



Sild, mis ühendab uurimistööd tänapäeva füüsikas  
ja ettevõtlust nanotehnoloogias

---

## Kvantfüüsika

*Tillukeste asjade füüsika, millel on hiiglaslikud  
rakendusvõimalused*

### 2. osa

## KVANTOMADUSED JA TEHNOLOOGIA

*XI õppemoodul:*

***Kvantmehaanikast nanoosakeste ja nende rakendusteni***

TÕLGE:



Quantum Spin-Offi rahastab Euroopa Liit LLP Comenius programmi kaudu  
(540059-LLP-1-2013-1-BE-COMENIUS-CMP).

Renaat Frans, Hans Bekaert, Laura Tamassia, Erica Andreotti

Kontakt: [renaat.frans@khlim.be](mailto:renaat.frans@khlim.be)

See teave kajastab ainult teksti autori seisukohti ning Euroopa Komisjon ei ole vastutav selle  
informatsiooni kasutamise eest

## XI ÕPPEMOODUL : KVANTMEHAANIKAST NANOOSAKESTE JA NENDE RAKENDUSTENI

<b>Sissejuhatus</b> .....	5
<b>1. Elementaerosakesed nanotehnoloogias</b> .....	5
<b>2. Suurus loeb</b> .....	6
<b>3. Kas saame seda nähtust vaadelda enda korraldatud katses?</b> .....	6
3.a Üksikute aatomite kiirgusspekter .....	6
3.b Kuidas me kiirgusspektrit vaadelda saame?.....	7
3.c Juhised oma spektromeetri ehitamiseks .....	7
3.d Mida me oma spektromeetriga vaadelda ja uurida saame? .....	11
3.e Kuidas töötab fluorestsentspektroskoopia? .....	11
<b>4. Kvanttäpid</b> .....	11
<b>5. Mõned näited nanoosakeste kohta</b> .....	13
5.a Metallilised nanoosakesed.....	14
5.b Nanokestad .....	14
5.c Süsiniknanomaterjalid.....	15
5.d Energeetilised nanokomposiidid.....	17
5.e Nanovaht .....	18
5.f „Nanolilled aas“ .....	18
<b>Kokkuvõtteks</b> .....	19
<b>XI õppemooduli mõisted</b> .....	20



Autorile viitamine-mitteäriline eesmärk-jagamine samadel tingimustel 4.0 rahvusvaheline (CC BY-NC-SA 4.0)

Kasutamine järgmistel tingimustel:

- Autorile viitamine — te peate [kohaselt viitama](#), litsentsi lingi andma ning [näitama ära võimalikud tehtud muudatused](#). Seda võib teha mõistlikul viisil, kuid mitte selliselt, mis võib tekitada väärarusaama, et litsentsiandja tõstab teid või teie poolt teose kasutamist esile.
- Mitteäriline eesmärk — te ei või materjali kasutada [ärilistel eesmärkidel](#).

Te võite:

- jagada — materjali iga meediumi vahendusel või formaadis kopeerida ja levitada;
- kohandada — materjali segada, muuta ja täiendada.

Litsentsiandja ei saa teile seda keelata, senikaua kui järgite litsentsi tingimusi.

Peate sellele tööle viitama järgmiselt:

Reivelt, K., Vlassov, S. (2015) Quantum SpinOff õppemoodul: Kvantmehaanikast nanoosakeste ja nende rakendusteni, koolifüüsika keskus ja madalate temperatuuride labor, Tartu Ülikool, Eesti

## Sissejuhatus 2. osasse: Kvantomadused ja tehnoloogia

Õppemoodulite 2. osas uurime kvantfüüsika rakendamist tehnoloogias. Kasutame esimeses viies õppemoodulis omandatud teadmisi, mõistmaks paljudes tehnoloogilistes uuendustes kasutatavate materjalide kvantomadusi.

Ka 2. osa moodulites käsitleme kõrvuti klassikalise füüsika ja kvantfüüsika mõisteid, et näha, kuidas toimus areng klassikalisest füüsikast kvantfüüsika ja sellega kaasaskäivate tehnoloogiliste edusammudeni. Nagu 1. osas, on ka 2. osa õppemoodulite lõpus toodud harjutuse vormis kokkuvõtte peamistest klassikalise füüsika ja kvantfüüsika mõistetest.

Järgnevalt tutvustame iga õppemooduli sisu, et enne õppemoodulitega töö alustamist anda õpitavast parem ülevaade ja saada selgust, kust alustame ja kuhu välja tahame jõuda.

### **VI õppemoodul:** Fotoefektist digitaalse pildini

Digikaamera tööpõhimõtet uurides saame teada, et digitaalne pilt on võimalik tänu sellisele nähtusele nagu fotoefekt. Kõigepealt käsitleme fotoefekti klassikalise füüsika abil ning seejärel pöördume kvantfüüsika poole. Uurime ka mõningaid tehnoloogilisi rakendusi, mille toimimine põhineb fotoefektil.

### **VII õppemoodul:** Pooljuhid

Selles õppemoodulis alustame elektronide energiatasemetest aatomis ja uurime, mis juhtub, kui palju aatomeid kokku panna. Avastame, et elementide omadused perioodilisustabelis on tingitud nii nende kvantomadustest kui elektrijuhtivusest. Seejärel tutvume tehnoloogiliste rakendustega, mis on tekkinud tänu materjalide vastavate omaduste mõistmisele.

### **VIII õppemoodul:** Tunnelerumine ja STM

VIII õppemoodul tutvustab tunnelerumist ehk tunneliefekti – veel üht kvantfüüsika nähtust. Näeme, et mikroskoopilised kehad ja valgus suudavad läbida energiabarjääri hoolimata sellest, et neil ei jätku selleks piisavalt energiat. Siiski saavad nad seda teha tänu oma dualistlikule (lainelisele-osakeselisele) loomusele. Avastame ka, et tunneliefektil on mitmeid huvitavaid ja kasulikke rakendusi, nagu näiteks väikmälu ja skaneeriv tunnel-elektronmikroskoopia.

### **IX õppemoodul:** Spinn ja selle rakendused

Ainel on palju defineerimata omadusi, mis kehadel lihtsalt on – näiteks mass. Me ei tea tegelikult, mis mass on, aga me teame, kuidas see end ilmutab. See aitab meil tutvustada üht aine kvantomadust – spinni. Klassikalises füüsikas spinnile vastet ei leidu. Saame aga uurida, kuidas spinniga kehad käituvad, et seda paremini mõista ja kasutada tehnoloogilistes rakendustes, nagu näiteks magnetresonantstomograafias (MRT, ingl k *MRI*) ja spintroonikas.

### **X õppemoodul:** Aatomjõumikroskoopia (AFM)

Selles õppemoodulis jätkatakse VIII õppemooduli teemat ja tutvustatakse veel üht tunneliefekti rakendust – aatomjõumikroskoopiat (AFM).

### **XI õppemoodul:** Kvantmehaanikast nanoosakeste ja nende rakendusteni

See õppemoodul viib meid nanoosakeste ja nende omaduste maailma. Nanoosakesed on kvantmehaanilised süsteemid, mis koosnevad paljudest aatomitest või molekulidest – nad erinevad seniõpitatud lihtsatest kvantmehaanilistest süsteemidest. Paljusid nanoosakeste omadusi saab kasutada nanotehnoloogilistes rakendustes ja nad on praegu väga tugevalt teaduse huviobjektid.

### **XII õppemoodul:** Mikrobioloogiline kütuselement

Selle õppemooduli teemas kohtub kvantmehaanika bioloogia ja keemiaga. Tutvume selle teemaga lähemalt, uurides mikrobioloogilise kütuselemendi tööpõhimõtet.

## Sissejuhatus

Seni oleme uurinud väga lihtsaid kvantmehaanilisi süsteeme, nagu footoneid, elektrone ja vesinikuaatomeid. Samuti oleme tundma õppinud mõningaid kvantmehaanika nähtusi, näiteks valguskiirgust ja tunneliefekti. Reaalsed kvantmehaanilised süsteemid koosnevad aga paljudest aatomitest või molekulidest ning seetõttu ei saa me neid süsteeme täpsete matemaatiliste valemite abil uurida. Ka kümnetest aatomitest koosnevate kvantmehaaniliste süsteemide puhul on selline analüüs üldiselt liiga keeruline – seda isegi kõige võimekamate arvutisüsteemide jaoks, mida me kunagi ehitanud oleme või ehitada suudaksime.

