostuste levi ennustamiseks. Sadameennustuse näide on toodud joonisel 4. Pikemate (ennustusulatus 2,5–3 ööpäeva) ning suuremaid piirkondi katvate (või alternatiivselt samas piirkonnas suurema lahutusega) ennustuste tegemist segab vaid (Eesti Riigi vahendite kitsikusest johtuv) arvutivõimsuste nappus.

## KIRJANDUS

- Elken, J., Matthäus, W. 2006. Baltic Sea Oceanography. The BALTEX Assessment of Baltic Sea Basin climate change. Springer (in preparation).
- Elken, J., Raudsepp, U., Lips, U. 2003. On the estuarine transport reversal in deep layers of the Gulf of Finland. *J. Sea Res.*, 49, 267-274.
- Laanemets, J., Kononen, K., Pavelson, J., Poutanen, E.-L. 2004. Vertical location of seasonal nutriclines in the western Gulf of Finland. *J. Mar. Syst.*, 52, 1-13.
- Laanemets, J., Lilover, M.-J., Raudsepp, U., Autio, R., Vahtera, E., Lips, I., Lips, U. 2005. A fuzzy logic model to describe the cyanobacteria *Nodularia spumigena* bloom in the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Hydrobiologia* (in press).
- Lilover, M.-J., Lips, U., Laanearu, J., Liljebladh, B. 1998. Flow regime in the Irbe Strait. *Aquat. Sci.*, 60, 3, 253-265.
- Männik A., Rõõm, R., Luhamaa, A. 2003. Non-hydrostatic generalization of pressure-coordinate based hydrostatic model with implementation in HIRLAM: Validation of adiabatic core. *Tellus A*, 55, 219-231.
- Omstedt, A., Elken, J., Lehmann, A., Piechura, J. 2004. Knowledge of the Baltic Sea physics gained during the BALTEX and related programmes. *Progress in Oceanography*, 63, 1-2, October, 1-28.
- Pavelson, J., Laanemets, J., Kononen, K., Nömann, S. 1997. Quasi-permanent density front at the entrance to the Gulf of Finland: Response to wind forcing. *Cont. Shelf Res.*, 17(3), 253-265.
- Raudsepp, U., Beletsky, D., Schwab, D. J. 2003. Basin scale topographic waves in the Gulf of Riga. *J. Phys. Oceanogr.*, 33, 5, 1129-1140.
- Raudsepp, U., T. Kõuts, T. 2001. Observations of near-bottom currents in the Gulf of Riga, Baltic Sea. *Aquat. Sci.*, 2001, 63, 4, 385-405.
- Rõõm, R. 1998. Acoustic filtering in nonhydrostatic pressure coordinate dynamics: A variational approach. *J. Atm. Sci.*, 55, 4, 654-668.
- Rõõm R. 1999. Least action principle for general, nonhydrostatic, compressible, acoustically non-filtered pressure-coordinate model. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 125, 1903-1907.
- Rõõm, R., Miranda, P. M. A., Thorpe, A. J. 2001. Filtered, non-hydrostatic models in pressure-related coordinates. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 127, 1277-1292.
- Rõõm, R., A. Männik, 1999. Response of different high-resolution, nonhydrostatic, pressure-coordinate models to orographic forcing. *J. Atm. Sci.*, 56, 2553-2570.

# AEROSOOLID JA RADIOAKTIIVSUS KESKKONNAS

*Hannes Tammet, Eduard Tamm, Jaan Salm*

Tartu Ülikooli keskkonnanafüüsika instituut

*Enn Realo*

Tartu Ülikooli Füüsika Instituut, tuumaspektroskoopia labor

Eksperimentaalne uurimistöo keskkonnanafüüsika alal on Tartu Ülikoolis toimunud peamiselt keskkonnanafüüsika instituudis (atmosfääriaerosool) ja Füüsika Instituudi tuumaspektroskoopia laboris (keskkonna radioaktiivsus). Atmosfääri radioak-

tiivsete lisandite, peamiselt radooni uurimisel on need kaks uurimisrühma teinud otsest koostööd. Instrumentaalsete vaatluste kõrval on tegeldud ka teoreetilise modelleerimisega. Töö sisu kajastub allpool.

## NANOMEETEROSAKESED ÕHUS

Atmosfääriõhk on tegelikult aerosool – gaasiline keskkond selles hõljuvate mitmesuguste vedelate ja/või tahkete osakestega. Need aerosooliosakesed on õhu vältimatud lisandid. Atmosfääri kogumassist moodustavad aerosooliosakesed tühise osa. Maapinna lähedal sisaldab üks kuupmeeter õhku ligikaudu 1,2 kilogrammi gaase – lämmastikku, hapnikku, veeauru, süsihappegaasi jt ning ainult 0,1 milligrammi suurusjärgus aerosooliosakesi. Sellel tühisel massiosal on siiski oluline roll atmosfääris toimuvates füüsikalistes, keemilistes ja bioloogilistes protsessides.

Aerosooliosakeste mõõtmed varieeruvad nanomeetri (1 nm on miljondik millimeetrit) murdosast mõnekümne mikromeetrini. Valgusvihus nähtavad tolmuosakesed on läbimõeldult üle poole mikromeetri. Et nähtava valguse lainepikkus on 400–750 nm, siis aerosooliosakesed läbimõelduga alla saja nanomeetri ei hajuta oluliselt seda valgust ja ei mõjuta nimetamisväärselt õhu läbipaistvust. Ometi pööravad teadlased nendele üliväikestele osakestele üha enam tähelepanu, eelkõige seoses kliimamuutustega.

Ebasoodsate kliimamuutuste ärahoidmine nõuab suuri kulutusi, kulutuste õige suunamine aga rohkem teadmisi kui meil praegu on. Inimtegevus mõjutab kliimafaktoritest mitte ainult kasvahoone-

gaaside hulka, vaid ka maakera pilvkatet. Pilvede mõju Maa soojusvahetusele oleneb pilvede struktuurist. Ühest ja samast veehulgast võib saada palju peente tilkadega valgeid pilvi või ühe suure äikesepilve, millest võib sadada nii põlde kosutavat vihma kui saaki hävitavat rahet. Seetõttu on oluline tunda pilvede struktuuri kujunemise seaduspärasusi.

Mida väiksem tilk, seda raskem on tal kasvada ja kergem aurustuda. Uute tilkade tekkimine absoluutselt puhtas õhus on praktiliselt võimatu. Tilgad hakkavad kasvama kondensatsioonituumadeks nimetatavatest aerosooliosakestest, mille läbimõeld on minimaalselt mõnikümmend nanomeetrit. Kui neid on palju, siis tekib samast hulgast veeaurust palju väikesi tilku, kui aga vähe, siis vähe suuri tilku. Nanomeeterosakeste eluiga õhus ei ületa mõnd päeva ja neid peab kogu aeg juurde tekkima. Kondensatsioonituumade tekkimist õhu lisandgaasidest nimetatakse nukleatsiooniks, selles protsessis on aga veel palju tundmatut.

Inglise teadlane C. T. R. Wilson näitas Nobeli preemiaga pärjatud uurimuses juba ammu, et veeaur võib kondenseeruda ioonidel. Ioonide ja elekt-riliste jõudude osa kliimat kujundavates protsessides pole aga tänaseni päris selge. Tartu Ülikooli teadlaste viimaste aastate tulemused on aidanud

mõista elektrilaengute olulisust nanomeeterosakeste tekkimisel ja kasvamisel atmosfääriõhus.

#### NUKLEATSIOONI JA NANOMEETER-OSAKESTE KÄITUMISE TEOREETILINE MODELLEERIMINE TÜ KESKKONNA-FÜÜSIKA INSTITUUDI AEROELEKTRI-LABORATOORIUMIS

Nukleatsioon tähendab *ca* 0,35 nm läbimõõduga gaasimolekulide ühinemist klastriks ja selle järgnevat kasvamist aerosooliosakeseks. Kasvamisel on kõige raskem läbida kriitilist läbimõõduvahemikku ühest kuni kümne nanomeetrini. TÜ aeroelektrilaboratooriumis on paralleelselt arendatud kaht teoreetilist mudelit. Üks neist kirjeldab molekulide ühinemist elektrilaengut kandva iooni ümber molekulaarklastriks ja võimaldab kirjeldada keemilise kineetika meetodi abil klastri kasvu kuni ühenanomeetrilise läbimõõduni, teine kasutab termodünaamika meetodit ja kirjeldab adekvaatselt osakeste kasvamist alates kahest-kolmest nanomeetrist. Senised tulemused on eelduseks, et osakeste kasvu usaldusväärselt modelleerida teooriale seni kättesaamatus läbimõõduvahemikus 1–2 nm, mis on kaasaegse nukleatsiooniteooria võtmeprobleem.

Suure molekuli omadustega klastri ja makroskoopilise keha omadustega aerosooliosakese eristamise probleemile leiti Tartus lahendus osakeste suuruse ja liikumistakistuse vahelise seose teoreetilise uurimise käigus. Omaduste järsk muutus toimub 1,6 nm läbimõõdu ümbruses. Üliväikeste osakeste puhul saab lihtsal viisil mõõta ainult liikuvusi ja osakese läbimõõdud arvutatakse liikuvuse järgi. Vaadeldava uurimistöö rakenduslikuks tulemuseks oli varasemast oluliselt täpsem meetod nanomeeterosakeste läbimõõdu arvutamiseks.

Nanomeeterosakesed atmosfääriõhus mitte ainult ei kasva, vaid ka vahetavad elektrilaenguid ja hävivad, sadestudes õhus hõljuvatele suurematele osakestele ja maapinnal asuvatele objektidele (nt puude võradele). Ülesande keerukus takistab nanomeeterosakeste arengu analüütilist modelleerimist. Aeroelektrilaboratooriumis koostatud numb-

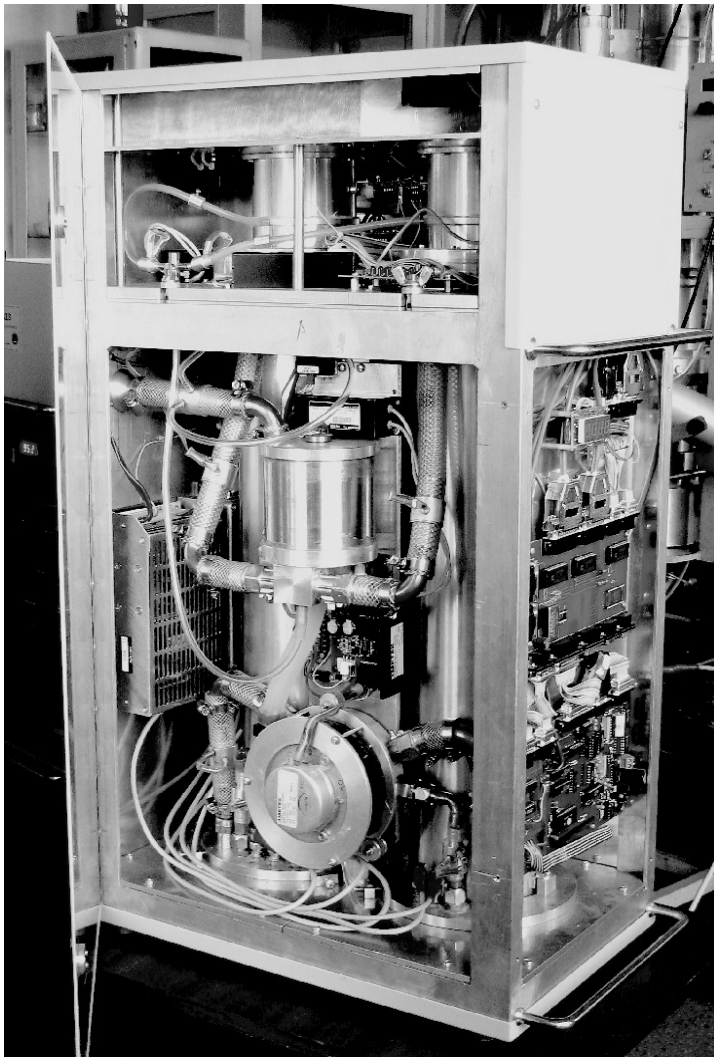
riiline mudel võimaldab reguleerida 94 sisendparameetrit ja simuleerida nukleatsiooni ning nanomeeteraerosooli mõõtmespektri arengut mitmesugustes tingimustes.

Nanomeeterosakeste sadestumisele avaldab mõju ka elektrilaeng ja atmosfääri elektriväli. Teoreetiliste arvutuste ja kuuse ladvaokaste radioaktiivsuse mõõtmise teel tõestati, et elektriväli kiirendab radooni laguproduktide ja laetud nanomeeterosakeste sadestumist puudele, eriti aktiivselt okaspuude ladvaokastele.

#### ELEKTRILISE LIIKUVUSSPEKTROMEETRIA ARENDAMINE

TÜ keskkonnanafüüsika instituudi aeroelektrilaboratooriumis on loodud üks atmosfääri nanomeeteraerosooli uurimise põhimeetodeid: osakeste elektriliste liikuvuste paljukanaliline spektromeetria. Tehnilise arendustöö ja tootmise jaoks asutati TÜ spin-off firma AS Airel ([www.airel.ee](http://www.airel.ee)). Paljukanaliline aerosoolispektromeeter EAS on keerukas aparaat, mis sisaldab 32 elektromeetrilist võimendit ja mille rakenduseks on keskkonnanafüüsika teadusuuringud (vt foto). EAS kasutusala ei piirdu ainult nanomeeterosakestega, selle mõõtepiirkond on unikaalselt lai: 3 nm kuni 10 µm. Airel AS tootmisvõimsus on väike. Firma müüs paljukanalilise mõõtmise tehnoloogia litsentsi ka maailma suurimale aerosoolianalüüsi aparatuuri tootjale TSI Inc. (USA). TSI toodab Aireli litsentsi järgi autotööstuse jaoks 32-kanalilisi analüsaatoreid "Engine Exhaust Particle Sizer" (EPPS™), vt [www.tsi.com/Product.aspx?Cid=161&Cid2=92&Pid=82](http://www.tsi.com/Product.aspx?Cid=161&Cid2=92&Pid=82).

Atmosfääri nukleatsiooniuringute tähelepanu keskpunkti on tõusnud laetud nanomeeterosakesed, mis on tuntud ka kui aeroioonid. Aeroelektrilaboratooriumis tegeldakse viimastel aastatel aktiivselt aeroioonide liikuvusespektromeetria meetodite ja aktsiaseltsis Airel vastava tehnoloogia arendamisega. AS Airel toodab 42-kanalilisi aeroioonide spektromeetreid AIS, mille abil on uuritud aeroioonide suurusjaotust Antarktikast ja Alpi kõrgmägedest Lapi tundrateni.



Aerosoolispektromeeter EAS.

Eriti väikeste osakeste suurusjaotuse mõõtmist häirib soojusliikumine. Tartus realiseeriti esmakordselt Hispaania teadlase Loscertalesi poolt 1998. a teoreetiliselt avastatud kaldväljade meetod, mis võimaldab seni võimalikuks peetust paremat eraldusvõimet. AS Aireli poolt ehitatud kaldväljaga ioonispektromeetri abil on Minnesota Ülikool (USA) saanud nukleatsiooni uurimisel olulisi uusi tulemusi.

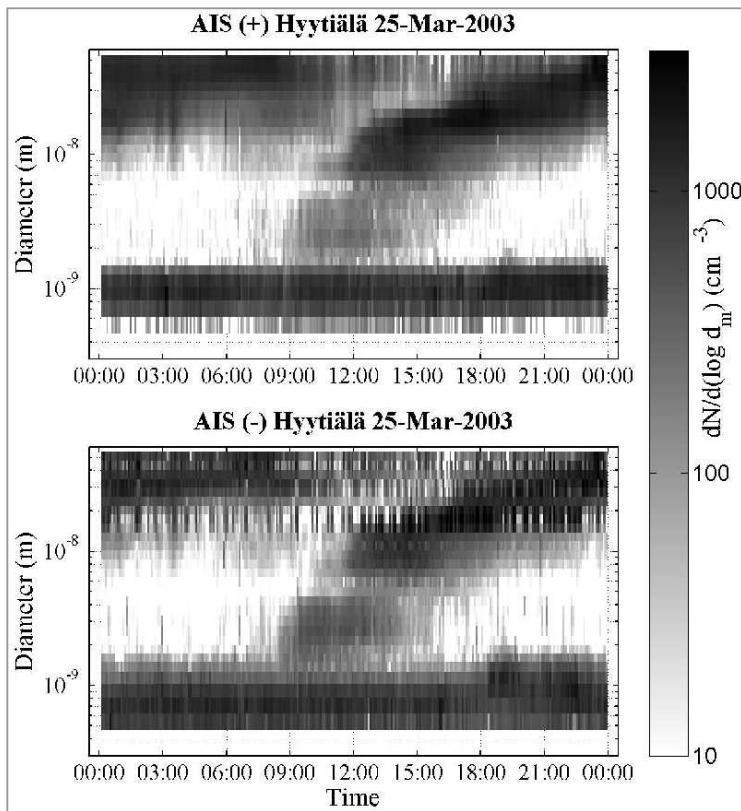
## ATMOSFÄÄRIÕHU NANOMEETEROSAKESTE MÕÕTMINE

Kõige mahukam ja põhjalikum atmosfääriõhus leiduvaid laetud nanomeeterosakesi kirjeldav andmestik on kogutud Tartu teadlaste poolt Tahkuse Õhuseirejaamas Pärnumaal, kus alates 1984. aastast töötab laiapiirkonnaline paljukanaliline liikuvusespektromeeter. Juba 1985. a avastati seal 1-2 nm läbimõõduga aeroioonide tekkepuhangud, mille füüsikaliskemiline olemus on sama, mis viimastel aastatel atmosfääriaerosooli uurijate tähelepanu keskmesse tõusnud nukleatsiooni- ja ioonipuhangutel. Põhiosa tänapäeva teadmistest laetud nanomeeterosakeste puhangute kohta on saadud TÜ aroelektrilaboratooriumi teadlaste koostöös Helsingi Ülikooli teadlastega (vt joonis 1).

Tartu aerosooliteadlaste rahvusvaheline koostöö erineb tavapärasest: siin ei kasuta meie teadlased partnerite aparatuuri, vaid vastupidi, koostöö tugineb Tartus välja töötatud aparatuuri kasutamisele välispartnerite poolt.

TÜ aroelektrilaboratooriumis loodud liikuvusespektrometritega on mõõdetud atmosfääriaerosooli osakeste suurusjaotust paljudes kohtades.

Aerosoolispektrometriga EAS on korraldatud mõne nädala kuni viie kuu pikkusi mõõteseriaid Eestis, Soomes, Leedus, Iirimaa, Saksamaal ja Hollandis. Tahkusel toimub juba teist aastat aastaringne pidev seire. Mõõtmistulemuste alusel on loodud osakeste suurusjaotuse statistiline mudel Läänemere regiooni jaoks sõltuvalt õhumasside päritolust. Huvitavaid tulemusi on andnud sünkroonne mõõtmine mitmes eri kohas: on hinnatud



Joonis 1.

Laetud nanoosakeste mõõtmispektri areng nukleatsioonipuhanguga kevadpäeval.

saastelevi kiirust ja ühe vaatlusjaama esinduslikkuse pindala, mida on tarvis teada seirevõrkude planeerimisel. Kui seni loeti rannikutsoonis esinevate nukleatsioonipuhangute ainsaks põhjuseks mõõna ajal paljastuva merepõhja taimestiku poolt eritatavaid gaase, siis meie mõõtmised Iiri maal koostöös Galway Ülikooli teadlastega näitasid, et ka siin esinevad külma arktilise õhu sissetungiga seotud puhangud, mis on tavalised parasvöötme mandrialadel.

Aeroelektrilaboratooriumi teadlaste osalusel uuriti Erfurtis, Kuopios ja Helsingis EU projekti ULTRA raames esmakordselt linnaõhu nanomeeterosakeste mõju inimeste tervisele. EAS abil teh-

tud mõõtmiste tulemusi kasutades näidati, et teatud perioodidel on oluline just peenimate osakeste (läbimõõt <30 nm) tervistkahjustav toime.

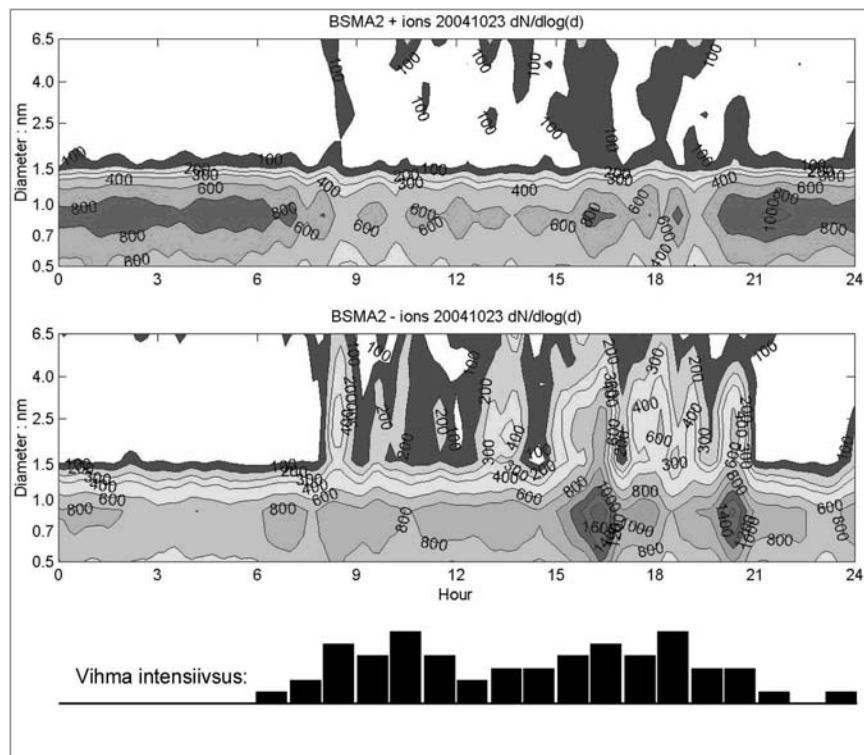
Tartus välja töötatud ja valmistatud aeroioonide liikuvusespektrometritega AIS ja BSMA toimub laetud osakeste pidev seire Soomes Hyytiäläs ja Eestis Tartus; mõõtmiskampaaniaid on korraldatud Lapi maal, Šveitsi Alpides 3,5 km kõrgusel, Atlandi ookeanil, Antarktises ja Austraalias. Üks tulemustest näitab, et nõrkade nukleatsioonipuhangute korral on negatiivseid nanomeeterosakesi positiivsetest palju rohkem ja negatiivsetel klasterioonidel toimuv ioon-indutseeritud nukleatsioon on oluline nähtus. Kogunevate mõõtmistulemuste andmebaasi analüüsimine aitab täpsustada kliimamudeleid.

Elektriliselt laetud või neutraalsete klastrite kasvamisest tekkinud pisimad aerosooliosakesed (läbimõõt > 1,6 nm) kasvavad edasi neile õhu lisandgaaside molekulide kondenseerumise ja omavahelise liitumise (koagulatsiooni) teel.

Eksperimentaalselt on see protsess jälgitav nukleatsioonipuhangute ajal, mil väikeste osakeste kontsentratsioon on suur. Kaasaegsete aerosoolispektrometritega saab osakeste kasvu jälgida alates läbimõõdust 3 nm.

Aeroelektrilaboratooriumis loodud aeroioonide liikuvusespektrometrid võimaldavad aga jälgida laetud osakeste kasvuprotsessi alates klastritest kuni 80 nm läbimõõduni. Nende mõõtmiste alusel täpsustatakse nukleatsiooni ja osakeste kasvamise algstaadiumi teoreetilisi mudeleid. Selle uurimistöö praktiliseks väljundiks on parem arusaamine pilvede kujunemisest ja seda mõjutavatest faktoritest.

Nukleatsiooniuringute viimaseks uudiseks on Tartu teadlaste avastatud intensiivne nanomeeterosakeste tekkimine vihmatilekade langemisel maapinnale. Tilkade laialipritsumisel ja aurustumisel tekkivad algselt ainult negatiivselt laetud osakesed, mis hiljem neutraliseeruvad ja vähesel hulgal ka positiivselt laaduvad. Joonisel 2 esitatakse moodmine on tehtud aroelektrilaboratooriumis konstrueeritud ja ehitatud unikaalse skaaneeriva spektrometriaga BSMA2.



Joonis 2.

Nanomeeterosakeste mõõtmejaotuse areng Tartu linna õhus vihmasel päeval (sademete koguhulk 12 mm).

## EESTI KESKKONNARADIOAKTIIVSUS

Radioaktiivsus keskkonnas ja sellest tekkiv kiirgusdoos on riikliku seirevajaduse kõrval ka teadusuuringute objektiks kõigis riikides, erandiks ei saa olla ka Eesti. Selleks ei kohusta ainult rahvusvahelised kokkulepped ja EURATOMi asutamislepingul põhinev seadusandlus, vaid ka vajadus anda inimestele sellealast asjatundlikku teavet, olla valmis seireandmeid teaduslikult tagama ja mõtestama, hinnata/prognoosida olukorda ja arenguid kiirgustegevuste, avariide korral jpm. TÜ Füüsika Instituudis algatati laboritöötajate initsiatiivil uuringud selles valdkonnas 1990ndate aastate alguses. Tegevus on keskendunud järgmistele küsimustele:

- Keskkonna radioaktiivsuse uuringud Eestis, saamaks teavet

- ✓ looduslike ja tehnilike radionukliidide levikust pinnases, õhus ja vees;
- ✓ radioökoloogilistest kiiritusradadest ja doosikujunemisest, neid mõjustavatest allikatest energiatootmises, radioaktiivsete jäätmete käitlemises.
- Gammaspektromeetriselise analüüsi ja numbrilise modelleerimise meetodite evitamine ja arendamine, sh
  - ✓ madalaenergeetilise HPGe- $\gamma$ -spektrometria, keskkonnaproovide kvantitatiivanalüüsi kvaliteeditagamise meetmete, rahvusvaheliste võrdlusharjutuste kaudu;
  - ✓ radionukliidide levi ja õhku, vett ja pinnast hõlmavate kiiritusradade radioökoloogilistes mudelites;



- ✓  $\gamma$ -kiirguse resonantsotsehajumise ülipeenvastastikmõjude mudelites.

#### RADIONUKLIIDID KESKKONNAS

Kogutud proovide suure eraldusvõimega  $\gamma$ -spektromeetrilise analüüsi abil on tehtud Eesti pinnaste looduslike ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{235,238}\text{U}$ - ja  $^{232}\text{Th}$ -ridade) ning tehislake ( $^{134,137}\text{Cs}$ ) radionukliidide sisalduse sügavus- ja geograafilise jaotuse süstemaatiline uuring. Keskmiised radionukliidi kontsentratsioonid Eesti pinnases varieeruvad lokaalselt laiades piirides, kuid nad on, välja arvatud *ca* poolteist korda väiksem tooriumisisaldus, lähedased ülemaailmsetele keskmistele. Tulemused näitavad keskmisi suurusi oluliselt ületavaid lokaalseid uraani/raadiumisisaldusi, Tšernobõli avarii radiotseesiumi sadenemisi ning uraanirea  $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$  mittetasakaalulisust Virumaa pinnases. Suure arvu pinnaseprofiilide radionukliidisisalduse korrelatsioonidest järeldub ka Eesti keskmisest erineva  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$ -suhtega pinnaste esinemine. Selle ala muld on tugevalt mõjustatud kahe suure põlevkivielektrijaama lendtuhest, sh selle looduslike radionukliidide sadenemisest.

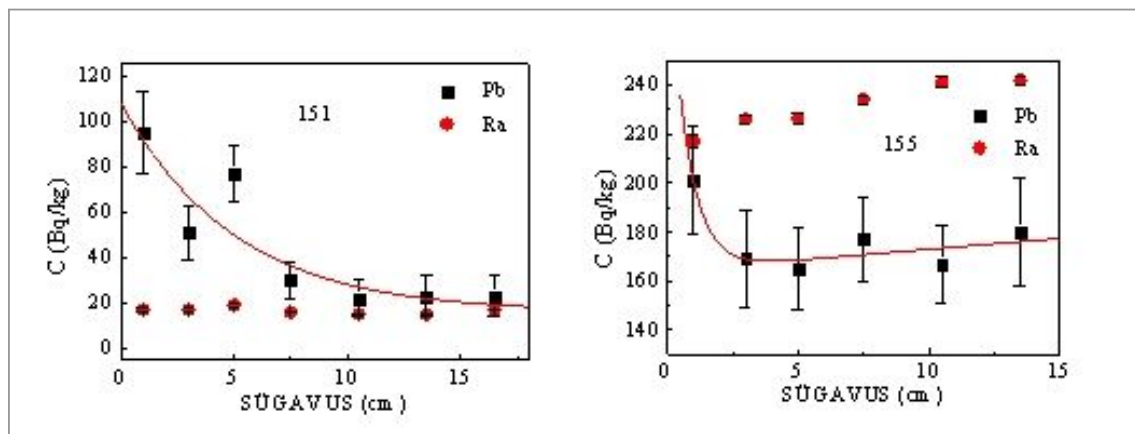
Põlevkivi ja selle tuha erinevate fraktsioonide analüüs andis lähteandmed erinevate radionukliidide atmosfäärsete erimeissioonide ja “kütus-tuhk” bilansi, õhulevi ja pinnasele sadenenud radionukliidide voo määramiseks, mudelarvutused – tehnogeense saaste tekitatud kiirgusdooside ja nende geograafilise jaotuse hindamiseks. Seni on saadud ka esialgsed andmed radionukliididest muudes kohalikes kütustes (puit, turvas ja nende segud) ja nende tuhkades. Tšernobõli avarii  $^{134,137}\text{Cs}$  sügavusjaotuse uurimine pinnases lubas välja töötada ajasõltuva migratsiooni 1D-difusioonimudeli ja määrata migratsiooniparameetrid meie keskkonnas, mis on oluline teave võimaliku tuumaavarii tagajärgede hindamiseks.

Viiimastel aastatel on põhitähelepanu keskendunud  $^{210}\text{Pb}$  leviku ja levi iseärasuste selgitamisele õhus ja mullas. See pikaealine ( $t_{1/2} = 22$  a) uraanirea nukliid tekib radooni radioaktiivsel lagunemisel

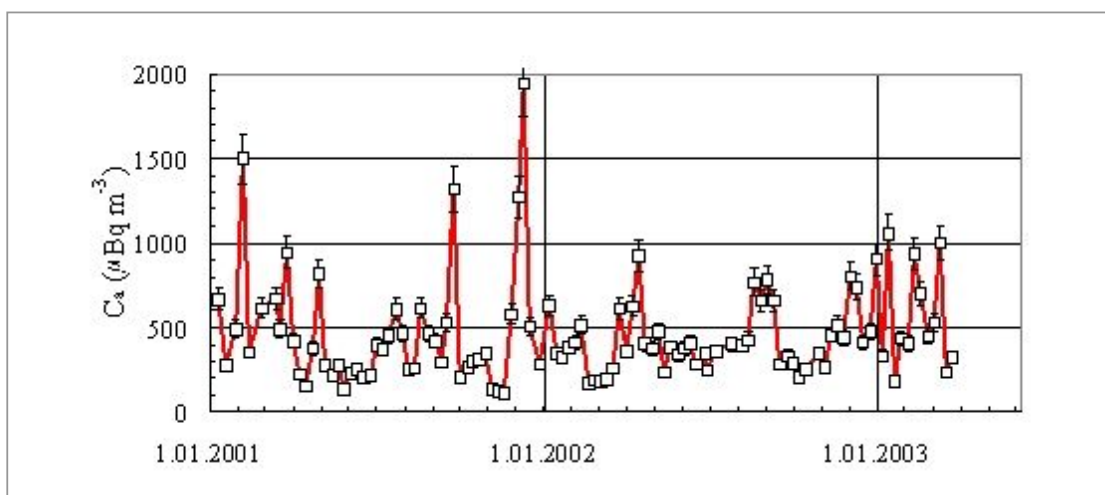
nii maapinnas kui ka õhus, kust ta sadenemisprotsesside tulemusena uuesti pinnasele sadeneb ja sügavusse migreerib. Nii on pinnase ülakihid  $^{210}\text{Pb}$  suhtes raadiumiga võrreldes enamikus paikades rikastunud. See ei kehti aga Virumaa raadiumirikaste pinnaste puhul, mis kujutavad endast selles suhtes suhteliselt unikaalset uurimispiirkonda. Sellel alal on sadenenud fraktsiooni eristamine pinnasega seotust võimalik ainult vastava mudeli kasutamise toel koos raadiumisisalduse ja radooni emanatsiooniandmetega (joonis 3). Koostöös kasutati Kiirguskeskuse kogutud suuremahuliste õhukogujate aerosoolfiltriproove, mis analüüsiti madalaenergeetilise HPGe- $\gamma$ -spektromeetri abil. Tulemusena on olemas mitmeaastane rida  $^{210}\text{Pb}$  sisalduse andmeid Harku, Narva-Jõesuu (joonis 4) ja Tõravere õhus, mida pidevalt jätkatakse.

Õhust sadenenud pliifraktsiooni edukas eristamine pinnase sügavusjaotustes lubas koos õhukontsentratsiooni andmetega määrata  $^{210}\text{Pb}$  sadenemisvood ja sadenemiskiiruse õhust pinnasele proovikogumise paigas. Kõiki neid keerulisi protsesse õnnestus edukalt modelleerida difusiooni- ja plokkmudelitel abil ning leida vastavad mudeli sisendparameetrid. Kooskõlas mudelhinnangutega leiti Virumaal elektrijaamade lähistel oluliselt suurem  $^{210}\text{Pb}$  sadenemisvoog kui nendest eemal, mis kinnitab tehnogeense saaste mõju. Samas on keskmised pinnasemigratsiooni iseloomustavad suurused kummalgi juhul sarnased. Praegu on töös  $^{210}\text{Pb}$ -sisalduse ja jaotuse uurimine turbaprofiilides, järvesetetes, samblikes ning loodusliku  $^7\text{Be}$  sisalduse määramine õhus. Käivad ettevalmistused  $\alpha$ - ja  $\beta$ -kiirgavate nukliidide analüüsides alustamiseks keskkonnaproovides.

Paljudes Eesti piirkondades on joogivee radionukliidisisaldus ja sellest saadav aastadoos suurem kui vastav Euroopa Liidu aktsioonitase. Meie labor on neis uuringutes osalenud lühiajaliselt, kuid ometi oma hiljutiste analüüsides ja hindamisega seni veel puudulikku andmebaasi aidanud täiendada ning vastumeetmeid kaaluda (koostöö Sotsiaalministeeriumiga).



Joonis 3.  
 $^{210}\text{Pb}$  ja  $^{226}\text{Ra}$  aktiivsuse kontsentratsiooni sügavusjaotused pinnases: vasakul – raadiumivaeses ja paremal – raadiumirikas pinnases. Pidevjoon on vähimruut-sobitus 1D-difusioonlevi mudeli abil.



Joonis 4.  
 $^{210}\text{Pb}$  aktiivsuse kontsentratsioon Narva-Jõesuu õhus 2001–2003. Pikaajaline keskmine –  $450 \mu\text{Bq m}^{-3}$ .

#### MODELLEERIMINE RADIOÖKOLOGIAS JA $\gamma$ -KIIRGUSE OTSEHAJUMISEL

Mudeleid ja nende kasutamist plii levil õhus ja pinnases ning  $^{134,137}\text{Cs}$  puhul pinnases refereerisime lühidalt ülalpool. Lisaks kasutati laboris arendatud ja verifitseeritud radionukliidilevi mudelite

Eesti oludele kohandatud tarkvarapakette (LENA, Rootsi; RESRAD, USA jm) edukalt lepingu uurimustes Paldiski, Sillamäe ja Tammiku radioaktiivsete jäätmete käitlemise rajatiste pikaajalise (kuni 10000 a) keskkonna kiirgusmõju ja kiirgusdooside hindamisel õhu, vee ja pinnase kiiritusradade kau-

du. Hindamine hõlmas seejuures kiirgustöötajate ja elanikkiirituse doose – normaalse tegevuse ja avariisituatsioonide kiirgus-mõju lähi- ja kaug-ümbruses. Tarkvara ja hindamise tulemused koostöös radioaktiivsete jäätmete käitlemise asutustega AS A.L.A.R.A. ja AS ÖKOSIL on rakendatavad ka erinevate ohuolukordade (kiirgusavarii, saastepomm jm) tekitatud elanikkonna kiirgusmõju hindamisel ja prognoosimisel. Arendamisjärgus on  $\gamma$ -kiirguse levi Monte Carlo meetodil põhineva tarkvara kasutuselevõtt  $\gamma$ -spektromeetria ja kiirgusohutuse probleemide modelleerimiseks.

Järgnev ei kuulu otseselt praegu veel keskkonna radioaktiivsuse valdkonda, ehkki metoodika seda võimaldaks. Pidevalt on jätkunud pikaajaline ühistöö Lübecki Ülikooli kolleegidega sünkrotronkiirguse tuumaresonants-otsehajumise metoodika teoreetiliste ja arvutusmodelite arendamisel, meil väljatöötatud ja Lübecki Ülikoolis evitatud tarkvarapaketi SYNFOSS kasutamisel biomolekulaarsetes ainetes juhuslikult orienteeritud  $^{57}\text{Fe}$ -sisaldavate lisandite eksperimentaalsete ajasõltuvate Mössbaueri-spektrite numbrilisel simulatsioonil sisetistes ja välistes elektri- ja magnetväljades lõhestatud nivoode tingimustes. Lühidalt, leitud on hea kooskõla originaalsel teoreetilisel käsitlusel põhinevate mudelarvutuste ning HASYLABi ja ESRFi Mössbaueri kiireliinil tehtud katsete vahel. Lisaks on arendatud  $\gamma$ -polaritonide teooriat sünkrotronkiirguse tuumaresonants-otsehajumise ajasõltuvustes ilmnevate aine omadusi iseloomustavate ülipeenvastastikmõjude kirjeldamiseks.

#### APARATUUR JA PERSONAL

Labori põhilised seadmed keskkonnaproovide kvantitatiivseks analüüsiks on kolm kaasaegset madalafoonilist suure eraldusvõimega HPGe  $\gamma$ -spektromeetrit koos spektrianalüüsi tarkvara ja lisaseadmetega, mis eranditult on saadud Põhjamaade ja muude abiprojektide arvelt. Palju tööd on tehtud madalaenergeetilise  $\gamma$ -spektromeetria meetodi arendamisel (ainus omataoline seade Ees-

tis!)  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{241}\text{Am}$  analüüsimiseks keskkonnaproovides, radooni emanatsioonikoefitsiendi määramiseks keskkonnaproovides ja analüüsikvaliteedi tagamiseks. Proovikogumise ja ettevalmistusseadmete hulka kuuluvad originaalsed pinnasepuurid, GPS-seadmed, aja ja kaalu täpse määramise seadmed, kalibratsioonistandardid ja referentsained.

Laboris rakendatud meetodite pädevust ja analüüsijate kõrget taset kinnitavad arvukate regulaarsete IAEA, Põhjamaade ja Baltimaade rahvusvaheliste analüüsi võrdlusharjutuste, sh nn *proficiency test*'ide, head tulemused. Meie saadud Eesti pinnase radioaktiivsuse andmed on lülitatud mitme rahvusvahelise organisatsiooni publikatsioonidesse, sh UNSCEARi aruandesse ÜROle (2000).

Labori töötajad on osalenud täitjate või kohalike ekspertidena arvukates rahvusvahelistes kahe- ja mitmepoolsetes EL, IAEA, Põhjamaade tuumaohutuse programmi NKS, Rootsi, Taani jm projektides ja saanud erialast täiendkoolitust kursustel Austrias, Saksamaal, Jaapanis, Rootsis jm. Samuti on nad andnud ja annavad oma aktiivse panuse ekspertidena ja eelnõude kaasautoritena Eesti kiirgusseadusandluse väljatöötamisel (Keskkonnaministeerium, Kiirguskeskus), oskussõnavara arendamisel (Õigustõlke Keskus, Euroopa komisjon), joogivee radioaktiivsuse probleemide lahendamisel (Sotsiaalministeerium). 2005. a nimetas Euroopa Ministrite Nõukogu oma määrusega Enn Realo Euroopa Aatomienergiaühenduse EURATOM teaduse- ja tehnikakomitee liikmeks.

Kogu tegevuse kestel on labori töötajad olnud seotud TÜ õppetöoga, pidevalt on laboris olnud tegevuses iga astme üliõpilasi. Labori tegevusest on välja kasvanud keskkonna radioaktiivsust ja kiirgusohutust käsitlevad paljud üksikloengud spetsialistidele, mitmeid aastaid esitatud loengukursused või nende osad keskkonnanafüüsika ja -tehnoloogia üliõpilastele, tervisekaitse magistrantidele, edukalt kaitstud bakalaureuse-, magistri- ja doktoritööd.

# FUNKTSIONAALANALÜÜS EESTIS VIIMASEL KÜMNENDIL

*Eve Oja*

Tartu Ülikooli puhta matemaatika instituut

Funktsionaalanalüüs on intensiivselt arenev fundamentaalne matemaatikaharu, mis leiab rakendamist arvutusmatemaatikas, diferentsiaal- ja integraalvõrrandite teoorias, teoreetilises füüsikas, tõenäosusteoorias jm. Alljärgnevas kirjeldame Eestis töötavate (töötanud) matemaatikute aastatel 1996–2005 ilmunud olulisemaid teadustulemusi funktsionaalanalüüsi vallas. Lisaks märgime, et funktsionaalanalüüsi arengusse on andnud suure panuse eesti soost Rootsi matemaatik Jaak Peetre. Oma panust on andmas noored USA matemaatikud, Tartu Ülikooli (TÜ) kasvandikud Annela Kelly (Rämmer) ja Terje Hõim (Haljaste).

sionaalanalüüsi vallas. Lisaks märgime, et funktsionaalanalüüsi arengusse on andnud suure panuse eesti soost Rootsi matemaatik Jaak Peetre. Oma panust on andmas noored USA matemaatikud, Tartu Ülikooli (TÜ) kasvandikud Annela Kelly (Rämmer) ja Terje Hõim (Haljaste).

## FUNKTSIONAALANALÜÜS

Funktsionaalanalüüsi sisu on täpselt määratletud kogu maailmas tunnustatud ja kasutatava klassifikatsiooniga, mis pärineb Ameerika Matemaatika Ühingult. See liigitus jagab kogu matemaatika suurteks valdkondadeks (praegusajal 63 valdkonda, mille hulgas on ka 17 matemaatikale “lähedast” valdkonda, nagu näiteks arvutiteadus, kvantiteooria, geofüüsika jt). Iga valdkond on märgistatud kindla kahekohalise numbriga.

Funktsionaalanalüüsi number on 46. Funktsionaalanalüüsi kirjeldus antakse alamvaldkondade loeteluna. Näiteks 46A märgib topoloogiliste vektorruumide, 46B normeeritud ja Banachi ruumide, 46H topoloogiliste algebrate teooriat. Just nendest valdkondadest tuleb allpool juttu.

Kuidas matemaatikute tööd endale liigitusnumbrid külge saavad? On olemas kaks kuulsat referatiiv-

ajakirja – *Zentralblatt für Mathematik* (ZM) ja *Mathematical Reviews* (MR). Euroopa ajakiri ZM on asutatud juba 1931. aastal ja Ameerika ajakiri MR 1940. aastal. MR ja ZM sisaldavad trükis ilmunud teadustööde referaate koos liigitusnumbriga. Kui *Current Contents* vahendab autoreferate, siis erinevalt sellest ei ole MR ja ZM referaadid reeglina autoreferaadid. Referaate kirjutavad ja liigitusnumbreid omistavad oma ala asjatundjad, kellelt MR ja ZM referaate tellivad. Selles ülemaailmses referentide võrgus on ka üle kümne Eesti matemaatiku.

Selleks, et kirjeldada Eesti matemaatikute panust funktsionaalanalüüsi arengusse, tuleb kõigepealt tutvustada funktsionaalanalüüsi lihtsamaid põhimõisteid – normeeritud ruumi ja Banachi ruumi. Neid mõisteid on võimalik tajuda koolimatemaatika baasil.

## NORMEERITUD RUUMID JA BANACHI RUUMID

Igaühel meist on olemas intuiitiivne ettekujutus HULGAST kui mingist objektide ehk elementide kogumist (näiteks: kõigi punktide hulk tasandil, kõigi reaalarvude hulk). NORMEERITUD RUUMIKS nimetatakse niisugust hulka, mille elemente saab

liita ja arvudega korrutada (st tegemist on vektorruumiga) ning mille iga elemendi  $x$  jaoks on defineeritud norm  $\|x\|$  – elemendi  $x$  “pikkus” (norm ongi oma olemuselt vektori pikkuse üldistus). Kui lisaks kehtib nn täielikkuse aksioom, mis kirjeldab

selles ruumis koonduvaid jadasisid (jada  $(x_n)$  koondub, kui  $\lim \|x_n - x_m\| = 0$ ), siis nimetatakse normeeritud ruumi BANACHI RUUMIKS. Näiteks on eukleidiline tasand Banachi ruum, kus vektori  $x = (a_1, a_2)$  norm defineeritakse tema pikkusena:

$$\|x\| = \sqrt{a_1^2 + a_2^2}.$$

Banachi ruumi moodustavad lõigus  $[a, b]$  pidevad funktsioonid, kui funktsiooni  $x = x(t)$  norm defineerida maksimumi abil:

$$\|x\| = \max_{a \leq t \leq b} |x(t)|.$$

See on funktsionaalanalüüsi arvukates rakendustes kõige enam kasutatav ruum. Ruumi  $C[a, b]$  juurde tuleme tagasi topoloogilistest algebratest rääkides.

### KAASRUUMIDE STRUKTUUR

Banachi ruumi  $X$  KAASRUUMI  $X^*$  moodustavad kõikvõimalikud ruumil  $X$  määratud arvulise väärtusega funktsioonid, mis on lineaarsed (st säilitavad liitmise ja arvuga korrutamise) ja pidevad (st säilitavad jadade koonduvuse). Kaasruum osutub ka ise Banachi ruumiks. Enamasti on nii, et kui kaasruumil  $X^*$  on mingi hea omadus, siis on see omadus ka lähtruumil  $X$ . Vastupidi aga üldiselt mitte: mida kõrgemale kaasruumidesse tõusta, seda keerulisemaks muutub struktuur. Isegi rakendustes kõige enam kasutatavate ning kõige põhjalikumalt läbiuuritud ruumide korral osatakse kaasruume täielikult kirjeldada maksimaalselt kuni kolmanda kaasruumini. Kaasruumide kas või osaline kirjeldamine on olnud üheks funktsionaalanalüüsi klassikaliseks ülesandeks alates 1930ndatest aastatest kuni tänapäevani välja.

TÜ matemaatikud Rainis Haller, Eve Oja ja Märt Põldvere, koostöös Hispaania matemaatikute J. C. Cabello ja E. Nietoga ning Saksa matemaatiku E. Plewniaga, on kirjeldanud kaasruumide struktuuri ideaalide ja funktsionaalide jätkamise ühesusomaduste terminites. On antud üksikasjalik käsitus funktsionaalide jätkamise ühesusomadusele ja tugevale ühesusomadusele ning neid omadusi on iseloomustatud Banachi ruumide sisemise

geomeetria kaudu. On loodud ühtne teooria, mille üks põhitulemusi väidab, et aproksimeerivate perede kvantitatiivsed omadused on olemuslikult ja adekvaatselt seotud Banachi ruumide kaasruumide sisemise geomeetriaga. Teooria rakendusena on välja arendatud alternatiivne ja ühtne ning olemasolevast tunduvalt lihtsam meetod kompaksete operaatorite  $M$ -,  $u$ - ja  $h$ -ideaalide teooriate ülesehitamiseks (varem kasutati kõigil kolmel juhul täiesti erinevaid spetsiifilisi meetodeid), mis erinevalt varasematest meetoditest rakendub võrdselt ka mitteseparaablitele ruumidele.

### KOMPAKTSETE OPERAATORITE ASEND

Kompaksete operaatorite alamruumi asend kõigi pidevate lineaarsete operaatorite Banachi ruumis on olnud populaarseks uurimisobjektiks paljude matemaatikute hulgas vähemalt viimased 30 aastat. Põhiküsimuseks on, millal kompaktsed operaatorid moodustavad  $M$ -ideaali või selle kvantitatiivse analoogi. TÜ matemaikutest on seda probleemi süstemaatiliselt uurinud Jelena Ausekle, R. Haller, (magistriõppe raames) Ülar Kahre ja Ly Kirikal, ning E. Oja ja M. Põldvere. Saadud on lõplikud põhitulemused ning välja töötatud uurimismetoodika. Seejuures on kompaksete operaatorite alamruumi asend saanud täieliku kirjelduse juhul, kui operaatorid tegutsevad Lorentzi ja/või Orliczi jadaruumides. Üks tähtsamaid tulemusi on see, et kompaktsed operaatorid võivad moodustada  $M$ -ideaali ka Lorentzi jadaruumide korral. Viimatinimetatud tulemus on antud valdkonna võtmetulemus, mis lükkab ümber  $M$ -ideaalide spetsialistide seas 20 aastat püsinud hüpoteesi, et Lorentzi jadaruumide vahel tegutsevad kompaktsed operaatorid  $M$ -ideaali moodustada ei saa.

### APROKSIMATSIOONIOMADUS

Matemaatilisele rangusele lõivu makstes võib öelda, et APROKSIMATSIOONIOMADUS tähendab seda, et ruumi elemente on võimalik lähendada elementidega teatud lõplikumõõtmelistest alamruumidest. Niisugune lähendamisvõimalus avab tee arvutite kasutamisele, mistõttu aproksimatsiooniomadusega ruumid on olulised mitmesugustes funktsio-

naalanalüüsi rakendustes. Aproximatsiooniomaduse olemuslike uuringute käigus (alates 1930ndate algusest kuni tänapäevani välja) on kasutatud väga palju erinevaid matemaatilisi mõisteid ning loodud uusi teooriaid. Näiteks A. Grothendiecki (Fieldsi preemia 1966) 1955. aastal ilmunud põhjanev monograafia *Produits tensoriels topologiques et espaces nucléaires* ehk *Grothendiecki memuaar* kirjeldab aproximatsiooniomadust kaheksa kvalitatiivselt erineva tingimuse kaudu, millest igaüks on samaväärne aproximatsiooniomadusega.

Aproximatsiooniomaduse olemust on E. Oja uurinud koostöös Norra matemaatikute Å. Lima ja O. Nygaardiga ning Rootsi matemaatiku A. Pelleriga. On tõestatud Davis-Figiel-Johnson-Pelczyński kuulsa faktoriseerimisteoreemi isomeetriline ja ühtlane variant, mille rakendusena on loodud teooria Banachi ruumide ja nende kaasruumide aproximatsiooniomaduste iseloomustamiseks nõrgalt kompaksete operaatorite ruumi geomeetria kaudu. Üheks kõige meeldivamaks tulemuseks on teoreem, mis oluliselt täiendab *Grothendiecki memuaari*: Banachi ruumi aproximatsiooniomadus on samaväärne tingimusega, et lõplikumõõtmelised operaatorid, mille norm on  $\leq 1$ , paiknevad nõrgalt kompaksete operaatorite ruumi ühikeras kõikjal tihedalt (tugeva operaatoritopoloogia mõttes). Meetodid, mida kasutas Grothendieck, võimaldasid tal tõestada üksnes selle tingimuse tarvilikkuse kaasruumi (isegi mitte ruumi enda!) aproximatsiooniomaduse jaoks.

Üks kuulsamaid klassikalisi probleeme, mis püstitus juba 50 aastat tagasi, on järgmine. Kas Banachi ruumi kaasruumi aproximatsiooniomadus on alati MEETRILINE? Teiste sõnadega, kas

aproximatsiooniomadusele omast ühikoperaatori lähendamist lõplikumõõtmeliste operaatoritega saab teha nii hästi, et nende lõplikumõõtmeliste operaatorite norm oleks  $\leq 1$ ? Paljude silmapaistvate matemaatikute jõupingutustest hoolimata on probleem endiselt lahtine ning teda peetakse äärmiselt raskeks. Mõningase panuse selle probleemi mõistmisse on loodetavasti andnud Å. Lima ja E. Oja artiklid. Viimast neist artiklitest, mis analüüsib probleemi olemust sootuks uue mõiste – nõrga meetrilise aproximatsiooniomaduse – kaudu, tunnustati avaldamisega ajakirjas *Mathematische Annalen*, mis on üks auväärsemaid (asutatud 1868) ja nõudlikumaid matemaatikaajakirjade seas üldse.

## TENSORIKORRUTISED JA VEKTORMÕÕDUD

Antud valdkonnas on uurimistööd teinud Kersti Kivisoo (TÜ magistriõppe raames), Kristel Mikkor, E. Oja ja M. Põldvere koos Norra matemaatikute T. A. Abrahamseni ja O. Nygaardiga ning USA matemaatikute Q. Bu, J. Diesteli ja P. Dowlingiga. On tuletatud klassikalise Simonsi võrratuse vektorväärtustega variant, mille eeldused on puhtalgebralised ja rakendustes kergesti kontrollitavad. On üldistatud Dieudonné-Grothendiecki testi vektormõõdu tõkestamise tuvastamiseks. On tõestatud, et Radon-Nikodými omadus pärandub Banachi ruumide projektiivsele tensorikorrutisele niipea, kui ühes tegurruumidest on olemas tingimatu baas. Tuumaoperaatorite tuvastamiseks on tõestatud üldine teoreem, mis erijuhul sisaldab Grothendiecki klassikalist tulemust aastast 1955 koos selle tulemuse Oja-Reinovi versiooniga aastast 1987. Tulemusi on rakendatud paljudele klassikalistele ruumidele.

## TOPOLOOGILISED VEKTORRUUMID

Funktsionaalanalüüsi rakendustes, eriti aga teooria enda terviklikkuse seisukohalt, on olulised ka niisugused normeeritud ruumi üldistused, mis on küll vektorruumid, kus liitmine ja arvude korru-

tamine on pidevad tehted, kuid kus sobivat normi ei ole võimalik sisse tuua.

Neid ruume kutsutakse TOPOLOOGILISTEKS VEKTORRUUMIDEKS.

## LAHTISE KUJUTUSE JA KINNISE GRAAFIKU TEOREEMID

Need on Schauderi ja Banachi poolt 1930ndatel aastatel tõestatud Banachi ruumide teooria fundamentaaltulemused. Alates 1950ndate aastate lõpust kuni tänapäevani on paljud matemaatikud uurinud, millisel kujul need teoreemid üldistes või vähemüldistes topoloogilistes vektorruumides kehtima jäävad. TÜ matemaatik Toivo Leiger koostöös J. Boosiga Saksamaalt on siin läbi viinud süstemaatilise uurimistöö väga üldises kontekstis, tutvustades nii uusi huvitavaid erijuhtumeid kui hõlmates enamikke tuntuid.

## TOPOLOOGILISED JADARUUMID

Need on arvjadadest koosnevad topoloogilised vektorruumid. Topoloogiliste jadaruumide teooria arengusse on oma panuse andnud Eesti matemaatikud Ain Iro (TÜ magistriõppe raames), Enno Kolk, T. Leiger, Leiki Loone, Anne Tali ja Maria Zeltser. On teostatud üksikasjalik uurimus topoloogiliste topeltjadade ruumide kohta, mille käigus on arendatud välja uusi laia rakendusvaldkonnaga analüütilisi meetodeid. On kirjeldatud moodulfunktsioonide abil defineeritud jadaruumide topologiseeruvust ja struktuuri. On uuritud Knoppi tuuma olemust ning kirjeldatud selle seost Bonsalli tuumaga.

## TOPOLOOGILISED ALGEBRAD

Kui topoloogilises vektorruumis või Banachi ruumis on lisaks elementide liitmisele ja nende korrutamisele arvudega antud veel kolmaski pidev tehe – elementide omavaheline korrutamine, siis räägitakse TOPOLOOGILISEST ALGEBRAST või BANACHI ALGEBRAST. Kui korrutamistehe on kommutatiivne (st korrutis ei sõltu tegurite järjekorrast), siis räägitakse KOMMUTATIIVSETEST ALGEBRATEST. Üks oluline kommutatiivne Banachi algebra on näiteks lõigus pidevate funktsioonide ruum  $C[a,b]$ , kus korrutamistehteks on funktsioonide tavaline korrutamine. Kui lõik  $[a,b]$  asendada topoloogilise ruumiga  $T$ , siis saame pidevate

Hahni teoreem aastast 1922 ütleb, et kui maatriksi summeeruvusväli sisaldab kõik niisugused arvjadad, mis koosnevad üksnes nullidest ja ühtedest, siis sisaldab ta ka kõik tõkestatud jadad. J. Boos, T. Leiger ja M. Zeltser koos USA matemaatiku G. Bennettiga on süstemaatiliselt uurinud, mil määral mitmesugused jadaruumid on determineeritud nendes sisalduvate nullidest ja ühtedest koosnevate jadade poolt. Muuhulgas on üldistatud klassikalist Hahni teoreemi ning välja töötatud uudne uurimismeetod, mille aluseks on teatud jadaruumide ja topeltjadaruumide omavaheline samastamine.

## JADARUUMIDE KAASRUUMID

Kui vaatluse all on ruumid, mille elementideks on arvjadad, siis on mitmeid võimalusi muuta nad topoloogilisteks vektorruumideks ning defineerida neile teatud tüüpi kaasruume. J. Boos ja T. Leiger koos Saksa matemaatiku K. Zelleriga ning USA matemaatiku D. J. Flemingiga on süstemaatiliselt uurinud jadaruumide ja kaasruumide duaalseid paare. Üheks tähtsamaks tulemiks on siin uued Mazur-Orliczi tüüpi teoreemid. Põhiliseks töövahendiks on aga Lebesgue'i ja Hahni klassikalistest artiklitest (1905, 1922) pärinev nn “libisevate kükurude” meetod, mis ülalmainitud uuringute käigus on täiuslikkuseni välja arendatud.

funktsioonide topoloogilise algebra  $C(T)$ . Kui  $A$  on mis tahes topoloogiline algebra, siis  $A$ -väärtustega pidevad funktsioonid moodustavad topoloogilise algebra  $C(T,A)$ .

## GELFAND-MAZURI ALGEBRAD

Klassikaline Gelfand-Mazuri teoreem näitab, et igal kommutatiivsel Banachi algebral on järgmine omadus: kõik tema kinniste maksimaalsete ideaalide järgi moodustatud faktoralgebrad on samastatavad komplekstasandiga. Umbes 20 aastat tagasi sai aeg küpseks, et hakata uurima ülalkirjeldatud struktuuriga topoloogilisi algebrad: peaaegu

üheaegselt, kuid sõltumatult, defineerisid Gelfand-Mazuri algebra mõiste Mati Abel Tartus ja A. Mal'ios Ateenas.

Gelfand-Mazuri algebrate uurimisse on viimasel kümnendil oma panuse andnud TÜ matemaatikud Mart Abel, Mati Abel ja Olga Panova. On leitud tingimused selleks, et tõkestatud elementidega topoloogiline algebra oleks Gelfand-Mazuri algebra ning selleks, et induktiivne piir säilitaks Gelfand-Mazuri algebrad. On kirjeldatud tähtsamad kommutatiivsete Gelfand-Mazuri algebrate klassid isegi üle reaalarvude korpuse. On teostatud süstemaatiline üksikasjalik uurimus Gelfand-Mazuri algebrate struktuuri kohta, andes muuhulgas kõiki kinniste maksimaalsete regulaarsete ideaalide kirjelduse mitmes olulisel Gelfand-Mazuri algebra klassis.

#### KINNISED MAKSIMAALSED IDEAALID

On hästi teada, et isegi Banachi algebrates ei tarvitse maksimaalsed ideaalid üldiselt kinnised olla. Maksimaalsete ideaalide kinnisus on aga oluline näiteks selleks, et oleks võimalik arendada Gelfandi teooriale lähedast teooriat või rakendada mitmesuguseid puhtalgebralisi tulemusi. Maksimaalsete ideaalide kinnisustingimuste kirjeldamisega on tegelenud Mart Abel ja Mati Abel koos USA matemaatiku K. Jarosziga. On iseloomustatud ühikuga topoloogilisi algebrad, mille kõik maksimaalsed kahepoolsed ideaalid on kinnised. On kirjeldatud  $C(T,A)$  alamalgebrate kinniseid maksimaalseid regulaarseid ideaale oluliste üldiste topoloogiliste algebrate  $A$  korral.

#### STRUKTUURIKÜSIMUSED

Topoloogiliste algebrate mitmesuguseid struktuuriküsimusi on uurinud Mart Abel ning Mati Abel koos Soome matemaatiku J. Arhippaineniga ja Marokko matemaatikute A. El Kinani ja M. Oudadessiga.