Käesolevas õppemoodulis liigume kvantmehaanikalt sujuvalt keerukate kvantmehaaniliste süsteemide juurde – võime neid nimetada ka nanosüsteemideks. Selleks teeme tutvust nanotehnoloogiaga, mis on praegusel ajal oma paljude potentsiaalsete rakenduste tõttu teaduse väga suureks huviobjektiks. Selle põhjuseks on nanosüsteemide füüsikalised omadused: kui suurus läheneb nanoskaalale ning materjali pinnal olevate aatomite protsent muutub oluliseks, siis muutuvad ka materjalide füüsikalised omadused, mis normaaljuhul peaksid olema konstantsed. Neid omadusi saab kasutada erinevates rakendustes – lähemalt saame selle kohta lugeda 4. ja 5. peatükist.

## 1. Elementaarosakesed nanotehnoloogias

Nanotehnoloogias defineeritakse osakest kui väikest objekti, mis oma transpordi ja omaduste poolest käitub kui terviklik üksus. Täpsemalt on nanoosakesel (nagu ka nanopulbril, nanoklastril ja nanokristallil) vähemalt üks mõõde alla 100 nm.

Osakesed jagatakse suuruse järgi kategooriatesse:

1. **Peened osakesed** on vahemikus **100 kuni 2500 nm**.
2. **Nanoosakesed** on suuruses **1 kuni 100 nm**, neid sünteesitakse kindla eesmärgiga ning suurusepiirang võib kehtida ka vaid nende kahele mõõtmele.
3. **Ultrapeeened osakesed** on samuti suuruses **1 kuni 100 nm**, kuid seda terminit on traditsiooniliselt kasutatud tähistamiseks nanoskaalas osakesi, mida ei ole toodetud kindla eesmärgiga, vaid mis on tööstuse, põlemise, keevitamise, autode, diisli, pinnase ja vulkaanilise tegevusega seotud protsesside kõrvalproduktid.

Looduses leiduvad ultrapeened osakesed

- viirused – 10 nm kuni 60 nm
- bakterid – 30 nm kuni 10 mikromeetrit
- kõrbetolm – umbes 100 nm
- vulkaaniline tuhk – kuni 2mm

Ultrapeeened osakesed tehnoloogias

- põlemisel tekkiv tahm – 10 nm kuni 80 nm
- värvipigmentid – 80 nm kuni 100 nm
- keevitusaurud – 10 nm kuni 50 nm
- diisli põlemisel tekkivad osakesed – 7 nm kuni 40 nm
- koopiamasinat toonerites kasutatav tahm 10 nm kuni 400 nm



4. **Nanoklastrid** koosnevad **kindlast arvust aatomitest**, alates mõnest ja lõpetades mõnekümnega. Nanoteaduse erilises huviorbiidis on nanoklastrid suuruses alla ühe nanomeetri kuni mitu nanomeetrit. Nanoklastrite omadused on selgelt defineeritud.

Metalliklastritel on oma unikaalsete elektrooniliste ja pinnaomaduste tõttu väga suur potentsiaal erakordselt hea aktiivsuse ja selektiivsusega uue põlvkonna katalüsaatorite väljatöötamises, mida saab kasutada väga paljudes tööstuses olulistest keemilistes protsessides.

5. **Nanopulbrid** on ultrapeente osakeste, nanoosakeste või nanoklastrite kuhjatised.
6. **Nanomeetri suuruses monokristalle** nimetatakse tihti **nanokristallideks**.

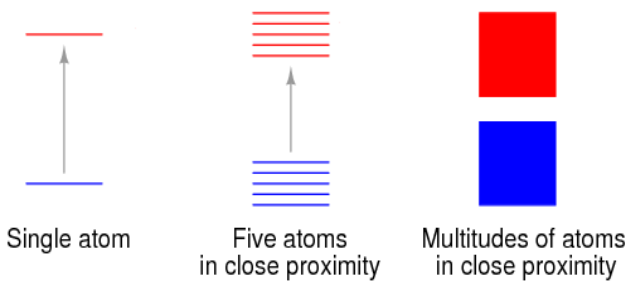
## 2. Suurus loeb

Aatomi suurus on umbes üks ongström, mis on 0,1 nm.

### Harjutus:

1. Mitu aatomit on ühes nanomeetris?
2. Mitu aatomit on sajas nanomeetris?

Sellest väiksest harjutusest peaks saama selgeks, et nanoosake ei ole osake selles tähenduses, mida oleme õppinud kvantmehaanikas – nanoosake on hoopis aatomite kobar ehk klaster. Samuti ei ole nanoosake nagu tahkis, millega tutvusime õppemoodulis VII (Pooljuhid), sest aatomite arv osakeses ei ole nii suur.



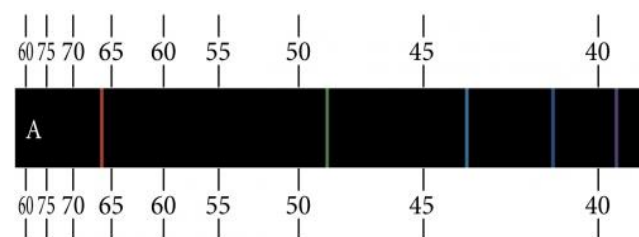
Joonis 1. Väga suure arvu aatomite puhul moodustavad nihkunud energiatasemed tihedalt kokkupakitud võimalike energiaolekute kogumi (vasakpoolsel kujundil on üksik aatom, keskmisel viie aatomi energiatasemete tihedus, parempoolsel tohutu hulga aatomite energiatasemete tihedus).

Me teame juba, kuidas aatomite arv süsteemis muudab üksiku aatomi struktuuri: kui palju aatomeid on koos, siis on tulemuseks tihedalt kokkupakitud võimalike energiaolekute kogum, millest moodustub energiatsoon. Seda efekti näeme ka nanoosakeses. Kui meenutame õppemoodulis VII nähtud pilti, siis mõistame, et nanoosakeste omadused sõltuvad nende suurusest – aatomite arvu suurenedes on energiatasemed üha tihedamalt koos, keelutsooni laius muutub jne.

## 3. Kas saame seda nähtust vaadelda enda korraldatud katses?

### 3.a Üksikute aatomite kiirgusspekter

Me teame juba, et aatomite üleminekul suurema energiaga olekust väiksema energiaga olekusse tekib foton, mille energia on võrdne olekute energiatega. Seega aatomites energiatasemed kvantiseeritakse. Lahtiseletatult: aatomis – näiteks vesiniku aatomis – oleva elektroni võimalikke



Joonis 2. Vesiniku aatomi kiirgusspekter

kvantiseeritud energiatasemeid võib vaadelda kui võimalike olekute „redelit“. See tähendab, et valgusel, mida kiirgab välja üksik molekul, on ainult teatud värvid (kiirgusjooned), mis on kindlaks määratud energiatasemete vaheliste võimalike üleminekutega. Me ütleme, et üksikutel aatomitel on diskreetne kiirgusspekter.

### 3.b Kuidas me kiirgusspektrit vaadelda saame?



Joonis 3. Künlavalguse kiirgusspekter

Üldiselt tuleb valgusspektri vaatlemiseks ja mõõtmiseks kasutada seadet nimega spektromeeter. Eelnevates õppemoodulites oli juba juttu, et vesiniku aatomi kiirgusjoonte eraldamiseks saab kasutada klaasprisma. Joonis 3 kujutab lihtsat, ent efektset viisi künla kiirgusspektri vaatlemiseks. Näeme, et spekter ei koosne enam diskreetsetest kiirgusjoontest. Miks? Võib-olla peitub põhjus selle lihtsa spektromeetri heas kvaliteedis?

Kui vaatame uuesti joonist 1, siis on üsna ilmne, et tihedalt koos olevate aatomite elektronidel võib esineda üleminekuid ühtedelt tihedalt koos olevatelt energiatasemetelt ehk energiatsoonidelt teistele. Seega ei ole nende kiirgusspekter enam diskreetne. Tegelikult on enamikul meid ümbritseval valgusel mitte diskreetne, vaid pidev kiirgusspekter.