On uuritud, kuidas kirjeldada keerulisema struktuuriga algebrad lihtsamate kaudu. Näiteks on tõestatud, et iga reaalne Banachi algebra, mille

norm rahuldab tingimust  $\|x^2\| = \|x\|^2$ , on  $C(T,Q)$  alamalgebra, kus  $T$  on kompaktne ruum ja  $Q$  on kvaternionide kaldkorpus. Mitmete üldiste topoloogilistelt poollihtsate topoloogiliste algebrate puhul on näidatud, et nad on samastatavad  $C(T)$  (või sellest mõnevõrra üldisema algebra) alamalgebratega. On kirjeldatud topoloogilisi algebrad, mille iga elemendi spektraalraadius on võrdne tõkestusraadiusega või ei ületa tõkestusraadiust.

ALGEBRA TSENTER on nende elementide hulk, mis kommuteeruvad kõigi elementidega. Mitmete üldiste ühikuga komplekssete topoloogiliste algebrate korral on kindlaks tehtud, et nende tcenter on minimaalne, st samastatav kompleksarvude korpusega. On leitud tarvilikud ja piisavad tingimused galbalgebrate tcenteri minimaalsuseks.

On defineeritud korrutamistehte mitu erinevat võimalikku häiritust lokaalselt pseudokumerate algebrate korral ja välja selgitatud, millised topoloogiliste algebrate omadused (topoloogilised algebrad) ei sõltu korrutamise häiritustest ja millised sõltuvad. On kirjeldatud lokaalselt pseudokumeraid algebrad, millel on olemas tugevamaid või samaväärseid lokaalselt  $m$ -pseudokumeraid topoloogiaid.

#### ÜHISSPEKTRID

Topoloogiliste algebrate ühisspektreid uurib TÜ matemaatik Arne Kokk. On tõestatud, et loenduvalt tekitatud algebral leidub kinnine projektsiooni omadusega ühisspekter siis ja ainult siis, kui sellel algebral leiduvad mittetriviaalsed multiplikatiivsed lineaarsed funktsionaalid. Samuti on näidatud, et üldjuhul selline tulemus ei kehti. Nimelt on konstrueeritud algebra, millel Harte ühisspekter on projektsiooni omadusega, kuid mittetriviaalsed lineaarsed multiplikatiivsed funktsionaalid puuduvad. Lisaks on tõestatud, et ühisspekter, mis rahuldab spektraalse kujutamise omadust kommuteeruvate elementide jaoks, on kirjeldatav kui teatav alamalgebrate multiplikatiivsete lineaarsete funktsionaalide projektiivne süsteem, ning on tuletatud tarvilikud ja piisavad tingimused aksiomaatilise ühisspektri regulaarsuseks.



## KOKKUVÕTE

Eesti matemaatikute panus funktsionaalanalüüsi arengusse viimasel kümnendil on olnud märkimisväärne. Nende teadustulemusi on avaldanud järgmised matemaatika tippajakirjad, mis õigusega pretendeerivad üksnes kõrgetasemeliste ja samal ajal ka üldist huvi pakkuvate artiklite publitseerimisele: *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, *Illinois Journal of Mathematics*, *Israel Journal of Mathematics*, *Journal of the Australian Mathematical Society*, *Mathematika*, *Mathematische Annalen*, *Mathematische Nachrichten*, *Michigan Mathematical Journal*, *Proceedings of the American Mathematical Society*, *Proceedings of the Edinburgh Mathematical Society*, *Procee-*

*dings of the Royal Society of Edinburgh Section A-Mathematics*, *Transactions of the American Mathematical Society*. Lisaks on Eesti matemaatikute töid jagunud ka funktsionaalanalüüsi ja matemaatilise analüüsi tippajakirjadesse *Journal of Mathematical Analysis and Applications* ja *Studia Mathematica* ning mujale. PhD kraadi on funktsionaalanalüüsi alal kaitsnud Mart Abel, J. Ausekle, R. Haller, M. Põldvere ja M. Zeltser ning uurin-  
guid jätkavad doktorandid Joosep Lippus, K. Mikkor, Annemai Mölder ja O. Panova.

Autor tänab Mati Abelit ja Toivo Leigerit oluliste märkuste ja täienduste eest.

# EESTI ALGEBRAISTIDE TÖÖDEST

*Mati Kilp*

Tartu Ülikooli puhta matemaatika instituut

## SISSEJUHATUS

Algebra uurimisobjektiks on algebralised struktuurid, see tähendab hulgad, millel on defineeritud teatud tehted. Kõrvuti konkreetsete struktuuride (rühmad, ringid, moodulid jne) omaduste väljaselgitamisega on viimasel ajal erilise tähtsuse omandanud algebraliste struktuuride mitmesuguste kogumite (kategooriad, muutkonnad jt) omaduste ja omavaheliste seoste selgitamine, lähtudes vaadeldavate struktuuride sellistest satelliitidest nagu kongruentside võre, endomorfismipoolrühm, esitused ja muud.

Eestis on algebralaseid uurimusi teostatud üsna intensiivselt alates eelmise sajandi viiekümnendatest aastatest. Alljärgnevas ei püüta anda ülevaadet kogu sellest tööst. Piirdutakse vaid nende nelja algebraruga, kus meie uurijate panus on kõige märgatavam.

Polünomiaalse täielikkuse küsimused on ühed kesksamad nn universaalalgebrate teoorias. Algebraliste struktuuride määratavus oma satelliitstruktuuride poolt on olnud traditsiooniliseks uurimisvaldkonnaks läbi kogu algebra ajaloo. Rühmade määratavus oma endomorfismipoolrühmade poolt on siin üheks loomulikuks probleemiks. Monoidide homoloogilise klassifikatsiooni puhul on tegemist monoidide klassifitseerimisega nende esituste omaduste järgi ehk, samaväärselt, nende automaatide omaduste järgi, millele vaadeldav monoid on (võib olla) sisendite monoidiks. Poolrühmade esituste kompaktsuse küsimused sobiksid ka homoloogilise klassifikatsiooni alla, aga on siin eraldi välja toodud, kuna just nende puhul on suhteliselt lihtne vastavaid omadusi kirjeldada automaatidega seotud terminoloogiat kasutades.

## POLÜNOMIAALSE TÄIELIKKUSE KÜSIMUSED ALGEBRAS

Polünomiaalse täielikkuse küsimused on pikema aja vältel olnud Kalle Kaarli (Tartu Ülikool) peamiseks huviobjektiks. Püütakse vastata küsimustele: mida saab antud algebralisel struktuuril (lühidalt algebral) teha polünoomfunktsioonide abil, kas polünoomfunktsioone on piisavalt palju seatud eesmärgi saavutamiseks? Juhul, kui vastus viimasele küsimusele on jaatav, siis öeldakse, et antud algebra on ühes või teises mõttes POLÜNOMIAALSELT TÄIELIK.

Koolimatemaatikast on teada, et esimese astme polünoom määrab funktsiooni, mille graafik on sirge, teise astme polünoom aga funktsiooni, mille graafik on ruutparabool. Samuti on teada, et läbi iga kahe punkti saab panna sirge, läbi tasandi iga kolme punkti aga ruutparabooli. Kõrgema algebra kursuses tõestatakse aga teoreem, mille kohaselt iga ühe muutuja funktsiooni mis tahes korpusel saab igal määramispiirkonna lõplikul alamhulgal interpoleerida polünoomfunktsiooniga, mille aste sõltub selle alamhulga suuruselt. Tegelikult kehtib sama väide ka mitmemuutuja funktsioonide korral. KORPUSTEKS nimetatakse algebraid, mille omadused on teatud mõttes lähedased ratsionaalarvude, reaalarvude ja ka kompleksarvude algebraliste omadustele. Ülalmainitud teoreem ütleb seega, et korpused on väga rikkad polünoomfunktsioonide poolest. Seetõttu öeldakse, et korpused on LOKAALSELT POLÜNOMIAALSELT TÄIELIKUD.

Osutub, et polünoomfunktsiooni mõiste on rakendatav suvaliste algebrate korral. Need on funktsioonid, mis saadakse antud algebra põhitehete ja konstantsete funktsioonide kombineerimisel.

Edasise mõistmiseks on meil veel vaja teada, mis on antud algebra kongruents ja mis on kongruentside võre. KONGRUENTS on algebra tükeldus omavahel ühisosata osadeks (tükkideks), nii et tükk, kuhu satub mingite selle algebra elementidega sooritatud tehte tulemus, sõltub ainult tükkidest, kust need elemendid on võetud. Kongruentsi tüüpnäiteks on täisarvude hulga tükeldus jäägiklassideks mingi antud naturaalarvu  $n$  järgi. Tõepoolest, kerge on näha, et jääk, mis tekib täisarvude  $a$  ja  $b$  korrutise või summa jagamisel arvuga  $n$ , sõltub ainult jääkidest, mis tekivad  $a$  ja  $b$  jagamisel arvuga  $n$ . Igal algebra  $A$  on kaks nn triviaalset kongruentsi – üks, mille kõik tükid on üheelemendilised, ja teine, mille puhul on kogu algebra üks tükk. Kui algebra rohkest kongruentse ei ole, siis nimetatakse teda LIHTSAKS. Algebra  $A$  kongruentse on võimalik omavahel võrrelda. Kongruents  $\rho$  loetakse väiksemaks või võrdseks kui kongruents  $\sigma$ , kui iga  $\rho$  tükk sisaldub mingis  $\sigma$  tükis. Ilmselt on eespoolnimetatud triviaalsetest kongruentsidest esimene ja teine algebra  $A$  vastavalt vähim ja suurim kongruents. Algebra  $A$  igal kahel kongruentsil on alumine raja (suurim alumine tõke) ja ülemine raja (vähim ülemine tõke). Niisuguse omadusega järjestatud hulki nimetatakse VÕREDEKS. Niisiis, iga algebra kongruentside hulk on võre.

Küsimus – milliseid antud algebra defineeritud funktsioone saab realiseerida polünoomfunktsioonide abil? On üsna selge, et kui tahame iga funktsiooni kas või lokaalselt realiseerida polünoomfunktsiooni abil, siis peab algebra olema lihtne. Põhjuseks on asjaolu, et iga polünoomfunktsioon on kooskõlas algebra kõigi kongruentsidega. Üldjuhul on parim võimalik tulemus, et kõik kongruentsidega kooskõlas olevad funktsioonid on polünoomiaalsed või vähemalt lokaalselt polünoomiaalsed. Algebra nimetatakse siis vastavalt AFIINSELT TÄIELIKUKS või LOKAALSELT AFIINSELT TÄIELIKUKS.

K. Kaarli on uurinud mitmete konkreetsete algebra (lokaalset) afiinset täielikkust. Tema osalusel on põhjalikult kirjeldatud (lokaalselt) afiinselt täielikud Abeli rühmad, poolvõred, Kleene'i algebrad ja osaliselt ka kommutatiivsed inverssed poolrühmad. Kõige suuremat kõlapinda on leid-

nud K. Kaarli töö afiinselt täielike muutkondade struktuuri kirjeldamisel. See on toimunud koostöös juhtivate universaalalgebraistide A. Pixley ja R. McKenziega. Sama tüüpi algebra klassi nimetatakse MUUTKONNAKS, kui ta on defineeritav samasuste abil. Muutkonda nimetatakse AFIINSELT TÄIELIKUKS, kui afiinselt täielikud on kõik temasse kuuluvad algebrad. Afiinselt täieliku muutkonna tähtsaimaks näiteks on Boole'i algebra muutkond. Teatavasti on see muutkond tekitatud kaheelemendilise Boole'i algebra poolt ja ta on ARITMEETILINE.

Viimane tähendab seda, et iga Boole'i algebra kongruentside võre on distributiivne, st ülemise ja alumise raja võtmise operatsioonid on teineteise suhtes distributiivsed, ja iga kahe kongruentsi kui binaarse seose korrutis on jälle kongruents. K. Kaarli osalusel toimunud uurimistööl on välja selgitatud, et vähemalt lokaalse lõplikkuse eeldusel on afiinselt täielike muutkondade ehitus suhteliselt lähedane Boole'i algebra muutkonna ehitusele. Nad on tekitatud lõpliku algebra poolt, millel ei ole pärisalamalgebraid ja nende kõigi algebra kongruentside võred on distributiivsed. Ülalkirjeldatud tulemused moodustavad olulise osa K. Kaarli ja A. Pixley monograafiast "Polynomial completeness in algebraic systems" (Chapman & Hall, 2001).

Viimastel aastatel on K. Kaarli püüdnud kirjeldada afiinselt täielikke muutkondi nn kategoorse ekvivalentsi täpsusega. Hiljuti saavutatud tulemus ütleb, et lokaalselt lõplike aritmeetiliste afiinselt täielike muutkondade kategoorse ekvivalentsi klassid on üksüheses vastavuses teatud õige läbi nähtava ehitusega inverssete poolrühmadega. Olulisi tulemusi on saadud ka mõne teise polünoomiaalse täielikkuse ilmingu, näiteks Abeli rühmade endoprimaalsuse ja võrede järjestus-afiinse täielikkuse uurimisel. Selgus, et modulaarsete ja lõpliku kõrgusega võrede korral on nimetatud omadus samaväärne täiendite olemasoluga ehk teisiti öeldes sellega, et vaadeldav võre on mingi projektiivse geomeetria kõigi alamruumide võre. Koostöös Vladimir Kutšmeiga (Tartu Ülikool) on võetud vaatluse alla lõpliku kõrgusega modulaar-

sete võrede lokaalse järjestus-afiinse täielikkuse küsimus. Probleem taandus kahe lihtsa võre otsekorrutise maksimaalsete alamvõrede kirjeldamisele. See tekitas vajaduse üldse mõista, kuidas on korraldatud kahe võre otsekorrutise alamvõred. On selgunud, et neid saab kirjeldada kasutades kujutusi ühest võrest teise, mis säilitavad ülemised rajad.

V. Kutšmei on veel uurinud polünoomiaalse täielikkuse probleeme nn OCKHAMI ALGEBRATE puhul, mis on Boole'i algebrate üldistuseks. Mee-nutame, et Boole'i algebra defineeritakse kui täi-enditega distributiivne võre. See tähendab, et Boole'i algebra iga element  $a$  omab üheselt määratud täiendit  $a'$ , nii et  $a$  ja  $a'$  alumine (ülemine) raja on selle algebra vähim (suurim) element. Ockhami algebrad erinevad Boole'i algebratest selle poolest, et neis on täiendi võtmise operatsioonile seatud nõuded nõrgemad. Tähtsamateks Ockhami algebrate erijuhtudeks on Kleene algebrad, Stone'i algebrad ja de Morgani algebrad. Ockhami algebrad leiavad rakendust mitteklassikalises matemaatilises loogikas. Näiteks on Kleene algebrad kolmevalentse loogika matemaatiliseks aparatuuriks. Samas on Kleene algebratel oluline koht ka formaalsete keelte teoorias.

V. Kutšmei tähtsamad tulemused on seotud Ockhami algebrate muutkonnaga, mis on tekitatud kõigi Kleene ja Stone'i algebrate poolt. Selle muutkonna algebrate jaoks on ta leidnud kriteeriumid funktsiooni lokaalseks polünoomiaalsuseks ning kirjeldanud (lokaalselt) afiinselt täielikud algebrad. Tema osalusel on ka näidatud, et nimetatud muutkonna iga algebra jaoks saab leida teatud üheselt määratud suurema algebra, mille polünoomfunktsioonide ahenditena tekivad kõik antud algebra kongruentsidega kooskõlalised funktsioonid.

#### RÜHMAD ENDOMORFISMIPOOLRÜHMAD

Üks tuntumaid algebralisi struktuure on RÜHM. Rühmad tekivad matemaatiliste objektide sümmeetriate uurimisel. Laialt on tuntud ka teisendus-te rühmad. Need tekivad nii geomeetrias kui ka füüsikas. Nagu mis tahes algebralise struktuuriga,

nii on ka iga rühmaga seotud tema ENDOMORFISMIPOOLRÜHM, see tähendab poolrühm, mille elementideks on rühma tehetega kooskõlas olevad teisendused ehk ENDOMORFISMID. Peeter Puusemp (Tallinna Tehnikaülikool) on aastaid uurinud, millistel juhtudel on rühm täielikult iseloomustatav oma endomorfismipoolrühmaga. Mitmed uurijad on toonud näiteid kommutatiivsetest rühmadest, mis pole määratud oma endomorfismipoolrühmadega kõigi rühmade klassis. P. Puusemp tõestas, et lõpliku arvu elementidega kommutatiivsed rühmad on määratavad oma endomorfismipoolrühmadega kõigi rühmade klassis. Perioodiliste kommutatiivsete rühmade jaoks õnnestus tal üldistada R. Baeri ja I. Kaplansky üldtuntud teoreemi, mille kohaselt kahe perioodilise rühma endomorfismiringide isomorfisusest järeldub nende rühmade isomorfisus, ning näidata, et nende rühmade korral järeldub nende isomorfisus juba endomorfismipoolrühmade isomorfisusest. See oli üllatav tulemus, mis näitas, et endomorfismide liitmine (mis kommutatiivsete rühmade korral on võimalik) ei ole selles kontekstis oluline.

Rühmateoorias on üheks võtteks antud rühmadest uute rühmade saamiseks nende rühmade PÕIMIKU moodustamine. See keeruline konstruktsioon on viimase poole sajandi jooksul abiks olnud paljude rühmateooria tõsiste probleemide lahendamisel. P. Puusemp tõestas, et kahe lõpliku kommutatiivse rühma põimik on määratud oma endomorfismipoolrühmaga kõigi rühmade klassis. Tehti kindlaks, et nende rühmade seas, mille elementide arv on väiksem kui 32, on ainult kaks rühma, mis pole määratavad oma endomorfismipoolrühmadega.

#### MONOIDIDE HOMOLOOGILINE KLASSIFIKATSIOON

Erinevate matemaatiliste struktuuride ja nende vaheliste struktuuri säilitavate kujutuste (ehk funktsioonide, ehk MORFISMIDE) uurimisel on kaasaegses matemaatikas osutunud kasulikuks vaadelda nende kogumeid nn KATEGOORIATENA. Kategooria koosneb objektidest ja nende vahelistest morfismidest, kusjuures sobivaid morfisme saab korrutada, see korrutamine on assotsiatiivne

ja igal objektil on olemas üks eriline nn ÜHIKFORMISM, mis käitub korrutamise suhtes ühikelemendina. Üheks tüüpilisemaks näiteks on kategooria, mille objektideks on kõik hulgad, morfismideks kujutused hulkade vahel ja korrutamine kujutab endast kujutuste järjestrakendamist.

Kategooria morfismide esitamiseks diagrammidel kasutatakse nooli. Kui neid nooli pidi ühest objektist teiseni liikudes ja nooltele vastavaid morfisme omavahel korrutades tulemus ei sõltu valitud teest, siis öeldakse, et diagramm on kommutatiivne. Erikujuliste kommutatiivsete diagrammide abil saab defineerida erinevaid kategoorseid konstruktsioone, näiteks korrutisi (mis üldistavad hulkade otsekorrutise mõistet), võrdsustajaid, konservatiivseid ruute.

FUNKTORIKS ühest kategooriast teise nimetatakse sellist kujutust, mis viib objektid objektideks, morfismid morfismideks ning säilitab morfismide korrutamise ja ühikmorfismid. Kategooriat, milles on üksainus objekt, nimetatakse MONOIDIKS. Funktorit sellisest kategooriast kõigi hulkade kategooriasse nimetatakse POLÜGOONIKS üle vastava monoidi. Kõik polügoonid üle fikseeritud monoidi koos teatud tingimusi rahuldavate kujutustega nende polügoonide vahel moodustavad samuti kategooria.

Kahe polügooni abil üle sama monoidi saab defineerida teatud hulga, mida nimetatakse nende polügoonide TENSORIKORRUTISEKS. Fikseeritud polügooni  $A$  abil saab defineerida TENSORIKORRUTAMISE FUNKTORI polügoonide kategooriast hulkade kategooriasse, mis viib suvalise polügooni  $B$  polügoonide  $A$  ja  $B$  tensorikorrutiseks.

Polügoonid on vaadeldavad kui automaadid, mille sisendite hulgal on ühikelemendiga poolrühma (monoidi) struktuur (tihti kutsutaksegi neid ALGEBRALISTEKS AUTOMAATIDEKS). Puhtalgebralise seisukohalt on nad käsitletavad kui monoidide esitused. Kui teoreetilises informaatikas vaadeldakse eelkõige lõpliku olekute hulgaga automaate, siis algebralise käsitluse korral sellist lõplikkust ei eeldata.

Algebraliste struktuuride uurimisel on oluline tähtsus omadustel, mida saab sõnastada kategooriateooria terminites (näiteks injektiivsus, projektiivsus, lamedus). Paljud matemaatikud on olnud huvitatud nende omaduste vahelkordadest. Eriti intensiivselt on uuritud, üle milliste ringide (monoidide) moodulid (polügoonid), millel on üks vaadeldavatest omadustest, on ka teine omadus, see tähendab ringe (monoidide) on kirjeldatud moodulite (polügoonide) omaduste järgi. Selliste tulemuste kogumit on hakatud kutsuma HOMOLOOGILISEKS KLASSIFIKATSIOONIKS. Kui vaatluse all on monoidid ja polügoonid, siis kirjeldavad kõik need tulemused monoidide SISEMISI omadusi VÄLISTE omaduste abil. Kui kõnelda automaatide keeles, siis tähendab see selle kindlakstegemist, milliste omadustega peavad olema sisendid, et automaat ise oleks etteantud omadustega.

Monoidide homoloogilise klassifikatsiooni keskeimateks omadusteks on kujunenud polügoonide mitmesugused lamedusomadused. LAMEDAD polügoonid defineeriti ja nende mõned esialgsed omadused selgitati Mati Kilbi poolt 1970. aastal. Veidi hiljem andis B. Stenström veel ühe lameduse definitsiooni, mis määras aga tunduvalt väiksema polügoonide klassi ning mida hiljem hakati kutsuma TUGEVAKS LAMEDUSEKS. M. Kilp näitas, et kõik polügoonid üle tsentraalsete idempotentidega regulaarse monoidi on lamedad. Sellega pandi alus lamedate polügoonide edasisele intensiivsele (ja seni kestvale) uurimisele paljude autorite poolt. Esialgu toimusid sellesuunalised uurimused edukalt ainult Tartus ja Moskvas, hiljem (alates 1983. aastast) on oma olulise panuse andnud paljude maade algebraistid. Detailselt analüüsi vahemikku lamedusest tugeva lameduseni ning uuriti omaette sellesse vahemikku jäävaid omadusi, nagu võrdsuslamedust, konservatiivset lamedust ja muid. Vajadust tugeva lameduse üldistuste uurimiseks kinnitas veenvalt tulemus, millest järeldus, et isegi lamedate polügoonide väga kitsasse alamklassi kuuluvate polügoonide tugev lamedus eeldab suhteliselt rangeid nõudeid vastava monoidi struktuurile.

Suur osa M. Kilbi, U. Knaueri ja A. V. Mikhalevi mahukast raamatust “Monoids, acts and categories with applications to wreath products and graphs : a handbook for students and researchers” (Walter de Gruyter, Berlin-New York, 2000) on pühendatud monoidide homoloogilisele klassifikatsioonile. See sarjas “De Gruyter expositions in mathematics” 29ndana ilmunud väljaanne on esimene poolrühmade esitustele ja nende rakendustele pühendatud raamat üldse. Kuna tegemist oli trükis esmakäsitlusega, siis püüdsid autorid täita mitmesajast erinevas artiklis esitatud tulemuste vahelisi lünki. Seetõttu sisaldab raamat terve rea varem publitseerimata tulemusi. M. Kilbi poolt viidi lõpule homoloogiline klassifikatsioon Rees’i faktorite järgi ja tema kaasautorlusel koostati väljaande viiendasse peatükki lülitatud kaasfunktorite klassifikatsioon. Ülalnimetatud raamat, mis on saanud hulgaliselt positiivseid vastukajasisid, annab pildi ka eesti matemaatika valdkonda. Bibliograafias tsiteeritud 488 tööst on 62 puhul autoriks (või kaasautoriks) eesti algebraistid.

Valdis Laane (Tartu Ülikool) töötas oma doktori-töös välja skeemi, mis hõlmab erinevat tüüpi laminate polügoonide kõik varem tuntud klassid ning mis *a priori* sisaldab 27 klassi. Selle klassifikatsiooni aluseks on parempoolsete polügoonide poolt indutseeritud tensorfunktorite käitumine vasakpoolsete polügoonide erinevate konservatiivsete ruutude suhtes. On kindlaks tehtud, et niiviisi tekib kuus uut polügoonide klassi, kus kõigil on oma loomulik roll monoidide homoloogilise klassifikatsiooni seisukohalt. Hiljem selgitas ta välja tekkivate klasside vahekorrad ning kirjeldas monoidid, üle mille kõik (kõik tsüklilised) polügoonid on mõnega neist omadustest. V. Laan on uurinud ka tensorikorrutamise ja veel ühe konstruktsiooni – põimikkorrutamise – vahelisi seoseid.

Viimasel ajal on M. Kilp ja V. Laan alustanud järjestatud polügoonide (üle järjestatud monoidide) uurimist.

## POOLRÜHMADE ESITUSTE KOMPAKTSUS

POOLRÜHMAKS nimetatakse hulka, milles on defineeritud binaarne (st mis tahes kahele elemendile rakendatav) tehe, nii et kolme antud järjestuses võetud elemendi puhul tehte tulemus ei sõltu tehte teostamise järjekorrast:  $(a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c)$ . Poolrühmaks on näiteks kõik naturaalarvud liitmise (või korrutamise) tehte suhtes. Sama hulk (st kõik naturaalarvud) moodustavad poolrühma ka kahe arvu teineteise järele kirjutamise suhtes (sellisel juhul näiteks  $35 \cdot 42 = 3542$ ).

Poolrühma esituseks ehk ALGEBRALISEKS AUTOMAADIKS (edaspidi lihtsalt automaadiks) nimetatakse poolrühma elementide esitamist mingi hulga teisenduste kaudu. Automaadina võib näiteks vaadelda tavalist elektroonilist numbrilist koodlukku, kus poolrühmaks oleks viimases näites olev naturaalarvude poolrühm: koodlukul mingi numbri vajutamisel koodluku seisund muutub (ja teatud numbrijada vajutamisel läheb koodlukk seisundisse, mis tingib luku avamise või sulgemise).

Automaadina võib vaadelda mis tahes elektroonilist seadet, mis igal ajamomendil on mingis seisundis ning sisestatava signaali toimel läheb üle mingisse uude seisundisse (nagu näiteks arvuti).

Asjaolu, et seisundis  $p$  olles läheb automaat sisendsümbolite jada (sisestussõna)  $s$  toimel samasse seisundisse kui seisundis  $q$  olles sisestussõna  $t$  toimel, võib väljendada võrdusena  $p \cdot s = q \cdot t$ . Juhul, kui  $s$  ja  $t$  on antud ning  $p$  ja  $q$  on teadmata, on tegemist võrrandiga. Selle võrrandi lahendamiseks on kõik sellised seisundite paarid  $(a, b)$ , mis vastavalt sisestussõnade  $s$  ja  $t$  toimel viivad ühe ja sama seisundini. Automaati nimetatakse VÕRDUSKOMPAKTSEKS, kui mis tahes võrrandisüsteem sellel on lahenduv, niipea kui selle mis tahes lõplik osa-süsteem on lahenduv. Kui automaat on võrdus-kompaktne kõikide lõpliku arvu muutujatega võrrandisüsteemide suhtes, nimetatakse seda automaati  $f$ -võrdus-kompaktseks. Automaati nimetatakse injektiivseks, kui ta modelleerib mis tahes

teise automaadi tööd, niipea kui leidub selle teise automaadi mingi alamautomaat, mille tööd ta modelleerib. Osutub, et mis tahes injektiivne automaat on võrduskompaktne.

Peeter Normakul (Tallinna Ülikool) õnnestus selgitada, millise struktuuriga peab olema sisestussõnade hulk, et kõik selle hulga elemente sisenditena omavad automaadid oleksid  $f$ -võrduskompaktsed. Oluline on tulemus, mille järgi kõik automaadid on  $f$ -võrduskompaktsed parajasti siis, kui nad on 1-võrduskompaktsed. Sisuliselt tähendab see seda, et kõikide automaatide võrduskompaktsuse seisukohalt on automaadi mis tahes lõpliku arvu seisundite analüüs samaväärne ühe seisundi analüüsiga.

Osutub, et automaat, mis on esitatav üksteisest sõltumatult toimivate moodulitena, millest igauhte eraldi võetuna võib vaadelda võrduskompaktse automaadina, ei pruugi võrduskompaktne olla. Leitud on võrduskompaktsuse üldistus, mis kandub automaadilt üle tema üksteisest sõltumatult toimivatele alamautomaatidele ja, vastupidi, sõltumatult toimivatelt alamautomaatidelt kogu automaadile.

Teise kompaktsusomadusena on P. Normak vaadelnud automaatide kongruentskompaktsust. KONGRUENTSIKS automaadil nimetatakse selle seisunditevahelist seost, mille abil seisundite hulk on esitatav teatud omadustega osahulkade (nn kongruentsiklasside) ühendina. Automaati nimetatakse KONGRUENTSKOMPAKTSEKS, kui mis tahes kongruentsiklasside süsteem, mille igal lõplikul osasüsteemil on vähemalt üks ühine element, omab vähemalt ühe ühise elemendi. Sisuliselt tähendab see seda, et kui automaadil on antud seisundeid teatud viisil siduvate (lõpmatu arvu) seoste hulk ja iga seose korral on välja valitud mingi omavahel seotud seisundite osahulk (kus igale seosele vastab üks osahulk, st ka osahulki on lõpmatu arv), nii et iga lõplik arv osahulki omab ühise seisundi, siis omavad ka kõik osahulgad vähemalt ühe ühise seisundi. Välja on selgitatud, millise struktuuriga peab olema automaadi sisestussõnade hulk, nii et kõik selle hulga elemente sisenditena omavad automaadid oleksid kongruentskompaktsed.

Autor tänab kõiki selles artiklis nimetatud kolleegide abi eest selle kirjatüki kokkupanemisel.

# MATEMAATILISE STATISTIKA JA TÕENÄOSUS- TEOORIA ALASTEST UURINGUTEST EESTIS

*Krista Fischer*

Tartu Ülikooli tervishoiu instituut

*Tõnu Kollo, Jüri Lember, Ene-Margit Tiit*

Tartu Ülikooli matemaatilise statistika instituut

Üldiselt suhtutakse matemaatikasse ühiskonnas teatava respektiga. Abstraktne ja arusaamatu iidne distsipliin oma mõneti maagilise formalismiga tekitab asjassepühendamatuses enamasti aukartust. Ka matemaatikud ise, omamoodi olukorda nautides, ei näita just ülemäärast agarust oma eriala maalähedasemaks muutmiseks. Ülalöeldu kehtib kõikide matemaatika harude kohta, välja arvatud üks – matemaatiline statistika. Tõepoolest, enamik inimkonnast ei oska eristada matemaatilist statistikat kui matemaatika haru statistikast selle üldises tähenduses ja viimase maine ühiskonnas on pehmet öeldes kõikuv juba Mark Twaini aegadest (tuletagem meelde tema kuulsat ütlust kolmest valest). Oma rolli mängib siin sõna “statistika” halastamatu väärkasutamine meedias (alates poliitilistest diskussioonidest, kus ühtedele ja samadele andmetele toetudes “tõestatakse statistiliselt” diametraalselt erinevaid väiteid ja lõpetades raadio DJ-ga, kes “teeb statistikat”, lugedes kokku stuudiosse helistanud inimesed). Samas aga tegeleb ühel või teisel moel statistikaga palju rohkem inimesi kui vaid selleks õppinud spetsialistid. See tõttu tundubki nagu oleks matemaatiline statistika otsekui võõrastütar aristokraatlikus matemaatika-perekonnas, keda perekond kunagi täielikult omaks ei võta ja kes lisaks kõigele veel kahtlaselt palju lihtrahvaga lävib. Kummalisel kombel näib seda arvamust jagavat isegi akadeemiline pere – maailmas on palju ülikoole, kus matemaatilise statistikaga tegelev osakond ei kuulu matemaatika-teaduskonna juurde.

Mis siis ikkagi on matemaatiline statistika ja selle sõsar-teadus tõenäosusteooria? Matemaatika, ra-

kenduslik andmeanalüüs või midagi muud? Alljärgnevas kirjeldame end statistikuks või tõenäosusteoreetikuks pidavate inimeste tegevusalasid Eestis, keskendudes vaid kolmele Eestis olulisele valdkonnale: mitmemõõtmeline statistika koos valikuteooriaga, biostatistika ja tõenäosusteooria. Ehk aitab see kirjeldus lugejal paremini aru saada, millega on nende teadusharude näol tegemist. Vähemalt siin ja praegu, Eestis 21. sajandi alguses.

## MITMEMÕÕTMELINE ANALÜÜS, MAATRIKSID VALIKUVEKTORID JA MUU

Viimasel kümnendil on matemaatilise statistika alane uurimistöe Eestis koondunud enamasti Tartu Ülikooli matemaatilise statistika instituuti, kuhu pöörduvad pea kõikide erialade teadlased statistilist analüüsi vajavate andmetega. Kolleegide-teadlaste abistamine nende uurimistöös on TÜ statistikuile iseloomulik.

Nagu kõik teadused, koosneb ka matemaatiline statistika mitmest erinevast harust. Eestis on neist arenenuim ja ilmselt ka rahvusvaheliselt tunnustatuim MITMEMÕÕTMELINE ANALÜÜS – paljude erinevate tunnuste ning nende koosmõjude üheaegne statistiline analüüs. Selle põhjuseks on nii pikaajaline traditsioon (nn Tartu koolkond) kui ka ülalkirjeldatud seos praktikaga: enamasti on kogutud andmed just mitmemõõtmelised. Klassikalised meetodid mitmemõõtmelises analüüsis eeldavad andmete normaalset jaotust. Selliste andmete paiknevuse ja hajuvuse kirjeldavad kaks parameetrit – keskvärtusvektor ja kovariatsioonimaatriks. Paraku on tegelikkus tihti keerulisem ja andmete kirjeldamiseks on vaja jaotusi (mudeleid), mis arves-



tavad ka jaotuse asümmeetriat ning keskvärtusest väga kaugel asuvaid vaatlusi. Nende konstrueerimine ongi olnud viimasel 10–15 aastal Tartu statistikute olulisim uurimissuund. Peaasjalikult Tõnu Kollo juhtimisel töötati Tartus välja maatriksalgebral põhinev meetod tundmatu mitmemõõtmelise jaotuse lähendamiseks mõne hästitunud jaotuse (näiteks normaaljaotus) kaudu. Selleks vajaliku informatsiooni annavad mõlema jaotuse esimesed neli momenti, mis lisaks keskvärtusele ja hajuvusele kirjeldavad ka asümmeetriat ja järsakust. Nii on võimalik analüüsida normaaljaotusest oluliselt erinevaid mitmemõõtmelisi jaotusi. Selgus, et uus meetod rakendub edukalt erinevate korrelatsioonimaatriksi funktsioonide (omaväärtused, omavektorid, pöördmaatriks, determinant) jaotuste leidmisel. See aga võimaldab leida uued, vaid korrelatsioonimaatriksil põhinevad hinnangud praktikas huvipakkuvatele andmefunktsioonidele. Korrelatsioonimaatriksi kasutamine klassikalise kovariatsioonimaatriksi asemel on otstarbekas siis, kui vaadeldavad tunnused on väga erineva hajuvusega. Siin tuleb aga olla ettevaatlik – Ene-Margit Tiit oma uurimisrühmaga on näidanud, et mitme tunnuse ühisjaotuses võib lineaarne korrelatsioonikordaja muutuda oluliselt kitsamates piirides kui lõik  $[-1,1]$ . See tähendab, et kordaja väärtus 0,3 ei pruugi sellisel juhul näidata mitte suhteliselt nõrka seost (nagu harilikult), vaid maksimumset võimalikku sõltuvust!

Matemaatilise statistika keskne mõiste on VALIM – statistiliseks analüüsiks kogutud või saadud andmed. Näiteks kliiniliseks uuringuks juhuslikult valitud 1000 haiget või leibkonna uuringuks selekteeritud 500 perekonda. Tihti tuleb valim uurijatel ise konstrueerida. Kuidas seda teha nii, et andmete kogumine oleks odav ja kiire, aga valimi põhjal tehtud järeldused võimalikult täpsed. Seda uurib matemaatilise statistika haru VALIKUTEORIA, mille oluliseks rakenduseks on riigistatistika kogumine suurtes pidevuringutes. Kuigi valikuteooria areng maailmas on toimunud juba 100 aastat, on Eestis seda valdkonda arendatud veidi enam kui 10 aastat. Imbi Traat on siin välja töötanud valikuvektoritel ja nende mitmemõõtmelistel diskreet-

setel jaotustel põhineva lähenemise. See suund on leidnud kaasamõtlejaid nii Soomes kui Rootsis, tudengitööd on aga pälvinud kõrgeid rahvusvahelisi tunnustusi.

Matemaatiline statistika on rakendusteadus ja lisaks teoreetilistele tulemustele oodatakse statistikute abi ka praktilistes uurimustes. Alates 1990ndate aastate algusest on TÜ statistikutel hea koostöö Eesti Statistikaametiga. Näiteks I. Traat ja E.-M. Tiit on osalenud nii statistikaameti organiseeritud leibkonna eelarve uuringu planeerimisel kui ka 2000. aasta rahvaloenduse ettevalmistamisel. Samuti on TÜ statistikud eesotsas E.-M. Tiiduga täitnud mitmeid sotsiaalministeeriumi ja rahvastikuminiistri büroo tellimusi, mis vajavad suurte andmetike statistilist analüüsi. Nende uuringute teemad on sotsiaalteaduslikud ja demograafilised, hõlmates nii vaesuse ja lapse ülalpidamise hindamist kui ka Eesti rahvatiku hetkeseisu kirjeldust ja tuleviku-prognose.

Eesti statistikutele on iseloomulik aktiivne välisuhtlemine. Siin on oluline osa alates 1977. aastast toimunud Tartu rahvusvahelistel mitmemõõtmelise statistika konverentsidel. Viimane, arvult juba seitsmes, toimus 2003. aastal. Aktiivse välisuhtluse väljund on ka õppimine ning töötamine välismaa ülikoolides ja uurimiskeskustes.

## BIOSTATISTIKA EHK KES VÕTAVAD TABLETTE?

Juba enam kui sada aastat tagasi teadvustati nn ELUTEADUSTES (meditsiin, bioloogia, põllumajandus) vajadust kirjeldada ja analüüsida suuri andmehulki. Olgu uurimise all viljasortide saagikus, epideemiade levik või haiguste põhjused, ikka jõuti suurte andmemassiivide statistilise analüüsini. Sedasorti uuringud vajasisid aga just bioloogilistele andmetele sobivaid uusi matemaatilisi meetodeid. Nii tekkiski matemaatilise statistika eriharu: BIOSTATISTIKA ehk BIOMEETRIA. Olulise tõuke biostatistika arengule andis moodsa arvutustehnika kasutuselevõtt 20. sajandi teisel poolel. Siis sai võimalikuks nii suuremahuliste andmete analüüs (näiteks DNA-järjestuste või geeniekspressi-

oonide uuringud) kui ka arvutusmahukate meetodide kasutuselevõtt (nn Monte-Carlo meetodid).

Ka Eestis on biostatistikaga tegeletud juba pikka aega. Näiteks aastatel 1874–1876 töötas Tartu Ülikoolis statistika ja etnograafia professorina Wilhelm Lexis, kes just sel perioodil võttis kasutusele ka tänapäeval väga populaarse meetodi ajaskaalade (vanus, sünniaeg ja reaalaeg) graafiliseks kujutamiseks demograafias – nn Lexise diagrammi.

Eesti biostatistikute tegemistest kaasajal tuleb kindlasti ära märkida Tõnu Mölsi ja tema õpilaste töid juhuslike efektidega segamudelitest. Selliseid mudeleid kasutatakse laialdaselt bioloogias, sest nad võimaldavad kaasata ka tegureid, mida konkreetselt mõõta või kirjeldada ei saa (näiteks kasvukoha mõju taimedele või pesakonna mõju loomadele). Nõnda on saanud võimalikuks ka nii keerulise struktuuri kui Peipsi järve vee koostise dünaamika modelleerimine. Seejuures kasutatud parameeterfunktsioonide tehnika on kujunenud vee kogude uurimisel asendamatuks. Peipsi mudeli alusel on loodud esimene Peipsi sünteetiline hüdrookeemiline ja hüdrobioloogiline andmebaas, mis on leidnud ka rahvusvahelise tunnustuse.

Viimase 10 aasta jooksul on mitu Eesti noorema põlvkonna statistikut õppinud biostatistikat Lääne-Euroopas ning toonud sealt uusi suundi teadustegevusse kohapeal. Üks neist, TÜ arstiteaduskonnas töötav Krista Fischer, on kujunenud Eesti biostatistika nn uue laine liidriks, keda ühisuuringute partneri ja originaalsete lahenduste pakkujana hinnatakse kõrgelt. Muuhulgas uurib ta biostatistikas viimasel ajal väga aktuaalset PÕHJUSLIKE MÕJUDE ANALÜÜSI PROBLEEMI, mida alljärgnevas lähemalt tutvustame.

Kujutlegem, et arst kirjutab haigele ravimi, mida tuleb võtta kord päevas järgneva kahe nädala jooksul. Kahe nädala möödudes hindab arst haige ravitulemust. Paraku ei võta mitte kõik patsiendid ravimit nii korralikult nagu arst seda ette nägi – mõni ei võta ravimit üldse, mõni aga võtab vaid osa ettenähtud kogusest. Siit tekib arstil huvi, kas ja kuidas sõltub ravitulemus ravijärgimusest (võe-

tud ravimikogusest ja selle tarvitamise regulaarsusest). Ta pöördub statistiku poole.

Ebameeldiva üllatusena selgub, et korrelatsioon ravimikoguse ja selle mõju vahel on praktiliselt null. Näib nagu poleks ravimil üldse mõju, ometigi on arstide kinnitusel tegemist efektiivse ravimiga!?

Kirjeldatud paradoksini on jõutud mitmes ravimiuuringus, põhjus peitub patsiendi käitumises. Nimelt teeb patsient otsuse ravimi (mitte)võtmise kohta tihti just oma tervisest ja enesetundest lähtudes. Haige, kes end päeval pärast arsti külastust tervena tunneb, ei tunne vajadust regulaarse ravimivõtmise järele. Nii juhtubki, et ravimit ei võta peamiselt need, kelle haigus taandub ka ilma ravita. Samas haiged, kelle seisund vaatamata ravile järjest halveneb, võtavad ravimit korralikult või isegi ettenähtust suuremas koguses. Seega ei näita leitud korrelatsioon mitte ainult ravimi põhjuslikku mõju tervisenäitajatele, vaid ka terviseseisundi põhjuslikku mõju võetavale ravimikogusele. Korrelatsioonanalüüsis need kaks mõju lihtsalt kompenseerivad teineteist ja nii ongi tulemuseks null. On selge, et nad tuleb teineteisest eristada. Jõudnud niikaugele, saab statistikule selgeks kliinilise uuringu vajadus ja ta pöördub biostatistiku poole.

Kliinilistes ravimiuuringutes jagatakse patsiendid juhuslikult kahte gruppi. Neist ühele määratakse uus, testitav ravim ja teisele platseebo – bioloogiliselt inaktiivne aine, mis aga näeb välja, maitseb ja lõhnab kui ravim. Katse lõppedes võrreldakse ravitulemusi mõlemas grupis ning ravim loetakse toimivaks, kui tulemused ravimigrupis on paremad ning see paremus on statistiliselt oluline.

Oletagem nüüd, et biostatistik jagab 1000 katsealust juhuslikult kahte võrdse suurusega gruppi ja viib läbi kliinilise katse. Selle lõpus selgub, et ravimigrupist paranes 325 haiget (65%) ja platseebogrupist paranes 250 (50%). Saadud erinevus on statistiliselt oluline ( $p < 0,01$ ) ja nii võiks otsustada, et ravim on toimiv. Samas saab biostatistik teada, et tegelikult võttis ravimit vaid 300 (60%) ravimigrupi haigetest. Veel enam, selgub et nendest ravimigrupi 200 patsiendist, kes ravimit ei

võtnud, paranes tervelt 160 (80%). Seevastu ravimit saanutest paranes vaid 325 (55%). See lisainformatsioon muudab nii mõndagi ja tundub, et ravimi kasutegur platseebo ees on nüüd vaid 5%? Siiski mitte – et grupid on valitud juhuslikult, on alust arvata, et ka 40% platseebogrupi patsientidest (ehk siis 200) ei võtaks ravimit, kui see neile määrataks, ning et ka nende 40% hulgas oleks

loomulikult paranejaid sama-palju, seega samuti ca 160. Nii võib mõlemast grupist välja jätta 160 paranenut ja 40 mitteparanenut. Selline korrektuur muudab aga oluliselt tulemust. Tõepoolest, et kokku oli platseebogrups 250 paranejat, on allesjäänute seas paranejaid vaid  $250 - 160 = 90$  ehk 30%. Ravimivõtjate seas oli paranejaid 55%, ravimi kasutegur on nüüd hoopis 25%.

Tabel

Kliinilise katse näide

Ravimigrupp				Platseebogrupp			
	Paranes	Ei paranenud	Kokku		Paranes	Ei paranenud	Kokku
Võtsid ravimit	165	135	300	<i>Oleks võtnud ravimit</i>	$250 - 160 = 90$	$250 - 40 = 210$	300
Ei võtnud ravimit	160	40	200	<i>Ei oleks võtnud ravimit</i>	160	40	200
Kokku	325	175	500	Kokku	250	250	500

Sarnaste probleemidega on tegelenud viimase aastakümne jooksul ka Eesti biostatistikud, üldistades meetodi juhule, kus nii ravijärgimus kui ravitulemus on mõõdetud pideval skaalal ja/või ajas korduvate mõõtmistena.

#### TÕENÄOSUSTEOORIA EHK MILLISTE LIISTUDE JUURDE JÄÄB KINGSEPP?

Kahe õe – tõenäosusteooria ja matemaatilise statistika – olulisimat erinevust võiks kirjeldada järgmiselt: statistika tegeleb andmete ehk katse tulemusega, tõenäosusteooria mõtiskleb selle üle, mis katsel juhtuda võiks. Sarnaselt mitme teise teadusharuga on ka tõenäosusteooria ja matemaatilise statistika vaheline piir enamasti üsna hägune. Siiski on uurimissuundi, mis traditsiooniliselt kuuluvad tõenäosusteooria valdkonda, ja nendega tegeletakse ka Eestis, peamiselt TÜ tõenäosusteooria õppetooli juures.

Järgnevas kirjeldame probleemi, mida tõenäosusteoreetikud Kalev Pärna juhtimisel on tulemuslikult uurinud alates 1980ndatest aastatest. Kuuludes küll tõenäosusteooria valdkonda, on sel tihe seos nii matemaatilise statistika, funktsionaalanalüüsi, topoloogia, informatsiooniteooria kui ka optimeerimisteooriaga. Selline interdistsiplinaarsus näitab probleemi olulisust ning tagab matemaatikute jätkuva huvi.

Kõik algas küsimusest: kui keskmine (keskväärtus) on teatavas mõttes parim andmeid (üldkogumit) kirjeldav arv, siis milline võiks olla samas mõttes parim arvupaar? Et kaks arvu annavad andmestiku kohta enam informatsiooni kui üks arv, tundub parima arvupaari – 2-keskmise – kasutamine igati õigustatud. Veelgi enam annab informatsiooni parim kolmik – 3-keskmise – ja nii jõuame  $k$ -keskmiseni – parima andmeid või üldkogumit kirjeldava  $k$ -punkttilise hulgan. Siin teki-

vad esimesed raskused. Esiteks küsimus  $k$ -keskmise interpretatsioonist. Teada-tuntud keskmine võlgneb oma (mõneti teenimatu) populaarsuse igapäevastatistikas eelkõige tänu lihtsale interpreteeritavusele. Kui õhtustes uudistes teatatakse, et mingi positiivse näitaja Eesti keskmine ületab Läti keskmine, siis (olguigi see vahe ehk vaid pügalake) täidab meie rinda õnnetunne – lätlastest ikka parem! Asendades aga keskmine 2-keskmisega, saaksime ehk teada, et kõnealune näitaja on 2-keskmiselt Eestis 10 ja 3 ning Lätis 7 ja 5. Kuigi teade on tegelikult informatiivsem, külvab see enamasti vaid segadust: oleme siis ikka paremad või ei!? Teine probleem seisneb  $k$ -keskmise leidmises. Tavalist keskmist arvutada on lihtne, kuid sarnast valemit  $k$ -keskmise arvutamiseks ei leidu, selle asemel tuleb optimeerida sageli keerukas KAOFUNKTSIOON.

Nii võib tunduda, et  $k$ -keskmised pakuvadki vaid elukaiget teoreetilist huvi. Ometi pole see nii – leidub rakenduslikke valdkondi, mis põhinevad  $k$ -keskmiste või nende analoogide arvutamisel. Kujutlegem kingseppa, kes üritab kingi tootma hakata. Oletagem, et algaja ettevõtjana on tal raha vaid kahe suurusega meestekingade tootmiseks vajaliku inventari soetamiseks. Seega saab loodav ettevõtte toota vaid kaht numbrit meestekingi ning arusaadavalt on noore äri jaoks oluline toodetavate suuruste õige valik. Ilmselt pole kasulik toota kingi number 40 ja 46, kuid kas optimaalsed suurused on 42 ja 44 või ehk 41,5 ja 43 või midagi hoopis muud? Nii peab algaja tööstur koguma andmeid sihtgrupi jalanumbrite kohta, konstrueerima kaofunktsiooni ning selle optimeerimise abil leidma sihtgrupi jalasuuruse 2-keskmise. Toodud näide on tüüpiline KVANTISEERIMIS-PROBLEEM: leida  $k$  arvu, mis võimalikult väikese kaoga kirjeldaksid pidevat juhuslikku suurust. Kvantiseerimisel on tähtis koht mitmes rakendusvaldkonnas, näiteks signaalitöötlemises, kus pidev sisendsignaal tuleb võimalikult väikeste kadudega  $k$  väljundiks digitaliseerida (kvantiseerida). Loomulikult on tähtis ka õige  $k$  valik: mida suurem  $k$ , seda väiksem on kadu, kuid  $k$  suurendamine on seotud lisakulutustega (kingsepal tuleb hankida

veel ühed liistud). Lisaks tõenäosusteooriale tegeleb kvantiseerimisega informatsiooniteooria.

Meile tuttav kingsepp lahendas kvantiseerimisprobleemi statistiliselt: hindamaks üldkogumi (tarbijate kinganumber) 2-keskmist kogus ta andmeid ning leidis saadud valimi põhjal nn EMPIIRILISE 2-keskmise. Nii toimides eeldas ta loomulikult, et empiiriline 2-keskmine on MÕJUS – mida rohkem andmeid, seda täpsem on saadud hinnang. Et aritmeetilise keskmine mõjus on sisuliselt üldtuntud suurte arvude seadus, tundub selline eeldus loomulik. Selgub aga, et empiirilise  $k$ -keskmise mõjus ei järeldu vahetult suurte arvude seadusest ning esimene mõjususe tõestus esitati alles 1980ndatel aastatel. See aga põhines eukleidilise ruumi lõplikumõõtmelisusel ja nii püstitati TÜs loomulik küsimus: kas empiirilised  $k$ -keskmised on mõjusad ka lõpmatumõõtmelistes ruumides?

Selline olukord tekib siis, kui otsitavad on näiteks funktsioonid, jaded või mingi muu lõpmatumõõtmelise ruumi elemendid. Probleemi uurides sai üha rohkem selgeks, et nii üldistel tingimustel sõltub mõjususe eelkõige vaadeldava ruumi geomeetristest ja topoloogilistest omadustest, mitte aga valimi tõenäosuslikust käitumisest. Jõudnud niikaugemale, avanes kaks täiesti uut horisonti. Esiteks selgus, et üldistuse sellisel tasemel ei mängi mingit rolli probleemi spetsiifika ning  $k$ -keskmiste asemel võib vaadelda suvalise kaofunktsiooni minimeerimisel saadud hinnanguid ehk nn M-HINNANGUID. Selline tähelepanek on tähtis, sest enamik statistikas kasutatavatest hinnangutest on oma olemuselt M-hinnangud ja nõnda on kõnealusel uurimissuunal oluliselt laiem kandepind. Teiseks selgus, et mõjususe jaoks on peatähtis empiiriliste M-hinnangute jada nn MINIMISEERIV omadus, mistõttu oluliseks sai küsimus: millised peaksid olema ruumi omadused, et iga minimeeriv jada koonduks? See probleem kuulub aga puhtalt optimeerimisteooria ja funktsionaalanalüüsi valda, algse probleemi “juhuslikkus” on täielikult elimineeritud.

1990ndatel aastatel leidsid TÜ tõenäosusteoreetikud tingimused M-hinnangute mõjususeks üldis-

tes ruumides, samuti lahendati teisi  $k$ -keskmistega seotud probleeme (olemasolu, ühesus jne). Viimastel aastatel on selleteemalise uurimistöö põhisuunaks jaotuse lähendamine erinevatele geomeetrilistele hulkadele (sirged, hüpertasandid, sfäärid jne) ning saadud empiiriliste hulkade mõjus. Teine perspektiivne ja rakenduslikku huvi pakkuv suund on ajalise sõltuvuse kaasamine. Nii saadud AJAST SÕLTUVAD  $K$ -KESKMISED on näiteks varjatud Markovi mudeli Viterbi treeningul saadud hinnangud, mida kasutatakse kõnetuvastamises ja bioinformaatikas.

Lisaks eelpool kirjeldatud valdkonnale on Eesti tõenäosusteoreetikud viimasel aastakümnel kaasa löönud mitme aktuaalse probleemi uurimisel. Tegemist on rahvusvahelise koostööga, kus meil on oma kindel roll. Üks sellistest probleemidest on nn jada restaureerimise (*scenery reconstruction*) probleem. Kujutlegem kahepoolset jada, mille iga element kuulub lõplikku tähestikku (näiteks ...ATGGATTCTA...).

Oletagem, et mööda seda jada liigub juhuslik ekslemine. Jõudnud mingile tähele, edastab ta selle.

Nii saame ühepoolse tähtede jada – VAATLUSED (näiteks ATAGATTTC...). Probleem on esialgse jada taastamine ainult vaatluste põhjal. Sarnane olukord tekib, kui mingit koodi ei edastata mitte etteantud järjekorras vaid juhuslikult. Me ei tea, millises järjekorras koodisümboleid edastatakse, samuti pole meil mingeid eelteadmisi koodi kohta, ometi peame seda lugema. Pikka aega peeti kirjeldatud probleemi lahendamatuks, kuid 1990ndate lõpul esitati esimene restaureerimisalgoritm. Sellest ajast on valdkond pärvinud teadusüldsuse elava tähelepanu ning teinud läbi tormilise arengu.

Tõenäosusteooria alaste uuringutega Eestis on seotud ka välismaal elavad ja töötavad eesti soost teadlased. Rahvusvaheliselt kõige tuntum eesti tõenäosusteoreetik on Rootsis elav juhusliku geomeetria vallas endale nime teinud Taivo Arak. Samuti kuulub oma eriala tippude hulka tõenäosusteooriaga tihedalt seotud ergoodilise teooria korüfee, USAs elav Karl Petersen, kelle Eestis elav vend Ivar Petersen on pikkade aastate jooksul juhtinud matemaatilise statistika (eriti katseplaneerimise) alaseid teadustöid Tallinna Tehnikaülikooli Küberneetika Instituudis.

# NUMBRILINE FUNKTSIONAALANALÜÜS

*Gennadi Vainikko*

Tartu Ülikooli rakendusmatemaatika instituut

Numbrilise funktsionaalanalüüsi all mõistetakse funktsionaalanalüüsi seda osa, mida rakendatakse numbriliste meetodite väljatöötamisel ja nende koonduvuse uurimisel mitmesuguste ülesannete, näiteks integraal- ja diferentsiaalvõrrandite, optimeerimisülesannete jm lahendamiseks. Numbrilisele funktsionaalanalüüsile on pühendatud mitmed teaduslikud ajakirjad, näiteks “Numerical Functional Analysis and Optimization” (USA).

## NEWTONI TÜÜPI ITERATSIOONIMEETODID

Gunnar Kangro suunamisel alustati Tartu Ülikoolis 1950ndatel aastatel funktsionaalanalüüsi, eeskätt Leonid Kantorovichi ideede rakendamisega Newtoni tüüpi iteratsioonimeetodite väljatöötamiseks ja koonduvuse uurimiseks mittelineaarsete operaatorvõrrandite jaoks. G. Kangro juhendamisel kaitsesid edukalt oma väitekirju Ülo Kaasik ja Leo Võhandu, seejärel aga juba Ü. Kaasiku juhendamisel Sulev Ulm, Enn Tamme ja Lembit Kivistik. Juhtus nii, et selle temaatikaga seotud uurimused Tartus peagi lõppesid: S. Ulm siirdus Tallinna, Ü. Kaasik, E. Tamme ja L. Kivistik aga vahetasid uurimissuundi. Tänu E. Tammele numbrilise funktsionaalanalüüsi alased uurimused Tartu Ülikoolis siiski jätkusid, kuigi teise temaatikaga. S. Ulm jätkas edukalt Tallinnas, töötas välja operaatorvõrrandite lahendamiseks meetodi, milles operaatori tuletiste asemel kasutatakse lõplike diferentside analooge, kaitses ka oma teise väitekirja ning juhendas järeltulevat põlvkonda (Heino Koppel, Otu Vaarmann, Valdur Poll). Neist O. Vaarmann on Newtoni tüüpi iteratsioonimeetodite temaatikale jäänud truuks tänini. Mainigem möödaminnes teisigi numbrilise funktsionaalanalüüsi tegelenud tallinlasi: Meishe Levin ja ta õpilased (Juri Girshovich, Voldemar Arro, Eugen Schatz) uurisid alates 1960ndatest aastatest opti-

maalsete kvadratuurvalemite klasse (suurem osa sellest rühmast on siirdunud Iisraeli); Ivar Petersen publitseeris 1961–62 mõned tööd projektsioonimeetoditest, tema õpilastest Teet Tobias uuris edukalt Wieneri integraali väärtustamisel põhinevaid arvutusmeetodeid. Stohhastiliste meetoditega on seotud ka mitmed Riho Lepa tööd; Ants Roose käsitles mittelineaarsete operaatorvõrrandite lahendamist parameetri järgi jätkamise meetodil.

## OPERAATORITE

### KOONDUVUSKONTSEPTSIOONID

Kuid tulgem tagasi Tartu Ülikooli, kus 1960ndatel aastatel Enn Tamme, peagi ka tema õpilase Gennadi Vainikko aktiivsel osavõtul ja juhendamisel jätkus numbrilise funktsionaalanalüüsi uute probleemide uurimine. Esimesed laialdast kõlapinda leidnud tulemused käsitlesid projektsioonimeetodite veahinnanguid omaväärtusülesannetes. Mainida tasub ka operaatorvõrrandite klassi kirjeldust, mille jaoks Galjorkini meetod koondub suvalise täieliku koordinaatfunktsioonide jada korral, samuti algebralise kollokatsioonimeetodi uut käsitlust ning projektsioonimeetodite numbrilise stabiilsuse alaseid uurimusi. Lühikese aja jooksul kaitses G. Vainikko oma väitekirju (1964, 1969), ilmusid esimesed monograafiad [Krasnoselski jt, 1969; Vainikko, 1970]. Sel ajal oli oluline vene matemaatikute Solomon Mihlini ja Mark Krasnoselski nii kaudne kui otsene mõju (M. Krasnoselski kutsel töötas G. Vainikko 1965–67 Voroneži Ülikoolis). Järgnevad uurimused olid suunatud diskretisatsioonimeetoditele operaator-, integraal- ja diferentsiaalvõrrandite lahendamiseks, täpsemalt ühise funktsionaalanalüütilise baasi ehitamisele nende meetodite koonduvuse ja koonduvuskiiruse uurimiseks. Algul õnnestus lihtsustada, üldistada ja laiendada mittelineaarsetele

operaatorvõrranditele ning omaväärtus-ülesandele L. Kantorovichi lähendusmeetodite teooriat, arendades välja häiritustega Galjorkini meetodi kontseptsiooni [Vainikko, 1970]. Järgnevad üldistused ja lihtsustused viisid operaatorite kompaktsuse, peagi ka regulaarse koonduvuse kontseptsiooni väljatöötamiseni, seda nn abstraktse diskretiseerimise raamistikus, mis võimaldab loomulikult viisil siduda pidevat lähteülesannet ja selle diskretisatsiooni.