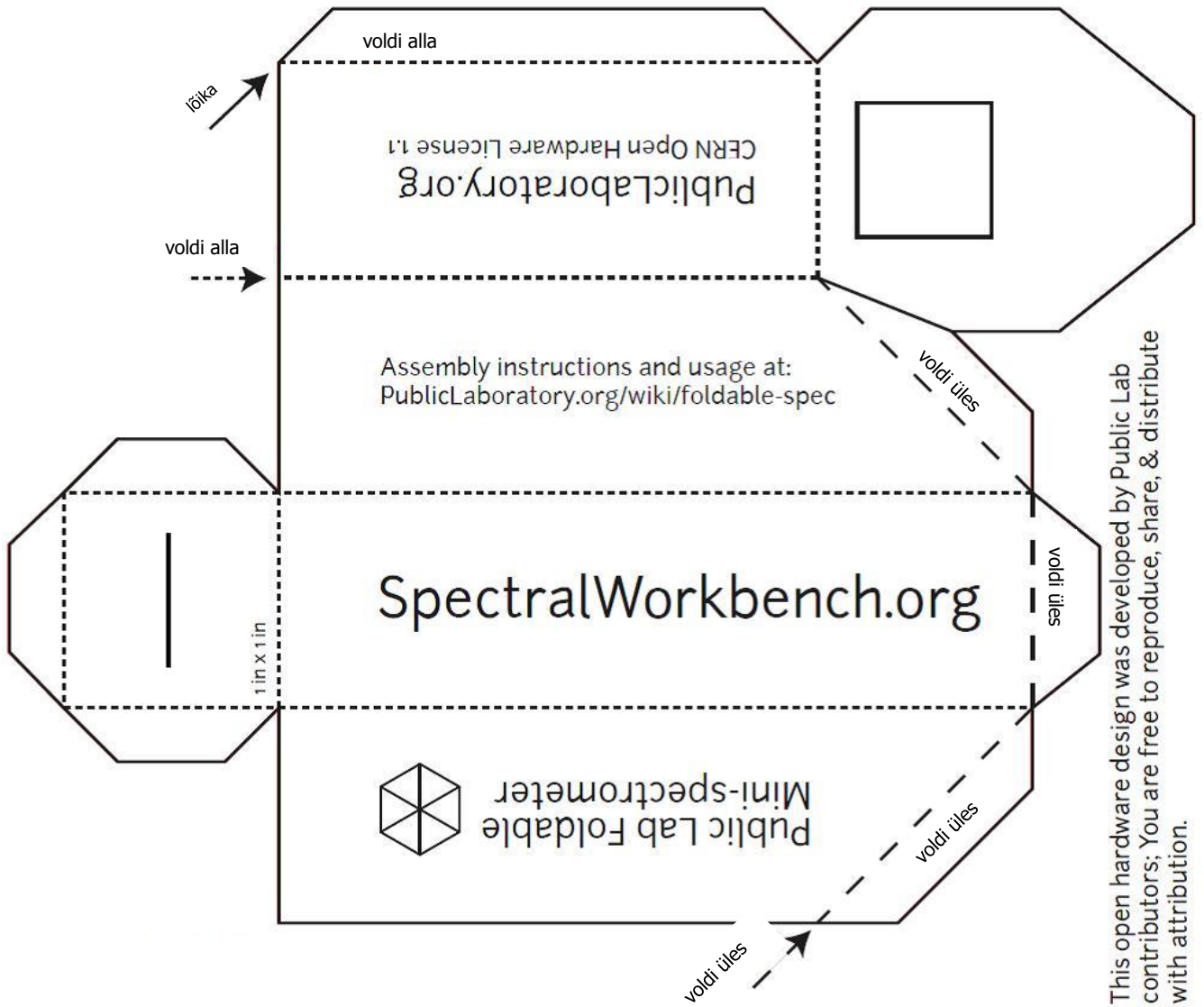
### 3.c Juhised oma spektromeetri ehitamiseks

Kerge vaevaga on võimalik ehitada lihtne spektromeeter, millega saab vaadelda erinevate valgusallikate kiirgusspektreid. Kogukond Public Lab (<http://publiclab.org>) on töötanud välja spektromeetri, mille saab lihtsate vahenditega ise ehitada. Vaja on

- tugevat pappi;
- puhast DVD-R-i;
- USB-veebikaamerat (eelistatavalt HD);
- kaablikorpust või mistahes valguskindlat kasti, milles on paar auku;
- kahepoolset vahtteipi ja papinuga;
- DVD tihedalt kokku pressitud sooned käituvad difraktsioonivõrena – nagu prisma.

Allolevaid juhiseid järgides saad ehitada omaenda spektromeetri.

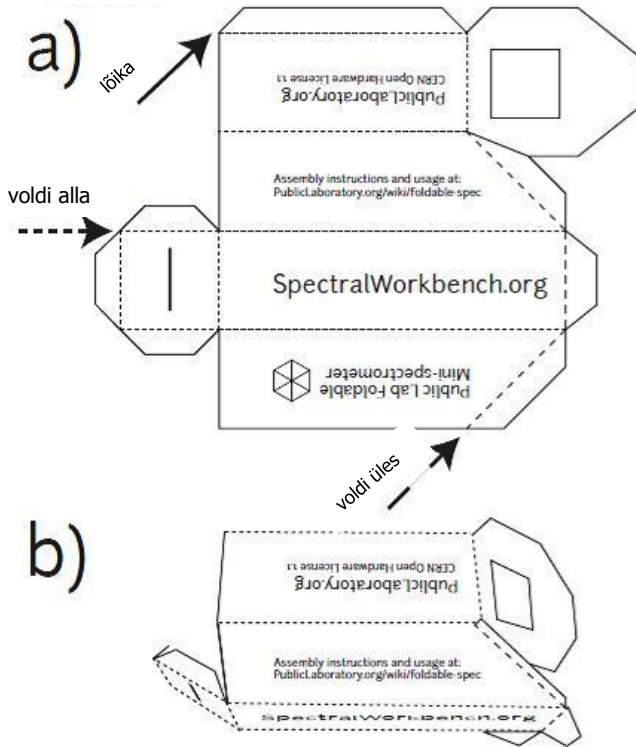
Võta tükk musta pappi, lõika mööda välimist serva:



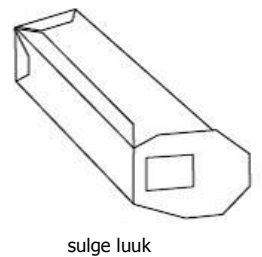
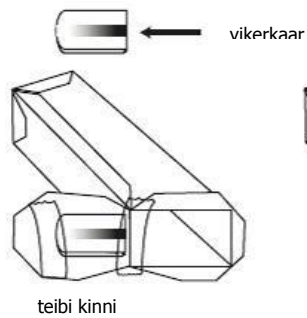
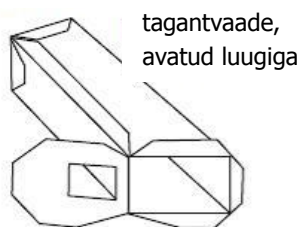


# 1. Lõika ja voldi

Lõika mööda välimist serva. Voldi kas üles või alla, järgides kriipsutatud jooni (üles) või punktiirjooni (alla). Kõik kirjad või sildid peaksid jääma väljapoole.



Liimi või teibi kõik klapid välispinnale kinni, välja arvatud luuk, milles hakkab olema difraktsioonivõre.

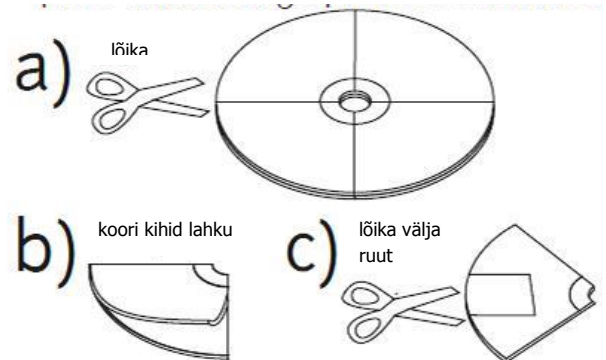


# 2. Valmista DVD-R-ist difraktsioonivõre

Difraktsioonivõre on rida tihedalt paiknevaid pilusid, mis hajutavad valgust.



DVD-R-ist difraktsioonivõre valmistamiseks lõika DVD neljaks veerandiks, koori peegeldav kiht maha ja lõika läbipaistvast kihist väike puhas ruut. Proovi selleks leida täiesti puhas tükk, kus poleks sõrmejälgi ega kriime.

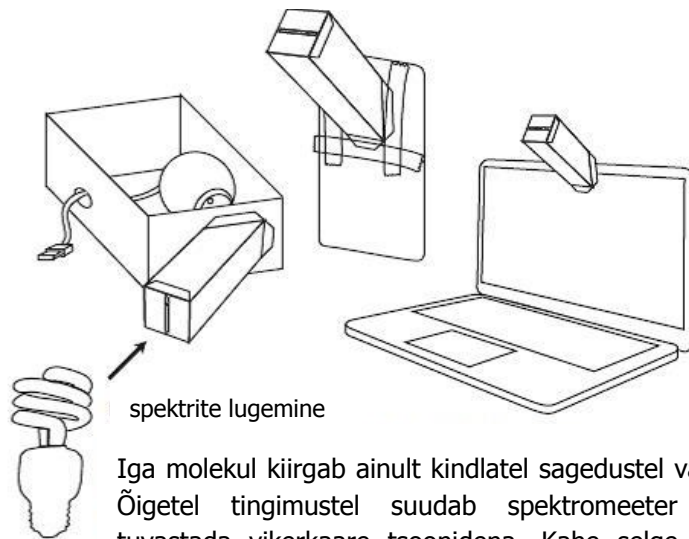


Et DVD-st lõigatud ruut toimiks difraktsioonivõrena, peab ruut paiknema nii, et võre oleks vertikaalses asendis – nii on tulemuseks horisontaalne vikerkaar. Teibi ruut spektromeetri luugi siseküljele, seejärel teibi või liimi luuk kinni.