Operaatorite KOMPAKTSE KOONDUMISE mõiste esines episoodiliselt teise nime all, ilma diskretiseerimise raamistikuta, juba ühes vene matemaatiku Sergei Sobolevi varajases töös (1956). Üldtuntuks on see mõiste siiski saanud operaatorite kollektiivse kompaktsuse nime all, samuti ilma diskretiseerimise raamistikuta, tänu ameerika matemaatiku P. M. Anselone monograafiale (1971). Uuringud Tartus olid neist mõlemast sõltumatud, tollal me veel ei teadnud ei Sobolevi ega Anselone töödest (Sobolevi tööd tunnevad tänagi vaid vähesed). Konkreetsete numbriliste meetodite sisemine loogika lihtsalt nõudis uue mõiste sissetoomist. Näiteks kvadratuurvalemitte meetodi korral integraalvõrrandite lahendamiseks ei koandu diskretiseeritud operaatorid normi järgi, küll aga punktiivisiliselt täiendava kompaktsuse omadusega, mis garanteerib meetodi koonduvuse. Pigem on imetlusväärne, et just Sobolev, keda tuntakse eelkõige kui üht osatuletistega diferentsiaalvõrrandite modernse teooria rajajat, tegi ka arvutusmatemaatikas nii fundamentaalse tähelepaneku ja seda ammu enne teisi.

Operaatorite REGULAARSE KOONDUVUSE mõisteni jõudsid sõltumatult ja samaaegselt R. D. Grigorieff Saksamaal ning G. Vainikko ja Otto Karma Tartus. See mõiste on lähedalt seotud diferentsmeetodite teoorias kasutatava stabiilse koonduvuse (konsistents pluss stabiilsus) mõistega, kuid on viimasest üldisem. Selle mõiste vajalikkus ilmnes eelkõige omaväärtusülesannetes. Näiteks on lineaarse operaatori omaväärtuse kordsuse säilimise tingimus operaatori diskretiseerimisel lihtsalt formuleeritav diskreetsete operaatorite regulaarse koonduvuse keeles, pole aga formuleeritav

stabiilse koonduvusega piirdudes. Otsitava parameetri suhtes mittelineaarsete omaväärtusülesannete uurimisel on olulise panuse andnud O. Karma, mittestatsionaarsetes ülesannetes Peeter Oja ja Sergei Piskarev (viimane siirdus pärast kaitsmist Moskvasse). Teooria on üles ehitatud nii, et konkreetse meetodi korral on vaja vaid kontrollida diskretiseeritud operaatorite regulaarset koonduvust ja tulemuseks on ulatuslik kogum järeldusi vasta meetodi koonduvusest ning asümptootiliselt täpsetest veahinnangutest lineaarsete ja mittelineaarsete võrrandite, samuti omaväärtusülesannete korral [Vainikko, 1976ab]. Oleks aga väärt arvata, et sellega ongi ammendatud kõik probleemid lähismetodite koonduvuse analüüsist, sest kaugelki mitte alati pole konkreetse võrrandi ja meetodi korral operaatorite regulaarse koonduvuse tuvastamine lihtne, erinevad ülesanded nõuavad erinevaid lähenemisviise. Raskusastmelt on see võrreldav stabiilsuse tuvastamisega diferentsmeetodites – mõnikord on see lihtne, mõnikord nõuab peeni ja vaevarikkaid arutlusi.

Siin on olnud tööd paljudele, mainigem peamisi uurimissuundi: diferents- ja lõplike elementide meetodid harilike diferentsiaalvõrrandite rajaülesannete jaoks (E. Tamme ja tema õpilane Rein Jürgenson, G. Vainikko, Rita Kerge, Heiki Jokk; Eckehard Pfeiffer Dresdenist), projektsiooni meetodid perioodi määramiseks ja perioodilise lahendi leidmiseks autonoomsete diferentsiaalvõrrandite korral (G. Vainikko, Peep Miidla), hõlbiva argumentiga diferentsiaalvõrrandite lahendusmeetodid (Igor Saarnit; Nedjalka Kazakova Plovdivist), võrgumeetod lineaarsete elliptiliste osatuletistega diferentsiaalvõrrandite jaoks (E. Tamme, G. Vainikko; Viktor Rukavishnikov ja Jelena Rukavishnikova Habarovskist), võrgumeetod monotoonsete mittelineaarsete elliptiliste võrrandite rajaülesannete jaoks (Malle Fischer), lõplike elementide meetod Navier-Stokesi ülesande jaoks (Boris Shifrin, naases pärast kaitsmist Peterburisse); reduktsioonimeetod mitmemõõtmeliste Wiener-Hopfi võrrandite jaoks (G. Vainikko, Rein Lepik), mitmed meetodid kiirguslevi ülesannete jaoks (G. Vainikko; Aleksander Marshak, Juri Knja-

zihhin; viimased siirdusid USAsse ja on seotud NASA programmidega), splainkollokatsioonimeetodid integraalvõrrandite jaoks (Peep Uba, P. Oja) [Vainikko jt, 1984; Oja, Saveljeva, 2004].

Peeter Ojast on kujunenud splainidega seotud temaatika suveräänne juht, ta on kaasanud sellesse uurimissunda ka oma õpilasi (Maret Tarang, Darja Saveljeva). Huvi keskmes on olnud stabiilsuse probleemid Volterra integraalvõrrandite lahendamisel ruut- ja kuupsplainidega aproksimeerimisel. On üsna tüllatav, et nende näiliselt lihtsate probleemide sügavam analüüs nõuab operaatorite regulaarse koondumise kontseptsiooni kaasamist. Kiirguslevi problemaatikaga seostuvad nõrgalt singulaarsed integraalvõrrandid, nendest räägime järgnevalt omaette.

#### NÕRGALT SINGULAARSED INTEGRAALVÕRRANDID

1970ndatel aastatel algas tõhus koostöö G. Vainiko ja Tõravere füüsikute, eelkõige Olev Avaste, vahel atmosfäärifüüsika matemaatiliste probleemide alal. Kõigepealt sai tuletatud integraalvõrrandid keskmise kiirgusintensiivsuse jaoks rebitud pilvedes ning need ka numbriliselt lahendatud. Nagu tellimustööde puhul sageli juhtub, tuleb ülesanne kiiresti lahendada ilma, et oleks aega järele mõelda, kuidas seda kõige paremini teha, kuidas paremini võtta arvesse ülesande iseärasusi. Tekkinud rahuldamatuse tunne andis pika-aegse impulsi nõrgalt singulaarsete integraalvõrrandite uurimiseks. Mainitud atmosfäärifüüsika võrrandid kuuluvad just sellesse klassi, samuti nagu klassikalised kiirguslevi integraalvõrrandid. Reeglina on nõrgalt singulaarse integraalvõrrandi lahendi tuletistel intergreerimislõigu otspunktides iseärasused, kuid nende kirjeldamine või hindamine on vägagi tõsine matemaatiline probleem. Koos Arvet Pedase ja Peep Ubaga õnnestus G. Vainikkol vajalikud hinnangud saada ning selle informatsiooni alusel võrgu sobiva tihendamisega otspunktide juures konstrueerida kollokatsiooni-, Galjorkini jm arvutusskeeme, mis koonduvad optimaalse kiirusega – kiirusega nagu iseärasuseta võrrandite korral [Vainikko jt, 1984]. Analoogi-

lised probleemid leidsid käsitlust ka mitmemõõtmeliste nõrgalt singulaarsete integraalvõrrandite jaoks [Vainikko, 1993]. Kui kiirguslevi integraalvõrrandite puhul on lahendi (normaal)tuletised iseärased kogu raja ulatuses, siis mõningate muude võrranditüüpide puhul on iseärasused lokaliseeritud raja võimalikesse mittesileduse punktidesse. Urve Kangro tõestas seda logaritmilise tuuma korral kahemõõtmelisel juhul, kuid üldjuhul on selle fenomeni sügavamad juured jäänud mõistatusseks. Olulise panuse lahendi sileduse uurimisel on andnud ka Raul Kangro.

Viimase 10 aasta jooksul on nõrgalt singulaarsete integraalvõrrandite temaatika eestvedajaks kujunenud Arvet Pedas, kes on kaasanud ka oma õpilasi (Kristiina Hakk, Inga Parts, Rene Pallav). Huvi väljas on muuhulgas muutujate vahetused, mis kõrvaldavad integraalvõrrandi lahendi iseärasusi või vähemalt nõrgendavad neid ja võimaldavad sellega arvutustes kasutada ühtlaseid võrke, millega saavutatakse numbriliselt stabiilsemaid arvutusskeeme kui tugevasti ebahürtlase võrgu kasutamisel lähtevõrrandi jaoks [Pedas, Vainikko, 2004]. Ei ole ammandatud ka probleemid lahendi siledusest, päris viimasel ajal on uuritud integraalvõrrandeid eeldusel, et tuumal on iseärasus mitte ainult diagonaalil, vaid ka rajal, vt. Konverentsitööd [Pedas, Vainikko, 2005]; fundamentaalne töö on ilmumisejärgus. G. Vainikko, A. Pedas, E. Tamme ja I. Parts on selgitanud, millised iseärasused võivad olla nõrgalt singulaarsete tuumadega integro-diferentsiaalvõrrandite lahenditel, ning konstrueerinud nende lahendamiseks kollokatsioonimeetodi kiirelt koonduvaid arvutusskeeme.

#### MITTEKORREKTSED ÜLESANDED

Koostöö Tõravere füüsikutega andis 1980ndatel aastatel tõuke ka mittekorrektsete ülesannete teooriasse süüvimiseks – sputnikul tehtud mõõtmistulemuste interpreteerimine taandus mõningate esimest liiki integraalvõrrandite lahendamisele, viimased on klassikaliseks näiteks mittekorrektsetest ülesannetest. Ka pöördülesanded on reeglina mittekorrektset. Mittekorrektus tähendab eelkõige



ülesande lahendi ebastabiilsust häirituste suhtes lähteandmetes. Mittekorrektse ülesande lahendamiseks tuleb see ühel või teisel viisil regulariseerida, st lülitada parameetrist sõltuvasse korrektsete ülesannete perre viimase piirjuhuna. Laialdaselt on kasutusel TIHHONOVI REGULARISEERIMISMETOD, mis Hilberti ruumis  $H$  toimiva lineaarse kompaktna operaatori  $A$  korral lülitab (mittekorrektse) ülesande  $Au = f$  optimeerimisülesannete perre  $\varepsilon \|u\|^2 + \|Au - f\|^2 \rightarrow \min, u \in H$ , kus  $\varepsilon$  on väike positiivne (regulariseerimis)parameeter; esitatud optimeerimisülesanne on ekvivalentne (korrektse) ülesandega  $\varepsilon u + A^*Au = A^*f$ , kus  $A^*$  on  $A$  kaasoperaator; olgu  $u_\varepsilon$  optimeerimisülesande lahend. Peamine probleem seisneb nüüd parameetri  $\varepsilon$  sobivas valikus. Siin võib juhinduda näiteks nn HÄLBEPRIINTSIIBIST: kui teame, et  $f$  viga ei ületa väikest positiivset arvu  $\delta$ , operaator  $A$  aga on antud veatult, on loomulik otsida sellist  $\varepsilon$ , et oleksid rahuldatud võrratused  $\delta \leq \|Au_\varepsilon - f\| \leq c\delta$ , kus  $c \geq 1$  antakse ette.

Sageli kasutatakse võrrandi  $Au = f$  lahendamiseks ka ITERATSIOONIMEETODEID, näiteks  $u_0 = 0$ ,  $u_n = u_{n-1} - A^*Au_{n-1} + A^*f$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . Regulariseerimisparameetri osas võib vaadelda iteratsioonide arvu, parameetri valiku probleem seisneb nüüd itereerimise õigeaegses lõpetamises, lähtudes näiteks hälbeprintsipiist. Nende kahe meetodi ning veel paljude muude meetodite tulemit saab esitada ühise valemi  $u_\varepsilon = g_\varepsilon(A^*A)A^*f$  abil, erinevate meetodite korral on erinevad vaid funktsioonid  $g_\varepsilon$ . Sellega taandub regularisatsioonimeetodite koonduvuse ja koonduvuskiiruse uurimine operaatorite teooriale oma spetsiifilise probleemistikuga, vt lähemalt [Vainikko, Veretennikov, 1986]. Tartu Ülikoolis on uurimisobjektiks olnud üsna lai probleemistik: regulariseerimisparameetri optimaalne valik (G. Vainikko, Toomas Kihon), regulariseerimisparameetri valik hälbeprintsipi (G. Vainikko) ja selle modifikatsioonide (Toomas Raus) ning monotoonse vea reegli (Uno Hämarik) alusel, mitmed uued parameetri valikud, sealhulgas hägusa informatsiooni korral lähteandmete ebatäpsusest (T. Raus, U. Hämarik [Hämarik, Raus, 2005]), regulariseerimise ja diskretiseerimise kombineeri-

mine (Robert Plato Berliinist, G. Vainikko, U. Hämarik), diskretisatsioon kui regularisaator (U. Hämarik), mittestatsionaarsed iteratsioonimeetodid (Laur Sarv), iteratsioonimeetodite stabiilsus ümardamisvigade suhtes (G. Vainikko, Džemal Peradze Tbilisist, Aleksander Veretennikov Moskvast, Anna Mints-Reznikova, siirdus pärast kaitsmist USAsse), Backus-Gilberti meetod esimest liiki integraalvõrrandite lahendamiseks (Nugzari Papukashvili Tbilisist), Tihhonovi meetodile tuginevad iteratsioonimeetodid omaväärtusülesandes (Taimo Saan), mälu keskkonna pöördülesanded laine levimisel (Jaan Janno), põhjavete filtratsiooniga seotud pöördülesanded (G. Vainikko, Eero Vainikko), pöördülesanded seoses vee voolamisega torudes (Agu Tiiman) jm.

Viimased 10 aastat on mittekorrektsete ülesannete temaatikat Tartu Ülikoolis juhtinud Uno Hämarik. Tallinnas on väga viljakalt jätkanud pöördülesannete uurimist Jaan Janno.

## PERIOODILISED PSEUDODIFERENTSIAALVÕRRANDID

Mitmed kahemõõtmeliste rajaülesannetega ekvivalentsed esimest või teist liiki integraalvõrrandid piirkonna rajajoonel on käsitletavad perioodiliste pseudodiferentsiaalvõrranditena. Perioodiline pseudodiferentsiaaloperaator esitab loomulikel eeldustel isomorfismi perioodiliste Sobolevi ruumide paari  $H_\lambda$  ja  $H_{\lambda-\alpha}$  vahel, kus  $\alpha$  on pseudodiferentsiaaloperaatori järk (see võib olla positiivne, negatiivne, murruline). Selle ruumipaari vahel on ülesanne siis korrektselt seatud (kuigi  $\alpha < 0$  korral on ülesanne näiteks ruumis  $L^2$  mittekorrektne). Perioodiliste pseudodiferentsiaalvõrrandite teooria [Saranen, Vainikko, 2002] on formaalselt suhteliselt lihtne erijuht üldisest pseudodiferentsiaalvõrrandite teooriast, kuid siin tekib oma spetsiifiline problemaatika. Näiteks on nn SÜMBOLANALÜÜS perioodilisel juhul palju sisukam kui üldjuhul. Üldiste pseudodiferentsiaaloperaatorite teooria kujunes oma lõplikul kujul välja 1980ndatel aastatel rootsi matemaatiku Lars Hörmanderi jt töödes (mainigem siinkohal Rootsi eestlast Jaak Peetret). Kui üldiste pseudodiferentsiaaloperaa-

torite korral on peamiseks töövahendiks Fourier teisendus, siis perioodiliste pseudodiferentsiaaloperaatorite korral on selleks Fourier read ning see võimaldab arendada efektiivseid trigonomeetrilisel aproksimatsioonil põhinevaid lahendusmeetodeid. Koostöös Soome matemaatiku Jukka Sarasega on G. Vainikko välja töötanud perioodiliste pseudodiferentsiaalvõrrandite üldise klassi jaoks Galjorkini ja kollokatsioonimeetodite diskreetsed variandid, mis koonduvad optimaalse kiirusega ning on odavad arvutustes (nn KIIRED SOLVERID) [Saränen, Vainikko, 2002]. Perioodiliste pseudodiferentsiaaloperaatorite sümbolanalüüsi kujundamisel osales Ville Turunen.

Erijuhtudeks perioodilistest pseudodiferentsiaalvõrranditest on Cauchy singulaarne integraalvõrrand ( $\alpha = 0$ ) ja hüpersingulaarne integraalvõrrand ( $\alpha = 1$ ). Viimased pakuvad eriti suurt teoreetilist ja rakenduslikku huvi mitteperioodilisel juhul. Moskva matemaatiku Ivan Lifanovi eestvedamisel ning G. Vainikko osavõtul on hüpersingulaarsete integraalvõrrandite teooriast ja nende lahendusmeetoditest ilmunud hiljuti monograafia [Lifanov jt, 2004].

#### KIIRED SOLVERID

Kiirete solverite konstrueerimine integraalvõrrandite lahendamiseks on tõsine KOMPLEKSSUSTEORIA probleem. Seame nõude, et lähislahend on mitte ainult optimaalse koonduvusjärguga, vaid ka piirodav arvutustes: lähislahendi  $n$  parameerit on määratavad  $bn$  aritmeetilise tehtega, kus  $b$  on  $n$ -st sõltumatu kordaja. Märgime võrdluseks, et ainuüksi ülesande diskretiseerimisel tekkiva  $n$  järku lineaarse võrrandisüsteemi lahendamiseks kulub näiteks Gaussi elimineerimismeetodil umbes  $n^3/3$  korrutamist-jagamist ja lisaks sama palju liitmisi-lahutamisi. Meetodeid hinnaga  $O(n^2)$  tehet pole üldjuhul olemas, kui just süsteemi maatriks pole mingi erilise struktuuriga, näiteks hõredalt asustatud. Meie aga võime kulutada süsteemi lahendamiseks vaid  $O(n)$  tehet! Ja ometi leidub sellest

täbarast olukorrast väljapääs, mis kasutab süsteemi maatriksis olevaid muid struktuure (asustuse hõreduse asemel asustuse sujuvust) ja võtab arvesse, et me ei peagi süsteemi päris täpselt ära lahendama – piisab täpsusest, mis on võrreldav ülesande diskretiseerimisel tehtava veaga.

Viimasel ajal oleme kiirete solverite alal alustanud süstemaatilisi uurimusi, esialgu küll vaid siledade tuumadega integraalvõrrandite jaoks [Vainikko, 2005; Vainikko jt, 2005], kuid kavas on laiendada uurimusi ka nõrgalt singulaarsetele integraalvõrranditele. Siit võib kujuneda lähima 5–10 aasta võtmeprobleeme ning numbrilisel funktsionaalanalüüsil on selles oluline osa.

#### KOKKUVÕTE

Numbrilise funktsionaalanalüüsi alastel uurimustel Tartu Ülikoolis on pikaajalised traditsioonid. Tulenused on olnud baasiks edukatele uurimustele arvutusmeetodite alal integraal- ja diferentsiaalvõrrandite lahendamiseks. Probleemaatikaga seotud olnud aspirantide-doktorantide ringkond on üsnagi lai, ulatudes ka välismaale.

Monograafiad tuginevad autorite teadustöödele. Enamus monograafiatest on välja kasvanud erikursuste tekstidest, mida G. Vainikko on lugenud Tartu Ülikoolis, osaliselt ka Saksamaa, Venemaa, Soome, USA, Lõuna-Korea ja mõningate teiste maade ülikoolides. On lootusetu esitada problemaatikaga seotud teadustööde vähegi põhjalikumalt loetelu, piirdume vaid mõningate näidetega viimase (õppe)aasta jooksul ilmunud huvitavamatest töödest.

#### KIRJANDUS

##### VALIK TEADUSLIKKE MONOGRAFIAID

Krasnoselski, M. A., Vainikko, G. M., Zabreiko, P. P., Rutitski, J. B., Stetsenko, V. J. 1969. Operaatorvõrrandite ligikaudne lahendamine. Nauka, Moskva. (vene k.); (1972. Wolters-Groningen, (ingl.k.); 1973. Akademie-Verlag, (saksa k.)

- Lifanov, I. K., Poltavskii, L. N., Vainikko, G. M. 2004. *Hypersingular Integral Equations and their Applications*. Chapman&Hall/CRC, Boca Raton, London.
- Saranen, J., Vainikko, G. 2002. *Periodic Integral and Pseudodifferential Equations with Numerical Approximation*. Springer Verlag, Berlin.
- Vainikko, G. 1976a. Diskretisatsioonimeetodite analüüs. TÜ, Tartu. (vene k.)
- Vainikko, G. 1976b. *Funktionalanalysis der Diskretisierungsmethoden*. Teubner Verlag, Leipzig.
- Vainikko G. 1993. *Multidimensional Weakly Singular Integral Equations*. Springer Verlag, Berlin.
- Vainikko, G. 1970. Operaatorite kompaktne ap-  
roksimatsioon ja operaatorvõrrandite ligikaudne lahendamise. TÜ, Tartu. (vene k.)
- Vainikko, G., Pedas, A., Uba, P. 1984. Nõrgalt  
singulaarsete integraalvõrrandite lahendusmee-  
todid. TÜ, Tartu. (vene k.)
- Vainikko, G. M., Veretennikov, A. J. 1986. Ite-  
ratsiooniprotseduurid mittekorrektsetes ülesanne-  
tes. Nauka, Moskva. (vene k.)
- VALIK VIIMASE (ÖPPE)AASTA PUBLIKATSIOONE
- Hämarik, U., Raus, T. 2005. Choice of the re-  
gularization parameter in ill-posed problems with  
rough estimate of the noise level. *WSEAS Trans-  
actions on Mathematics*, 4, 76–81.
- Oja, P., Saveljeva, D. 2004. Quadratic spline  
collocation for Volterra integral equations. *Z.  
Anal. Anwendungen*, 23, 833–854.
- Pedas, A., Vainikko, G. 2005. Boundary singu-  
larities of solutions for integral equations of the  
second kind. *WSEAS Transactions on Mathe-  
matics*, 4, 70–75.
- Pedas, A., Vainikko, G. 2004. Smoothing transfor-  
mation and piecewise polynomial collocation for  
weakly singular Volterra integral equations. *Com-  
puting*, 73, 271–293.
- Vainikko, G. 2005. Fast solvers of integral equa-  
tions of the second kind: quadrature methods. *J.  
Integr. Eq. Appl.*, 17, 91–120.
- Vainikko, G., Kivinukk, A., Lippus, J. 2005. Fast  
solvers of integral equations of the second kind:  
wavelet methods. *J. Complexity*, 21, 243–273.

# HAPE-ALUS REAKTSIOONIDE UURIMINE TARTU ÜLIKOOLIS

*Peeter Burk, Ilmar Koppel, Ivo Leito*  
Tartu Ülikooli keemilise füüsika instituut

Happelis-aluseliste tasakaalude uurimise pioneeriks Tartu Ülikoolis (ja üheks esimestest antud probleemi uurijatest ka kogu maailmas) oli 19. sajandi lõpuveerandi alguses verivärske TÜ lõpetanu, hilisem Nobeli preemia laureaat Wilhelm Friedrich Ostwald. Paradoksaalne või mitte, kuid nüüd, mitmeid inimpõlvi hiljem, peale lugematute autorite paljusid tuhandeid uurimusi on happelis-aluseliste tasakaalude uurimine ning sellega kaasnevate rakenduste otsingud jälle juba mõnda aega TÜ keemilise füüsika instituudi (KFI) ning keemia ja materjaliteaduse tippkeskuse teadlaste üheks põhiliseks, prioriteetseks, olulisi põhimõtteliselt uudseid tulemusi andvaks uurimissuunaks. Nagu inimtunnetusprotsess kui selline, nii liigub nn spiraali pidi ka konkreetsete teadusobjektide uurimisprotsess. Milles siis seisnevad selle igihalja, kuid nii keemiateaduse kui ka keemiatööstuse seisukohalt ülimalt olulise ja fundamentaalse ning samas näiliselt lihtsa prootoni ülekande elementaarreaktsiooni saladused?

Tõsi, 20. sajandi kolmanda veerandi alguseks juba tunduski, et kõik oluline on hape-alus reaktsioonide kohta teada. Praeguseks ajaks on aga selgeks saanud, et optimism oli väga ennatlik ja 20 sajandi lõpus ning käesoleva sajandi alguses on valdkond üle elanud tugeva huvi kasvu ja tõelise renessansi. Seda on kannustanud uued perspektiivsed suunad energetikas (kõrgefektiivsed energiasalvestid), materjaliteaduses (uudsed materjalid), kütusekeemias (tseoliitkatalüsaatorid), orgaanilises peensünteesis (stereoselektiivsed katalüütilised reagentid), kus hape-alus protsessidel on väga oluline roll. Viimastel aastatel on pakutud välja mitmed uudsed perekonnad happeid ja aluseid – iseäranis superhappeid ja superaluseid –, mille sarnaseid inimkond seni pole tundnud.

Ka TÜ KFI hape-alus tasakaalude uurimisgrupp on olnud algusest peale kindlalt selle rongi peal ja nii mitmeski aspektis kindlalt kõige esimestes vagunites. Käesolev lühiülevaade valgustab meie sellesuunalise uurimistöö mõningaid olulisemaid tahke.

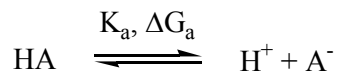
Brønsted-Lowry teooria järgi [Olah jt, 1985] nimetatakse happeks ainet, mis on prootoni doonoriks ja aluseks ainet, mis on prootoni aktseptoriks. Seega peab reaktsioonis alati osalema kaks osapoolt – hape ja alus, et saaks üldse rääkida hapetest ja alustest. Samuti sõltub see, kas aine käitub happe või alusena, temaga reageeriva partneri omadustest – iga ainet saab panna käituma alusena ja, kui aine sisaldab vesiniku aatomit, siis ka happe. Üldiselt on hape ja alus defineeritud, lähtudes prootoniülekande tasakaalust



hape alus                      konjugeeritud alus                      konjugeeritud hape

Siin toimub prootoni ülekande neutraalselt happelt HA neutraalsele alusele B, mille tulemusena tekivad uus katioonne hape ja anioonne alus, mida nimetatakse vastavalt aluse B konjugeeritud happeks  $\text{BH}^+$  ja happe HA konjugeeritud aluseks  $\text{A}^-$ .

Lahuses on happe või alusega reageerivaks partneriks enamasti lahusti ise. Seetõttu räägitakse siis enamasti happe või aluse dissotsiatsioonist ilma partneralust või -hapet nimetamata ning ka hapete tugevus on defineeritud lähtuvalt selliste “poolreaktsioonide” (ilma aluse näitamiseta) kulgemise

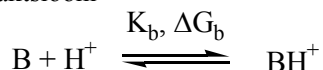


ulatusest. Hapete tugevusi iseloomustatakse too-

dud reaktsiooni tasakaalukonstantide või (sagedamini) nende negatiivsete logaritmidega  $pK_a$ , samuti reaktsiooni vabaenergia muutudega

$$\Delta G_a = -RT \ln K_a.$$

Tugevamale happele vastab tasakaal, mis on nihutatud rohkem produktide ( $H^+$  ja  $A^-$ ) tekke suunas, ehk siis suurem  $K_a$  ning väiksemad  $pK_a$  ja  $\Delta G_a$ . Samamoodi saab defineerida ka aluste tugevust, lähtudes reaktsiooni



kulgemise ulatusest. Analoogiliselt hapetega vastab siin tugevamale alusele tasakaal, mis on nihutatud rohkem produkti ( $BH^+$ ) tekke suunas, ehk siis jällegi suurem  $K_b$  ning väiksemad  $pK_b$  ja  $\Delta G_b$ . Kuna aluse (B) ja tema konjugeeritud happe ( $BH^+$ ) tugevus on omavahel seotud (mida tugevam on alus, seda nõrgem on tema konjugeeritud hape), siis kasutatakse sageli (eriti gaasifaasiliste aluseliste käsitlemisel) aluse tugevusest rääkides tema konjugeeritud hapet iseloomustavaid suurusi  $pK_a$  ja  $\Delta G_a$ . Sellisel juhul vastavad tugevamale alusele ka suuremad  $pK_a$  ja  $\Delta G_a$  väärtused.

Gaasifaasiline happelisuus ja aluselisuus, mida väljendatakse enamasti  $\Delta G_a$  abil, kirjeldab happe HA või aluse B "tõelist" happelisust või aluselisust, mida ei moonuta hapete ja aluste (ning vastavate deprotoneeritud ja protoneeritud vormide) vastasmõjud keskkonna molekulidega [Olah, Molnar, 1995]. Seetõttu omavad gaasifaasiline happelisuus ja aluselisuus kõige fundamentaalsemat sisu. Ka on molekulide ehituse mõju hape-alus omadustele gaasifaasis märksa tugevamini väljendunud kui vedelfaasis. Väga oluline on ka see, et gaasifaasiline happelisuus ja aluselisuus on moodsatel arvutitel kvantkeemiliste arvutuste abil märksa kergemini ennustatav kui vedelfaasiline. Vedelfaasiline happelisuus või aluselisuus (olgu ta siis väljendatud  $pK_a$  või  $pK_b$  kaudu) pakub küll mõnevõrra rohkem praktilist huvi, kuid on märksa raskemini ennustatav. Üldjuhul on gaasifaasiline ja vedelfaasiline happelisuus (või aluselisuus) omavahel seotud, kuid kuna vedelas faasis esineb solvatatsioon, mis gaasifaasis puudub, siis ei ole see seos sugugi ühene. Nii näiteks on vesinikbromiidha-

pe HBr vesilahuses umbes  $10^7$  korda tugevam hape kui pikriinhape. Gaasifaasis aga ilmneb tema "tõeline pale": ta on pikriinhapest  $10^{11}$  (!) korda nõrgem hape.

Gaasifaasiliste hape-alus reaktsioonide eksperimentaalsel uurimisel leiavad kasutamist põhiliselt masspektromeetria meetodid. Üha enam kasutatakse nendega paralleelselt aga arvutuskeemia meetodeid (poolempiirilised ja *ab initio* kvantkeemilised arvutused ning tihedusfunktsionaali teooria, DFT, meetodid). Arvutusmeetodite ja -tehnikate praegusel arengutasemel on arvutused võimelised andmete usaldusväärsuses eksperimentiga konkureerima ainult enam-vähem "normaalse suurusega" molekulide korral. Väga suurte molekulide (biomolekulid, polümeerid, ...) korral on eksperiment seni veel usaldusväärsem, kuid ka siin annavad arvutuskeemia meetodid võimaluse hinnata ette eksperimenti tulemuste väärtuseid ning suured lahknevused arvutatud ja eksperimentaalsete väärtuste vahel viitavad sageli probleemidele eksperimentidiga.

Happed ja alused võivad olla ka tahked. Sellised on näiteks alumosilikaadid tseoliidid, Brønsted'i hapetega modifitseeritud metallioksiidid ( $TiO_2 \cdot H_2SO_4$ ,  $ZrO_2 \cdot H_2SO_4$  jt) aga ka mitmesugused tahketele kandjatele kantud happed ning happelisi rühmi sisaldavad polümeerid [Olah jt, 1985]. Tahked superhapped leiavad eriti olulist rakendust tööstuskeemias. Neid kasutatakse suuremahulises naftakeemiatööstuses süsivesinike krakkimisel, isomerisatsioonil, alküülimisel, polümerisatsioonil jne [Olah, Molnar, 1995].

Väga tugevaid happeid ja aluseid nimetatakse superhapeteks ja -alusteks. Mõiste "superhape" võttis kasutusele 1927. aastal USA teadlane James B. Conant, kutsudes üles pöörama tähelepanu hapetele ja happeliste süsteemidele, mis on traditsioonilistest mineraalhapetest happelisemad. Konkreetse definitsiooni omistas superhappe mõistele 1972. aastal Kanada teadlane Ronald J. Gillespie. Selle kohaselt on superhapped happed, mis on tugevamad kui 100% väävelhape. Analoogselt superhapetele on olemas ka superalused. Mida tugevam on hape, seda madalama aluselisusega aluseid see protoneerida võimal-

dab. Analoogiliselt võimaldavad tugevamad alused deprotoneerida nõrgemaid happeid. Seega pakuvad superhapped ja -alused laialdasemaid kasutusvõimalusi näiteks orgaanilises sünteesis ning väga oluline on otsida võimalusi võimalikult tugevate hapete ja aluste loomiseks.

### SUPERHAPETE DISAIN

On hästi teada [Olah jt, 1985; Koppel jt, 1994], et molekuli happelisus on kõrge, kui ta sisaldab kõrgelt elektronaktseptoorseid rühmi, mis on anioonis võimelised tagama negatiivse laengu ulatusliku delokalisatsiooni happelisuse tsentrist. Traditsiooniliselt on oluliseks faktoriks kõrge happelisuse saavutamisel ka tekkiva aniooni planaarsus, mis võimaldab efektiivset laengu delokalisatsiooni resonantsmehhanismiga. Meie ja ka teiste gruppide viimase aja tulemused näitavad, et kuigi ülitugevate hapete disainimisel jäävad need põhimõtted üldjoontes kehtima, ei ole nad absoluutsed ja lisandub uusi asjaolusid, mida arvesse võtmata soovitud ülükõrge happelisuseni ei jõua. Nii näiteks on allpool kirjeldatud ülükõrget happelisust tagavaid asendajaid, mis ei ole sugugi planaarsed. Samuti ei vii elektronaktseptoorsete rühmade kuhjamine molekulisel sugugi alati sihile. Halvemal juhul võib aniooni täiendava protoneerumistsentri tekkimise tagajärjel happelisus hoopis alaneda.

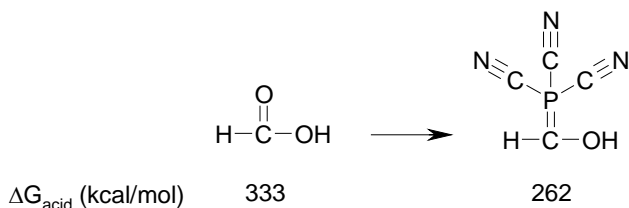
Üheks 20. sajandi lõpus esile kerkinud asendajaks, mis võimaldab oluliselt molekuli happelisust tõsta, on nn Jagupolski superasendaja ( $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{}$ ) [Yagupolskii, 1988; Leito jt, 1998], mida saab erinevatesse hapetesse sisse viia kaksiksidemega hapniku aatomi asemele. Oleme uurinud sellise asenduse mõju happelisusele ja leidnud, et nii saab hapet kuni  $10^{20}$ – $10^{30}$  korda happelisemaks muuta. Lisaks sellele toob Jagupolski asendaja sisseviimine happesse

täiendavalt kaks uut kaksiksidemega hapnikku, mis on samuti asendatavad Jagupolski asendajaga jne. Kahjuks viib aga Jagupolski asendajate kuhjamine molekuli kiiresti tema happelisuse kasvu küllastumiseni, st happelisuse kasv aeglustub kiiresti ja saavutab antud konkreetse molekuli jaoks oma piirväärtuse juba esimese kahe-kolme-nelja asendaja sisseviimise järel. Need meie ennustused on ka eksperimentaalselt kinnitust leidnud.

Jagupolski superasendaja puuduste kõrvaldamiseks on KFI hape-alus tasakaalude uurimisgrupp välja pakkunud uue printsiibi [Koppel jt, 2002], mis võimaldab disainida märksa suuremale happelisuse kasvule viiva mõjuga asendajaid ( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}=\text{}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{P}=\text{}$ ,  $(\text{NC})_3\text{P}=\text{}$ ,  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{}$  jne.), mis lubavad seniseid hapete tugevuse verstaoste nihutada veel paljude suurusjärkude võrra. Meie ennustuste järgi küünib nende happelisust tõstev mõju mõnedel juhtudel kuni  $10^{70}$ -kordse (70 suurusjärku ehk 1 seitsmekümne nulliga!) happelisuse kasvuni.

Joonisel 1 on kujutatud kõrvenõgese ja punaste sipelgate “toimeaine” – sipelghappe – happelisuse suurendamine ühe ülalmainitud asendaja abil. Happelisuse kasv on “vaid” umbes 50 suurusjärku. Jumal tänatud, et sipelgates on ikka vana hea sipelghape, mitte see joonisel 1 kujutatud kohutav ühend!

On teada [Olah jt, 1985; Koppel jt, 2000], et paljude Brønstedti hapete happelisust saab oluliselt tõsta, kui viia nad kompleksi mõne tugeva Lewisi happega. Superhapped  $\text{BF}_3\cdots\text{HF}$ ,  $\text{SbF}_5\cdots\text{HF}$  ja nn maagiline hape  $\text{SbF}_5\cdots\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$  on ehk enam tuntud näideteks sellisest lähenemisest, mida on pärjatud 1996. a ka Nobeli preemiaga (G. Olah). KFI uurimisgrupp on arvutuslikult uurinud nii nende kui ka analoogiliste komplekside happelisusi ja näidanud [Koppel jt, 2000], et happelisuse tõus on kompleksi tõeline (lahustist sõltumatu) omadus. Uuriti ka uute ülituge-



Joonis 1.

Näide sipelghappe modifitseerimisest KFI uurimisgrupis välja pakutud  $=\text{P}(\text{CN})_3$  asendaja abil. Happelisuse kasv on 71 kcal/mol ehk umbes 50 suurusjärku (mida madalam  $\Delta G_{\text{acid}}$  väärtus, seda happelisem hape).

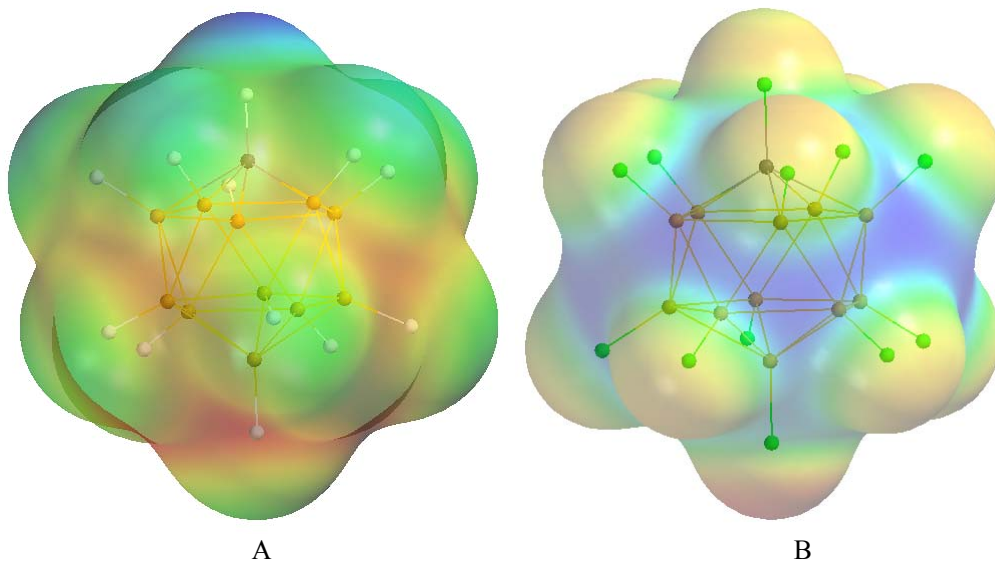
vate hapete loomise võimalikkust, lähtudes üleminekumetallide fluoriididest ja vesinikfluoriidist.

Viimaste aastate tulemused [Koppel jt, 2000; Reed, 1998, 2005; Krossing, Raabe, 2004] näitavad, et eriti tugevate superhapete saamiseks on vajalik disainida aniooni nii, et seal puuduksid  $\pi$ -elektronid ja vabad elektronpaarid ning et soovitatavalt kõrge sümmeetriaga (näiteks ikosaedriline) anioonis toimuks negatiivse laengu delokalisatsioon kolme-dimensionaalse sigma-aromaatsuse kontseptsioonile vastava mehhanismi järgi. Kirjeldatud printsiipidest lähtuvalt oleme ennustanud ülitugevate superhapete (näiteks *closo*- $\text{CB}_{11}\text{X}_{12}\text{H}$  karboraanide derivaadid (vt joonised 2 ja 3), kus X on näiteks halogeen või  $\text{CF}_3$  rühm) olemasolu, mille happelisus ületab 70–80 suurusjärku väävelhappe vastava näitaja [Koppel jt, 2000].

Nendele karboraan-anioonidele vastavad happed on nii tugevad, et neid on vaid üksikutes maailma labo-

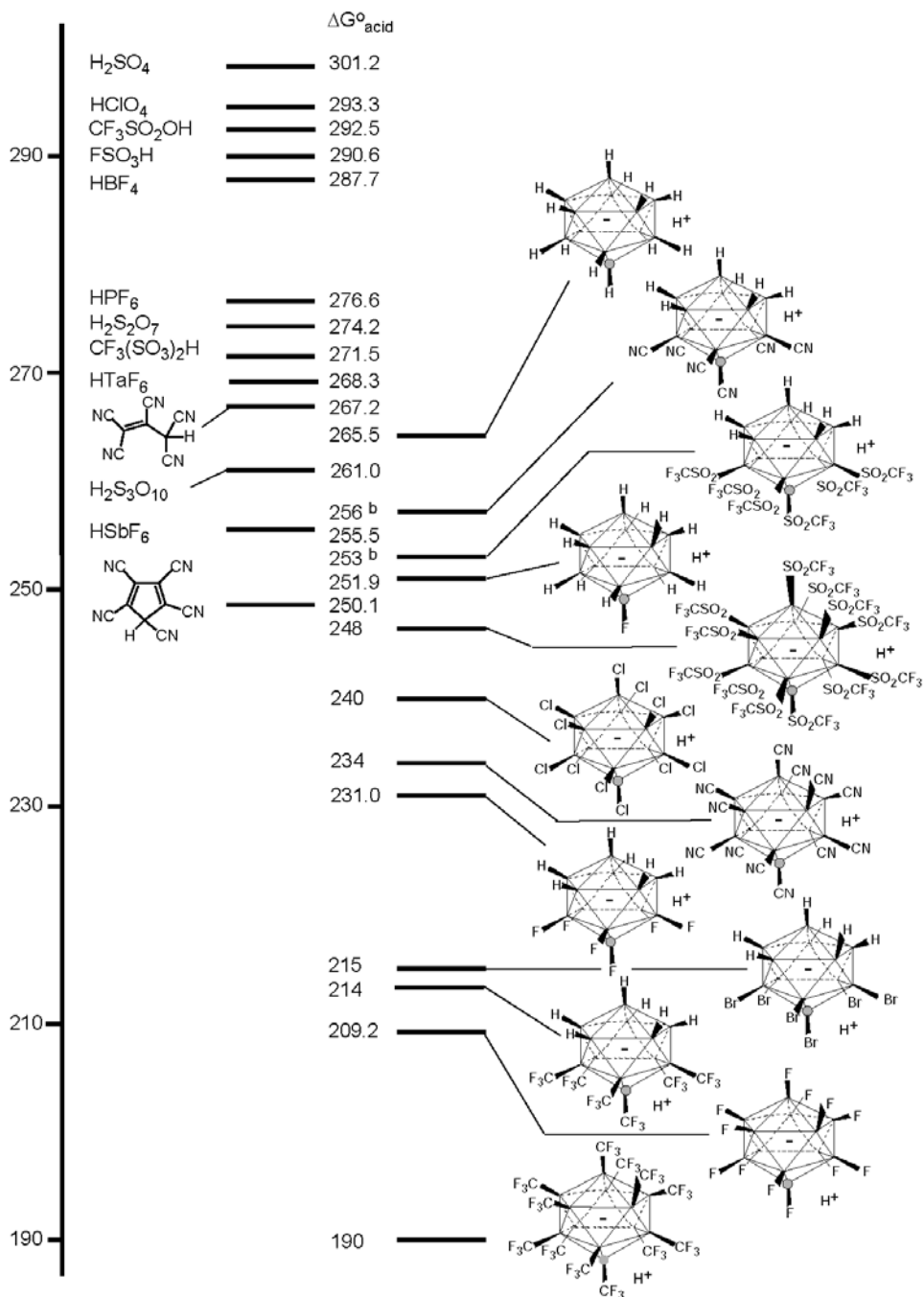
rites sünteesitud ja nende tugevust ei ole veel keegi mõõta suutnud. Kui ülalpool oli happelisuse tõstmise strateegiaks happelisuse tsentri lähedusse elektronegatiivsete ja laengut delokaliseerivate rühmade viimine (st lähtuti happest), siis karboraan-anioonide juures valitseb põhimõtteliselt teistsugune olukord: anioonis sisuliselt puudub protoneerumistsenter ehk loogiline koht, kuhu prooton võiks liituda ja aniooni modifitseerimise juures peetakse hooliga silmas, et sinna selliseid asendajaid sisse ei viidaks, mis kergesti protoneeruda võiks (seega lähtutakse anioonist).

Saadud tulemused omavad suurt potentsiaali komponentide loomiseks kõrgefektiivsete elektrokeemiliste jõuallikate (Li-ioon patareid, superkondensaatoreid, kütuseelemendid), stereoselektiivsete regeneereitavate keskkonna- ja niiskusesõbralike katalüsaatorite loomisel orgaanilise sünteesi tarbeks, uute nn roheline keemia vajadustele vastavate ioonsete vedelike disainiks jne.



Joonis 2.

1-carba-*closo*-dodecaboraat-anioon  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$  (A) ja fluoro-asendatud karboraan-anioonid  $\text{CB}_{11}\text{F}_{12}^-$  (B). Ikosaedri ülemises tippus asub süsiniku aatom, ülejäänud tippudes boori aatomid. Anioonide kujud on määratud nende isoelektontiheduspindadega, mille värvus näitab elektrostaatilise potentsiaali väärtust sellel pinnal.



Joonis 3. Neutraalsete superhapete gaasifaasilise happelisuse ( $\Delta G^{\circ}_{\text{acid}}$ , kcal/mol) skaala. Happelisuus kasvab ülevallt alla.



Nüüd võib tekkida mulje, et jutt käib metsas jooks-va karu nahast. Millist kasu võib olla hapetest, olgu nad kui tahes tugevad, mida mitte keegi valmistada ei suuda? Vastus on lihtne: hapetest endist pole esialgu ehk tõesti suurt kasu, küll aga on väga põnevaid potentsiaalseid rakendusi karboraan-anioonidel.

Üheks väga oluliseks aniooni omaduseks on tema võime anda koordinatiivset sidet metalli-ioonidega. Seejuures on just nõrgalt koordineeruvad anioonid viimasel ajal iseäranis suure tähtsuse omandanud [Burk jt, 2000]. Kui hape on superhape, siis tähendab see seda, et tema anioon seondub väga nõrgalt prootoniga ning enamasti kukub nii välja, et anioonid, mis prootoniga nõrgalt seonduvad, seonduvad nõrgalt ka metalli-ioonidega, st on nõrgalt koordineeruvad. Praeguse aja laialt levinud nõrgalt koordineeruvad anioonid on samuti superhapete omad:  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  ja mitmed teised. Seega on superhapete ja nõrgalt koordineeruvate anioonide keemia omavahel tihedalt seotud. Seejuures on kõigist praeguseks tuntud anioonidest kõige nõrgema koordineeruva võimega just ülalkirjeldatud karboraan-anioonid.

Nõrgalt koordineeruvate anioonide üheks laialdaseks rakendamise alaks on mitmesuguste tööstuslike protsesside katalüüsimine. Nii näiteks toodetakse suur osa polüetüleeni ja polüpropüleeni praegusel ajal koordinatiivsete katalüsaatorite abil. Nendes on aktiivseks tsentriks koordinatiivselt küllastamata metalli-ioonid ja katalüüsi mehhanismiks on koordinatiivne vastasmõju metalli-ioonide ja monomeeride vahel. Metalliooni kõrval peab alati olema ka anioon ja antud juhul peab see anioon olema lihtsalt “vaikne pealtvaataja” ja mitte ise metalli-iooniga seonduma – vastasel korral kaotab katalüsaator aktiivsuse. Praegustest teadmistest lähtudes peaksid karboraan-anioonid olema suurepärased anioonid sellistes katalüsaatorites kasutamiseks.

Teine süsteemide grupp, kus metalli-ioonid peavad olema võimalikult “vabad”, on mitmesugused elektrokeemilised vooluallikad. Eriti hästi on tuntud liitiumioon-patareid, -akumulaatorid ja nn superkondensaatorid. Selliste vooluallikate elektrolüüdile

esitatakse rida nõudmisi. Elektrolüüdi juhtivus peab olema nii kõrge kui võimalik, selleks peab katiooni (antud juhul liitium-iooni) ja aniooni vaheline vastasmõju olema nii nõrk kui võimalik. Elektrolüüdi anioon peab olema püsiv nii elektrokeemiliselt kui ka termiliselt ning keskkonna- ja inimsõbralik. Kõik need omadused on olemas karboraan-anioonidel.

## SUPERALUSTE UURIMINE JA DISAIN

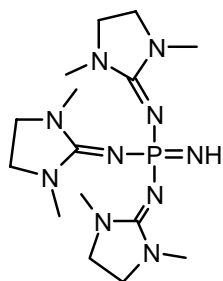
Superhapete uurimise kõrval on KFI uurimisgrupp sama jõuliselt tegev superaluste uurimise ja disaini vallas.

Teadaolevalt tugevaimad anorgaanilised gaasifaasilised superalused on leelismetallide oksiidid. Paraku on viimased aga lahustumatud enamikus reaktsioonikeskkondadeks kasutatavates orgaanilistes lahustites. Seetõttu on nende kasutamine orgaanilises sünteesis sageli piiratud ja tuleb kasutada alternatiivseid, lipofiilseid orgaanilisi superaluseid, nagu näiteks guanidiinid, fosfaseenid jne.

Ülitugevate aluste ühiseks omaduseks on analoogselt hapete korral esineva aniooni negatiivse laengu delokalisatsiooniga vastava protoneeritud vormi (katiooni) positiivse laengu efektiivne delokaliseerimine. Selle saavutamiseks üritatakse molekuli struktuur kujundada selliselt, et struktuurifragmendid oleksid võimalikult elektronodonoorsed.

Üheks perspektiivsemaks aineteklassiks ülitugevate aluste disainiks nii gaasifaasis kui lahustes on mitmed alküülfosfaseenid ja alküleeritud fosfori üliidid [Koppel jt, 2001]. Oleme uurinud (analoogiliselt superhapetega) nende ühendite aluselise sõltuvust elektronstruktuurist ja ka aluselise võimalikke piirväärtuseid. Viimastel aastatel oleme jõudnud fosfaseenide uurimisel olulise, paradigma vahetust peegeldava läbimurdeni: disainitud, sünteesitud ja igakülgsest kirjeldatud on superalused, kus fosfaseeni struktuuris on alküülrühmad asendatud mitmesuguste alküülguanidinorühmadega [Kolomeitsev jt, 2005], mis on reeglina paljude suurusjärkude võrra tugevamad traditsioonilistest alküülfosfaseenidest ja neist erinevalt ei ole eeldatavasti tsütotoksilised. Joonisel 4 on toodud ühe nn guanidino-

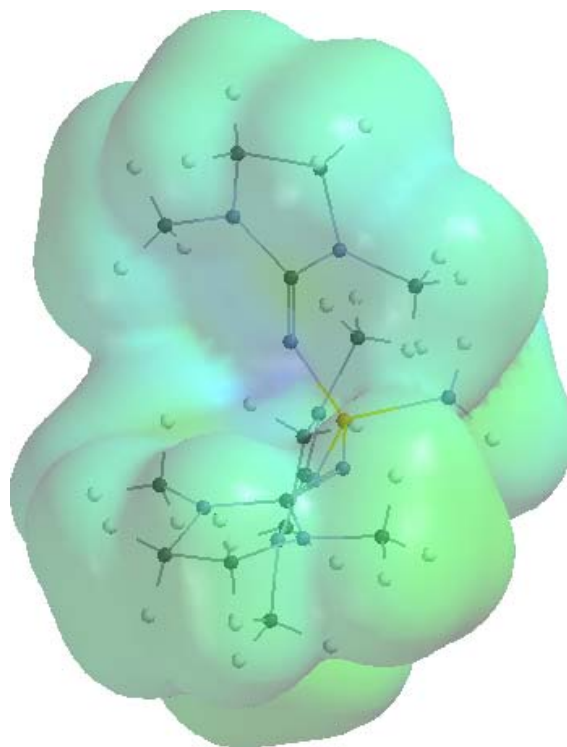
fosfaseenide klassi kuuluva superaluse  $(\text{imme})_3\text{P}=\text{NH}$  struktuur. Värvide järgi on võimalik hinnata laengu delokalisatsiooni astet molekulis: on näha, et molekul on üsna ühtlaselt rohekassinine, mis näitab positiivse laengu efektiivset delokalisatsiooni.



Joonis 4.

Superaluse  $(\text{imme})_3\text{P}=\text{NH}$  struktuur (vasakul) ja tema protoneeritud vormi  $(\text{imme})_3\text{P}=\text{NH}_2^+$  kuju. Molekuli kuju on määratud tema isoelektontiheduspinnaga, mille värvus näitab elektrostaatilise potentsiaali väärtust sellel pinnal.

Aluse  $(\text{imme})_3\text{P}=\text{NH}$  gaasifaasiliseks aluselisuseks on meie grupi poolt ennustatud 280,8 kcal/mol ning see on praeguseks hetkeks üks aluselisemaid neutraalseid aluseid, mille aluselisust on usaldusväärsete meetoditega kvantitatiivselt ennustatud [Kolomeitsev jt, 2005].



Eespool nägime, et hapete ja aluste happelisus ja aluselisus sõltuvad tõeliselt astronoomiliste suurusjärkude ulatuses (kuni  $10^{70}$ – $10^{80}$  korda) vastavate molekulide struktuurist. Mitte väiksem (teinekord suuremgi) on keskkonna roll ainete happelis-aluselisete omaduste variatsioonides. Seetõttu on eluliselt oluline tunda hape-alus tasakaalude “intiimelu” erinevates keskkondades, sealhulgas nn “mittevesikeskkondades”. Nimetatud lai probleemide valdkond on lisaks uute hapete-aluste disainile ja uurimisele olulisel kohal meie uurimisgrupi tegevuses. Töö tulemused näitavad, et kuidagi märkamatu

ka selles hapete-aluste keemia valdkonnas hõivatud üks juhtpositsioonidest maailmas. Lähiaastate tegevuse üheks oluliseks eesmärgiks on saavutada olukord, kus usaldusväärsed kooskõlalised laia  $pK_a$  väärtuste ulatusega (u 15–30 suurusjärku, olenevalt lahustist) happelisuse ja aluselisuse skaalad oleksid olemas erinevate omadustega keskkondades, mille polaarsused ulatuvad veest gaasifaasini. Oleme loonud [Koppel jt, 1994; Kaljurand jt, 2000, 2003, 2005; Kutt jt, 2006; Yagupolskii jt, 2002; Abboud jt, 2003ab; Rõõm jt, 2003] happelisuse ja aluselisuse skaalad sellistes keskkondades nagu atseto-

nitriil, tetrahüdrofuraan, heptaan. Andmete võrreldavuse tagamiseks peavad skaalad sisaldama (vähemalt osaliselt) samu aineid. Keskkondades, kus ainete happelisuste ja aluseliste skaalad on juba loodud – atsetonitriil, tetra-hüdrofuraan, heptaan –, on kavas neid oluliselt laiendada ja tihendada (kaasata rohkem aineid, eriti superhappelises ja superaluselises alas). Loomulikult laienevad lähiajal meie uuringud ka nn rohelise keemia lahustite – ioonsete vedelike ni. Uurimispõld on lai, mitmekesine ja olulisi tehnoloogilisi rakendusi töötav.

1998. aastal omistati happelis-aluseliste tasakaalude uurimisgrupile EV teaduse aastapreemia, 2005. aastal tunnustati uurimisgrupi juht akadeemik Ilmar Koppel EV teaduse elutööpreemia vääriliseks. Viimase viie aasta jooksul on grupp publitseerinud üle 30 artikli, kaitsnud on 10 doktoriväitekirja. Grupi töid on ISI andmetel tsiteeritud enam kui 4000 korral. Alates 2002. aastast kuulub uurimisgrupp keemia ja materjaliteaduse tippkeskuse koosseisu.

#### VIITED

- Abboud, J.-L. M., Koppel, I. A., Alkorta, I., Dela, E. W., Müller, P., Davalos, J. Z., Burk, P., Koppel, I., Pihl, V., Quintanilla, E. 2003a. Stereoelectronic, strain and medium effects on the protonation of cubylamine, a Janus-like base. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 2281-2285.
- Abboud, J.-L. M., Koppel, I. A., Davalos, J. Z., Burk, P., Koppel, I., Quintanilla, E. 2003b. Protonation of cubane in the gas phase: A high-level Ab initio and DFT study. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 42, 1044-1046.
- Burk, P., Koppel, I. A., Koppel, I., Kurg, R., Gal, J.-F., Maria, P.-C., Herreros, M., Notario, R., Abboud, J.-L. M., Anvia, F., Taft, R. W. 2000. Revised and expanded scale of gas-phase lithium-cation basicities. An experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. A.*, 104, 2824-2833.
- Kaljurand, I., Kutt, A., Soovali, L., Rodima, T., Maemets, V., Leito, I., Koppel, I. A. 2005. Extension of the self-consistent spectrophotometric basicity scale in acetonitrile to a full span of 28 pK(a) units: Unification of different basicity scales. *J. Org. Chem.*, 70, 1019-1028.
- Kaljurand, I., Rodima, T., Leito, I., Koppel, I. A., Schwesinger, R. 2000. Self-consistent spectrophotometric basicity scale in ecetonitrile covering the range between pyridine and DBU. *J. Org. Chem.*, 65, 6202-6208.
- Kaljurand, I., Rodima, T., Pihl, A., Mäemets, V., Leito, I., Koppel, I. A., Mishima, M. 2003. Acid-base equilibria in nonpolar media. 4. Expanding the selfconsistent basicity scade in THF medium. Gas-phase basicities of phosphazenes. *J. Org. Chem.*, 68, 9988-9993.
- Kolomeitsev, A. A., Koppel, I. A., Rodima, T., Barten, J., Lork, E., Röschenhaler, G.-V., Kaljurand, I., Kütt, A., Koppel, I., Mäemets, V., Leito, I. 2005. Guanidinophosphazenes: design, synthesis and basicity in THF and in the gas phase. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 17656-17666.
- Koppel, I. A., Burk, P., Koppel, I., Leito, I. 2002. Generalized principle of designing of neutral superstrong Bronsted acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 5594-5600.
- Koppel, I. A., Burk, P., Koppel, I., Leito, I., Sonoda, T., Mishima, M. 2000. Gas-phase acidities of some neutral superacids: a DFT and Ab initio study. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5114-5124.
- Koppel, I. A., Schwesinger, R., Breuer, T., Burk, P., Herodes, K., Koppel, I., Leito, I., Mishima, M. 2001. Intrinsic basicities of phosphorus imines and ylides. A theoretical study. *J. Phys. Chem. A*, 105, 9575-9586.
- Koppel, I. A., Taft, R. W., Anvia, F., Zhu, S.-Z., Hu, L.-Q., Sung, K.-S., DesMarteau, D. D., Yagupolskii, L. M., Yagupolskii, Y. L., Ignat'ev, N. V., Kondratenko, N. V., Volkonskii, A. Y., Vlasov, V. M., Notario, R., Maria, P.-C. 1994. The gas-phase acidities of very strong neutral Brønsted acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 3047-3057.
- Krossing, I., Raabe, I. 2004. Noncoordinating anions – fact or fiction? A survey likely candidates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2066-2090.

- Kutt, A., Leito, I., Kaljurand, I., Soovali, L., Vlasov, V. M., Yagupolskii, L. M., Koppel, I. A. 2006. A comprehensive self-consistent spectro-photometric scale of neutral Bronsted acids in acetonitrile. *J. Org. Chem.*, 71, 2829-2838.
- Leito, I., Kaljurand, I., Koppel, I. A., Yagupolskii, L. M., Vlasov, V. M. 1998. Spectrophotometric acidity scale of strong neutral Brønsted acids in acetonitrile. *J. Org. Chem.*, 63, 7868-7874.
- Olah, G. A., Molnar, A. 1995. *Hydrocarbon Chemistry*. Wiley, New York.
- Olah, G. A., Prakash, S. K., Sommer, J. 1985. *Superacids*. Wiley, New York.
- Reed, C. A. 1998. Carboranes: a class of weakly coordinating anions for strong electrophiles, oxidants, and superacids. *Acc. Chem. Res.*, 31, 133-139.
- Reed, C. A. 2005. Carborane acids. New “strong yet gentle” acids for organic and inorganic chemistry. *Chem. Comm.*, 1669-1677.
- Rõõm, E.-I., Kaljurand, I., Leito, I., Rodima, T., Koppel, I. A., Vlasov, V. M. 2003. Acid-base equilibria in nonpolar media. 3. Expanding the spectrophotometric acidity scale in heptane. *J. Org. Chem.*, 68, 7795-7799.
- Yagupolskii, L. M. 1988. Aromatic and heterocyclic compounds with fluorine-containing substituents. *Naukova Dumka*, Kiev.
- Yagupolskii, L. M., Petrik, V. N., Kondratenko, N. V., Soovali, L., Kaljurand, I., Leito, I., Koppel, I. A. 2002. The immense acidifying effect of the supersubstituent =NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> on the acidity of amides and amidines of benzoic acid in acetonitrile. *J. Chem. Soc. Pekin Trans. 2*, 1950-1955.