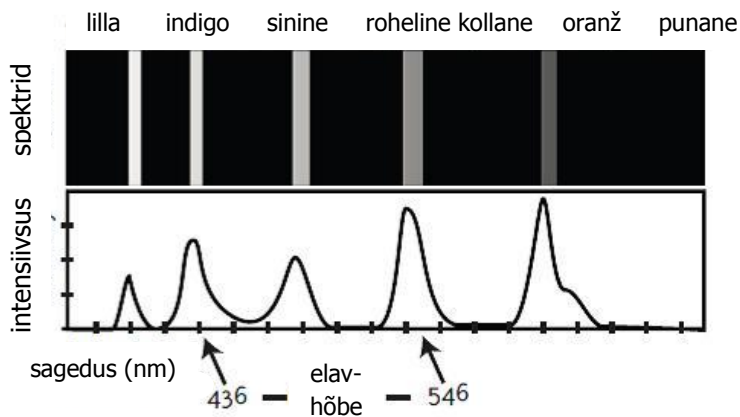


### 3. Ühenda veebikaamera, telefoni või sülearvutiga

Spektromeetri saab kinnitada telefoni kaamera, sülearvuti või (kasutades karpi) veebikaamera külge. Vikerkaar peab jääma täpselt pildi keskele. Teipige spektromeeter kindlalt seadme külge kinni, nii et see ei logiseks.



Iga molekul kiirgab ainult kindlatel sagedustel valgust. Õigetel tingimustel suudab spektromeeter need tuvastada vikerkaare tsoonidena. Kahe selge tsooni olemasolul muudab kompaktluminofoorlampides sisalduv elavhõbe kalibreerimise lihtsaks.

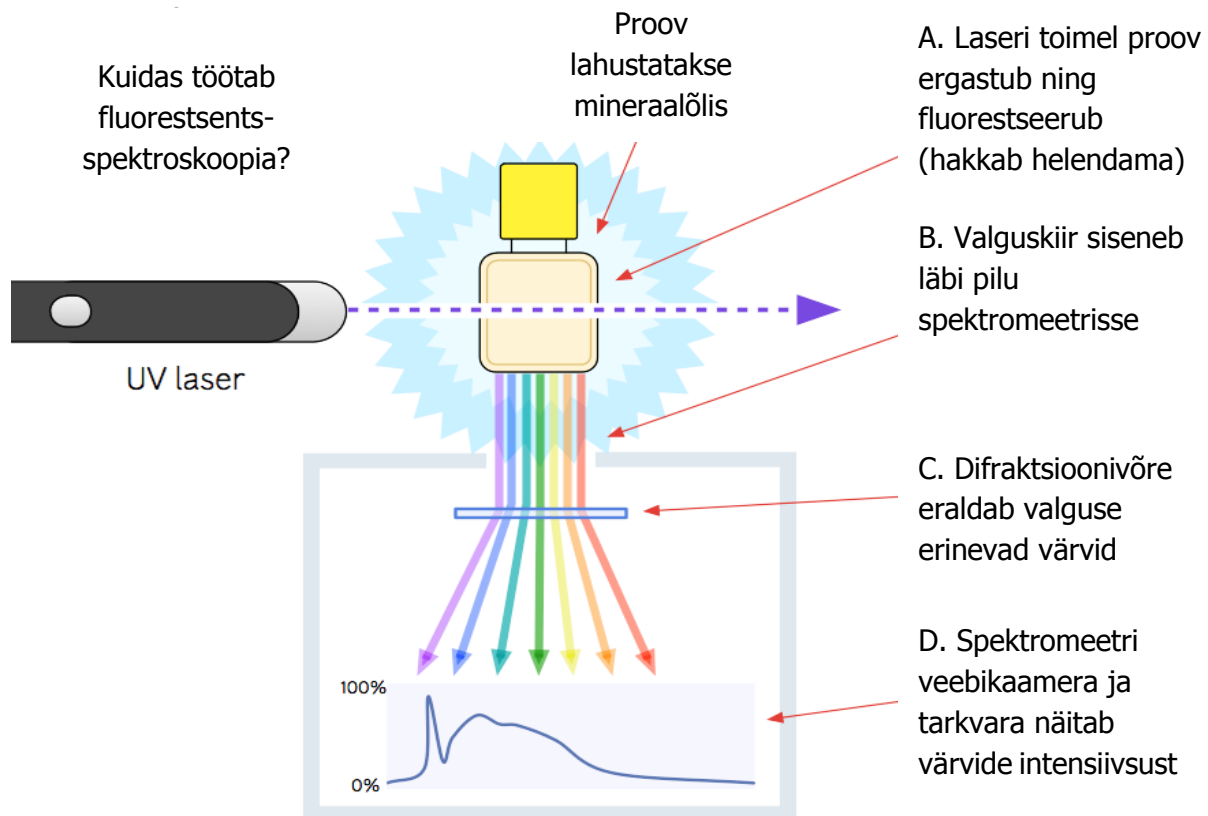


Joonis 4. Juhised oma spektromeetri ehitamiseks (allikas: Public Lab – Spectrometer [<http://publiclab.org/wiki/spectrometer>])

### 3.d Mida me oma spektromeetriga vaadelda ja uurida saame?

- Küsi oma füüsikaõpetajalt gaaslahenduslampi. Sellise lambiga saad vaadelda üksikute aatomite kiirgusspektrit.
- Püüa leida võimalikult palju eri tüüpi valgusallikaid (Päike, valgusdiodid ehk LED, hõõglamp, laserkiir) ning vaatle oma spektromeetriga nende kiirgusspektrit.
- Mis Sa arvad, miks on enamik mõõdetud spektritest pidevad, mitte diskreetsed?

### 3.e Kuidas töötab fluorestsentspektroskoopia?



Joonis 5. Spektromeetri tööpõhimõte (allikas: Public Lab – Spectrometer [<http://publiclab.org/wiki/spectrometer>])

- Vaja on rohelist või sinist laserit. (Välgi laserkiire sattumist silma!)
- Võta neonmarker ja valgusta selle tinti laseriga.
- Mis värvi on valgus, mida markeri tint kiirgab?
- Sellist tüüpi markerite tint koosneb mitmetest keerukatest keemilistest ühenditest. Proovige teha joonis, mis kujutab selle tindi energiatasemete süsteemi ning kirjeldage, kuidas sinine/roheline valgus paneb tindi kiirgama kollast või fluorestsentsvalgust.

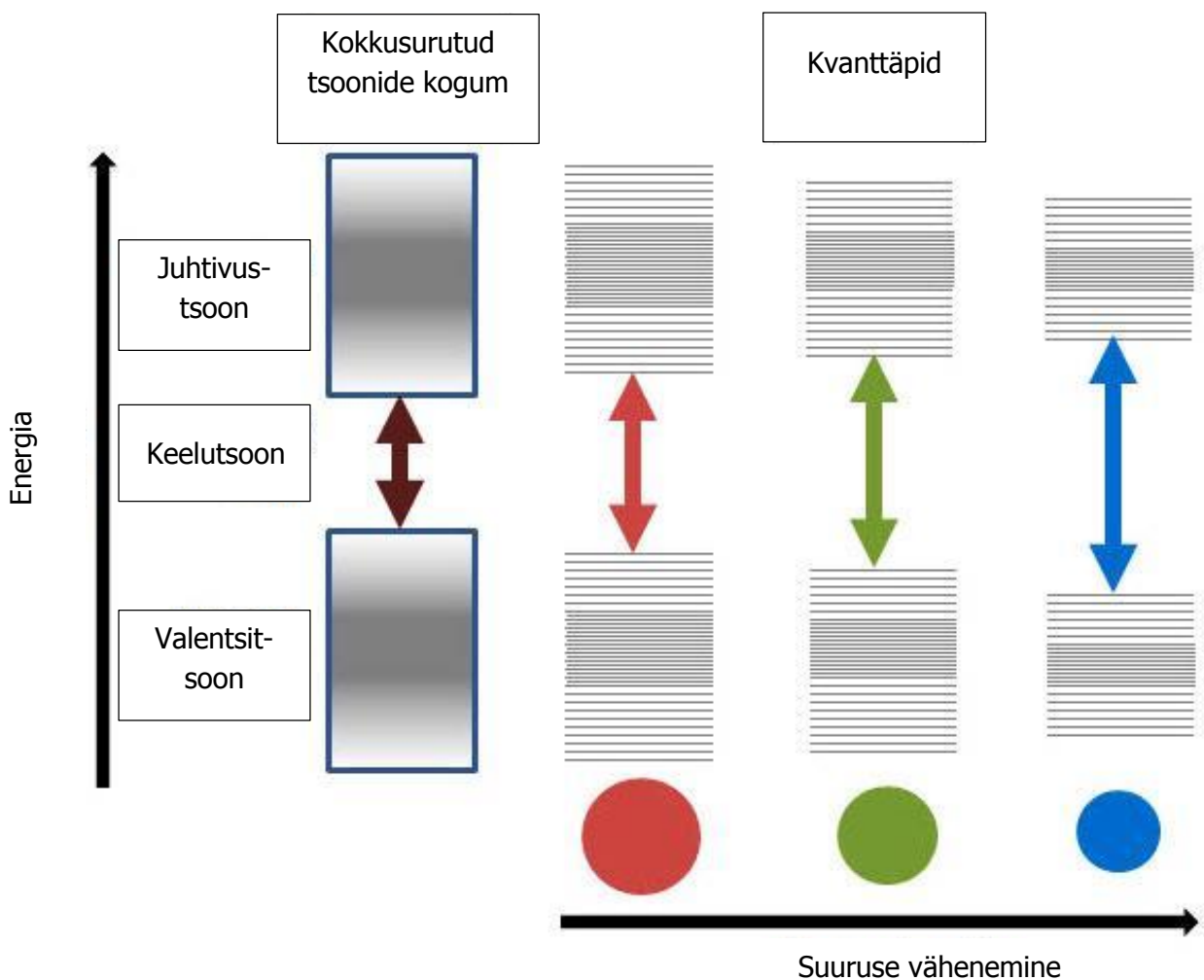
## 4. Kvanttäpid

Nüüd oleme valmis kohtuma selle õppemooduli esimeste nanoosakestega – **kvanttäpid**ega. Järgnev tekst on kirjutatud bakalaureuseastme üliõpilastele, kuid sellest ja eelmistest õppemoodulitest – eriti õppemoodulist VII (Pooljuhid) – omandatud teadmiste baasil peaksite sellest suures osas aru saama. **Proovige!**

**Kvanttäpid** on nanoosakesed, mis on tavaliselt tehtud pooljuhtmaterjalidest, millel on **fluorestseeruvad omadused** (CdSe, ...). Nad koosnevad pooljuhi nanostruktuurist, mis piirab juhtivustsooni elektronide ja valentsitsooni aukude liikumist kõigis kolmes suunas. See piiratus saavutatakse erinevate meetoditega. Igal pooljuhil on iseloomulik keelutsoon, kuid kui materjalitüki diameeter on väiksem kui selle elektronide kvantmehaaniline laine (teisisõnu väiksem kui Bohri raadius), siis teeb nn kokkupigistatud elektronlaine keelutsooni laiemaks. Nüüd on vaja rohkem energiat, et elektron saaks n-ö hüpata valentsitsoonist juhtivustsooni.

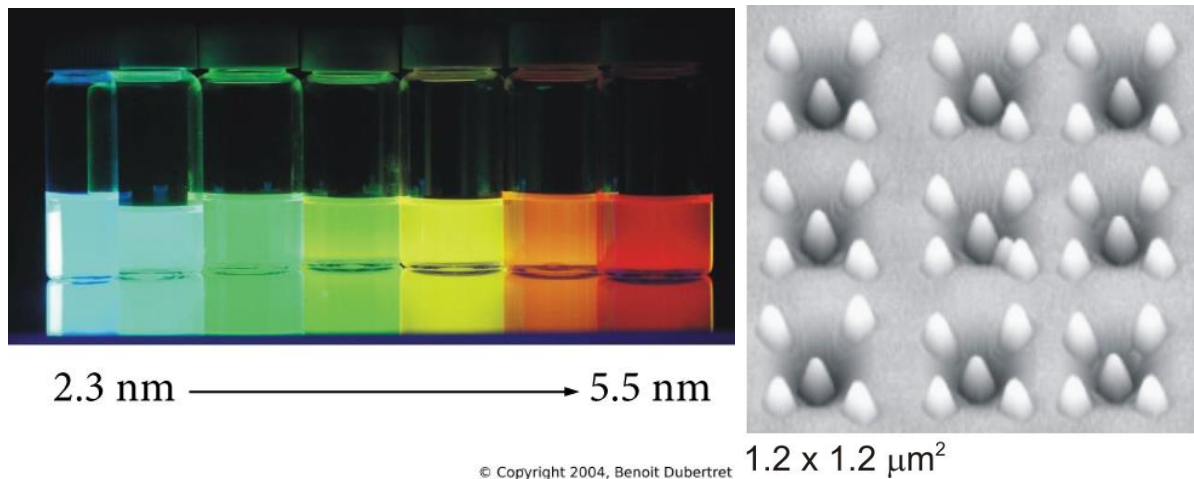
Kvanttäppide suurus on tavaliselt alla 10 nm ning nende elektroonilised omadused jäävad pooljuhtide ja diskreetsete molekulide elektrooniliste omaduste vahepeale. Lihtsamalt öeldes on kvanttäpid pooljuhid, mille elektroonilised omadused on väga tihedalt seotud monokristalli suuruse ja kujuga. Kvanttäpil on diskreetne kvantiseeritud energiaspekter, mis sõltub selle suurusest.

Kvanttäppide üks vahetuid optilisi omadusi on nende **värvus** – samast materjalist, kuid erinevate suurustega kvanttäpid võivad kiirata erinevat värvi valgust. Üldiselt kehtib põhimõte, et mida väiksem on kristall, seda suurem on keelutsoon ning seda suurem on ka kõrgeima valentsitsooni ja madalaima juhtivustsooni energiatega vahe. Seega on täpi ergastamiseks vaja rohkem energiat ning samas ka vabaneb rohkem energiat, kui kristall naaseb oma puhkeolekusse. Näiteks fluorestsentsvärvide rakendustes tähendab see, et väiksema kristalli puhul kiirgab täpp ergastamise järel kõrgema sagedusega valgust, mille tulemusena muutub kiiratud valgus punasest siniseks. Mida suurem on täpp, seda punasem (madalama energiaga) on selle fluorestsentsspekter. Väiksemad täpid kiirgavad sinisemat (kõrgema energiaga) valgust (joonis 6).



**Joonis 6.** Kvantvangistuse efekti tõttu toimub kvanttäppides energiatasemete lõhestumine; nanokristalli suuruse vähenedes pooljuhi keelutsoon suureneb. Põhjalikumalt saab lugeda aadressilt <http://www.sigmaldrich.com/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html#sthash.93KSj2fZ.dpuf>.

Praeguseks on keemias, füüsikas ja materjaliteaduses välja töötatud meetodid kvanttäppide tootmiseks ning võimalik on paremini kontrollida faktoreid, mis mõjutavad osakese kasvu ja suurust, lahustuvust ning kiirusomadusi (vt [joonis 7](#)). Kvanttäpid on kuni 1000 korda heledamad ja helenduvad kauem kui tavalised fluorestsentsvärvid.



**Joonis 7.** Vasakul: fluorestsents erinevatel lainepikkustel ühest UV-kiirguse allikast, põhjustatuna kvantvangistuse efektist pooljuhi erineva suurustega kvanttäppides; paremal: Ge „saarekeste“ kasvatamine Si substraadil (Zhong et al., *Appl. Phys. Lett.* 87, 133111 (2005))

Pooljuhtide, metallide ja metallioksiidide kvanttäpid on viimastel aastatel olnud teaduse huvikeskmes: seda oma uudsete elektrooniliste, optiliste, magnetiliste ja katalüütiliste omaduste pärast. Võimalus kvanttäppide suurust reguleerida on kasulik mitmete rakenduste puhul. Näiteks on suurematel kvanttäppidel nõrgemad kvantomadused. Väiksemate täppide puhul jällegi saab kvantomadustest suurt kasu lõigata. Kvanttäppide tehnoloogia on üks paljutöötavamaid kandidaate tahkis-kvantarvutites rakendamiseks. Rakendades viikudele madalaid pingeid, saab kontrollida kvanttäppi läbivate elektronide voogu ning sel viisil teha täpseid mõõtmisi spinni ning teiste kvanttäpi omaduste kohta.