# TEOREETILISEST KEEMIAST MOLEKULAARTEHNOLOOGIANI

*Mati Karelson*

Tallinna Tehnikaülikooli keemiateaduste instituut

Tartu Ülikooli keemilise füüsika instituut

*Uko Maran*

Tartu Ülikooli keemilise füüsika instituut

Enamus tänapäevastest tööstuslikest tootmisprotsessidest põhineb nõndanimetatud “ülevallt-alla” tehnoloogiatel, kus väiksemad esemed saadakse suurematest esemetest tükeldamise, jahvatamise, ümbersulatamise protsessis või väärtustatakse suured esemed uute omadustega, näiteks pinna katmise teel, kusjuures mõlemal juhul eraldatakse mittevajalik materjal. Selliste protsesside tooted võivad olla väga väikesed, nagu näiteks mikroskeemid, või ka väga suured, näiteks reaktiivlennuk. Kõikidel nendel juhtudel kasutatakse ainet “kamakates”, mis on palju suuremad kui molekulaarne skaala.

Molekulaartechnoloogia, vastupidiselt, esindab “alt-üles” lähenemist, kus vajalikud tooted pannakse molekulhaaval kokku, mille tulemusel saadakse atomaarse täpsusega koostatud esemed. Selliste protsesside tulemusel saadud objektid/esemed võivad olla samuti väga väikesed või ka väga suured, kuid, tänu spetsiifilisusele, väga väikese materjalikaoga. Molekulaartechnoloogia tegelebki mikrominiatuursete protsesside, materjalide ja masinate uurimise, väljaarendamise ja evitamiseega.

Molekulaartechnoloogia on keemiale, füüsikale ja bioloogiale kui fundamentaalteadustele tuginev interdistsiplinaarne eriala, mida rakendatakse väga paljudes kõrgtehnoloogilistes valdkondades, sh kvant- ja molekulaarelektronikas, uute energiaallikate ja materjalide väljatöötamisel, biomeditsiinis, molekulaarbioloogias, insenergeneetikas, keskkonnaseires ja mujal. Makromolekulaarsete süsteemide tundmaõppimine ja kasutamine eeldab nendevaheliste interaktsioonide tundmist ja teadmisi üksikmolekuli omadustest. Seetõttu vajavad

kaasaegne keemiline ja biotehnoloogia, nanotehnoloogia, uute ravimite ja kõrgtehnoloogiliste materjalide väljatöötamine ning paljud teised valdkonnad usaldusväärseid ja korrektseid andmeid keemiliste ühendite, nende molekulaarsete struktuuride sisemise ehituse ning omaduste kohta. Arvutustehnika ja arvutiteaduse tormiline areng 20. sajandi lõpukümnenditel on avanud täiesti uued rajajooned arvutidisaiani kasutamiseks paljudes loodusteaduslikes ja rakendusuringutes. Sellistest rakendustest on eriti märkimisväärset kasu saanud keemia ning sellega piirnevad molekulaarteadused, sest uute ühendite ja materjalide süntees või eraldamine looduskeskkonnast on tihti palju aega ja raha nõudev või mõnikord lausa ohtlik. Molekulaartechnoloogia seetõttu pakub sümbioosi eksperimentaalse ja arvutidisaiani vahel, kus üks initsieerib teist ja vastupidi.

Kaasaegne molekulide kvantteooria – kvantkeemia – võimaldab arvutada suhteliselt väikeste molekulide omadusi eksperimentiga võrreldava täpsusega. Vastavat programmivarustust rakendatakse laialdaselt nii akadeemilistes kui ka tööstuslikes uurimislaborites. Täpsed kvantmehaanilised meetodid on aga välja töötatud vaid aatomite ja suhteliselt väikeste molekulide omaduste arvutamiseks absoluutse nulltemperatuuri juures. Enamik tööstuslikult tähtsaid protsesse ja praktiliselt kõik biokeemilised reaktsioonid elusorganismides toimuvad aga nn korrapäratutes kondenseeritud keskkondades (lahused, membraanid, polümeerid jne) suhteliselt kõrgetel temperatuuridel. Molekulide vastasmõju selliste keskkondadega võib esile

kutsuda olulisi muutusi nende struktuuris ning vastavalt muuta ainete füüsikalisi ja optilisi omadusi, keemiliste reaktsioonide mehhanismi, kiirust ja tasakaalu. Teisalt on paljud uudsed tehnoloogilised protsessid ja materjalid ning bioloogilise regulatsiooni süsteemid sedavõrd keerukad, et nende *ad hoc* teoreetiline kirjeldamine osutub praktiliselt võimatuks.

Seoses ülaltooduga on kaasaegse molekulaartehnoloogia üheks tähtsamaks suunaks kujunenud alternatiivsete arvutikeemia meetodite väljaarendamine kondenseeritud keskkondades olevate molekulide struktuuri adekvaatseks kirjeldamiseks ning nende meetodite rakendamine ainete omaduste usaldusväärseks ennustamiseks nendes keskkondades, ennekõike lähtuvalt nn kvantitatiivsetest struktuur-omadus sõltuvustest ja kaasaegsetest tehisintellekti meetoditest. Viimaste aastate põhjalik analüüs on näidanud, et arvutikeemias tervikuna võimaldavad oodatavad olulised läbimurded sellel uurimissuunal kujuneda oluliseks jõuks uute keskkonnasõbralike tehnoloogiate ja materjalide väljatöötamisel, uudsete ravimite ja bioaktiivsete ainete rakendamisel ning reas teistes valdkondades.

Püstitatud eesmärkide saavutamiseks on Eestis välja töötatud ja pidevalt edasi arendatud, teoreetilistel molekulaardeskriptoritel [Karelson, 2000] põhinevat ekspertsüsteemi keerukate molekulaarsete süsteemide ja materjalide omaduste kirjeldamiseks ja ennustamiseks. On arendatud teoreetilisi meetodeid molekulaarsete süsteemide ruumilise ehituse ja elektronstruktuuri kirjeldamiseks korrapäratutes kondenseeritud keskkondades. Vastavaid originaalseid arvutiprogramme rakendati kõige erinevamate keemia, molekulaar- ja keemilise tehnoloogia ning biomeditsiini valdkondades.

Väljatöötatud meetodeid on edukalt kasutatud väga erinevatesse keemiliste ühendite klassidesse kuuluvate ainete tehnoloogiliste omaduste ennustamiseks [Katritzky jt, 2000]. Taolisteks omadusteks on näiteks ainete tihedus, nende keemilise ja sulamistemperatuur, kriitiline temperatuur, leek- täpp, lahustuvus ja gaasifaasiline reaktsioonivõime.

Rakendatud uudsed molekulaardeskriptorid ja vastavad kvantitatiivsed struktuur-aktiivsus sõltuvused on võimaldanud samuti edukalt kirjeldada ja ennustada uute potentsiaalsete ravimite ja bioretseptorite vastasmõju selektiivsust, nende sidumise afiinsust ja efektiivsust [Katritzky jt, 2002a; Karelson, 2004]. Väga oluliseks tuleb pidada edusamme keemiliste ainete ja materjalide mürgisuse (toksilisuse) usaldusväärsel ennustamisel ja pinnasesse neeldumise hindamisel [Maran, Sild, 2004; Kahn jt, 2005].

Üheks peamiseks saavutuseks loeme teoreetiliste deskriptorite edukat rakendamist suure molekulaarse keerukusega tehnoloogiliste süsteemide omaduste kirjeldamiseks ja ennustamiseks. Taolisteks omadusteks näideteks oleksid keskkonnatehnoloogias suurt tähtsust omavad neutraalsete ja anioonsete pindaktiivsete ühendite kriitilised mitsellitekke kontsentratsioonid, uute tehismaterjalidena kasutatavate mitmesuguste polümeeride ja plastikute klaasistumistemperatuurid, optilised omadused ning kummi vulkaniseerimisel kasutatavate katalüsaatorite efektiivsus. Suuri lootusi nn “rohelises keemias” pannakse ioonsetele vedelikele, s.o normaaltingimustes vedelatele sooladele, mille omadusi oleme modelleerinud ja ennustanud [Katritzky jt, 2002b].

Teise peamise arvutikeemia suunana on püütud välja arendada üldist lähenemist keemiliste ühendite solvatatsiooni ja keskkonnaefektide teoreetiliselt kirjeldamiseks. Meie lähenemine põhineb komplekssete mudelite kasutamisel erinevate molekulidevaheliste vastasmõjude hindamiseks korrapäratutes keskkondades (vedelikud, lahused, polümeerid jne). Viimastel aastatel läbiviidud uurinud nii *ab initio* kui ka pool-empüürilisel kvantiteooria tasemel on võimaldanud saada olulist uut teavet ühendite keemiliste ja füüsikaliste omaduste kohta lahustes ja vedelikes. Nii näiteks võib Born-Oppnheimeri lähenduses arvutatud polaarsete molekulide tasakaaluline geometria märgatavalt sõltuda kondenseeritud faasis molekuli ümbritsevast polariseeritavast keskkonnast. Molekulide laengujaotus, nende dipoolmomentid, aga ka reaktsioonivõime võivad samuti olla oluliselt mõjustatud

ümbritseva keskkonna poolt [Karelson, 2001]. Väljatöötatud meetodid on väga laialdase rakendatavusega keemias, füüsikas ning nendega piirnevates valdkondades, võimaldades adekvaatselt kirjeldada keemiliste ühendite paljusid omadusi erinevates keskkondades.

Makromolekulaarsetes interaktsioonides raku tasandil võib iga keemiline ühend interakteeruda väga mitmete erinevate valkudega ja ravimite puhul on sellistel juhtudel tegemist kõrvalmõjudega. Sellise kõrvalmõju hindamiseks töötasime välja ühendeid iseloomustavad molekulaarse interaktsiooni sõrmejäljed (MIF – *molecular interaction fingerprint*) ja molekulaarse afiinsuse sõrmejäljed (MAF – *molecular affinity fingerprint*), mis kirjeldavad aromaatsete ühendite selektiivsust erinevate valgumolekulide suhtes [Hetényi jt, 2003]. Kuna paljudes makromolekulaarsetes interaktsioonides osalevad konformatsiooniliselt paindlikud peptiidid ja peptiidimimeetikud, siis nende seostumise afiinsuse hindamiseks töötati välja uus, molekulaardeskriptorite kasutamisel põhinev lähenemine [Hetényi jt, 2006].

Makromolekulaarsed süsteemid on keerukad ja nende omaduste hindamine ning uute süsteemide disain nõuab suuri arvutusvõimsusi. Siinkohal oleme olnud pionierideks maailmas Gridi e hajusarvutusüsteemi tehnoloogia rakendamisel molekulaardisainis. Rõhuasetus on pandud töövoo-põhise süsteemi loomisele, kus on võimalik kokku ühendada molekulaardisainis olulised etapid ja ära kasutada superarvutuskeskuste võimsused. Senised jõupingutused on kulmineerunud OpenMolGRID-i töökeskkonnas [Sild jt, 2006].

Kokkuvõtteks võib öelda, et suuresti teoreetilise keemia meetoditel põhinev molekulaartehnoloogia on kujunemas üheks peamiseks suunaks mitte üksnes teaduslike uuringute tegemisel, vaid ka uute ainete ja materjalide loomisel reaalses elus.

## KIRJANDUS

Hetényi, C., Maran, U., Karelson, M. 2003. A comprehensive docking study on the selectivity of

binding of aromatic compounds to proteins. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 43, 1576-1583.

Hetényi, C., Paragi, G., Maran, U., Timár, Z., Karelson, M., Penke, B. 2006. Combination of a modified scoring function with two-dimensional descriptors for calculation of binding affinities of bulky, flexible ligands to proteins. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 1233-1239.

Kahn, I., Fara, D., Karelson, M., Andersson, P., Maran, U. 2005. General QSPR treatment of the soil sorption coefficients of organic pollutants. *J. Chem. Inf. Model.*, 45, 95-105.

Karelson, M. 2000. *Molecular Descriptors in QSAR/QSPR*. J. Wiley & Sons, New York, 430 pp.

Karelson, M. 2001. Theoretical treatment of solvent effects on electronic and vibrational spectra of compounds in condensed media. Wypych, G. (ed). *Handbook of Solvents*. ChemTec Publishing, Toronto, 607-647.

Karelson, M. 2004. Quantum-chemical descriptors in QSAR, Chapter 24. Tollenaere, J. P., Bultnick, P., De Winter, H., Langenaeker, W. (eds). *Computational Medicinal Chemistry and Drug Discovery*. Dekker Inc., New York, 641-668.

Katritzky, A. R., Maran, U., Lobanov, V. S., Karelson, M. 2000. Structurally diverse QSPR correlations of technologically relevant physical properties. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 40, 1-18.

Katritzky, A. R., Tatham, D., Fara, D., Maran, U., Lomaka, A., Karelson, M. 2002a. The present utility and future potential to medicinal chemistry of QSAR/QSPR with whole molecule descriptors. *Curr. Top. Med. Chem.*, 2, 1333-1356.

Katritzky, A. R., Lomaka, A., Petrukhin, R., Jain, R., Karelson, M., Rodgers, R. 2002b. QSPR prediction of the melting point for the IL pyridinium bromides. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 42, 71-74.

Maran, U., Sild, S. 2004. QSAR modeling of mutagenicity on non-congeneric sets of organic

compounds. Dubitzky, W., Azuaje, F. (eds). Artificial Intelligence Methods and Tools for Systems Biology. Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 19-36.

Sild, S., Maran, U., Lomaka, A., Karelson, M. 2006. Open computing grid for molecular science and engineering. *J. Chem. Inf. Model.*, 46, 953-959.



# ORGAANILINE JA BIOORGAANILINE KEEMIA TARTU ÜLIKOOLI KEEMIAOSAKONNAS 2001–2005

*Jaak Järv, Ago Rinke*

Tartu Ülikooli orgaanilise ja bioorgaanilise keemia instituut

Alates 2001. aastast moodustavad orgaanilise keemia ja bioorgaanilise keemia õppetoolid taas ühe, orgaanilise ja bioorgaanilise keemia instituudi. Seega taastus olukord, kus bioorgaanilise keemia alasele teadustööle (esialgse nimetusega füüsikaline biokeemia) pandi alus enam kui 45 aastat tagasi orgaanilise keemia kateedris ja selle juurde kuuluvast keemilise kineetika ja katalüüsi probleemlaboratooriumis, mille juhendajaks oli professor Viktor Palm. Täna ühendab orgaanilise ja bioorgaanilise keemia instituut 6 õppejõudu ja 12 teadustöötajat. Instituudi koosseisu kuulub ka 15 doktoranti ja 18 magistranti, kelle ettevalmistus toimub rahvusvaheliselt akrediteeritud õppekavade järgi ning on integreeritud kolme doktori-kooli tegevusega. Aastatel 2001–2005 on instituudi doktorandid kaitsnud 8 doktoritööd.

Instituudi teadustöö temaatikaks on olnud orgaaniline süntees, orgaaniliste reaktsioonide ning biokatalüütiliste protsesside kineetika ja mehhanismi uurimine, samuti retseptorsüsteemid ja nende toimemehhanismid ning nende seos organismide talitlusega. Kõik need uuringud on koordineeritud 2001. aastal moodustatud keemia ja materjaliteaduse tippkeskuse raames. Lisaks alusuuringutele on eriti viimastel aastatel intensiivistunud instituudi teadlaste kontaktid mitmete kõrgtehnoloogiliste firmadega (USA firmad Inspire Pharmaceuticals ja Dow Corning, Rootsi firma CePep AB, Soome firma Galilaeus OY, Eesti firma Pharmasynth AS). Seega on orgaanilise ja bioorgaanilise keemia alane teadus- ja arendustöö olnud viimasel viiel aastal intensiivne ja mitmetahuline, mis on väljundi leidnud 76 ISI andmebaasides tsiteeritud publikatsioonis, 1 patendis ja 3 patenditaotluses. Järgnevalt lühikokkuvõtte sellest tööst.

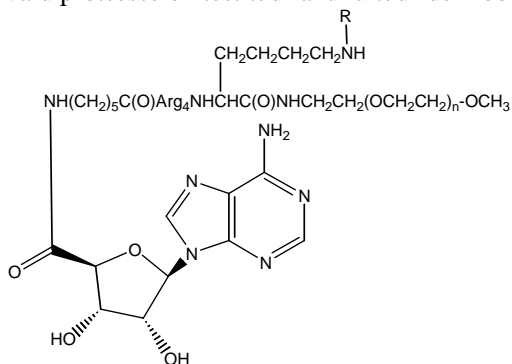
KEEMILISE SÜNTEESI VALDKONNAS on viimastel aastatel keskendunud uudsete bioaktiivsete ühendite (nn biomimeetikumide) saamisele ja nende sünteesivõimaluste arendamisele. Üheks võimaluseks on tuntud looduslike ainete, peptiidide ning nukleiinhapete komponentide kombineerimine ja modifitseerimine. Arvestatavaks suunaks on ka muudest looduslikest ainetest lähtuv süntees, mis võimaldab luua uut tüüpi bioaktiivseid aineid ja materjale. Keemilise sünteesi teel loodud biomimeetikumide eeliseks looduslike bioaktiivsete ainete ees on nende suurem stabiilsus, mis omakorda tagab tugevama ja kestvama bioloogilise toime. Samuti on võimalik nende ainete struktuuri varieerimise teel moduleerida biomimeetikumide toime selektiivsust. Sellise kompleksse ülesande täitmise eelduseks on varasemad kogemused ensüümide ning retseptorite spetsiifilisuse ja toimemehhanismide uurimisel, samuti biokineetiliste analüüsimeetodite ning struktuur-aktiivsus sõltuvuste kombineeritud kasutamine koos muude kaasaegsete keemia ja bioloogia uurimismeetoditega.

Juhtivteadur Asko Uri grupp on juurutanud peptiidi ja nukleotiidi konjugaatide sünteesi, silmas pidades nende ainete biomärklaudu, milleks on rakkude talitust reguleerivad proteiinkinaasid ning mõningad G-valkudega konjugeeritud retseptorid. Välja on töötatud uued meetodid peptiidide ja nukleosiidide fragmentide ühendamiseks samasse molekuli, mis võimaldavad tagada struktuurielementide täpse ruumilise paigutuse ning valmistada aineid, mis ühendavad nii peptiidide kui nukleosiidide omadusi (joonis 1). Paralleelselt sünteesimeetodite arendamisega on tähelepanu pööratud ka produktide puhastamise kaasaegsetele meetoditele ning on välja töötatud algoritm nukleosiid-

peptiid-konjugaatide kromatograafilise käitumise ennustamiseks.

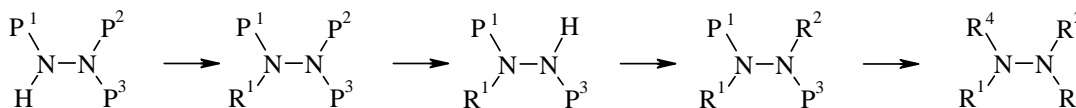
Bioaktiivsete peptiidide ja nende derivaatide süntees hõlmab eeskätt uudsete transportpeptiidide klassi kuuluvaid ühendeid (*cell-penetrating peptides*, CPP-s), mis on võimelised läbima bioloogilisi membraane ning viima rakku ravimimolekule, peptiide, valke, DNA-d, RNA-d, PNA-d jpt lastmolekule (*cargo*) (joonis 2). Seejuures saab transportpeptiidi liikumist suunata aadressmolekuli abil, milleks võib samuti olla teatud rakutüübile orienteeritud peptiid [Jiang jt, 2004].

On oluline, et transporditava molekuli degradatsioon oleks minimaalne ning ta vabaneks transporterist niipea kui rakumembraan on läbitud. Vastavaid protsesse on testitud rakukultuuridel koostöös



Joonis 1.

Näide proteiinkinaasi inhibiitorist, kus samasse molekuli on lisaks aktiivsust määravatele nukleosiidide ja peptiidi fragmentidele liidetud polüetüleenglükooli ahel ning aine füüsikalisi ja bioloogilisi omadusi mõjutav rühm R.



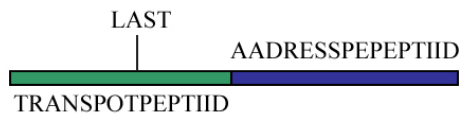
Joonis 3.

Triasendatud prekursor ning astmelise sünteesi metodoloogia (P- kaitserühm; R-molekuli viidav asendusühm).

doktor Margus Pooga uurimisgrupiga TÜ bioloogia-geograafiateaduskonnas ning professor Ülo Langeli grupiga Stockholmi Ülikoolis [Uri jt, 2002; Saar jt, 2005].

Lisaks transportpeptiididele on huvi pakkunud ka peptiidsed muskariinse retseptori alatüüpide selektiivsed inhibiitorid. Neid on püütud konstrueerida lähtudes maomürkide koostises olevate looduslike toksiinide struktuurist – mamba *Dendroaspis angusticeps* mürgist eraldatud muskariinse retseptori alatüüpide suhtes selektiivsete toksiinide struktuurist [Jolkkonen jt, 2001].

Oluliseks ja perspektiivseks uurimissuunaks on asendatud hüdrasiinide süntees, mis võimaldab rakendusi alates mikroelektroonikast ja lõpetades ravimitega. Kuna hüdrasiinide laiemat rakendamist piiras siiani sobivate sünteesimeetodite puudumine, on dotsent Uno Mäeorgi grupp keskendunud nende meetodite ja selleks vajalike reagentide väljatöötamisele. Koostöös Uppsala Ülikooli biokeemia osakonnaga (prof U. Ragnarsson) loodi kaitsvate rühmade kasutamisel põhinev nelja erineva asendajaga hüdrasiinide sünteesi strateegia (joonis 3) ning reagentid, mis võimaldavad hüdrasiini molekuli viia alküül-, atsüül-, arüül- ja heteroarüülasendajaid [Bredikhin jt, 2005; Tsubrik, Mäeorg, 2004].



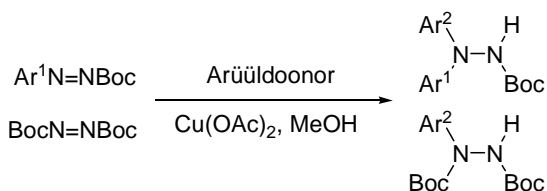
Joonis 2.

Suunatud rakustranspordi kompleks, mis koosneb transportpeptiidist (CPP), aadresspeptiidist ning lastmolekulist.

Arüül- ja heteroarüülasendajate viimiseks hüdrasiini molekuli võeti kasutusele arüülbismutühendid ja arüülboroonhapped ning demonstreeriti nende efektiivsust püstitatud eesmärgi saavutamiseks [Loog, Mäeorg, 2004; Tsubrik jt, 2004]. Seejuures avastati kaks uut metallokatalüütilist reaktsiooni (joonis 4): asoühendite arüülimine arüülboroonhapetega ja triarüülbismutderivaatidega [Kisseljova jt, 2006].

Nende reaktsioonide regioetsiifilisus muudab nad üheks efektiivsemaks arüülimismeetodiks üldse. Leiti, et asoühendite reaktsioon metallorgaaniliste nukleofiilidega on samuti kõrge regioetsiifilisusega ning seetõttu rakendatav väga erinevate asendajatega hüdrasiinide sünteesil. Edasised uuringud on suunatud lämmastikku sisaldavate elektrondefitsiitsete ühendite metallokatalüütiliste arüülimisreaktsioonide uurimisele, mis võimaldavad veelgi laiendada sünteesimeetodite arsenali ja loovad tingimused uuteks rakendusteks, sealhulgas ka hüdrasiinide mitmesuguste konjugaatide (aminohapped, nukleotiidid, asapeptiidid jt) sünteesiks.

Eraldi suunaks on professor Jaak Järve poolt juhitud looduslikest bioaktiivsetest ainetest lähtuv uute biomimeetikumide konstrueerimine, mille märklaudvalkudeks on samuti neurotransmitterite retseptorid ja transportvalgud. Mitmed neist ainetest on leidnud praktilist kasutust nii positronemissioon-tomograafias (PET) kui ka retseptorite radioligandina. Töödetsükklisse kuulub dopamiini transportvalgu inhibiitori (koodnimetusega PE2I) trüitiumiga märgistatud preparaadi süntees ja biokeemiliste omaduste iseloomustamine, sealhulgas ka selle ligandi transportvalguga sidumise kineetika, mis on oluline diagnostiliste rakenduste



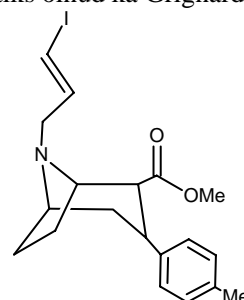
Joonis 4.  
Uued reaktsioonid.

korral. See aine on kokaiini analoog, kuid omab kokaiiniga võrreldes mitmeid erilisi omadusi ning tema struktuursete analoogide konstrueerimine ja süntees võimaldab otsida veelgi efektiivsemalt toimivaid preparaate. Seejuures on oluline ka ligandide struktuuri teoreetiline analüüs [Sak jt, 2002], mis kvantkeemiliste arvutuste teel võimaldab leida nende stabiilseimad konformatsioonid ning võrrelda neid looduslike analoogide struktuuridega (joonis 5).

FÜÜSIKALISE ORGAANILISE KEEMIA alased tööd on viimastel aastatel olnud seotud eelkõige solvatsiooniefektide uurimisega orgaanilistes reaktsioonides, seda nii traditsioonilisel teel varieerides solvante kui ka uurides ultraheli toimet reaktsiooni kineetikale. Neid töid on juhtinud emeritprofessor Ants Tuulmets.

Esimesel juhul on uurimisobjektiks magneesiumorgaaniliste ühendite (nn Grignard'i reagentide) reaktsioonid alküünidega ja karbonüülühenditega [Sassian jt, 2002; Tammiku-Taul jt, 2004; Tuulmets jt, 2003a]. Detailset iseloomustamist leidis mitme reaktsiooni mehhanism ning siirdeoleku struktuur. Samuti õnnestus näidata, et Grignard'i reagenti tekkele viiva protsessi tasakaalu (nn Schlenki tasakaalu) võib edukalt arvutada *ab initio* tihedusfunktsionaali teooria abil ning et spetsiifilisel solvatatsioonil on otsustav tähtsus Grignard'i reaktiivi struktuuri ja reaktsioonivõime määramisel.

Lisaks neile klassikalistele reaktsioonidele on uurimisobjektiks olnud ka Grignard'i reaktsioonid



Joonis 5.  
Dopamiini transportvalgu selektiivne ligand PE2I (N-(3-iodoprop-2*E*-enüül)-2beta-karbometoksü-3beta-(4'-metüülfenüül)nortropaan).

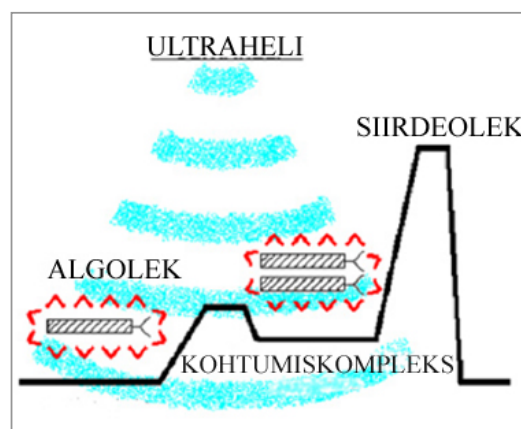
alkoksü- ning klorosilaanidega [Tuulmets jt, 2004], mis on oluliselt rikastanud teadmisi räniorgaaniliste ühendite keemia vallas. Selgusid erinevused alkoksüsiliaanidega ja klorosilaanidega toimivate reaktsioonide mehhanismides, mis selgitavad ka nende reaktsioonide jaoks erinevaid struktuur-aktiivsusi sõltuvusi. Räniorgaaniliste ühendite reaktsioonivõime ja reaktsioonimehhanismide uurimine ei oma üksnes teoreetilist väärtust, vaid see on osutunud oluliseks ka keemiatehnoloogia arendamise seisukohast. Nii leidsid ülalkirjeldatud teadustulemused koos vastavate kineetiliste andmetega rakendustööstusliku reaktori projekteerimisel meie koostööpartneri Dow Corning Corp. tehases USA-s.

Mittetraditsiooniliseks suunaks solvatatsiooninähtuste kineetilisel uurimisel on kahtlemata ultraheli rakendamine [Tuulmets jt, 2003b]. Selle uurimistöö tulemusena on tänaseks juba laiemalt aktsepteeritud seisukoht, et kavitatsioonimullis toimuvana "hot-spot" sonokeemia kõrval peavad esinema ka solvendi kogumahu ilmnevad kontinuaalsed ultraheliefektid. Eelkõige mõjutab ultraheli vesilahustes esinevaid nn hüdrofoobseid vastasmõjusid. Kui hüdrofoobsus soodustab reagentide molekulide vahelise nn kohtumiskompleksi (*encounter complex*) teket ja ultraheli seda kompleksi destabiliseerib, võib ultraheli toimet reaktsioon aeglustada (joonis 6). Teadmine, et ultraheliga kiiritamine mõjutab hüdrofoobseid vastasmõjusid lahustes ning võib sel viisil reaktsioone nii kiirendada kui aeglustada, võimaldab prognoosida ultraheli toimet ja võib rakendust leida keemiatööstuses ning biotehnoloogias.

BIOKINEETIKA ALASED UURINGUD on olnud suunatud ensüümide ja retseptorite toimemehhanismide ja spetsiifilisuse [Järv, Oras, 2005; Oras, Järv, 2004] analüüsile, kusjuures uurimisobjektideks on jätkuvalt proteiinkinaasid ja neurotransmitterite retseptorid. Esmakordselt osutus võimalikuks vahetult võrrelda proteiinkinaas A toime spetsiifilisust reaktsioonides peptiididega ja valksubstraatidega [Loog jt, 2005]. Valksubstraadidena kasutati L-tüüpi püruvaadi kinaasi mutante, mille

struktuuri erinevate punktmutatsioonidega süstemaatiliselt varieeriti (koostöö doktor Mart Loogiga). Töötati välja ka proteiinkinaaside fosforüleerimisreaktsiooni iseloomustavad kineetilised skeemid ja nende analüüsi algoritmid, mida on võimalik kasutada monofunktsionaalsete ja bifunktsionaalsete inhibiitorite toimemehhanismi uurimiseks, iseloomustades inhibiitori toimet eraldi ensüümi mõlema substraadi (ATP ja peptiid) suhtes [Kuznetsov jt, 2004]. Lisaks sellele arendati proteiinkinaaside aktiivsuse määramise meetodeid, rakendades fluorestsentsmärgisega peptiidsubstraate. See võimaldab loobuda [<sup>32</sup>P]ATP kasutamisest ning määrata fluorestsentsmärgisega substraatpeptiidi fosforüleeritud vormi planaarkromatograafiliselt.

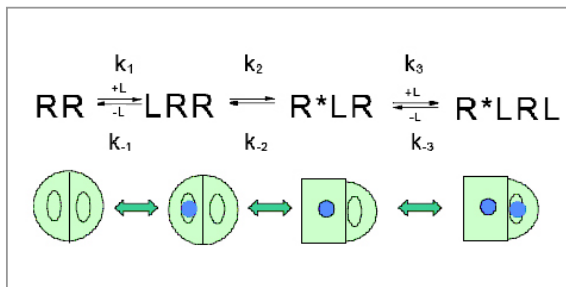
Biokineetika meetodeid kasutades on professor Ago Rinkeni töörühmas jätkatud G valguga konjugeeritud retseptorite uurimist. Paljude ligandide seostumine nende retseptoritega on mitmeetapiline protsess, millega kaasnevad konformatsioonimuutused retseptormolekulis. Seejuures mängivad olulist rolli ka retseptorite oligomerisatsioon ning seosed regulaatorvalkudega [Lepiku jt, 2002; Uustare jt, 2005].



Joonis 6. Hüdrofoobsete vastasmõjude poolt stabiliseeritud kohtumiskompleksi (*encounter complex*) destabilisatsioon ultraheliväljas aeglustab keemilist reaktsiooni.

Osaledes Euroopa Liidu V raamprogrammi projektis “Adenosiini ja dopamiini retseptorite alatuüpide heteromerisatsioon ning selle roll närvisüsteemi integratsioonis” näidati G valkude ja nende vahendatavate signaalide olulist rolli retseptoritevahelises modulatsioonis [Uustare jt, 2004]. Süstemaatilise kineetilise analüüsi tulemusel saavutati edu ka melanokortiini retseptorite uurimisel. Võrreldes peptiidsete ja mittepeptiidsete radioliigandide sidumist melanokortiin 4 retseptorile näidati, et need retseptorid funktsioneerivad dimeerina ning selles tandemis paiknevad sidumiskohad mõjutavad oluliselt teineteise sidumisomadusi (joonis 7) [Kopanchuk jt, 2005]. Peptiidsete ja mittepeptiidsete ligandide kineetiline käitumine on seejuures väga erinev ning seda tuleb arvestada nende ligandide toime hindamisel. Kineetilise aspekti ignoreerimine viiks peptiidsete ligandide mõju ligi 10 000-kordsele alahindamisele ja mittepeptiidsete ligandide mõju ülehindamisele. Need Uppsala Ülikooli Farmatseutiliste Bioteaduste Osakonnaga (prof J. Wikberg) teostatud koostööprojektide tulemused on otseselt seotud uue melanokortiin 4 retseptori radioliigandi [<sup>125</sup>I]THIQ (1-(D-1,2,3,4-tetrahydroisokinoliin-3-karboksü-D-4-<sup>125</sup>jodofenüülalanüül)-4-tsükloheksüül-4-[(1,2,4-triasool-1-üül)metüül]piperidiin trifloraatsetaadi) kasutuselevõttuga [Mutulis jt, 2004].

Lisaks retseptorile seostumise afiinsusele omab biomimeetikumi iseloomustamisel olulist rolli te-

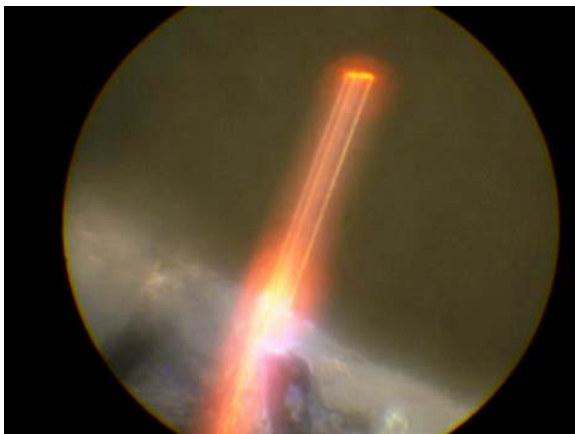


Joonis 7. Kompleksne ligandi sidumise mudel tandemis asuvatele sidumiskohtadele retseptorite dimeeris, mis võimaldab ligandide afiinsuse korrektsemat määramist.

ma poolt esilekutsutav vastus. Seetõttu on pööratud olulist tähelepanu retseptoritega seotud efektorsüsteemide määramismeetodite edasiarendamisele. Selleks on juurutatud meetodid, kus retseptorite aktiivsust membraanpreparaatides saab määrata kas konjugeeritud G valkudele nukleotiidide seostumise kineetikat mõõtes või konjugeeritud adenülaadi tsüklaasi aktiivsust määrares. Retseptorite ja nende aktiivsuse määramise meetodikad on võimaldanud ka mitmete haiguste ja käitumishäirete molekulaarse olemuse avamist. Nii on leitud, et Parkinsoni haiguse loomudelisel, kus aju juttkeha dopaminergiline süsteem oli unilateraalselt 6-hüdroksüdopamiiniga kahjustatud, ei ole dopamiini üliaktiivsuse põhjuseks mitte retseptorite arvu tõus, vaid GDP vähenenud afiinsus vastavale G valgule. Samas on leitud tõendeid, et dopaminergiline G valgu aktivatsioon on otseselt seotud ka loomade liikumisaktiivsusega ning tundlikkusega erinevate toksiinide ja psühho-stimulaatorite suhtes [Altkoa jt, 2005; Häidkind jt, 2003].

Viimastel aastatel on instituudi temaatikasse olulise suunana lisandunud MATERJALIDE KEEMIA ALASED UURINGUD, mis toimuvad koostöös TÜ füüsika instituudiga (doktor Ants Lõhmus). Rakendades sool-geel tehnikat on välja töötatud meetodid optiliselt läbipaistvate ja elektrit juhtivate skaneeriva sondmikroskoopia (eriti optilise lähiväljamikroskoopia) teravike valmistamiseks, kasutades metalloksiidseid materjale [Tätte jt, 2003]. Koostöös Max Planki Polümeeride instituudiga (prof M. Kreiter) õnnestus nende uute teravike abil saada samaaegselt pinna tunnelmikroskoopilise topograafilise kujutisega ka fotonkujutis teraviku luminesentsi abil (foto). Selline tehnika avab laiad perspektiivid pinna topograafia sidumiseks ka konkreetse koha keemilise koostisega [Jacobsen jt, 2005].

On näidatud mitmete füüsikaliste parameetrite mõju saadavate teravike kujule ja mõõtmetele. Väljatöötamisel on teooria sool-geel-jugade katkemise kirjeldamiseks. Mainitud meetodite laienduseks on loodud rida uusi nanomaterjale, mis on ra-



Sm<sup>3+</sup> ioonidega lisandatud TiO<sub>2</sub> sool-geel fiiber. Sm<sup>3+</sup> karakteristik punane kiirgus on genereeritud 355 nm laserkiirguse abil.

kendatavad mikroelektronikas ja mitmesuguste sensorite valmistamisel. Nii osutus võimalikuks esmakordselt valmistada hafniumoksiidist mikro- torusid ning väga siledaid ormosil-tüüpi pindasid, mis sobivad nii DNA fluorestsentsmikrokiipide valmistamiseks kui ka muude kovalentselt seotud biomolekulide struktuuri ja omaduste uurimiseks [Saal jt, 2002; Tatte jt, 2003].

#### KOKKUVÕTE

Orgaanilise ja bioorgaanilise keemia alane uurimistöö Tartu Ülikooli keemiaosakonnas on tänu pikaajalistele traditsioonidele orienteeritud valdavalt alusuuringutele ning valdkonna teoreetiliste probleemide analüüsile ja lahendamisele. See on võimaldanud korraldada nii teadustööd kui kraadiõpet rahvusvaheliselt tunnustatud tasemel, eriti olukorras, kus instituudi materiaalse baasi areng on olnud viimastel aastatel üpris tagasihoidlik. Samas on aga üha selgemini märgatav tendents alusuuringute põimumiseks arendustegevusega, või õigemini see, et mitmed praktilise tegevuse valdkonnad keemiatööstuses, meditsiinidiagnostikas või uute materjalide loomisega seotud tehnoloogiates tunnevad huvi meie alusuuringute tulemuste vastu. See on oluline indikaator, mis tunnistab

instituudi töötajate poolt valitud teadus-arendustöö õiget suunda.

#### VIITED

Alttoa, A., Koiv, K., Eller, M., Uustare, A., Rincken, A., Harro, J. 2005. Effects of low dose N-(2-chloroethyl)-N-ethyl-2-bromobenzylamine administration on exploratory and amphetamine-induced behavior and dopamine D<sub>2</sub> receptor function in rats with high or low exploratory activity. *Neurosci.*, 132, 979-990.

Bredikhin, A., Tsubrik, O., Sillard, R., Mäeorg, U. 2005. Increasing the N-H acidity: Introduction of highly electronegative groups into the hydrazine molecule. *Synlett*, 1939-1941.

Häidkind, R., Eller, M., Harro, M., Kask, A., Rincken, A., Oreland, L., Harro, J. 2003. Effects of partial locus coeruleus denervation and chronic mild stress on behaviour and monoamine neurochemistry in the rat. *Eur. Neuropsychopharmacol.*, 13, 19-28.

Jacobsen, V., Tätte, T., Branscheid, R., Maeorg, U., Saal, K., Kink, I., Lohmus, A., Kreiter, M. 2005. Electrically conductive and optically transparent Sb-doped SnO<sub>2</sub>STM-probe for local excitation of electroluminescence. *Ultramicroscopy*, 104, 39-45.

Jiang, Y., Sassian, M., Langel, U. 2004. Synthesis and applications of cell-penetrating peptide-PNA conjugates. *Chimica Oggi-Chemistry Today*, 22, 36-39.

Järv, J., Oras, A. 2005. Similar dynamics of G-protein coupled receptors molecules in response to antagonist binding. *Neurosci. Lett.*, 373, 150-152.

Jolkkonen, M., Oras, A., Toomela, T., Karlsson, E., Järv, J., Akerman, K. E. O. 2001. Kinetic evidence for different mechanisms of interaction of black mamba toxins MT alpha and MT beta with muscarinic receptors. *Toxicon*, 39, 377-382.

Kisseljova, K., Tsubrik, O., Sillard, R., Maeorg, S., Maeorg, U. 2006. Addition of arylboronic acids to symmetrical and unsymmetrical azo compounds. *Org. Lett.*, 8, 43-45.

- Kopanchuk, S., Veiksina, S., Petrovska, R., Mutule, I., Szardenings, M., Rinken, A., Wikberg, J. E. S. 2005. Co-operative regulation of ligand binding to melanocortin receptor subtypes: Evidence for interacting binding sites. *Eur. J. Pharmacol.*, 512, 85-95.
- Kuznetsov, A., Uri, A., Raidaru, G., Järv, J. 2004. Kinetic analysis of inhibition of cAMP-dependent protein kinase catalytic subunit by the peptide-nucleoside conjugate AdcAhxArg(6). *Bioorg. Chem.*, 32, 527-535.
- Lepiku, M., Järv, J., Fuxe, K., Rinken, A. 2002. Reversible and irreversible components of [<sup>3</sup>H]-N-propylnorapomorphine interaction with rat striatal membranes. *Neurosci. Lett.*, 325, 111-114.
- Loog, M., Oskolkov, N., O'Farrell, F., Ek, P., Järv, J. 2005. Comparison of cAMP-dependent protein kinase substrate specificity in reaction with proteins and synthetic peptides. *Biochim. Biophys. Acta*, 1747, 261-266.
- Loog, O., Mäeorg, U. 2004. Cu-catalysed N-arylation of hydrazines with bismuthanes: Synthesis and pinacol or imino-pinacol coupling of 4-formylphenylhydrazines and their phenylimine derivatives. *Synlett*, 2537-2540.
- Mutulis, F., Yahorava, S., Mutule, I., Yahorau, A., Liepinsh, E., Kopantshuk, S., Veiksina, S., Tars, K., Belyakov, S., Mishnev, A., Rinken, A., Wikberg, J. E. S. 2004. New substituted piperazines as ligands for melanocortin receptors. Correlation to the X-ray structure of "THIQ". *J. Med. Chem.*, 47, 4613-4626.
- Oras, A., Järv, J. 2004. Kinetics of [<sup>35</sup>S]dATPαS interaction with P2Y(1) purinoceptor in rat brain membranes. *Neurosci. Lett.*, 355, 9-12.
- Saal, K., Sammelselg, V., Löhmus, A., Kuusk, E., Raidaru, G., Rinken, T., Rinken, A. 2002. Characterization of glucose oxidase immobilization onto mica carrier by atomic force microscopy and kinetic studies. *Biomol. Eng.*, 19, 195-199.
- Saar, K., Lindgren, M., Hansen, M., Eiriksdottir, E., Jiang, Y., Rosenthal-Aizman, K., Sassian, M., Langel, U. 2005. Cell-penetrating peptides: A comparative membrane toxicity study. *Anal. Biochem.*, 345, 55-65.
- Sak, K., Järv, J., Karelson, M. 2002. 'Strain effect' descriptors for ATP and ADP derivatives with modified phosphate groups. *Comput. Chem.*, 26, 341-346.
- Sassian, M., Panov, D., Tuulmets, A. 2002. Grignard reagents in toluene solutions. *Appl. Organometal. Chem.*, 16, 525-529.
- Tammiku-Taul, J., Burk, P., Tuulmets, A. 2004. Theoretical study of magnesium compounds: The Schlenk equilibrium in the gas phase and in the presence of Et<sub>2</sub>O and THF molecules. *J. Phys. Chem. A*, 108, 133-139.
- Tätte, T., Avarmaa, T., Löhmus, R., Mäeorg, U., Pistol, M. E., Sildos, I., Löhmus, A. 2003. Method for producing optically transparent and electroconductive fibres and the sensors of scanning probe microscope made of this fibre. Patent application WO03018884 (6-3-2003).
- Tatte, T., Saal, K., Kink, I., Kurg, A., Löhmus, R., Mäeorg, U., Rahi, M., Rinken, A., Lohmus, A. 2003. Preparation of smooth siloxane surfaces for AFM visualization of immobilized biomolecules. *Surf. Sci.*, 532, 1085-1091.
- Tsubrik, O., Mäeorg, U. 2001. Combination of tert-butoxycarbonyl and triphenylphosphonium protecting groups in the synthesis of substituted hydrazines. *Org. Lett.*, 3, 2297-2299.
- Tsubrik, O., Mäeorg, U., Sillard, R., Ragnarsson, U. 2004. Arylation of diversely substituted hydrazines by tri- and pentavalent organobismuth reagents. *Tetrahedron*, 60, 8363-8373.
- Tuulmets, A., Nguyen, B. T., Panov, D. 2004. Grignard reaction with chlorosilanes in THF: A kinetic study. *J. Org. Chem.*, 69, 5071-5076.
- Tuulmets, A., Nguyen, B. T., Panov, D., Sassian, M., Järv, J. 2003a. Kinetics of the grignard reaction with silanes in diethyl ether and ether-toluene mixtures. *J. Org. Chem.*, 68, 9933-9937.

Tuulmets, A., Salmar, S., Hagu, H. 2003b. Effect of ultrasound on ester hydrolysis in binary solvents. *J. Phys. Chem. B*, 107, 12891-12896.

Uri, A., Raidaru, G., Subbi, J., Padari, K., Pooga, M. 2002. Identification of the ability of highly charged nanomolar inhibitors of protein kinases to cross plasma membranes and carry a protein into cells. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 12, 2117-2120.

Uustare, A., Näsman, J., Åkerman, K. E. O., Rincken, A. 2004. Characterization of M-2 muscarinic receptor activation of different G protein subtypes. *Neurochem. Int.*, 44, 119-124.

Uustare, A., Vonk, A., Terasmaa, A., Fuxe, K., Rincken, A. 2005. Kinetic and functional properties of [<sup>3</sup>H]ZM241385, a high affinity antagonist for adenosine A<sub>2A</sub> receptors. *Life Sci.*, 76, 1513-1526.



# KEEMIA KEEMILISE JA BIOLOOGILISE FÜÜSIKA INSTITUUDIS

*Tõnis Pehk*

Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut

Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi (KBFI) nimetuses on põhirõhk pandud füüsikale. Füüsikaalaste uuringute ülevaadet võib lugeda antud kogumiku omaette osas. Samas ei saa keemistki kuidagi mööda minna, sest aatomite ja molekulide omaduste ja reaktsioonidega on seotud nii loodus-, tehnika-, arsti- kui põllumajandus-teaduste enamik alajaotusi. See asjaolu kajastub faktis, et erineva prefiksiga keemiaid võib oma mitukümmend kokku lugeda. 1980. aastal loodud KBFI keemiaalaseid teadusuuringuid ei alustatud tühjalt kohalt, vaid selle baasiks olid Küberneetika Instituudis akadeemik Endel Lippmaa ja dr Aavo Aaviksaare poolt juhitud laborites läbiviidavad keemiaalased uurimistööd.

Haridus- ja Teadusministeeriumi poolt korraldatud 2001. aasta konkursil sai KBFI analüütilise spektromeetria keskus Eesti teaduse tippkeskuse nimetuse. Analüütilise Spektromeetria Keskuse seitsmest töögrupist on keemiauuringutega enam seotud tahkiste ja vedelike kõrge lahutusega tuumamagnetresonants(TMR)spektroskoopia, massispektromeetria ja keskkonnakeemia töörühmad. KBFI biokeemiaalased uuringud on olnud tihedalt seotud biomeditsiini valdkonnaga ning nendest on kirjutatud ka käesoleva kogumikusarja eelnevas väljaandes. Allpool on antud lühülevaade mõnede erinevatest KBFI keemiaalastest uurimissuundadest.

## TUUMAMAGNETRESONANTS

Tuumamagnetresonantsist on kujunenud tänapäeva keemia üks efektiivsemaid analüüsimeetodeid, mille rakendamise edukuse alusteks on piisavalt kaasaegne aparatuur ning ka kogemused. KBFI

TMR ajaloo alguseks võib lugeda poole sajandi tagust aega, kui Endel Lippmaa juhtimisel hakati ise ehitama TMR spektromeetrit. Sellest ajast saadik on toimunud palju olulisi ja põhimõttelisi täiendusi TMR aparatuuri ja eksperimendi metoodika osas. Algaastatest peale on meie laboris pööratud suurt tähelepanu peale  $^1\text{H}$  ka raskemate tuumade TMR spektroskoopiale, kust saadav informatsioon osutub tihtipeale äärmiselt kasulikuks. Hoolimata suurtest edusammudest tahke faasi TMR spektroskoopias on vedelike (lahuste) mõõtmisel saadava informatsiooni hulk reeglina suurusjärke kordi suurem, mistõttu eelistatakse mõõta uuritavat ainet võimaluse korral tavaliselt vedelast faasist.

KBFI läbiviidavate TMR alaste uuringute objektideks on sellised sünteetilised ja looduslikud ühendid, mille puhul teiste uurimismeetoditega on raske või võimatu vajalikku informatsiooni saada. Uurimistemaatikast võib loetleda järgmisi projekte:

- Absoluutse konfiguratsiooni määramine kahe-dimensionaalsete  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ja  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  keemiliste nihete korrelatsioonidiagrammide kaudu.
- Looduslike polümeeride (sealhulgas eesti põlevkivi kerogeeni ja Läänemere vetikate polüsahhariidide) TMR spektroskoopia.
- Sünteetiliste polümeeride (sealhulgas tööstuslikud liimvaigud, polüamidoamiin-dendrimeerid) TMR spektroskoopia.
- Üliväikeste erinevuste mõõtmine orgaaniliste ühendite happelis-aluselistes dissotsiatsioonikonstantides, sealhulgas stereoisomeerides ning isotoop-efektide määramine.
- Ensümaatiliste atsüleerimisreaktsioonide mehhanismi uurimine.

- Uute kiraalsete ligandide sünteesiteede kontroll.
- Asümmeetriliste oksüdatsioonireaktsioonide mehhanismi uurimine.
- Isotoopmärgiste jagunemise määramine TMR spektroskoopia abil.
- Polüalitsükliiliste ühendite TMR spektroskoopia.



Selle KBFI tuumamagnetresonantsuuringute ülijuhtiva magneti magnetväli on momendil (vebruar 2006) Eesti kõige tugevam (14,1 Teslat).

- Tetrahüdrofuraani ja tetrahüdropüraani derivaatide asümmeetriline süntees (dr Lauri Vares).
- Multinukleaarse TMR spektroskoopia kasutamine vedelate kristallide uuringuteks (Ene Kiirend).

Mitmed neist projektidest on seotud koostööga Tallinna Tehnikaülikooli, Tartu Ülikooli ja teiste kõrgkoolide uurimigrühmadega, aga endastmõistetavalt muidugi ka kolleegidega KBFI teistest laboritest.

Märkimist väärib ka koostöö Eesti keemiatööstuse ettevõtetega (Virus KG, AS Univa, AS Werol jt) seoses erinevate tehnoloogiliste protsesside rakendamise käigus tekkinud probleemide lahendamisega.

#### MASSISPEKTROMEETRIA

Massispektromeetria KBFI sai alguse seoses koostööga CERNiga gaasdetektorite füüsika alal. Juhan Subbi konstrueeris ja ehitas unikaalse – maatriksi abil laserdesorptsioon-ionisatsiooni lennuaja – massispektrometri (MALDI-TOF), mille lahutusvõime on kuni 12000. Seade osutus eriti populaarseks mitte ainult KBFI keemikutele ja bioloogidele, vaid ka teadlastele Tallinna Tehnikaülikoolist ja Tartu Ülikoolist.

Läbiviidud uuringutest võib loetleda järgmisi:

- Merekäsna oligoadenülaatide süntetaasi spetsiifilisuse uurimine.
- Maomürkide ensüümide lähedaste vormide identifitseerimine.
- Ensümaatilise spetsiifilisuse määramine mu-delpeptiidide abil.
- Bioaktiivsete ühendite sünteesiproduktide identifitseerimine.
- Polüamidoamiinsete dendrimeeride sünteesi- ja derivatisatsiooniproduktide analüüs.

Kvadrupolmassispektromeeter koos gaasikromatograafia leiab rakendamist looduslike ja orgaanilise sünteesi produktide analüüsiks, suhteliselt madalamolekulaarsete ühendite isotoopkoostise määramiseks ning ka gaaside analüüsiks (Reet Agurauja).

KBFI s väljatöötatud 4,7T ülijuhtiva vertikaalse solenoidiga MALDI-ioonsüklotron-resonants-(ICR)spektromeetril töötati välja uus ioonide kiirendus-pidurdusmeetod ioonide algse kineetilise energia vähendamiseks ja fokuseerimiseks. Lõpptulemusena õnnestub MALDI ioone lõksustada ICR spektromeetri raku tundideks. Meetodit on kasutatud nukleotiidide uurimiseks (Rein Pikver).

Kõrgsurve-vedelikkromatograafia (HPLC) ja elektropihustusionisatsiooni massi-spektromeetriga kombineeritud aparatuur on leidnud kasutamist mitmesuguste biopolümeeride analüüsil. Ühe konkreetse näitena võib nimetada sinivetikate poolt produtseeritavate kantserogeensete mikrotsüstiinide sisalduse määramist Eesti väikejärvedes ja Peipsi järves. Enamlevinud olid mikrotsüstiinid LR, dmLR, RR ja dmRR. Ka Narva elanikke veega varustavast Narva veehoidlast võetud veeproovid sisaldasid mikrotsüstiine. Tulemused näitasid, et nii mageveekogudes kui rannikumeres esinevate sinivetikaõitsengute toksilisus on Eestis vägagi aktuaalne probleem, mistõttu tehti ettepanek lülitada sinivetikatoksiinide analüüsid regulaarse riikliku keskkonnaseire programmidesse (dr Risto Tanner).

## BIOKEEMIA

Biokeemiliste uuringute eesmärgiks on proteoomika-alased uuringud, keskendudes valkude struktuuri ja funktsiooni vahelistele seostele ning molekulaarset äratundmist vahendavatele füüsikaliskeemilistele toimetele ja mehhanismidele biomeditsiiniliselt olulistes valgukooslustes. Uurimisobjektideks on biomeditsiiniliselt olulised valgud ja peptiidid käsnadest, madude mürkidest ja kalsiumi siduvad valgud. Loetleda võib järgmisi uuringuid:

- Loomse organismi kaitsemehhanismides osaleva ensüümi – (2',5')oligo-adenülaatide (2-5) sünteesi katalüüsiva 2-5A süntetaasi aktiivsuse uurimine (dr Merike Kelve).
- Merekäsna *Chondrosia reniformis* cDNA raamatukogu konstrueerimine (dr Merike Kelve).

- Merekäsnast avastatud ATP N-glükosidaasi omaduste ja aktiivsuse uuringud (Tõnu Reintamm).
- Antikoagulantsete seriinproteasaaside kloonimine ja sekveneerimine gürsa mürgist (dr Jüri Siigur).
- Hemostaasi, rakkude adhesiooni, apoptoosi ja angiogeneesi mõjutavate valkude ja peptiidide uurimine viperiidsetest mürkidest (Jüri Siigur).
- L-aminohapete oksüdaaside eraldamine ja nende toime uurimine trombotsüütidele ja vähirakkudele (dr Ene Siigur).
- Laetud rühmade rolli uuringud kalmoduliin-peptiid komplekside moodustumisel (dr Tõnu Kesvatera).

## KATALÜÜS

Katalüüsi uurimise tähtsus on raske üle hinnata, sest sellega on tegemist enamikes elutegevusega seotud keemilistes nähtustes ja paljudes keemiaga seotud tööstuslikes protsessides. KBFI tahke faasi tuumamagnetresonantspektroskoopia on olnud edukas tänapäeva petrokeemias väga oluliste tseoliitkatalüsaatorite uurimise alal. Unikaalne võimalus määrata nendes alumosilikaatides räni ja alumiiniumi tuumade suhteid, aga ka teiste modifitseerimiseks kasutatavate elementide parameetreid on võimaldanud luua juba aastaid kestva eduka koostöövõrgustiku mitme Euroopa juhtiva tseoliiduurimise keskusega (Priit Sarv).

Katalüüsi alased uuringud on seotud ka kütuseelementide alase tööga. Tahketel oksiididel baseeruvaid kütuseelemente (SOFC) loetakse üheks perspektiivikaimaks uute efektiivsete kütuseelementide väljatöötamisel. Põhjusteks on suhteliselt odavad lähtematerjalid ja asjaolu, et kütuse tarbimise seisukohalt on SOFC omnivoorid. Tahke oksüidi ja hübriidse elektrolüüdiga kütuseelementide uuringutes on üheks suunaks töötemperatuuri alandamine. Siin tulevad mängu erineva koostisega elektroodi ja elektrolüüdi materjalid ning mitmesuguste katalüütiliste lisandite mõju uurimine kütuseelementide dünaamikale ja efektiivsuse-

le. Häid tulemusi on KBFI saavutatud perovskiidide  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  tüüpi oksiidide katsetamisel anoodina kesktemperatuursetel tseerium-gadoliiniumoksiidist elektrolüüdiga kütuseelementides (dr Juhan Subbi, Helgi Kooskora, Jüri Pahapill).

#### KVANTKEEMIA

Kvantkeemia alased uuringud on seadnud ülesandeks katalüüsi protsesside modelleerimise. Eesmärgiks on tseoliitkatalüsaatorite sisedünaamika ja aktiivsete tsentrite uurimiseks väljatöötatava meetodika edasine rakendamine ensümolooalias. Tseoliitide katalüüsiomadusi seostatakse nende happeliste omadustega tahkes faasis ja kõrgel temperatuuril, mille mõõduks on prootoni liikuvus ehk nn hüplemine (*proton hopping*) Brønsted'i happelises tsentris Al-defektiga koordineeritud hapniku aatomite vahel. Modelleeritud on mitmesugustel meetoditel kahte eriti olulist tseoliiti- H-FER ja H-ZSM-5. Kristallvõres kulgeva protsessi analüüs võremoodide evolutsiooni taustal annab ettekujutuse tseoliitide dünaamikast. Arvutustesse on vajalik hõlmata sadu aatomeid, mistõttu tuleb piirduda poolempiiriliste meetoditega, millest kasutati MOPAC PM5 meetodit. Saadud tulemused on aluseks tseoliite iseloomustavate tetraedrite kooperatiivsete võremoodide seostamiseks happelise prootoni reaktsioonidünaamikaga ning selle kaudu tseoliidi katalüütilise aktiivsusega (Alar Rummel, Aleksander Trummal). Arvutustulemused on rahuldavas kooskõlas KBFI läbi viidud happelise prootoni eksperimentaalse kõrgtemperatuurse liikuvuse uurimisega TMR spektroskoopia abil.

Poolempiirilisi kvantkeemilisi arvutusmeetodeid (AM1, PM3) kasutatakse konformatsioonanalüüsiks, eesmärgiga siduda neid arvutustulemusi registreeritavate diferentsiaalsete efektidega kiraalsetest molekulidest saadud diastereoisomeeride TMR spektrites.

#### KESKKONNAKEEMIA

KBFI keskkonnankeemia uurimisrühm tegeleb Eesti maa-aluse, maapealse ja sellest kõrgemal

asuva keskkonna saaste uuringute probleemidega. Kui alustada altpoolt, siis tuleks nimetada diktiõnema kiltkivi autooksüdatsiooniga seotud probleeme, Eesti uraani kaevandamise ajaloo uurimist ning põhjavee kaudu maapinnale kanduvate gaaside koostise ja kontsentratsioonide määramist (dr Ello Maremäe, dr Arno Pihlak). Põhjavete gaaside analüüsist on jooksvalt huvitatud mitmed Lääne- ja Ida-Virumaa omavalitsused, kellele on neid analüüse korduvalt tehtud.

Uuritud on aromaatsete amiinidega reostunud vee puhastamist (Janek Reinik).

Rahvusvaheliste projektide FAPAS (*Food Analysis Performance Assessment Scheme* – keemilised kvaliteedinäitajad) ja FEPAS (*Food Examination Performance Assessment Scheme* – mikrobioloogilised kvaliteedinäitajad) kaudu hangiti ja jagati Eesti volitatud toidukontrollilaborite vahel kontrollproovid kokku 147 näitaja analüüsimiseks. Eesti laborite tulemusi hinnati rahvusvaheliste koondandmete põhjal asjakohase statistilise algoritmi abil. Hinnangud edastati jooksvalt ja koondkokkuvõtetena Põllumajandusministeeriumile (Risto Tanner). Suhteliselt nutused tulemused olid aluseks laborijäreelvalve ametkondlikule ümberkorraldusele, kus KBFI erialast kompetentsi enam ei vajatud.

Põlevkivi suure mineraalainete sisalduse tõttu on Eestimaa nuhtluseks suured kogused tahkeid jäämeid tuha ja poolkoksi näol. On uuritud ja uuritakse neist jäätmetest vee toimel leostuvaid saasteaineid. Leiti, et isegi väga hüdrofoobsed ning vähelahustuvad kurikuulsad mitmetuumalised aromaatsed ühendid satuvad vesifaasi ja muutuvad nii suure ohu allikaks. Põlevkivituhkade analüüsi on kaasatud tahke faasi tuumaresonantspektroskoopia, mille abil mõõdeti  $^{27}\text{Al}$  ja  $^{29}\text{Si}$  tuumade spektreid.

Üheks salakavalamaks saasteallikaks on põlevkivi põletamisel tekkinud lendtuhk. Lendtuha aerosool võib levida suhteliselt suurtele kaugustele, osutudes seega mitte ainult Eesti lokaalseks saaste probleemiks. Mudelkatsetega tehti kindlaks, et õhku paisatav lendtuhk moodustab püsiva aerosooli, mis koosneb peamiselt peenikestest (diameetriga

2,5–10 µm) või ülipeenikestest (<2,5 µm) osakes-  
test. Erinevate meetoditega läbiviidud analüüsid  
(sealhulgas äärmiselt selektiivse ja kõrge tundlik-  
kusega kromatograafia-laser(REMPI, resonants-  
võimendatud multifooton-ionisatsioon))-massi-  
spektromeetria võimaldasid kvantitatiivselt määra-  
ta mitmetuumaliste aromaatsete ühendite, nagu  
fenantreeni, fluoranteeni, püreeni, bens[a]antrat-  
seeni jt. kontsentratsioone otse õhust võetud proo-  
videst.

Näidati, et need kantserogeensete ja mutageen-  
sete omadustega ühendid kontsentreeruvad peene-  
matesse lendtuha fraktsioonidesse, olles seega  
suure ohu allikaks. Saadud tulemused on olulised  
põlevkivienergeetikas praegu toimuva põletusteh-  
noloogia renoveerimisel. (dr Uuve Kirso, dr Na-  
talja Irha).

#### VIITEID

André, I., Kesvatera, T., Jönsson, B., Åkerfeldt, K.,  
Linse, S. 2004. The role of electrostatic interac-  
tions in calmodulin-peptide complex formation.  
*Biophys. J.*, 87(3), 1929-1938.

Bogdanov, R., Pihlak, A.-T. 2002. Water radioly-  
sis, a possible source of atmospheric oxygen. *Oil  
Shale*, 19(1), 75-87.

Burk, P., Koppel, I., Rummel, A., Trummal, A.  
2000. Can O-H acid be more acidic than its S-H  
analog? A G2 study of fluoromethanols and fluo-  
romethanethiols. *J. Phys. Chem. A*, 104(7), 1602-  
1607.

Kesvatera, T., Jonsson, B., Telling, A., Tõugu, V.,  
Vija, H., Thulin, E., Linse, S. 2001. Calbindin D-  
9k: a protein optimized for calcium binding at  
neutral Ph. *Biochem.*, 40(50), 15334-15340.

Kiirend, E. O., Chumakova, S. P., Pehk, T. J.  
2002. Lamellar polymorphism in multi-component  
lyotropic amphiphilic systems based on alkyltri-  
methylammonium bromide detergents. *Crystal-  
logr. Rep. (Kristallografiya)*, 47, 914-921.

Kirso, U., Alumaa, P., Irha, N., Petersell, V., Tei-  
nema, E., Slet, J., Steinnes, E. 2000. Sorption of  
pyrene to two Estonian soils. *Polycyclic Aromat.  
Compd.*, 20(1-4), 55-66.

Lille, Ü., Heinmaa, I., T. Pehk, T. 2002. Inves-  
tigation into kukersite structure using NMR and  
oxydative cleavage methods: On the nature of  
phenolic precursors in the kerogen of Estonian  
kukersite. *Oil Shale*, 19, 101-116.

Lopp, A., Kuusksalu, A., Reintamm, T., Mul-  
ler, W. E. G., Kelve, M. 2002. 2',5'-oligoade-  
nylate synthetase from a lower invertebrate, the  
marine sponge *geodia cydonium*, does not need  
Dsrna for its enzymatic activity. *Biochim. Bio-  
phys. Acta-Mol. Cell Res.*, 1590 (1-3), 140-149.

Maremäe, E. 2004. Uranium production from  
imported raw material at Sillamae in 1949-1989.  
*Oil Shale*, 21(4), 341-355.

Metsala, A., Usin, E., Vallikivi, I., Villo, L., Pehk,  
T., Parve, O. 2004. Quantum chemical evaluation  
of the yield of hydroxybenzophenones in the Fries  
rearrangement of hydroxyphenyl benzoates. *J.  
Mol. Struct. Theochem.*, 712(1-3), 215-221.

Paju, A., Kanger, T., Niitsoo, O., Pehk, T., Müü-  
risepp, A.-M., Lopp, M. 2003. Asymmetric oxi-  
dation of 3-alkyl-1,2-cyclopentanediones. Part 3.  
Oxidative ring cleavage of 3-hydroxyethyl-1,2-  
cyclopentanediones: Synthesis of alpha-hydroxy-  
gamma-lactone acids and spiro-gamma-dilactones.  
*Tetrahedr. Asymm.*, 14(16), 2393-2399.

Pikver, R., Past, J., Subbi, J., Agurauja, R., Lipp-  
maa, E. 2000. Some practical aspects of the acce-  
leration-deceleration method for ion kinetic ene-  
rgy focusing in matrix-assisted laser desorpti-  
on/Ionization fourier transform ion cyclotron re-  
sonance mass spectrometry. *Eur. J. Mass Spectro-  
metry*, 6(3), 289-297.

Reintamm, T., Lopp, A., Kuusksalu, A., Pehk, T.,  
Kelve, M. 2003. ATP N-glycosidase, A novel  
ATP-converting activity from a marine sponge *Axi-  
nella polypoides*. *Eur. J. Biochem.*, 279, 4122-4132.

- Reintamm, T., Lopp, A., Kuusksalu, A., Subbi, J., Kelve, M. 2003. Qualitative and quantitative aspects of 2-5a synthesizing capacity of different marine sponges. *Biomol. Eng.*, 20(4-6), 389-399.
- Samel, M., Subbi, J., Siigur, J., Siigur, E. 2002. Biochemical characterization of fibrinogenolytic serine proteinases from *Vipera lebetina* snake venom. *Toxicon*, 40(1), 51-54.
- Siigur, E., Aaspõllu, A., Trummal, K., Tõnismägi, K., Tammiste, I., Kalkkinen, N., Siigur, J. 2004. Factor X activator from *Vipera lebetina* venom is synthesized from different genes. *Biochim. Biophys. Acta-Proteins and Proteomics*, 1702(1), 41-51.
- Siigur, J., Aaspõllu, A., Tõnismägi, K., Trummal, K., Samel, M., Vija, H., Subbi, J., Siigur, E. 2001. Proteases from *Vipera lebetina* venom affecting coagulation and fibrinolysis. *Haemostasis*, 31(3-6), 123-132.
- Siigur, E., Samel, M., Tõnismägi, K., Siigur, J. 2000. Cross-reactivities of polyclonal antibodies against factor V activating enzyme, a serine proteinase from *Vipera lebetina* (snake) venom. *Comparat. Biochem. Physiol. B. Biochem. Mol. Biol.*, 126(3), 377-382.
- Subbi, J., Agurauja, R., Tanner, R., Allikmaa, V., Lopp, M. 2005. Fragmentation of poly(Amidoamine) dendrimers in matrix-assisted Laser Desorption. *Eur. Polymer J.*, 41(11), 2552-2558.
- Teinemaa, E., Kirso, U., Strommen, M. R., Kamens, R. M. 2003. Deposition flux and atmospheric behavior of oil shale combustion aerosols. *Oil Shale*, 20(3), 429-440.
- Vallikivi, I., Fransson, L., Hult, K., Järving, I., Pehk, T., Samel, N., Tõugu, V., Villo, L., Parve, O. 2005. The Modelling and kinetic investigation of the lipase-catalysed acetylation of stereoisomeric prostaglandins. *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, 35(1-3), 62-69.

# ASÜMMEETRILINE KEEMILINE SÜNTEES – KLAASPÄRLIMÄNGUST RAKENDUSTENI

Margus Lopp

Tallinna Tehnikaülikooli keemiainstituut

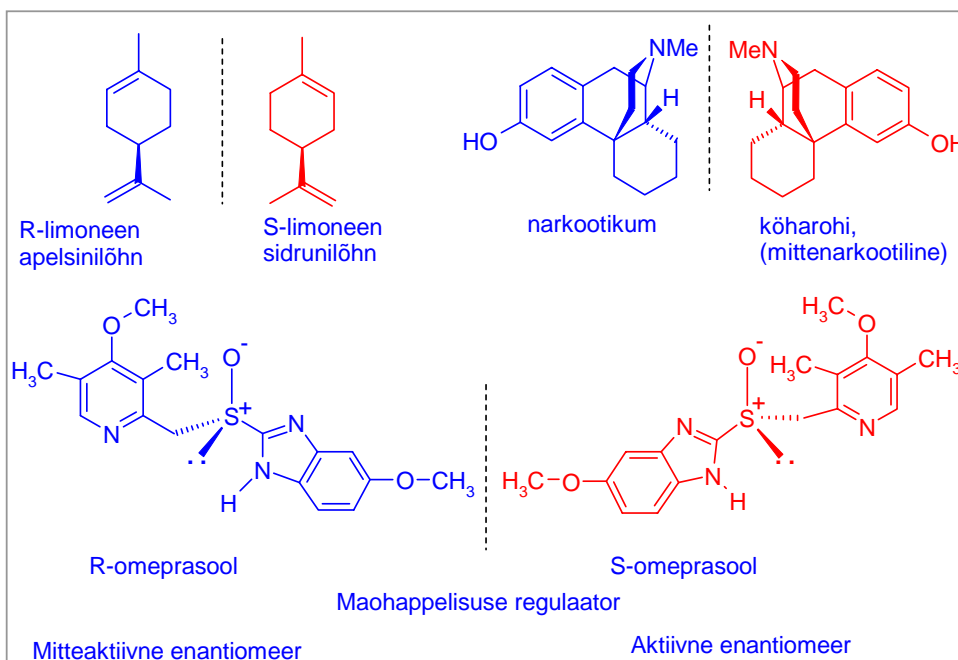
## ASÜMMEETRILISE ELUSLOODUSE MÜSTEERIUM

Meid ümbritsev elusloodus on ehitatud põhiliselt asümmeetrilistest molekulidest. Üks looduse müsteeriume seisneb selles, et tema elutähtsad molekulid on kindla käelisusega. Nii moodustavad looduslikud suhkrud *D*- ehk “parema käe” ridasid ja aminohapped on suures enamuses *L*- ehk “vasakukäelised”. Teadusel on senini lahendamata küsimus meie maailma mittesümmeetrilise loomuse lähtepunktist. Tuleb leppida paratamatusega, et meile tuntud elu vormid ei saa eksisteerida ilma oma ehituskivide ühese ja kindla käelisuseta. Sel-line vältimatult vajalik ühekäelisus (või kindla

käelisuse kas parema või vasaku käe eelistamine) on täheldatav kõigis elu funktsioneerimisega kaasnevates protsessides, ja endastmõistetavalt ka elusa materia enda kohta käiva informatsiooni kodeerimisel, hoidmisel ja paljundamisel. Nii on lisaks kiraalsetele (kiraalsus – käelisus) koostisosadele ka DNA polümeer paremakäelise krulina spiraaliks kokku keerdunud.

## STEREOISOMEERIDE OMADUSED

Sattudes vastasmõjusse kiraalsete (asümmeetriliste) struktuuridega (nt elusorganismi valgud), võivad molekulide stereoisomeerid toimida täiesti erinevalt (joonis 1).



Joonis 1.  
Peegelisomeeride  
omadused.

Endastmõistetavalt peavad meditsiinis kasutatavad kiraalsed bioaktiivsed ühendid üldjuhul sisaldama vaid ühte enantiomeeri<sup>1</sup>. See arusaamine jõudis inimkonna üldisesse teadvusesse alles mõnikümne aastat tagasi läbi looduse valusa õppetunni, kui ratseemiline<sup>2</sup> ravim talidomiid põhjustas rasedatel loodete väärarenguid. Sellest ajast juurdus mõistmine, et elusmaailma sümmeetria ja asümmeetria ei ole pelgalt klaaspärlimäng teadlaste käes, vaid peegeldab looduse põhilisi omadusi – ei ole mõistlik toppida vale kätt looduse kootud teise kae kindasse!

#### ASÜMMEETRILINE SÜNTEES – EFEKTIIVSEIM TEE KÄELISTE ÜHENDITENI

Stereoisomeersete molekulide saamismeetodid erinevad oluliselt klassikalistest keemilise sünteesi meetoditest. Üldjuhul tulevad vajalikud asümmeetrilise sünteesi meetodid uuesti luua. Seetõttu sündis orgaaniline süntees, mida loeti juba klassikaliseks, “lõpetatud” teaduseks, uuesti, nüüd asümmeetrilise keemilise sünteesina. Keemikud peavad võtma arvesse sümmeetria ja asümmeetria seaduspärasusi.

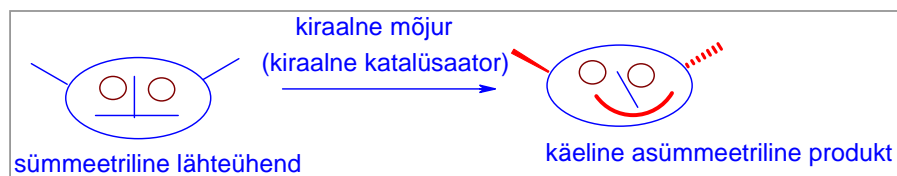
On kaks põhilist võimalust enantiomeeride saamiseks: kas muundada looduslikke kiraalseid ühendeid soovitud ühenditeks või muundada keemilisel sünteesil saadud sümmeetrilisi struktuure kiraalsete mõjurite (harilikult looduslike ühendite baasil loodud katalüsaatorid) abil asümmeetrilisteks (joonis 2). Esimene võimalus on piiratud nende põhistruktuuridega, mis eksisteerivad looduses. Teisel juhul sellised piirid üldjuhul puuduvad –

kõik, mida on vaja sünteesida, ka sünteesitakse. Asümmeetrilisel sünteesil on parimal juhul võimalik muuta kogu lähteaine vajalikuks kiraalseks produktiks.

Viimasel kahekümnel aastal on toimunud ja jätkub asümmeetrilise sünteesi tormiline areng. Selle tulemusena on loodud kümneid uusi kiraalsete ühendite saamise tehnoloogiaid, uusi kiraalseid katalüsaatoreid ja protsesse. Sellist arengut kinnitavad ka orgaanilise sünteesi ja asümmeetrilise sünteesi alal antud Nobeli preemiad: Elias Corey, Nobeli preemia 1990; Barry Sharpless, Ryoji Noyori ja William S. Knowles, Nobeli preemia 2001.

#### KUIDAS MUUTA SKALAARSED KEEMILISED REAKTSIOONID VEKTORIAALSETEKS PROTSESSIDEKS?

Kui konventsionaalses orgaanilises sünteesis ei ole oluline protsesside sümmeetria (protsessid on skalaarsed), siis asümmeetrilise sünteesi on vektoriaalne protsess, kus erinevatelt vektori suundadelt tekkivad reaktsiooniproduktid on erineva sümmeetriaga. Ühe vektori suuna eelistamine teisele määrab lõppkokkuvõttes ära saadud ühendi stereoisomeerse puhtuse. Molekulide erinevate külgede st vektorite suundade eristamiseks kasutatakse kiraalseid reagente ning katalüsaatoreid. Reagendi ja kiraalse mõjuri (katalüsaatori) tasakaalulised interaktsioonid määravad ära vektori suuna. Seos aine ja kiraalse mõjuri struktuuri, elektroonsete faktorite, keskkonna, temperatuuri jne ja vektori suuna vahel on harilikult keeruline mittelineaarne multiparameetriline funktsioon.



<sup>1</sup> Enantiomeerid e peegelisomeerid – stereoisomeerid, mis suhtuvad teineteisesse kui peegelpildid; kiraalsed ained esinevad enantiomeeride paarina.

<sup>2</sup> Ratseemiline – võrdsetes kogustes mõlemat enantiomeeri sisaldav segu.

Joonis 2.

Käeliste ühendite süntees sümmeetrilisest lähteühendist.



Iga väike muutus süsteemis võib põhjustada väga suuri vahesid reaktsiooni selektiivsuses (vektori suunas). Seepärast on sobivaid substraadi ja käelise mõjuri kombinatsioone väga raske või lausa võimatu ennustada. Teoreetiliselt on molekuli geomeetria arvutustega võimalik ennustada üksikute faktorite mõju suurust ja suunda, ja nii suunata teadlasi uute mõjurite ja katalüsaatorite konstrueerimisel.

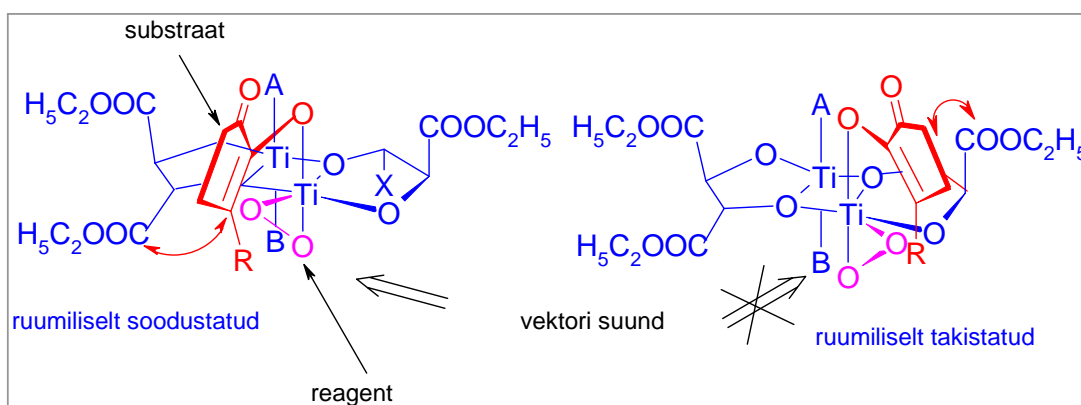
Edukaks suunaks keemilise vektori defineerimisel on substraadi ja katalüsaatori sidumine ühisesse kiraalsesse kompleksis. Sellise kompleksi termodünaamiliselt eelistatud konformatsioon määrab ära vektoriaalse protsessi suuna. Näiteks titaani-sopropoksiidi, *tert*-butüülhüdperoksiidi ja substraadi kompleksi, kus asümmeetriliseks mõjuriks (vektori määrajaks) on kõigile tuntud ja veinitööstuses tekkiv viinhape, nimetatakse tema leiutaja nime järgi “Sharplessi kompleksiks”<sup>3</sup> [Katsuki, Sharpless, 1980]. Selline kompleks imiteerib looduslike kiraalseid katalüsaatoreid – ensüüme (joonis 3).

On endastmõistetav, et reaktsiooni stereoselektiivsus on seotud kompleksi katalüsaator/substraat/reagent struktuuriga. On nii, et sellistes asümmeetrilistes kompleksides sõltub reaktsiooni vektor (stereoselektiivsus) väga oluliselt substraadist. Üldjuhul vajab iga substraat ainult talle sobivat

kompleksi struktuuri (analoogiliselt ensüümidega, mis on tihti väga substraatspetsiifilised).

Sharplessi kompleks arendati tema loojate poolt välja allüülalkoholide epoksüdeerimiseks. Tallinna Tehnikaülikooli orgaanilise keemia õppetoolis laiendati väga oluliselt kompleksi kasutuspiire. Leiti, et sellele kompleksile saab substraatideks kohandada ka ketoone ja diketoone. Nii arendati välja uus ketoonide otsese asümmeetrilise oksüdatsiooni meetod, mis võimaldab sünteesida paljusid hapnikkuisaldavaid ühendeid, nagu laktoon [Lopp jt, 1996] ja  $\alpha$ -hüdrosüketoone [Lopp jt, 1997]. Eriti viljakaks osutus uus meetod tsüklopentaandioonide oksüdeerimisel. Avastati uus “doominoreaktsioon”, milles toimub kaks järjestikust oksüdeerimisreaktsiooni – üks asümmeetriline ja teine sümmeetriline. Need reaktsioonid võimaldavad preparatiivselt sünteesida hüdroksüdhappeid (laktoonhappeid) [Paju jt, 2000, 2002, 2003ab], mis on looduslike bioaktiivsete ühendite hulgas laialt levinud.

Katalüütilise kompleksi struktuuri ja omadusi saame tüürida ka kiraalse mõjuri abil. Katalüütilises kompleksis on kiraalne mõjur seotud oma elektrondonoorsete rühmade kaudu metallkatalüsaatori ja substraadiga. Kompleksi “häälestamine” konkreetsele substraadile võiks olla lahendatav ligandite doonoraatomite vahekauguse muutmise-



Joonis 3.

Substraat tsüklopentaandioon katalüütilises kompleksis. Reaktsiooni vektor määratakse steeriliste faktoritega.

<sup>3</sup> Nobeli preemia 2001.

ga ja kasutatava metalliiooni raadiuse varieerimisega. Selline manipuleerimine (häälestamine) võimaldab muuta sujuvalt katalüütilise kompleksi geometriat ja omadusi. Samuti on võimalik doonorsete kiraalsete mõjurite otsene komplekseerumine substraadiga (organokatalüüs). Sellise lähenemise realiseerimiseks pöördui doonorseid aatomeid sisaldavate kiraalsete telgasümmeetriliste spiro- ja bitsükliliste ühendite poole. Töötati välja üldine meetod  $C_2$ -sümmeetriliste kiraalsete bimorfoliinide saamiseks [Kanger jt, 2002, 2003, 2005]. Loodud uutel kiraalsetel katalüsaatorite liganditel on neli erinevate omadustega doonorset tsentrit: kaks hapnikul ja kaks lämmastikul. Need ligandid on osutunud perspektiivseteks kiraalseteks mõjuriteks homogeensel metallo- ja organokatalüüsil [Kriis jt, 2003, 2004].

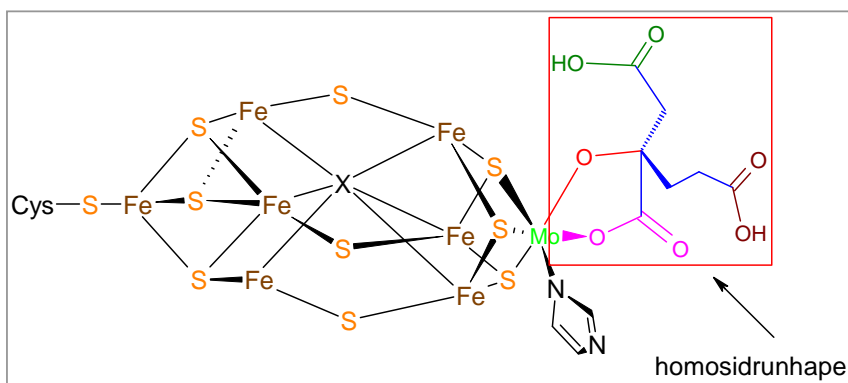
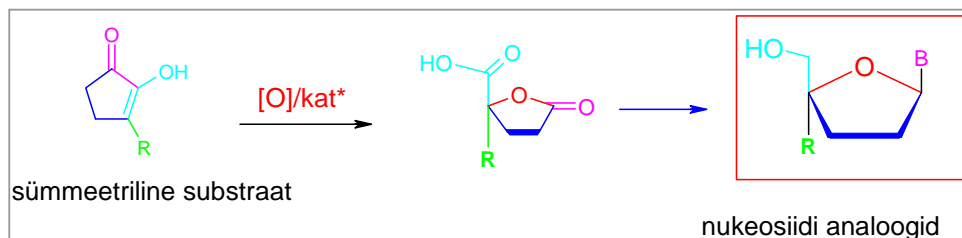
#### PRAKTILISTE RAKENDUSTE SUUNAS

Asümmeetrilise sünteesi meetodid võimaldavad saada uusi kiraalseid bioloogiliselt aktiivseid aineid – potentsiaalseid ravimeid. Et enantiomeeri-

del võivad olla oluliselt erinevad bioloogilised omadused, püütakse tänapäeval kõik uued kiraalsed ravimid reeglina sünteesida vaid ühe enantiomeerina. Kindlasti selgitatakse välja kummagi enantiomeeri omadused, samuti nende koosmõju. See tähendab, et ühiskonna ootused asümmeetrilisele sünteesile on suured.

TTÜ orgaanilise keemia õppetoolis loodud ja välja arendatud uued efektiivsed ning selektiivsed asümmeetrilise sünteesi meetodid peavad täitma neid ootusi. Nii näiteks on uus tsüklopentaandioonide oksüdeerimisreaktsioon rakendatud looduslike ühendite struktuurianaloogide (suhkrute alküül-, arüül- ja süsinikanaloogid) sünteesil (joonis 4). Kui loodus kasutab suhkruid riboosi ja 2-desoksü-riboosi nukleotiidides informatsiooni säilitamisel ja töötlemisel, siis analoogide korral on looduselt “laenatud” ainult üldine suhkrute nukleosiidides ja nukleotiidides kasutuse idee. Naturaalsete suhkrute asemel aga kasutatakse suhkrute analooge, mis leiavad kasutust viiruse- (HIV) ning vähivastastes ravimites.

Joonis 4.  
Nukleosiidide analoogid tsüklopentaandioonidest.



Joonis 5.  
Nitrogenaasi kofaktor.

Ketoonide asümmeetrilise oksüdatsiooni uued meetodid muutsid erinevate kiraalsete analoogide sünteesi suhteliselt lihtsaks ja paindlikuks. Selle tulemusena on võimalik praegu saada uusi spetsiifilise toimega analooge, mille toime erineb oluliselt loodusliku prototüübi omast. Loodame, et mõni neist ühenditest leiab kasutust tulevikuravimites. Seda uurimissuunda arendatakse Tallinna Tehnikaülikoolis Vähi-uuringute Tehnoloogia Arenduskeskuse projekti raames.

Hiljuti leiti, et nitrogeenaasi – ensüümi, mis seob õhuhapnikust lämmastikku ja teeb selle taimedele omastatavaks – kofaktori koostises on kiraalne homosidrunhape [Kim, Rees, 1992ab] (joonis 5). Uus õhust omastatavate lämmastikuühendite saamise tehnoloogia on kindlasti väga oluline “roheline keemia” tehnoloogia ning võimaldab säästa ressursse.

Orgaanilise keemia õppetoolis on välja töötatud meetod, mille käigus saadakse kofaktoris vajalik kiraalne homosidrunhape ühes etapis mittesümmeetrilisest lähteainest [Paju jt, 2004; Lopp jt, 2005]. Meetod on patentimisel ja praegu on Tallinna Tehnikaülikooli spin-off ettevõtte Prosyntest ainus (või üks vähestest) ettevõtte maailmas, kes seda ühendit Tallinna Tehnikaülikooli oskusteabe litsentsilepingu alusel toodab. Ollakse valmis vajadusel rakendama uut tehnoloogiat ka pooltööstuslikus mastaabis.

Teaduse areng toob paratamatult kaasa infrastruktuuri, tootmise ja ettevõtete võimekuse ning konkurentsivõime kasvu. Iga eduka teaduskollektiivi ümber tekib temast väljapoole uute tehnoloogiate ja uute võimaluste väli, tema suunas aga teenuste ja materjalide vajaduste väli – teadusgrupp ei suuda kõiki oma vajadusi sisemiselt rahuldada. Nii üks kui teine toetavad teadus- ja majanduskeskkonna üldist arengut.

#### VIITEID

Kanger, T., Ausmees, K., Müürisepp, A.-M., Pehk, T., Lopp, M. 2003. A comparative study of the synthesis of  $C_2$ -symmetric chiral 2,2'-biaziridines. *Synlett*, 1055-1057.

Kanger, T., Kriis, K., Pehk, T., Müürisepp, A.-M., Lopp, M. 2002. Asymmetric synthesis of novel  $C_2$ -symmetric biformolines. *Tetrahedr.: Asymm.*, 857-865.

Kanger, T., Raudla, K., Aav, R., Müürisepp, A.-M., Pehk, T., Lopp, M. 2005. Synthesis and derivatization of bis-nor Wieland – Miescher ketone. *Synthesis*, 18, 3147-3151.

Katsuki, T.; Sharpless, K. B. 1980. The first practical method for asymmetric epoxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5974-5976.

Kim, J., Rees, D. C. 1992a. Crystallographic structure and functional implications of molybdenum-iron protein from *Azobacter Vinelandii*. *Nature*, 1992, 553-560.

Kim, J., Rees, D. C. 1992b. Structural models for the metal centres in the nitrogenase molybdenum-iron protein. *Science*, 1992, 1677-1682.

Kriis, K., Kanger, T., Lopp, M. 2004. Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones by Rh(I)/bimorpholine complexes. *Tetrahedr.: Asymm.*, 2687-2691.

Kriis, K., Kanger, T., Müürisepp, A.-M., Lopp, M. 2003.  $C_2$ -Symmetric biformolines as chiral ligands in the asymmetric hydrogenation of ketones. *Tetrahedr.: Asymm.*, 2271-2275.

Lopp, M., Paju, A., Kanger, T., Pehk, T. 1996. Asymmetric Baeyer-Villiger oxidation of cyclobutanones. *Tetrahedr. Lett.*, 7583-7586.

Lopp, M., Paju, A., Kanger, T., Pehk, T. 1997. Direct asymmetric  $\alpha$ -hydroxylation of  $\beta$ -hydroxyketones. *Tetrahedr. Lett.*, 5051-5054.

Lopp, M., Paju, A., Pehk, T., Eek, M., Kanger, T. 2005. Meetod (-)-R-homosidrunhappe – ja (+)-S-homosidrunhappe laktoonide saamiseks. EE200400009A.

Paju, A., Kanger, T., Niitsoo, O., Pehk, T., Müürisepp, A.-M., Lopp, M. 2003a. Asymmetric oxidation of 3-alkyl-1,2-cyclopentanediones. Part 3. Oxidative ring cleavage of 3-hydroxyethyl-1,2-cyclopentanediones: synthesis of  $\alpha$ -hydroxy- $\gamma$ -lactone

acids and spiro- $\gamma$ -dilactones. *Tetrahedr.: Asymm.*, 2003, 2393-2399.

Paju, A., Kanger, T., Pehk, T., Eek, M., Lopp, M. 2004. A short enantioselective synthesis of homocitric acid  $\gamma$ -lactone and 4-hydroxy-homocitric acid  $\gamma$ -lactones. *Tetrahedron*, 9081-9084.

Paju, A., Kanger, T., Pehk, T., Lindmaa, R., Müürisepp, A.-M., Lopp, M. 2003b. Asymmetric oxidation of 3-alkyl-1,2-cyclopentanediones. Part 2. Oxidative ring cleavage of 3-alkyl-1,2-cyclopenta-

nediones: synthesis of 2-alkyl- $\gamma$ -lactone acids. *Tetrahedr.: Asymm.*, 1565-1573.

Paju, A., Kanger, T., Pehk, T., Lopp, M. 2000. Asymmetric oxidation of 1,2-cyclopentanediones. *Tetrahedr. Lett.*, 6883-6887.

Paju, A., Kanger, T., Pehk, T., Müürisepp, A.-M., Lopp, M. 2002. Asymmetric oxidation of 3-alkyl-1,2-cyclopentanediones. Part 1. 3-Hydroxylation of 3-alkyl-1,2-cyclopentanediones. *Tetrahedr.: Asymm.*, 2439-2448.

# BIOORGAANILINE KEEMIA TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI KEEMIAINSTITUUDIS

*Nigulas Samel*

Tallinna Tehnikaülikooli keemiatestituut

Bioorgaaniline keemia on keemia haru, mis tegeleb bioloogiliselt oluliste molekulide (biopolümeerid, lipiidid, nende kompleksid, madalmolekulaarsed bioregulaatorid) struktuuri ja funktsiooni uuringutega. Biomolekulide lahutus- ja analüüsimeetodite kiire arengu tulemusena on bioorgaanilisest keemiast välja kasvanud sellised rakuprotsesside kompleksse kirjeldamisega tegelevad uued bioteaduste harud nagu proteoomika ja metaboolika. Tänapäev, viie aasta eest loodud Tallinna Tehnikaülikooli (TTÜ) keemiatestituudi bioorgaanilise keemia õppetooli eelkäijateks olid 1983. a professor Ado Kõstneri rajatud TPI biokeemia kateeder ning 1975. a professor Ülo Lille initsiatiivil Eesti TA Keemia Instituudi juurde loodud prostanooidide keemia (hilisem bioorgaanilise keemia) sektor. Sellest tulenevalt on õppetoolis õpetatavateks põhikursusteks biokeemia ning sellele lähedased ained, nagu loodusühendite keemia, meditsiiniline keemia ja biokatalüüs. Õppetooli laborites läbiviidavad alusuuringud on aga välja kasvanud omaegetest peamiselt rakendusliku iseloomuga prostaglandiinide bio- ja semisünteesi aladest uuringutest. Tänapäevaste teadusuuringute temaatika on lai, ulatudes kvantkeemilistest arvutustest, molekulaarsest modelleerimisest üle ensüümikatalüüsi mehhanismi ja spetsiifilisuse uuringute kuni geenide regulatsiooni ja evolutsiooni probleemideni. Kõiki neid teadusuuringuid ühendavaks lüliks on molekulaarsete meetodite rakendamine erinevate bioloogiliste probleemide lahendamisel. Järgnevalt on lühidalt kirjeldatud õppetooli uurimisgruppide töid probleemide kaupa ning lisatud nimekiri viimaste aastate olulisematest artiklitest.

## MERESELGROOTUD – MUDELORGANISMID BIOMEDITSIIINILISTES UURINGUTES

Tsüklooksügenaasi isovormid, konstitutiivne COX-1 ja indutseeritav COX-2, katalüüsivad imetajates prostaglandiinide ja tromboksaanide sünteesi küllastamata rasvhapetest. Kuigi on teada, et COX-2 geeni ekspressiooni reguleerivad kasvufaktorid, tsütokiinid, vähipromootorid ja teised rakuvälised stimulaatorid, on COX isovormide täpsed regulatoorsed funktsioonid mitmete patoloogiliste protsesside, nagu südame isheemiatõbi, reumatoidartriit, vähkkasvajad ja Alzheimeri tõbi, kujunemisel jäänud ebaselgeks. Traditsioonilised mittesteroidsed põletikuvastased ravimid nagu aspiriin ja ibuprofeen inhibeerivad mittespetsiifiliselt mõlemat isovormi, põhjustades sellega tõsiseid kõrvalnähte, nagu maohäired ja neerupuudulikkus. Seetõttu on COX-2 selektiivsete inhibiitorite, mis kontrolliks COX-2 põletikku indutseerivat ja neoplastilist aktiivsust, säilitades samas COX-1 poolt sünteesitavate prostaglandiinide füsioloogiliselt vajaliku taseme, loomine püsivalt aktuaalne. Selle ülesande lahendamise edukus sõltub otseselt tsüklooksügenaasi isovormide ekspressiooni ja katalüüsi mehhanismide ning regulatoorseid erinevusi põhjustavate struktuuriliste ja mehhanistlike erinevuste detailsest tundmisest. See aitab uute tsüklooksügenaaside avastamine ja iseloomustamine avardada meie teadmisi nende oluliste ravimidisaini sihtmärkide kohta.

Professor Nigulas Sameli juhitava grupi viimase aastakümne teadusuuringud ongi olnud suunatud prostaglandiinide sünteesiradade kindlakstegemisele ning katalüüsis osalevate ensüümide ja vastavate

geenide iseloomustamisele mereselgrootutes. Kuni hiljutise ajani oli COX ensüümide olemasolu tõestatud ainult selgroogsetes loomades, kuigi kõrgeim teadaolev prostaglandiinide sisaldus on detekteeritud just selgrootus organismis, Kariibi mere korallis *Plexaura homomalla*. Kuna *in vitro* tingimustes domineerib *P. homomallas* 8*R*-lipoksügenaasi ja alleenoksiidi süntetaasi aktiivsus, püsis visalt hüpotees, et prostaglandiinide süntees mereselgrootutes kulgeb analoogselt jasmoonhappe sünteesiga taimedes üle alleenoksiidi kui vaheühendi, erinedes seega põhimõtteliselt vastavast sünteesirajast selgroogsetes.

Järgneva uuringutetsükliga õnnestus see hüpotees kummutada. Koostöös prof Alan Brash'i grupiga Vanderbilti Ülikoolist kloneeriti korallist *P. homomalla* looduslik kimäärne valk, mis koosneb 8*R*-lipoksügenaasi ja alleenoksiidi süntetaasi domeenidest, kusjuures viimasel on mõningane järjestuse homoloogia katalaasiga. On märkimisväärne, et taimed kasutavad alleenoksiidi sünteesiks kahte eraldi ensüümi, lipoksügenaasi ja tsütokroom P450 perekonda kuuluvat alleenoksiidi süntetaasi. Kuigi ülalmainitud liitvalgu kõrge katalüütiline aktiivsus viitas tema võimalikule osalemisele prostaglandiinide sünteesis korallis, tõestasid meie edasised uuringud, et nii see ei ole. Leidsime, et korallides esineb arahhidoonhappe oksüdatsioonil kaks paralleelset rada – ebaselge funktsiooniga lipoksügenaasi/alleenoksiidi süntetaasi rada ning prostaglandiinide sünteesi tsüklooksügenaasi rada. Korallidest *Gersemia fruticosa* ja *P. homomalla* kloneerisime tsüklooksügenaasid, mis on esimesteks mitteselgroogsetest organismidest pärit prostaglandiinsüntetaasideks. Unikaalse 15*R*-spetsiifilise tsüklooksügenaasi avastamine korallist *P. homomalla* andis võimaluse taastada *in vitro* tingimustes kogu biosünteesirada arahhidoonhapest

kuni 15*R*-prostaglandiinideni ning pakkuda välja skeem *P. homomalla* endogeensete produktide, 15*R*-prostaglandiin A<sub>2</sub> diestrite, tekkeks. 15*R*- ja 15*S*-spetsiifiliste tsüklooksügenaaside struktuuride võrdlev analüüs võimaldas punktmutatsioonide abil välja selgitada aminohappejääd, mis kontrollivad oksüdatsiooni-reaktsiooni stereospetsiifilisust arahhidoonhappe C-15 juures.

Mitmed koralli tsüklooksügenaaside omadused, nagu madal peroksüdaasiaktiivsus ja omapärane glükosüleerimisspekter, on avardanud kehtivaid arusaamu nende ensüümide katalüüsimehhanismidest. Veelgi enam, korallid on osutunud headeks mudelorganismideks mitmete tsüklooksügenaasidega seotud fundamentaalsete probleemide, nagu geeni evolutsioon või oksüdatsioonireaktsiooni stereokontroll, uurimisel. Lisaks oleme korallidest identifitseerinud unikaalse asendi- ja stereospetsiifilisusega lipoksügenaasi, 11*R*-lipoksügenaasi, mis omakorda loob võimaluse laiemalt uurida rasvhappe dioksügenaaside aktivatsiooni- ja katalüüsimehhanisme ning rasvhapete oksüdatsiooni regio- ja stereospetsiifilisust mõjutavaid faktoreid. COX geeni regulatsiooniga seotud uuringute teostamiseks laboritingimustes oleme rajanud mereakvaariumi, kus lisaks korallidele on kasvamas erinevad mereselgrootud



ning käsnad. Hiljuti on meie huvi laienenud rasvhappe dioksügenaasidele punavetikates, eesmärgiga tõestada, et prostaglandiinid on universaalsed signaalmolekulid, mis eksisteerivad ka väljaspool loomariiki.

#### MOLEKULAARNE MODELLEERIMINE JA BIOKATALÜÜTILINE STEREOKEEMILINE SÜNTEES

Vanemteadur Omar Parve juhitud uurimisgrupp tegeleb füsioloogiliselt aktiivsete ühendite (prostanoidid, steroidid, glükokonjugaadid, lipaasi inhibiitorid ja aktivaatorid) orgaanilise sünteesi ja semi-sünteesi meetodite väljatöötamisega, lipaaside mitetavapäraste funktsioonide ning lipaaside poolt vallandatavate kaskaadreaktsioonide uurimisega ning orgaaniliste ühendite molekulaarse modelleerimisega. Koostöös prof Karl Hult'iga Stockholmi Kuningliku Tehnoloogiainstituudist on välja töötatud molekulaarse modelleerimise meetod keerulise struktuuriga füsioloogiliselt aktiivsete ühendite funktsionaalrühmade reaktsioonivõime prognoosimiseks. Prostaglandiinide lipaas-katalüütilise atsetüleerimisreaktsiooni NMR-monitooringu teel saadud eksperimentaalsed tulemused ning molekulaarse simulatsiooni meetodil saadud teoreetilise uuringu tulemused on heas kooskõlas. Väljatöötatud modelleerimisprotokoll analüüsib tetraeedrilise intermediaadi korral valgu struktuuri deformatsiooni, oluliste vesiniksidemetega struktuuride osakaalu ja tetraeedrilise intermediaadi funktsioonipõhise allsüsteemi energiat piki molekulaardünaamilise simulatsiooni trajektoori.

Esiletõstmist väärib kvantkeemilistel arvutustel (Gaussian'i programmi abil) baseeruva range süstemaatilise konformatsioonanalüüsi protseduuri väljatöötamine dr Andrus Metsala eestvedamisel. Kuigi sarnaseid uurimusi on ilmunud ka teistelt autoritelt, puudub momendil siiski terviklik ja tarbijasõbralik kommertsiaalselt kättesaadav programmlahendus mittetriviaalse struktuuriga orgaaniliste ühendite usaldusväärseks konformatsioonanalüüsiks. Kirjeldatav protseduur on küll suhteliselt suurt arvutivõimsust nõudev, kuid piisavalt kõrgel tasemel kvantkeemilised arvutused võimal-

davad reeglina saada tulemusi, mis on eksperimen-diga väga heas kooskõlas. Näitena võib nimetada bensofenoone saagise prognoosimeetodit hüdrosüfenüülbensoaatide Fries'i ümbergrupeerimisreaktsioonis. Samuti väärib tähelepanu rea kiraalsete karboksüülhapete estrite konformatsioonilise mudeli kirjeldamine. Toetudes süstemaatilise konformatsioonanalüüsi usaldusväärsetele tulemustele on võimalik määrata uudse struktuuriga kiraalsete karboksüülhapete stereogeensete tsentrite absoluutset konfiguursiooni NMR meetodil, mõõtes benseenituumast poolt põhjustatud diferentsiaalse varjestuse efekte. Autorite poolt väljapakutud lähenemine on rakendatav mõõduka suurusega orgaaniliste molekulide süstemaatilise (kvantkeemilistel arvutustel tugineva) konformatsioonanalüüsi teostamisel.

Huvipakkuvad on ka professor Ülo Lille geomakromolekulide originaalsed modelleerimisuuringud. Varem esitatud Eesti kukersiidi kerogeeni 2D koostismudeli alusel on jätkunud kerogeeni struktuuri modelleerimine gaasilises ja kondenseeritud faasides. Kasutades molekulaarmehhaanilisi ja -dünaamilisi meetodeid, üksik- ja multimolekulaarset käsitlemist on disainitud rida kerogeeni 3D struktuure, sealhulgas neli erineva vesiniksideme mustri 3D struktuuri. Näidati, et vesiniksidemete loomisega kaasnevad nurk- ja torsionaal-vastastikmõjud on kompenseeritavad vee molekulide juuresolekul tekkivate atraktiivsete dispersioonjõududega. Saadud tulemused on aluseks hüpoteesile, mille kohaselt see nähtus etendab olulist rolli mereliste geomakromolekulide ristseotud struktuuride moodustumisel. Järgnevalt simuleeriti kerogeeni molekulaarset liikuvust kajastavat protsessi – mahulist ruumpaisumist temperatuuri- ja rõhuvahemikus vastavalt 150–750 K ja 1–1500 baari ning tuvastati polümeeridele sarnane teist järku faasisiire temperatuuripiirkonnas 525–575 K rõhul 1 baar. Selle alusel käsitletakse eesti kukersiidi kerogeeni ristseostatud termoreaktiivse polümeerina, milles on säilinud mõningane vaba maht võimaldamaks faasisiirdeid. Simulatsioonide alusel on arvatud kerogeeni lahustuvusparameeter ja ta dispersiooni ning elektrostaatilisest komponendist. Saadud tulemused võimaldavad prognoosida edasisi katseteid.

## VITAMIINIDEGA TROMBIDE VASTU

Trombotsüütidel on tähtis roll hemostaasis. Nad osalevad mitmes patoloogilises protsessis, eriti arteriaalses tromboosis, mis võib lõpptulemusena viia südameveresoonte sulgumise ja müokardinfarkti. Trombotsüütide agregatsiooni indutseerivad erinevad vererakkudes või veresoonte seintes produtseeritavad ained, nagu ADP, PAF, trombiin, ja tromboksaan  $A_2$ , samal ajal kui  $PGI_2$ ,  $PGE_1$  ja NO inhibeerivad seda protsessi. Agregatiivsete faktorite ülekaal põhjustab mitmeid südameveresoonehaigusi. Meditsiinis kasutatavatel trombotsüütide agregatsiooni pärssivatel ravimitel esineb sageli soovimatuid kõrvaltoimeid ning nad pole efektiivsed kõigil patsientidel. Seetõttu eksisteerib vajadus ohutumate ning efektiivsemate antitrombootiliste ravimite järele. On täheldatud seost vitamiin E, vitamiin B<sub>6</sub> ja flavonoidide tarbimise ning madalama südameveresoonehaiguste esinemissageduse vahel, mida on seostatud nende ühendite võimega inhibeerida trombotsüütide agregatsiooni. Vanemteadur Gennadi Kobzari juhitava grupi tööd on näidanud, et  $\alpha$ -tokoferool, kvartsetiin ja püridoksiin eraldi võetuna inhibeerivad ADP-indutseeritud trombotsüütide agregatsiooni suhteliselt kõrgetes kontsentratsioonides. Samade ainete üheaegsel kasutamisel lüüsi kontsentratsioonides võimendub aga nende antiagregatiivne efekt. Lisaks sellele võimendavad  $\alpha$ -tokoferool ja kvartsetiin oluliselt selliste trombotsüütide agregatsiooni inhibiitorite nagu prostaglandiin E<sub>1</sub>, prostatsükliin ning viimase sünteetiline analoog iloprost antiagregatiivset toimet. See võimaldab nimetatud antiagregatiivseid aineid kasutada madalates kontsentratsioonides ning sellega nõrgendada võimalikke ebasoodsaid kõrvaltoimeid.

## PORFÜRIINID JA KLORIINID KASVAJATE FOTODÜNAAMILISES RAVIS

Fotodünaamiline teraapia (FDT) on suhteliselt uus ning kiiresti arenev pahaloomuliste kasvajate ravimeetod. Vanemteadur Igor Ševtšuki juhtimisel toimunud uuringud kasvajakudede hävimise molekulaarsete mehhanismide mõistmiseks hematoporfüriini derivaadi (HPD) ja kloriin-e<sub>6</sub> trimetülestri

(E6) fotoergastamisel on andnud huvitavaid tulemusi. Selgus, et mitokondrite HPD fotosensibiliseeritud vigastamine, mis viib kasvajakudede hävimisele, on tingitud mitte niivõrd membraanlipiidide kahjustamisest, vaid kõige olulisemateks sihtmärkideks HPD-FDT mõjustusel on hoopis valgud, millest genereeritakse reaktiivseid peroksiide. Leiti, et lisaks singletsele hapnikule ( $^1O_2$ ) on FDT kasvajakavastane toime seotud mitmete reaktiivsete hapniku osakestega, nagu  $H_2O_2$ , superoksiid ( $O_2^-$ ) ja hüdrosüülradikaalid (OH $\cdot$ ). Näidati, et Cu/Zn-superoksiidi dismutaas, katalaas ja glutatiooni redokstsükkel on võimelised kaitsma transformeerunud rakke HPD fototoksilise toime eest. Saadud andmed toetavad seisukohta, et kiiritamise käigus esinev pehme hüpertermia võib sünergistlikult suurendada HPD kasvajakavastast toimet. Uuringust tuleb, et HPD-FDT toimel võib kasvajakoe temperatuuri tõus tõhustada teraapia efektiivsust tänu kloriin-tüüpi fotoprodukti tekke stimulatsioonile. Seejuures võib tekkiv fotoprodukt ise täita fotosensibilisaatori rolli. Kasvajarakud on happelises keskkonnas (nii *in vitro* kui ka *in vivo*) tundlikumad E6 fototoksilisele toimele, võrreldes normaalsete kudedega. Seda võiks ära kasutada FDT tõhustamise strateegia arendamisel kloriin-e<sub>6</sub> tüüpi sensibilisaatorite manulusel, tekitades ajutise hüperglükeemia, mille tulemusena alaneb oluliselt pH kasvajasiseses keskkonnas.

Täna kõiki kolleegide ning häid koostööpartnereid Eestis ja raja taga, kes nimetatud uuringutes osalenud, kuid keda käesoleva lühiülevaate formaat ei võimaldanud ära märkida.

## VALIK PUBLIKATSIOONE

Järving, R., Järving, I., Kurg, R., Brash, A. R., Samel, N. 2004. On the evolutionary origin of cyclooxygenase (COX) isozymes: characterization of marine invertebrate COX genes points to independent duplication events in vertebrate and invertebrate lineages. *J. Biol. Chem.*, 279, 13624-13633.

Kobzar, G., Mardla, V., Järving, I., Samel, N. 2001. Comparison of anti-aggregatory effects of  $PGI_3$ ,  $PGI_2$  and iloprost on human and rabbit platelets. *Cellular Physiol. Biochem.*, 11, 279-284.



- Koljak, R., Boutaud, O., Sieh, B.-H., Samel, N., Brash, A. R. 1997. Identification of a naturally occurring peroxidase-lipoxygenase fusion protein. *Science*, 277, 1994-1996.
- Koljak, R., Järving, I., Kurg, R., Boeglin, W. E., Varvas, K., Valmsen, K., Ustav, M., Brash, A. R., Samel, N. 2001. The basis of prostaglandin synthesis in coral: molecular cloning and expression of a cyclooxygenase from the arctic soft coral *Gersemia fruticosa*. *J. Biol. Chem.*, 276, 7033-7040.
- Lille, Ü. 2004. Effect of water on the hydrogen bond formation in Estonian kukersite kerogen as revealed by molecular modelling. *Fuel*, 83, 1267-1268.
- Lille, Ü., Heinmaa, I., Pehk, T. 2003. Molecular model of Estonian kukersite kerogen as evaluated by <sup>13</sup>C MAS NMR spectroscopy. *Fuel*, 82, 799-804.
- Mardla, V., Kobzar, G., Samel, N. 2004. Potential of antiaggregating effect of prostaglandins by  $\alpha$ -tocopherol and quercetin. *Platelets*, 15, 319-324.
- Metsala, A., Usin, E., Vallikivi, I., Villo, L., Pehk, T., Parve, O. 2004. Quantum chemical evaluation of the yield of hydroxybenzophenones in the Fries rearrangement of hydroxyphenyl benzoates. *J. Mol. Struct. Theochem.*, 712, 215-221.
- Mortimer, M., Järving, R., Brash, A. R., Samel, N., Järving, I. 2006. Identification and characterization of an arachidonate 11R-lipoxygenase. *Arch. Biochem. Biophys.*, 445, 147-155.
- Shevchuk, I., Chekulayev, V., Chekulayeva, L. 2002. The role of lipid peroxidation and protein degradation in the photodestruction of Ehrlich ascites carcinoma cells sensitized by hematoporphyrin derivative. *Exp. Oncol.*, 24, 216-224.
- Shevchuk, I., Chekulayeva, L., Chekulayev, V. 2002. Influence of pH and glucose administration on the phototoxicity of chlorin-e towards Ehrlich carcinoma cells. *Exp. Oncol.*, 24, 135-141.
- Schneider, C., Boeglin, W. E., Prusakiewicz, J. J., Rowlinson, S. W., Marnett, L. J., Samel, N., Brash, A. R. 2002. Control of prostaglandin stereochemistry at the 15-carbon by cyclooxygenases-1 and -2. a critical role for serine 530 and valine 349. *J. Biol. Chem.*, 277, 478-485.
- Vallikivi, I., Fransson, L., Hult, K., Järving, I., Pehk, T., Samel, N., Tõugu, V., Villo, L., Parve, O. 2005. The modelling and kinetic investigation of the lipase-catalysed acetylation of stereoisomeric prostaglandins. *J. Mol. Catal. B. Enzym.*, 35, 62-69.
- Vallikivi, I., Järving, I., Pehk, T., Samel, N., Tõugu, V., Parve, O. 2004. NMR Monitoring of lipase-catalyzed reactions of prostaglandins: preliminary estimation of reaction velocities. *J. Mol. Catal. B. Enzym.*, 32, 15-19.
- Valmsen, K., Boeglin, W. E., Järving, I., Schneider, C., Varvas, K., Brash, A. R., Samel, N. 2004. Structural and functional comparison of 15S- and 15R-specific cyclooxygenases from the coral *Plexaura homomalla*. *Eur. J. Biochem.*, 271, 3533-3538.
- Valmsen, K., Järving, I., Boeglin, W. E., Varvas, K., Koljak, R., Brash, A. R., Samel, N. 2001. The origin of 15R-prostaglandins in the Caribbean Coral *Plexaura homomalla*: molecular cloning and expression of a novel cyclooxygenase. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 98, 7700-7705.
- Varvas, K., Järving, I., Valmsen, K., Koljak, R., Brash, A. R., Samel, N. 1999. Evidence of a cyclooxygenase-related prostaglandin synthesis in coral: the allene oxide pathway is not involved in prostaglandin biosynthesis. *J. Biol. Chem.*, 274, 9923-9929.
- Villo, L., Metsala, A., Parve, O., Pehk, T. 2002. Chemical versus enzymatic acetylation of alpha-bromo-omega-hydroxyaldehydes: decyclization of hemiacetals by lipase. *Tetrahedron Lett.*, 43, 3203-3207.
- Weinkauf, R., Lehr, L., Metsala, A. 2003. Local ionization in 2-phenylethyl-Nn-dimethylamine: charge transfer and dissociation directly after ionization. *J. Phys. Chem. A*, 107, 2787-2799.
- Weinkauf, R., Lehrer, F., Schlag, E. W., Metsala, A. 2000. Investigation of charge localization and charge delocalization in model molecules by multiphoton ionization photoelectron spectroscopy and Dft calculations. *Faraday Discussions*, 363-381.

# ELEKTROKEEMIA ARENGUST TARTU ÜLIKOOLIS AASTATEL 2000-2005

*Enn Lust*

Tartu Ülikooli füüsikalise keemia instituut

Viimastel aastatel on seoses naftavarude ammen- dumise ning tarbimise plahvatusliku kasvuga Aasias (Hiina, India, Indoneesia) väga palju tähe- lepanu hakatud pöörama alternatiivsete energiee- tiliste ressursside (tuule-, hüdro-, biomassi- ja päi- keseenergia) ja efektiivsemate energiaallikate (kütuseelementid) kasutusele kogu maailmas. Kütuseelementide arendamine eeldab väga põhja- likke uuringuid nii materjaliteaduse kui ka füüsika ja keemia, eriti aga elektrokeemia vallas. Erinevatel teadusfoorumitel nii USAs, Euroopas kui ka Jaapanis on korduvalt rõhutatud, et uute kõrg- efektiivsete energiamuundurite, vooluallikate ja -sal- vestite valmistamiseks tuleb väga suurt tähelepanu pöörata fundamentaalsete seaduspärasuste tund- maõppimisele nano- ja molekulaaratomistlikul ta- sandil. Seoses nanostruktuursete ja nanopoorsete materjalide üha suurema kättesaadavuse ning nen- de omahinna alanemisega on hädavajalik uurida nanostruktuursete ja nanopoorsete materjalide füü- sikaliskeemilisi omadusi ning lahendada nano- poorsete süsteemide pikaajalise eksploatatsiooni probleemid.

Loetletud probleemide ring on olnud aktuaalne ka Tartu Ülikooli füüsikalise keemia instituudis ning lisaks riigieelarvelistele vahenditele on rakendus- elektrokeemia probleemide uurimisel kaasatud ka Eesti (AS Elcogen, AS Esfil Tehno) ja rahvus- vaheliste väikeettevõtete (AS Tartu Tehnoloogi- ad – Svenska Superfarad ABB) vahendeid. Samuti on viimastel aastatel kütuseelementides ja elekt- rilise kaksikkihi kondensaatorites kasutatavate materjalide uurimiseks kasutatud Eesti Teadus- fondi grantide vahendeid.

Eeltoodut arvestades laiendati aastatel 2000–2005 TÜ füüsikalise keemia instituudi füüsikalise kee-

mia õppetoolis ja anorgaanilise keemia õppetoolis elektrokeemia-alaseid uuringuid nii fundamentaal- kui ka rakenduselektrokeemia suunas. Väga olu- liseks peeti nn elektrilise kaksikkihi kondensaato- rite ja keskmisetemperatuursete kütuseelementide (*solid oxide fuel cell* – SOFC) uurimist. Samuti jätkati uurimistöid fundamentaalelektrokeemia alal, laiendades nii kasutatavate elektroodimater- jalide ringi (Bi, Sb, Cd ja C monokristallid) kui ka uurimissuundi [Lust, 2002; Lust jt, 2003; Kasuk jt, 2003; Kruusma jt, 2004; Laes jt, 2004; Nerut jt, 2004; Thomberg jt, 2004, 2005; Kallip, Lust 2005]. Laenguülekandekineetika, orgaaniliste ühendite ja ioonide adsorptsioonikineetika uurimi- se tulemused monokristalsetel [Kasuk jt, 2003; Laes jt, 2004] ja nanopoorsetel süsinikelektroo- didel [Arulepp jt, 2004; Jänes jt, 2004; Jänes, Lust, 2005] näitasid, et mittevesilahustes võib ioonide adsorptsioon olla segakineetiline, st lisaks aeglasele massiülekandele (difusioon, pind-difu- sioon, migratsioon) võib aeglaseks staadiumiks ol- la ka vahetu adsorptsiooni staadium.

Sellepärast võeti aastatel 2000–2005 ette ulatusli- kud molekulaarsete orgaaniliste ühendite, orgaani- liste anioonide (dodetsüülsulfaat-anioon) ja ka ka- tioonide (erinevad tetra-alküül-ammoonium-kati- oonid) adsorptsioonikineetika alased uuringud vis- muti ja kaadmiumi monokristalsetel elektroodidel, kus erinevalt nanopoorsest süsinikelektroodist ei tohiks esineda kõrvalekaldeid difusioonistaadiumi poolt limiteeritud adsorptsioonimehhanismist.