#### **Võimalikud uurimisülesanded:**

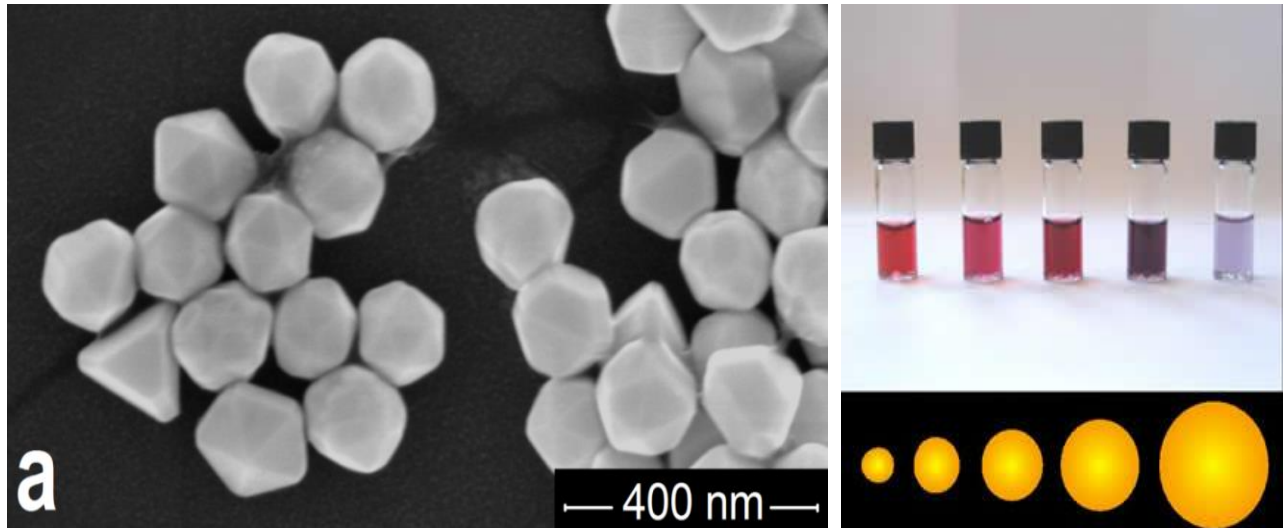
- Otsige rohkem infot kristallide kasvuprotsessi kohta, keskendudes eriti sellele, kuidas on võimalik seda protsessi suurel määral kontrollida.
- Püüdke leida kvanttäppide teisi võimalikke rakendusi.

## 5. Mõned näited nanoosakeste kohta

Selle õppemooduli viimases osas püüame anda teile ülevaate erinevatest nanosüsteemidest ja nanoosakestest.

## 5.a Metallilised nanoosakesed

Metalliliste nanoosakeste üks huvitavamaid külgi on see, et nende optilised omadused sõltuvad tugevalt osakeste suurusest ja kujust. Tükk kulda paistab kollane, kui valgus sellelt tagasi peegeldub; õhukesed kullakiled on aga sinise värvusega, kui valgus neid läbib. Kui osakese suurust kahandada umbes 3 nanomeetrit, muutub iseloomulik sinine värvus järk-järgult oranžiks, läbi mitmete lillade ja



punaste toonide.

Joonis 8. Vasakpoolsel pildil: Lahusest sadestatud erineva kujuga Au osakesed (allikas: Vlassov et. al., *Solid State Communications*, 151, 688 – 692 (2011)). Parempoolsel pildil: kulla erinevate suurustega nanoosakeste lahused (allikas: <http://www.nanoacademia.com>)

### Uurimisülesanne:

- Otsige infot teiste näidete kohta, kuidas nanoosakeste suurus muudab materjali omadusi.

## 5.b Nanokestad

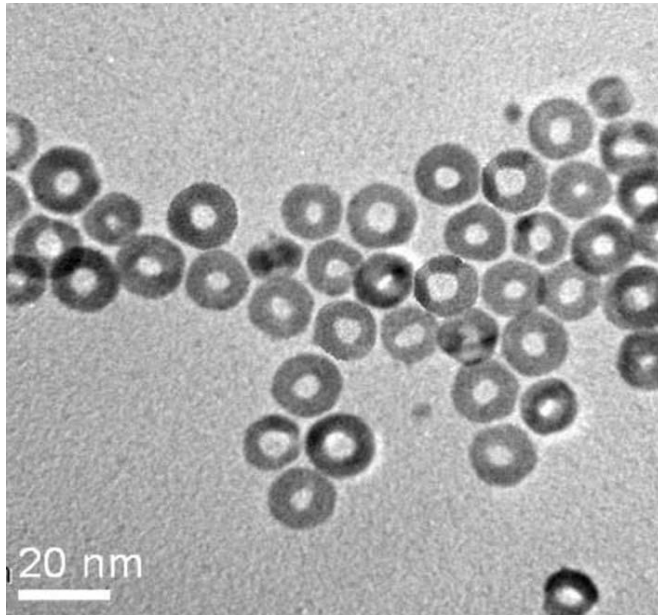
Nanokest (ingl k *core-shell*, USA-s ka *nanoshell*) koosneb mingi ühendi kerakujulisest südamikust, mida ümbritseb nn kest – mõne nm paksune kiht mõnda muud materjali. Nanokestade üks paljutöötavaid rakendusi on seotud bioloogia valdkonnaga.

Praegu tegeletakse palju uurimistööga, mille eesmärk on luua sellised nanokestad, mis suudaksid bioloogiliselt kasulikel lainepikkustel suurel hulgal kiirgust neelata – see oleks saavutatav kestade paksuse reguleerimisega. Eriti kasulik oleks see elektromagnetspektri lähiiinfrapunases piirkonnas (vahemik 800 nm kuni 2500 nm), milles kudede neelamisvõime on väike.

Teaduskirjanduses on erilise tähelepanu all kulla nanokest, millel on dielektriline südamik (kuld-sulfiidist, ränidioksiidist, ...) ja mida saab edukalt kasutada meditsiinarakendustes.

Nanokesti uuritakse praegu kui

- vähiravi meetodit, mis on sarnane kemoteraapiaga, kuid ilma mürgiste kõrvaltoimeteta;
- soodsat ja kiiret viisi analüüsida väikseid, isegi ühe molekuli suuruseid proove.

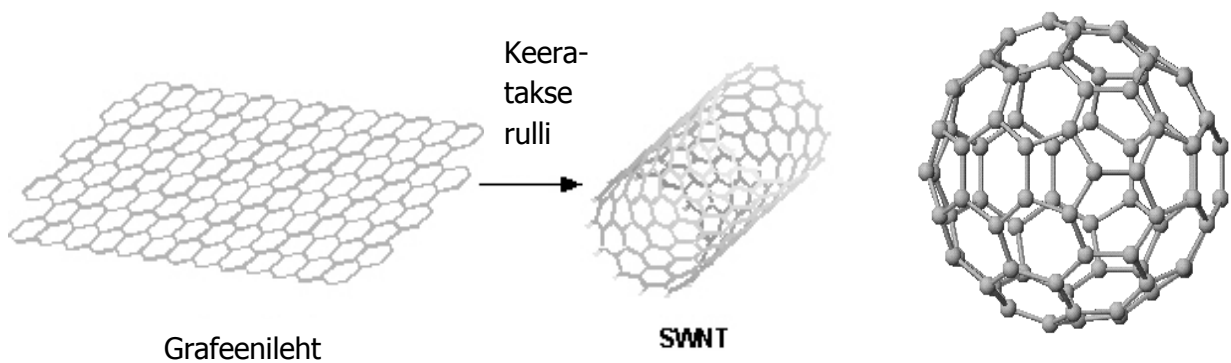


Joonis 9. Nanokestad

**Uurimisülesanne:** otsige põhjusi, miks nanokesti saaks kasutada vähiravis.

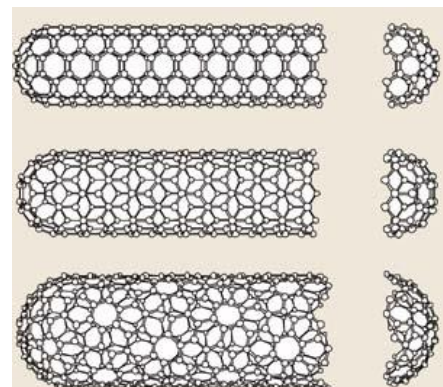
### 5.c Süsiniknanomaterjalid

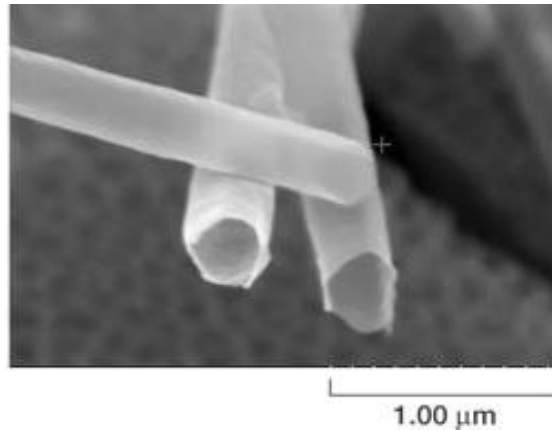
Süsiniknanomaterjalide hulka kuuluvad fullereenid, nanotorud ja tahm. Fullereenid on süsiniku allotroop, millel on ainult süsiniku aatomitest koosnev hulknurkne struktuur. Süsiniknanomaterjalidele on iseloomulik, et neil on mitmeid ühenduspunkte, mille pindadega saab ühendada teiste aatomite rühmi ehk funktsionaalrühmi.



**Süsiniknanotorude** omadused:

- torud, mis on keeratud ühemõõtmelistest (ühe aatomi paksustest) „lehtedest“ ehk kuusnurksete fullereenide võrgustikust;
- diameeter on mitu nm;
- võivad olla mitme millimeetri pikkused;
- defektivad;
- torud saab muuta kapslikujuliseks, paigutades otstes pooliku kerakujulise fullereeni C<sub>60</sub> (nn jalgpalli);
- on erinevaid tüüpe: üheseinalised ja mitmeseinalised nanotorud, nn köied, kimbud, rivid;
- struktuur (kiraalsus, diameeter).





Joonis 10. Grafeenileht ja ränikarbiidist (SiC) nanotorud, kasvatatud NASA Glenn uurimiskeskuses

**Uurimisülesanne:**

- Kas oskate leida viise, kuidas kodus väikesi grafeenitükke toota?
- Otsige internetist grafeeni ja süsiniknanotorude võimalikke rakendusi.

Tahm on amorfse süsiniku üks vorm, millel on suur pindala ja ruumala suhe ning mis oli üks esimesi laialdast kasutust leidnud nanomaterjale. Tavaliselt on see tugevalt kokku pressitud pulber, mille osakeste suurus on ligikaudu 100 nm. Aastal 2006 oli tahma kogutoodang 9 000 000 tonni. Tahma saadakse raske nafta toodete (nagu vedelik-katalüütilisel krakkimisel saadav tõrv, kivisöetõrv, eteenkrakkimisel saadav tõrv) mittetäielikul põletamisel ning vähesel määral ka taimeõlist.

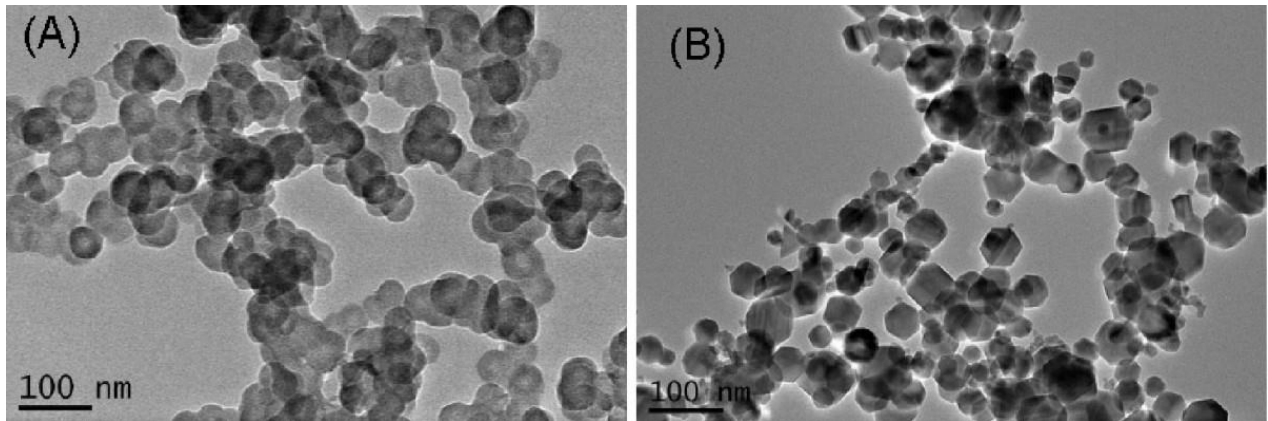


Joonis 11. Tahm

Tahma kasutatakse kõige laialdasemalt (70%) pigmendina ning tugevdava täiteainena autorehvides. Tahm aitab ka rehvi turviselt ja võõdelt kuumust ära juhtida, vähendades nii kuumakahjustusi ning pikendades rehvi eluiga. Praktiliselt kõik kummitooted, milles mängivad kriitilise tähtsusega rolli tõmbetugevuse ja kulumiskindlusega seotud omadused, sisaldavad tahma ning on seepärast ka musta värvi.

**Uurimisülesanne:** püüdke leida selgitus ühele tahma rakendustest, millest eespool juttu oli.





Joonis 12. Lävikiirguse elektronmikroskoobiga tehtud pildid (A) tahma nanoosakestest ja (B) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoosakestest

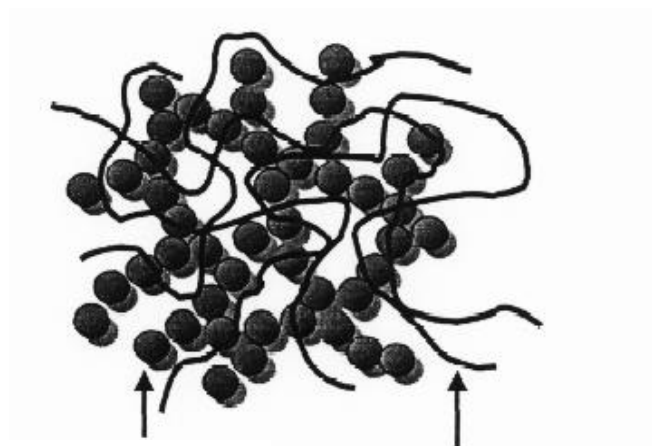
Tahma kasutatakse ka mõnedes radari kiirgust neelavates materjalides ja printerite toonerites. Umbes 20% ülemaailmsest toodangust läheb rihmade, voolikute ja teiste rehve mittehõlmavate kummitoodete valmistamiseks. Ülejäänud osa kasutatakse pigmendina tintides, pinnakatetes ja plastides. Taimse päritoluga tahma kasutatakse toiduvärvina (Euroopas tuntud kui lisaaine E153).

## 5.d Energeetilised nanokomposiidid

**Energeetilised nanokomposiidid** on materjalide klass, milles on koos nii kütuse kui oksüdeerija komponent ning vähemalt üks komponendi faasidest vastab nanosuuruse definitsioonile.

Üks energetiliste nanokomposiitide näide on nanoosakestest valmistatud pürotehnika, milles metallioksiidi nanoosakesed reageerivad metallide ja/või teiste kütustega väga eksotermilistes reaktsioonides. Kütus asub tahke maatriksi poorides, oksüdeerija hõlmab aga tugimaatriksit – kas osaliselt või tervenisti.

**Uurimisülesanne:** otsige internetist näiteid nanokomposiitide kasutamise kohta pürotehnilistes rakendustes. Millised võimalikud eelised on sellisel tehnoloogial traditsioonilise tehnoloogia ees?