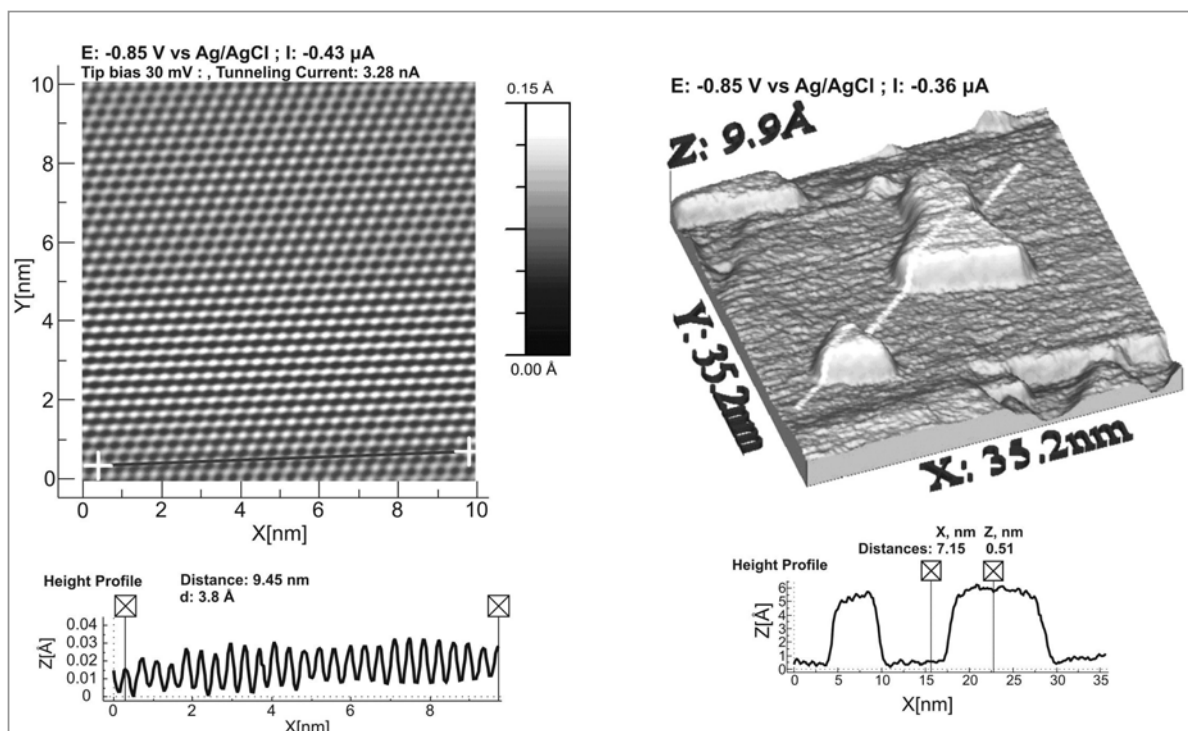
Leiti, et tugevat adsorbaat-adsorbaat vastastiktoi- met omavates süsteemides võib aeglaseks staadiu- miks olla ka vahetu adsorptsiooni staadium, s.o sobiva molekulaarstruktuuri moodustumine elekt- roodilähedases kihis (uratsiil, tetrabutüülammoo-

niumkatioon, heptanool). Adsorbses kihis nõrka Van der Waalsi toimet omavate orgaaniliste ühendite adsorptsiooni kiirus on määratud difusiooni-protsessi kiirusega [Kasuk jt, 2003; Laes jt, 2004].

Süsteemaatilise arendustöö tulemusena õnnestus TÜ füüsikalise keemia õppetoolis komplekteerida ja evitada kaasaegne tunnelektron/aatomjõu mikroskoopia (STM/AFM) mõõtekomples [Lust jt, 2003; Kallip, Lust 2005], mis võimaldab saavutada *in situ* tingimustes aatomlahutusrežiimi elektrokeemilisteks mõõtmisteks elektroodide erineva polarisatsiooni korral (joonis 1).

Viidi läbi rida unikaalseid eksperimente nii lõhestamisel saadud pinnaga kui ka elektrokeemiliselt poleeritud vismuelektroodidel [Kallip, Lust, 2005].

Leiti, et nii lõhestamise kui ka elektrokeemilise poleerimise meetodil saadud Bi(111) tahu pind on ideaalilähedane uurimisobjekt, kuna tema pinnal esinevad suured atomaarselt siledad alad (70×70 nm), mille kõrguste erinevus on ainult 1–2 aatomkihti. Leiti, et elektroodipotentsiaali muutudes -0,4 kuni -1,2 V (mõõdetuna küllastatud kalomelelektroodi suhtes, KKE) ei leia aset Bi(111) pinna restruktureerumist ega keemilist modifitseerumist. Seega, erinevalt Au, Pt ja Ag monokristalsetest elektroodidest, on tegemist väga stabiilse pinnastruktuuriga elektroodiga, mis võimaldab kvantitatiivselt uurida erinevate adsorptsioonikihtide ehitust väga laias voolutiheduste ja pinnalaengutiheiduste vahemikus [Lust, 2002; Lust jt, 2003; Kasuk jt, 2003; Laes jt, 2004; Kallip, Lust, 2005].



Joonis 1.

*In situ*-STM-kujutised ja vastavad pinnaprofiilid lõhestatud Bi(111) elektroodi pinnast Ar/H<sub>2</sub> (92/8) seguga küllastatud 5·10<sup>-2</sup> M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2,5·10<sup>-5</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vesilahuses katoodse polarisatsiooni tingimustes.

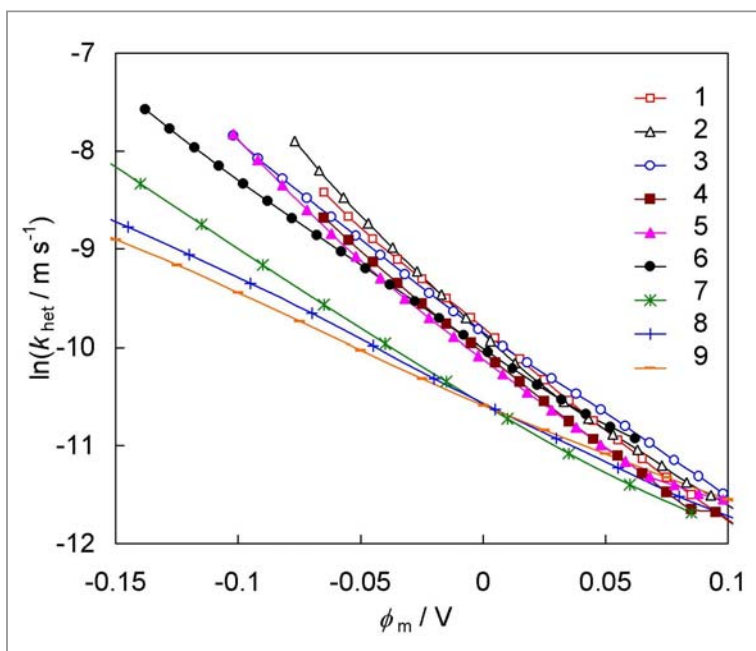
Kondenseeritud kahedimensionaalseid (2D) kihte moodustavate orgaaniliste ühendite, aga ka kemisorbeeruvate ühendite (tiokarbamiid jt väävelorgaanilised ühendid) adsorptsiooni uuringud näitasid, et kamper ei moodusta Bi(111) elektroodi negatiivsete pinnalaengute korral 2D-kihte ning 2D-kondensatsiooni protsess algab väga kitsas potentsiaalide vahemikus ( $\pm 20$  mV) nõrgalt positiivselt laetud elektroodil. Samadel potentsiaalidel leiab aset ka 2D-kihtide katkemine, kui muuta elektroodipotentsiaali negatiivsemaks. Tiokarbamiid adsorbeerub eelistatult defektsetel pinnaosadel (monokristalsete platoode servade varjus).

*In situ* STM meetodil tehti kindlaks, et suhteliselt kontsentreeritud HClO<sub>4</sub> vesilahuses potentsiaali tsükleerimisel vahemikus  $-0,7 \text{ V} < E < -0,05 \text{ V}$  (KKE suhtes) leiab aset Bi(111) tahu elektrokeemiline söövitus (monokristalsete alade lahustamine ja defektse fraktaalse struktuuri moodustumine). Saadud pind on väga oluline mudelobjekt erinevate kaasagsete elektroodi pinna kareduse mudelite testimiseks (näiteks elektrolüüdi lahuses nn solvateeritud ionide Debye ekraneer-

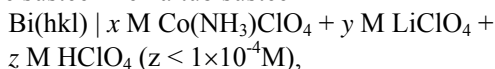
rimispikkusest ja pinnalaengutihedusest sõltuva näilise elektrokeemilise kareduse mudel) [Lust jt, 2003].

Elektrokeemilise laenguülekanne kineetika alase uurimistöö käigus selgitati välja elektroodide keemilise loomuse, pinna kristallograafilise ehituse ja geomeetrilise kareduse ning energiaühendite ebahetelise mõju heterogeensete laenguülekandeprotsesside kineetikale [Kruusma jt, 2004; Nerut jt, 2004; Thomberg jt, 2004, 2005]. Uuriti põhiliselt  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (joonis 2), aga ka  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ iooni elektrodutseerumise seaduspärasusi [Nerut jt, 2004; Thomberg jt, 2004, 2005]. Seni kehtinud arusaamade alusel peaks  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ja  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ionide elektrodutseerumine toimuma adiabaatselt nn väliskoordinaatsioonisfääri reorganisatsioonimehhanismi alusel ning selliste reaktsioonide kineetika peaks sõltuma väga oluliselt elektroodi potentsiaali muutusest tingitud elektrostaatilisest töö muutusest, st elektrodutseerumise korral on oluline elektrilise kaksikkihi ehituse muutusest tingitud välise Helmholtzi tasandi potentsiaali  $\psi_d$  muutus.

Joonis 2. Heterogeense reaktsiooni kiiruskonstandi sõltuvus elektroodi ratsionaalsest potentsiaalst Bi(001) (1, 2, 3), Bi(111) (4, 5, 6) ja Bi(01 $\bar{1}$ ) (7, 8, 9) elektrokeemiliselt poleeritud elektroodil 0,0005 M  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$  lahuses, millele on lisatud erineval hulgal HClO<sub>4</sub> (M): 0,002 (1, 4, 7), 0,02 (2, 5, 8) ja 0,06 (3, 6, 9).



Väliskoordinatsioonisfääri reorganiseerimise mehhanismi alusel kulgevate protsesside kiiruskonstantide väärtused ei tohiks sõltuda ei elektroodimaterjalist ega ka selle kristallograafilisest ehitusest, kuid vastavalt joonisele 2 ilmneb, et heterogeense reaktsiooni kiiruskonstant sõltub oluliselt vismuti pinna kristallograafilisest ehitusest. Pöörleva ketaselektroodi meetodil kogutud eksperimentaalsete andmete analüüsil selgus, et kõikide eelpool nimetatud ionide korral leiab aset nõrk adsorptsioon ja seetõttu esinevad olulised kõrvalekalded nn Frumkini aeglase neutralisatsiooni teooriast. Detailne impedantsiandmete analüüs näitas, et katoodsetel potentsiaalidel esinev reaktsiooni kiiruse oluline pidurdus on tingitud kas vaheühendite või lähteainete adsorptsioonist, mitte aga  $\psi_4$ -potentsiaali muutusest [Nerut jt, 2004; Thomburg jt, 2004, 2005]. Kõige lähedasemalt ideaalsele süsteemile käitub süsteem

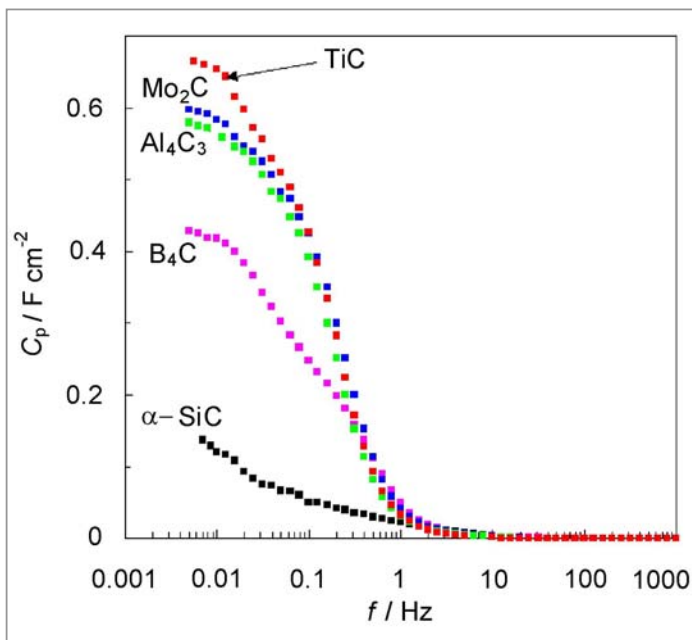


kus adsorptsiooniefektid on kõige väiksemad.

Koostöös Oxfordi Ülikooli ja Eesti Maaülikooliga arendati edasi sonoelektroanalüüsi meetodikat

raskmetallide katioonide kiireks määramiseks erinevatest bioloogilistest vedelikest (veri, lümf, reovesi) ja toiduainetest ning jookidest (õlu, vein, kali) [Kruusma jt, 2004]. Leiti, et nii õhukesekihiline *in situ* tingimustes klaassüsinikalusele sadestatud vismutielektrood, teemandisarnane elektrit juhtiv süsinikelektrood kui ka nafioniga kaetud klaassüsinikelektrood on kasutatav toksilise Hg-elektroodi asemel  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  jt katioonide kvantitatiivseks määramiseks [Kruusma jt, 2004].

Koostöös ettevõttega AS Tartu Tehnoloogiad uuriti nanopoorsete süsinikelektroodide käitumise seaduspärasusi erinevate elektrolüütide ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{NBF}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_4$ ,  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_7\text{NBF}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_4\text{H}_9\text{NBF}_4$  jt) ja praktiliselt veevabade solventide (propüleenkarbonaat (PC),  $\gamma$ -butürolaktoon ( $\gamma$ -BL), atsetonitriil (ACN), atsetoon (AC), etüülatsetaat (EA), etüleenkarbonaat, dimetüülkarbonaat, metüületüülkarbonaat jt ning nende solventide binaarsete, ternaarsete ja kvaternaarse segude) süsteemides (joonis 3) [Jänes jt, 2004; Jänes, Lust, 2005]. Nanopoorse süsiniku valmistamiseks kasutati nn kloreerimismeetodit [Arulepp jt, 2004], mille käi-



Joonis 3.

Erinevate süsinikmaterjalide mahtuvuse sõltuvus vahelduvvoolu sagedusest 1 M  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$  atsetonitriilses lahuses elektroodi potentsiaali  $-1,4 \text{ V}$  korral (KKE suhtes).

gus erinevatest binaarsetest karbiididest ( $\alpha$ -SiC, Mo<sub>2</sub>C, TiC, B<sub>4</sub>C, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) tahkis/gaasifaasreaktsiooni tulemusena saadi vastavad nanopoorseid süsinikud C( $\alpha$ -SiC), C(Mo<sub>2</sub>C), C(TiC), C(B<sub>4</sub>C), C(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>). Neid süsinikmaterjale uuriti nii pulbrilise aine röntgenstruktuuranalüüsi, läbiva elektronmikroskoopia, STM/AFM, kõrgenergia-röntgenstruktuuranalüüsi ja Brunauer-Emmett-Telleri (lämmastiku adsorptsioon vedela lämmastiku keemistemperatuuril; BET) jt kaasaegsete meetoditega. Leiti, et metallijääkide sisaldus nanopoorse süsinikus on tühine ning kogu tahkis koosneb põhiliselt amorfsest süsinikust. BET-uuringute tulemusena selgus, et sünteesi lähteainet, kloreerimise temperatuuri ja katalüsaatoreid varieerides on võimalik sünteesida väga ühtlase nanopooride jaotusega süsinikku, mille keskmine pooriraadius jääb 0,7–2,0 nm vahemikku [Arulepp jt, 2004; Jänes jt, 2004; Jänes, Lust, 2005]. Eelkirjeldatud meetodil valmistatud süsinikust valmistati plastifikaatorit kasutades õhukesekihilisi elektroode (70–250  $\mu$ m), mille omadusi uuriti erinevate elektrolüütide mittevesilahustes.

Võrdluseks teostati mõningad mõõtmised H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja NaOH vesilahustes. Kuna süsiniku ideaalse polariseeritavuse ala  $\Delta U$  on vesikeskkonnas ~0,6–0,7 V ja mittevesilahustes 2,6–3,2 V (sõltuvalt elektrolüüdi veesisaldusest), siis leiti, et suure energia- ja võimsustihedusega elektrilise kaksikihi kondensaatori valmistamiseks on otstarbekas kasutada mittevesilahuste baasil valmistatud elektrolüüte, kuna võimsustihedus on võrdeline  $\Delta U$  ruuduga. Süsinikmaterjalide uurimisel elektrokeemilise impedantsi (joonis 3), tsüklilise voltammeetria, kronoamperomeetria, kronopotsiomeetria jt meetoditega tehti kindlaks mõningad seni vähe uuritud nanopoorsete süsinikmaterjalide omadused, nagu null-laengupotentsiaal, mis sõltub nii süsinikmaterjali lüofilisusest, elektrolüüdi keemilisest koostisest kui ka solvendi dielektrilisest läbitavusest, dipoolmomentidist, doonor-aktseptor numbrist jt parameetritest [Arulepp jt, 2004; Jänes jt, 2004; Jänes, Lust, 2005]. Näidati, et negatiivselt laetud süsinikul leiab aset katioonide adsorptsioon, mis kasvab liitiumioonide interkaleerumis-

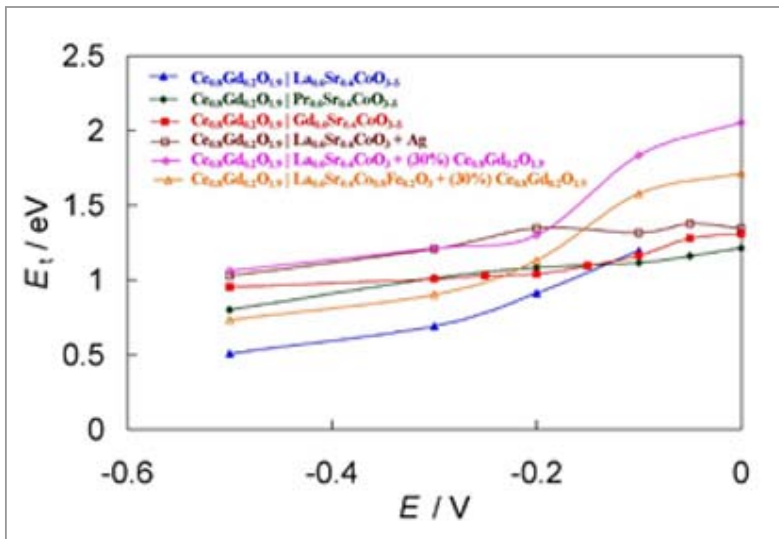
protsessiks kõrgete negatiivsete pinnalaengute korral. Leiti, et võimsustiheduse energiatihedusest sõltuvuste (nn Ragone'i sõltuvuste) kuju ja kondensaatorite karakterne relaksatsiooniaeg sõltub väga oluliselt solvendimolekulide karaktersest omavõnkesagedusest ning ka solvendis lahustunud soola ionide interkaleerumisest nanopoorse süsiniku skeletti.

2001. aastal alustati AS Elcogeni finantseerimisel ning koostöös Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudiga (akadeemik Endel Lippmaa, dr Juhan Subbi) keskmistemperatuursete kütuselementide süstemaatilist uurimist eesmärgiga alandada tahke-oksiid-kütuselemendi töötemperatuuri 900–1000°C-lt 500–700°C-ni [Lust jt, 2005abc]. Hiljem kaasati sellesse projekti ka sihtfinantseeritava teema ja ETF grandid vahendeid, põhiliselt SOFC fundamentaalprobleemide uurimiseks. Kütuselementide töötemperatuuri alandamine on väga oluline, kuna 900–1000°C juures ülimalt agressiivses keskkonnas (kõrge negatiivne polarisatsioon, molekulaarne hapnik ja veeaur) on kütuselemendi konstruktsioonimaterjalide ja voolukollektorite elektrokeemiline korrosioon väga kiire. Vaatamata mitme firma (Thyssen Krupp GmbH, Haynes, Arcelor, Sandvik, Hitachi Metals) intensiivsetele uuringutele pole õnnestunud valmistada metallist voolukollektoreid/vaheühendusplaate, mille eluiga ületaks 1000°C juures 5000–10000 töötundi. Samuti võimaldab kütuselemendi töötemperatuuri alandamine kasutada keraamiliste konstruktsioonimaterjalide asemel eriotstarbelisi roostevabu teraseid, mis lihtsustaks tunduvalt SOFC korpuse, vaheühendusplaatide, gaaside jaotussüsteemide jt elementide valmistamist [Lust jt, 2005abc]. Kuna molekulaarse hapniku elektrokeemiline redutseerumine on väga kõrge ülepingega kulgev protsess ja kütuselemendis toimuvast summaarsest potentsiaalilangusest leiab 60–70% aset just katoodil (kus toimub hapniku elektrokeemiline redutseerumine), siis alustati füüsikalise keemia õppetoolis katoodprotsessi detailseid uuringuid gadoliiniumi ja samaariumi ionidega modifitseeritud tseriumoksiidi tahke elektrolüüdi baasil valmistatud poollemendil, mille peale oli kantud perovskiidse

struktuuriga erinevalt A- või B-positsioonis aktiveeritud lantanoid-kobaltit. A-positsioonis modifitseeritud,  $\text{Sr}^{2+}$  ionide või mingite muude leelis-muldmetallide katioonidega ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) aktiveeritud katoodide B-positsioonis kasutatakse traditsiooniliste mangaani katioonide asemel koobalti katioone. Lisaks sellele sünteesiti A-positsiooni katioonide rolli väljaselgitamiseks erinevad lantanoidide rühma elementide baasil segaoksiidid  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , kus Ln on vastavalt La, Pr, Gd vm kation. Leiti, et katalüütiline aktiivsus langeb ja summaarne aktivatsioonenergia tõuseb, kui A-positsioonis asuva katiooni aatommass kasvab (joonis 4) [Lust jt, 2005abc].

Tahke-oksiid-kütuseelemendi pikaegse ning tsüklilise töö seisukohalt on väga oluline, et nii katoodi, elektrolüüdi kui ka anoodi paisumiskoeffitsiendid oleksid lähedased ning lisaks sellele oleksid sarnased ka paisumiskoeffitsientide temperatuurisõltuvused. Kuna aga  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  paisumiskoeffitsient on tunduvalt suurem kui  $\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{1,95}$  paisumiskoeffitsient, siis katoodi termilise paisumise vähendamiseks uuriti ka B-positsioonis asendatud katoodide (näiteks  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ) omadusi. Teine võimalus vähendada katoodide termilise paisumise koeffitsienti seisneb kas makro/mikropoorsete katoodide või

nn segakatoodide kasutamises, kus katoodimaterjali on lisatud tahket elektrolüüti, tõstmaks katoodiioonjuhtivust. Süstemaatilise analüüsi alusel jõuti järeldusele, et B-positsioonis koobalti katioonide asendamine raua katioonidega vähendab oluliselt katoodi elektrokeemilist aktiivsust ning ei ole seetõttu otstarbekas [Lust jt, 2005abc]. Ka elektrolüüdi lisamine katoodimaterjali põhjustab katoodi katalüütilise aktiivsuse vähenemist. Seetõttu uuriti detailselt makro/mikropoorsete materjalide käitumise seaduspärasusi temperatuurivahemikus  $450\text{--}750^\circ\text{C}$  potentsiaalidel  $-1,0 < E < 0\text{ V}$  (Pt|poorne Pt| $\text{O}_2$ -võrdluselektroodi suhtes). Määrati kindlaks  $\text{O}_2$  redutseerumisprotsessi limiteerivad staadiumid (madalal temperatuuril on aeglane nii massiülekanne kui ka laenguülekanne, ning  $T \geq 650^\circ\text{C}$  on põhiliselt tegemist aeglase laenguülekandega) ja erinevate limiteerivate staadiumide aktivatsioonenergia, formaalne ülekandekoeffitsient  $\alpha$  ja vahetusvool  $j_0$ . Leiti, et mainitud parameetrid sõltuvad oluliselt nii katoodi keemilisest koostisest ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ) kui ka elektrolüüdist ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ). Lisaks sellele sõltuvad eelpool nimetatud parameetrid aktivatori kontsentratsioonist  $x$  nii katoodis kui elektrolüüdis (joonis 4) [Lust jt, 2005abc].



Joonis 4.

Hapniku redutseerimise ja transpordi summaarse aktivatsioonenergia sõltuvus elektroodi potentsiaalst kõrgtemperatuursete kütuseelemendi erinevate pool-elementide jaoks, mille koostis on näidatud joonisel.

Massiülekaneprotsessi analüüs näitas, et tegemist on hapnikuioonide nn anomaalse difusiooni juhtumiga, kus elektroodi pindkihis esineb nn piiratud paksusega difusioonikiht ning madalal elektroodipotentsiaalil leiab aset  $O^{2-}$ -ioonide akumulereumine (adsorptsioon/absorptsioon) katoodi pindkihis (st anomaalne difusioon adsorbeerivate faaside vahelisele piirpinnale) [Lust jt, 2005abc].

Anorgaanilise keemia õppetoolis jätkati elektrit juhtivate polümeeride omaduste eksperimentaalset ja kvantkeemilist uurimist [Alumaa jt, 2004; Tamm jt, 2005]. Selgitati välja erinevate dopantide mõju elektrit juhtivate polümeeride (põhiliselt polüpirrooli) omadustele. Samuti taastati vesiniku katoodse eraldumise kineetika alane uurimistöo nikli monokristalli tahkudel, kasutades selleks kaasaegset *in situ* STM/AFM ja elektrokeemilise impedantsi mõõtmise meetodikat.

Kogutud eksperimentaalsete andmete teoreetilisele analüüsile tuginedes on ilmunud või aktsepteeritud 65 *Current Contents*'is ja 5 *Chemical Abstracts*'is refereeritavat artiklit. Kaitstud on 7 doktoritööd ning rohkesti magistritööid. Seega võib viimase viie aasta elektrokeemia-alaseid uurimistöid lugeda igati edukaks.

## VIITED

Alumaa, A., Hallik, A., Maeorg, U., Sammel-selg, V., Tamm, J. 2004. Potentiometric properties of polypyrrole bilayers. *Electrochem. Acta*, 49, 1767-1774.

Arulepp, M., Permann, L., Leis, J., Perkson, A., Rumma, K., Jänes, A., Lust, E. 2004. Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor. *J. Power Sources*, 133, 320-328.

Jänes, A., Lust, E. 2005. Organic carbonate — organic ester based non-aqueous electrolytes for electrical double layer capacitors. *Electrochem. Comm.*, 7, 510-514.

Jänes, A., Permann, L., Nigu, P., Lust, E. 2004. Influence of solvent nature on the electrochemical characteristics of nanoporous carbon | 1 M

$(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$  electrolyte solution interface. *Surface Sci.*, 560, 145-157.

Kallip, S., Lust, E. 2005. *In situ* STM studies of Bi(111) electrodes in aqueous electrolyte solutions. *Electrochem. Comm.*, 7, 863-867.

Kasuk, H., Nurk, G., Lust, K., Lust, E. 2003. Adsorption kinetics of uracil on the bismuth single crystal planes. *J. Electroanal. Chem.*, 550-551, 13-31.

Kruusma, J., Banks, C. E., Lust, E., Keis, H., Nei, L., Compton, R. G. 2004. Electroanalytical determination of zinc in human blood facilitated by acoustically assisted double extraction. *Electroanalysis*, 16, 596-598.

Laes, K., Nurk, G., Väärtnõu, M., Lust, K., Jänes, A., Lust, E. 2004. Adsorption of tetrabutylammonium cations on Bi(011) plane. *J. Electroanal. Chem.*, 569, 241-256.

Lust, E. 2002. Electrical double layers. Double layers at single crystal and polycrystalline electrodes. Bard, A. J., Stratman, M. *Encyclopedia of Electrochemistry*. Vol. 1. Wiley, 188-224.

Lust, E., Kallip, S., Möller, P., Jänes, A., Sammel-selg, V., Miidla, P., Väärtnõu, M., Lust, K. 2003. Influence of surface charge density on the electrochemically derived surface roughness of Bi electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) E175-E184.

Lust, E., Möller, P., Kivi, I., Nurk, G., Kallip, S. 2005. Electrochemical characteristics of  $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ ,  $Pr_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$  and  $Gd_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$  on  $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$  electrolyte. *J. Solid State Electrochem.*, 9, 882-889.

Lust, E., Möller, P., Kivi, I., Nurk, G., Kallip, S., Nigu, P., Lust, K. 2005. J. Optimisation of the cathode composition for the intermediate temperature SOFC. *Electrochem. Soc.*, 152, A2306-A2308.

Lust, E., Nurk, G., Kallip, S., Kivi, I., Möller, P. 2005. Electrochemical characteristics of  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} | La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta} + Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$  half-cell. *J. Solid State Electrochem.*, 9, 674-683.



Nerut, J., Möller, P., Lust, E. 2004. Electroreduction of hexacyanoferrate(III) anions on electrochemically polished Cd(0001) plane. *Electrochim. Acta*, 49, 1597-1604.

Tamm, T., Tamm, J., Karelson, M. 2005. Complexes of oligopyrrole dications with inorganic anions: a comparative theoretical HF/post-HF study. *Synth. Metals*, 149, 47.

Thomberg, T., Nerut, J., Jäger, R., Möller, P., Lust, K., Lust, E. 2005. The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate ions on single crystal cadmium and bismuth electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 582, 130-143.

Thomberg, T., Nerut, J., Lust, K., Lust, E. 2004. The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate anion on electrochemically polished Cd(0001) plane. *Electrochim. Acta*, 49, 1271-1279.

# ANORGAANILISED POOLJUHTÜHENDID JA ELEKTRIT JUHTIVAD POLÜMEERID – ÜHESKOOS JA ERALDI UUTE VÄLJUNDITE OTSINGUL

*Andres Öpik*

Tallinna Tehnikaülikooli materjaliteaduse instituut

Materjaliteadus- ja tehnoloogia on valdkonnad ilma milleta ei kujuta tänapäeval tehnoloogia arengut ette ükski arenenud tööstusriik. Samas on aga väga raske üheselt ja ammendavalt määratleda neid kitsamaid valdkondi, mida materjaliteadus ja -tehnoloogia hõlmavad. Piisavalt näiteid võib tuua nii keemilise tehnoloogia, biotehnoloogia, metallide tehnoloogia kui ka paljudest teistest kitsamatest teadusvaldkondadest. Seega on tegemist tõeliselt interdistsiplinaarse teadusvaldkonnaga. Materjaliteadust ja -tehnoloogiat on loomulik seostada nende materjalide funktsionaalsete omadustega, mis pakuvad praktilise kasutamise võimalusi pea kõikides eluvaldkondades.

Käesolevas ülevaates antakse pilt TTÜ materjaliteaduse instituudi füüsikalise keemia õppetooli teadlaste Kalju Loti, Tiit Nirgi, Sergei Bereznevi, Igor Golovtsovi, Jekaterina Reuti ja Vitali Sõritski poolt tehtud töödest klassikaliste anorgaaniliste pooljuhtühendite ja uute, elektrit juhtivate polümeermaterjalide keemiliste ja füüsikaliste omaduste uuringutest ning nende materjalide kooskasutamise võimalustest uute funktsionaalsete materjalide ja elektronseadiste loomiseks.

Koostöös Enn Mellikovi ja pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetooli teadlastega oleme seadnud üheks suureks eesmärgiks jõuda välja uute rakendusteni pooljuht-päikeseenergeetikas, mis on kindlasti üheks alternatiiviks inimkonna üha suureneva energiavajaduse rahuldamisel looduslike energia kandjate põletamise kõrval. Meie uuringute alusidee põhineb klassikalise füüsikalise keemia probleemiseadel – mida on vaja teha materjali valmistamise tehnoloogilise protsessi juhtimiseks, et saa-

da etteantud füüsikaliste ja keemiliste omadustega lõpptulemust? Ainuüksi materjali valmistamisega ei saa aga piirduda, väga intrigeeriv on kontrollida ka selliselt valmistatud materjale mitmesugustes funktsionaalsetes seadistes – olgu see siis fotovoltmuundurites päikeseenergeetikas, keemiliste ja bioloogiliste keskkonnatundlike sensorite valmistamisel või p-n siirete loomisel potentsiaalsete uute seadiste jaoks.

## ELEKTRONMATERJALIDE OMADUSTE TERMODÜNAAMILINE MODELLEERIMINE

Igasugust keemilisel reaktsioonil põhinevat tehnoloogilist protsessi on võimalik kirjeldada teatud hulga iseloomulike seostega (võrranditega). Peaaegu alati on võimalik leida ka selle protsessi lõpptulemust kirjeldavaid füüsikalisi suurusid. Samuti on klassikalise keemilise termodünaamika mõistes alati olemas vähemalt kolm olulist tehnoloogilist protsessi mõjutavat parameetrit – P (rõhk), T (temperatuur) ja X (koostis). Kui nüüd õnnestub siduda omavahel matemaatilisel lõpptulemust kirjeldavad füüsikalised suurused ja protsessi mõjutavad parameetrid süsteemi kirjeldavate võrranditega, on piisava hulga lähteandmete olemasolul korral teoreetiliselt võimalik modelleerida mis tahes tehnoloogilist protsessi. Soovitud lõpptulemuseks oleks etteantud omadustega elektronmaterjalid ja protsessi võiks tinglikult nimetada termodünaamiliseks modelleerimiseks. Ükski teoreetiline modelleerimine aga ei ole tõsiseltvõetav ilma selle praktilise kontrolli võimaluseta.

Lihtsaim mõõdetav füüsikaline parameeter on tavaliselt elektrijuhtivus. Seega teoreetiliste arvu-

tuste tõesuse kontrollimiseks on lihtsamal juhul vaja mõõta materjalide elektrijuhtivust sõltuvalt materjalide valmistamise protsessi (üldjuhul tehnoloogilise protsessi) parameetritest. Sellist meetodilist lähenemist on elektronmaterjalide uurimisel ja valmistamisel materjaliteaduse instituudi teadlaste poolt kasutatud aastakümneid. Aegade jooksul on oluliselt täienenud materjalide loetelu alates klassikalistest  $A_2B_6$  (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe) tüüpi elektronmaterjalidest ja jõudes tänaseks välja anorgaaniliste vask-indium halkogeniidsete kolmikühenditeni, elektrit juhtivate polümeerideni (polüparafenüleen, polüpürrool, polüaniliin jt) kuni juba nimetatud klassikaliste ühendpooljuhtmaterjalide ühendamiseni mitmekihilisteks struktuurideks koos elektrit juhtivate polümeeridega.

Elektronmaterjalide termodünaamilise modelleerimise skeem on kirjeldatud järgneval joonisel 1. Protsessi edukus sõltub suurel määral sellest kui võrd täpselt on süsteemi struktuuri võimalik kirjeldada ja kui palju ning kui usaldatavad on struktuurielementide termodünaamilisi omadusi kirjeldavad olekufunktsioonid.

Samas ükski teoreetiline uurimus ei ole tõsine, kui ta ei ole praktikas kontrollitav. Meie instituudis on välja töötatud ja kümneid kordi kontrollitud katsete meetodika, mis võimaldab nii suhteliselt kõrgel temperatuuril ( $500\text{--}1200^\circ\text{C}$ ) kui ka madalatel temperatuuridel (vedela lämmastiku temperatuur) materjalide elektrijuhtivust mõõta ja seega ka termodünaamilise modelleerimise tulemusi praktiliselt kontrollida.

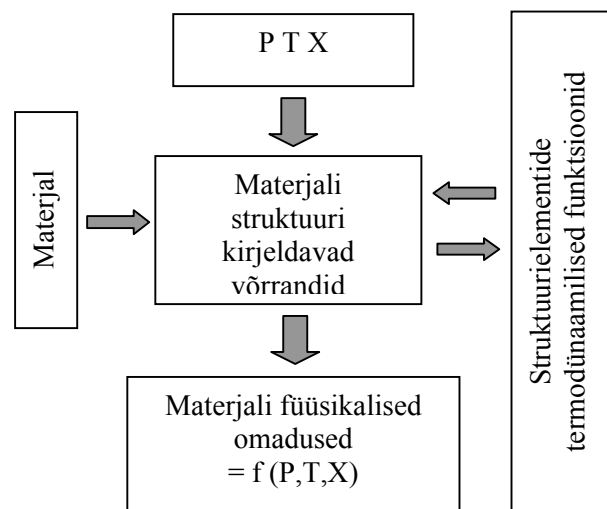
Sellise teoreetilise ja praktilise lähenemise alusel oleme läbi uurinud rea klassikalisi ühendpooljuhtmaterjale ja kontrollinud seda ka polüparafenüleeni näitel elektrit juhtivate polümeeride puhul.

#### ZnS DEFEKTSTRUKTUURI UURINGUD

ZnS kuulub klassikaliste ühendpooljuhtmaterjalide hulka ja pakub iseäranis huvi tänu võimalusele juhtida ZnS defektstruktuuri nii, et on võimalik saavutada kas n- või p-tüüpi elektrijuhtivusega materjali. Kuidas aga valida lähtetingimusi ja mil-

line on sel juhul materjali defektstruktuur, on jätkuvalt paljude uurijate meelisteemaks, sundides edasi arendama defektide uurimise teoreetilist ja ka praktilist suunda. Käesolevaks ajaks on maailmas jõutud järeldusele, et olemasolevad ühendpooljuhtmaterjalide valmistamise tehnoloogiad ja uurimismeetodid on lähedal oma laele. Edasi viivad vaid kardinaalselt uued tehnoloogilised võtted kristallides toimuva omakompensatsiooni "üleka-valdamiseks" ja looduslike energeetiliste barjääride ületamiseks. Sellisteks võteteks on näiteks mitme lisandiga "koosleegerimine" ja defektide keemilise difusiooni uurimine, eeldades kõrgendatud kontsentratsiooniga aktseptordefektide tasakaalu kinnikülmutamist.

Uued eksperimentaalsed võtted eeldavad samuti uut tüüpi lähenemist defektide tasakaalu teoreetilisele arvutamisele. Jõudmaks aga selle järelduseni tuli aastakümnete jooksul läbi teha arvukalt mõõtmisi ja arvutusi, kus erinevate meetoditega uuriti põhjalikult nii puhaste kui ka legeritud pooljuhtmaterjalide defektstruktuuri.

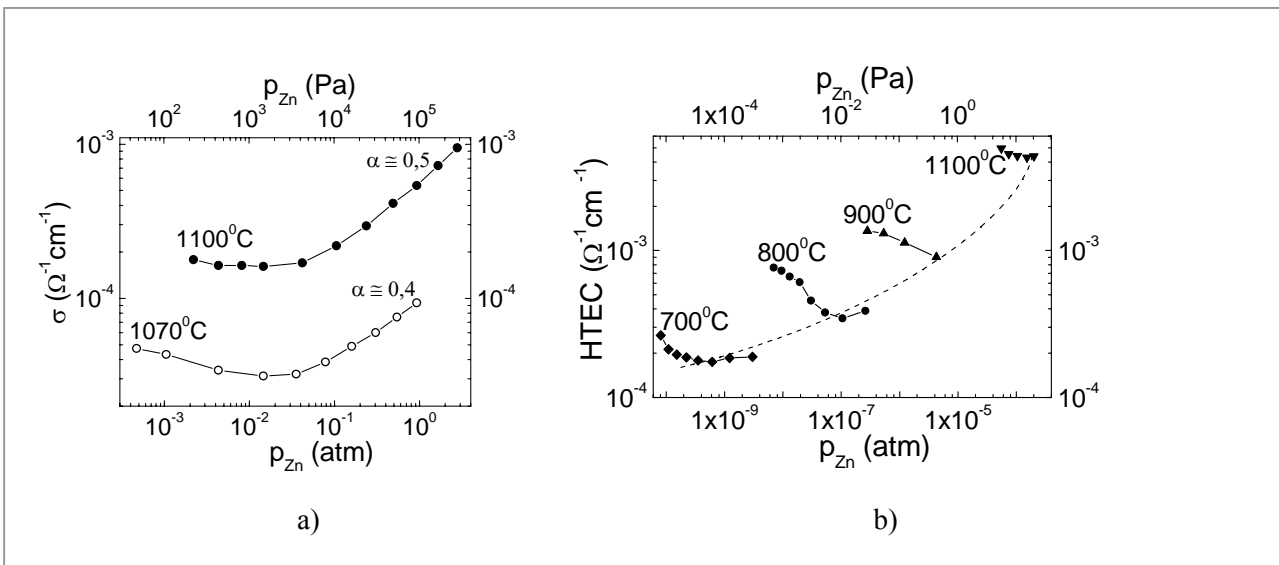


Joonis 1. Elektronmaterjalide termodünaamilise modelleerimise põhimõtted [Mellikov, Öpik, 1999].

Pooljuhtmaterjalide defektstruktuuri uurimise üheks kättesaadavamaks meetodiks on läbi aegade olnud ja on ka täna kõrgtemperatuurse elektri juhtivuse (KTEJ) uurimine. Aastatel 1999–2001 füüsikalise keemia õppetoolis läbiviidud teadustööde tulemusena näidati ära mitmed elektronmaterjalide defektstruktuuri moodustumise seaduspärasused nii puhastes kui ka legeeritud pooljuhtühendites, pöörates sealjuures enim tähelepanu ZnS defektstruktuurile [Lott jt, 2001c].

Uuringute tulemusena pakuti esmakordselt välja defektstruktuuri käsitlus nii puhtas kui ka vase ning hõbedaga legeeritud tsinksulfiidis, võttes arvesse antistruktuurkorrastamatust [Lott jt, 2001a, 2002]. Selle tulemusena leiti lahendus ka paljudele probleemidele, mis seni raskendasid p-n siirete loomist ZnS-s. Joonisel 2 on esitatud legeerimata ZnS KTEJ isotermid sõltuvalt tsingi ja väävli aururõhust, mis kokkuvõtlikult kirjeldavad antistruktuurkorrastamatuse tekkimist nii puhtas kui ka legeeritud ZnS-s.

Nagu joonisest 2 nähtub, võib legeerimata ZnS KTEJ isotermid jagada ligikaudu kolmeks piirkonnaks. KTEJ isotermi positiivse kalde muutumine 0-kaldeks keskmistel  $p_{Zn}$  väärtustel on seletatav sellise juhtivusmehhanismi tekkega, mis sisaldab lisaks elektronidele ka märkimisväärselt auke. Negatiivne kalle on omakorda seletatav aukude kontsentratsiooni jätkuva suurenemisega ja nii tekib p-tüüpi juhtivusega piirkond. Selline p-tüüpi juhtivusega piirkond ilmneb kõikidel KTEJ isotermidel ja on seletatav tavalisele võre-asendile vastupidise asetusega ehk antistruktuurse korrastamatusega, mis viib väävli aatomid tsingi võre-asendisse  $S_{Zn}$ . Tsingi aururõhu kasvades selliste defektide osakaal kahaneb märgatavalt. Analoogiliselt eelnevaga võib ka vase ja hõbedaga legeeritud ZnS defektstruktuuri selgitada antistruktuurkorrastamatuse mudeliga [Lott jt, 2001a, 2002]. Seega on määratletud tehnoloogilised tingimused temperatuuri, komponentide aururõhu ja lisandite kontsentratsiooni mõjul erineva juhtivuse tüübiga ZnS valmistamiseks.

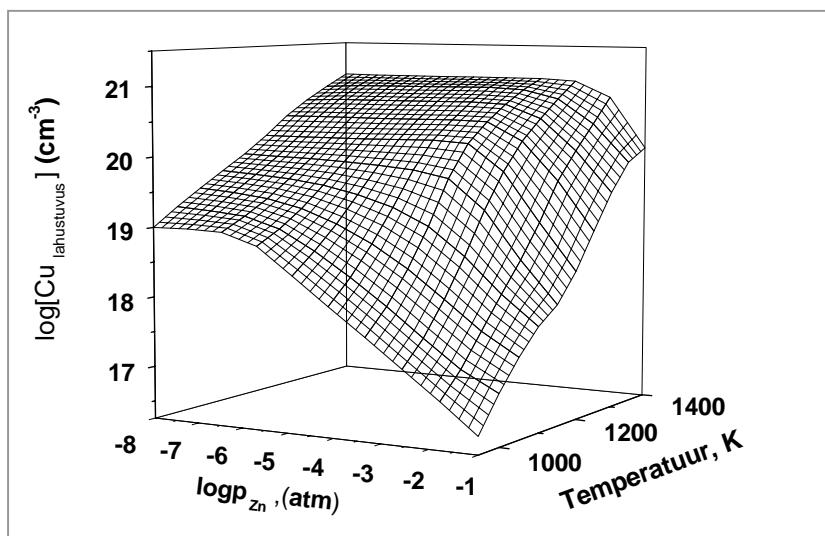


Joonis 2.

a) Legeerimata ZnS KTEJ isotermid mõõdetuna tsingi aururõhul  $p_{Zn}$  faasiüleminekust kõrgematel temperatuuridel; b) legeerimata ZnS KTEJ isotermid, mõõdetuna küllastatud väävli aururõhul (väävli aururõhu  $p_{S_2}$  väärtused on esitatud  $p_{Zn}$  kaudu) [Lott jt, 2001c].

Legeeritud ZnS defektstruktuuri uuringutel tuleb kindlasti arvestada ka lisandite lahustuvust. Sageli on elektrijuhtivuse ülempiir määratud lisandite lahustuvuse ülempiiriga, mis limiteerib kõrge elektrijuhtivusega materjalide valmistamist. Seega eeldavad korrektsed legeeritud materjalide defektstruktuuri uuringud ka lisandite lahustuvuse uurimist sõltuvalt komponendi aururõhust ja temperatuurist. Vase lahustuvus tsinksulfiidis sõltuvalt

tsingi aururõhust ja temperatuurist on esitatud joonisel 3. Siit nähtub, et vase lahustuvus sõltub tsingi aururõhust analoogiliselt elektrijuhtivusega ning langeb tsingi aururõhu suurenemisel [Lott, Nirk, 1999]. Seega vase lahustuvuse ülempiir ongi määratud temperatuuriga, kuid vastupidiselt legeerimata ZnS elektrijuhtivusele hakkab teatud tsingi aururõhust alates elektriliselt aktiivse vase osakaal vähenema.



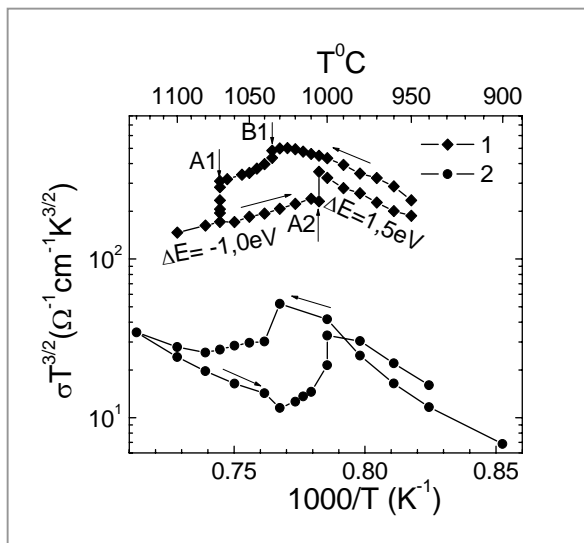
Joonis 3. Vase lahustuvus tsinksulfiidis sõltuvalt tsingi aururõhust ja temperatuurist [Lott, Nirk, 1999].

Kõrge elektrijuhtivusega  $A_2B_6$  ühendite saamiseks kasutatakse legeerimiseks tavaliselt doonortüüpi defekte tekitavaid lisandeid (CdSe:Al, CdSe:Ga, CdSe:In, ZnSe:In, ZnS:Al, ZnS:Ga ja ZnS:In). Doonorlisanditega legeeritud materjalide KTEJ mõõtmistest selgub, et elektronide kontsentratsioon on määratud doonorlisandi kontsentratsiooniga, kuid maksimaalse võimaliku elektrijuhtivuse saavutamiseks tuleb analoogiliselt vase või hõbedaga legeeritud materjalidega arvestada lisandite lahustuvust [Lott jt, 2001b, 2003b, 2004].

Defektide tasakaalu täpne juhtimine eeldab kahte tüüpi lisandite kasutamist ja nn “kooslegeerimist” (joonis 4). Kahte tüüpi lisandeid sisaldav ühend on aga füüsikalis-keemiliselt oluliselt keerulisem, kuna materjali omaduste kirjeldamisel tuleb arvestada lisaks temperatuurile ja põhikomponendi auru-

rõhule ka mõlema lisandi lahustuvust. Suure lisandi hulga tõttu tuleb arvestada kahest ja kolmest defektist koosnevate assotsiaatide tekkega.

Nagu jooniselt nähtub, on kahe lisandiga legeeritud ZnS KTEJ isobaarid küllaltki komplitseeritud, sisaldades kolme iseloomulikku temperatuuripiirkonda A1, B1 ja A2. Kui madalamatel temperatuuridel võib eeldada lisanddefektide assotsiaatide ja omadefektide domineerimist, siis temperatuuri tõusul (piirkonnad A1 ja B1) ilmneb mõlema lisandi käitumine doonorina ning lisaks avaldab mõju ka ZnS faasimuutus [Lott jt, 2003a]. Seega puhta lahendi leidmine sellises keerulises süsteemis on raske ning nõuab täiendavate uurimismeetodite, nagu difusiooni uurimine või ühe lisandi kontsentratsiooni “kinnikülmutamine”, kasutamist.



Joonis 4. “Koslegeeritud” ZnS:Cu:Cl KTEJ elektrijuhtivuse temperatuursõltuvused. 1 – kõrgetel Zn aururõhkudel ja 2 – madalatel Zn aururõhkudel [Lott jt, 2003a].

Vaatamata eri aegadel kerkinud probleemidele on ZnS KTEJ ja lisandite lahustuvuse uurimise meetodika koos teoreetilise analüüsiga olnud jätkuvalt meie alusuuringute üheks nurgakiviks. Analoogilist lähenemist oleme nüüdseks edukalt rakendanud ka elektrit juhtivate polümeermaterjalide puhul. Järgnevalt mõningaid näiteid nende materjalide valdkonnast.

#### ELEKTRIT JUHTIVAD POLÜMEERMATERJALID – VÄLJAKUTSE KLASSIKALISTELE POOLJUHTMATERJALIDELE?

Viimasel aastakümnel teostatud elektrit juhtivate polümeermaterjalide uurimistulemuste alusel võib järeldada, et elektrit juhtivad polümeermaterjalid (EJP) on hõivamas olulist kohta ülalkirjeldatud traditsiooniliste elektronmaterjalide kõrval. Vaatamata küllaltki põhjalikele EJP füüsikaliste ja keemiliste omaduste uuringutele on siiski paljud, eriti individuaalsetele materjalidele omased, probleemid veel lahendamata. Kasutades ühendpooljuht-

materjalidega analoogilist katsetamethodikat, on Igor Golovtsov tänaseks põhjalikult uurinud polüparafenüleen (PPP) kui ühe meie “mudelobjekti” füüsikalisi ja keemilisi omadusi ning leidnud, et polüparafenüleenil on märkimisväärne füüsikaliste ja keemiliste omaduste stabiilsus, eriti kõrgendatud temperatuuridel. Samuti on elektrit juhtiva PPP valmistamise ja legerimise tehnoloogia suhteliselt lihtne, mis võimaldab saada nii n-kui ka p-tüüpi elektrijuhtivusega materjali piisavalt kõrge elektrijuhtivusega [Golovtsov, Öpik, 1996]. Benseeni oksüdeeriva katioonse polümerisatsiooni teel valmistatud pulbrilise polüparafenüleen kasutamine mitmekihilistes struktuurides õhukeste kiledena on aga äärmiselt keeruline. Suhteliselt lihtne on valmistada õhukesi kilesid elektrokeemilise sünteesi abil polüpürrool (PPy) ja polüaniliini (PANI). Nimetatud EJP elektriliste omaduste stabiilsus, eriti kõrgematel temperatuuridel, jääb aga kaugel maha PPP stabiilsusest. Meie uurimistööde tulemuste põhjal on esmakordselt välja pakutud võimalus kõrgtemperatuurse termilise käsitluse tulemusena valmistada kõrge elektrijuhtivuse ja stabiilsete elektriliste omadustega polüparafenüleen [Golovtsov, Öpik, 1996, 1999].

Uurides PPP legerimise kineetikat leidsime, et kõrge elektrijuhtivuse ja hea stabiilsusega halogeenidega legeritud polüparafenüleen valmistamiseks on optimaalne temperatuur 520°C järgneva kaheastmelise legerimisega samal temperatuuril. Selliselt töödeldud PPP kasutamise teeb eriti huvipakkuvaks võimalus kombineerida seda teiste elektrit juhtivate polümeermaterjalidega, nagu näiteks polüpürrool. Polüparafenüleenist ja polüpürroolist valmistatud mitmekihilised struktuurid ja komposiitmaterjalid on tänu polüparafenüleen lihsamisele oluliselt parema elektriliste omaduste stabiilsusega, parem on ka kihtide vaheline adhesioon [Golovtsov, Öpik, 2001]. Elektriliselt aktiivsete defektide tekkeenergiate analüüs lubab järeldada, et elektrijuhtivuse mehhanism halogeenidega legeritud polüparafenüleenis on selgitatav polaronide ja bipolaronide tekkega [Bereznev jt, 2001; Golovtsov, Öpik, 2001].

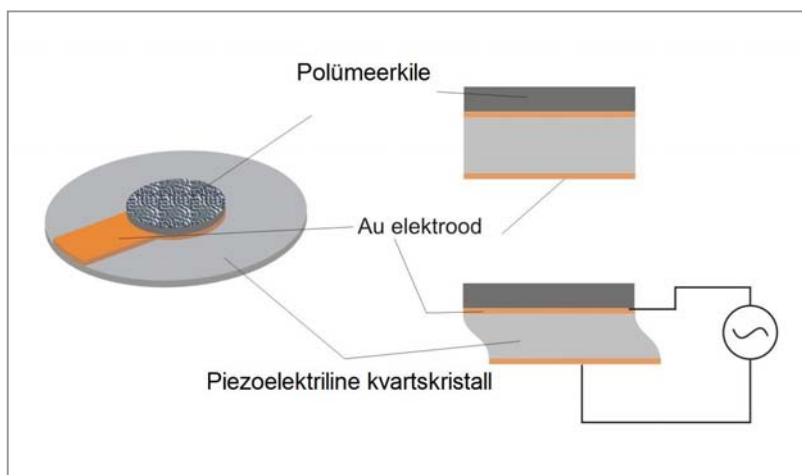
## ELEKTRIT JUHTIVATE POLÜMEERIDE OMADUSTE UURIMINE JA RAKENDAMINE FUNKTSIONAALSETE MATERJALIDENA

Elektrit juhtivate polümeermaterjalide füüsikaliste ja keemiliste omaduste uurimine on võimaldanud välja tuua rea huvitavaid ja nendele materjalidele omaseid funktsionaalseid omadusi. Kombineerides neid omadusi tundlike analüüsimeetoditega on võimalik saavutada oluliselt paremaid tulemusi nii klassikalistes analüüsi valdkondades kui ka hoopis uute suundade arendamisel.

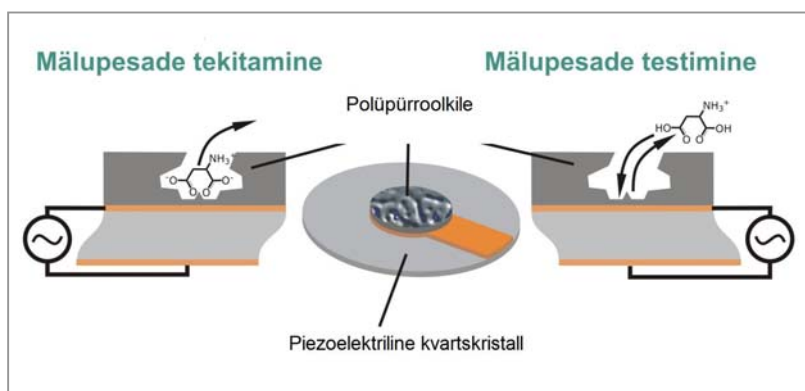
Näiteks EJP sadestamine väga tundlikele piezoelektrilistele kvarstkristallidele ning sagedusarakteristikute mõõtmine sõltuvalt keskkonna tingimustest avab hoopis uued võimalused keskkonnanalüütilisteks mõõtmisteks.

Koostöös Helsingi Tehnikaülikooli korrosiooni ja materjalikeemia laboratooriumiga on Vitali Sõritski juhtimisel välja töötatud kombineeritud meetod elektrokeemilise sünteesi protsessil toimuvate redoksprotsesside detailsemaks uurimiseks [Syritski jt, 1999, 2001]. Piezoelektriliste kvartskristallide sagedusarakteristikute (EQCM) ja elektrijuhtivuse muutuste samaaegne uurimine sõltuvalt elektrokeemilise polarisatsiooni potentsiaalst võimaldab palju paremini kirjeldada redoksprotsesse ja sünteesida etteantud omadustega elektrit juhtivaid polümeermaterjale.

Kvantitatiivse EQCM meetodi kombineerimisel traditsiooniliste elektrokeemiliste uurimismeetoditega õnnestus näidata, et polüpürrooli redoksprotsessis osalevad laengute kompenseerimisel nii anioonid kui ka katioonid.



Joonis 5.  
EJP materjalidega kaetud piezoelektrilise kvartskristalli resonantsageduse mõõtmise põhimõtteline skeem.



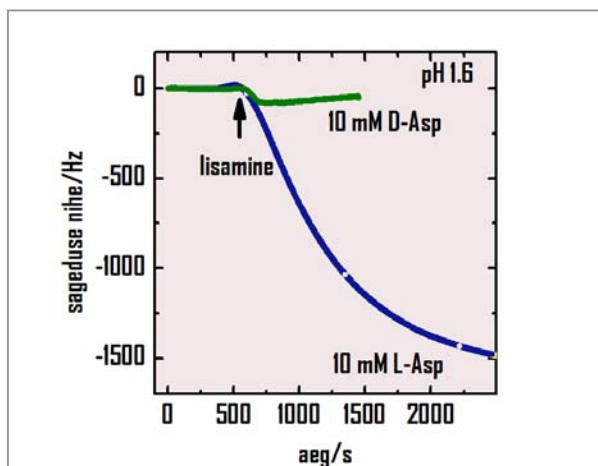
Joonis 6.  
Pürrooli elektrokeemiline polümersatsioon L-aspartaamhappe (PPy/L-Asp) juuresolekul 1M NaOH vesilahuses.

EQCM mõõtmiste kombineerimisel elektrijuhtivuse mõõtmistega õnnestus välja arvutada laengukandjate liikuvus erinevate anioonide ja kationidega legeritud polüpürroolkiles [Syritski jt, 2003, 2004].

Koostöös Ungari TA Tehnilise ja Analüütilise Keemia Laboratooriumiga uuriti EJP legerimise protsessi ferrotsüaniididega, kasutades skaneerivat elektrokeemilist mikroskoopiat (SECM) ja EQCM tehnikat [Syritski jt, 2005].

Viimasel ajal kiiresti arenev molekulaarse jäljendamise “molecular imprinting” meetod (MIP) on saanud võimsaks vahendiks sihtmolekulide äratundmisel. Elektrit juhtivad polümeersed materjalid on ka selles valdkonnas osutunud perspektiivseteks. Osutub, et viies läbi polümeeri sünteesi nn “jäljendatava” molekuli juuresolekul, mis pärast sünteesi eemaldatakse (nn väljapesemine) enda põhiasendist, tekivad põhimaterjalis nn “mälupesad”, mis hiljem tühjadena on võimelised uuesti selektiivselt erinevatest lahustest siduma “jäljendatud” molekule.

Laiemalt on võimalik valmistada MIP materjale erineva selektiivsusega mitmesuguste ainete suhtes, nagu näiteks ravimite enantiomeerid, pestitsii-



Joonis 7. Resonantsageduse muutuse sõltuvus ajast oPPy/L-Asp kilega kaetud EQCM pinnal lahuses, mis sisaldab L-Asp ja D-Asp stereoisomeere.

did, hormoonid, toksiidid, peptiidid, ja nukleiinhapped. Selline omadus muudab MIP materjalid väga perspektiivseteks ainete analüütilisel lahutamisel, rakendamisel keemiliste ja biosensoritena ning sorbentidena.

Meie katsed näitasid, et kvantitatiivse EQCM meetodi rakendamine, kasutades polüpürrooli baasmaterjalina, osutus paljulubavaks ka nn “jäljendatud mälupesade” valmistamisel. Teostades polüpürrooli elektrokeemilist sünteesi lahusest, mis sisaldab L-aspartaamhapet, on võimalik sünteesiprotsessi parameetreid valides valmistada nn “üleoksüdeeritud polüpürrooli”, milles on tekkinud vastavad “mälupesad”.

Testides molekulaarselt “jäljendatud” oPPy/L-Asp kilede selektiivsust potentsiodünaamilises režiimis erineva pH väärtusega lahustes, mis sisaldasid sihtmolekuli stereoisomeere (L- ja D-Asp), leidsime, nagu nähtub jooniselt 7, et oPPy/L-Asp kile on oluliselt suurema tundlikkusega L-Asp suhtes võrreldes D-Asp-ga.

#### ELEKTRIT JUHTIVAD POLÜMEER-MATERJALID PÄIKSEENERGEETIKAS

Traditsiooniliste fossiilsete kütuste hinnad tõusevad tänapäeva maailmas lausa pidurdamatult. See sunnib järjest tõsisemalt pöörama tähelepanu alternatiivsetele energiaallikatele. Hinna kõrval on jätkuvalt oluline silmas pidada ka keskkonnaprobleeme. Päikesenergeetika on selles võistluses üheks perspektiivseks võimaluseks. Igal juhul õigustab ta ennast spetsiifilistes rakendustes, kus pole veel esialgu vaja suuri võimsusi. Samas on tänapäeval ka päikesenergeetika puhul aktuaalne odavamate materjalide otsimine, mis muude positiivsete omaduste korral võimaldaks alandada nende hindu. Elektrit juhtivad polümeermaterjalid on tänaseks sellesse valdkonda jõudnud ning suhtelise odavuse, aga ka plastilisuse tõttu tegeldakse nende materjalide rakendamisega päikeseelementides intensiivselt. Kombineerides EJP materjale anorgaaniliste pooljuhtmaterjalidega võib seega valmistada hübriidseid päikeseelementide struktuure, milles EJP materjal võib olla alternatiivseks ma-



terjaliks traditsioonilistele “puhverkihi” või “akna” materjalidele.

Meie uurimisgrupp Sergei Bereznevi juhtimisel on seadnud endale eesmärgiks uurida ja valmistada elektrit juhtivatest polümeeridest – polüparafenüleenist, polüpürroolist või polü(3,4-etüleendioksütiofeenist) (PEDOT) – ja anorgaanilistest vaskindium halkogeniididest (CICH = CuInS(Se)) hübriidseid õhukesekilelisi struktuure, eesmärgiga kasutada neid uute odavate, suurepinnaliste ja elastsete fotovolt (PV) päikesepatareide elementidena [Bereznev, 2003; Bereznev jt, 2001, 2003, 2004, 2005ab; Kois jt, 2005].

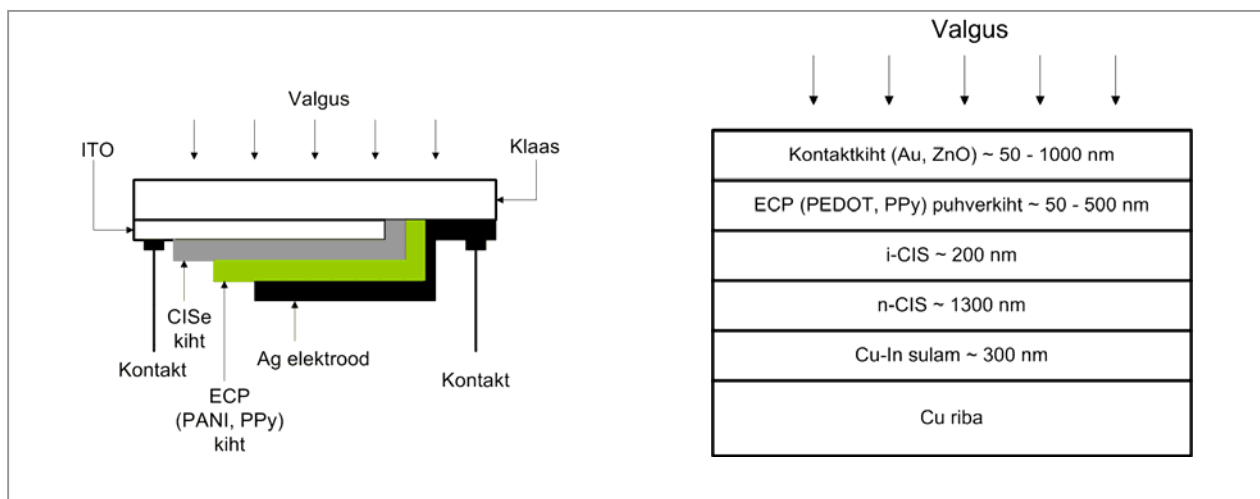
Joonisel 8 on esitatud erinevaid meie poolt valmistatud ja testitud hübriidseid anorgaanilis-polümeerseid struktuure.

Füüsikalised mõõtmised kinnitasid, et n-CISe/p-ECP kihtide vahel moodustub n-p üleminek. Võrreldes PANI struktuuridega olid PPy struktuuridel paremad füüsikalised näitajad, kuid ka nende puhul jäi kasutegur siiski alla 1% [Bereznev, 2003; Bereznev jt, 2002]. Üks edaspidise töö eesmärke on asendada praegune peamiselt tasapinnaline kontakt ruumilise kontaktiga ECP/CICH komposiidi baasil.

Uuringud näitasid hübriidsete päikeseelemendi struktuuride fotovolt-omaduste paranemist kui PPy puhverkihi sünteesiprotsessi aktiveerida täiendava valgustamisega. Nagu nähtub jooniselt 9, võimaldab valgustamine alandada polümerisatsioonipotentsiaali ( $E = -200 \text{ mV}$ ), mis omakorda suurendab struktuuride nn “täiteastet” (*fill-factor*). Suurima “täiteastmega” struktuur Cu/CIS/PPy/i-ZnO/n-ZnO oli avatud vooluahela pingega  $V_{OC} = 509 \text{ mV}$  ja lühisvooluga  $I_{SC} = 6.45 \text{ mA/cm}^2$  [Bereznev jt, 2004, 2005b].

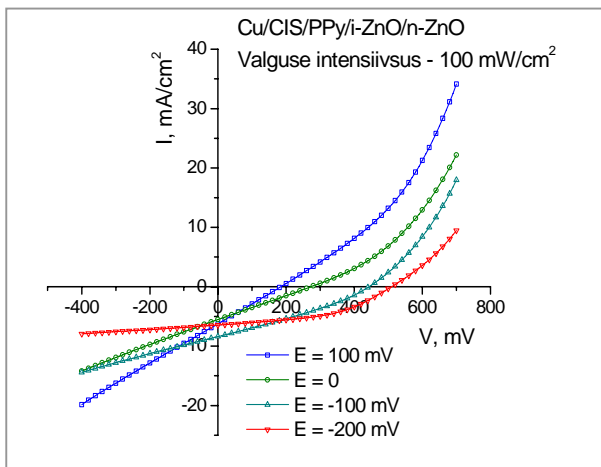
Huvitavaks osutus puhverkihis PPy asendamine polüetüleendioksütiofeeniga (PEDOT-PSS), millel on parem elektriliste omaduste stabiilsus ja valguse neeldumiskoeffitsient. Väga oluline on ka kontaktmaterjali valik. Leidsime, et päikeseelemendi valmistamisel on eelistatav kasutada ülemise kontaktina vaakumis termiliselt aurustatud kulda, mis on ribadena PEDOT-PSS kilel [Bereznev, 2003; Bereznev jt, 2003, 2005].

Nagu nähtub jooniselt 10, oli suurima kasuteguriga struktuur Cu/CIS/PEDOT-PSS/Au kullast ribakontaktiga avatud vooluahela pingega  $V_{OC} = 510 \text{ mV}$ , lühisvooluga  $I_{SC} = 20,2 \text{ mA/cm}^2$  ja kasuteguriga  $\eta = 4,1 \%$ .

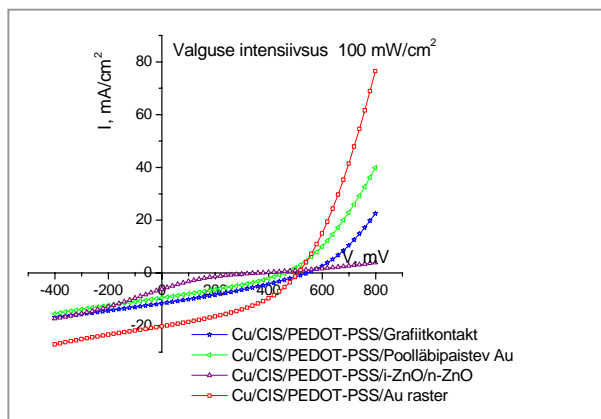


Joonis 8.

Hübriidsed õhukesekilelised anorgaanilis-polümeersed p-n struktuurid. Parempoolsel skeemil on EJP kasutusel “puhverkihina”.



Joonis 9. Erinevatel polümeerisatsioonipotentsiaali väärtustel valmistatud Cu/CIS/PPy struktuuride I-V sõltuvused [Bereznev jt, 2004, 2005b].



Joonis 10. Erineva voolukontaktiga hübriidsetele Cu/CIS/PEDOT-PSS struktuuride I-V sõltuvused [Bereznev jt, 2005a].

Meie uurimistulemustest võib järeldada, et hübriidsete struktuuride valmistamisel on oluline roll mitte ainult struktuuri komponentide füüsikalistel ja keemilistel omadustel vaid ka elektriliste kontaktide kvaliteedil eri kihtide vahel. Kontakti kvaliteet sõltub erinevate valmistamise meetodite valikust.

Varieerides erinevaid tehnoloogilisi lahendusi võib valmistada erinevate omadustega fotoelekt-

rilisi struktuure hübriidsete polükristalliliste anorgaaniliste pooljuhtide vask-indium-halkogeniidide (CIS) ning juhtivate polümeeride PANI, PPy ja PEDOT-PSS baasil ning jõuda tulemusteni, kus mitmetes spetsiifilistes rakendustes on omaduste ning hinna suhe konkurentsivõimeline.

## KOKKUVÕTTEKS

Alustades klassikaliste ühendpooljuhtmaterjalide uuringuid aastakümneid tagasi ning mõnevõrra hiljem täiendades materjalide valikut elektrit juhtivate polümeeridega, oleme tänaseks jõudnud mõlemaid suundi arendades huvitavate ja perspektiivsete lahendusteni nii anorgaaniliste, polümeersete kui ka anorgaanilis-polümeersete hübriidsete struktuuride näol. Anorgaaniliste ühendpooljuhtmaterjalide ja elektrit juhtivate polümeeride füüsikaliste ja keemiliste omaduste süvauuringud on toonud esile nende materjalide huvitavad funktsionaalsed omadused, mis on leidnud väljundid nii klassikalise keemilise analüüsi valdkonnades kui ka keskkonnatundlike sensoritena. Kombineerides nimetatud materjale omavahel mitmekihiliste struktuuridena ja komposiididena on võimalik saada erineva juhtivuse tüübiga üleminekuid, mis omakorda laiendavad oluliselt fotoelektriliste seadiste valmistamise võimalusi ning kasutamist erinevates praktilise elu valdkonnades.

## KIRJANDUS

- Bereznev, S. 2003. Solar Cells Based on Polycrystalline Copper-Indium Chalcogenides and Conductive Polymers. PhD Thesis on Natural and Exact Sciences. TTU Press, Tallinn.
- Bereznev, S., Golovtsov, I., Öpik, A. 2001. Electrical properties of polyaniline and polypyrrole bilayer structures. Synth. Met., 121, 1-3, 1415-1416.
- Bereznev, S., Kois, J., Mellikov, E., Öpik, A., Meissner, D. 2002. CuInSe<sub>2</sub>/Polypyrrole photovoltaic structure prepared by electrodeposition. Proc. of Seventeenth European Photovoltaic Solar Energy Conference (München, Germany, October 22-26, 2001), 1, 160-163.

- Bereznev, S., Konovalov, I., Kois, J., Mellikov, E., Öpik, A. 2003. CuInS<sub>2</sub>/PEDOT photovoltaic structure. Materials Research Society Symposium Proc. Organic and Polymeric Materials and Devices, 771, 243-248.
- Bereznev, S., Konovalov, I., Kois, J., Mellikov, E., Öpik, A. 2004. Polypyrrole electrodeposition on inorganic semiconductors CuInSe<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub> for photovoltaic applications. Macromol. Symp., 212, 1, 287-292.
- Bereznev, S., Konovalov, I., Öpik, A., Kois, J. 2005a. Hybrid CuInS<sub>2</sub>/polypyrrole and CuInS<sub>2</sub>/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) photovoltaic structures. Synt. Met., 152, 81-84.
- Bereznev, S., Konovalov, I., Öpik, A., Kois, J., Mellikov, E. 2005b. Hybrid copper-indium disulphide/polypyrrole photovoltaic structures prepared by electrodeposition. Solar Eng. Mater. Solar Cells, 87, 197-206.
- Golovtsov, I., Öpik, A. 1996. Conducting polyparaphenylene prepared by high temperature doping. Proc. Eston. Acad. Sci. Eng., 2, 1, 107-123.
- Golovtsov, I., Öpik, A. 1999. High temperature diffusion of halogens and alkali metals into polyparaphenylene. Synth. Met., 101, 1-3, 463-464.
- Golovtsov, I., Öpik, A. 2001. Temperature-dependent conductivity of polyparaphenylene/polypyrrole multilayer structures. Synth. Met., 121, 1-3, 1363-1364.
- Kois, J., Bereznev, S., Raudoja, J., Mellikov, E., Öpik, A. 2005. Glass/ITO/In(O,S)/CuIn(S,Se)<sub>2</sub> solar cell with conductive polymer window layer. Solar Eng. Mater. Solar Cells, 87, 657-665.
- Lott, K., Nirk, T. 1999. High temperature conductivity in the phase transition region. J. Cryst. Growth, 197, 485.
- Lott, K., Nirk, T., Raukas, M., Volobujeva, O., Öpik, A., Vishnjakov, A. 2001a. High temperature electrical conductivity in the Ag solubility limit region in ZnS and in CdSe. Int. J. Inorg. Mat., 3, 8, 1295.
- Lott, K., Nirk, T., Shinkarenko, S. 2004. High temperature electrical conductivity in ZnS:Al and CdSe:Al. Solid State Ionics, 173, 83-87.
- Lott, K., Raukas, M., Volobujeva, O., Vishnjakov, A., Grebennik, A. 2001b. High temperature electrical conductivity in Ga and In solubility limit region in ZnS. Int. J. Inorg. Mat., 3, 8, 1345.
- Lott, K., Törn, L., Volobujeva, J., Leskelä, M. 2001c. High temperature electrical conductivity in undoped ZnS. Physica B, 308-310, 1, 932.
- Lott, K., Törn, L., Volobujeva, J., Leskelä, M. 2002. High temperature electrical conductivity of Cu-doped ZnS. Phys. Stat. Sol.(b), 229, 1, 361.
- Lott, K., Volobujeva, O., Nirk, T., Törn, L., Öpik, A., Gorohova, E. 2003. High temperature electrical conductivity of codoped ZnS and CdSe. Physica B, 340-342, 263.
- Lott, K., Volobujeva, O., Öpik, A., Nirk, T., Törn, L., Nöges, M. 2003. High temperature electrical conductivity in donor-doped II-VI compounds. Phys. Stat. Sol.(c), 0, 618.
- Mellikov, E., Öpik, A. 1999. Thermodynamic modelling of electronic materials. Proc. Eston. Acad. Sci. Chem., 48, 1, 13-22.
- Syritski, V., Gyurcsányi, R. E., Öpik, A., Tóth, K. 2005. Synthesis and characterization of inherently conducting polymers by using scanning electrochemical microscopy and electrochemical quartz crystal microbalance. Synth. Met., 152, 133-136.
- Syritski, V., Idla, K., Öpik, A. 2004. Synthesis and redox behavior of PEDOT/PSS and PPy/DBS structures. Synth. Met., 144, 235-239.
- Syritski, V., Reut, J., Öpik, A., Idla, K. 1999. Environmental QCM sensors coated with polypyrrole. Synth. Met., 102, 1326-1327.
- Syritski, V., Öpik, A., Forsen, O. 2003. Ion transport investigations of polypyrroles doped with different anions by EQCM and CER techniques. Electrochim. Acta, 48, 1409-1417.
- Syritski, V., Öpik, A., Talo, A., Forsen, O. 2001. In-situ characterization of the polypyrrole films by EQCM and CER techniques. Synth. Met., 119, 309-310.

# TÜÜRITAVATE OMADUSTEGA LAHUSTID

*Mihkel Koel*

Tallinna Tehnikaülikooli keemiainstituut

## ALTERNATIIVSETE LAHUSTITE OTSIMINE

Kaasaegse keemia arengus on lisaks inimlikule uudishimule looduse tunnetamise vastu otsustavaks muutunud teised tegurid, mis on seotud tootmise ja produktidega:

- energiakulukate protsesside hind on märgatavalt tõusnud tänu energiahinna tõusule;
- kõrgendatud nõudmised materjalidele, mida traditsiooniliste tehnoloogiatega on raske saavutada, sunnivad otsima uusi töötlemismeetodeid;
- karmid looduskaitse-eeskirjad sunnivad tööstust otsima alternatiivseid jäätmekäitluse meetodeid;
- kasvanud hulk regulatsioone tavaliste tööstuslike lahustite kohta on suurendanud huvi mitteksohuliste keskkonnasõbralike alternatiivide leidmiseks.

Ökonoomika ja seadusandluse surve uute keskkonnasõbralikumate lahustite leidmiseks nii laboris kasutamiseks kui ka tehnoloogiliste protsesside arendamiseks on suur. Ühest küljest on paljude orgaaniliste lahustite kasutamine seotud otsese ohuga keskkonnale seoses nende lenduvuse ja tuleohtlikkusega, toksilisusega elusa looduse suhtes, kahjuga osoonikihile (eriti kloori ja fluori sisaldavate lahustite poolt). Teisest küljest on enamuse orgaaniliste lahustite kasutamise puhul raskusi nende utiliseerimisega pärast protsessi ja taaskasutusse võtmise on energiakulukas.

Silmas pidades keskkonnasõbralikkust sobivaid kandidaate asenduseks eriti palju ei olegi ning praeguseks on peatähelepanu koondunud veele ja süsinikdioksiidile. Samas on need lahustid omaduste poolest väga erinevad ning lahustite skaalal on vaja katta nendevaheline suur vahemik. Osutub, et kõrgematel rõhkudel ja temperatuuridel muu-

tuvad nii süsinikdioksiidi kui ka vee omadused väga iselaadselt, mis annab võimaluse häälestada lahusti omadusi rõhu ja temperatuuri muutmisega. Seega saaks ühe lahustiga läbi viia erinevaid protsesse võimalikult laial skaalal.

## LAHUSTID ÜLEKRIITILISES OLEKUS

Iga aine olekudiagrammil on vedeliku ja aurufaasi tasakaalukõveral, st keemiskõveral olemas lõpppunkt – kriitiline punkt, kust algab ülekritiline piirkond. Kriitilises punktis on vedelik ja selle aur eraldamatud ning on kadunud erinevus vedela ja gaasilise oleku vahel. Kriitilisest olekust kõrgemal olevat ainet, st mille rõhk ja temperatuur on nende kriitilistest väärtustest kõrgemad, nimetatakse ÜLEKRIITILISEKS FLUIDUMIKS, tema olekut aga nimetatakse ülekritiliseks olekuks (foto 1).



Foto 1.

Vedeliku ja gaasi piirpinna kadumine üleminekul ülekritilise olekusse.

Kriitilisest punktist kõrgematel rõhkudel ja temperatuuridel muudavad temperatuuri ja rõhu muutused ainult fluidumi tihedust, kuid ei põhjusta ülekritilise fluidumi üleminekut vedelasse või gaasilisse faasi. Ainete segude puhul on olukord kriitiliste punktide ja ülekritiliste piirkondade määramisel sageli väga komplitseeritud, kuid see ei mõjuta kõige olulisemat – gaasilise ja vedela oleku eristamatust. Kriitilise punkti parameetrid

on iga aine jaoks ainulaadsed (vt tabel) ja aine struktuurist lähtudes puudub praegu täpne teooria nende ennustamiseks.

Tabel  
Mõnede ainete kriitilised parameetrid

Lahusti	Kriitiline temperatuur, °C	Kriitiline rõhk, atm	Tihedus kriitilises punktis, g/cm <sup>3</sup>
propaan	96,8	42,0	0,220
metanool	240	79,9	0,272
vesi	374	218	0,315
süsinikdioksiid	31,1	72,8	0,468
ammoniaak	132	111	0,235
kseenoon	16,6	57,6	1,113
floroform	25,9	46,9	0,52

Ülekriitilises olekus on võimalik lahusti omadusi reguleerida gaasisarnasest kuni vedelikusarnaseni, muutes rõhku ja/või temperatuuri, ning fluidumi jaoks on võimalikud sellised vahepealsed tihedused, mida ei saavutata kriitilisest madalamatel rõhkudel ja temperatuuridel. Kriitilise punkti ümbruses vastavad väikeste rõhu ja temperatuuri muutustele suured muutused fluidumi tiheduses ja ka muudes füüsikalistes omadustes, nagu näiteks viskoossus, difusioon, dielektriline läbitavus, soojusjuhtivus jms.

Ülalöeldust on näha, et ülekriitiliste fluidumite omadused on tavalistest lahustitest erinevad, mis võivad anda eelised nende kasutamisel ekstraktsioonil või reaktsioonikeskkonnana, kuna kombineeruvad gaasisarnased massi ülekandeomadused ja vedelikusarnased lahustamise omadused. Sellele lisaks saab neid omadusi laiades piirides muuta ja tulemuseks on lahusti lahustamisvõime varieerimine. Siit tuleneb fluidumi kasutamisel ekstrahendina võimalus selektiivseks ekstraktsiooniks ühe ja sama lahustiga.

#### KESKKONNASÕBRALIK SÜSINIKDIOKSIID

Süsinikdioksiidi (CO<sub>2</sub>) uurimise ajalugu on üsna pikk, ulatudes keskaega. Tõsiste praktiliste lahen-

dusteni ja tööstusliku kasutamiseni jõuti aga XX sajandi esimesel poolel ning siin võib öelda, et praktiline rakendamine käis teadusest ees.

Süsinikdioksiidi kasutamine tänu suhteliselt madalatele kriitilistele parameetritele, on seotud veel üsna mitme kasuliku aspektiga:

- olles tootmisprotsesside kaasprodukt, on ta odav ja kergesti puhastatav, saamaks lisanditevaba lahustit, millest ei jää ekstrakti mingeid kahjulikke jääke;
- ta on mittetoksiline lahusti, mille kasutamine ei põhjusta keskkonnale lisakoormust;
- ta on keemiliselt suhteliselt inertne lahusti ning temaga töötamisel puudub plahvatus- ja süttimisoht, üldjuhul kasutatakse suletud süsteeme, mis välistavad hapniku osalemise protsessis;
- lahusti mittepolaarsust saab kergesti muuta selliste orgaaniliste lisanditega nagu alkoholid.

Pidades silmas ülekriitilises olekus CO<sub>2</sub> kasutamist, saame eriti ekstraktsiooni puhul olulise eelise: protseduur lahusti eraldamiseks on väga lihtne. CO<sub>2</sub> on normaaltingimustel gaas ning selle eraldamine ekstraktist toimub lihtsalt normaaltingimustele üleminekul. Muidugi tuleb tehnilisest küljest arvestada suurt rõhkude vahet ja gaasisegu jahutamist sellisel üleminekul. Eeliseks võib lugeda ka protsessi suhtelist energiasäästlikkust. Energiat on vaja ainult ülekriitilise oleku saavutamiseks, ekstrakti saamiseks ei ole vaja läbi viia selliseid protsesse nagu destillatsioon või lahusti aurustamine. Samas on seadet lihtne kohandada ekstraktsiooniks erinevate ainetega või segudega, samuti kasutada CO<sub>2</sub> koos modifikaatoriga.

Ülekriitilist CO<sub>2</sub> kasutatakse suures ulatuses taimse materjali ekstraheerimisel, kuna see võimaldab hoiduda klassikaliste meetodite puudustest, nagu termiline lagunemine, hüdrolüüs, lahusti jäägid. Kohviubadest ja teest kofeiini eraldamine, humalate ekstraheerimine ja taimedest maitseainete eraldamine on kõige suurema toodangumahuga valdkonnad, kus ülekriitilise CO<sub>2</sub> kasutamine orgaaniliste lahustite asendajana on leidnud tööstuslikku rakendust. Laboris kasutatakse ülekriitilist CO<sub>2</sub> taimede keemilise koostise iseloomustami-

seks [Orav jt, 1998; Sokolova jt, 2005]:

- ekstraktsiooni saagised on piirides 3–150mg/g kuivaine kohta;
- iga taim annab unikaalse koostisega ekstrakti;
- ekstrakti koostis sõltub ekstraktsiooni tingimustest (rõhk, temperatuur);
- ülekritiliste lahustitega saadud ekstraktid erinevad klassikalistest eeterlikest õlidest.

On leitud [Vaher, Koel, 2003; Menaker jt, 2004], et ekstraktide ja eeterlike õlide antibakteriaalne ja antioksüdatiivne aktiivsus on erinev, mis on ilmselt tingitud mõne polüfenoolse ühendi heast lahustuvusest CO<sub>2</sub>-s. Eriti rikkad antioksüdantide poolest on marjadest saadud ekstraktid. Nad võivad osutada toiduainetetööstusele nii vajalike looduslike antioksüdantide allikaks. Tehniliselt kergesti realiseeritav fraktsioneeriv ekstraktsioon teeb selle ülesande suhteliselt lihtsaks. Suure kapitalimahukuse tõttu on otstarbekas kasutada CO<sub>2</sub> lisaks ekstraheerimisele muudes rollides, nagu kindlate produktide isoleerimine, segude fraktsioneerimine, rakendamine keskkonnana, milles toimub konverteerimine produktiks, kasutades sobivaid katalüsaatoreid.

Ülekriitiliste fluidumite omaduste varieeritavus on rakendust leidnud väga peene struktuuriga ja ühtlase tera suurusega pulbrite valmistamiseks, mis omab olulist tähtsust farmaatsias kasutatavate materjalide jaoks. Antisolventefekt ja ümberkristallimine on sellised protsessid, kus orgaanilise lahusti asendamine CO<sub>2</sub>-ga annab keskkonnasõbraliku efekti. Pihustamisel saab oluliselt varieerida tööparameetreid ja sellega ka tekkivate osakeste suurust ning morfoloogiat.

Üheks valdkonnaks, kus kasutatakse lahusteid suures koguses, on keemiline puhastus. Siin võimaldavad CO<sub>2</sub> omadused lahustina edukat rakendust ning on olemas ka esimesed tööstuslikud näited orgaaniliste lahustite asendamise mitmesuguste puhastusmeetodite juures:

- riiete keemiline puhastus;
  - peenmehaanika puhastamine;
  - trükkplaatide puhastamine mikroelektroonikas.
- Lisaks võimalusele häälestada töö parameetreid

on siin positiivseks küljeks ka CO<sub>2</sub> keemiline inertsus, mis aitab ületada materjalide sobimatust ning võimalikku korrosiooni. Kasutades ülekritilist CO<sub>2</sub> koos sobiva kompleksimoodustajaga saab kõrvaldada metalli-ioone ka vesilahustest.

Kuivatamist ülekritilise CO<sub>2</sub>-ga kasutatakse mahtmaterjalide – arogeelide – valmistamisel.

Selleks, et saavutada võimalikult väikese tihedusega arogeel, on vaja seda kuivatada nii, et tahke faasi struktuur kuivatamise käigus ei muutuks. Normaalingimustel vedeliku aurustumisel põhjustavad meniski alanemisel tekkivad kapillaarjõud poorides suuri pingeid, mis paremal juhul vähendavad geeli poorsust, halvemal juhul aga põhjustavad õrna tahke struktuuriosa lagunemist. Meniskit aitab vältida solvendi vahetus ülekritilises olekus CO<sub>2</sub>-ga. Kui ekstraktsioonil on vedelfaas geelist ära juhitud ja geeli täies ulatuses täidab ülekritiline fluidum, langetatakse rõhk atmosfäärirõhuni ja jahutatakse maha ekstraktor. Sellist ülekritilises olekus CO<sub>2</sub>-ga “kuivatamist” kasutatakse nii orgaaniliste kui ka anorgaaniliste arogeelide saamisel.

Intensiivselt uuritakse ja arendatakse tööstuslikke rakendusi CO<sub>2</sub> kasutamiseks reaktsiooni keskkonnana, kasutades tema omaduste lihtsat varieerimist reaktsioonikeskkonda reagentide viimiseks ja produktide eraldamiseks. Eriti perspektiivne on see hüdrokeenimisreaktsioonide puhul, sest CO<sub>2</sub> lahustab väga hästi vesinikku.

Tuleb arvestada, et ainete omadused ning käitumine kõrgematel rõhkudel ja temperatuuridel on suhteliselt väheuuritud valdkond ja nõuab spetsiaalset aparatuuri. Tööstuse jaoks on ülekritilises olekus lahustite kasutuselevõtmine otsustav uuendus ning seotud kapitalmahutustega, mis tuleb kompenseerida saadava ekstrakti unikaalsuse, protsessi suurema efektiivsuse ning loodusesõbralikkusest saadava kasuga.

#### VESI KÕRGETEL RÕHKUDEL JA TEMPERAATUURIDEL

Kõige keskkonnasõbralikum lahusti on vesi. Seda kasutatakse palju, kuid samas otsitakse rakendus-

tel uusi lähenemisi. Osutub, et vee omadused kriitilise oleku ümbruses erinevad oluliselt nendest, mis on normaaltingimustel. Vee kriitiline punkt on suhteliselt kõrgel temperatuuril ja rõhul. Selle punkti ümbruses on vesi kokkusurutav, väikeste temperatuuri ja rõhu muutustega kaasnevad suured muutused tiheduses ja dielektrilistes omadustes, mis omakorda põhjustavad suuri muutusi ainete lahustuvuses ja happe-aluse tasakaalus.

Kriitilisele olekule lähedastel rõhkudel ja temperatuuridel vesi on intensiivse uurimise objekt ning juba on ilmunud ka esimesed pooltööstuslikud kasutusalaad:

- jäätmete hüdrotermiline oksüdatsioon: nendel tingimustel hapnik lahustub hästi vees ning moodustub väga tugev oksüdeeriv keskkond, mida kasutatakse militaarjääkide (lõhkeained, mürgid) ning farmaatsiatööstuse ohtlike jääkide kahjutuks tegemiseks. See protsess on osutunud märksa energiasäästlikumaks kui kõrgtemperatuurne põletamine ja selle käigus ei teki lämmastikoksiide;
- hüdrotermiline kristallide kasvatamine;
- keraamika pihustamine: kuna vee kui lahusti omadused muutuvad, siis muutuvad ka mitmesuguste anorgaaniliste ainete lahustuvused suurtes piirides. Seega on võimalik lihtsalt rõhu või temperatuuri väikese muutuse juures saada korrapärase kujuga ja vajaliku suurusega kristalle või pulbreid;
- hüdrotermilised sünteesi reaktsioonid: välise parameetrite, nagu rõhk ja temperatuur, abil muudetakse keemiliste reaktsioonide läbiviimiseks reaktsiooni keskkonda ja sama lahustit kasutades viiakse läbi erinevaid reaktsioone.

#### EESTI PÕLEVKIVI EKSTRAKTSIOON JA KONVERSION LAHUSTITEGA ÜLEKRIITILISES OLEKUS

Nagu ikka uute meetodite ja võimaluste ilmnemisel, üritavad uurijad leida neile rakendusi kohalike maavarade ja ressursside ümbertöötamiseks. Nii on olnud ka kõikide ülalkirjeldatud lahustite korral.

Eestis on mõningaid võimalusi uuritud just läheduses meie peamise maavara – põlevkivi uurimisest. See keeruline objekt on heaks väljakutseks uute meetodite ja tehnoloogiate katsetamisel. Kaasajal kujuneb peamiseks eesmärgiks põlevkivist efektiivselt väärtuslikku keemiatööstuse toorainet saada, kusjuures arvestatakse kõrgendatud nõudeid keskkonnanahoiuks.

Endises Teaduste Akadeemia Keemia Instituudi põlevkivi osakonnas (nüüd Tallinna Tehnikaülikooli põlevkivi instituut) uuriti professor Ilmar Klesmenti juhtimisel üle kriitilises olekus lahustite (süsinikdioksiid, vesi, benseen, toluen jt) kasutamist põlevkivi kerogeeni käitlemiseks juba 1980datel aastatel. Nende uurimiste eesmärgiks oli põlevkivi orgaanilise osa struktuuri uurimine, kusjuures sellisel kerogeeni vedeldamisel loodeti saada spetsiifilist informatsiooni struktuurielementide kohta, mida teiste meetodite kasutamisel ei olnud võimalik saada. Autoklaavi katsetel saadi kerogeeni peaaegu täielik konversioon [Klesment, Nappa, 1980; Luik, Klesment, 1985]. Sel ajal polnud need uuringud Eesti põlevkivitööstusega seotud ning mingit tehnoloogilist huvi nad ei tekitanud. Kahjuks on olukord selliseks jäänud ka tänapäeval, kus informatsioon on vähe levinud ja mittepiisavalt on hinnatud nende meetodite keskkonnasõbralikkust. Kuigi on selge, et selle protsessi tulemusena saadav õli on hoopis erineva koosseisuga võrreldes poolkoksistamisel saadava õliga ning võib anda keemiatööstusele teist laadi toorainet.

Ülekriitilises olekus CO<sub>2</sub>-ga põlevkivi töötlemine madalamatel temperatuuridel annab analüütilist informatsiooni just kerogeeni maatriksiga mitte-seotud ekstraheeritava orgaanilise aine kohta, mille osa kukersiidis on 0,5–1,5% ja ilmselt ei paku tööstuslikku huvi, kuid aitab geokeemikuid põlevkivi algmaterjali ning geneesi uurimises [Koel, Bondar, 1998; Bondar jt, 1998]. Siin saadakse tulemus märksa kiiremlt ja väiksema lahusti kuluga kui standardiselt geokeemias kasutatava Soxhlet ekstraktsioonil orgaaniliste lahustitega, andes samaväärset informatsiooni.

Ülekriitilises olekus ekstrahentide kasutamise uurimine on jäänud laboritöö tasemele ning nende baasil on loodud laboris säästlikke analüüsi-meetodeid [Bondar jt, 2000].

## IOONSED VEDELIKUD

Kui vesi ja süsinikdioksiid on väga tuntud ained ning ka nende käitumist kõrgetel rõhkudel ja temperatuuridel hakati uurima juba kaua aega tagasi, siis viimasel ajal peaaegu kõik keemia ajakirjad vallutanud ioonsed vedelikud on üsna kaasaegne avastus.

Toatemperatuuril vedelate soolade ehk ionsete vedelike esimeseks esindajaks tuleb lugeda etüülammooniumnitraati  $[C_2H_5NH_3]^+ [NO_3]^-$ , mille sulamistäpp on  $12^\circ C$  ja mida tuntakse aastast 1914. Põhiliselt on need madala sulamistäppiga kvaternaarse lämmastiku või imidasooliumi soolad. Esmane huvi nende vastu tuli elektrokeemikutelt ja tähelepanu keskmesse tõusis nende soolade kasutamine elektrolüüdina alumiiniumiga galvaniseerimisel. Esimene selline süsteem teadustati ameerika teadlaste Hurley ja Wieri poolt, kes kasutasid etüülpüridiiniumbromiidi ja alumiiniumkloriidi segu. Tõsise kiirenduse ionsete vedelike arengusse andis 1982. aastal kahe tahke soola – 1-etüül-3-metüülimidiasooliumkloriidi ja alumiiniumkloriidi – segamisel saadud vedelik [Wilkes jt, 1982]. Seda süsteemi iseloomustab võimalus häälestada tema Lewis' alus-happe omadusi lihtsalt  $AlCl_3$  osaga segus vahemikus 33–67 mol%. Nende vedelike rakendust piirab oluliselt tundlikkus vee suhtes.

Toatemperatuuril koosnevad vedelad soolad ainult ionidest, on mittehüdraatsed aprotoonsed lahustid, kus eksisteerib teatud kindla paigutusega anioonide ja katioonide kolmemõõtmeline võrgustik, mis määrab ka vedeliku viskoossuse ja sulamistäpi. Praktiliselt puudub neil aururõhk ning üldjuhul on nad mitteplahvatavad ning mitteoksüdeerivad. Kahjuks puuduvad nende kohta veel põhjalikud toksikoloogilised uuringud, et anda lõplik hinnang ohutuse kohta.

Mitmed omadused teevad ioonsed vedelikud võimalikeks kandidaatideks uutele tehnoloogilistele lahendustele:

- on vedelas olekus laias temperatuurivahemikus (tüüpiliselt  $-40^\circ C$  kuni  $200^\circ C$ , mõned ka kuni  $350^\circ C$ );
- segunevad mitme orgaanilise lahustiga;
- võimelised lahustama orgaanilisi, anorgaanilisi ja metallorgaanilisi ühendeid;
- suurepärased elektrilised omadused: suur juhtivus, lai elektrokeemiline potentsiaalide vahemik, madaltemperatuurine elektrolüüt.

Kui vee ja süsinikdioksiidi puhul nende kui lahustite omaduste muutmiseks saab kasutada temperatuuri ja rõhu muutmist, siis ionsete vedelike puhul räägitakse rohkem keemilise varieerimise võimalustest. Vedelaid sooli on lihtne valmistada ja varieerida nende keemilist koostist – eraldi anioonset ja katioonset osa. Tulemuseks on muidugi erinevad ained, kuid suhteliselt lähedaste füüsikalise-keemiliste omadustega. Vaadeldes neid ühtse vedelate soolade klassina, võib siiski rääkida omaduste varieerimisest klassi piires.

Ioonse vedeliku katioonne osa määrab põhiliselt vedeliku füüsikalised omadused, anioonne osa aga rohkem keemilised omadused [Koel, 2000, 2005a]. Näiteks 1-butüül-3-metüülimidiasooliumi [BMIm] baasil saadavad soolad on väga erinevate omadustega:

- $[BMImCl][AlCl_3]$  – hügrooskoopne;
- $[BMIm]^+PF_6^-$  – hüdrofoobne;
- $[BMIm]^+CF_3COO^-$  – vees lahustuv.

Mitmed kloriidide baasil ioonsed vedelikud omavad Lewis' alus-hape omadusi, mida saab kontrollida kahe komponendi vahekorra valikuga. See teeb neist samaaegselt nii katalüsaatori kui ka reaktsiooni toimumiseks vajaliku keskkonna. Teada on  $[BMIm]Cl \cdot AlCl_3$  varieeruv käitumine, mis sõltub imidasooliumkloriidi ja alumiiniumkloriidi vahekorra:  $AlCl_3$  rikas ioonne vedelik (Lewis' hape) on väga reaktiivne.



Kõige rohkem uuritud ioonne vedelik 1-butüül-3-metüül imidasoolium heksafluorofosfaat  $[\text{BMIm}]^+\text{PF}_6^-$  on kindla stöhhiomeetrilise struktuuriga ja stabiilne õhu käes temperatuurini  $300^\circ\text{C}$ . Katsetest on selgunud selle lahustuvus orgaanilistes lahustites, mille dielektriline konstant on suurem kui 7. Erandiks on vesi, millega ta ei segune. Üheks heaks lahustiks ioonsetele vedelikele on atsetonitriil.

Siin võib edukalt moodustada kolmekihilise lahuse: heksaan-vesi-ioonne vedelik, mille selgemaks eristamiseks on lisatud solvatokroomset värvi Niiluse Punane (foto 2).

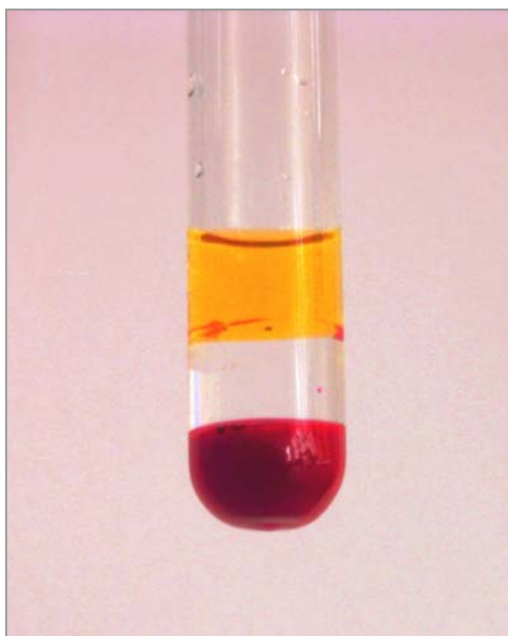


Foto 2.

Teravad piirpinnad erinevate vedelike vahel ja erinevad polaarsused (värv vees – keskmine kiht – ei lahustu).

Ionseid vedelikke (alumiiniumkloriidi baasil) on proovitud ka põlevkivi käitlemiseks [Koel jt, 2001; Koel, 2005b], kasutades vedelikku kui katalüsaatorit kerogeeni lagundamiseks. Need esialgsed uuringud viitavad siiski ainult võimalikule positiivsele tulemusele: kasutades ioonseid vede-

likke on võimalik lagundada kerogeeni märksa madalamal temperatuuril kui algab termiline lagunemine. Lahendamist ootavad ekstrakti eraldamise ja ioonse vedeliku taaskasutamise probleemid.

Ioonsetele vedelikele otsitakse rakendusi ka analüütilises keemias. Nende kasutamisel vedelikkromatograafias ja kapillaarelektroforeesis puhvrite lisanditena on vähe vahet, võrreldes tavaliste sooladega. Imidasooliumsoolade parema lahustuvuse tõttu orgaanilistes lahustites on neid aga sobivam kasutada mitte-vesilahustega elektroforeesis [Vaher jt, 2002ab] ning mittedissotsieeruvate ühendite korral on võimalik kasutada lahutusmehhanismina komplekside teket analüüdi ja puhvri komponendi vahel [Kuldvee jt, 2003].

Kõige paremini on suudetud ioonsete vedelike unikaalseid omadusi rakendada massispektrometrias, kus neid on võimalik kasutada nn MALDI maatriksitena (vajalik on homogeenne ja vaakumis mittelenduv, hästi UV kiirgust neelav aine). Sellest lähtudes pakuti idee kapillaarelektroforeesi ja massispektrometria ühendamise korral kasutada spetsiaalset ioonset vedelikku puhvri komponendina, mis peale lahusti eemaldamist töötab MALDI maatriksina. Sellised katsetused eraldatud süsteemide korral andsid häid tulemusi [Vaher, Koel, 2005].

Ioonsed vedelikud on niivõrd uus klass aineid, et nende uurimine on veel teataval akadeemilise uudishimu rahuldamise tasemel. Proovitakse läbi kõik vanad rakendused ja meetodid lootuses leida efektiivsuse tõusu või uusiprodukte. Statistika järgi ilmub maailmas iga päev 2–3 kirjatööd ioonsetest vedelikest ning toimub tõeline teaduslik võidujoos parima lahenduse leidmiseks.

## KOKKUVÕTTEKS

Ülekriitilised fluidumid ja ionsed vedelikud on tüüritavate omadustega lahustid, mille kogu potentsiaal on veel lõpuni avastamata, rääkimata rakendamisest. Siin on uurimisruumi nii Eesti keemikutele-teoretikutele kui ka tehnoloogidele, ja miks ka mitte ioonsete vedelike ning ülekritiliste fluidumite kooskasutamiseks.

## VIITED

- Bondar, E., Koel, M., Liiv, M. 1998. A Comparative Study of the composition of biomarkers in SFE and solvent extracts of oil shales. *Fuel*, 77, 3, 215-219.
- Bondar, J., Ljovin, S., Koel, M. 2000. Supercritical carbon dioxide extraction of Estonian oil shale. *Oil Shale*, 17, 3, 225-232.
- Klesment, I., Nappa, L. 1980. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. *Fuel*, 59, 2, 117-122.
- Koel, M. 2000. Physical-chemical properties of ionic liquids based on dialkyl-imidazolium cation. *Proc. Est. Acad. Sci. Chem.*, 49, 3, 145-155.
- Koel, M. 2005a. Solvatochromic probes within ionic liquids. *Proc. Est. Acad. Sci. Chem.*, 54, 1, 3-11.
- Koel, M. 2005b. Use of ionic liquids in oil shale processing. Chapter in *Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges and Opportunities; Transformations and Processes*. Rogers; R. D., Seddon, K. R. (eds.). ACS Symposium series 902, ACS, Washington, DC, pp 397.
- Koel, M., Bondar, E. 1998. Application of supercritical fluid extraction to organic geochemical studies. *Fuel*, 77, 3, 211-213.
- Koel, M., Ljovin, S., Hollis, K., Rubin, J. 2001. Using neoteric solvents in oil shale studies. *Pure&Appl. Chem.*, 73, 153-159.
- Kuldvee, R., Vaher, M., Koel, M., Kaljurand, M. 2003. Heteroconjugation-based capillary electrophoretic separation of phenolic compounds in acetonitrile and propylene carbonate. *Electrophoresis*, 24, 1627-1634.
- Luik, H., Klesment, I. 1985. Liquefaction of kukersite concentrate at 330-370°C in supercritical solvents. *Eesti TA Toim. Keemia*, 34, 4, 253-263. (in Russian).
- Menaker, A., Kravets, M., Koel, M., Orav, A. 2004. Identification and characterization of supercritical fluid extracts from herbs. *Comptes Rendus Chimie*, 7, 6-7, 629-633.
- Orav, A., Kailas, T., Koel, M. 1998. Simultaneous Distillation and extraction and Supercritical Fluid extraction for isolating volatiles and other materials from conifer needles. *J. Essent. Oil Res.*, 10, 387-393.
- Sokolova, M., Orav, A., Koel, M., Kailas, T., Müürisepp, M. 2005. Composition of the oil and supercritical fluid CO<sub>2</sub> extract of sweet gale (*Myrica gale* L.) fruits. *J. Essent. Oil Res.*, 17, 188-191.
- Vaher, M., Koel, M. 2003. The separation of polyphenolic compounds extracted from plant matrices using capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, 990,1-2, 225-230.
- Vaher, M., Koel, M. 2005. Specific background electrolytes for nonaqueous capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, 1068, 83-88.
- Vaher, M., Koel, M., Kaljurand, M. 2002a. Application of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids in non-aqueous capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, 979, 27-32.
- Vaher, M., Koel, M., Kaljurand, M. 2002b. Ionic liquids as electrolytes for nonaqueous capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 23, 3, 426-430.
- Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wilson, R. A., Hussey, C. L. 1982. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. *Inorg. Chem.*, 21, 3, 1263-1264.

# KOLLOID- JA KESKKONNAKEEMIA TARTU ÜLIKOOLIS

*Kaido Tammeveski, Toomas Tenno*  
Tartu Ülikooli füüsikalise keemia instituut

## ENSÜÜMIDEL BASEERUVATE BIOSENSORITE UURIMISEST

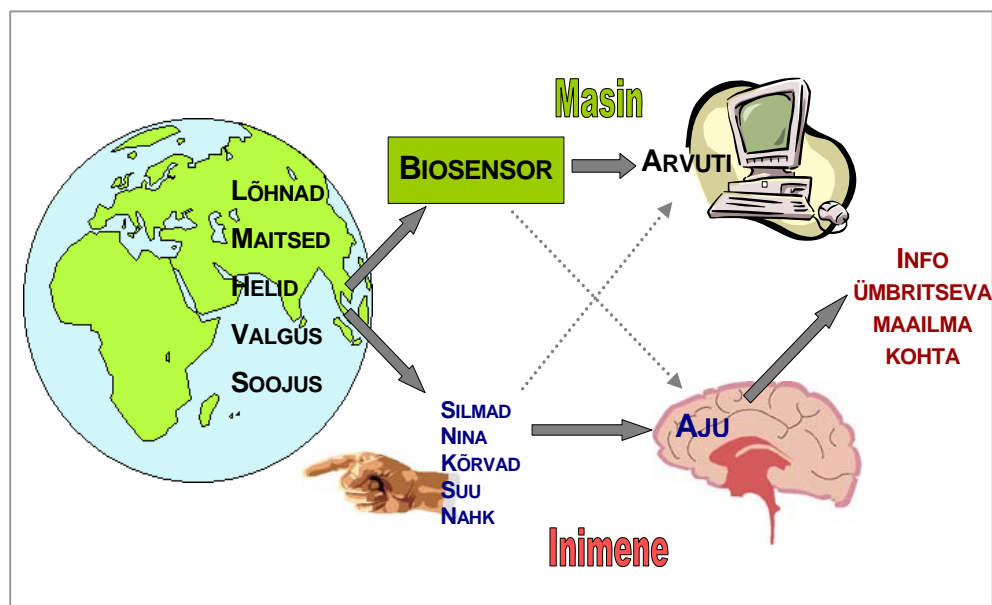
Biosensorid on analüütilised seadmed, milles mingi aine või ainete grupi suhtes selektiivselt toimuva keemilise reaktsiooni signaal muudetakse elektriliseks või mõneks muuks mõõdetavaks signaaliks, mille alusel leitakse määratava aine kontsentratsioon. Ensüümidel baseeruvate biosensorite konstrueerimiseks on kasutatud mitmesuguseid oksidoreduktaase ning erinevaid hapnikuandureid. Teadustöö põhirõhk on olnud biosensorsüsteemide tasakaaluseelse väljundsignaali iseloomustamisel ja modelleerimisel ning selle alusel substraatide kontsentratsioone iseloomustavate signaaliparameetrite leidmisel [Rinken, Tenno, 2001; Rinken, 2003]. Väljapakutud mudeleid on rakendatud glükoosi, kusihaape, laktaadi jt ainete määramiseks,

samuti on neid kasutatud mitmesuguste ensüümide aktiivsust inhibeerivate ainete määramiseks. Nii näiteks on uuritud võimalusi karbarüüli määramiseks türosinaasil põhineva biosensori abil ning pakutud välja meetodika karbarüüli määramiseks [Kuusk, Rinken 2003]. Samuti on uuritud antibiootikumide ja pesuainete jääkide määramist toorpiimas laktaadi biosensoriga. On leitud, et biosensorsüsteemide abil on võimalik iseloomustada ka erinevate antibiootikumide kooperatiivseid efekte [Rinken, Riik, 2005].

Biosensorite konstrueerimiseks on välja pakutud erinevaid tehnoloogilisi lahendusi, kusjuures niidukujulise bioaktiivse materjali kasutamisele biosensorites on välja antud patenditunnistus Eestis [Rinken jt, 2004] ning patenditaotlus on menetlemisel USAs.

Laialtlevinud elektrokeemiliste hapnikuandurite kõrval on uuritud ka TÜ Füüsika Instituudis konstrueeritud optiliste andurite kasutamist biosensorites ning signaali püstitumise seaduspärasusi sellistes süsteemides erinevate protsesside korral.

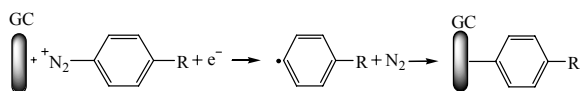
Joonis 1.  
Mis on biosensorid ja kuidas me saame neid kasutada.



On uuritud biosensorites kasutatavate ensüümide puhastamist erinevatest looduslikest allikatest [Vaarik, Rinke, 2004] ning ensüümide immobiliseerimist mitmesugustele tahketele kandjatele, nagu viilk, nailon ja valgulised kandjad. Immobiliseerimise iseloomustamiseks ja selle efektiivsuse uurimiseks ning immobiliseerimise optimeerimiseks on valgumolekulide visualiseerimiseks koostöös Füüsika Instituudiga kasutatud aatomjõumikroskoopiat (AFM) [Saal jt, 2001ab, 2002].

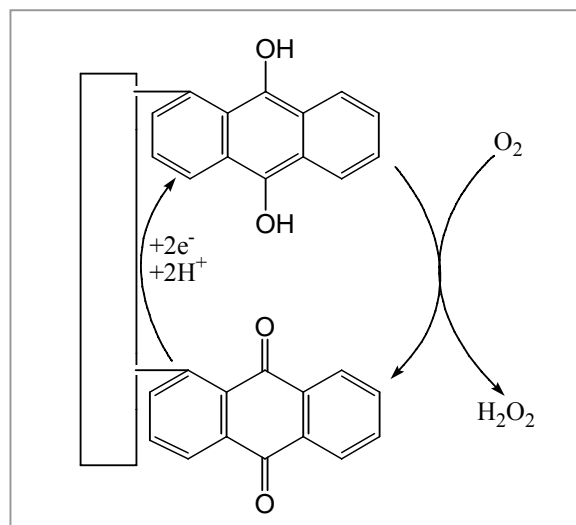
### KEEMILISELT MODIFITSEERITUD PINDADE UURIMINE

Pinna keemiline modifitseerimine loob suurepäraseid võimalusi uute omadustega materjalide väljatöötamiseks. Viimasel ajal on võetud kasutusele mitmeid uusi meetodeid süsinikelektroodide pinna modifitseerimiseks. Eriti perspektiivseks on kujunenud meetod, mis põhineb diasooniumisoolade elektrokeemilisel redutseerumisel. Selle protsessi skeem on järgmine:



Arüüldiasooniumisoola üheelektronilisel redutseerumisel moodustub arüülradiikaal, mis teises astmes seondub süsinikelektroodi (GC) pinnaga. Sellel meetodil saab modifitseerida ka teisi materjale. Diasooniumisoolade redutseerumise meetodit oleme kasutanud mitmesugusteokinoonide kovalentseks seondamiseks süsinikelektroodi pinnaga. Kinoonidega modifitseeritud elektroode kasutame hapniku elektrokatalüütilisel redutseerumisel vesinikperoksiidiks. Peroksiidi elektrokeemiline süntees põhineb keemilis-elektrokeemilisel mehhanismil (vt joonis 2).

Sellel meetodil on mitmeid eeliseid võrreldes traditsioonilise keemilise meetodiga, mida tänapäeval valdavalt kasutatakse peroksiidi tootmisel. Vesinikperoksiid on "roheline kemikaal", mille järele nõudlus maailmaturul järjest kasvab (aastatoodang on üle 2 miljoni tonni). Peroksiidi kasutatakse põhiliselt oksüdeerijana ja viimasel ajal on näha sel-



Joonis 2. Vesinikperoksiidi elektrokeemiline süntees antraokinooniga modifitseeritud elektroodil [Sarapuu jt, 2003].

get tendentsi asendada kloor mitmesugustes tehnoloogilistes protsessides palju keskkonnasõbralikuma vesinikperoksiidiga.

Oleme süstemaatiliselt uurinud hapniku redutseerumistokinoonidega modifitseeritud süsinikelektroodidel ja määranud selle reaktsiooni kineetilised parameetrid [Sarapuu jt, 2003, 2005; Vaik jt, 2004]. Üldine seaduspärasus on selline, et mida positiivsem onokinooni redokspotentsiaal, seda kõrgem on vastavaokinooni elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel [Vaik jt, 2004].

Kovalentset modifitseerimist oleme kasutanud tsütokroom c (cyt c) seondamiseks kuldelektroodi pinnale. Immobiliseeritud cyt c baasil töötav sensor võimaldab määrata superoksiidiooni ( $\text{O}_2^-$ ) kontsentratsiooni bioloogilistes vedelikes. Oleme välja töötanud superoksiidiooni-tundliku sensori matemaatilise mudeli [Tammeveski jt, 1998].

## NANOSTRUKTUURSETE ELEKTROODIDE UURIMINE

Sellealased uuringud algasid kümmekond aastat tagasi ja olid seotud vajadusega välja töötada mikroandur hapniku kontsentratsiooni määramiseks. Seejärel on põhjalikult uuritud õhukesekileliste väärismetallelektroodide elektrokatalüütilisi omadusi. Põhilist tähelepanu on pööratud hapniku redutseerumise kineetiliste seaduspärasuste väljaselgitamisele. Õhukesed metallkiled (Pt, Au jt) aurustati vaakumis klaassüsinikust alusmaterjalile. Nii valmistatud metallkiledele on iseloomulik saarelise kasvu mehhanism ja seega saame määrata osakeste keskmise suuruse õhemate katepakside korral (joonis 3).

Seejuures tõstatub fundamentaalse ja praktilise tähtsusega küsimus, kuidas sõltuvad nanostruktuursete elektroodide elektrokatalüütilised omadused osakese suuruselt. Õhukete plaatnakilede uurimisel saadud tulemused näitasid, et elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisel mõnevõrra langeb osakese suuruse vähenedes [Tammeveski jt, 1997]. Õhukete kuldkatete korral me sellist sõltuvust osakese suuruselt ei täheldanud [Sarapuu jt, 2001].

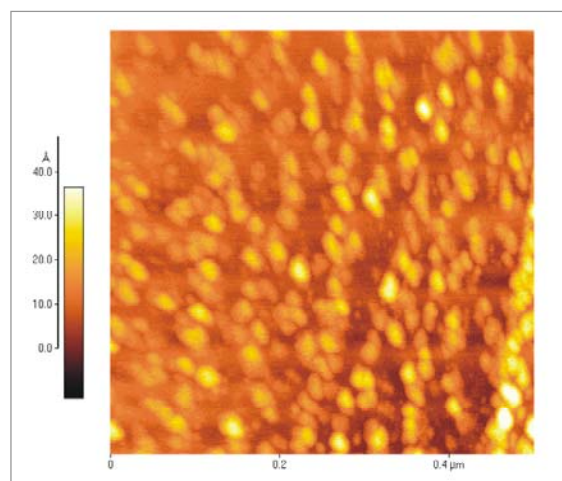
Lähiajal on plaanis teostada elektrokatalüütilised uuringud kolloidkeemilisel meetodil sünteesitud kulla nanoosakestega. Au nanoosakesed valmistatakse tsitraadiga redutseerumise ja Schiffrini meetoditel. Seejärel seondatakse need nanoosakesed klaassüsiniku pinnaga ja uuritakse saadud elektroodide elektrokatalüütilisi omadusi hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel.

## PIIRPINNA GAASILÄBILASKVUSE UURIMINE

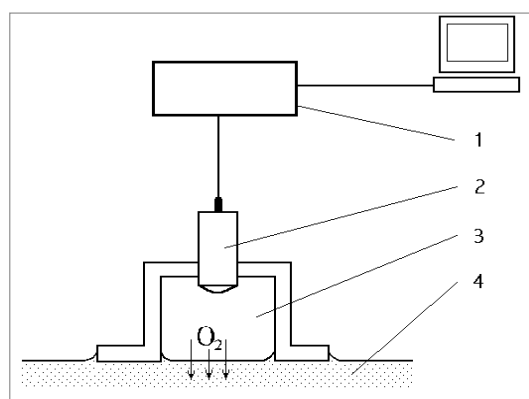
Gaaside massiülekanne läbi õhk-vesi piirpinna on määravaks teguriks paljudes looduslikes ja tehnoloogilistes protsessides. Uurimus sai alguse praktilisest vajadusest määrata reovee piirpinna takistust hapniku massiülekannele, mis määrab aeratsiooni-protsesside efektiivsuse reoveepuhastuses ja on seetõttu väga aktuaalne [Mölder jt, 1998]. Reoveepuhastites esineb olukordi, kus piirpinna massiüle-

kande takistuse suurenemisel pindaktiivsete ainete adsorptsiooni tõttu tekib raskusi nõutava hapnikusisalduse kindlustamisega aeratsioonibasseinis.

Hapniku massiülekanne mõõtmiseks läbi õhk-vesi piirpinna on välja töötatud uudse lahendusega elektrokeemilisel hapnikuanduril põhinev mõõtesead (joonis 4).



Joonis 3. Õhukese kuldkatete pinna aatomjõu mikroskoopiiline kujutis. Kõrgorienteeritud pürolüütilisest grafiidist alusele sadestatud Au kile nominaalne paksumus on 0,5 nm ja skaneeritava ala suurus 0,5×0,5 µm<sup>2</sup> [Sarapuu jt, 2001].



Joonis 4. Mõõteseadme skeem: 1 – hapnikuanalüsaator, 2 – hapnikuandur, 3 – mõõtekamber, 4 – uuritav vedelik.

Antud seadme baasil on välja töötatud mõõtmis-  
metoodika, mis võimaldab määrata nii pindaktiiv-  
sete ainete adsorptsiooni gaas-vedelik piirpinnal  
kui ka piirpinna takistust hapniku massiülekan-  
dele [Mölder jt, 2002]. Loodud mõtteseade on kasu-  
tatav looduslike vete ja reovete õhk-vedelik piir-  
pindade takistuse määramiseks.

Välja on pakutud matemaatiline mudel ja selle  
põhjal koostatud arvutiprogramm, mis võimaldab  
lähtuvalt katsetingimustest ja mõõtmistulemustest  
arvutada uuritava piirpinna difusioonilist juhtivust  
ja hapniku massiülekan-  
dele koefitsiendi antud tingi-  
mustel [Mölder jt, 2005]. Kasutades väljatöötatud  
metoodikat on mõõdetud adsorbaadi molekulidest  
vaba õhk-vesi piirpinna takistust hapniku massi-  
ülekan-  
dele, mis on võrdlusparameetrik kõigi  
vesilahuste piirpindade jaoks. On määratud puhta  
vesi-õhk piirpinna hapniku massiülekan-  
dele koefit-  
siendid temperatuuride vahemikus 16,5–25°C ja  
koostatud vesi-õhk piirpinna difusioonilise juhti-  
vuse temperatuurisõltuvus.