Anorgaaniline sool-geel-meetodil saadud polümeerfaas

Segunenud orgaaniline polümeerfaas

Joonis 13. Skeem, mis kujutab sool-geel-meetodil saadud F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Viton hübriidmaterjali

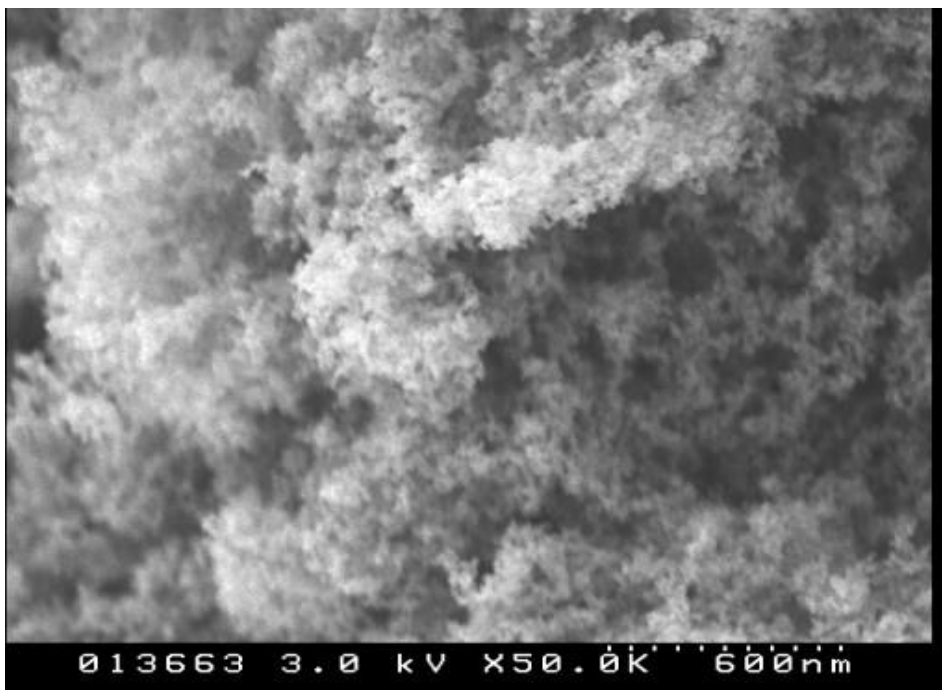
## 5.e Nanovaht

Nanovahud on klass nanostruktuuriga, poorseid materjale – vahtusid –, milles on suurel määral poore diameetriga alla 100 nm. Aerogeelid on üks näide nanovahtudest.

Aastal 2006 avastas dr Bryce Tappan Los Alamose riiklikust laboratooriumist, kuidas toota metallide nanovahtusid: ta süütas energeetiliste kompleksühendite graanulid. Selle tehnikaga on valmistatud raua, koobalti, nikli, vase, hõbeda ja pallaadiumi nanovahtusid. Selliste materjalide tihedus võib olla väga väike, lausa  $11 \text{ mg/cm}^3$ , ja pindala väga suur, isegi  $258 \text{ m}^2/\text{g}$ . Need vahud on efektiivsed katalüsaatorid ning uurimistööd tehakse ka teiste rakenduste tarbeks.

### Uurimisülesanne:

- Otsige internetist nanovahtude rakendusi.
- Oletame, et suurendasime nanovahus esinevat tüüpilist ühendit nii, et selle diameeter on 1 mm. Mis oleks kahe kõrvuti asuva ühendi ligikaudne kaugus teineteisest?



Joonis 14. Skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud pilt süsiniku nanovahust. See uudne süsiniku allotroop on kõige kergem teadaolev tahkis (tihedusega  $2 \text{ mg/cm}^3$ ) ning selle keerukad magnetilised omadused annavad aimu vahu ebatavalisest struktuurist. Vaht on umbes 6 nm laiuste kerakujuliste klastrite dendriitiline kogum; iga klaster sisaldab kurrulisi, hüberboolselt kaardus süsiniku aatomite lehti, milles osal süsiniku aatomitel on paardumata elektronide spinnid.

## 5.f „Nanolilled aas“

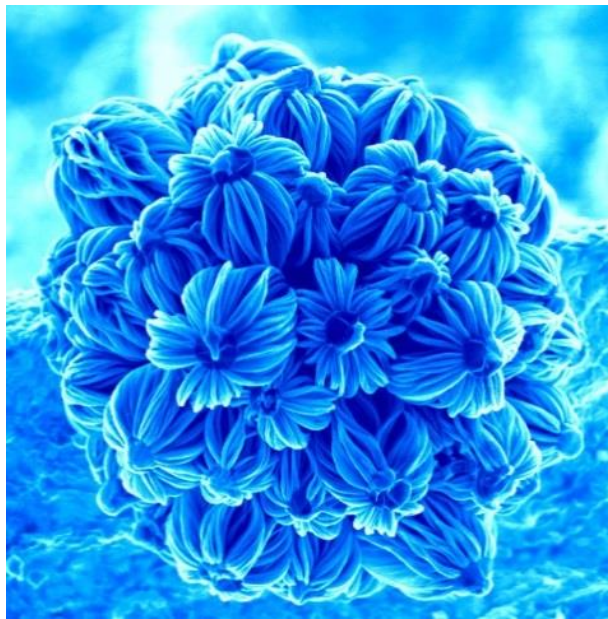
Superkondensaator (ehk ülikondensaator) on väga suure mahtuvuse ja energiatihedusega elektrokeemiline kondensaator, mille mahtuvus on 1,2 voldi juures kuni 10 000 faradit. Sellisena koondab superkondensaator endas nii elektrolüüt-kondensaatorite kui akude parimaid omadusi. Superkondensaatorid suudavad ühe ruumala- või massiühiku kohta salvestada 10 kuni 100 korda rohkem energiat kui elektrolüüt-kondensaatorid, laengut vastu võtta ja edasi anda tunduvalt kiiremini kui patareid ning taluda palju rohkem täis- ja tühjaks-laadimise tsükleid kui akud. Nende miinuseks on aga, et kindla laengu hoidmiseks peavad nad olema 10 korda suuremad kui tavalised akud.

Superkondensaatorites salvestub energia nii, et elektroodid on kaetud poorse materjaliga (tavaliselt aktiivsöega), mis imeb endasse ioone nagu käsn. Nn nanolilled aasa põhimõttel töötavad

superkondensaatorid talletavad ioone mangaanoksiidis (MnO) – materjalis, mis mahutab palju rohkem ioone kui aktiivsüsi. Mangaanoksiidil üksi on suur elektritakistus, mis raskendab laadimist. Kuid paigutades kohevad mangaanoksiidi „lilled“ metallfooliumil paiknevate ülihea elektrijuhtivusega süsiniknanotorudest „varte“ otsa, on tulemus 10 korda parem kui lihtsalt mangaanoksiidi kasutamise puhul. Seesugune „nanolillede aas“ suudab salvestada kaks korda rohkem laengut kui süsinikul põhinevad elektroodid tavalistes superkondensaatorites.

**Uurimisülesanne:** kuidas võiks superkondensaatorid kombineerida päikeseelementide või tuulikutega, et saada kindel energiaallikas?

Pekingis asuva keemiarelava vastase kaitse uurimisinstituudi teadlased ja nende kolleegid Pekingi ülikoolist lõiid mikroskoopilistest struktuuridest koosneva nn nanoaasa. Nanoaas moodustub kohevatest mangaanoksiidi (MnO) „lilledest“ – igaühe läbimõõt umbes 100 nm –, mis paiknevad tantaalfooliumile kasvatatud süsiniknanotorudest „vartel“ (vt allolevat joonist).



Joonis 14. 2004. aastal Cambridge'i ülikooli inseneriteaduste osakonnas korraldatud fotokonkursi võidufoto tegi Ghim Wei Ho nanoteaduste keskusest. Tema fotol kujutatud kolmemõõtmeline nanostruktuur koosneb ränil põhinevast materjalist. Struktuur kasvatati, kasutades keemilist sadestamist aurufaasist. Materjal on nii amorfne kui kristalliline. Foto tehti skaneeriva elektronmikroskoobiga.

## Kokkuvõtteks

Selles õppemoodulis uurisime üht kvantmehaaniliste süsteemide klassi nimega nanoosakesed. Nanoosakesed koosnevad paljudest aatomitest või molekulidest ning seetõttu ei saa me neid süsteeme täpsete matemaatiliste valemite abil uurida. Nanoosakesi saab aga toota ja uurida katsete käigus. Nanoosakeste omadused teevad võimalikuks mitmed paljulubavad rakendused, millest osa on ka juba ellu viidud.

## XI õppemooduli mõisted

### Kirjuta lünkadesse puuduvad mõisted!

#### Klassikalise füüsika mõisted

.....

#### Kvantfüüsika mõisted

Vt ka VII õppemoodulit!

Materjalide füüsikalised omadused muutuvad, kui nende suurus läheneb .....

Kuna nanoosakesed koosnevad paljudest aatomitest, kuid mitte nii paljudest nagu tahkised, sõltuvad nende omadused .....

Kvanttäppide elektroonilised omadused jäävad pooljuhtide ja diskreetsete molekulide elektrooniliste omaduste vahepeale. Neil on ..... energiaspekter. Selle põhjuseks on asjaolu, et elektronlained on piiratud: kui materjalitüki diameeter on ..... kui Bohri raadius, siis teeb nn kokkupigistatud elektronlaine keelutsooni laiemaks.

Kui kvanttäppide suurus ....., siis tõuseb kiiratava valguse sagedus.