Pindaktiivsete ainete mõju uurimiseks õhk-vesi  
piirpinna hapnikuläbilaskvusele kasutati ainetena  
metanooli, etanooli, 1-propanooli, 1-butanooli ja  
1-pentanooli ning butanooli isomeere 2-butanooli,  
2-metüül-propanooli ja 2-metüül-2-propanooli.  
Uurimistöö tulemused näitasid, et õhk-lahus piir-  
pinna takistus hapniku massiülekan-  
dele sõltub  
pindaktiivse aine kontsentratsioonist lahuses ja  
pindaktiivse aine molekuli ehitusest.

Kasutades väljatöötatud metoodikat, on määratud  
ka piirpinna takistust hapniku massiülekan-  
dele reovees. Leiti, et mõõdetud reoveeproovide piir-  
pinna difusiooniline juhtivus oli 3–6 korda väik-  
sem kui puhta veepinna korral.

#### RASKMETALLIDE ADSORPTSIOONI UURIMINE

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetoolis on uuri-  
tud ka erinevate raskmetallide adsorptsiooni tur-  
bal, eesmärgiga välja töötada tehnoloogia raskme-  
tallide eraldamiseks reoveest ja prügilate nõrg-  
veest [Sõukand jt, 2002]. Multielementse adsorpt-  
siooni seaduspärasuste väljaselgitamiseks ja kesk-

konnas esinevate metallikomplekside tekke teo-  
reetiliseks modelleerimiseks uuriti metalliioonide  
adsorptsiooni individuaalselt ja valitud metalli-  
ioonide koossorptsiooni. Määrati eelissorptsiooni  
read ja modelleeriti metalliioonide koossorptsi-  
ooni. Metallioonide tasakaalulise sorptsiooni  
uurimine viidi läbi  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ja  $Pb^{2+}$  ioone sisal-  
davates lahustes ja mitut iooni sisaldavates lahus-  
tes. Turbal adsorbeerunud metalliioonide pind-  
kontsentratsioonid nii ühte liiki ioone sisaldavatest  
lahustest kui segudest näitasid töötlemata turba  
sobivust nimetatud metalliioonide eraldamiseks  
reoveest, kusjuures adsorptsiooni suurus vähenes  
reas  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ . Vastavate ionide adsorpt-  
sioon oli väiksem segude korral, võrreldes ühte  
liiki metalliioone sisaldava lahusega. Turba üldine  
adsorptsioonimahtuvus suurenes erinevaid ioone  
sisaldavates lahustes. Uuriti ka adsorptsiooniprot-  
sessis väljavahetatavate  $Ca^{2+}$  ja  $Mg^{2+}$  ionide  
desorptsiooni turbalt võrrelduna  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ja  $Pb^{2+}$   
ioonide adsorptsiooniga ning määrati adsorptsi-  
ooni tasakaalu saavutamise aeg ja protsesside ki-  
neetilised parameetrid, mis on olulised raskmetal-  
lide eraldamiseks konstrueeritavate filtrite seis-  
kohalt.

#### REOVEE, PINNASE JA JÄÄTMETE PUHAS- TUS- NING KÄITLUSTEHNOLOOGIAD

Keskkonnatehnoloogia valdkonnas on kolloid- ja  
keskkonnakeemia õppetoolis läbiviidav uurimis-  
töö hõlmanud erinevaid baas- ja rakendusuurin-  
guid, mis võimaldavad muuta efektiivsemaks vee  
ja pinnase puhastusprotsesse, suurendada orgaa-  
niliste saasteainete biodegradatsiooni ja ökolo-  
giliste tehnoloogiate üldist efektiivsust, pakkudes  
keskkonnasäästlikke lahendusi uute puhastuste-  
hnoloogiate ja jäätmekäitlustehnoloogiate väljatöö-  
tamisel.

Uurimisgrupis on välja töötatud ekspressanalüüsi  
metoodika biokeemilise hapnikutarbe kiireks mää-  
ramiseks. Meetod võimaldab hinnata reovees lei-  
duvate komponentide bioloogilist lagundatavust  
ning kiiresti lagunevate komponentide suhtelist si-  
saldust uuritavas reoveeproovis. Meetod on raken-  
datav ka aktiivmuda omaduste iseloomustamiseks

ning aktiivmuda hapnikutarbe kiirusele inhibeerivat toimet avaldavate ühendite väljaselgitamisel.

Reovee bioloogilise degradeeritavuse kiire hindamine aktiivmuda toimel on väga oluline reoveepuhastusseadmete töö optimeerimisel vajaliku puhastusefektiivsuse saavutamiseks. Nimetatud meetodika on edukalt rakendatav ka erinevate ainete biodegradatsiooni uurimisel. Põhitähelepanu on siiani pööratud fenoolsete ühendite biodegradatsiooni uurimisele, kasutades seejuures Kohtla-Järve biopuhasti aktiivmuda, kuna antud biopuhasti peab puhastama fenoolseid ühendeid sisaldavat tööstuslikku reovett. Põhjalikumalt on uuritud hapnikutarvet fenooli, resortsinooli, 5-metüülresortsinooli, p-kresooli, o-kresooli ja nende ühendite erinevate segude lagundamisel Kohtla-Järve biopuhasti aktiivmuda toimel [Orupõld jt, 2001; Lepik jt, 2003]. Kõrgematel kontsentratsioonidel ilmnes mõnede segude inhibeeriv efekt aktiivmuda hapnikutarbele. Uurimistöö antud teemal hõlmab ka biodegradatsiooniprotsessi matemaatilist modelleerimist, seda on lisaks Michaelis-Menteni kineetikale püütud teha ka juhuslikustatud mehhanismitüübi mudeli ja Haldane kineetika alusel.

Rakendusuringute tulemusena on kirjeldatud reovee kogumissüsteemides väävlirikaste reovetega toimuvaid protsesse ja käsitletud kõrge sulfaadi- ja sulfiidisisaldusega reovete käitlemisega seotud probleeme Kohtla-Järvel. Sulfaatide redutseerimisel tekkivad sulfiidid komponendid võivad sõltuvalt vee pH-st esineda erinevates vormides. Uurimistöö ühe osana on uuritud reovees sisalduvate väävliühendite erinevate esinemisvormide vahelist tasakaalu. Praktiliste küsimuste lahendamise eesmärgil uuriti reoveest gaasilise divesiniksulfiidi tekkimise võimalusi, mis on üheks reovee potentsiaalse keskkonnoahtlikkuse iseloomustajaks õhusaaste seisukohtalt. Samuti on analüüsitud sulfiidide toksilist toimet reoveepuhastis toimuvatele aktiivmudaprotsessidele.

Käesoleva teema raames uuriti ka Eestis keskkonnoahtlikuks tunnustatud jäätme – põlevkivi poolkoksi omadusi, sellest erinevates tingimustes väljaleostuvaid aineid ja nende koguseid. Eesmär-

giks on uurida ja prognoosida poolkoxsis leiduvate saasteainete liikuvust keskkonnas. Analüüsiti rahvusvaheliselt tunnustatud standardmeetodite (EVS-EN 12457: 1-4, CEN/TS 14405:2004) rakendatavust poolkoksi leostuvuskäitumise iseloomustamiseks. Rahvusvahelisi meetodikaid modifitseerides on alustatud sobivate meetodikate väljatöötamist poolkoksi iseloomustamiseks reaalse keskkonnoahtlikkuse kirjeldamise eesmärgil. Teostati füüsikalise-keemilisi ja ökotoksikoloogilisi analüüse poolkoxsist keskkonda sattuvate ainete ja nende mõju iseloomustamiseks. Uurimistöö käigus leiti, et seni kasutatud proovivõtumeetodid ja mitmed standardsed analüüsimeetodid ei ole sobivad põlevkivi poolkoksi piisavaks kirjeldamiseks. On alustatud uuringuid poolkoxsist erinevate keskkonnoatingimuste korral (pH, niiskuse sisaldus jne) keskkonda sattuvate ainete väljaselgitamiseks ning erinevate ainete omavaheliste tasakaalude täpsemaks kirjeldamiseks.

Seoses karmistuvate keskkonnoaalaste seadusaktide kehtestamisega suureneb tähelepanu bioloogiliselt lagunevate jäätmete eraldamisele üldisest jäätmevoost ja nende töötlemisele. Paljud väikesed ja keskkonnoandüetele mittevastavad prügilad on suletud ning jäätmete vedu uutesse keskkonnoandüedeid järgivateesse prügilatesse nõuab täiendavaid ressursse. Jäätmete hulga vähendamine nende käitlemise teel on üks võimalus prügilate koormuse ja transpordikulude vähendamiseks. Seoses Tallinna linnas asuva Pääsküla prügila sulgemisega on uuritud prügilademest väljaleostuva vee omadusi ja mõju Pääsküla jõe vee kvaliteedile [Selberg jt, 2005]. Käesoleva teema raames uuriti ka hüdrofoobsete jäätmete bioloogilise lagundamise võimalusi ja pindaktiivsete ainete mõju selle protsessi kiirusele. Saadud tulemused on võrdlusmaterjaliks keskkonnoamõjude modelleerimisel teiste prügilate sulgemisel.

Pindaktiivseid aineid sisaldavad preparaadid kiirendavad pinnases sisalduvate süsivesinike lagunemist ja neid kasutatakse ka naftasaadustega reostunud pinnase bioremediatsioonil. Kolloid- ja keskkonnoakeemia õppetoolis on uuritud reoainete käitumist pinnases, nende liikumist pinnase alu-

mistesse kihtidesse ning leostumist põhjavette. Naftasaadustega reostunud liivase pinnase puhul oli süsivesinike ja anioonsete pindaktiivsete ainete leostumine põhjavette märkimisväärne. Anioonsete pindaktiivsete ainete kõrval uuriti ka mitteioonseid pindaktiivseid aineid, mille kasutamine viimasel ajal on oluliselt suurenenud.

#### VIITED

- Kuusk, E., Rincken, T. 2004. Transient phase calibration of tyrosinase-based carbaryl biosensor. *Enz. Microbial. Technol.*, 34 (7), 657-661.
- Lepik, R., Orupõld, K., Viggor, S., Tenno, T. 2003. Biodegradability of methyl- and hydroxyphenols by activated sludge. *Oil Shale*, 20 (2), 99-112.
- Mölder, E., Mashirin, A., Tenno, T. 2005. Measurement of the oxygen mass transfer through the air-water interface. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 12, 66-70.
- Mölder, E., Tenno, T., Mashirin, A. 2002. The effect of surfactants on oxygen mass-transfer through the air-water interface. *Environ. Sci. Pollut. Res. Special Issue 1*, 39-42.
- Mölder, E., Tenno, T., Nigu, P. 1998. The influence of surfactants on oxygen mass transfer through the air-water surface. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 28, 75-80.
- Orupõld, K., Mashirin, A., Tenno, T. 2001. Estimation of biological treatment of phenolic compounds on activated sludge by respirometry. *Chemosphere*, 44, 1273-1280.
- Rincken, T. 2003. Determination of kinetic constants and enzyme activity from biosensor transient signal. *Anal. Lett.*, 36 (8), 1535-1545.
- Rincken, T., Järv, J., Rincken, A., Tenno, T. 2004. Biosensor and method of its construction. Estonian patent nr. EE 04250 B1, 16.02.2004.
- Rincken, T., Riik, H. 2005. Determination of antibiotic residues and their interaction in milk with lactate biosensor. *Biochem. Biophys. Meth.* (in press).
- Rincken, T., Tenno, T. 2001. The dynamic signal lag of amperometric biosensors. Characterisation of glucose biosensor output. *Biosens. Bioelectr.*, 16 (1-2), 53-59.
- Saal, K., Sammelselg, V., Lõhmus, A., Kuusk, E., Kopanchuk, S., Raidaru, G., Rincken, T., Rincken, A. 2001. Characterization of glucose oxidase immobilization on surface of mica by atomic force microscopy and kinetic studies. *J. Microsyst. Techn.*, 12, 30-33.
- Saal, K., Sammelselg, V., Lõhmus, A., Kuusk, E., Raidaru, G., Rincken, T., Rincken, A. 2002. Characterization of glucose oxidase immobilization onto mica carrier by atomic force microscopy and kinetic studies. *Biomol. Eng.*, 19 (2-6), 195-199.
- Saal, K., Sammelselg, V., Lõhmus, A., Lõhmus, R., Kuusk, E., Raidaru, G., Rincken, T., Rincken, A. 2001. AFM characterization of enzyme immobilization onto glass and mica – problems and perspectives. *Phys. Low-Dim. Struct.*, 3/4, 151-158.
- Sarapuu, A., Helstein, K., Schiffrin, D. J., Tammeveski, K. 2005. Kinetics of oxygen reduction on quinone-modified HOPG and BDD electrodes in alkaline solution. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, E30-E33.
- Sarapuu, A., Tammeveski, K., Tenno, T., Sammelselg, V., Kontturi, K., Schiffrin, D. J. 2001. Electrochemical reduction of oxygen on thin-film Au electrodes in acid solution. *Electrochem. Comm.*, 3, 446-450.
- Sarapuu, A., Vaik, K., Schiffrin, D. J., Tammeveski, K. 2003. Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution. *J. Electroanal. Chem.*, 541, 23-29.
- Selberg, A., Viik, M., Peet, K., Tenno, T. 2005. Characteristics and natural attenuation of Pääsküla landfill leachate. *Proc. Eston. Acad. Sci. Chem.*, 54, 1, 35-44.



Sõukand, Ü., Sõukand, R., Maširin, A., Tenno, T. 2002. The Langmuir two-surface equation as a model for cadmium adsorption on peat. A new method of calculation of equation constants. *Environ. Sci. Pollut. Res. Special Issue*, 1, 43-48.

Tammeveski, K., Tenno, T., Claret, J., Ferrater, C. 1997. Electrochemical reduction of oxygen on thin-film Pt electrodes in 0.1 M KOH. *Electrochim. Acta*, 42, 893-897.

Tammeveski, K., Tenno, T., Mashirin, A., Hillhouse, E. W., Manning, P., McNeil, C. J. 1998. Superoxide electrode based on covalently immobilized cytochrome c: modelling studies. *Free Radical Biol. Med.*, 25, 973-978.

Tammeveski, K., Tenno, T., Rosental, A., Talonen, P., Johansson, L.-S., Niinistö, L. 1999. The reduction of oxygen on Pt-TiO<sub>2</sub> coated Ti electrodes in alkaline solution. *J. Electrochem. Soc.*, 146, 669-676.

Vaarik, A., Rinken, T. 2004. Purification of amine oxidase from *Pisum sativum* for the construction of amine biosensor. *Proc. Eston. Acad. Sci.*, 4, 165-173.

Vaik, K., Sarapuu, A., Tammeveski, K., Mirkhalaf, F., Schiffrin, D. J. 2004. Oxygen reduction on phenanthrenequinone-modified glassy carbon electrodes in 0.1 M KOH. *J. Electroanal. Chem.*, 564, 159-166.

# KAPILLAARELEKTROFOREES BIOANALÜÜTIKAS

*Mihkel Kaljurand*

Tallinna Tehnikaülikooli keemiainstituut

Elektroforeesi instrumentaalne variant – kapillaar-elektroforees (KE) on kaasajal omandamas üha suuremat populaarsust. Kuigi esialgu ennustatud arengut – kõrgsurve-vedelikkromatograafia väljatõrjumist bioanalüütilisest praktikast – pole toimunud, on KE sellegipoolest omandanud olulise kooha keemilises ja biokeemilises analüüsis ja igal aastal ilmub umbes paar tuhat publikatsiooni, kus KE on leidnud käsitlemist.

KE suur eelis teiste lahutusmeetoditega võrreldes on ülikõrge efektiivsus, mis mõõdetuna nn teoreetiliste taldrikute arvuga, ulatub sadadesse tuhandesse. See omakorda tähendab võimalust analüüsida sadu komponente sisaldavaid segusid. Oluline eelis teiste lahutusmeetoditega võrreldes on ka asjaolu, et analüüsitavad proovi kogused võivad olla nanoliitrite suurusjärgus, mida siiski pole õnnestunud maksimaalselt realiseerida. Väiksed proovi kogused on olulised töötamisel ülikallite reagentidega ja proovidega, mille hulk ei saa olla põhimõtteliselt suur. Selle asjaolu tõttu on KE ka “roheline” meetod, sest lahusteid kulub analüüsiks samuti ülimalt vähe.

Ülalnimetatud eelised olidki põhjuseks, et kümnekond aastat tagasi otsustati toleaeegses Teaduste Akadeemia Keemia Instituudi analüütilise keemia osakonnas (praegu TTÜ matemaatika-loodusteaduskonna keemiainstituudi analüütilise keemia õppetool) KE meetodi võimalusi uurima hakata. Selle aja jooksul on KE valdkonnas tekkinud märkimisväärne kompetents: meetodit õpetatakse bakalaureuseõppe üliõpilastele, on kaitsnud mitmeid doktorikraade, avaldatud paarkümmend originaal-uuringut rahvusvahelistes eelretsenseeritavates ajakirjades. Toimub ka tihe koostöö mitme Eesti ja välismaa teadusorganisatsiooniga. Uurimistöö temaatika on kümne aasta jooksul teisenenud meetodi instrumentaalsete aspektide läbitöötamisest

protsesside uurimisele, mis toimuvad kapillaari sees, ja eriti KE erinevate uute rakendusvõimaluste otsimisele. Artiklis vaadeldaksegi KE valdkonnas instrumentaariumi alast arendustööd ja kahte analüütilise keemia õppetoolis teostatud rakendust. Et senikasutatavad meetodid kirjeldatavate probleemide lahendamiseks ei ole osutunud piisavalt selektiivseteks, on KE võimalused nende rakenduste puhul ilmnenu eriti eredalt.

## KE INSTRUMENTAARIUMI ARENDAMINE

Kontseptuaalselt on KE aparaat trivიაalne, koosnedes tavalise kvartstoru sulatamisel saadud kapillaarist. Kapillaar täidetakse mingi puhverlahusega ja talle rakendatakse kõrgepinge. Kui kapillaari on viidud kitsas tsoon uuritavat segu, siis tänu segu komponentide elektroforeetilisele migratsioonile, lahutub esialgse segu tsoon üksikute komponentide tsoonideks. Kapillaari sisediaameeter peab olema väiksem kui 0,1 mm. Suurema sisediaameetri kasutamisel kahaneb oluliselt nn Joule soojuse ärajuhtimise võimalus, kuna kapillaari läbiva voolu tugevus kasvab ja analüüs muutub võimatuks. Vajadus detekteerida analüüte, seadme elektroonika komponendid, kapillaari termostateerimise vajadus ja muu vältimatu mõõteseadme raudvara muudab tüüpilise KE instrumendi hinna kõrgeks (paarkümmend tuhat dollarit). Elektroforeesi nähtus on tuntud juba sadakond aastat ja ka kapillaarelektroforeesi seadmeid on koostatud alates möödunud sajandi 50ndatest aastatest, kuid alles J. Jorgensoni poolt kasutusele võetud väikese sisediaameetriga kapillaarid tõid läbimurde meetodi kasutamisel [Jorgenson, Lukacs, 1981].

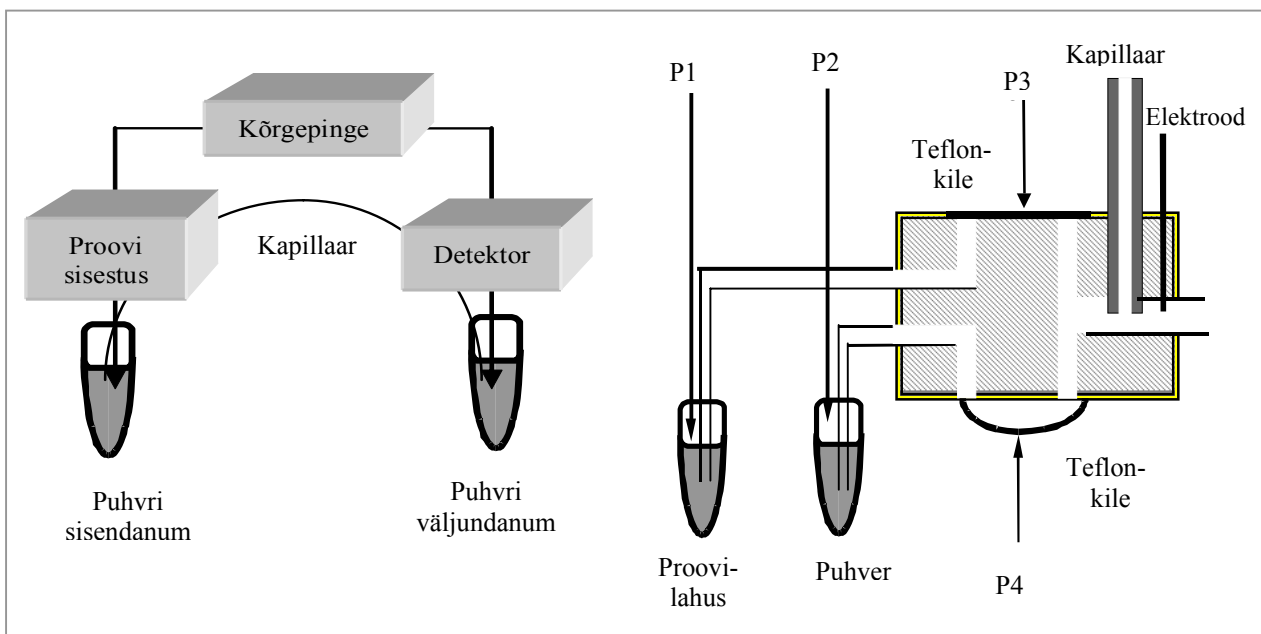
Analüütilise keemia õppetooli KE alastes uuringutes on olnud esikohal proovi automaatsete, arvuti poolt juhitud sisestusseadmete väljatöötamine. Seni on sellele pööratud õigustamatult vähe tähe-

lepanu, kuid allpool kirjeldatavates seire uurin-gutes on proovi sisestuse aspekt olnud määrava tähtsusega. Probleem on selles, et lahutatavate nana-liitri suurusjärgus olevate ainekoguste auto-maatne sisestamine kapillaari ei ole lihtne üles-anne ja paradoksaalsel kombel on kõige lihtsam võimalus väikseid proovikoguseid sisestada käsiti-si, mis ei ole aga vastuvõetav seire korral. Suure hulga proovide käsitsi sisestamine (tihti keerulise ajalise programmi järgi) ei ole võimalik, kuna ker-gesti võivad tekkida inimlikud eksimused. Ana-lüütilise keemia õppetoolis väljatöötatud sisend-seade baseerub proovi ja puhvri kiirel vahetamisel kapillaari ees olevas sisendkanalis arvuti poolt juhitava etteantud programmi järgi. Joonisel 1 on kujutatud KE seadme blokk skeem koos sisend-seadme skeemiga.

Pneumaatiline sisendseade kujutab enesest plek-siklaasist või PEEK-materjalist blokki (mõõtme-tega 1x1x1 cm), kuhu on sobivalt puuritud vasta-

va konfiguratsiooniga kanalid [Kaljurand, Ebber, 1995]. Vastavate rõhkude P1-P4 (vahemikus 0,3 kuni 0,8 MPa) rakendamise-ga, kas proovi/puhvri anumatele või kanaleid sulgevatele membraankile-tele, on võimalik avada/sulgeda nii proovi kui ka puhvri kanaleid, täites sellega kapillaari sisend-kanali vastavalt vajadusele, kas proovi või puhv-ri-ga.

Proovi sisestuse olemus antud dosaatoris seisneb proovi ja puhvri kiires vahetamises kanalis, kuhu on asetatud proovi komponente lahutav kapillaar ja kõrgepinge-elektrood. Proovi/puhvri vahetamist juhib personaalarvuti, mis kontrollib sisendsead-me tööd analoog/numbrilise muundi ja magnet-klappide abil. Kogu mõõtmine toimub automaat-režiimis, vastava LabView keskkonnas töötava programmi juhtimisel. See programm registreerib detektori signaali ja saadab katseseadmele impul-se, mis omakorda kontrollivad vastavaid magnet-ja pneumoklappe.



Joonis 1.

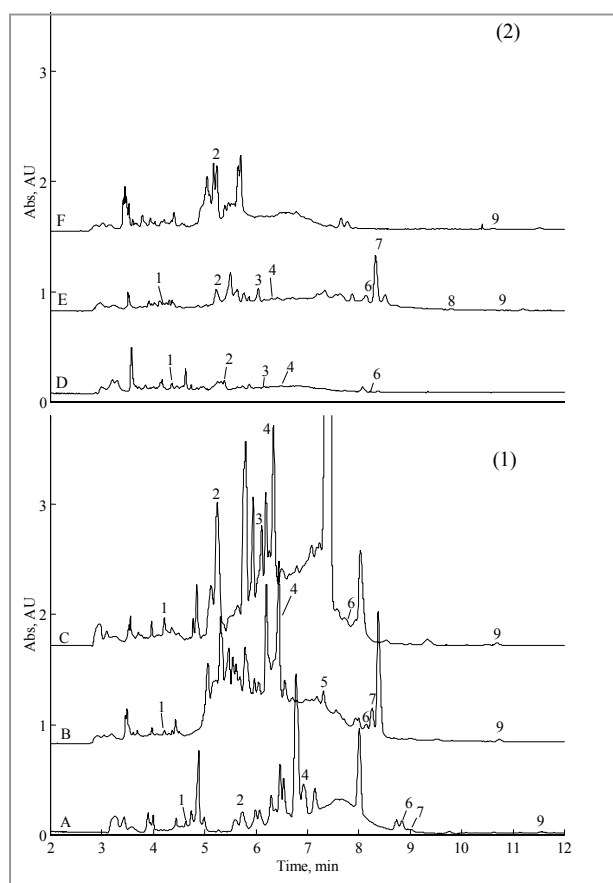
Katseseadme skeem. Vasakul on kujutatud KE seadme üldskeem, paremal TTÜ analüütilise keemia õp-petoolis väljatöötatud proovi sisestuse seade väikeste ainekoguste automaatseks sisestamiseks kapillaari.

## TAIMSETE POLÜFENOOLIDE ANTIOKSÜDATIIVSUS

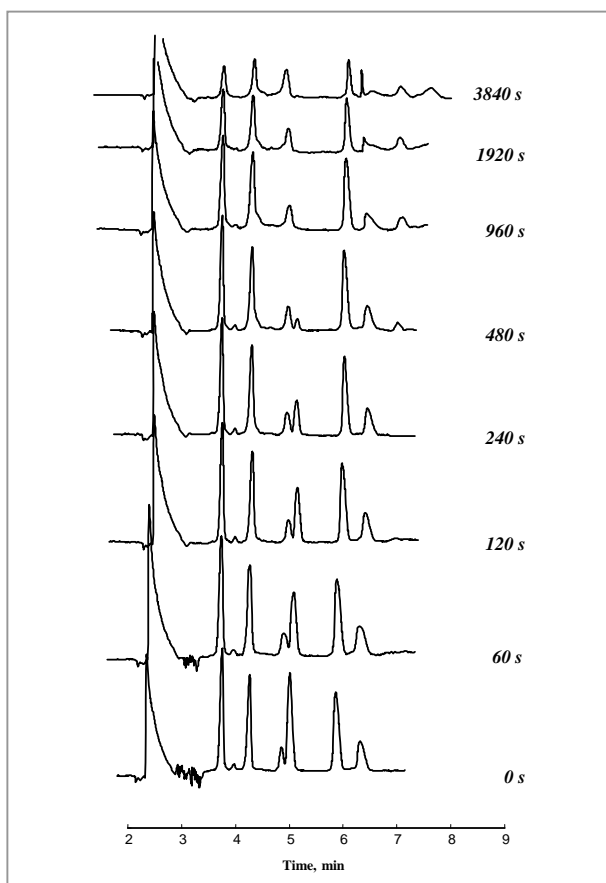
Paljude taimede marjad sisaldavad polüfenoole, mis on tuntud oma bioloogilise aktiivsuse poolest ja on tugevad antioksüdandid. Nende uurimine pakub suurt huvi funktsionaalse toidu lisandite tegeliku väärtuse hindamisel. Analüütilise keemia õppetoolis on uuritud terve rea Põhja-Euroopa marjade polüfenoolset koostist. Uuritud marjade hulgas olid mustikas (*Vaccinium myrtillus*), pohl (*Vaccinium vitis-idaea*), jõhvikas (*Vaccinium oxycoccus*), maasikas (*Fragaria ananassa*), mustsõstar (*Ribes nigrum*), punane sõstar (*Ribes rubrum*) ja astelpaju (*Hippophaë rhamnoides*). Ekstraktidest

määratud polüfenoolide hulgas olid sellised ühendid nagu *trans*-resveratrol, kaneelhape, feerulhape, *p*-kumaarhape, kvartsetiin, moriin ja L-askorbiinhape [Ehala jt, 2005].

Joonisel 2 on toodud kuue marjaekstrakti elektroferogrammid. Tulemused demonstreerivad marjaekstraktide keerukat koostist, millest identifitseeritud antioksüdandid moodustavad ainult väikese osa. A tähendab jõhvikat, B – mustikat, C – pohla, D – punast sõstart, E – maasikat, F – mustsõstart ja 1 – *trans*-resveratrooli, 2 – ( $\pm$ )-katehiini, 3 – kaneelhapet, 4 – klorogeenhapet, 5 – feerulhapet, 6 – *p*-kumaarhapet, 7 – kvartsetiini, 8 – moriini, 9 – kohvhapet, 10 – gallushapet.



Joonis 2.  
Marjaekstraktide elektroferogrammid.



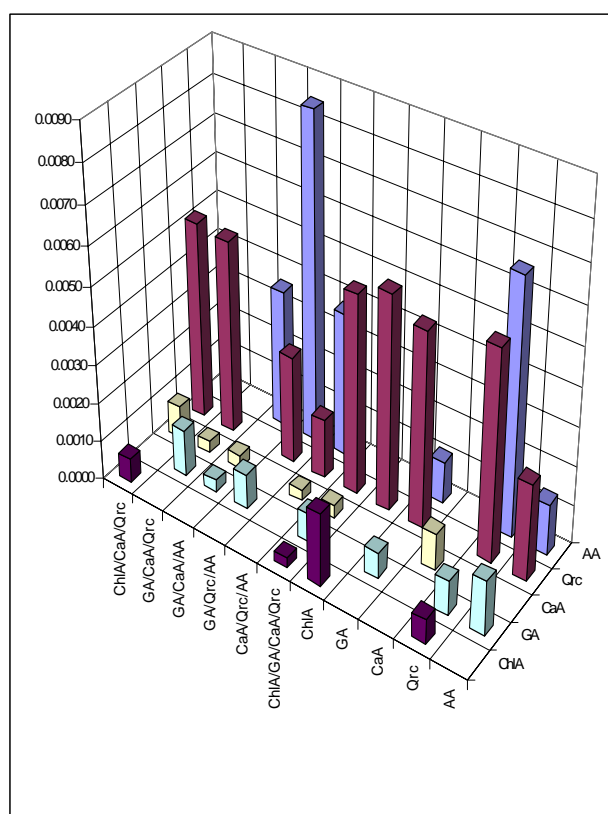
Joonis 3.  
Polüfenoolide oksüdatsiooni kineetika seire.

Kõikide ühendite identifitseerimine ferogrammi-  
del jääb tulevikku, kuna praegu TTÜs sellised või-  
malused puuduvad. Ferogrammide analüüsil sai  
siiski kindlaks teha, et marjaekstraktide summaar-  
ne antioksidatiivsus korreleerub praktiliselt line-  
aarselt polüfenoolide summaarse kontsentratsioo-  
niga ekstraktis. Siinjuures on tähelepanuväärne, et  
polüfenoolide omavahelised suhted erinevad üksi-  
kute marjade puhul oluliselt. Seega lubab KE  
meetod selektiivselt hinnata erinevate ühendite pa-  
rust ekstrakti antioksidatiivsusesse.

Üksikute polüfenoolide osatähtsuse edasiseks ja  
täpsemaks uurimiseks rakendati polüfenoolide  
mudelsegudele ja taimeekstraktidele stressorit: ve-  
sinikperoksiidi ( $H_2O_2$ ). Katsete läbiviimiseks ka-  
sutati originaalset analüütilise keemia õppetoolis  
arendatud uutset meetodikat kiirete protsesside  
KE monitooringuks, nn proovi STROBOSKOOP-  
PILIST sisestamist, mis võimaldab jälgida rea-  
gentide/produktide koostist sõltumatult analüüsi  
ajast (sh kiireid protsesse võrreldes lahutusajaga).  
Saavutatud lahutusvõime oli 5 s 15-minutilise la-  
hutusaja juures. Stroboskoopilise sisestuse meetod  
seisneb selles, et oksüdant (siin  $H_2O_2$ ) ja polü-  
fenoolide segu segatakse kiiresti kapillaari ees,  
surutakse rõhu toimel kapillaari ja lastakse seal  
reageerida. Pärast etteantud inkubatsiooniaja möö-  
dumist rakendatakse kapillaarile kõrgepinge, mis  
reaktsioonisegu kiiresti (5 s jooksul) lahutab.  
Elektroferogrammidelt mõõdetud piikide pindalad  
annavad ühe konkreetse punkti reaktsiooni kom-  
ponentide kontsentratsioonide ajalise muutuse  
graafikult. Protseduuri korratakse erinevate inku-  
batsiooniaegadega, kuni kontsentratsioonikõve-  
ratele saadakse piisavalt punkte selleks, et üksi-  
kute komponentide reaktsiooni kiiruskonstandid  
välja arvutada.

Tüüpiline katse käigus registreeritav elektrofero-  
grammide jada on toodud joonisel 3. Sellel jooni-  
sel on piigid migratsiooniaja kasvu järgi järgmi-  
sed: vesinikperoksiid, rutiin, klorogeenhape, *p*-ku-  
mariinhape, kvartsetiin, kohvhape, gallushape ja  
numbrid elektroferogrammide kõrval näitavad inku-  
batsiooniaega. Vastavad kiiruskonstandid on  
esitatud tulpdiagrammidena joonisel 4. Märkimist

vääriv oli kvartsetiini suur antioksidatiivsus ja  
sünergeetilised efektid tema oksüdeerumisel koos  
askorbiinhappega. Tulemused on avaldatud töös  
[Vaher jt, 2005].



Joonis 4.

Erinevate taimsete polüfenoolide, L-askorbiin-  
happe ja nende kombinatsioonide oksüdatsiooni  
kiiruskonstandid ( $s^{-1}$ ) reageerimisel  $H_2O_2$ -ga:

- x-telg – individuaalühendid,
- y-telg – vastavad segud,
- z-telg – konstantide väärtused.

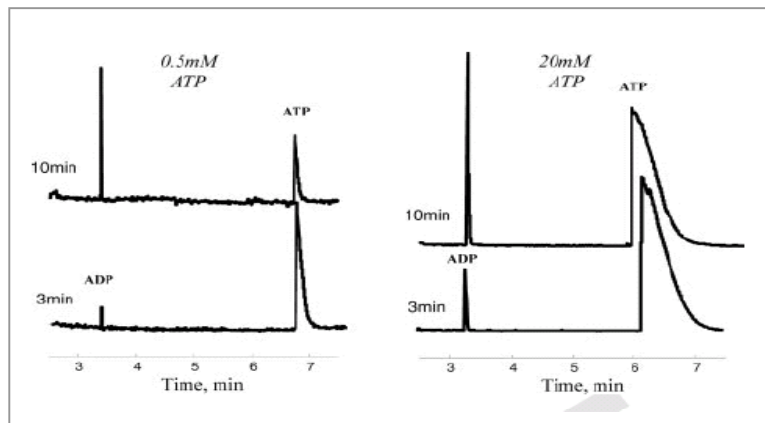
L-askorbiinhape (AA), klorogeenhape (ChA),  
kvartsetiin (Qrc), kohvhape (CaA), gallushape  
(GA).

## ATP ENSÜMAATILINE KONVERSIION ADP-ks

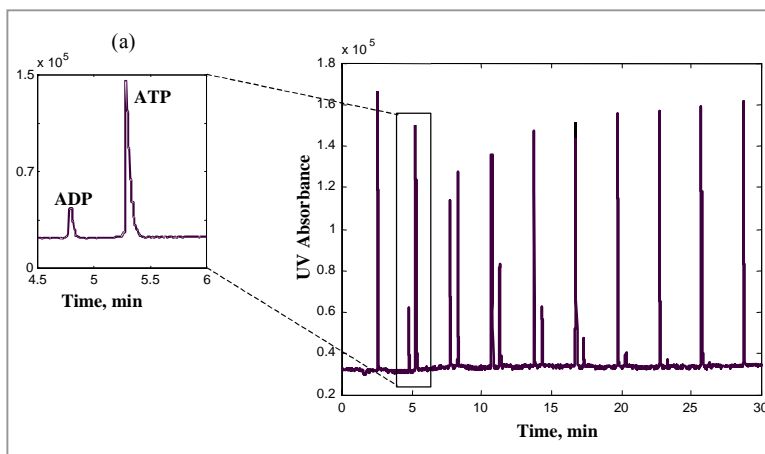
Adenosiinrifosfaadi (ATP) konversioon adenosiindifosfaadiks (ADP), kasutades ensüümina nii heksokinaasi kui ka katselooma lihaskiude (*Gastrocnemius*), on juba pikka aega pakkunud suurt huvi bioenergeetilistes uuringutes. Analüütilise meetodina on nendes uuringutes laialt kasutusel kõrgrõhu-vedelikkromatograafia. KE eeliseks viimase ees on see, et ta lubab ühemõtteliselt eraldada ATP signaali ADP omast, mida ilmekalt demonstreerib joonis 5. Joonisel on hästi näha ATP piigi nulljoonelähedane lahutus ADP piigist, mis laseb neid täpselt kvantiseerida, isegi kui ADP ja ADP kontsentratsioonid erinevad paar suurusjärku.

Lahutuse kõrge efektiivsus andis võimaluse uurida ATP hüdrolyüsi protsesse suuremas kontsentratsiooni piirkonnas kui seda on lubanud senised kromatograafilised meetodid, kus segab ATP ja ADP piikide kattumine. ATP hüdrolyüs heksogenaasiga on biokeemias hästi tuntud reaktsioon, mida siinkohal kasutatakse katseadme ja metodika võimaluste illustreerimiseks ja valideerimiseks. Protsess initsieeriti heksokinaasi lisamisega reaktsiooni segule temperatuuril 37°C. Tüüpiline ühe eksperimendi jooksul registreeritav ATP ja ADP elektroferogrammide jada on esitatud joonisel 6. Hästi on näha ATP piigi kahanemine ja ADP piigi kasv.

Viies katset läbi erinevate substraadi ja ensüümi kontsentratsioonide juures ja mõttes ADP piikide pindalade kasvu katse algul, on võimalik arvu-



Joonis 5. ATP ADP-ks konversiooni elektroferogrammide, mis on registreeritud erinevatel  $[ATP]_0$  kontsentratsioonidel 3 ja 10 min pärast reaktsiooni käivitamist. Reaktsiooni katalüüsib lihaskiud *Gastrocnemius*.



Joonis 6. ATP ADP-ks konversiooni elektroferogrammide sõltuvalt katse ajast; (a) – suurendus.

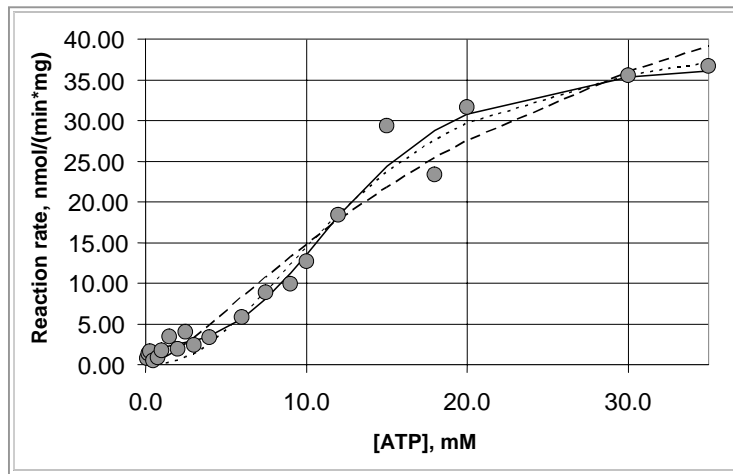
Proov:  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  12 mM,  $NaHCO_3$  4,2 mM, D-glükoos 22 mM,  $MgSO_4$  2,7 mM, heksokinaas 0,037 U/mL, ATP 100  $\mu$ M, pH=7.

tada protsessi algkiirus ja registreerida reaktsiooni kiiruse sõltuvus substraadi lähtekontsentratsioonist. Lähendades saadud katseandmeid ensüümkiineetikas hästi tuntud Michaelis-Menteni valemile, on võimalik välja arvutada Michaelise konstant  $K_m$ , mis osutus võrdseks  $K_m = 0,201 \pm 0,015$  mM. Meie tulemus langeb nende Michaelise konstantide vahemikku (0,2–0,4 mM), mis on selle protsessi kohta kirjandusest teada [Nelson jt, 2000]. Tulemuse saamiseks oli vaja registreerida ligi sada elektroferogrammi. Üksikasjalised tulemused on avaldatud meie töös [Kulp, Kaljurand, 2004].

Heaks näiteks KE võimalustest bioenergeetiliste protsesside uurimisel on ATP hüdrolyüsi protsessi kiiruse uurimine, kus katalüsaatoriks on lihas *Gastrocnemius*. Katselooma ettevalmistus, lihase eemaldamine ja reaktsiooni läbiviimise tingimused on kirjeldatud eraldi töös [Seppet jt, 2001]. Saadud katseandmeid lähendati ensüümkiineetikas mitme hästi tuntud valemiga. Algkiirused arvutati paarisaja elektroferogrammi põhjal. Osutus, et registreeritav protsess ei ole kirjeldatav enam Michaelis-Menteni mudeliga (vt joonis 7).

Sellel joonisel on esitatud mõõdetud algkiirused substraadi funktsioonina ja toodud erinevatele mudelitele vastavad graafikud. Jooniselt selgub, et sobivamaiks osutus kombineeritud Michaelis-Menteni-Hilli mudel. Vastavad kineetilised parameetrid olid:  $K_{m1} = 0,67 \pm 0,21$  mM,  $K_{m2} = 12,85 \pm 0,21$  mM,  $n = 3,24 \pm 0,16$ ,  $V_{max1} = 1,99 \pm 0,15$  ja  $V_{max2} = 21,75 \pm 0,32$  nmol/min·cmg WW. Tulemuste mõõtemääramatust hinnati maksimaalse tõepära meetodil. Üksikasjalisemalt

kirjeldatakse vastavaid kineetilisi mudeleid ja saadud tulemusi artiklis [Kulp jt, 2004].



Joonis 7. ATP konversiooni algkiirus, sõltuvalt substraadi kontsentratsioonist. Pidev joon – kombineeritud Michaelis-Menten-Hill; kriipsjoon – Bots-Moralesi mudel; punktiir – Hilli mudel.

#### PROBLEEMID JA PERSPEKTIIVID

KE areng on tõestanud veenvalt oma konkurentsivõimelisust bioprotsesside uurimisel ja ta laiendab veelgi biomeditsiinis kasutatavate meetodite hulka – asjaolu, mida võis ka KE senise arengu põhjal prognoosida. Tänu meetodi selektiivsusele ja efektiivsusele on võimalik uurida keerukates reaktsioonides osalevate individuaalühendite käitumist (ilma, et segaksid teiste ühendite signaalid – asjaolu, mida ei võimalda spektromeetrilised testid). Sellegipoolest on KE seiremeetodina kannatanud ilmse puuduse all – protsess peab olema aeglasem, võrreldes komponentide lahutamise ajaga. TTÜ analüütilise keemia õppetoolis läbiviidud uuringutega näidati, et seda puudust on võimalik ületada, kasutades katse juhtimiseks stroboskoopilise sisetuse meetodit. Selle meetodi kasutamine võimaldab analüüsida protsesse, mille kestvus on minuti suurusjärgus.

Üheks lahendamist vajavaks probleemiks, mille kallal TTÜ analüütilise keemia õppetooli uurijad edasi töötavad, on KE ühe seni rakendamata potentsiaali – võimalus töötada nanoliitriaste ainekogustega – edasine realiseerimine. Senised võimalused pole kaugeltki ammendatud. Keskseks probleemiks jääb ikkagi nanoliitriaste kogustega opereerimise automatiseerimine – prob-

leem, mis on tuntud ülemaailmselt kui "liideste kavandamine makromaailma ja mikromaailma vahele".

Veel on käivitatud rakendusuringud mitme protsessi seireks. Analüütilise keemia õppetoolis on saadud rida uusi tulemusi, mida siinkohal pole ruumipuudusel lähemalt kirjeldatud. Uuritud protsesside loetelu:

- KE on osutunud sobivaks, uurimaks raskemetallide vastasmõjusid humiinainetega nn elektroforeetiliselt vahendatud mikroanalüüsil (koostöös TTÜ orgaanilise keemia õppetooliga) [Übner jt, 2004ab].
- Uuritakse bakterite metabolismi kineetikat raskemetallide tarbimise käigus vastavate bakterite poolt (koostöös TTÜ biotehnoloogia õppetooliga), mille abil saab registreerida nii raskemetallide signaale, kui ka bakterite metabolismi produkte, kasutades selleks statistikast tuntud katsete planeerimise meetodeid [Kulp jt, 2002].
- Glutatiooni ja sünteetiliste peptiidide (UPF) oksüdatsiooni reaktsioonid  $H_2O_2$  ja hüdroksüülradikaaliga (koostöös Tartu Ülikooli Biokeskusega (dots Ursel Soomets)).
- Uuritakse edasi (koostöös TTÜ toiduainete instituudiga, prof Raivo Vokk) taimeekstraktide polüfenoolset koostist ja nende antioksidatiivseid omadusi.
- Jätkub ATP konversiooni ADP-ks uuring (koostöös Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi bioenergeetikutega, akad Valdur Saks ja vanemteadur Peeter Sikk).

## VIITED

Ehala, S., Vaher, M., Kaljurand, M. 2005. Characterization of phenolic profiles of Northern European berries by capillary electrophoresis and determination of their antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 6484-6490.

Jorgenson, W., Lukacs, K. D. 1981. Zone electrophoresis in open-tubular glass capillaries. *Anal. Chem.*, 53, 8, 1298-1302.

Kaljurand, M., Ebber, A. 1995. An automatic sampling device for capillary zone electrophoresis. *High Resol. Chromatogr.*, 18, 263-265.

Kulp, M., Kaljurand, M. 2004. On-line monitoring of enzymatic conversion of adenosine triphosphate to adenosine diphosphate by micellar electrokinetic chromatography. *J. Chromatogr. A.*, 1032, 305-312.

Kulp, M., Kaljurand, M., Käämbre, T., Sikk, P., Saks, V. 2004. In situ monitoring of kinetics of metabolic conversion of ATP to ADP catalyzed by MgATPases of muscle gastrocnemius skinned fibers using micellar electrokinetic chromatography. *Electrophoresis*, 25, 2996-3002.

Kulp, M., Vassiljeva, I., Vilu, R., Kaljurand, M. 2002. Monitoring of the degradation of phenols by *Rhodococcus* bacteria by using micellar electrokinetic chromatography. *J. Separat. Sci.*, 25, 1129-1135.

Nelson, D. L., Lehninger, A. L., Cox, M. M. 2000. *Lehninger Principles of Biochemistry*. Worth Publishing, New York, USA, 1255.

Seppet, E. K., Käämbre, T., Sikk, P., Tiivel, T., Vija, H., Tonkonogi, M., Sahlin, K., Kay, L., Appraix, F., Braun, U., Eimre, M., Saks, V. A. 2001. Functional complexes of mitochondria with Ca, Mg ATPases of myofibrils and sarcoplasmic reticulum in muscle cells. *Biochim. Biophys. Acta*, 1504, 379.

Vaher, M., Ehala, S., Kaljurand, M. 2005. On-column capillary electrophoretic monitoring of rapid reaction kinetics for determination of the antioxidative potential of various bioactive phenols. *Electrophoresis*, 26, 990-1000.

Übner, M., Kaljurand, M., Lopp, M. 2004a. Interactions of  $Pb^{2+}$  with fulvic acid by electrophoretically mediated on-capillary microanalysis. *J. Chromatogr. A*, 1057, 253-256.

Übner, M., Leplane, V., Lopp, M., Kaljurand, M. 2004b. Electrophoretic aggregation of humic acid. *J. Chromatogr. A*, 1045, 253-258.



## AUTORITEST JA KAASAUTORITEST

Jaan AARIK (1951)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1974. Füüsikamagister 1994. Tartu Ülikooli füüsika instituudi rühmajuhataja.

Peeter BURK (1965)

on lõpetanud Tartu Ülikooli keemia erialal 1990. PhD keemia erialal 1994. Tartu Ülikooli keemilise füüsika professor, füüsika-keemiateaduskonna dekaan.

Kalju EERME (1938)

on lõpetanud Tartu Ülikooli astronoomia erialal 1963. Füüsika-matemaatikakandidaat 1973. Tartu Observatooriumi vanemteadur.

Jaan EINASTO (1929)

on lõpetanud Tartu Ülikooli astronoomia erialal 1952. Füüsika-matemaatikakandidaat 1955, füüsika-matemaatikadoktor 1972. Professor 1991. Eesti TA akadeemik. Tartu Observatooriumi vanemteadur.

Jüri ELKEN (1952)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1975. Füüsika-matemaatikakandidaat okeanoloogia erialal 1983. Tallinna Tehnikaülikooli meresüsteemide instituudi direktor, okeanograafia professor.

Krista FISCHER (1970)

on lõpetanud Tartu Ülikooli matemaatilise statistika erialal 1994. Biostatistika magister 1994, Limburgi Ülikool Belgias; PhD matemaatika erialal 1999, Tartu Ülikool. Tartu Ülikooli tervishoiu instituudi biostatistika dotsent.

Arvi FREIBERG (1948)

on lõpetanud Tallinna Tehnikaülikooli elektroonika erimaterjalide tehnoloogia erialal 1971. Füüsika-matemaatikakandidaat 1976, füüsika-matemaatikadoktor 1986. Tartu ülikooli professor, füüsika instituudi biofüüsika laboratooriumi ning molekulaar- ja rakubioloogia instituudi taimefüsioloogia õppetooli juhataja.

Andi HEKTOR (1975)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1998. M. Sc. 2000. Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi teadur.

Jaak JÄRV (1948)

on lõpetanud Tartu Ülikooli keemiaosakonna 1972. Keemiakandidaat 1976, keemiadoktor 1990. Eesti Teaduste Akadeemia akadeemik 1997. Tartu Ülikooli orgaanilise keemia professor.

Jaan KALDA (1963)

on lõpetanud Moskva Füüsika-Tehnika Instituudi teoreetilise plasmafüüsika erialal 1988. Füüsika-matemaatikakandidaat 1990. Tallinna Tehnikaülikooli Küberneetika Instituudi mehaanika ja rakendusmatematika osakonna vanemteadur.

Mihkel KALJURAND (1945)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1973. Keemiakandidaat 1979, keemiadoktor 1989. Tallinna Tehnikaülikooli professor, keemiainstituudi direktor.

Kristjan KANNIKE (1978)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 2003. M. Sc. 2005. Tartu Ülikooli doktorant.

Mati KARELSON (1948)

on lõpetanud Tartu Ülikooli keemia erialal 1972. Keemiakandidaat 1975. Tallinna Tehnikaülikooli ja Tartu Ülikooli molekulaartehnoloogia korraline professor.

Jaak KIKAS (1949)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsikuna teoreetilise füüsika erialal 1972. Füüsika-matemaatikakandidaat 1979. Tartu ülikooli korrastamata süsteemide füüsika professor, materjaliteaduse instituudi juhataja.

Mati KILP (1942)

on lõpetanud Moskva Riikliku Ülikooli matemaatika erialal 1966. Füüsika-matemaatikakandidaat 1971. Tartu Ülikooli algebra professor, matemaatika-informaatikateaduskonna dekaan.

Marco KIRM (1965)

on lõpetanud Tartu Ülikooli laser-optika erialal 1991. PhD 1996. Tartu Ülikooli füüsika instituudi teadusdirektor.

Mihkel KOEL (1949)

on lõpetanud Tartu Ülikooli teoreetilise füüsika erialal 1972. Keemiakandidaat 1989. Tallinna Tehnikaülikooli keemiainstituudi juhtivteadur.

Tõnu KOLLO (1948)

on lõpetanud Tartu Ülikooli matemaatika erialal 1971. Füüsika-matemaatikakandidaat tõenäosusteooria ja matemaatilise statistika erialal 1979, Vilniuse Ülikool. Tartu Ülikooli matemaatilise statistika professor, matemaatilise statistika instituudi juhataja.

Ilmar KOPPEL (1940)

on lõpetanud Tartu Ülikooli keemiaosakonna 1963. Keemiakandidaat 1969, keemiadoktor 1986. Eesti Teaduste Akadeemia akadeemik 1993. Tartu Ülikooli uurija-professor alates 2005.

Kaupo KUKLI (1967)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1992. Filosoofiadoktor 1999. Tartu Ülikooli eksperimentaal-füüsika ja tehnoloogia instituudi vanemteadur.

Andres KUUSK (1947)

on lõpetanud Tartu Ülikooli atmosfäärifüüsika erialal 1970. Füüsika-matemaatikakandidaat 1979, geofüüsikadoktor 1991. Tartu Observatooriumi atmosfäärifüüsika osakonna juhataja.

Laurits LEEDJÄRV (1960)

on lõpetanud Tartu Ülikooli teoreetilise füüsika erialal 1983. Füüsika-matemaatikakandidaat 1990. Tartu Observatooriumi direktor (alates 1999).

Ivo LEITO (1972)

on lõpetanud Tartu Ülikooli keemiaosakonna 1994. PhD keemia erialal 1998. Tartu Ülikooli analüütilise keemia professor, keemiaosakonna juhataja.

Jüri LEMBER (1968)

on lõpetanud Tartu Ülikooli matemaatilise statistika erialal magistrikraadiga 1994, PhD matemaatika erialal 1999 (TÜ). Tartu Ülikooli tõenäosusteooria õppetooli vanemteadur.

Margus LOPP (1949)

on lõpetanud Tartu Ülikooli keemia erialal 1973. Keemiakandidaat 1981. Tallinna Tehnikaülikooli orgaanilise keemia professor, matemaatika-loodusteaduskonna dekaan.

Enn LUST (1956)

on lõpetanud Tartu Ülikooli keemik-keemiaõpetaja kutsega elektrokeemia alal 1980. Keemiakandidaat 1989. Tartu Ülikooli füüsikalise keemia professor, füüsikalise keemia instituudi juhataja.

Aleksandr LUŠTŠIK (1952)

on lõpetanud Tartu Ülikooli tahkisefüüsika erialal 1974. Füüsika-matemaatikakandidaat 1980, füüsika-matemaatikadoktor 1991. Tartu Ülikooli tahkisefüüsika professor, füüsika instituudi ionkristallide füüsika laboratooriumi juhataja.

Romi MANKIN (1947)

on lõpetanud Tartu Ülikooli teoreetilise füüsika erialal 1970. Füüsika-matemaatikakandidaat 1974. Tallinna Ülikooli teoreetilise füüsika professor, loodusteaduste osakonna juhataja.

Uko MARAN (1966)

on lõpetanud Tartu Ülikooli keemia erialal 1991. Keemiamagister 1993, PhD keemia erialal 1997. Tartu Ülikooli keemilise füüsika instituudi vanemteadur.

Aarne MÄNNIK (1972) on lõpetanud Tartu Ülikooli keskkonnafüüsika erialal 1995. MSc 1997, PhD 2003. TÜ keskkonnafüüsika instituudi teadur.

Ergo NÕMMISTE (1956)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1979. PhD 1991. Tartu Ülikooli füüsika instituudi direktor.

Eve OJA (1948)

on lõpetanud Tartu Ülikooli rakendusmatemaatika erialal 1972. Füüsika-matemaatikakandidaat 1975. Tartu Ülikooli funktsionaalanalüüsi professor.

Jaan PAST (1939)

on lõpetanud Tallinna Tehnikaülikooli automaatika ja telemehaanika erialal 1963. Tehnikakandidaat 1989. Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi vanemteadur.

Tõnis PEHK (1939)

on lõpetanud Tallinna Tehnikaülikooli keemiateaduskonna polümeermaterjalide tehnoloogia erialal 1963. Keemiakandidaat 1969, keemiadoktor 1984. Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi vanemteadur

Martti RAIDAL (1968)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1992. PhD 1995. Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi vanemteadur.

Enn REALO (1939)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1963. Füüsika-matemaatikakandidaat 1974. Tartu Ülikooli füüsika instituudi erakorraline vanemteadur.

Ago RINKEN (1960)

on lõpetanud Tartu Ülikooli keemiaosakonna 1983, keemiakandidaat 1987, PhD meditsiini erialal 1996. Tartu Ülikooli bioorgaanilise keemia professor, orgaanilise ja bioorgaanilise keemia instituudi juhataja.

Arnold ROSENTAL (1937)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1961. Füüsika-matemaatikakandidaat 1974. Tartu Ülikooli füüsika instituudi vanemteadur.

Rein RÕÕM (1945)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1972. Füüsika-matemaatikakandidaat 1980. Tartu Ülikooli meteoroloogia professor, keskkonnafüüsika instituudi juhataja.

Enn SAAR (1944)

on lõpetanud Tartu Ülikooli teoreetilise füüsika erialal 1967. Füüsika-matemaatikakandidaat 1972, astronoomiadoktor 1991. Tartu Observatooriumi vanemteadur, kosmoloogia osakonna juhataja.

Peeter SAARI (1945)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1968. Füüsika-matemaatikakandidaat 1972, füüsika-matemaatikadoktor 1980. Eesti Teaduste Akadeemia akadeemik 1986. Tartu Ülikooli laineoptika professor, füüsika instituudi laborijuhataja.

Jaan SALM (1937)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1960. Füüsika-matemaatikakandidaat 1970. Tartu Ülikooli keskkonnafüüsika instituudi erakorraline teadur.

Nigulas SAMEL (1950)

on lõpetanud Tallinna Tehnikaülikooli keemiateaduskonna keemiatehnoloogia ja -küberneetika erialal 1974. Keemiakandidaat 1983. Tallinna Tehnikaülikooli bioorgaanilise keemia professor.

Ago SAMOSON (1955)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1978. Füüsika-matemaatikakandidaat 1984. Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi vanemteadur.

Eduard TAMM (1935)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1960. Füüsika-matemaatikakandidaat 1975. Tartu Ülikooli keskkonnafüüsika instituudi erakorraline vanemteadur.

Risto TAMMELO (1945)

on lõpetanud Tartu Ülikooli teoreetilise füüsika erialal 1970. Füüsika-matemaatikakandidaat 1987, füüsika-matemaatikadoktor 1991. Tartu Ülikooli väljateooria professor, teoreetilise füüsika instituudi juhataja, füüsikaosakonna juhataja.

Hannes TAMMET (1937)

on lõpetanud Tartu Ülikooli füüsika erialal 1959. Füüsika-matemaatikakandidaat 1964, füüsika-matemaatikadoktor 1979. Tartu Ülikooli emeriitprofessor (2002) ja keskkonnafüüsika instituudi erakorraline vanemteadur.

Kaido TAMMEVESKI (1964) on lõpetanud Tartu Ülikooli keemia erialal 1989. PhD (keemia) 1998. Tartu Ülikooli kolloid- ja keskkonnakeemia dotsent.

Imbi TEHVER (1939)

on lõpetanud Tartu Ülikooli teoreetilise füüsika erialal 1962. Füüsika-matemaatikakandidaat 1968, füüsika-matemaatikadoktor 1991. Tartu Ülikooli füüsika instituudi vanemteadur.

Toomas TENNO (1940) lõpetanud Tartu Ülikooli keemia erialal 1965. Keemiakandidaat 1973. Tartu Ülikooli kolloid- ja keskkonnakeemia erakorraline professor.

Ene-Margit TIIT (1934)

on lõpetanud Tartu Ülikooli matemaatika erialal 1957. Füüsika-matemaatikakandidaat 1963. Tartu Ülikooli emeriitprofessor (1999), vanemteadur. Helsingi Ülikooli audoktor.

Gennadi VAINIKKO (1938)

on lõpetanud Tartu Ülikooli matemaatika erialal 1961. Füüsika-matemaatikakandidaat 1964, füüsika-matemaatikadoktor 1969. Eesti Teaduste Akadeemia akadeemik 1986. Tartu Ülikooli emeriitprofessor 2006.

Andres ÖPIK (1947)

on lõpetanud Tallinna Tehnikaülikooli keemiateaduskonna pooljuhtmaterjalide tehnoloogia erialal 1970. Keemiakandidaat 1980. Tallinna Tehnikaülikooli füüsikalise keemia professor, keemia- ja materjalitehnoloogia teaduskonna dekaan.